

Vielelektronenliganden, IX¹⁾

Synthese von drei Kronenarsanen

Thomas Kauffmann* und Johann Ennen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 6. Juli 1984

Unter Anwendung des Verdünnungsprinzips wurden die ersten Vertreter der Kronenarsane (12-Ring mit 3 As, **12**; 16-Ring mit 4 As, **14**; 24-Ring mit 6 As, **15**) synthetisiert (Ausbeute: 23, 18 und 12%). Diese Verbindungen sind luftstabile Öle, die jeweils Gemische von Stellungsisomeren darstellen, deren Auftrennung nicht einmal andeutungsweise gelang. Die für diese Synthese hergestellten Vorstufen sind auch für die Synthese von Makrocyclen brauchbar, die neben As andere Heteroatome enthalten.

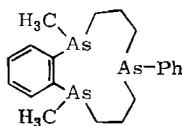
Multi Electron Ligands, IX¹⁾

Synthesis of Three Crown Arsanes

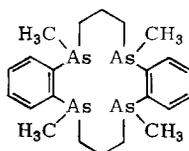
By application of the dilution principle the first representatives of the crown arsanes (12-ring with 3 As, **12**; 16-ring with 4 As, **14**; 24-ring with 6 As, **15**) have been synthesized (yield: 23, 18, and 12%). These compounds are air-stable oily mixtures of position isomers. Attempts to separate them failed completely. Building blocks, prepared for the synthesis of the crown arsanes, are also useful for the synthesis of macrocycles containing besides As other heteroatoms.

Bei Kronenethern handelt es sich nach dem Pearson-Konzept um harte Basen, die bevorzugt eine Koordination zu harten Säuren wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen eingehen. Bei Ersatz der harten Donorzentren gegen weiche, z. B. gegen $-\text{P}(\text{Ph})-$ oder $-\text{As}(\text{Ph})-$, sinkt die Affinität zu Alkalimetall-Ionen, während sich die Fähigkeit, Übergangsmetallkomplexe zu bilden, verstärkt.

Über die Synthese von Oligophosphacycloalkanen („Kronenphosphane“) ist mehrfach berichtet worden²⁾. Dagegen gab es zu Beginn unserer Untersuchungen über „Kronenarsane“^{3,4)} keine Publikationen über solche Verbindungen. Dabei bieten Arsan-Donorzentren gegenüber Phosphan-Donorzentren den Vorteil, viel weniger luftempfindlich zu sein, bei sonst vergleichbaren Komplexierungseigenschaften, sofern mehrere solcher Donorzentren für die Komplexierung zur Verfügung stehen.



1a



1b

Unabhängig und zeitlich parallel zu den nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden von *Kyba et al.*⁵⁾ die benzoanellierten Kronenarsane **1a** und **b** synthetisiert.

Wir berichten hier ausführlich über unsere Synthesen von Kronenarsanen.

A) Synthese der elektrophilen Vorstufen

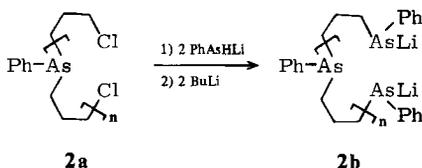
Zur Darstellung von Makrocyclen mit äquidistanten Donorzentren stehen grundsätzlich zwei Wege offen: a) Ausnutzung von metallkoordinierenden Effekten (Template-Effekt). b) Anwendung des Verdünnungsprinzips.

Da unsere Versuche, bei der Kronenarsan-Synthese den Template-Effekt auszunützen, ohne Erfolg blieben, wurde das Verdünnungsprinzip angewandt. Die hohe Verdünnung wurde durch eine Dosiervorrichtung⁶⁾ erreicht, die mittels Kolbenspritzen eine einfache, zeitlich steuerbare Dosierung zweier Reaktanden ermöglicht.

Was die weitere Synthesestrategie betrifft, stellte sich die Frage, ob Verfahren benutzt werden sollen, die bei Kronenphosphan-Synthesen angewandt wurden: Cyclisierung auf der Phosphoniumsalzstufe und anschließende Reduktion mit komplexen Hydriden^{2c)}, Reduktion einer offenkettigen Vorstufe (Phosphorsäureester) unmittelbar vor dem Ringschluß^{2b)}, Anwendung von Bis(hydroxymethyl)phosphanen als Synthesevorstufen⁷⁾.

Alle diese Methoden sind auf die Oxidationsempfindlichkeit von tertiären Phosphanen zugeschnitten und daher für die Anwendung auf Arsenverbindungen unnötig umständlich. Zum Aufbau von Kronenarsanen wurden daher neue Methoden erprobt, die von α,ω -Dihalogenalkylkomponenten des Typs **2a** und α,ω -Dilithioalkylkomponenten des Typs **2b** mit äquidistant angeordneten Arsan-Donorzentren ausgehen.

Schema 1



Da die Verbindungen **2b**, wie im Schema 1 angegeben, mit Lithiophenylarsan⁸⁾ aus den Dichloriden **2a** hergestellt werden, basieren alle durchgeführten Ringsynthesen auf der Verfügbarkeit der letzteren Verbindungen.

