

Abb. 1. A) Konformation und B) absolute Konfiguration von (+)-Aspicilin 1 (Fischer-Projektion).

lungen (H,H -COSY)^[7], wobei jeweils die Kopplung zwischen dem austauschbaren OH-Proton und dem vicinalen CH-Proton die Unterscheidung der Acetonide ermöglicht. Das Auftreten dieser Kopplung hängt vom Wassergehalt und von der Temperatur der Probe ab. Durch NOESY-Spektren (mit kürzerer Mischzeit als bei der Aufnahme des Spektrums in Abb. 2A) oder durch Differenzspektroskopie

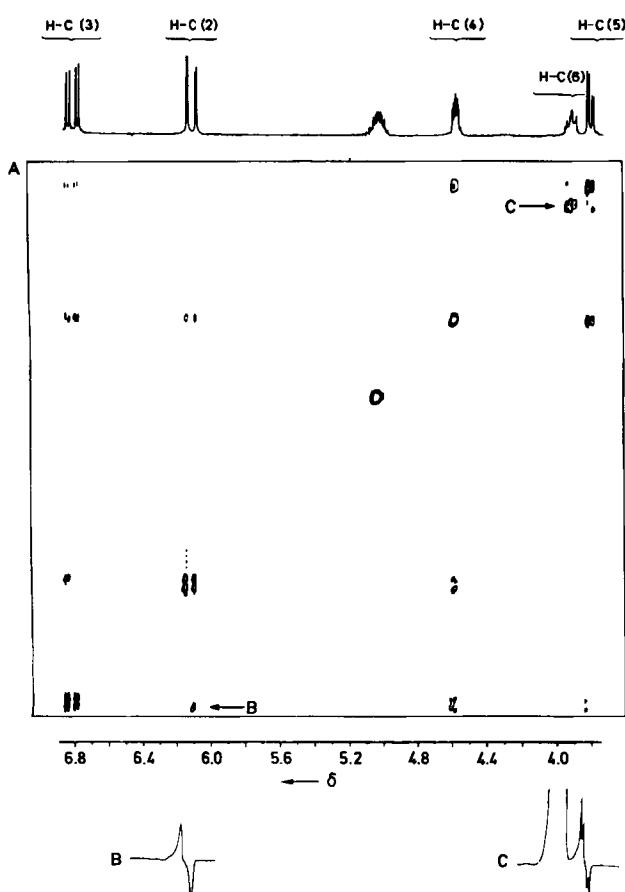


Abb. 2. A) Phasensensitives NOESY-Spektrum [6] von 3 (in $CDCl_3$, bei Raumtemperatur und 300 MHz nach der TPPI-Methode aufgenommen; die Mischzeit betrug $1.2 \text{ s} \approx 1.1 T_1$). Die Signale auf den Diagonalen von links unten nach rechts oben haben positive, alle Kreuzsignale haben negative Intensität. Die Kreuzsignale von H-C(4) und H-C(5) zeigen einen starken NOE an, während zwischen H-C(5) und H-C(6) nur schwache Artefakte auftreten. B) Querschnitt durch das Kreuzsignal von H-C(3) und H-C(2) entlang des mit B markierten Pfeils in Abb. 2A: Die Antiphasen-Struktur kommt durch skalare Kopplung zustande; es ist kein NOE zu erkennen. C) Querschnitt durch das mit C markierte Kreuzsignal in Abb. 2A: Antiphasen-Magnetisierung aufgrund skalarer Kopplung.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 2, 3, 4 und ent-4.

