

Triphenylphosphit in Äther/THF zu 30% Aza-phospha-triptycen (2); farblose Kristalle vom $F_p = 255-255.5^\circ\text{C}$.

Im Massenspektrum von (2) fallen die relativ hohen Anteile doppelt und dreifach geladener Ionen auf (Tabelle 1), wie sie auch im Massenspektrum von Triptycen beobachtet worden sind [4].

Tabelle 1. Molekül- und wichtigste Fragmentionen von (2) (einfach, doppelt und dreifach geladene Ionen sind mit ihren relativen Intensitäten untereinander aufgeführt).

M	M - H	M - 2H	M - 3H	M - 4H
273 (67%)	272 (100%)	271 (4%)	270 (9.3%)	269 (1.6%)
136 $\frac{1}{2}$ (10%)	136 (10%)	135 $\frac{1}{2}$ (7.8%)	135 (10.5%)	134 $\frac{1}{2}$ (2.1%)
91 (0.2%)	90 $\frac{2}{3}$ (0.1%)	90 $\frac{1}{3}$ (0.1%)	—	89 $\frac{2}{3}$ (0.1%)

Das ^{31}P -NMR-Signal von (2) erscheint bei erstaunlich hoher Feldstärke: $\delta^{31}\text{P} = +80 \text{ ppm} (\text{CHCl}_3); +79 \text{ ppm} (\text{THF})$ (externer Standard 85-proz. H_3PO_4) [5]. Dies spricht für einen hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor und damit für CPC-Bindungswinkel in der Nähe von 90° [6]. Im Einklang hiermit errechnet man mit den Formeln von Parks [7], in denen für tertiäre Phosphine Bindungswinkel, chemische Verschiebungen des Phosphors und Elektronegativitätsdifferenzen der beteiligten Atome korreliert sind, einen CPC-Bindungswinkel von 93° . Der hierbei wegen des Auftretens einer quadratischen Gleichung anfallende zweite Wert von 104.5° kann aus Plausibilitätsgründen vernachlässigt werden [2].

Interessanterweise zeigt das UV-Spektrum von (2) [(Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 216.5 \text{ nm} (\log \epsilon = 4.31)$, Sch., bei $245 \text{ nm} (\log \epsilon = 3.35)$; (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 247.5 \text{ nm} (\log \epsilon = 3.57)$, Sch. bei $279 \text{ nm} (\log \epsilon = 2.94)$] kaum Ähnlichkeit mit dem des Aza-triptycens [8].

Mit Methyljodid im Bombenrohr erhält man aus (2) das *P*-Methyl-aza-phosphonia-triptycenjodid: Zers.-P. 279 bis 285°C ; $\tau = 6.68 (\text{CH}_3)$, $J_{\text{HCP}} = 15.6 \text{ Hz}$; $\delta^{31}\text{P} = +4.75 \text{ ppm} (\text{CF}_3\text{COOH})$. In dieser Verbindung ist der Phosphor stärker abgeschirmt als im Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid ($\tau = 7.19 (\text{CH}_3)$; $J_{\text{HCP}} = 13.6 \text{ Hz}$; $\delta^{31}\text{P} = -19.4 \text{ ppm}$), während die Methylprotonen bei niedrigerer Feldstärke absorbieren. Dies ist wieder mit der Vorstellung vereinbar, daß das die Methylgruppe bindende $\text{P}\sigma$ -Orbital einen relativ hohen s-Charakter aufweist, wodurch die Elektronendichte am Phosphor höher, an der Methylgruppe aber niedriger als normal (reine sp^3 -Valenz) wird.

Durch Umsetzung mit Brom und anschließende Hydrolyse entsteht aus (2) das *P*-Oxid: Zers.-P. $300-301^\circ\text{C}$, $\nu\text{P=O} = 1250 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 220.5 \text{ nm} (\log \epsilon = 3.98)$, Sch. bei $238 \text{ nm} (\log \epsilon = 3.67)$ (Äthanol).

Verbindungen vom Typ (2) [9] sind im Hinblick auf höhere Bindigkeiten der Brückenkopfatome interessant, weil zu hoffen ist, daß mit dem starren Nitrilo-2,2',2"-triphenyl-System ungewöhnliche Molekülgeometrien realisiert werden können.