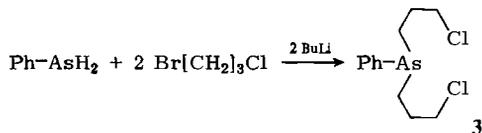
α) Dichlorid 3

3, der einfachste Vertreter des Typs **2a**, konnte auf zwei Wegen erhalten werden: Zunächst wurde Dilithiophenylarsan⁸⁾ (Li_2AsPh) hergestellt und bei -75°C durch Zuspitzen der doppelmolaren Menge an 1-Brom-3-chlorpropan zum Dichlorid **3** umgesetzt, wobei **3** destillativ oder säulenchromatographisch zu maximal 78% gewonnen wurde.

In einer empfehlenswerteren Synthese ließ man der Tetrahydrofuran-Lösung von Phenylarsan und der doppelmolaren Menge 1-Brom-3-chlorpropan bei -78°C die doppelmolare Menge Butyllithium zutropfen. Das Butyllithium reagiert dabei mit dem Phenylarsan unter H/Li-Austausch, während die Dihalogenverbindung bei dieser Temperatur nicht angegriffen wird. Das wesentlich nucleophilere dilithiierte Phenylarsan

reagiert dagegen spontan mit dem Dihalogenuid nach Schema 2, wobei die Ausbeuten 96–99% betragen, so daß das Dichlorid **3** ohne weitere Reinigung für weitere Umsetzungen angewandt werden kann.

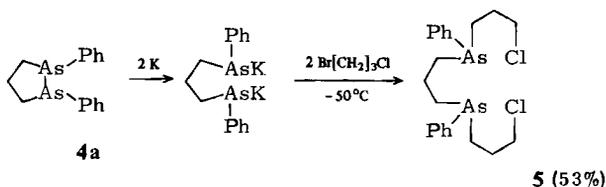
Schema 2



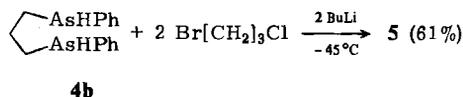
β) Dichlorid **5**

Diese Verbindung wurde in Eintopfsynthesen auf drei Wegen synthetisiert, nämlich nach Schema 3, 4 und 5, wobei sich der letzte Weg als bester erwies.

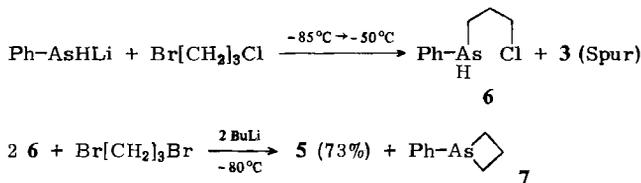
Schema 3



Schema 4



Schema 5



Die bei Schema 3 und 4 benötigten Edukte **4a** und **b** sind nach *Issleib et al.*⁹⁾ bzw. *Tzschach et al.*¹⁰⁾ bequem zugänglich. Die Bildung von **5** nach Schema 3 ist stark exotherm.

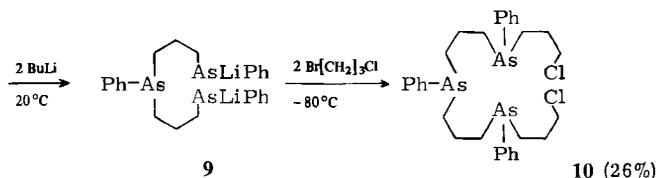
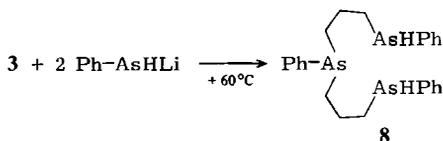
Bei der Synthese nach Schema 5 steht und fällt die Ausbeute mit der Einhaltung der Reaktionsbedingungen. Die Reaktionstemperatur wurde so gewählt, daß mit Butyllithium weder eine Reaktion am halogenierten C-Atom von **6** noch mit 1,3-Dibrompropan stattfindet. Gebildet wird lediglich das Lithierungsprodukt von **6**, das gerade reaktiv genug ist, um mit dem 1,3-Dibrompropan zu **5** zu koppeln, aber zu wenig reaktiv,

um in nennenswertem Maße intramolekular zu 1-Phenylarsetan (7) abzureagieren. Tatsächlich entstand das literaturbekannte¹¹⁾ 7 nur zu 2%.

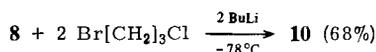
γ) Dichlorid 10

Der Synthesebaustein 10 für die Einführung von drei Arsan-Donorgruppen in einen Makrocyclus wurde analog den beiden für 3 beschriebenen Methoden dargestellt. Die zweite Methode (Schema 7), bei der die Zwischenstufe 8 in Gegenwart von 1-Brom-3-chlorpropan mit Butyllithium versetzt wurde, lieferte eine deutlich bessere Ausbeute als die erste Methode (Schema 6).

