

das Nitril **2d** und anschließende Hydrolyse liefert **2e** (1 h Kochen von **2d** mit KOH/MeOH) (Tabelle 1). Die relative Stellung der Säure- und der Nitritgruppe folgt aus analogen Reaktionen in der Bicyclo[4.1.0]heptan-Reihe^[11] sowie aus der Tatsache, daß Tetrahydro-**2e** (aus 1,5-Cyclooctadien gewonnen) ein Bromlacton bildet. Das aus **2e** leicht zugängliche Diazoketon **3** liegt zweifellos in der gezeichneten gestreckten Konformation vor^[2,3]. Die Einebnung des Achtrings im Übergangszustand einer Carbenoid-Addition sowie eventuell eine intermediäre Komplexbildung mit dem verwendeten Übergangsmetall könnten die Cyclopropanierung der fernen Doppelbindung (zu **5**) oder einer nahen Doppelbindung (zu **6**) ermöglichen. Tatsächlich wird jedoch bei der Rh^{II}-katalysierten Zersetzung von **3** (Kochen in CH₂Cl₂ in Gegenwart von [Rh₂(OAc)₄]) 11-Oxotetracyclo[5.4.0.0^{2,9}.0^{8,10}]undeca-3,5-dien-10-carbonitril **4** gebildet.

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und spektrale Daten der neuen Verbindungen [a].

Verbindung	Ausbeute [%] (Fp [°C])	Spektrale Daten
2a	32 (47)	6.05 (br. s, 4H), 5.90 (br. s, 2H), 3.76 (s, 6H), 2.39 (s, 2H) [b]
2b	86 (115–118)	10.7 (br. s, 1H), 6.2–5.8 (m, 6H), 3.77 (s, 3H), 2.72 (s, 2H) [b]
		3400–2400, 1740, 1690 [c]
2c	97 (177–180)	3420, 3180, 1705, 1680, 1575 [c]
2d	88 (114–115)	6.25–5.65 (m, 6H), 3.81 (s, 3H), 2.72 (s, 2H) [b] 2260, 1730 [c]
2e	95 (206 (Zers.))	3200–2400, 2260, 1700 [c]
3	84 (133 (Zers.))	6.3–5.5 (m, 7H), 2.7 (s, 2H) [b] 3120 (w), 2260 (w), 2110, 1700 (w), 1600, 1380, 1350, 700 [c]
4	65 (151–152)	5.96–5.84 (m, 4H), 3.07–3.00 (m, 4H), 2.02 (t, J = 1.2 Hz, 1H) [b] 2240, 1750, 1270, 1080, 860, 710, 690 [c] 202.5 (C8), 131.0 (C3, C4), 128.5 (C2, C5), 114.6 (C12), 42.7 (C1, C6), 38.3 (C10, C11), 36.9 (C7), 17.5 (C9) [d]

[a] Korrekte C,H,N-Analysen aller neuen Verbindungen. [b] ¹H-NMR (CDCl₃, internes TMS, δ-Werte). [c] IR (ν [cm⁻¹]). [d] ¹³C-NMR (CDCl₃, internes TMS, δ-Werte). Numerierung siehe Abbildung 1.

Während die NMR-Spektren nur **6** und andere unsymmetrische Produkte ausschließen, spricht die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[4] gegen **5**, **6** und andere denk-

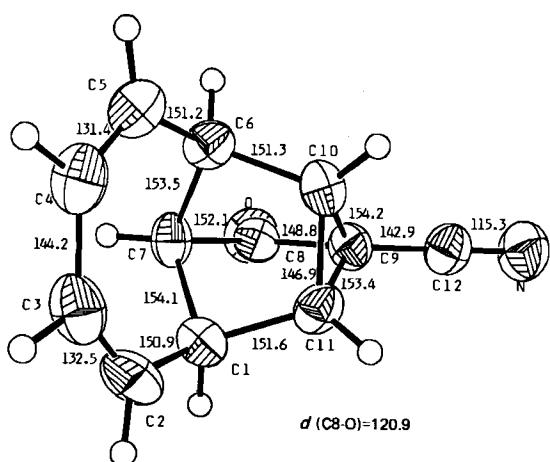


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Abstände in pm (Standardabweichungen 0.3–0.5 pm).

bare Umlagerungsprodukte. Die Wolff-Umlagerung von **3** (Ag₂O/CH₃OH) liefert neben 3% **4** 34% des kettenverlängerten Esters (R—CO—CHN₂ (3) → R—CH₂—CO₂CH₃). Die Vakuumpyrolyse von **3** (350°C/0.3 mbar) ohne Metallverbindung führte überwiegend zu Verharzung, **4** war in Spuren nachweisbar. **4** selbst ist bis 500°C/0.1 mbar stabil.

