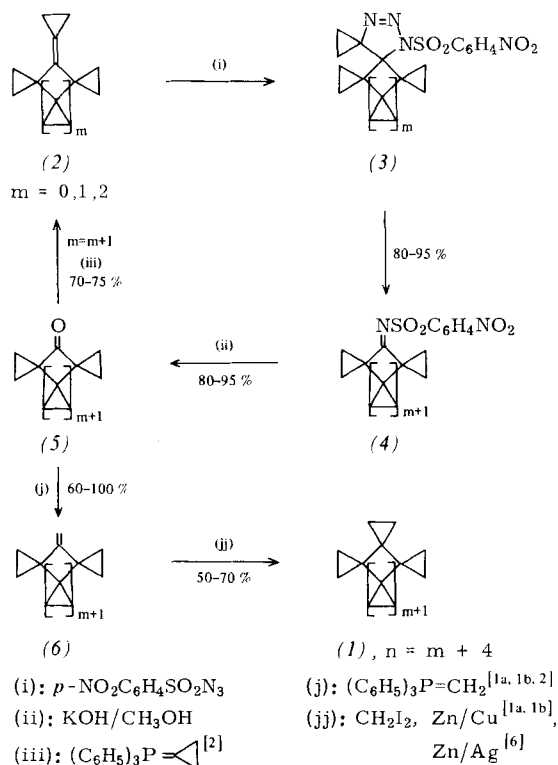


(i) an die Cyclopropylden-polyspiroalkane (2) addiert wird^[1]. Man erhält so über die nicht beständigen 2-Triazoline (3) einheitlich ringerweiterte Imide (4), die durch alkalische Verseifung (ii) in die Ketone (5) übergeführt werden können. Hier ist nun wahlweise durch Methylierung (j) und Cyclopropanierung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

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



Da sich das für die Regioselektivität der Cycloaddition (2) \rightarrow (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°C) und liegt nach Ausweis seiner IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur in einer fixierten Sesselform vor.

Zur Bestimmung der Inversionsbarriere haben wir die Temperaturabhängigkeit des ^1H -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 Cyclopropylden-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°C und cyclopropyldenierte die anfängenden 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 552b]

CAS-Registry-Nummern:

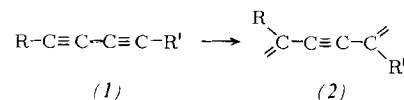
(1a): 31561-59-8 / (1b): 24375-17-5 / (1c): 22748-12-5 /
 (1d): 60538-42-3 / (2), $m = 0$: 60538-43-4 / (2), $m = 1$: 60538-44-5 /
 (2), $m = 2$: 60538-45-6 / (3), $m = 0$: 60538-46-7 / (3), $m = 1$: 60538-47-8 /
 (3), $m = 2$: 60538-48-9 / (4), $m + 1 = 1$: 60538-49-0 /
 (4), $m + 1 = 2$: 60538-50-3 / (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-NO₂C₆H₄SO₂N₃: 938-10-3 / KOH: 1310-58-3 /
 (C₆H₅)₃P=C(CH₂)₂: 14633-95-5 / (C₆H₅)₃P=CH₂: 3487-44-3 /
 CH₂I₂: 75-11-6.

- [1] a) (1b): J. M. Conia u. J. M. Denis, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3545; P. LePerchec 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 Alkylden-cycloalkane sind bekannt und zur Ringerweiterung herangezogen worden [4]; das einzige bisher untersuchte Cycloalkylden-cycloalkan, Cyclopropylden-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 ^1H -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^[*]

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 langkettigen Vinyl-Derivaten aufzubauen und diese anschließend unter Erhaltung der Schichtstruktur zu



$\text{R} = -(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$
 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{H}$

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

Mit Hilfe der LB-Technik^[4] haben wir aus monomolekularen Filmen Multischichten des Cd-Salzes der Tricosa-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 Molekülachse zur Trägersoberfläche 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 Röntgendaten zeigen, daß die Ordnung der Schichten erhalten bleibt. Die Polymeren-Schichten (Abb. 1 zeigt ihre Struktur) sind bei Raumtemperatur unter normalen Laborbedingungen (O_2 , Licht usw.) stabil und zeigen auch nach mehreren Monaten keine Anzeichen für Reorganisationsvorgänge.