Schema 6



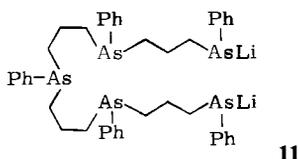
Schema 7



Die Synthesen der Dichloride 5 und 10 zeigen, daß auch relativ komplexe Chlor- und Arsangruppen enthaltende Synthesebausteine sich durch sorgfältige Wahl der Bedingungen in mehrstufigen Eintopfsynthesen in akzeptablen Ausbeuten präparieren lassen.

B) Synthese der nucleophilen Synthesebausteine

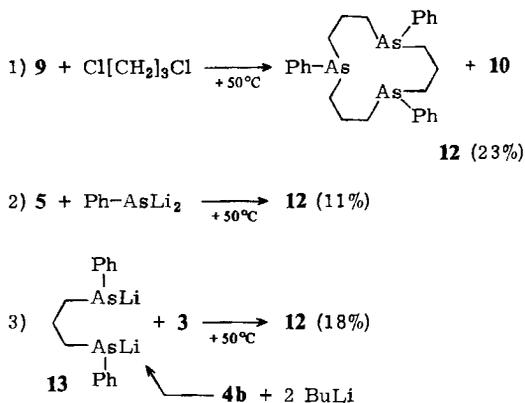
Neben Dilithiophenylarsan⁸⁾ und der aus 4a erhaltenen Dikaliumverbindung (Schema 3) wurden als nucleophile Komponenten für die Kronenarsan-Synthesen die nach Schema 6 zugängliche Dilithiumverbindung 9 sowie die Dilithiumverbindungen 11 und 13 eingesetzt. 11 ist analog Schema 6 aus 10 und 13 nach Schema 8 aus 4b erhältlich. Über die Ausbeuten an 9 und 11 können keine Aussagen gemacht werden, da die entsprechenden Protonierungsprodukte nicht isoliert wurden.



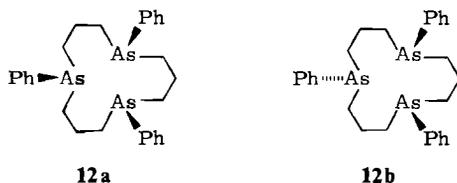
C) Synthese der Makrocyclen

Aus den genannten Vorstufen wurden durch Anwendung des Verdünnungsprinzips die Kronenarsane **12**, **14** und **15** erhalten. Bei der Synthese des *1,5,9-Triphenyl-1,5,9-triarsacyclododecans* (**12**) ist die in Schema 8 angegebene Methode 1) wenig empfehlenswert, da sich als Nebenprodukt das offenkettige Dichlorid **10** bildet, das sich säulenchromatographisch nur sehr schwer von **12** abtrennen läßt. Die Methode 3) ist trotz der etwas schlechteren Ausbeute am günstigsten, da die Reindarstellung von **12** hier einfach ist. Die in allen Fällen unbefriedigenden Ausbeuten an dem 12gliedrigen Cyclus **12** ist nicht unverständlich, da die Bildungstendenz von alicyclischen 12-Ringen ohne Ausnutzung des Template-Effekts selbst bei hoher Verdünnung¹²⁾ wegen der Pitzer-Spannung und transannularen Wechselwirkung (Prelog-Spannung¹³⁾) im Vergleich zu größeren Ringen gering ist.

Schema 8



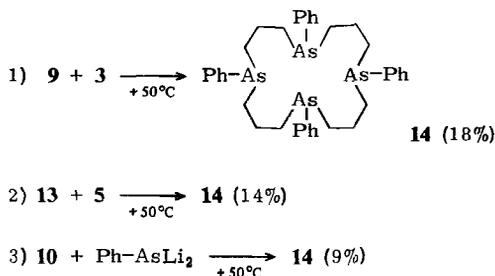
12 wurde als schwerflüchtiges, öliges Gemisch der ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Stellungsisomeren **12a** und **b** isoliert. Im Gegensatz zu tertiären Aminen ist bei tertiären Arsanen ein „Durchschwingen“ und damit die Isomerisierung der As-Asymmetriezentren dank einer Inversionsbarriere von 42–43 kcal¹⁴⁾ unter normalen Bedingungen nicht möglich. Die Trennung von **12a** und **b** sollte also möglich sein. Trotz vielfältiger Versuche (HPLC, normale Säulenchromatographie) konnte eine Trennung nicht einmal andeutungsweise erzielt werden. Dies dürfte darauf zurückgehen, daß die Ringe **12a** und **b** in Lösung so flexibel sind, daß sich ihre physikalischen Trenngrößen sehr wenig unterscheiden. Im Gegensatz dazu konnten *Kyba et al.*⁵⁾ die



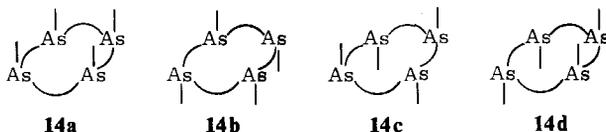
beiden Stellungsisomeren der Struktur **1a**, bei denen die Flexibilität durch den als Ringglied fungierenden Benzolrest verringert ist, säulenchromatographisch fraktionieren. Versuche, die Isomeren **12a** und **b** über Übergangsmetallkomplexe, in denen ihre Flexibilität stark reduziert ist, nach dem Vorbild von *Bosnich* et al.¹⁵ und *Ciampolini* et al.¹⁶ zu trennen, stehen noch aus.

