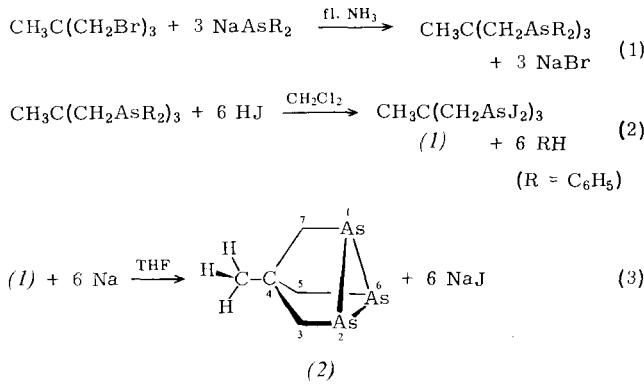


Synthese eines all-cis-Organocyclotriarsan-Derivats^[**]

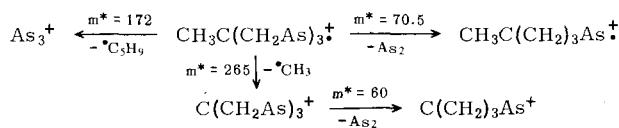
Von Jochen Ellermann und Horst Schößner^[*]

Organocyclohexa-, -cyclopenta- und -cyclotetraarsane, z. B. $(C_6H_5As)_6^{[1, 2]}$, $(RAs)_5$ ($R = CH_3^{[2]}$, $CF_3^{[3]}$), C_2H_5 , $n-C_3H_7^{[2]}$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9^{[4]}$ und $(RAs)_4$ ($R = CF_3^{[3]}$, $C_6F_5^{[5]}$, C_6H_{11} , sek.- C_4H_9 , tert.- $C_4H_9^{[4]}$), sind bereits bekannt. Die organischen Substituenten der Ringsysteme befinden sich zueinander allgemein in *cis*- und *trans*-Position^[2, 6]. Uns ist nun die Synthese des ersten all-*cis*-Organocyclotriarsans gelungen.

Der massenspektroskopische Abbau tetratertiärer Organoarsenverbindungen führt bevorzugt zu Fragment-Ionen mit einem Cyclotriarsan-Gerüst^[7]. Ausgehend von triteriären Organoarsenverbindungen sollte daher die *präparative* Darstellung entsprechender Cyclotriarsans-Derivate besonders leicht möglich sein. Setzt man (1), erhältlich nach Gl. (1) und (2)^[8], mit Natrium in Tetrahydrofuran um, so entsteht nach Gl. (3) das kristalline 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]heptan (2).



Zusammensetzung und Struktur von (2) sind durch Elementaranalyse und vor allem durch das Massenspektrum gesichert. Das Molekül-Ion M^+ bei $m/e = 294$ tritt mit der relativen Häufigkeit 100% auf; daneben werden als Fragmente beobachtet: 279 $M - CH_3$ (21%), 239 CH_2As_3 (19%), 225 As_3 (68%), 163 $CHAs_2$ (7%), 150 As_2 (10%), 144 $M - As_2$ (67%), 129 $C(CH_2)_3As$ (38%), 116 C_3H_5As (7%), 101 C_2H_2As (10%), 89 CH_2As (22%), 75 As (6%), 69 $CH_3C(CH_2)_3$ (34%). Die wichtigsten Zerfallsschritte sind durch metastabile Übergänge m^* ausgewiesen:



Das Cyclotriarsan (2) ist sublimierbar und gut löslich in THF, Diäthyläther, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , mäßig löslich in CCl_4 , CH_3OH und Petroläther, unlöslich in Benzol. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 ; TMS int.) findet man zwei Singulets bei $\delta = 1.38$ (CH_2) und 1.50 ppm (CH_3) im Intensitätsverhältnis 2:1.04. Die stärkste Bande des Raman-Spektrums bei 300 sst cm^{-1} ist zweifelsfrei der ($\text{As}-\text{As}$)-Valenzschwingung (A_1) des Arsen-Dreirings zuzuordnen; die für (2) unter Annah-

[*] Prof. Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. H. Schössner
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 852 Erlangen, Egerlandstraße 1

[**] Beiträge zur Chemie polyfunktioneller Liganden. 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 28. Mitteilung: [7].

