

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).

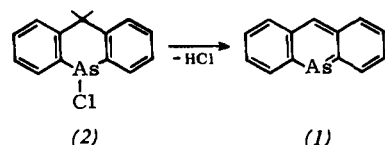
[4] J. Suzuki, M. Tsuboi, T. Shimanouchi u. S. Mizushima, Spectrochim. Acta 16, 471 (1960).

[5] E. Schaumann, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1968.

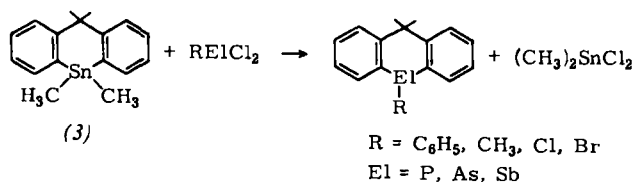
9-Arsaanthracen[**]

Von P. Jutz und K. Deichert[*]

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 (As₄P–C₂P) 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 AsCl₃ 3 Std. unter Rühren auf 120°C erhitzt, (CH₃)₂SnCl₂

im Ölpumpenvakuum absublimiert und (2) durch Destillation reinigt (Fp = 96°C, Kp \approx 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 eiskühlten 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.

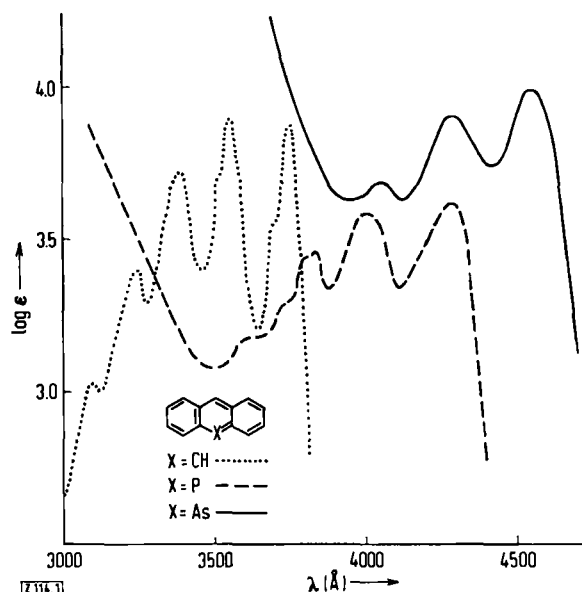
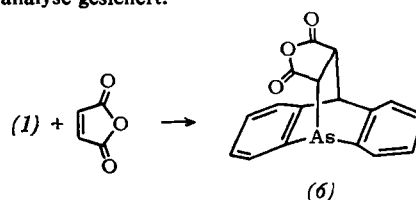


Abb. 1. UV-Spektren von Anthracen (in Cyclohexan), 9-Phosphaanthracen (5) (in Toluol) und 9-Arsaanthracen (1) (in THF)[**]. Die Höhe der Kurven für (5) und (1) ist willkürlich gewählt.

Bisher ist es uns nicht gelungen, die Verbindung (1) zu isolieren. Wie das Phosphoranalogue (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.



Die Abspaltung von HCl aus (2) läßt sich auch unter den Bedingungen der Massenspektrometrie verifizieren: Aus dem Molekilion ($m/e = 276$, $I = 20\%$) entsteht in einer einstufigen Fragmentierung das stabile Ion (1)⁺ ($m/e = 240$, $I = 80\%$; zugehöriges metastabiles Ion bei $m/e = 210$). Charakteristisch für die Aromatizität ist das Auftreten des doppelt positiv geladenen 9-Arsaanthracen-Ions ($m/2e = 120$).

Eingegangen am 20. Oktober,
ergänzt am 3. November 1969 [Z 114a]

[*] Dr. P. Jutzi und cand. chem. K. Deuchert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — Vgl. auch H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 81, 1052 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Nr. 12 (1969).

[1] G. Märkl u. F. Lieb, *Tetrahedron Letters* 1967, 3489.

[2] L. Kalb, *Liebigs Ann. Chem.* 423, 39 (1921).

[3] H. Wleland u. W. Reinheimer, *Liebigs Ann. Chem.* 423, 1 (1921).

[4] P. Jutzi, *J. organometallic Chem.* 19, P1 (1969).

[5] P. Jutzi, noch unveröffentlicht.

[6] H. Oediger u. Fr. Möller, *Angew. Chem.* 79, 53 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 76 (1967).

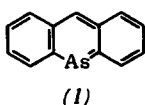
[7] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 79, 533 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 567 (1967).

[8] R. F. Hudson: *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*. Academic Press, London 1965, S. 12.

Dibenz[b,e]arsenin (9-Arsaanthracen)(**)

Von H. Vermeer und F. Bickelhaupt(*)

Tricyclische aromatische Verbindungen mit Arsen als Heteroatom wurden mehrfach beschrieben^[1,2]. Unzureichende Strukturbeweise^[1] und die im Vergleich mit den gesicherten Phosphoranaloge^[3] nicht zu erwartenden Eigenschaften der erwähnten Beispiele lassen die vorgeschlagenen Strukturen dieser Moleküle allerdings als sehr zweifelhaft erscheinen. Wir versuchten deshalb, Dibenz[b,e]arsenin (9-Arsaanthracen) (1) als authentischen Vertreter dieses Verbindungstyps durch HCl-Abspaltung aus 5-Chlor-5,10-dihydrodibenz[b,e]arsenin (9-Chlor-9,10-dihydro-9-arsaanthracen) (2)^[4,5] darzustellen. Das UV-Spektrum von (2) zeigt zwischen 290 und



700 nm kein Absorptionsmaximum, wodurch die von Gump und Stoltzenberg^[4] diskutierte Struktur eines Arsoniumchlorids ausgeschlossen werden kann.

