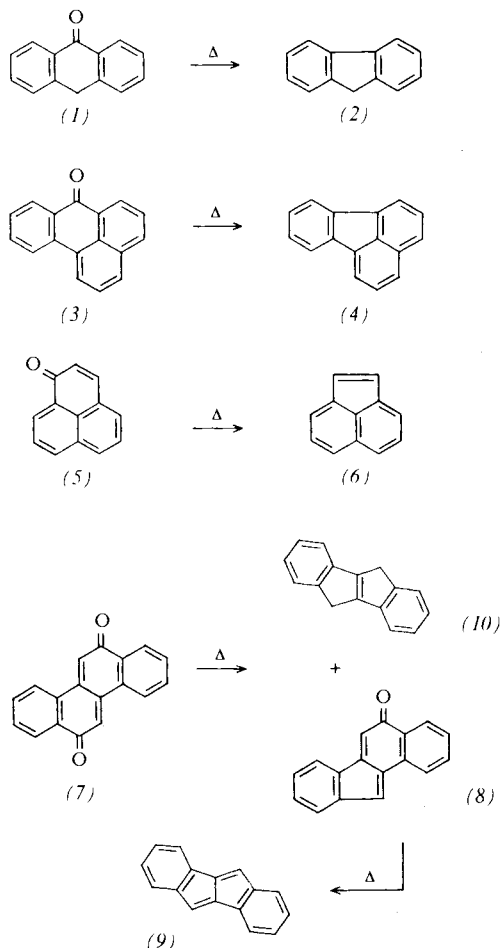


(3) und (5) ergaben (2), (4) und (6) mit Ausbeuten von 29 %, 42 % bzw. 41 %. Das Hauptprodukt der Pyrolyse von (7) erwies sich durch Vergleich von UV-, IR- und Massenspektrum sowie des Gaschromatogramms mit den Daten der authentischen Substanz^[4] als Indeno[2,1-a]inden (9). Daneben konnte 5,10-Dihydro-indeno[2,1-a]inden (10) in geringen Mengen nachgewiesen werden. Außerdem wurde ein kleiner Anteil des primären Pyrolyseproduktes 5H-Benzo[a]fluoren-5-on (8) isoliert. Die Verbindung gab bei der Curiepunktpyrolyse ebenfalls (9).



Für das bisher nur schwierig zu erhaltende Indeno[2,1-a]inden (Dibenzopentalen) (9) ist damit ein einfacher Syntheseweg gefunden worden, der auch einen neuen Weg zu anderen vom Pentalen abgeleiteten Molekülen oder zum Grundkörper^[5] weist.

Arbeitsvorschrift

100 mg Chrysen-6,12-dion (7)^[6] wurden bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr durch ein auf 960°C erhitztes, mit Quarzwolle gefülltes Quarzrohr (Durchmesser 12 mm, Länge 70 mm) destilliert. Das Produkt wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert^[3]. Aus dem Pyrolysat (33 mg) erhielt man durch Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe 3, basisch) mit Petrolether/Benzol 12 mg (15 %) reines (9).

Eingegangen am 27. Oktober 1976 [Z 593]

[1] Kurzzeitpyrolyse und Spektroskopie instabiler Verbindungen, 4. Mitteilung. Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie in Willingen, 23. April 1976, auf der 7th International Mass Spectrometry Conference in Florenz, 31. August 1976, und auf dem 3rd International Symposium on Analytical Pyrolysis in Amster-

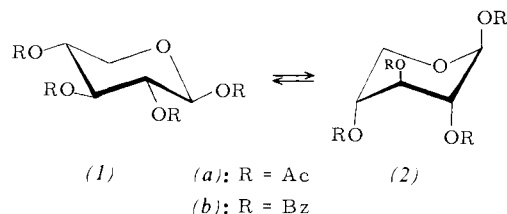
dam, 9. September 1976. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: [2a].

- [2] a) G. Schaden, Chem. Ber. 106, 2084 (1973); b) W. Simon u. H. Giacobbo, Chem.-Ing.-Tech. 37, 709 (1965); c) G. Schaden, Adv. Mass Spectrom. 6, 93 (1974).
- [3] J. F. King, P. deMayo, C. L. McIntosh, K. Piers u. D. J. H. Smith, Can. J. Chem. 48, 3704 (1970).
- [4] C. C. Chuen u. S. W. Fenton, J. Org. Chem. 23, 1538 (1958).
- [5] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 337 (1973).
- [6] M. Zander u. W. H. Franke, Chem. Ber. 101, 2404 (1968), und dort zitierte Literatur.