me von C_{3v} - oder C_3 -Molekülsymmetrie weiterhin zu erwartende Schwingung $\nu(\text{As}-\text{As})(E)$ wird versuchsweise der mittelstarken, im Festkörper-Spektrum aufgespaltenen Raman-Bande bei $252, 246 \text{ Sch cm}^{-1}$ zugeschrieben. Im IR-Spektrum werden die charakteristischen $\nu(\text{As}-\text{C})^{[7, 9]} (A_1 + E)$ bei 546 und 522 cm^{-1} beobachtet.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.7 g (30 mmol) granuliertem Natrium in 20 ml THF gibt man unter Rühren portionsweise 1.11 g (1.04 mmol) (1). Nach anfänglichem Erwärmen setzt eine heftige Reaktion ein; unter Kühlen wird 20 min weitergerührt, dann von ungelöstem NaJ, überschüssigem Natrium und Zersetzungprodukten abfiltriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 15 ml Äther gewaschen, und das Lösungsmittel aus dem Filtrat im Vakuum bei 20°C abgezogen. Das getrocknete, noch NaJ enthaltende Rohprodukt lässt sich durch Sublimation (80–150°C/0.5 Torr) reinigen: Ausbeute 166 mg (54%) (2), farblose Kristalle, Fp=159°C.

Eingegangen am 12. März,
in veränderter Form am 8. April 1974 [Z 48]

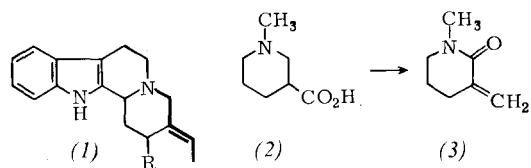
CAS-Registry-Nummern:
(1): 52196-02-8 / (2): 52196-03-

- [1] K. Hedberg, E. W. Hughes u. J. Waser, *Acta Crystallogr.* **14**, 369 (1961).
 - [2] P. S. Elmes, S. Middleton u. B. O. West, *Aust. J. Chem.* **23**, 1559 (1970); zit. Lit.
 - [3] A. H. Cowley, A. B. Burg u. W. R. Cullen, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3178 (1966); R. C. Dobbie u. R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **6**, 1450 (1967).
 - [4] A. Tzschach u. V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.* **313**, 259 (1971).
 - [5] M. Green u. D. Kirkpatrick, *J. Chem. Soc. A* 1968, 483.
 - [6] J. H. Burns u. J. Waser, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 859 (1957); E. Wells, R. C. Ferguson, J. C. Hallett u. L. K. Peterson, *Can. J. Chem.* **46**, 2733 (1968).
 - [7] J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag u. H. Schödel, *J. Organometal. Chem.* **65**, 33 (1974).
 - [8] J. Ellermann u. H. Schössner, unveröffentlicht.
 - [9] D. M. Revitt u. D. B. Sowerby, *Spectrochim. Acta 26A*, 1581 (1970); *J. Chem. Soc. A* 1970, 1218.

Stereoselektive Synthese exocyclischer trisubstituierter Doppelbindungen^{[1][**]}

Von Dietrich Thielke, Joachim Wegener und
Ekkehard Winterfeldt^[*]

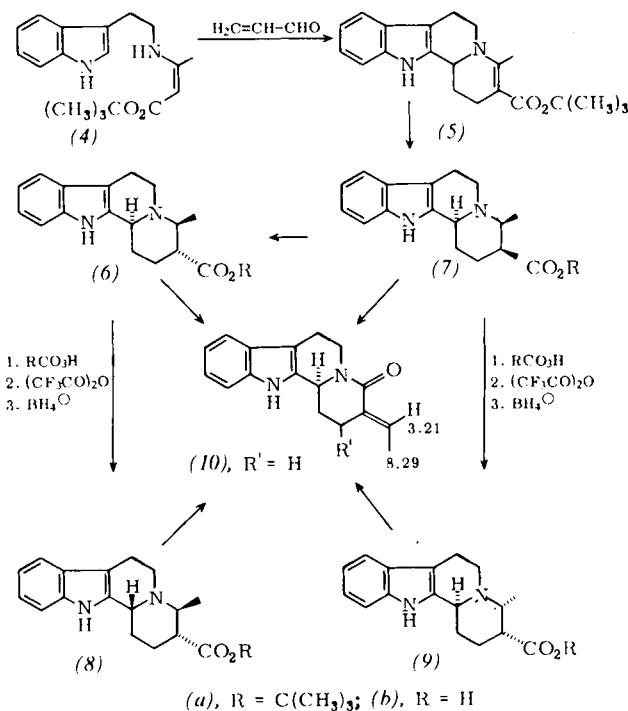
Exocyclische trisubstituierte Doppelbindungen vom Typ (1) treten in vielen Indolalkaloiden^[2] als charakteristisches Strukturelement auf.