Eingegangen am 6. Oktober 1969 [Z 106]

[*] Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. W. Schenk
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] D. Hellwinkel, Chimia 22, 488 (1968); D. Hellwinkel u. G. Fahrbach, Liebigs Ann. Chem. 712, 1 (1968), dort weitere Literatur.

[2] W. Schenk, Dissertation, Universität Heidelberg 1969.

[3] E. R. H. Jones u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1956, 786.

[4] M. J. Bruce, Chem. Commun. 1967, 593.

[5] Triphenylphosphin zeigt in Abhängigkeit vom Solvens $\delta^{31}\text{P}$ -Werte um $\pm 5 \text{ ppm}$!

[6] H. Siebert, J. Eints u. E. Fluck, Z. Naturforsch. 23b, 1006 (1968).

[7] J. R. Parks, J. Amer. chem. Soc. 79, 757 (1957).

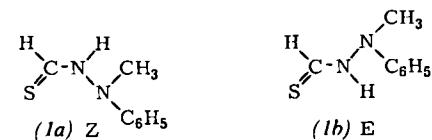
[8] G. Wittig u. G. Steinhoff, Liebigs Ann. Chem. 676, 21 (1964).

[9] Diarsatriptycen ist schon lange bekannt: N. P. McCleland u. J. B. Whitworth, J. chem. Soc. (London) 1927, 2753.

Rotationsisomerie von *N*²-Methyl-*N*²-phenylthioformhydrazid^[1]

Von W. Walter und H. Weiss^[*]

Einige *N*²,*N*²-Dialkylthioformhydrazide zeigen Betain-Thioacyl-Tautomerie [2, 3]. Beim *N*²,*N*²-Diäthylthioformhydrazid wurde vermutet [3], daß eine zusätzliche Rotationsisomerie (E-Z-Isomerie) in Lösungen des Thioacetyltautomeren auftritt, wie sie bei Thioamiden allgemein beobachtet wird [1]. Wir berichten hier über *N*²-Methyl-*N*²-phenylthioformhydrazid (1), das kein Betain bildet und eine ungestörte Beobachtung der Rotationsisomerie gestattet. Die Verbindung kristallisiert in zwei Formen mit verschiedenem Festpunkt, IR- und UV-Spektrum.



	(1a) Z	(1b) E
Fp (°C)	114-115	86-87
IR (KBr) (ν-NH) in $\text{CCl}_4 < 10^{-3} \text{ M}$	3270 cm^{-1} 3322 cm^{-1}	3120 cm^{-1} 3300 cm^{-1}
UV (CHCl_3) λ_{max} ϵ_{max}	252 nm $8.2 \cdot 10^3$	275 nm $3.6 \cdot 10^3$
¹ H-NMR		
NH	$\tau = 1.09$	AB $J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$, $\tau_{\text{A}} = 1.10$
CH	$\tau = 0.62$	AB $J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$, $\tau_{\text{B}} = 0.57$
$\text{D}-\text{N}-\text{CH}$	$\tau = 0.65$	$\tau = 0.60$

In Tetrachlorkohlenstoff stellt sich rasch ein Gleichgewicht zwischen (1a) und (1b) ein [etwa 10% (1a) : 90% (1b)]. Dennoch gelingt es, die Banden durch Vergleich mit denen der rotationsisomeren Thioamide den beiden Isomeren zuzuordnen [4].

Da in Lösung rasche Isomerisierung eintritt, findet man im ¹H-NMR-Spektrum die Signale von (1a) und (1b). Das Formylproton von (1b) koppelt in CDCl_3 mit dem N-H-Proton und bildet mit diesem ein AB-System. Die Kopplungskonstante liegt in der gleichen Größenordnung wie beim *N*²,*N*²-Diäthylthioformhydrazid [3] und wie bei Thioamiden [5], wodurch die Zuordnung bestätigt wird. Eine Kopplung mit dem Formylproton von (1a) wurde nicht beobachtet. Deuterierung hebt die Kopplung bei (1b) auf. Das Isomerenverhältnis ist auch unter NMR-Bedingungen etwa 9 : 1.

Der niedrigere Wert der NH-Valenzschwingung von (1b) in KBr deutet auf das Vorliegen cyclischer Dimerer, die (1b) im Gegensatz zu (1a) bilden kann [5].