Das **4** zugrundeliegende Kohlenstoffgerüst findet man im tetracyclischen Sesquiterpen Longicyclen, dessen Totalsynthese eine „normale“ Carbenaddition an eine Doppelbindung enthält^[5]. Die in diesem Beitrag beschriebene 1,6-Addition an ein Trien ist unseres Wissens neuartig und wird offenbar durch die starke sterische Kompression in den Übergangszuständen, die zu den erwarteten Produkten führen würden, erzwungen.

Eingegangen am 2. September,
veränderte Fassung am 29. Oktober 1986 [Z 1917]

[1] H. Musso, U. Biethan, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2282; D. S. Wulffman, B. McGiboney, B. W. Peace, *Synthesis* 1972, 49.

[2] C. J. Cheer, W. Rosen, J. J. Uebel, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4045.

[3] S. W. Staley, T. J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1239.

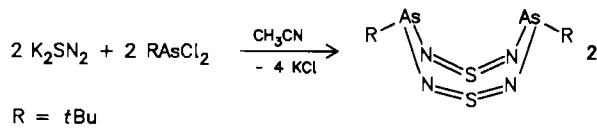
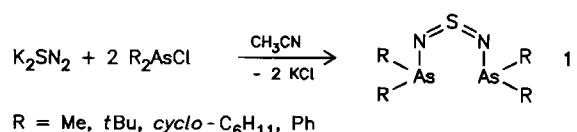
[4] **4** kristallisiert monoklin (P2₁/c), *a* = 860.3(2), *b* = 633.2(1), *c* = 1684.1(4) pm, β = 90.47(2)°, V = 917.3 · 10⁶ pm³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.33 g cm⁻³. Die Struktur wurde mit direkten Methoden bestimmt: *R* = 0.067, R_w = $(\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2}$ = 0.059 ($1/w = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$) für 1229 unabhängige Reflexe ($F_0 > 2.5\sigma(F_0)$); Syntex-P2₁-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52168, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] S. C. Welch, R. L. Walters, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2665.

As₄S₅N₁₀ – ein Diaminosulfan-Derivat mit zwei Arsinoschwefeldiimid-Bicyclen**

Von Max Herberhold*, Karlheinz Guldner, Alfred Gieren, Catalina Ruiz-Pérez und Thomas Hübner

Zur Darstellung der Arsen-substituierten Schwefeldiimide **1** und **2** hat sich die Umsetzung des Salzes K₂SN₂ mit Organoarsenchloriden bewährt^[1,2]. Nach der Röntgen-Strukturanalyse von **1** (R = Ph) ist das Schwefeldiimid-Gerüst in den Bis(diorganoarsino)schwefeldiimiden **1** Z/Z-



[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. K. Guldner
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

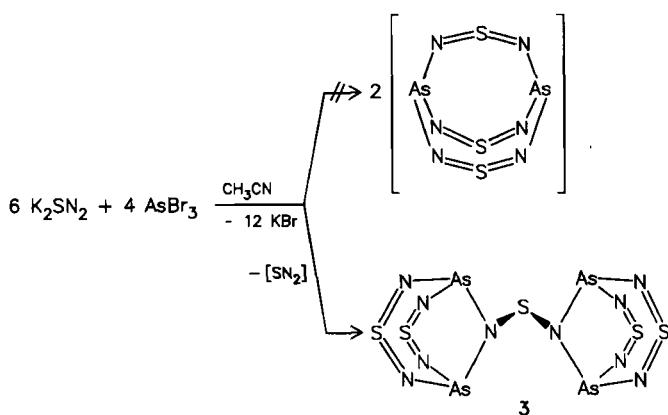
Prof. Dr. A. Gieren [*], Dipl.-Phys. C. Ruiz-Pérez, Dr. T. Hübner
Max-Planck-Institut für Biochemie
D-8033 Martinsried

[*] Neue Adresse:
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

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

konfiguriert^[2]; der achtgliedrige Ring in **2** ($R=t\text{Bu}$) hat die Form einer Wanne (Diederkonformation)^[2]. Verbindungen des Typs **1** wurden erstmals 1984 beschrieben^[1]; Achtringe des Typs **2** mit $R=\text{Me}^{[3]}$, $\text{Ph}^{[4]}$ und $\text{Mes}^{[4]}$ waren bereits bekannt.