Das *1,5,9,13-Tetraphenyl-1,5,9,13-tetraarsacyclohexadecan* (**14**) konnte nach den in Schema 9 formulierten Methoden erhalten werden, von denen 1) am günstigsten erscheint.

Schema 9



14 wurde säulenchromatographisch als zähflüssiges, farbloses Öl isoliert. Es besteht sehr wahrscheinlich (siehe unten) aus den vier Stellungsisomeren **14a–d**, die wie im Fall von **12** durch keine gängige chromatographische Methode getrennt werden konnten. Durch Lösen des Öls in Petrolether und Verdunstenlassen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnte eine kristalline Fraktion (32%) mit Schmp. 106,5°C gewonnen werden.



Es stellte sich die Frage, ob es sich bei der kristallinen Fraktion um ein reines Isomeres handelt.

Eine ⁷⁵As-NMR-spektroskopische Isomerenzuordnung, wie sie analog im Fall der Kronenphosphate durch ³¹P-NMR-Spektroskopie getroffen wurde^{2b}), ist aufgrund des ungünstigen Kernquadrupolmomentes von Arsen nicht möglich. Jedoch sollten sich die einzelnen Isomeren von **14** in hochaufgelösten ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden, und zwar besonders in den Signalen der an As-Atomen haftenden C-Atome. Als am besten auswertbar erwies sich der am Arsen haftende Kohlenstoff der Phenylgruppen, der im folgenden als „Phenyl-α-C“ bezeichnet wird. Für die Isomeren **14a–d** ergeben sich theoretisch die in der Tabelle angegebenen Intensitätsverhältnisse dieser C-Atome. Aufgrund der Ringflexibilität dürfte die erwartete Isomerie unter der Erfassungsgrenze des NMR-Spektrometers liegen, so daß für jedes Isomere wohl nur ein Signal der Phenyl-α-C-Atome sichtbar wird.

Durch die Aufnahmebedingungen („inverse gated decoupling“, Pulszeit 40 s, Pulswinkel 3 μs) wurde gewährleistet, daß Sättigungsphänomene bei gehinderter Relaxation nicht auftreten. Unter der Annahme, daß die Phenyl-α-C-Atome der Isomeren vergleichbares Relaxationsverhalten aufweisen, läßt sich aus den Integralen der entsprechenden Signale das Isomerenverhältnis bestimm-

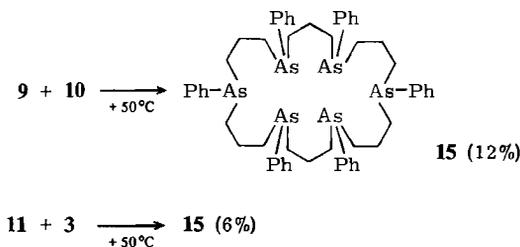
men. Die kristalline Fraktion mit Schmp. 106.5 °C zeigt wie die ölige Gesamtfraction vier Signale der Phenyl- α -C-Atome. Es handelt sich daher sehr wahrscheinlich nicht um ein reines Isomeres, sondern auch in diesem Fall um ein Gemisch der Isomeren **14a–d**. Das Signalverhältnis der kristallinen Fraktion beträgt 1 : 1.2 : 0.5 : 0.3. Das heißt, daß im Vergleich zur öligen Gesamtfraction (1.2 : 1.6 : 0.5 : 0.3) eine Intensitätsabnahme der beiden Hauptlinien erfolgt ist, was für die Anreicherung zweier Isomere spricht.

Tab.: Unterscheidbarkeit von **14a–d** anhand der theoretischen relativen Intensitäten der Phenyl- α -C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum

Isomeres	Zahl der Arten von As-Kernen	Relative Intensitäten der Phenyl- α -C-Atome
14a	1	1
b	3	2 : 1 : 1
c	1	1
d	1	1

Das *1,5,9,13,17,21-Hexaphenyl-1,5,9,13,17,21-hexaarsacyclotetracosan (**15**) wurde auf den beiden im Schema 10 angegebenen Wegen synthetisiert und durch Säulenchromatographie als öliges Isomerengemisch isoliert. Verständlicherweise konnte keine Isomerentrennung beobachtet werden.*

Schema 10



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

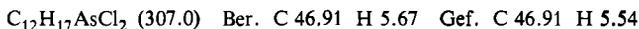
Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter Argon in trockenen, mit Ultraschall entgasten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung ($\approx 2\text{ M}$) eingesetzt. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 298. – UV: Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer 551. – ^1H -NMR: FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (Lösungsmittel CDCl_3 , innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$). – ^{13}C -NMR: FT Bruker WM 300 (75.43 MHz; Lösungsmittel und innerer Standard CDCl_3 , $\delta = 79$). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Spezielle Abkürzungen: Ether = Diethylether, THF = Tetrahydrofuran, BuLi = *n*-Butyllithium; Siedebereiche: Benzin 60–90 °C, Petrolether 30–60 °C.

