

Vielelektronenliganden, X<sup>1)</sup>**Synthese von makrocyclischen Übergangsmetall-Liganden mit As-, S- und O-Donorzentren**

Thomas Kauffmann\* und Johann Ennen

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

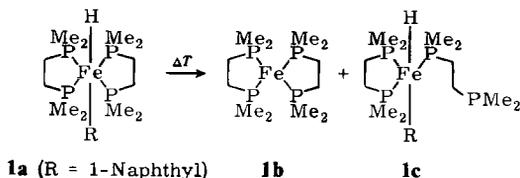
Eingegangen am 6. Juli 1984

Durch Anwendung des Verdünnungsprinzips wurden 8 Makrocyclen (12-, 14-, 16-, 24- und 28-Ring, **5a, b**, **7**, **9a, b**, **10a, b**, **11b**; Ausbeuten 43–2%) synthetisiert, die als Heteroatome nebeneinander As und S enthalten, außerdem 2 Makrocyclen (14- und 28-Ring, **12a, b**; Ausbeute 43%, 7%), in denen als Heteroatome nebeneinander As, S und O vorliegen. Als Nebenprodukte wurden die noch nicht beschriebenen kleineren Heterocyclen 2-Phenyl-1,2-thiarsolan (**14a**; max. 66%) und 5-Phenyl-1,5-thiarsocan (**11a**; 30%) isoliert.

Multi Electron Ligands, X<sup>1)</sup>**Synthesis of Macrocyclic Transition Metal Ligands Containing As-, S-, and O-Donor Centres**

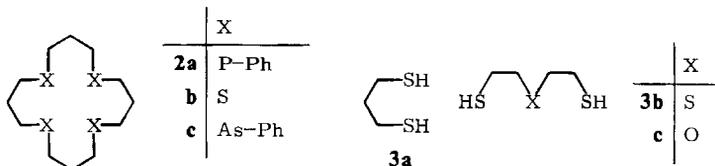
By application of the dilution principle 8 macrocycles (12-, 14-, 16-, 24-, and 28-ring, **5a, b**, **7**, **9a, b**, **10a, b**, **11b**; yields 43–2%) containing As and S as heteroatoms and 2 macrocycles (14- and 28-ring, **12a, b**; yields 43%, 7%) containing As, S, and O as heteroatoms have been synthesized. The new smaller heterocycles 2-phenyl-1,2-thiarsolane (**14a**; max. 66%) and 5-phenyl-1,5-thiarsocane (**11a**; 30%) were formed as by-products.

Aus dem Eisen(II)-Komplex **1a** entsteht beim Erwärmen der reaktive Eisen(0)-Komplex, dessen Tendenz zur Einschlebung in C–H-Bindungen zur Aktivierung von Aromaten genutzt werden kann. Bei der Bildung von **1b** stört die zu **1c** führende Nebenreaktion<sup>2)</sup>.



Um das unerwünschte „Ausbrechen“ einer Donorgruppe zu verhindern, wäre bei **1a** statt der beiden Diphosphan-Liganden ein makrocyclischer 8e-Ligand günstiger. Dies gilt auch für analoge Fälle<sup>3)</sup>. Ein makrocyclischer Ligand bietet außerdem als „Ringanker“ gute Möglichkeiten zur Anheftung einer Seitenkette, was bei Anwendung solcher Liganden zur Herstellung von Übergangsmetallkatalysatoren nützlich sein kann (vgl. Lit.<sup>4)</sup>).

Makrocyclische Tetraphosphane, z.B. **2a**<sup>5)</sup>, sind wegen ihrer Luftempfindlichkeit und ihrer vier Chiralitätszentren für derartige Zwecke ungünstig. Bei analogen Tetrathioverbindungen, z.B. **2b**<sup>6)</sup>, könnte sich dagegen nachteilig auswirken, daß die Bindungen zum Metall relativ schwach sind und daß – wenn der Ligand zur Synthese eines optisch aktiven Katalysators verwendet werden soll – *keine* der Donorgruppen chiral ist.