Die Isomerisierung kann IR-spektroskopisch verfolgt werden. Unter Zugrundelegung einer Reaktion 1. Ordnung wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtseinstellung und die freien Aktivierungsenthalpien von (1b) ausgehend zu $4.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger = 21.0 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$) und von (1a) ausgehend zu $4.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger = 22.4 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$) bestimmt. In der gleichen Größenordnung, jedoch etwas höher, liegen die Werte für sekundäre Thioformamide [5].

N²-Methyl-N²-phenylthioformhydrazid (1)

Unter Eiskühlung tropft man langsam eine Lösung von 0.05 mol *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazin in 30 ml Triäthylamin in eine Lösung von 0.05 mol Thioameisensäure-*O*-äthylester in 15 ml Triäthylamin, wobei kräftig gerührt wird. Nach Zutropfen des Esters wird noch etwa eine Stunde gerührt, dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl mit Petroläther versetzt, wobei das Rohprodukt kristallin ausfällt, Ausbeute 91%. Umkristallisieren aus Nitromethan ergibt (1a) als breite, gelbliche Kristalle vom *Fp* = 114–115 °C. (1a) wird im Überschuss Chloroform gelöst und fünf Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt aus Nitromethan umkristallisiert. Man erhält (1b) als farblose Nadeln vom *Fp* = 86 bis 87 °C. Bei 90–95 °C kristallisiert die Schmelze erneut, bei 113–114 °C schmilzt sie wieder; demnach wird (1b) wieder in (1a) umgewandelt.

Eingegangen am 6. Oktober 1969 [Z 108]

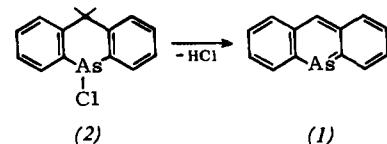
[*] Prof. Dr. W. Walter und cand. chem. H. Weiss
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

- [1] Über die Struktur der Thioamide und ihrer Derivate, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: *W. Walter, H. P. Kubersky u. D. Ahlquist*, Liebigs Ann. Chem. 1970, im Druck.
 [2] a) *W. Walter u. K.-J. Reubke*, Angew. Chem. 79, 381 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 368 (1967); Tetrahedron Letters 1968, 5973; b) *U. Anthoni, P. Jakobsen, Ch. Larsen u. P. H. Nielsen*, Acta chem. scand. 23, 1820 (1969).
 [3] *W. Walter u. K.-J. Reubke*, Chem. Ber. 102, 2117 (1969).
 [4] *J. Suzuki, M. Tsuboi, T. Shimanouchi u. S. Mizushima*, Spectrochim. Acta 16, 471 (1960).
 [5] *E. Schaumann*, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1968.

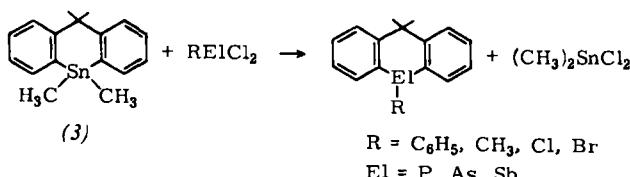
9-Arsaanthracen[**]

Von P. Jutzi und K. Deuchert [*]

Verbindungen mit einer Arsen-Kohlenstoff-(p–p)π-Bindung sollten wegen der ungünstigen Orbitalüberlappung nicht gerade stabil sein; so ist erst mit der Synthese der Arsamethincyanine^[1] ein eindeutiger Nachweis für die Existenzfähigkeit dieses Bindungstyps gelungen, wenn auch bereits in den Zwanzigerjahren ($As_{4p}-C_{2p}$)π-Bindungen formuliert wurden^[2, 3]. 9-Arsaanthracen (1) sollte durch intramolekulare HCl-Abspaltung aus 9-Chlor-9,10-dihydro-9-arsaanthracen (2) entstehen.



Allgemein lassen sich Derivate des in 9-Stellung mit Elementen der V. Hauptgruppe substituierten Dihydroanthracens durch Umsetzung von 9,9-Dimethyl-9,10-dihydro-9-stannanthracen^[4] (3) mit Elementhalogeniden darstellen^[5].