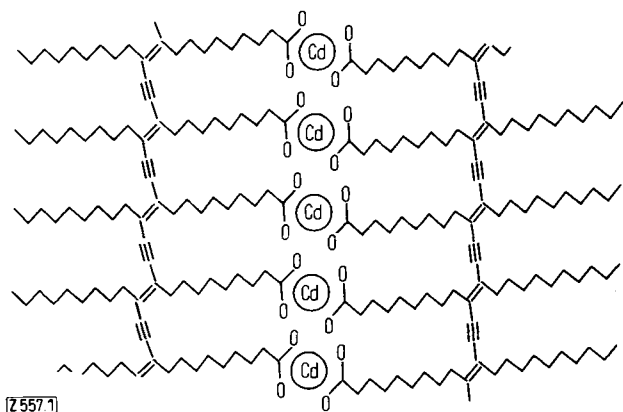


Abb. 1. Struktur einer Schicht nach der Polymerisation.

Synthese von (1)^[5a]:

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-dodecin in 10 ml Methanol während 10 min zugetropft. Nach dem Ansäuern mit 2 N H_2SO_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 $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ CdCl_2 -Lösung gefüllt war, gespreitet. Die entstehenden monomolekularen Filme wurden nach der LB-Technik^[4]

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-dodecin: 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).

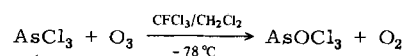
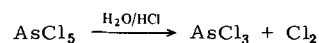
Arsenoxidtrichlorid, AsOCl_3 [**]

Von Konrad Seppelt[*]

Wie Arsenpentachlorid über 140 Jahre unentdeckt blieb, so existierte auch das Oxidchlorid des Arsens, AsOCl_3 , bis jetzt nicht, obwohl POCl_3 seit 1847 bekannt ist und heute im technischen Maßstab hergestellt wird.

Bei der Herstellung von AsOCl_3 waren zwei Probleme zu erwarten: Der Zerfall unter Chlorabgabe und Reduktion zum dreiwertigen Arsen und die Neigung der $\text{As}=\text{O}$ -Doppelbindung zu Polymerisation, denn AsOF_3 ist nur als Polymer bekannt^[1].

Es gelang nicht, AsOCl_3 durch vorsichtige Hydrolyse von AsCl_5 ^[2] darzustellen. Entstehendes HCl katalysiert die Zersetzung von AsCl_5 . AsOCl_3 läßt sich aber überraschend einfach durch Ozonisierung von AsCl_3 in inerten Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen darstellen.



Die Reaktion verläuft quantitativ, das Produkt AsOCl_3 fällt aus. Seine Struktur wird bewiesen durch das Massenspektrum [$m/e = 196$ (AsOCl_3^+ , 42%), 180 (AsCl_3^+ , 50%), 161 (AsOCl_2^+ , 100%) und weitere Fragmente], das Raman und IR-Spektrum (987 cm^{-1} p, 441 dp, 412 p, 256 dp, 201 p, 160 dp) und durch die stöchiometrische Aufnahme von Ozon.

Arsenoxidtrichlorid ist ein farbloser, kristalliner Festkörper, der thermisch beträchtlich stabiler ist als Arsenpentachlorid. Die Struktur von AsOCl_3 ist erwartungsgemäß pyramidal mit doppelt gebundenem Sauerstoffatom. Das Raman-Spektrum, das dem des AsCl_3 in einigen Banden fast gleicht, beweist dies. Eine Kraftkonstantenberechnung^[3] ergibt für die Arsen-Sauerstoff-Bindung $f = 7.47 \text{ mdyn/\AA}$, das heißt, 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.