- 2:** $F_p = 114-115^\circ\text{C}$ (Ether/n-Pentan); UV (n-Hexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 200 \text{ nm}$ (13600); IR (KBr): $\nu = 3470$ (s, OH), 1710 (s, Estercarbonyl), 1650 (w, C=C), 990 (C=C, trans) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.23-1.59$ (m, H-C(7) bis H-C(16), CH_3 -C(17), CH_3 _{gem}), 3.61-3.77 (m, H-C(5)), 4.02-4.07 (m, H-C(6)), 4.56-4.61 (m, H-C(4)), 5.07-5.13 (m, H-C(17)), 5.98 (dd, H-C(2)), 6.85 (dd, H-C(3)); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 0.817$ in $CHCl_3$) +57 (589), +60 (578), +68 (546), +116 (436), +184 (365 nm)
- 3:** $F_p = 30^\circ\text{C}$ (n-Pentan); UV (n-Hexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 209 \text{ nm}$ (12460); IR (KBr): $\nu = 3410$ (s, OH), 1710 (s, Estercarbonyl), 1650 (w, C=C), 985 (C=C, trans) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.21-1.62$ (m, H-C(7) bis H-C(16), CH_3 -C(17), CH_3 _{gem}), 3.80 (dd, H-C(5)), 3.91 (m, H-C(6)), 4.57 (m, H-C(4)), 5.03 (m, H-C(17)), 6.11 (dd, H-C(2)), 6.79 (dd, H-C(3)); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.436$ in $CHCl_3$) +45 (589), +48 (578), +55 (546), +95 (436), +152 (365 nm)
- 4:** $F_p = 55-56^\circ\text{C}$ (Ether/n-Pentan); $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.18$ (d, CH_3), 1.28-1.59 (m, H-C(2) bis H-C(11)), 1.69 (s, OH), 3.69 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, H-C(1)), 3.73-3.85 (m, H-C(12)); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 0.911$ in CH_3OH) +5.8 (589), +6.2 (578), +7.1 (546), +11.9 (436), +17.6 (365 nm) (durch Abbau); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.068$ in CH_3OH) +6.3 (589), +6.7 (578), +7.7 (546), +12.6 (436), +19.1 (365 nm) (durch Aufbau)
- ent-4** (durch Aufbau): $F_p = 55-56^\circ\text{C}$ (Ether/n-Pentan); $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): wie bei 4; $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 0.939$ in CH_3OH) -6.2 (589), -6.4 (578), -7.6 (546), -12.3 (436), -17.7 (365 nm)

wurden die NOE-Aufbaugeschwindigkeiten bei 3 oder 2 gemessen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse – großer NOE mit hoher Aufbaugeschwindigkeit für H-C(4)/H-C(5), kleiner NOE mit geringerer Aufbaugeschwindigkeit für H-C(5)/H-C(6) – zeigen, daß der Dioxolanring mit dem 18gliedrigen Lactonring in 2 cis- und in 3 trans-verknüpft ist.

Die absolute Konfiguration wurde sowohl durch Synthese von 4 als auch von ent-4 festgelegt (siehe Schema 1 und Tabelle 1)^[8].

Eingegangen am 4. Juli 1985 [Z 1374]

- [1] V. Wirth: *Flechtenflora*, Ulmer, Stuttgart 1980.
[2] O. Hesse, *J. Prakt. Chem.* 62 (1900) 430.
[3] S. Huncke, K. Schreiber, W. Steglich, *Tetrahedron* 29 (1973) 3687.
[4] G. Voss, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2294.
[5] 1: $a = 5.512(2)$, $b = 8.920(2)$, $c = 19.719(8) \text{ \AA}$, $\beta = 96.07(3)^\circ$, $V = 964(1) \text{ \AA}^3$; monoklin, $P2_1$, $Z = 2$; $\rho_{\text{hr}} = 1.13 \text{ g/cm}^3$, 23°C , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Quadrant ($\sin \theta/2\lambda$)_{max} = 0.53 \AA^{-1} , 1437 unabhängige Reflexe, mit $I > \sigma$, $R(F) = 0.075$, $R_w = 0.098$, SDP-Programm-System. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51441, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546; D. J. States, R. A. Haberkorn, D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 286.
[7] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542.
[8] 1, 2, 3, 4 und ent-4 wiesen korrekte Elementaranalysen auf.
[9] B. Seurig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1175.
[10] L. R. Hillis, R. C. Ronald, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3348.