Überraschenderweise führt die entsprechende Reaktion von K_2SN_2 mit Arsenhalogeniden AsX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nicht zum erwarteten Käfig $\text{As}(\text{NSN})_3\text{As}$, obwohl die analoge Siliciumverbindung $\text{MeSi}(\text{NSN})_3\text{SiMe}^{[5]}$ bekannt ist. Stattdessen wird in einer Redoxreaktion bevorzugt **3** gebildet. Ausgehend von AsBr_3 entsteht **3** in etwa 40% Ausbeute in Form roter, mäßig luftbeständiger Kristalle, die sich in Kohlenwasserstoffen und Diethylether schlecht, in Acetonitril mäßig und in Dichlormethan gut lösen. Im Massenspektrum sind die Peaks für das Molekülion $\text{As}_4\text{S}_5\text{N}_{10}^{+}$ (m/z 600) und für $\text{As}_2\text{SN}_3^{+}$ (m/z 224) sehr intensiv. Im IR-Spektrum gehören vermutlich die Doppelbande bei 1143/1119 (vs) zu den $\nu_{\text{as}}(\text{NSN})$ -Schwingungen und die Banden bei 1069/1039 (s) zu den $\nu_{\text{s}}(\text{NSN})$ -Schwingungen der Schwefeldiimid-Einheiten.



Die Struktur von **3** (Abb. 1) konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3**·0.5 CH_2Cl_2 ^[7] bestimmt werden. Es liegt ein Diaminosulfan-Derivat vor, in dem ein Schwefelatom zwei bicyclische $[\text{As}_2\text{S}_2\text{N}_5]$ -Einheiten verknüpft. So-wohl im Gesamt molekül als auch in den beiden Käfigen ist die maximal mögliche $mm2$ -Symmetrie nach 2 gebrochen. Diese Symmetrie gilt aber auch nicht streng. Die Struktur der $\text{As}(\text{NSN})_2\text{As}$ -Achtringe ist mit der in Verbindungen des

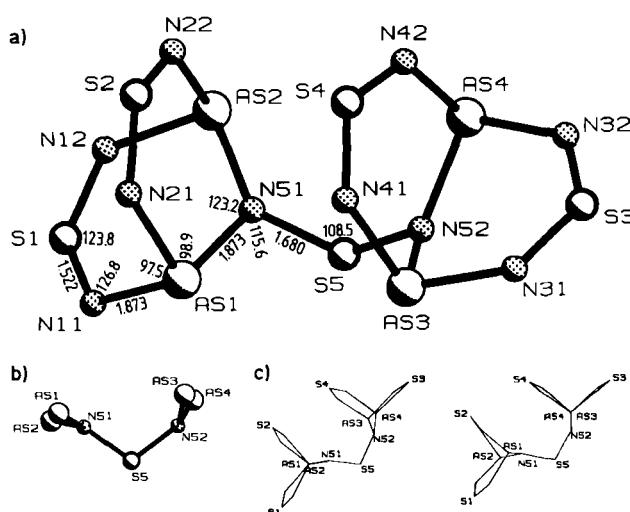


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. a) Bindungslängen [Å] und -winkel [°] gemittelt über $mm2$ -Symmetrie. b) Diaminosulfan-Teilstruktur projiziert auf N-S-N. c) Projektionen in Richtung As1-As2 bzw. As3-As4.