Tetra-axiale Konformation der 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose^[**]

Von Peter Luger, Gabriele Kothe und Hans Paulsen^[*]

Bei unseren Untersuchungen^[1] über die Konformation von β -D-Xylopyranosyl-halogeniden in Lösung und im Kristall hatten wir beobachtet, daß eine 1,3-diaxiale Anordnung zweier O-Benzoylgruppen energetisch günstig ist. Die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier O-Acylgruppen dürfte geringer sein^[2] als bisher angenommen^[3]. Nach Abschätzungen^[4] an Modellsubstanzen der 1,5-Anhydropentit-Reihe sollte die Wechselwirkung zweier O-Benzoylgruppen noch um 0.2 bis 0.6 kcal/mol kleiner als die zweier O-Acetylgruppen sein, wobei die Ursache für diesen Unterschied ungeklärt ist.



Wir haben jetzt die Kristallstruktur der 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose untersucht, in der sich die $^4\text{C}_1$ -Form (1b) mit vier äquatorialen und die $^1\text{C}_4$ -Form (2b) mit vier axialen O-Benzoylgruppen gegenüberstehen. In Aceton liegen im Konformationsgleichgewicht beim Tetraacetat 28 % $^1\text{C}_4$ -Form (2a), beim Tetrabenzoat dagegen 50 % $^1\text{C}_4$ -Form (2b) vor^[5].

Das Tetrabenzoat (1b) \rightleftharpoons (2b) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Es werden zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden, so daß 84 Schweratomlagen zu bestimmen sind. Die Lösung des Phasenproblems gelingt mit dem Programm MULTAN. Eine Verfeinerung ist bis zum R-Wert von 0.044 möglich. Es ergibt sich, daß beide unabhängige Moleküle in der ungewöhnlichen tetra-axialen Konformation (2b) vorliegen. Abbildung 1 zeigt die Struktur eines der beiden Moleküle.

Die Bindungslängen und -winkel am Pyranosering sind in beiden Molekülen sehr ähnlich. Unterschiede treten in der Stellung der Benzoylgruppen zum Ring auf. So sind die Benzoylgruppen an C2, C3 und C4 im einen Molekül zu positiven,

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Luger, Dipl.-Chem. G. Kothe
Institut für Kristallographie, Fachbereich 21 (Chemie) der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. H. Paulsen
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Konformationsanalyse, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: P. Luger u. H. Paulsen, Carbohydr. Res., im Druck.

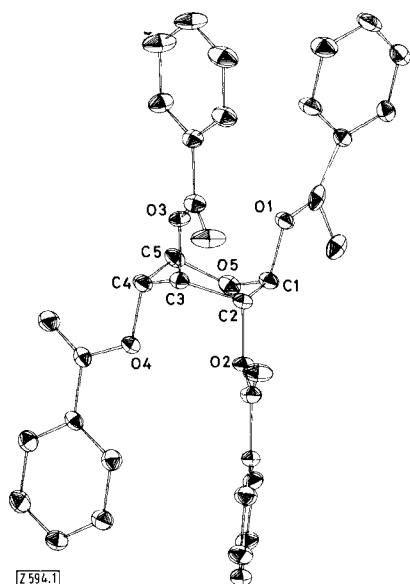


Abb. 1. Tetra-axiale Struktur der 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose. Dargestellt ist eines der beiden unabhängigen Moleküle.

im anderen dagegen zu negativen Torsionswinkeln aus der Normallage verdreht. In der Normallage stehen die Acylcarboxylgruppen und die Ringwasserstoffatome syn-parallel^[1].

Die Abstände zwischen O1 und O3 sowie zwischen O2 und O4 betragen 2.888 bzw. 2.853 Å, was etwa dem zweifachen van-der-Waals-Radius des Sauerstoffs entspricht. Die Benzolringe der Benzoylgruppen stehen nicht parallel, sondern sind in verschiedenen Winkeln zueinander geneigt. Von diesen Gruppierungen sollten daher kaum konformationsbestimmende Attraktionskräfte ausgehen.

