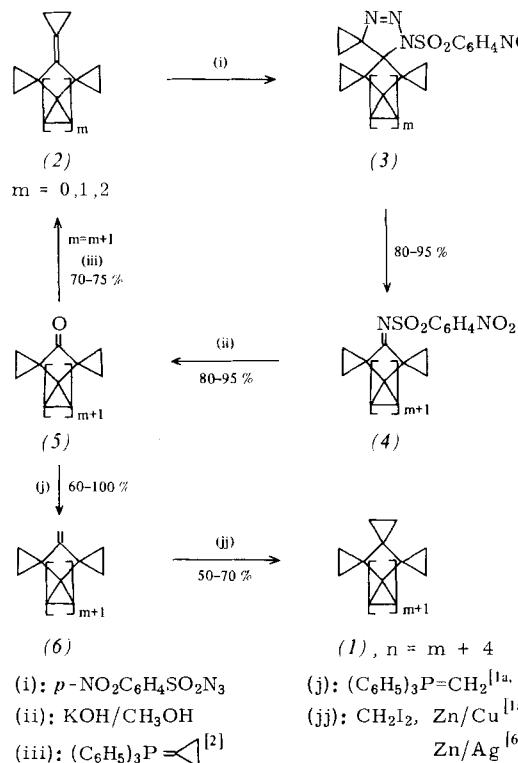


(i) an die Cyclopropyliden-polyspiroalkane (2) addiert wird<sup>[3]</sup>. Man erhält so über die nicht beständigen 2-Triazoline (3) einheitlich ringerweiterte Imide (4), die durch alkalische Verseifung (ii) in die Ketone (5) übergeführt werden können. Hier ist nun wahlweise durch Methylenierung (j) und Cyclopropanierung (jj) die Synthese der Rotane (1) mit  $n=m+4$ , oder durch Cyclopropylidierung (iii) ein erneutes Eintreten in die Homologisierungssequenz möglich.

Ausgehend vom 7-Cyclopropyliden-dispiro[2.0.2.1]heptan (2),  $m=0$ <sup>[2]</sup>, haben wir so mit (5),  $m=0$  und  $m=1$ , nicht nur Schlüsselverbindungen der bereits bekannten Synthesen für [4]-Rotan (1b)<sup>[1a]</sup> und [5]-Rotan (1c)<sup>[1b]</sup> bequem zugänglich gemacht, sondern über (5),  $m=2$ , auch erstmals das [6]-Rotan (1d) erhalten<sup>[5]</sup>.



Da sich das für die Regioselektivität der Cycloaddition (2) → (3) bestimmende Teilelement von (2) auch für  $m>2$  nicht ändert, sollte es auf dem hier beschriebenen Weg möglich sein, auch [n]-Rotane mit  $n>6$  zu synthetisieren.

[6]-Rotan (1d) kristallisiert aus Ether in Form derber Platten ( $F_p=211$  bis  $214^\circ\text{C}$ ) und liegt nach Ausweis seiner IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur in einer fixierten Sesselform vor.

Zur Bestimmung der Inversionsbarriere haben wir die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (100 MHz, Hexachlorbutadien,  $p$ -Dichlorbenzol int.) untersucht: das für (1d) charakteristische, bei  $\delta_{\text{TMS}}=0.05$  ppm zentrierte AA'BB'-System mit  $\Delta\nu=83.3\pm 0.2$  Hz koalesziert bei  $177\pm 2^\circ\text{C}$ . Unter Verwendung der Eyring-Beziehung errechnet sich hieraus mit  $\Delta G_{450}^{\ddagger}=22.0\pm 0.1$  kcal/mol die höchste bisher bekannte Inversionsbarriere eines Cyclohexanderivats.

#### Experimentelles:

Zur Homologisierung der Cyclopropyliden-polyspiroalkane (2) erhitzte man kalt gesättigte Lösungen von  $p$ -Nitrobenzolsulfonsäureazid in Acetonitril mit äquivalenten Mengen (2) 12 bis 16 Std. unter Rückfluß, verseifte die beim Abkühlen kristallisierenden Imide (4) mit 5proz. methanolischer Kalium-

hydroxid-Lösung bei  $60^\circ\text{C}$  und cyclopropylidierte die ansalenden Ketone (5) auf die in [2] beschriebene Weise. Zur Darstellung von (1d) methylierte man (5),  $m=2$ , wie in [2] beschrieben und cyclopropanierte (6),  $m=2$ , nach der in [6] gegebenen Vorschrift.