Typs **2**^[2,4] und in $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu-(t\text{Bu})\text{As}(\text{NSN})_2\text{As}(t\text{Bu})\}]^{[8]}$ vergleichbar. Die $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppen haben die charakteristische Geometrie der Schwefeldiimide^[9] ($\text{S}=\text{N}$ -Bindungen: 1.522 Å) und sind mit den direkt gebundenen As-Atomen annähernd koplanar. Der $\text{As}\cdots\text{As}$ -Abstand (3.295 Å) in **3** ist deutlich kleiner als in den Vergleichsverbindungen und noch kürzer als in **1** ($R=\text{Ph}$) (3.379 Å)^[2]. Korreliert mit dem kürzeren $\text{As}\cdots\text{As}$ -Abstand ist eine Verkleinerung der $\text{As}-\text{N}=\text{S}$ -, $\text{N}-\text{As}-\text{N}$ - und $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Winkel in den Achtringen. Die Diaminosulfan-Teilstruktur $\text{As}_2\text{N}-\text{S}-\text{NAs}_2$ hat die für diese Gruppierung typische Geometrie^[10,11] mit den freien Elektronenpaaren der N-Atome in der N-S-N-Ebene; die N-Atome befinden sich 0.16(2) Å (N51) bzw. 0.32(3) Å (N52) außerhalb der Ebene ihrer drei Bindungspartner („transoide Elektronenpaarordnung“^[10]), und die S-N-Bindungen (1.680 Å) sind etwas kürzer als eine S-N-Einfachbindung.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 0.58 g (4.2 mmol) K_2SN_2 ^[6] in 100 mL Acetonitril wird bei -40°C in 30 min mit einer Lösung von 0.88 g (2.8 mmol) AsBr_3 in 20 mL Ether versetzt. Nach dem Auftauen wird das orangebraune Gemisch 2 h gerührt, über Na_2SO_4 (wasserfrei) filtriert, auf die Hälfte eingeeignet und auf -30°C gekühlt. Dabei entsteht das Rohprodukt **3** als orangefarbenes Pulver (0.17 g, 40%), das aus CH_2Cl_2 oder Ether/ CH_2Cl_2 (5:1) umkristallisiert wird. Rote Kristalle (3·0.5 CH_2Cl_2), Zers. ab 138°C . IR (Nujol): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1143 (vs), 1119 (vs), 1069 (s), 1039 (s), 1027 (vs), 966 (w), 912 (w), 805 (w), 722 (w), 662 (s), 632 (m), 590 (s), 495 (vs), 470 (sh), 457 (s), 410 (s), 391 (w).

Eingegangen am 12. September,
veränderte Fassung am 21. Oktober 1986 [Z 1927]

- [1] M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1999.
- [2] A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold, K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513** (1984) 160.
- [3] O. J. Scherer, R. Wies, *Angew. Chem.* **83** (1971) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 812.
- [4] N. W. Alcock, E. M. Holt, J. Kuyper, J. J. Mayerle, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2235.
- [5] H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, G. Henkel, H.-J. Korte, *Chem. Ber.* **114** (1981) 201.
- [6] M. Herberhold, W. Ehrenreich, *Angew. Chem.* **94** (1982) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 633; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1346.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von 3·0.5 CH_2Cl_2 : Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a=16.523(4)$, $b=16.790(3)$, $c=11.458(3)$ Å, $\beta=97.03(2)^\circ$, $Z=8$, $\rho_{\text{ber.}}=2.528$ g cm⁻³, $\rho_{\text{rech.}}=2.525$ g cm⁻³. CAD4, Mo $\text{K}\alpha$, Graphitchromator, 2761 unabhängige Reflexe beobachtet ($1>2\sigma(I)$, $1.5^\circ\leq\theta\leq28^\circ$), Patterson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen. $R=0.038$ ($R_w=0.041$; $w=k/(\sigma^2(F_0)) + 0.0003 |F_0|^2$). CH_2Cl_2 in spezieller Lage auf 2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52091, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner, G. Süss-Fink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [9] A. Gieren, B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467** (1980) 68.
- [10] V. Lamm, M. Rabben, A. Gieren, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507** (1983) 100.
- [11] H. W. Roesky, W. Clegg, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Witt, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2117.

Totalsynthese des Pseudoguaianolids (+)-Confertin**

Von Gerhard Quinkert*, Hans-Günther Schmalz, Egon Walzer, Teresa Kowalczyk-Przewloka, Gerd Dürner und Jan W. Bats

Die Dreiringverbindungen **1a** (Herstellung: ^[1a]; absolute Konfiguration: ^[1b]) oder *ent*-**1a** (Herstellung: ^[1b,2]) fungiert

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. E. Walzer, Dr. T. Kowalczyk-Przewloka, Dr. G. Dürner, Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederruseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt 15/2), vom Bundesminister für Wirtschaft (Projekt AIF Nr. 5811), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert.