

Die Abspaltung von HCl aus (2) läßt sich auch unter den Bedingungen der Massenspektrometrie verifizieren: Aus dem Molekülion ($m/e = 276$, I = 20%) entsteht in einer einstufigen Fragmentierung das stabile Ion (I_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

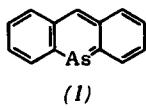
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — Vgl. auch H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 81, 1052 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 12 (1969).

- [1] G. Märkl u. F. Lieb, Tetrahedron Letters 1967, 3489.
- [2] L. Kalb, Liebigs Ann. Chem. 423, 39 (1921).
- [3] H. Wieland 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 Phosphoranologa^[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 (I_1^+) ($m/e = 278$, 1.9%); (I_1^+) ($m/e = 276$, 5.6%); (I_1^+) ($m/e = 240$, 92.9%),

Fluoren^+ ($m/e = 166$, 100%), Fluorenyl^+ ($m/e = 165$, 92.9%) und (I_1^+) ($m/2e = 120$, 15.7%) hervor. Die Übergänge (I_1^+) \rightarrow (I_1^+) (Methode von Jennings^[7]) und (I_1^+) \rightarrow 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 ($(3)^+$)^[3] ergibt das Aromatization (I_1^+) nicht die intensivste Massenlinie.

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 Laairessestraat 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. Lemire, 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 Benzyloxycarbonyl 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