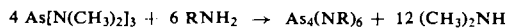
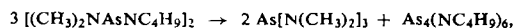


Die auch IR-spektroskopisch charakterisierten Dimethylaminoarsenimide enthalten keine As-N-Doppelbindung. Sie lösen sich in Benzol mit dem doppelten Formelgewicht, so daß ihnen eine As-N-Viererringstruktur zuzuordnen ist.

Die Umaminierung mit Monoalkylaminen im Überschuß führt zu Tetraarsen-hexakis (alkylimiden), $As_4(NR)_6$ ($R=CH_3C_4H_9$).



Beim stärkeren Erhitzen disproportioniert sich das $[(CH_3)_2NAsNC_4H_9]_2$ in (1) und Tetraarsen-hexakis(n-butylimid)



das auch in benzolischer Lösung durch Butylaminolyse von Arsentrichlorid direkt synthetisiert werden kann.



Die luftempfindliche Verbindung ist ein gelbliches Öl, $K_p = 195-200^\circ C/HV$, $n_D^{25} = 1,5379$ und ein Homologes des $As_4(NCH_3)_6$ [2], dem Urotropin-Struktur zukommt.

Eingegangen am 29. Oktober 1962 [Z 379]

[1] G. Kamai u. Z. L. Khisamova, Doklady Akad. Nauk SSSR 105, 489 (1955).

[2] H. Nöth u. H. J. Vetter, Naturwiss. 48, 553 (1961).

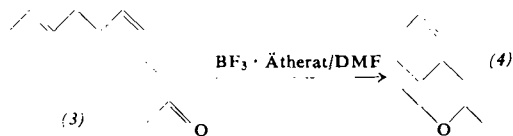
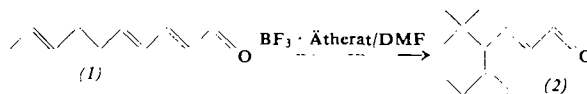
Darstellung von γ -Jonon aus all-trans-Pseudojonon

Von Dr. G. Ohloff [*] und G. Schade

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

Wie wir fanden [1], entsteht γ -Jonon (2) in 33-proz. Ausbeute neben viel α -Jonon und Spuren β -Jonon, wenn man reines Geranylidenaceton (all-trans-Pseudojonon) (1) 1 h bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge BF_3 -

Ätherat behandelt. Setzt man dem Reaktionsgemisch noch 60% Diäthyläther oder etwa 38% Dimethylformamid (DMF)



zu, dann erhöht sich der Anteil an γ -Jonon auf bis über 60% der Cyclisationsprodukte. Die Produktzusammensetzung ist außerdem von der Reaktionsdauer und der Temperatur abhängig. Reines γ -Jonon, das durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches über eine hochwirksame Füllkörperkolonne mit Dampfteilerkopf und automatisch einstellbarem Rücklaufverhältnis gewonnen wurde, isomerisiert unter den Bedingungen der Cyclisation zum gleichen Isomerengemisch wie (1). Ein Zusatz von mehr als 50% DMF zum BF_3 -Ätherat inhibiert die gesamte Cyclisationsreaktion.

Nerylidenaceton (3) cyclisiert fast ausschließlich zu einem Gemisch der stereoisomeren bicyclischen Äther [2] (4).

γ -Iron, γ -n-Methyljonon, γ -iso-Methyljonon und γ -Allyljonon konnten mit Hilfe des neuen Cyclisationsverfahrens aus den entsprechenden acyclischen all-trans-Ketonen analog dargestellt werden.

Eingegangen am 24. Oktober 1962 [Z 377]

[*] Cyclisationen II. Mittel.; I. Mittel. G. Ohloff, Liebigs Ann. Chem. 606, 100 (1957).

[1] Das Verfahren ist in mehreren Variationen zum Patent angemeldet worden.

[2] Y. R. Naves u. P. Ardizio, Bull. Soc. chim. France 1953, 494.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

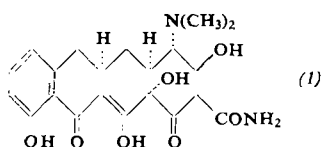
2. Internationales Symposium für Naturstoffchemie

Das in jeder Hinsicht vorzüglich organisierte Symposium fand vom 27. August bis zum 2. September 1962 in Prag statt. Es wurde von der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, der Tschechoslowakischen Chemischen Gesellschaft und der International Union for Pure and Applied Chemistry veranstaltet. Hauptthema war die Chemie der Steroide, Terpene und Alkaloide.

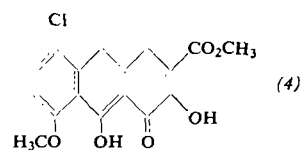
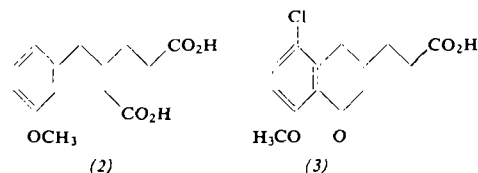
Aus den Vorträgen:

Plenarvorträge

R. B. Woodward (USA) berichtete über die Totalsynthese des (\pm)-6-Desmethyl-6-desoxytetracyclins (1). Die Synthese geht aus vom o-Methoxybenzoesäure-methylester und führt in vier Schritten zur Dicarbonsäure (2). Nach der Chlorierung des aromatischen Ringes mit Cl_2 /Essigsäure bei



$15^\circ C$ läßt sich Ring C mit flüssiger HF bei $15^\circ C$ schließen (3). Umsetzung des Methylesters von (3) mit Oxalsäuredimethylester und Natriummethylat bei erhöhter Temperatur liefert (4), das man decarboxyliert und mit Glyoxylsäure-



n-butylester in Gegenwart von Magnesiummethylat eine Stunde in Toluol kocht. Das Kondensationsprodukt wird mit Dimethylamin bei $-10^\circ C$ umgesetzt. Es entsteht (5), das den Methylaminorest mit Leichtigkeit wieder verliert. Um die Verbindung zu stabilisieren, mußte die im Ring B stehende Carbonylgruppe reduziert werden (mit $NaBH_4$ bei $-70^\circ C$).