1. *Synthese der elektrophilen Synthesebausteine*1.1. *Bis(3-chlorpropyl)phenylarsan (3)*

Methode 1: Zu einer Suspension von 4.98 g (30 mmol) dilithiertem Phenylarsan⁸⁾ in 100 ml THF wurden bei -75°C aus einer Kolbenpipette 9.45 g (60 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan so schnell wie möglich zugespritzt, um eine hohe Stationärkonzentration an Elektrophil zu erreichen. Die jetzt klare, farblose Lösung im Reaktionsgefäß wurde auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel nach 20 min Rühren bei 40°C i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen. Die Etherphase wurde mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurden der Ether und das überschüssige Dihalogenuid i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand im Kugelrohr bei 180°C Badtemp. und 0.02 Torr destilliert (Ausb. 65%).

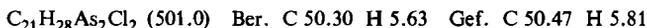
Da augenscheinlich ein Teil der Substanz sich bei der Destillation zersetzte, wurde alternativ dazu eine Säulentrennung durchgeführt (70×3 cm; Al_2O_3 , Benzin/Ether = 20:1): 1. Fraktion: 7.18 g (78%) **3** als farbloses Öl mit Sdp. $165^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr und $n_{\text{D}}^{20} = 1.5698$. 2. Fraktion: 0.12 g (2%) 1,5-Diphenyl-1,5-diarsacyclooctan. – **3**: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 1.75\text{--}2.12$ (m; 8 H, AsCH_2CH_2), 3.33–3.71 (m; 4 H, CH_2Cl), 7.23–7.68 (m; 5 H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 306$ (4%, M^+), 231 (6), 229 (15), 189 (25), 187 (100), 153 (18), 151 (19), 91 (9), 78 (19), 77 (13).



Methode 2: Zur Lösung von 4.62 g (30 mmol) Phenylarsan¹⁷⁾ und 9.45 g (60 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan in 100 ml THF wurden bei -78°C innerhalb 1 h 0.06 mol BuLi zugetropft. Bei der Aufarbeitung analog Methode 1 betrug die Ausbeute an **3** 96–99%.

1.2. *1,3-Bis[(3-chlorpropyl)phenylarsino]propan (5)*

Methode 1: 10.38 g (30 mmol) 1,2-Diphenyl-1,2-diarsolan¹⁰⁾ und 2.35 g (60 mmol) Kalium in 100 ml THF wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden der auf -50°C gekühlten Lösung 9.45 g (60 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan zugespritzt. Die auf Raumtemp. erwärmte Lösung wurde analog 1.1. aufgearbeitet und das ölige Rohprodukt säulenchromatographisch (40×3 cm; Al_2O_3 , Benzin/Ether = 15:1) gereinigt. Man erhielt 7.95 g (53%) **5** als farbloses Öl mit $n_{\text{D}}^{19} = 1.5813$. – **5**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.70\text{--}1.95$ (m; 14 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}[\text{CH}_2]_3\text{AsCH}_2\text{CH}_2$), 3.50 (mc; 4 H, CH_2Cl), 7.25–7.50 (m; 10 H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 500$ (1%, M^+), 469 (4), 467 (4), 425 (30), 423 (100), 346 (6), 229 (9), 227 (10), 189 (18), 187 (15), 153 (20), 151 (11), 91 (13), 78 (16), 77 (9).



Methode 2: Zu 9.60 g (60 mmol) monolithiertem Phenylarsan⁸⁾ in 50 ml Benzol wurden 6.06 g (30 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan in 20 ml Benzol zugetropft. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 30 min unter Rückfluß, kühlte auf Raumtemp. ab, gab 60 mmol BuLi zu, versetzte die erhaltene Suspension mit 100 ml THF und kühlte die jetzt klare Lösung auf -45°C . Zu dieser Lösung wurden 9.46 g (60 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan zugespritzt. Man ließ die klare Lösung auf Raumtemp. erwärmen und arbeitete analog 1.1. auf. Die Säulentrennung ergab 9.15 g (61%) **5**.

Methode 3: Zu 9.60 g (60 mmol) monolithiertem Phenylarsan⁸⁾ in 70 ml THF wurden bei -85°C 9.46 g (60 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan zugespritzt und die Reaktionslösung auf -50°C erwärmt. Nach 20min. Rühren bei dieser Temp. wurden 6.06 g (30 mmol) 1,3-Dibrompropan zugesetzt, dann wurde erneut auf -80°C abgekühlt. Hierzu wurden innerhalb 1 h 60 mmol BuLi zugetropft. Während dieser Zeit darf die Temp. nicht über -78°C steigen (sonst erfolgt die Bildung von Nebenprodukten). Nach Aufarbeitung analog Methode 1 (einschließlich Säulenchromatographie) wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. Fraktion: 0.21 g (2%) 1-Phenylarsetan (7)¹¹⁾. 2. Fraktion: 0.68 g (4%) **3**. 3. Fraktion: 10.97 g (73%) **5**.