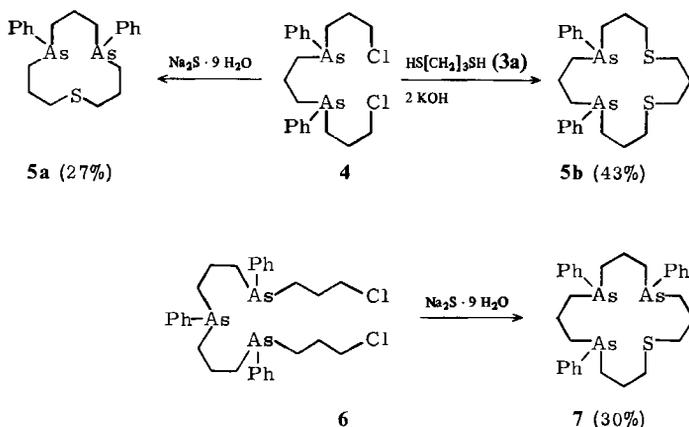


Wir haben daher cyclische, luftstabile Liganden synthetisiert, die nebeneinander chirale (Arsinogruppen) und nichtchirale (Thioether- und Ethergruppen) Donorzentren aufweisen<sup>7)</sup>. Ein weiteres Motiv für diese Synthesen war, daß die Affinität von Thioethergruppen zu Übergangsmetallen durch Donoratome mit hohem  $\pi$ -Acceptorvermögen (Phosphor, Arsen) erhöht wird<sup>8)</sup>.

### A) Synthesen der Makrocyclen

Die bei den Synthesen verwendeten arsenhaltigen Bausteine **4** und **6** (Schema 1) sowie **8** (Schema 2) wurden, wie bereits beschrieben<sup>1)</sup>, dargestellt. Die verwendeten schwefelhaltigen Synthesebausteine 1,3-Propandithiol (**3a**) sowie Bis(2-mercaptoethyl)sulfid (**3b**) und -ether (**3c**) sind käuflich<sup>9)</sup>. Die Verknüpfung dieser Bausteine erfolgte nach Schema 1 – 3 durch Anwendung des Verdünnungsprinzips.

Schema 1



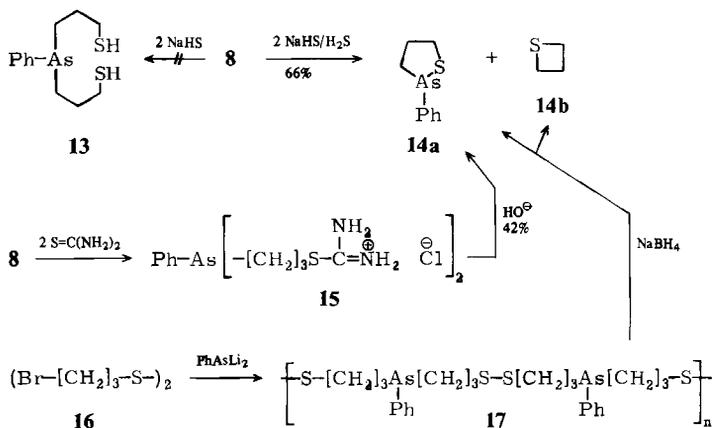
Nähere Angaben über die Reaktionsbedingungen (Molverhältnisse siehe Formelschemata) finden sich im Experimentellen Teil. Die Isolierung der Produkte – mit Ausnahme der kristallinen Verbindungen **9a**, **9b** und **10a** handelt es sich um Öle – erfolgte



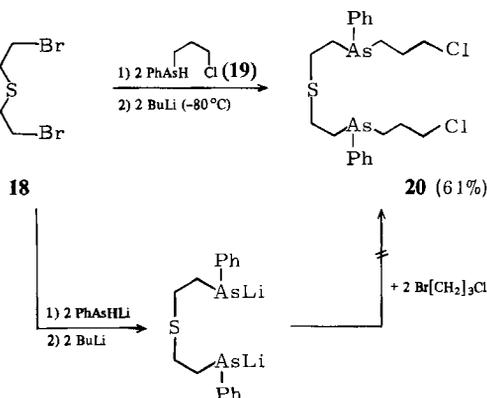
dukte isoliert, nämlich das noch nicht beschriebene 2-Phenyl-1,2-thiarsolan (**14a**) (66%) sowie in Spuren das literaturbekannte<sup>10</sup> Thietan (**14b**).

Analog verlief die Umsetzung von **8** mit der doppelmolaren Menge Thioharnstoff zum Thiuroniumsalz **15**, das alkalisch verseift wurde, denn es entstand in 42proz. Ausbeute **14a**. Auch bei der Umsetzung von Bis(3-brompropyl)disulfid (**16**)<sup>11</sup> mit Dilithiophenylarsan zum Polymeren **17** und dessen reduktiver Spaltung mit  $\text{NaBH}_4$  fiel statt des erwarteten Dithiols **13** nur das Thiarsolan **14a** (30%) sowie Thietan (22%) an. Für **14a** wurden somit – unfreiwillig – drei Synthesen (Schema 4) gefunden.