As₁₂tBu₈ – ein Tricyclo[6.4.0.0^{2,6}]dodecaarsan**

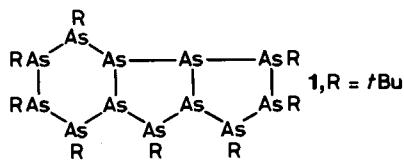
Von Marianne Baudler* und Stefan Wietfeldt-Haltenhoff
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Arsane sind im Unterschied zu entsprechenden Phosphanen^[1] noch kaum bekannt. In den letzten Jahren konnten als erste Verbindungen das Nortricyclen-

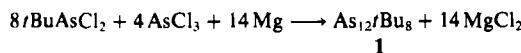
[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. S. Wietfeldt-Haltenhoff
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Arsens, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: [4].

Analogon $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ ^[2] sowie die Pentalan- und Bicyclobutan-analogen *tert*-Butylarsane As_8/Bu_6 ^[3] bzw. As_4/Bu_2 ^[4] synthetisiert werden^[5]. Nach jüngsten Befunden^[6] kann Arsen ähnlich wie Phosphor polycyclische Molekülgerüste bilden. Uns gelang jetzt die Synthese von Octa-*tert*-butyl-dodecaarsan **1**, der ersten Verbindung mit zwölf Arsenatomen im Molekül.



1 entsteht bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)arsan und Arsen(III)-chlorid mit Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran (THF).



Daneben bilden sich vor allem As_9/Bu_7 ^[6], As_8/Bu_6 ^[3], As_6/Bu_4 ^[6], $\text{As}_{16}/\text{Bu}_{10}$ ^[6], $(\text{As}/\text{Bu})_4$ ^[7], $(\text{As}/\text{Bu})_5$ ^[8] und kleine Anteile weiterer *tert*-Butylarsane mit bis zu 20 Arsenatomen im Molekül^[6]. Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen (Molverhältnis und Konzentration der Edukte, Umsetzungsgeschwindigkeit, Nachrührzeit) abhängig. Bei geeigneter Reaktionsführung (unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle optimiert) kann **1** als Hauptprodukt erhalten und analysenrein isoliert werden.

Das Dodecaarsan **1** ist ein hellgelber, kristalliner Feststoff (Zersetzung ab 237°C unter Braunfärbung), der bei Raumtemperatur unter Luft- und Lichtausschluß beständig ist. Er löst sich sehr gut in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und THF, mäßig in Arenen, schlecht dagegen in Methanol; die Lösungen sind im Gegensatz zur Festsubstanz thermisch zersetzblich sowie extrem oxidations- und lichtempfindlich. Die Zusammensetzung von **1** ist durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung (MS) gesichert. Das IR-Spektrum weist im Unterschied zu dem anderer *tert*-Butylarsane eine intensive Bande bei 348 cm^{-1} auf.

Der Strukturvorschlag für **1** basiert auf NMR- und massenspektroskopischen Befunden, da Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse bisher nicht erhalten werden konnten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[9a] treten acht, teilweise überlagerte Signale bei $\delta = 1.54, 1.59, 1.60, 1.61, 1.63, 1.65, 1.69$ und 1.75 (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 24°C) auf, deren Intensitätsverhältnis auf zwei Konfigurationsisomere^[10] mit C_1 -Symmetrie im Verhältnis $5:1$ schließen läßt. Die chemischen Verschiebungen liegen in dem für *tert*-butylsubstituierte Arsen-Fünf- und -Sechsringe charakteristischen Bereich^[3,6], während Drei- und Vierringe^[6,7,12] – und damit auch Siebenringe – als Strukturelemente ausscheiden. Dies wird durch das $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum^[9b] bestätigt, das zwei wenig strukturierte Signalberge bei $\delta = 32.3$ und 33.5 (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 24°C) für die primären bzw. tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen zeigt. Von den möglichen Isomeren, deren Gerüste nur aus Arsen-Fünf- und/oder -Sechsringen bestehen, kommt für **1** unter Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkungen der Substituenten und der beobachteten C_1 -Symmetrie nur ein Tricyclus aus einem Pentalan-analogen As₈-Gerüst mit anelliertem Sechsring in Betracht. Dies wird durch das Massenspektrum (10 eV, 180°C) erhärtet, in dem als Bruchstücke neben dem $(M-\text{Bu})^+$ -Ion vor allem Fünfring/Sechsring- und Fünfring/Fünfring-Fragmente mit vergleichbarer hoher Intensität auftreten. **1** ist somit ein $3,4,5,7,9,10,11,12$ -Octa-*tert*-butyltricyclo[6.4.0.0^{2,6}]dodecaarsan.