1.3. Bis[3-[(3-chlorpropyl)phenylarsino]propyl]phenylarsan (10)

Methode 1: Zu einer Lösung von 16.60 g (30 mmol) **9** (siehe 2.1.) in 150 ml THF wurden bei -80°C 12.60 g (80 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan gespritzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Nach Aufarbeitung analog 1.1. ergab die säulenchromatographische Trennung (70×3 cm; Al_2O_3 , Benzin/Ether = 15:1): 1. Fraktion: 0.23 g (2.5%) **3**. 2. Fraktion: 5.32 g (26%) **10** als farbloses Öl mit $n_{\text{D}}^{20} = 1.6149$. – **10**: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 1.53 - 2.12$ (m; 10H, $\text{As}([\text{CH}_2]_3\text{AsCH}_2\text{CH}_2)_2$), 3.34 – 3.65 (m; 4H, CH_2Cl), 7.12 – 7.68 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 617$ (37%, M – 77), 557 (4), 463 (4), 425 (37), 423 (98), 403 (22), 381 (34), 356 (42), 311 (92), 227 (54), 189 (39), 187 (100), 153 (47), 152 (38), 151 (41), 119 (56), 117 (60), 91 (30), 78 (35), 77 (33).

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{As}_3\text{Cl}_2$ (695.0) Ber. C 51.79 H 5.61 Gef. C 51.14 H 5.58

Methode 2: 16.26 g (30 mmol) Phenylbis[3-(phenylarsino)propyl]arsan (**8**), dargestellt aus 9.21 g (30 mmol) **3** (siehe 1.1.) und 9.60 g (60 mmol) monolithiertem Phenylarsan⁸⁾ in 150 ml THF bei $+60^{\circ}\text{C}$ (siehe 2.), und 9.81 g (60 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan in 150 ml THF wurden auf -78°C abgekühlt und innerhalb 1 h mit 60 mmol BuLi versetzt. Nach Aufarbeitung analog 1.1. erhielt man 14.18 g (68%) **10**.

2. Synthese der nucleophilen Synthesebausteine

2.1. Bis[3-(lithiophenylarsino)propyl]phenylarsan (**9**): Zu 9.21 g (30 mmol) **3** (siehe 1.1.) in 100 ml THF wurde bei 60°C eine Lösung von 9.60 g (60 mmol) monolithiertem Phenylarsan⁸⁾ in 50 ml THF zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 1 weitere h bei 40°C gerührt. Zu der wieder auf Raumtemp. gekühlten Lösung wurden anschließend 60 mmol BuLi getropft, worauf für weitere 30 min bei 40°C gerührt wurde. Die erhaltene rote Lösung von **9** wurde für die nachstehenden Umsetzungen eingesetzt.

2.2. Dilithiumverbindungen **11** und **13**: **11** ist analog 2.1. aus **10** zugänglich, **13** durch analoge Umsetzung von **4b** mit 2 Moläquiv. BuLi.

3. Synthese der Kronenarsane

3.1. 1,5,9-Triphenyl-1,5,9-triarsacyclododecan (**12**)

Methode 1: Eine nach 2.1. hergestellte Lösung von 16.62 g (30 mmol) **9** in 150 ml THF und eine Lösung von 3.39 g (30 mmol) 1,3-Dichlorpropan in 150 ml THF wurden simultan und kontinuierlich⁶⁾ über einen Zeitraum von 16 h zu einem auf 50°C erwärmten Liter THF gespritzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels nahm man den öligen Rückstand in Ether auf, schüttelte zweimal mit je 20 ml Wasser aus und trocknete über Natriumsulfat. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (20×2 cm; Al_2O_3 , Benzin/Ether = 15:1) gereinigt: 1. Fraktion: 4.02 g (23%) **12** als farbloses Öl mit $n_{\text{D}}^{18.5} = 1.6242$. 2. Fraktion: 1.04 g (5%) **10**. – **12**: IR (CCl_4): 3075, 3060, 3025, 3013, 3000, 2950, 2910, 2850 (aromatische und CH_2 -Valenzschwingungen), 1950, 1930, 1870, 1860, 1790 (Ober- und Kombinationsschwingungen), 1070, 1030, 950 – 900 (Aromaten-Schwingungen), 690 („out of plane“-Schwingungen), 540, 520 cm^{-1} (As – C-Valenzschwingungen). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 1.82 - 2.14$ (m; 18H, CH_2), 7.07 – 7.71 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 581$ (2%, M – 1), 539 (45), 505 (48), 463 (100), 423 (12), 403 (13), 387 (28), 346 (51), 311 (75), 269 (11), 227 (84), 193 (19), 153 (10), 117 (17), 91 (26), 78 (25), 77 (16).

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{As}_3$ (582.0) Ber. C 55.67 H 5.67 Gef. C 55.82 H 5.70

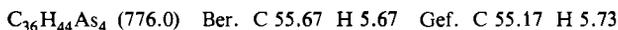
Methode 2: 5.00 g (10 mmol) **5** (siehe 1.2.) in 100 ml THF und eine stark gerührte Suspension von 1.66 g (10 mmol) Dilithiophenylarsan⁸⁾ in ca. 100 ml THF wurden innerhalb von 8 h simultan und kontinuierlich⁶⁾ zu einem auf 50°C gehaltenen Liter THF zugetropft. Nach Aufarbeitung analog Methode 1 wurden erhalten: 1. Fraktion: 0.34 g (7%) **5**. 2. Fraktion: 0.64 g (11%) **12**.