Wir versuchten, die Umlagerung von Piperidincarbonsäuren (2) zu ungesättigten Lactamen (3)^{13, 4)} auf substituierte Indolochinolizidine zu übertragen, um Verbindungen vom Typ (1) zu synthetisieren. Eine Publikation Rapoports^[5] über den Mechanismus der Reaktion (2) → (3) und über erfolgreiche

- [*] D. Thielke, J. Wegener und Prof. Dr. E. Winterfeldt
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Versuche, auch substituierte Piperidine derart umzulagern – wobei jedoch beide stereoisomere Olefine erhalten werden veranlaßt uns bereits jetzt zur Bekanntgabe unserer Resultate, die die hohe Stereoselektivität der Reaktion an polycyclischen Systemen erkennen lassen.

Das Enamin aus Tryptamin und tert.-Butylacetessigester (4) ergibt durch Erwärmen mit Acrolein und anschließendes Stehen in Eisessig das vinylog Urethan (5)^[7]. Durch Reduktion mit NaBH_4 in Eisessig^[6] erhält man glatt und mit hoher Stereoselektivität (7a). Die Konfiguration geht aus den spektralen Daten und aus der Überführbarkeit in (6a) beim Behandeln mit Kalium-tert.-butanolat hervor. (6a) und (7a) liefern über das N-Oxid, Polonovski-Reaktion zum tetrasubstituierten Imoniumsalz und anschließende Reduktion mit NaBH_4 die Epimeren (8a) bzw. (9a). Alle vier Verbindungen können durch Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur unter Erhaltung der Konfiguration zu den Säuren (6b) bis (9b) gespalten werden (Rückveresterung ergibt die konfigurativ unveränderten Ausgangsester).

Beim Erwärmen mit Acetanhydrid gehen die vier Säuren mit guter Ausbeute ausschließlich in das gleiche, ungesättigte Lactam (10), $\text{R}' = \text{H}$ über. Die Konfiguration der Doppelbindung folgt aus den NMR-Daten (τ -Werte, s. Formel) speziell dann, wenn man sie mit den Werten des aus der Mutterlauge in winziger Menge gewinnbaren isomeren Lactams vergleicht (Vinyl-II: $\tau = 4.14$; Methyl-II: $\tau = 7.96$).

Die Reduktion des ungesättigten Lactams mit Diisobutylaluminiumhydrid in Monoglym liefert die Base (1), $\text{R} = \text{H}$. Die Übertragbarkeit auch auf trisubstituierte Verbindungen geht aus der Überführung des mit Crotonaldehyd darstellbaren Enamins vom Typ (5) in das ungesättigte Lactam (10), $\text{R}' = \text{CH}_3$ hervor.

Im Zuge der Umlagerung scheinen also die Vorstufen in allen Fällen zur thermodynamisch stabilen *trans*-Konfiguration zu isomerisieren. Die ungesättigten Lactame (10), $\text{R}' = \text{H}$ und (10), $\text{R}' = \text{CH}_3$ sind unter den Bedingungen der Reaktion konstitutionell und konfigurativ stabil.

eingegangen am 31. Mai 1974 | Z. 59]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 52225-68-0

(5): 52225-69-1

(6a): 52225-45-3

(6b): 52225-46-4

(7a): 52248-68-7

(7b): 52248-69-8

(8a): 52248-70-1 (8b): 52248-71-2 (9a): 52248-72-3
 (9b): 52248-73-4 (10) ($\text{R} = \text{H}$): 52225-47-5 (10) ($\text{R}' = \text{Me}$): 52225-70-4

[1] Reaktionen an Indolderivaten. 23. Mitteilung 22. Mitteilung: J. D. Wilcock u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 107, 975 (1974).

