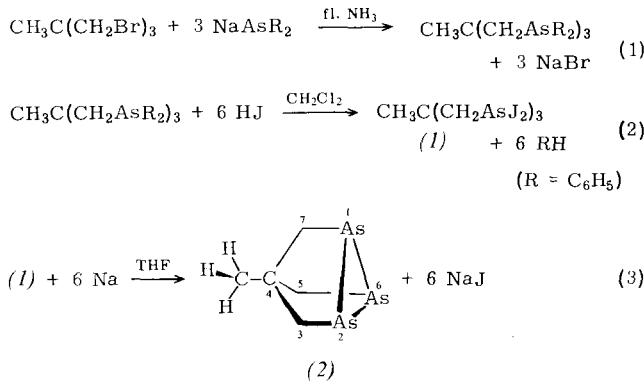


Synthese eines all-*cis*-Organocyclotriarsan-Derivats^[**]

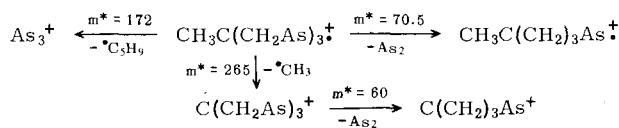
Von Jochen Ellermann und Horst Schößner^[*]

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 tritertiären Organoarsenverbindungen 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 $M - CH_3$ (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 aufgespalteten 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 Zersetzungspprodukten 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]

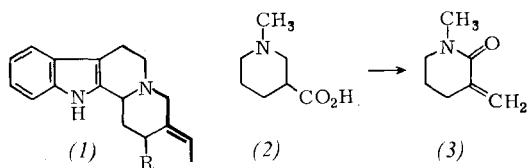
CAS-Registry-Nummern:
(1): 52196-02-8 / (2): 52196-03-5

- [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 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 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.