Die Konfiguration und Konformation des Pentalan-analogen Teilgerüstes sollten analog wie in As_8/Bu_6 ^[3], die Substituenten im *exo*-verknüpften Sechsring bei beiden Isomeren vorwiegend *trans*-ständig angeordnet sein.

Aufgrund ihres „offenen“ tricyclischen As_{12} -Gerüstes zerlegt sich Verbindung **1** beim Erwärmen in Lösung unter Bildung von mono- und bicyclischen sowie höherenelinierten polycyclischen *tert*-Butylarsanen.

Die elementhomologe Phosphorverbindung $\text{P}_{12}/\text{Bu}_8$ existiert nach massenspektroskopischen Untersuchungen ebenfalls; wegen ihrer schwierigen Isolierung ist aber die Struktur noch nicht geklärt^[13].

Arbeitsvorschrift

Zu 5.36 g (0.22 mol) Magnesiumspänen, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzelt sind, in 120 mL siedendem THF wird unter starkem Rühren innerhalb von 90 min eine Lösung von 22.36 g (0.11 mol) $t\text{BuAsCl}_2$ und 13.32 g (0.073 mol) AsCl_3 in 95 mL THF getropft. Das schwarze Gemisch wird noch 35 min in der Siedehitze gerührt und dann das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Man verfügt den braunen Rückstand 3 h mit 450 mL *n*-Pentan, saugt vom Unlöslichen ab, wäscht zweimal mit je 20 mL Pentan nach und zieht von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut ab. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird in 15 mL Pentan gelöst und an Al_2O_3 mit Pentan bei -50°C unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle chromatographiert (Säulenlänge: 9 cm , innerer Durchmesser: 4.5 cm ; Al_2O_3 neutral nach Brockmann, Korngröße $0.063-0.200\text{ mm}$, im Vakuum ausgeheizt und mit Argon begast; Lösungsmittelmenge: 4000 mL ; Dauer: 5.5 h). Nach Vereinigung der Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **1** wird durch Kristallisation bei -25°C oder durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie [11] (Nucleosil-5-C8-Säule, Methanol/*n*-Pentan ($91.5:8.5$), Auffangkolben: -78°C) gereinigt; Ausbeute 1.3 g reines **1** (7% , bezogen auf $t\text{BuAsCl}_2$; nicht optimiert).

Eingegangen am 11. Juli,
ergänzte Fassung am 13. August 1985 [Z 1382]

- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* **24** (1984) 352.
- [2] H. G. von Schnerring, D. Fenske, W. Höhne, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **91** (1979) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 679.
- [3] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* **93** (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 406.
- [4] M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* **96** (1984) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 379.
- [5] In diesem Zusammenhang ist auch das Polyarsenid-Ion As_3^- zu erwähnen: C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6036.
- [6] M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, P. Bachmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] A. Tzschach, V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.* **313** (1971) 259.
- [8] M. Baudler, P. Bachmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 129.
- [9] a) Meßfrequenz 300.13 MHz ; b) Meßfrequenz 75.47 MHz .
- [10] Der HPLC-Peak von **1** [11] zeigt eine weitgehend ungestörte Gauß-Funktion, so daß das Auftreten von Konstitutionsisomeren auszuschließen ist.
- [11] M. Baudler, M. Pieroth, unveröffentlicht.
- [12] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* **93** (1981) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 123.
- [13] M. Baudler, M. Michels, unveröffentlicht.

Nickel(0)-katalysierte Synthese von Sorbinsäureanilid aus 1,3-Pentadien und Phenylisocyanat

Von Heinz Hoberg* und Elisa Hernandez

Vor kurzem berichteten wir, wie aus Ethen und Isocyanaten an Nickel(0)-Komplexen in einer stöchiometrischen Reaktionsfolge Acrylsäureamide zugänglich sind^[11]. Entsprechende 1:1-CC-Kupplungsreaktionen von 1,3-Dienen

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. E. Hernandez
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1