Nach diesem Syntheseprinzip erhält man (2) mit 75-proz. Ausbeute, wenn man ein stöchiometrisches Gemisch aus (3) und $AsCl_3$ 3 Std. unter Röhren auf 120 °C erhitzt, $(CH_3)_2SnCl_2$

im Ölumpenvakuum absublimiert und (2) durch Destillation reinigt (*Fp* = 96 °C, *Kp* ≈ 140 °C/0.03 Torr).

Versuche zur HCl-Abspaltung aus (2) wurden mit tert-Butyllithium, Triäthylamin und 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-5-en^[6] (4) in Cyclohexan, Benzol und Tetrahydrofuran ausgeführt, wobei das charakteristische Elektronen-anregungsspektrum der jeweils tiefgelb gefärbten Lösungen für das Entstehen von (1) gewertet wurde. Die nach unserer Beobachtung günstigsten Bedingungen liegen bei der Umsetzung von (2) mit (4) in mit Argon gesättigtem THF vor. Tropft man zur eisgekühlten Lösung von 1.49 g (2) in 90 ml THF langsam 0.82 g (4), gelöst in 10 ml THF, so wird die Lösung unter Trübung sofort gelb. Nach 1 Std. ist die Reaktion beendet. Es wird von einem Niederschlag (1.5 g) abfiltriert, der neben dem Hydrochlorid von (4) noch Polymere enthält. Das Filtrat zeigt das in der Abbildung wiedergegebene Spektrum.

Beim Vergleich der UV-Spektren von 9-Phosphaanthracen^[7] (5) und (1) fällt die beinahe deckungsgleiche Struktur der Absorptionsbanden auf; die im Spektrum von (1) überraschend große bathochrome Verschiebung (langwellige Absorption bei $\lambda = 454$ nm) ist möglicherweise auf die geringere Elektronegativität des Heteroatoms ($\chi_P = 2.5$; $\chi_{As} = 2.1$ ^[8]) zurückzuführen. Des Weiteren sind die relativen Intensitäten und die Abstände der Absorptionsmaxima in den Spektren von (1) und (5) weitgehend ähnlich der ¹La-Bande des Anthracens.

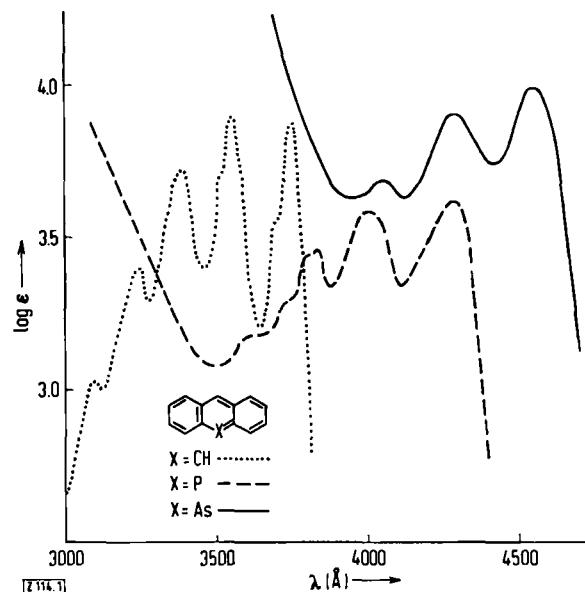


Abb. 1. UV-Spektren von Anthracen (in Cyclohexan), 9-Phosphaanthracen (5) (in Toluol) und 9-Arsaanthracen (1) (in THF)^[**]. Die Höhe der Kurven für (5) und (1) ist willkürlich gewählt.

Bisher ist es uns nicht gelungen, die Verbindung (1) zu isolieren. Wie das Phosphoranaloge (5)^[7] erweist sich auch (1) als sehr instabil: beim Abziehen der Solventien tritt unter Aufschäumen Polymerisation ein. Die Beständigkeit in Lösung ist stark lösungsmittelabhängig (THF > Benzol > Cyclohexan). Zutritt von Sauerstoff oder HCl bewirkt Zersetzung. Bei Zugabe von Maleinsäureanhydrid entfärbt sich die gelbe Lösung augenblicklich, und man erhält daraus das Diels-Alder-Addukt (6), *Fp* = 248 °C, mit 70% Ausbeute. Die Struktur von (6) ist durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie durch Elementaranalyse gesichert.