Methode 3: Eine Lösung von 3.60 g (10 mmol) 1,3-Bis(lithiophenylarsino)propan (**13**) (siehe 1.2.) in 100 ml THF und eine Lösung von 3.07 g (10 mmol) **3** in 100 ml THF wurden simultan und kontinuierlich⁶⁾ in 16 h zu einem auf 50°C erwärmten Liter THF zugespritzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufarbeitung nach Methode 1 erhielt man: 1. Fraktion: 0.48 g (16%) **3**. 2. Fraktion: 1.05 g (18%) **12**.

3.2. 1,5,9,13-Tetraphenyl-1,5,9,13-tetraarsacyclohexadecan (**14**)

Methode 1: 5.54 g (10 mmol) **9** (siehe 2.1.) in 100 ml THF und eine Lösung von 3.07 g (10 mmol) **3** (siehe 1.1.) in 100 ml THF wurden simultan und kontinuierlich⁶⁾ in 16 h zu einem auf 50°C gehaltenen Liter THF zugespritzt. Nach Aufarbeitung analog 3.1. wurde der ölige Rückstand chromatographisch gereinigt (50 × 2 cm; Al₂O₃, Benzin/Ether = 15:1). Erhalten wurden: 1. Fraktion: 0.12 g (4%) **3**. 2. Fraktion: 1.40 g (18%) **14** als farbloses, öliges Isomerengemisch. Zur Zusammensetzung dieses Gemisches: siehe theoretischen Teil.

Durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **14** in Petrolether auf -20°C konnten 0.45 g (32%) Kristalle vom Schmp. 106.5°C gewonnen werden. Diese wurden spektroskopisch und analytisch charakterisiert: **14**: IR (CCl₄): 3075, 3060, 3025, 3015, 3000, 2950, 2850, 1950, 1930, 1870, 1860, 1790, 1070, 1030, 950-900, 690, 540, 520 cm⁻¹. - ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.51-2.11 (m; 24H, CH₂), 7.18-7.63 (m; 20H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR: δ = 23.973, 24.093, 24.190, 24.310, 24.489, 24.737 (4C; C-3, C-7, C-11, C-15 (Signale nicht zuordbar)), 28.623, 28.743, 28.795, 28.330, 28.975, 29.170 (8C; C-2, C-4, C-6, C-8, C-10, C-12, C-14, C-16), 127.930, 127.983, 128.020 (1C; C-4'), 128.386 (2C; C-2', C-6'), 132.221, 132.386, 132.416 (2C; C-3', C-5'), 140.699, 140.878, 140.938, 141.088 (1C; C-1'), (4 Isomere im Verhältnis 0.3:0.5:1.2:1)). - MS: m/e = 775 (2%, M - 1), 773 (29), 699 (17), 597 (12), 581 (14), 539 (12), 508 (6), 463 (30), 423 (33), 403 (26), 346 (74), 311 (71), 227 (100), 187 (48), 153 (76).



Methode 2: 5.00 g (10 mmol) **5** (siehe 1.2.) in 100 ml THF und eine Lösung von 3.60 g (10 mmol) 1,3-Bis(lithiophenylarsino)propan (siehe 1.2.) in 100 ml THF wurden kontinuierlich⁶⁾ in 16 h zu einem auf 50°C gehaltenen Liter THF gespritzt. Durch Aufarbeitung analog Methode 1 (einschließlich Säulenchromatographie) wurden erhalten: 1. Fraktion: 0.34 g (7%) **5**. 2. Fraktion: 1.09 g (14%) **14**.

Methode 3: 6.95 g (10 mmol) **10** (siehe 1.3.) in 200 ml THF und eine stark gerührte Suspension von 1.66 g (10 mmol) Dilithiophenylarsan⁸⁾ in 200 ml THF wurden in 18 h simultan und kontinuierlich⁶⁾ zu einem auf 50°C gehaltenen Liter THF zugespritzt. Durch Aufarbeitung analog Methode 1 (einschließlich Säulenchromatographie) wurden erhalten: 1. Fraktion: 0.31 g (4%) **10**. 2. Fraktion: 0.70 g (9%) **14**.

3.3. 1,5,9,13,17,21-Hexaphenyl-1,5,9,13,17,21-hexaarsacyclotetracosan (**15**)