[2] M. Hesse: Indolalkaloide in Tabellen. Springer Verlag, Berlin 1964.

[3] M. Ferles, Collect. Czech. Chem. Commun. 29, 2323 (1964).

[4] C. Tang u. H. Rapoport, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8615 (1972).

[5] D. L. Lee, C. J. Morrow u. H. Rapoport, J. Org. Chem. 39, 893 (1974).

[6] C. Djerassi, H. J. Monteiro, A. Walser u. L. J. Durham, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1792 (1966).

[7] Alle Substanzen wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie korrekte Elementaranalysen belegt.

Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure: eine „Pseudopermangansäure“^[**]

Von Bernd Krebs und Klaus-Dieter Hesse^[*]

Engt man eine wäßrige, durch Umsetzung von $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ mit H_2SO_4 im stöchiometrischen Verhältnis hergestellte Permangansäure-Lösung bei verminderter Druck ein, so erhält man in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte: Dimanganheptoxid, Wasser und unter Abgabe von Sauerstoff Braunsteinphasen sowie eine neue kristalline Verbindung, die bisher nicht genau identifiziert werden konnte^[11]. Entsprechend dem Ergebnis ihrer chemischen Analyse und ihrem Redoxäquivalent wurde angenommen, daß es sich um eine „feste Permangansäure“ der Konstitution $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handele^[11]. Diese tiefviolette Verbindung ist thermisch sehr empfindlich und zersetzt sich oberhalb -4°C hauptsächlich zu Mn_2O_7 , Mangandioxiden und Wasser, reagiert heftig mit oxidierbaren Substanzen, läßt sich aber unter optimalen Reaktionsbedingungen (Destillation bei -40°C , 10^{-3} Torr) rein in großen bipyramidalen Kristallen isolieren (vgl. [11]).

Die Röntgen-Strukturanalyse bei -120°C hat nun ergeben, daß eine komplexe Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure vorliegt; das der exakten Formel $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1) entsprechende Redoxäquivalent pro Mn (6.57) kommt dem einer „echten“ Permangansäure nahe.

Im Anion $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{2-}$ ist ein oktaedrisch von Brücken-Sauerstoffatomen umgebenes Mn^{IV} -Atom mit sechs $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4$ -Tetraedern – unter trigonal-prismatischer Anordnung der Mn^{VII} relativ zum zentralen Mn^{IV} koordiniert; das gesamte Anion hat in guter Näherung C_2S -Symmetrie. Die mittleren Bindungslängen betragen: $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}(\text{Brücke})$ 1.90 (Einzelwerte zwischen 1.85 und 1.94), $\text{Mn}^{\text{VII}}-\text{O}(\text{Brücke})$ 1.74 (1.69 bis 1.75), $\text{Mn}^{\text{VII}}-\text{O}(\text{Endständig})$ 1.60 Å (1.55 bis 1.66 Å).

Das Hexamanganato(VII)-manganat(IV)-Ion (Abb. 1) repräsentiert einen neuen Typ eines „Heteropolyanions“, in dem beide Komponenten vom gleichen Element in verschiedener Oxidationsstufe stammen. Die chemischen Eigenschaften werden weitgehend von dem in der Überzahl vorhandenen Mn^{VII} bestimmt.

Die überschüssigen Protonen liegen eindeutig als H_3O^+ -Ionen vor, die über ein Wasserstoffbrückensystem mit den übrigen H_2O -Molekülen des Gitters verknüpft sind ($\text{O}(\text{II})\cdots\text{O}$ -Abstände in den von H_3O^+ ausgehenden Brücken zwischen 2.48 und 2.60 Å). Kristalldaten (vgl. [11]) der Verbindung (1): orthorhombisch, $\text{C}_{2h}^{19}\text{-Fdd}2$; $a = 17.77(2)$, $b = 63.97(8)$, $c = 10.48(2)$ Å

[*] Prof. Dr. B. Krebs und Dipl.-Chem. K.-D. Hesse
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

Neue Anschrift:
 Fakultät für Chemie der Universität
 48 Bielefeld, Postfach 8640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.