Eingegangen am 12. Juli 1976,  
in veränderter Form am 6. September 1976 [Z 552 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 31561-59-8 / (1b): 24375-17-5 / (1c): 22748-12-5 /  
(1d): 60538-42-3 / (2),  $m=0$ : 60538-43-4 / (2),  $m=1$ : 60538-44-5 /  
(2),  $m=2$ : 60538-45-6 / (3),  $m=0$ : 60538-46-7 / (3),  $m=1$ : 60538-47-8 /  
(3),  $m=2$ : 60538-48-9 / (4),  $m+1=1$ : 60538-49-0 /  
(4),  $m+1=2$ : 60538-50-3 / (4),  $m+1=3$ : 60538-51-4 /  
(5),  $m+1=1$ : 24375-15-3 / (5),  $m+1=2$ : 22748-15-8 /  
(5),  $m+1=3$ : 60538-52-8 / (6),  $m+1=1$ : 24375-16-4 /  
(6),  $m+1=2$ : 33018-15-4 / (6),  $m+1=3$ : 60538-53-6 /  
 $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ : 938-10-3 / KOH: 1310-58-3 /  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$ : 14633-95-5 /  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ : 3487-44-3 /  
 $\text{CH}_2\text{I}_2$ : 75-11-6

[1] a) (1b): J. M. Conia u. J. M. Denis, Tetrahedron Lett. 1969, 3545; P. LePerche u. J. M. Conia, ibid. 1970, 1587; b) (1c): J. L. Ripoll u. J. M. Conia, ibid. 1969, 979; J. L. Ripoll, J. C. Limasset u. J. M. Conia, Tetrahedron 27, 2431 (1971); c) (1a): L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 349, 832 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 334, 761 (1973).

[2] L. Fitjer, Angew. Chem. 88, 803 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 12 (1976).

[3] Regioselektive Cycloadditionen von Aziden an Alkyliden-cycloalkane sind bekannt und zur Ringerweiterung herangezogen worden [4]; das einzige bisher untersuchte Cycloalkyliden-cycloalkan, Cyclopropyliden-cyclohexan, addiert Cyanazid jedoch nicht regioselektiv und führt zu einem Gemisch ringerweiterter Imide [4a].

[4] a) J. E. McMurry u. A. P. Coppolino, J. Org. Chem. 38, 2821 (1973); b) R. A. Wohl, ibid. 38, 3862 (1973).

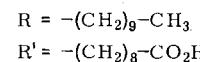
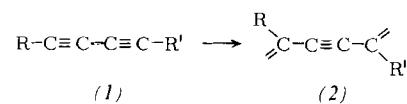
[5] Die neuen Verbindungen (1d), (2),  $m=0, 1, 2$ , (4),  $m=0, 1, 2$ , (5),  $m=2$  und (6),  $m=2$ , lieferten korrekte Analysenwerte. Ihre IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang. Die Zusammensetzung von (1d) wurde auch massenspektroskopisch gesichert.

[6] J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, Synthesis 1972, 549.

## Polymerisation von Tricosa-10,12-diin-1-säure in Multischichten

Von B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele und H. Ringsdorf<sup>[\*]</sup>

Orientierte Schichten, die mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-(LB)-Technik aus monomolekularen Filmen aufgebaut werden, haben für physikalisch-chemische Untersuchungen große Bedeutung erlangt. Sie sind jedoch meistens instabil, brechen nach einiger Zeit zusammen und reorganisieren sich in Form von Mikrokristallen. Daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, solche Schichten aus langkettenigen Vinyl-Derivaten aufzubauen und diese anschließend unter Erhaltung der Schichtstruktur zu



[\*] Dipl.-Chem. B. Tieke, Prof. Dr. G. Wegner [\*]

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität  
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

Dr. D. Naegele, Prof. Dr. H. Ringsdorf  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Becherweg 18-22, D-6500 Mainz

[+] Korrespondenzautor.

polymerisieren<sup>[1]</sup>. Geeigneter sollte hier die topochemische Polymerisation von Diacetylenen sein, die unter Erhaltung der Molekülpakung im Kristallgitter zu Ketten mit konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen führt<sup>[2]</sup>. Da sich die bisher untersuchten Einkristalle aus Polydiacetylenen als eindimensionale Halbleiter erwiesen haben<sup>[3]</sup>, war ein zusätzlicher Anreiz gegeben, ausgedehnte Multischichten dieser Polymere aufzubauen.