Im Massenspektrum^[6] von (2) treten die Ionen (2)⁺ ($m/e = 278$, 1.9 %; $m/e = 276$, 5.6 %), (1)⁺ ($m/e = 240$, 92.9 %),

Fluoren⁺ ($m/e = 166$, 100 %), Fluorenyl⁺ ($m/e = 165$, 92.9 %) und (1)²⁺ ($m/2e = 120$, 15.7 %) hervor. Die Übergänge (2)⁺ → (1)⁺ (Methode von Jennings^[7]) und (1)⁺ → Fluorenyl⁺ (metastabiles Ion bei $m/e = 113.5$, ber. 113.54) erfolgen in einem Schritt. Im Gegensatz zum analogen Ion des Dibenz[b,e]phosphorins [(3)]^[8] ergibt das Aromatization (1)⁺ nicht die intensivste Massenslinie.

Lösungen von (2) (ca. 100 mg) in Toluol, Äther oder Dimethylformamid (ca. 10 ml) werden bei Zugabe einer geeigneten Base (Triäthylamin oder 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU); 5–15 % Überschuß) sofort gelb, und es entsteht (außer in Dimethylformamid) ein Niederschlag (im wesentlichen das Hydrochlorid der Base; Ausbeute 85–95 %).

Die Bildung von (1) wurde aus dem charakteristischen UV-Spektrum^[**] abgeleitet, das den Spektren von Anthracen und (3) entspricht; das langwellige Absorptionsmaximum von (1) ist gegenüber dem von (3) erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

Es überraschte auch nicht, daß (1) weniger stabil ist als (3): die UV-Absorption der gelösten Verbindung verschwand bei Isolierungsversuchen, z. B. beim Eindampfen der Lösung bei Raumtemperatur. Im System Dimethylformamid/DBU ist die Ausbeute am höchsten (ca. 8 %^[8]), aber auch die Stabilität am geringsten (Extinktionsabnahme bei 451 nm in 20 min auf ca. 30 %). Die Instabilität von (1) verstärkt die Zweifel an der Richtigkeit der Strukturvorschläge für die eingangs genannten Arsenverbindungen.

Eingegangen am 7. November 1969 [Z 114b]

[*] Drs. H. Vermeer und Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
de Lairesestraat 174, Amsterdam-Z (Niederlande)

[**] Vgl. auch P. Jutzi u. K. Deuchert, *Angew. Chem.* 81, 1051 1969; *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Nr. 12 (1969).

[1] Kritische Übersicht: F. G. Mann: *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, Bismuth, and Silicon*. Interscience, New York 1950; *Progr. org. Chem.* 4, 217 (1958).

[2] E. R. H. Jones u. F. G. Mann, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 294.

[3] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 79, 533 (1967); 80, 912 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 567 (1967); 7, 889 (1968).

[4] W. Gump u. H. Stoltzenberg, *J. Amer. chem. Soc.* 53, 1428 (1931).

[5] C. L. Hewett, L. J. Lermitt, H. T. Openshaw, A. R. Todd, A. H. Williams u. F. N. Woodward, *J. chem. Soc. (London)* 1948, 292.

[6] Wir danken der Massenspektroskopischen Abteilung der Universität Amsterdam für die Aufnahme und die Hilfe bei der Interpretation des Massenspektrums.

[7] K. R. Jennings in R. Bonnett u. J. G. Davies: *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*. United Trade Press Ltd., London 1967.

[8] Mit den bekannten Extinktionskoeffizienten von Anthracen, der meso-Phenyl-derivate von Anthracen und (3) sowie der Arsamethincyanine [9] wurden die folgenden Werte extrapoliert: (1): $\epsilon_{451} = 4000$; (3): $\epsilon_{429} = 5500$.

[9] G. Märkl u. F. Lieb, *Tetrahedron Letters* 1967, 3489.

LITERATUR

Die Nomenklatur in der organischen Chemie. Von W. Holland. Verlag Harri Deutsch, Zürich-Frankfurt/M. 1969. 1. Aufl., 190 S., geh. DM 34.80.

Wie aus den Vorbemerkungen hervorgeht, setzt sich der Autor das Ziel, nicht nur die heute gültigen Nomenklaturregeln zu bringen, sondern auch ältere Gebräuche zu beschreiben. In der Tat finden sich in dem Buch zahlreiche Hinweise auf frühere Nomenklaturvorschläge und -gebräuche, so daß es für Benutzer älterer Originalliteratur von Wert sein kann. Als Leitfaden und Helfer bei der Bildung von Namen für organische Verbindungen aber — und das soll es

ja auch sein — ist es wegen seiner Inkonsistenz weniger zu empfehlen. So wird auf S. 46 richtig Methoxycarbonyl — an Stelle der älteren Bezeichnung Carbomethoxy — empfohlen, aber auf S. 36 nur Carbobenzoxy — mit der Abkürzung Cbo (und nicht Benzylloxycarbonyl mit der Abkürzung Z) für die Aminosäureschutzgruppe angegeben. Bei der Erläuterung der Anellierungsregeln ist auf S. 87–88 die Vorschrift erwähnt, daß der Stammkörper möglichst groß, die Anellanden möglichst klein zu wählen seien — gegen eben diese Vorschrift wird auf S. 89 bei der Erläuterung der Außenringzählung verstoßen, denn das Beispiel Naphth[2.1-a]anthracen