Eingegangen am 27. Oktober 1976 [Z 594]

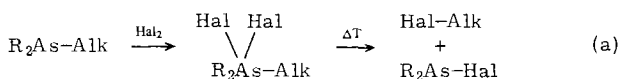
- [1] P. Luger, P. L. Durette u. H. Paulsen, Chem. Ber. 107, 2615 (1974); G. Kothe, P. Luger u. H. Paulsen, Carbohydr. Res. 37, 283 (1974); P. Luger, G. Kothe u. H. Paulsen, Chem. Ber. 109, 1850 (1976).
 [2] H. Paulsen u. M. Friedmann, Chem. Ber. 105, 718 (1972).
 [3] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York 1965, S. 52.
 [4] H. Paulsen u. F. Heiker, unveröffentlicht.
 [5] P. L. Durette u. D. Horton, J. Org. Chem. 36, 2658 (1971).

Lithiomethyl(diphenyl)arsanoxid, ein neues Reagens^[**]

Von Thomas Kauffmann, Heinz Fischer und Annegret Woltermann^[*]

Arsane mit mindestens einem Alkylrest werden durch Halogene (Cl_2 , Br_2 , I_2) bei mäßigen Temperaturen gemäß Gleichung (a) gespalten (Halodemetallierung); Phenylreste bleiben unter diesen Bedingungen in der Regel am Arsen haften^[1].

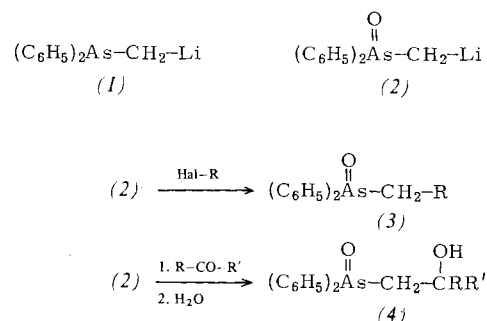
Da somit die Gruppe $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}-$ ein Äquivalent für $\text{Hal}-$ ist, wäre die von einer Halodemetallierung gefolgte Umsetzung



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dr. H. Fischer, A. Woltermann
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 3. Mitteilung. – Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer u. A. Woltermann, Chem. Ber., im Druck.

elektrophiler organischer Verbindungen mit Lithiomethyl(diphenyl)arsan (1) eine Methode zur nucleophilen Einführung halogenierter C-Atome in organische Verbindungen. Statt (1) wäre auch Lithiomethyl(diphenyl)arsanoxid (2) brauchbar, da sich Arsanoxide leicht zu Arsanen reduzieren lassen^[1,2].



Während die Darstellung von (1) nicht gelang, entsteht die unseres Wissens ebenfalls noch nicht beschriebene Lithiumverbindung (2) nahezu quantitativ, wenn man 1.1 Moläquivalente Lithiumdiisopropylamid 30 min bei -40°C auf Methyl(diphenyl)arsanoxid^[3] in THF einwirken läßt. (2) reagiert mit organischen Halogeniden oder Carbonylverbindungen unter CC-Verknüpfung zu den in Tabelle 1 aufgeführten Produkten.

Tabelle 1. Umsetzung von (2) mit elektrophilen Verbindungen (Molverhältnis 1:1) in THF.

eingesetzt	erhalten	Ausb. [%]	Fp [°C]
<i>n</i> -Butylbromid [a]	(3a), R = $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	72	84
Allylbromid [a]	(3b), R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	70	140–141
Benzylbromid [b]	(3c), R = $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	61	139
<i>n</i> -Butyraldehyd [a]	(4a), R = H R' = $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	60	141–142
Benzaldehyd [a]	(4b), R = H R' = $-\text{C}_6\text{H}_5$	82	159–160
Cyclohexanon [b]	(4c), R + R' = $-(\text{CH}_2)_5-$	53	204–206
Benzophenon [a]	(4d), R = R' = $-\text{C}_6\text{H}_5$	81	200–202

[a] Reaktionstemperatur -40 bis $+65^\circ\text{C}$; Reaktionszeit 1.25 h.

[b] Reaktionstemperatur -40 bis $+20^\circ\text{C}$; Reaktionszeit 1 h.

Am Beispiel der Produkte (3a) und (4d) konnten wir zeigen, daß die Reduktion mit LiAlH_4 zum Arsan [(5a): Öl, $n_D^{20} = 1.588$; (5b): Fp = 94 bis 96°C] und dessen Bromolyse präparativ brauchbare Ausbeuten an organischen Brom-