Mit Hilfe der LB-Technik<sup>[4]</sup> haben wir aus monomolekularen Filmen Multischichten des Cd-Salzes der Tricos-10,12-diin-1-säure (1) auf Quarzträgern erzeugt. Sie wurden durch Messung der (001)-Reflexe im Röntgendiffraktometer (5 Ordnungen) und durch ihre UV-Spektren charakterisiert. Die Langperiode betrug 51.5 Å. Da die Moleküllänge aus den bekannten Bindungslängen und -winkeln auf ca. 30 Å geschätzt wird, müssen die Moleküle in den Schichten die Orientierung Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz haben, d.h. es liegen Y-Schichten vor. Der Winkel der längsten Moleküllachse zur Trägeroberfläche beträgt dann ca. 60°. Die Banden der konjugierten Dreifachbindungen traten bei  $\lambda = 217, 230, 242$  und 256 nm auf.

Durch Belichten bei 254 nm wurde die Multischicht polymerisiert. Das nach 20 min erhaltene UV-Spektrum entspricht dem des reinen Polymeren (2). Maxima liegen bei 537 nm ( $\epsilon = 1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) und bei 498 nm ( $\epsilon = 1.63 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Röntgendiffraktionsdaten zeigen, daß die Ordnung der Schichten erhalten bleibt. Die Polymeren-Schichten (Abb. 1 zeigt ihre Struktur) sind bei Raumtemperatur unter normalen Laborbedingungen ( $\text{O}_2$ , Licht usw.) stabil und zeigen auch nach mehreren Monaten keine Anzeichen für Reorganisationsvorgänge.

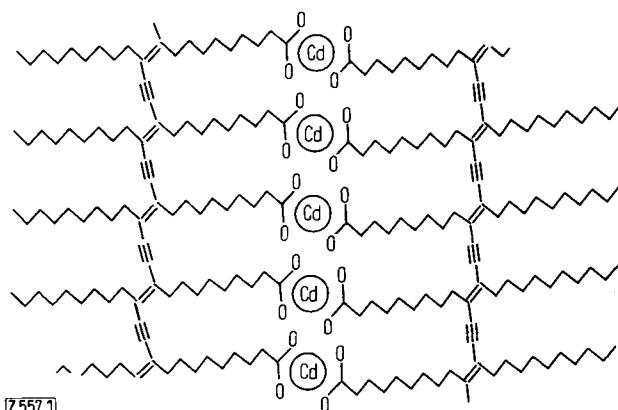


Abb. 1. Struktur einer Schicht nach der Polymerisation.

#### Synthese von (1)<sup>[5]</sup>:

Undecinsäure (0.02 mol) wird mit 15 ml 10proz. KOH neutralisiert. Zu dieser Lösung werden nacheinander 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 500 mg Kupfer(II)-chlorid in 4 g 70proz. wäßrigem Ethylamin gegeben. Unter kräftigem Rühren und Kühlen werden 0.02 mol 1-Iod-1-dodecen in 10 ml Methanol während 10 min zugetropft. Nach dem Ansäuern mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  extrahiert man mit Ether, trocknet die Etherphase mit Natriumsulfat, destilliert den Ether ab und behandelt den Rückstand mit siedendem Petrolether ( $K_p = 40$  bis 60°C), aus dem beim Abkühlen (1) kristallisiert. Ausbeute: 3.5 g (45.5%);  $F_p = 56.5^\circ\text{C}$ .

#### Herstellung der Multischichten von (1):

(1) wurde in einem Langmuir-Trog, der mit einer wäßrigen  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   $\text{CdCl}_2$ -Lösung gefüllt war, gespreitet. Die entstehenden monomolekularen Filme wurden nach der LB-Technik<sup>[4]</sup>

mehrfach auf ultrareine Quarzplättchen übertragen, so daß Multischichten definierter Dicke entstanden.

