

konstanten sind: $a = 6,40 \text{ \AA}$, $b = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 6,51 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,0^\circ$, $\beta = 106,6^\circ$, $\gamma = 105,4^\circ$. Die Struktur wurde durch dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt. Der vorläufige R-Wert beträgt 20 %.

Eingegangen am 10. Januar 1968 [Z 707]

[*] Dr. M. L. Ziegler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

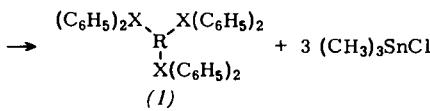
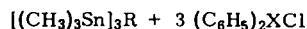
- [1] S. F. A. Kettle u. L. E. Orgel, Chem. and Ind. 1960, 49.
- [2] E. Schubert u. R. K. Sheline, Inorg. Chem. 5, 1071 (1966).
- [3] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- [4] W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora u. J. W. Wallis, J. chem. Soc. (London) 1960, 2182.

Einfache Synthese oligomerer Phenyl-phosphine und -arsine

Von H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer [*]

Definiert zusammengesetzte oligomere Organo-phosphine und -arsine sowie Organophosphino-arsine waren bislang kaum bekannt. Neben Tetraorgano-diphosphinen und -diarsinen, sowie cyclischen Oligomeren wurde nur das Pentaphenyltriphosphan^[1] beschrieben und kürzlich die mögliche Bildung eines Tris(diphenylphosphino)arsins^[2] erwähnt. Wir fanden jetzt in der Umsetzung von Organozinnphosphinen und Organozinnarsinen mit Phenylphosphor- oder -arsenchlorid ein einfaches Verfahren, das stabile Verbindungen mit 2, 3 oder 4 miteinander verbundenen Phosphor- und/oder Arsen-Atomen mit guten Ausbeuten und in hoher Reinheit leicht zugänglich macht.

Tris(trimethylstannyl)phosphin und Tris(trimethylstannyl)-arsin reagieren in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur in Argonatmosphäre mit Diphenylphosphorchlorid oder Diphenylarsenchlorid unter Eliminierung von Trimethylzinnchlorid und Bildung von Tris(diphenylphosphino)phosphin (*1a*), Tris(diphenylphosphino)arsin (*1b*), Tris(diphenylarsino)phosphin (*1c*) bzw. Tris(diphenylarsino)arsin (*1d*):

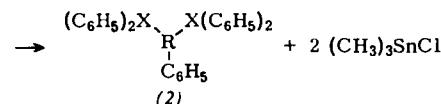
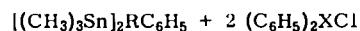


	X	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	P	P	118–120	85
(b)	P	As	120–123	59
(c)	As	P	169–172	60
(d)	As	As	143–147	51

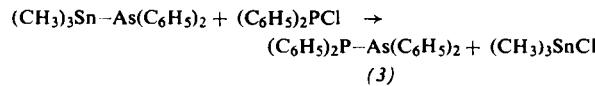
Nach sechsstündigem Röhren werden die ätherischen Lösungen im Vakuum eingeengt und die Verbindungen durch Zusatz von Pentan gefällt. Trimethylzinnchlorid kann aus dem Filtrat mit quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die Verbindungen (*1a*)–(*1d*), die durch mehrmaliges Umlöpfällen aus Äther/Pentan in reiner Form erhalten werden, sind extrem sauerstoffempfindlich und zersetzen sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Gelbfärbung. Nach der Zersetzung von (*1a*) konnten Triphenylphosphin, Tetraphenylphosphin und gelbes Phenylphosphin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$) isoliert werden.

Analog gelang es uns, durch Umsetzung von Diphenylphosphorchlorid oder Diphenylarsenchlorid mit Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin oder Bis(trimethylstannyl)phenylarsin^[3] erstmals Bis(diphenylarsino)phenylphosphin (*2a*), Bis(diphenylphosphino)phenylarsin (*2b*) sowie Bis(diphenylarsino)phenylarsin (*2c*) und durch Umsetzung von Di-

phenylphosphorchlorid mit Trimethylstannyl-diphenylarsin Diphenylphosphino-diphenylarsin (*3*) zu synthetisieren:



	X	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	As	P	155–158	90
(b)	P	As	125–129	66
(c)	As	As	185–190	65



Fp = 115–117 °C; Ausb. 71 %

Die Verbindungen (*2a*)–(*2c*) und (*3*) gleichen in ihren Eigenschaften den dreifach substituierten Phosphinen und Arsenen, doch nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff in der Richtung $\text{RX}_3 \rightarrow \text{RX}_2 \rightarrow \text{RX}$, also mit zunehmender Substitution des Zentralatoms R durch Phenylreste, ab.

Alle Verbindungen sind in reiner Form farblose, kristalline Festkörper, die sich in Diäthyläther, Cyclohexan und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut und ohne Zersetzung lösen. Die Strukturen konnten durch vollständige Elementaranalysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und IR-Spektren gesichert werden^[4]. In den IR-Spektren findet man neben den von den Substituenten P und As abhängigen Schwingungsbanden der Phenylkerne die für die Symmetrie C_{3v} geforderten Banden $\nu_{as}\text{RX}_3$ und $\nu_g\text{RX}_3$ bei 486 und 427 cm⁻¹ (*1a*), 357 und 280 cm⁻¹ (*1b*), 311 und 274 cm⁻¹ (*1c*) und 285 und 262 cm⁻¹ (*1d*), die für die Symmetrie C_{2v} geforderten Banden $\nu_{as}\text{RX}_2$ und $\nu_g\text{RX}_2$ bei 354 und 282 cm⁻¹ (*2a*), 311 und 293 cm⁻¹ (*2b*) und 293 und 262 cm⁻¹ (*2c*), sowie die für die Symmetrie C_s geforderte Bande $\nu\text{P}-\text{As}$ bei 353 cm⁻¹ (*3*).

Eingegangen am 1. und 15. Dezember 1967 [Z 693]

[*] Doz. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. A. Roth und Dipl.-Chem. O. Stelzer

Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] E. Wiberg, M. Van Ghemen u. G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 646 (1963).

[2] T. A. George u. M. F. Lappert, Chem. Commun. 1966, 463.

[3] H. Schumann u. A. Roth, unveröffentlicht.

[4] Perkin-Elmer 221, in Nujolsuspension, Beckman IR 11, in Nujolsuspension zwischen Polyäthylen.

Synthese von 9,10,19,20-Tetradehydrotetrabenzo-[acgi]cyclododecen

Von H. A. Staab und E. Wehinger [*]

9,10,19,20-Tetradehydrotetrabenzo-[acgi]cyclododecen (*1*), das uns wegen seiner gekreuzt fixierten Dreifachbindungen interessierte^[1], konnte erhalten werden, als Bis(2-bromphenyl)acetylen bei –40 °C mit n-Butyllithium metalliert und mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid cyclisiert wurde. Präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF254; Benzin, 60 bis 70 °C/Benzol 1:1) ergab (*1*) in farblosen Kristallen vom Fp = 221–222 °C (aus Benzin, 60 bis 70 °C). Die Struktur (*1*) wird durch das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht (M^+ bei m/e = 352) und die Hydrierung (Pd/C, Benzol) zu 9,10,19,20-Tetrahydrotetrabenzo-[acgi]cyclododecen^[2] bewiesen. Die bemerkenswert kur-