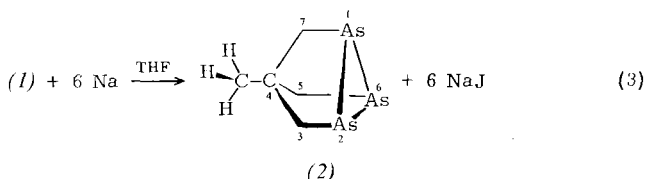
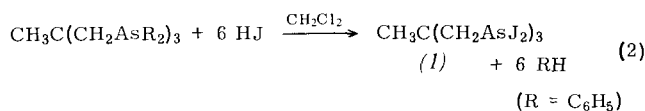
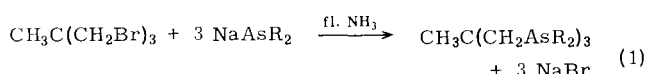


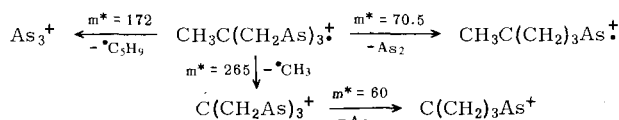
Synthese eines all-*cis*-Organocyclotriarsan-Derivats^[**]Von Jochen Ellermann und Horst Schössner^[*]

Organocyclohexa-, -cyclopenta- und -cyclostetraarsane, z. B. (C₆H₅As)₆^[1, 2], (RAs)₅ (R = CH₃^[2], CF₃^[3], C₂H₅, n-C₃H₇^[2], n-C₄H₉, i-C₄H₉^[4]) und (RAs)₄ (R = CF₃^[3], C₆F₅^[5], C₆H₁₁, sek.-C₄H₉, tert.-C₄H₉^[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 tetraterter Organoar-senverbindungen führt bevorzugt zu Fragment-Ionen mit einem Cyclotriarsan-Gerüst^[7]. Ausgehend von tritertiären Organoar-senverbindungen sollte daher die *präparative* Darstellung entsprechender Cyclotriarsan-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-CH₃ (21%), 239 CH₂As₃ (19%), 225 As₃ (68%), 163 CHAs₂ (7%), 150 As₂ (10%), 144 M-As₂ (67%), 129 C(CH₂)₃As (38%), 116 C₃H₅As (7%), 101 C₂H₂As (10%), 89 CH₂As (22%), 75 As (6%), 69 CH₃C(CH₂)₃ (34%). Die wichtigsten Zerfallsschritte sind durch metastabile Übergänge m* ausgewiesen:



Das Cyclotriarsan (2) ist sublimierbar und gut löslich in THF, Diäthyläther, CHCl₃, CH₂Cl₂, mäßig löslich in CCl₄, CH₃OH und Petroläther, unlöslich in Benzol. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃; TMS int.) findet man zwei Singulets bei δ = 1.38 (CH₂) und 1.50 ppm (CH₃) im Intensitätsverhältnis 2:1.04. Die stärkste Bande des Raman-Spektrums bei 300 sst cm⁻¹ ist zweifelsfrei der (As-As)-Valenzschwingung (A₁) des Arsen-Dreirings zuzuordnen; die für (2) unter Annah-

me von C_{3v}- oder C₃-Molekülsymmetrie weiterhin zu erwartende Schwingung ν(As-As)(E) wird versuchsweise der mittelstarken, im Festkörper-Spektrum aufgespaltenen Raman-Bande bei 252, 246 Sch cm⁻¹ zugeschrieben. Im IR-Spektrum werden die charakteristischen ν(As-C)^[7, 9] (A₁ + 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 Zersetzungsprodukten 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]

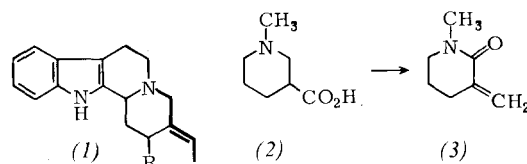
CAS-Registry-Nummern:

(1): 52196-02-8 / (2): 52196-03-9.

- [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. Fergusson, 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 26 A, 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.



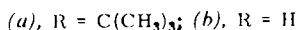
Wir versuchten, die Umlagerung von Piperidincarbonsäuren (2) zu ungesättigten Lactamen (3)^[3, 4] auf substituierte Indolochinolizidine zu übertragen, um Verbindungen vom Typ (1) zu synthetisieren. Eine Publikation Rapoport^[5] über den Mechanismus der Reaktion (2) → (3) und über erfolgreiche

[*] 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].

[*] 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.



Im Zuge der Umlagerung scheinen also die Vorstufen in allen Fällen zur thermodynamisch stabilen *trans*-Konfiguration zu isomerisieren. Die ungesättigten Lactame (10), $R' = H$ und (10), $R' = CH_3$ sind unter den Bedingungen der Reaktion konstitutionell und konfigurativ stabil.

(4) : 52225-68-0 (5) : 52225-69-1 (6a) : 52225-45-3
(6b) : 52225-46-4 (7a) : 52248-68-7 (7b) : 52248-69-8

647