Eingegangen am 29. Juli 1976,  
in gekürzter Fassung am 10. September 1976 [Z 557]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60705-19-3 / (2): 60705-85-3 / Undecinsäure: 2777-65-3 / 1-Iod-1-dodecen: 60705-20-6.

- [1] M. Puterman, T. Fort jr. u. J. B. Lando, *J. Colloid Interface Sci.* 47, 705 (1974); R. Ackermann, D. Naegele u. H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* 175, 699 (1974).
- [2] G. Wegner, *Makromol. Chem.* 154, 35 (1972); *Chimia* 28, 475 (1975).
- [3] B. Reimer, H. Baessler, J. Hesse u. G. Weiser, *Phys. Status Solidi B* 73, 709 (1976).
- [4] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1007 (1935); H. Kuhn, D. Möbius u. H. Bücher in A. Weissberger u. B. Rossiter: *Techniques of Chemistry*. Wiley, New York 1972, Bd. I, Teil IIIb, Kap. VII; H. Kuhn u. D. Möbius, *Angew. Chem.* 83, 672 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 620 (1971).
- [5] W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. (Paris)* 2, 852 (1957); T. H. Vaughn, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3456 (1933).

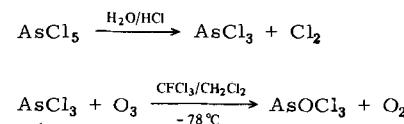
#### Arsenoxidtrichlorid, $\text{AsOCl}_3$ [\*\*]

Von Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Wie Arsenpentachlorid über 140 Jahre unentdeckt blieb, so existierte auch das Oxidchlorid des Arsen,  $\text{AsOCl}_3$ , bis jetzt nicht, obwohl  $\text{POCl}_3$  seit 1847 bekannt ist und heute im technischen Maßstab hergestellt wird.

Bei der Herstellung von  $\text{AsOCl}_3$  waren zwei Probleme zu erwarten: Der Zerfall unter Chlorabgabe und Reduktion zum dreiwertigen Arsen und die Neigung der As=O-Doppelbindung zu Polymerisation, denn  $\text{AsOF}_3$  ist nur als Polymer bekannt<sup>[1]</sup>.

Es gelang nicht,  $\text{AsOCl}_3$  durch vorsichtige Hydrolyse von  $\text{AsCl}_5$ <sup>[2]</sup> darzustellen. Entstehendes  $\text{HCl}$  katalysiert die Zersetzung von  $\text{AsCl}_5$ .  $\text{AsOCl}_3$  läßt sich aber überraschend einfach durch Ozonisierung von  $\text{AsCl}_3$  in inertnen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen darstellen.



Die Reaktion verläuft quantitativ, das Produkt  $\text{AsOCl}_3$  fällt aus. Seine Struktur wird bewiesen durch das Massenspektrum [ $m/e = 196$  ( $\text{AsOCl}_3^+$ , 42%), 180 ( $\text{AsCl}_3^+$ , 50%), 161 ( $\text{AsOCl}_2^+$ , 100%) und weitere Fragmente], das Raman und IR-Spektrum ( $987 \text{ cm}^{-1}$  p, 441 dp, 412 p, 256 dp, 201 p, 160 dp) und durch die stöchiometrische Aufnaume von Ozon.

Arsenoxidtrichlorid ist ein farbloser, kristalliner Festkörper, der thermisch beträchtlich stabiler ist als Arsenpentachlorid. Die Struktur von  $\text{AsOCl}_3$  ist erwartungsgemäß pyramidal mit doppelt gebundenem Sauerstoffatom. Das Raman-Spektrum, das dem des  $\text{AsCl}_3$  in einigen Banden fast gleicht, beweist dies. Eine Kraftkonstantenberechnung<sup>[3]</sup> ergibt für die Arsen-Sauerstoff-Bindung  $f = 7.47 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ , das heißt,  $\text{AsOCl}_3$  ist eine der wenigen Verbindungen mit echter Arsen-Sauerstoff-Doppelbindung. Die Berechnung zeigt ferner, daß beim Übergang  $\text{AsCl}_3 \rightarrow \text{AsOCl}_3$  die Stärke der Arsen-Chlor-Bindung

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
Dr. R. Geist hat die Massenspektren aufgenommen.