Methode 1: 6.95 g (10 mmol) **10** (siehe 1.3.) in 100 ml THF wurden bei 50°C mit einer Lösung von 3.20 g (20 mmol) monolithiiertem Phenylarsan⁸⁾ in 50 ml THF versetzt. Nach 30 min Rühren bei 50°C und Abkühlen auf Raumtemp. wurden 20 mmol BuLi zugetropft und noch 20 min bei 40°C gerührt. Anschließend wurde mit THF auf 200 ml aufgefüllt. Diese Lösung und 3.07 g (10 mmol) **3** (siehe 1.1.) in 200 ml THF wurden simultan und kontinuierlich⁶⁾ zu einem auf 50°C gehaltenen Liter THF zugespritzt. Nach Aufarbeitung analog 3.1. wurde der ölige Rückstand säulenchromatographisch (40 × 2 cm; Al₂O₃, Benzin/Ether = 8:1) gereinigt. Man erhielt: 1. Fraktion: 0.32 g (10%) **3**. 2. Fraktion: 0.69 g (6%) **15** als farbloses Isomerengemisch mit $n_D^{20} = 1.6183$. - **15**: ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.35-2.17 (m; 36H, CH₂), 7.13-7.53 (m; 30H, Aromaten-H). - MS: m/e = 1164 (0.2%, M⁺), 1122 (1), 1087 (1), 969 (1), 927 (1), 899 (1), 811

(4), 782 (14), 733 (4), 699 (1), 617 (34), 597 (11), 581 (3), 463 (10), 423 (88), 403 (38), 346 (62), 311 (11), 227 (100), 187 (81), 153 (84), 91 (46), 78 (40), 77 (32).

$C_{54}H_{66}As_6$ (1164.1) Ber. C 55.67 H 5.67 Gef. C 55.62 H 5.70

Methode 2: 6.95 g (10 mmol) **10** (siehe 1.3.) in 100 ml THF und 5.54 g (10 mmol) **9** (siehe 2.1.) in 100 ml THF wurden in 16 h⁶⁾ zu einem auf 50 °C gehaltenen Liter THF gegeben. Die Aufarbeitung analog 3.1. (einschließlich Säulenchromatographie) ergab: 1. Fraktion: 0.42 g (6%) **10**. 2. Fraktion: 1.40 g (12%) **15**.

- 1) VIII. Mitteil.: Th. Kauffmann und W. Fauß, Chem. Ber. **118**, 2330 (1985).
- 2) ^{2a)} T. A. DelDonno und W. Rosen, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8051 (1977). – ^{2b)} L. Honer, P. Wallach und H. Kunz, Phosphorus Sulfur Relat. Elem. **5**, 171 (1978). – ^{2c)} E. P. Kyba, A. M. John, S. B. Brown, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki und R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc. **102**, 139 (1980). – ^{2d)} J. Riker-Nappier und D. W. Meek, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 442. – ^{2e)} H. Christol, H.-J. Christau, F. Fallouh und P. Hullot, Tetrahedron Lett. **1979**, 2591.
- 3) J. Ennen und Th. Kauffmann, Angew. Chem. **93**, 117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 118 (1981).
- 4) J. Ennen, Dissertation, Univ. Münster 1982.
- 5) E. P. Kyba und S.-S. P. Chau, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 449; J. Am. Chem. Soc. **102**, 7012 (1980); J. Org. Chem. **46**, 860 (1981).
- 6) Für die Synthese von Makrocyclen unter Anwendung des Verdünnungsprinzips wurde eine von der Werkstatt des Organisch-Chemischen Instituts der Univ. Münster gebaute elektrische Dosierapparatur benutzt, die nach dem Prinzip medizinischer, automatischer Infusionsgeräte (siehe z. B. Dosierpumpe M der Fa. Serva, Heidelberg) arbeitet und weniger aufwendig ist als eine „Vielzweck-Verdünnungsprinzip-Apparatur“, wie sie von F. Vögtle (Chem. Ind. (London) **1972**, 346) angegeben wurde. Die mit vier elektrisch betätigten 50-ml-Kolbenspritzen ausgerüstete Dosierapparatur erlaubt eine kontinuierliche, sehr langsame (Minimum 6.2 ml/h), simultane Zugabe gelöster Reaktanden über Schlauchverbindungen in ein beliebiges Reaktionsgefäß. – Bei großen Ansätzen wurden die Reaktanden durch zwei solche Apparaturen in das Reaktionsgefäß eingespeist.
- 7) G. Märkl, G. Yu Jin und Ch. Schoerner, Tetrahedron Lett. **21**, 1409 (1980).
- 8) Darstellung von Lithiophenylarsan und Dilithiophenylarsan nach A. Tzschach und G. Pacholke, Chem. Ber. **97**, 419 (1964).
- 9) K. Issleib, A. Balszuweit und P. Thoraus, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 5 (1977).
- 10) A. Tzschach und G. Pacholke, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 270 (1965).
- 11) M. Mickiewicz und S. B. Wild, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 704.
- 12) R. Huisgen, Angew. Chem. **69**, 341 (1957).
- 13) J. D. Dunitz und V. Prelog, Angew. Chem. **72**, 896 (1960).
- 14) R. D. Baechler, J. P. Casey, R. J. Cook, G. H. Senkler jr. und K. Mistow, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2859 (1972).
- 15) B. Bosnich, W. G. Jackson und S. B. Wild, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8269 (1973); B. Bosnich, S. T. D. Lo und E. A. Sullivan, Inorg. Chem. **14**, 2305 (1975).
- 16) M. Ciampolini, P. Dapporto, A. Dei, N. Nardi und F. Zanobini, Inorg. Chem. **21**, 489 (1982).
- 17) A. W. Palmer und W. A. Dehn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3595 (1901).

[220/84]