Schema 4



Schema 5



Die Synthese des Bausteins **20** aus Bis(2-bromomethyl)sulfid<sup>12</sup> (**18**) gelang durch Umsetzen mit (3-Chlorpropyl)phenylarsan (**19**) und Butyllithium, nicht aber auf dem zweiten im Schema 5 formulierten Weg. **19** wurde in situ durch Zuspritzen (nicht Zutropfen<sup>13</sup>) von 1-Brom-3-chlorpropan zu monolithiertem Phenylarsan in Tetrahydrofuran bereitet.

### C) Spektroskopie

Einige der synthetisierten Makrocyclen wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

#### a) $^{13}\text{C}$ -Spektrum von **5b**

Im Signalbereich der am Arsen haftenden Phenyl-C-Atome, im folgenden als „Phenyl- $\alpha$ -C-Atome“ bezeichnet, wurden bei Anwendung des „inverse-gated-decoupling-Verfahrens“<sup>14)</sup> zwei Signale bei 140.327 und 140.174 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1.22 gefunden. Dies läßt darauf schließen, daß ein Gemisch vorliegt, das die theoretisch zu erwartenden Isomeren *cis*-**5b** und *trans*-**5b** in vergleichbarer Menge enthält.

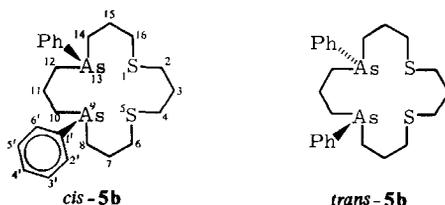


Abb. 1. Aliphatischer Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **5b**, aufgenommen mit dem „inverse-gated-decoupling-Verfahren“<sup>14)</sup>. Genaue Lage der Signale: siehe Tab. 1

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von *cis*-**5b** und *trans*-**5b** (Bezifferung: siehe *cis*-**5b**. Zuordnung der Signale zu *cis*- und *trans*-**5b**: ungeklärt. Lösungsmittel und innerer Standard:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77$ )

Methylen-C-Atome		Phenyl-C-Atome	
Nr.	$\delta$ [ppm]	Nr.	$\delta$ [ppm]
11	23.827/23.405	4'	127.674/127.742
10, 12	24.825/24.960	2', 6'	128.052/128.070
8, 14	26.496/26.636	3', 5'	131.876/131.965
7, 15	28.159/28.051	1'	140.327/140.174
3	29.156/29.237		
6, 16	30.325		
2, 4	33.452		

Anders als bei den Kronenarsanen<sup>1)</sup> sind im Fall von **5b** im aliphatischen Bereich (Abb. 1) die Signale der *Methylen*-C-Atome zuzuordnen. Diese Zuordnung (Tab. 1), die keinen Anspruch auf Fehlerlosigkeit erhebt, beruht zum einen darauf, daß die

S-Atome aufgrund ihrer stärkeren Elektronegativität eine stärkere Tieffeldverschiebung als die As-Atome<sup>15)</sup> bewirken. Weitere Kriterien lieferte die beim „inverse-gated-decoupling-Verfahren“ mögliche Signalintegration sowie die Signalaufspaltung.

Außer den Signalen der an Schwefel gebundenen C-Atome 2, 4, 6 und 16 spiegeln die Signale der Methylen-C-Atome die Isomerie *cis/trans-5b* wider, wie aus Abb. 1 an der Aufspaltung der Signale zu erkennen ist. Eine Zuordnung der einzelnen Signale zu *cis*- und *trans-5b* konnte jedoch nicht getroffen werden. – Die für das unsymmetrische Isomere *cis-5b* zu erwartende zusätzliche Signalaufspaltung ist wie bei den Kronenarsanen<sup>1)</sup> nicht zu erkennen.

## b) IR-Spektren

Die IR-Spektren der in dieser Arbeit dargestellten Makrocyclen sowie der Kronenarsane<sup>1)</sup> sind so ähnlich, daß sie hier gemeinsam abgehandelt werden können. Beim Vergleich der Spektren innerhalb der Reihe 21, 5a, 10a (12gliedrige Ringe) sowie der Reihe 22, 7, 5b (16gliedrige Ringe) werden im Fingerprint-Bereich anhand der Banden bei 1325 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1</sub>) und 1290 cm<sup>-1</sup> (B<sub>2</sub>) charakteristische Veränderungen der relativen Bandenstärke erkennbar: Bei schrittweisem Austausch von –As(Ph)– gegen –S– verändert sich die relative Bandenstärke, indem B<sub>1</sub> ab- und B<sub>2</sub> zunimmt (Abb. 2).

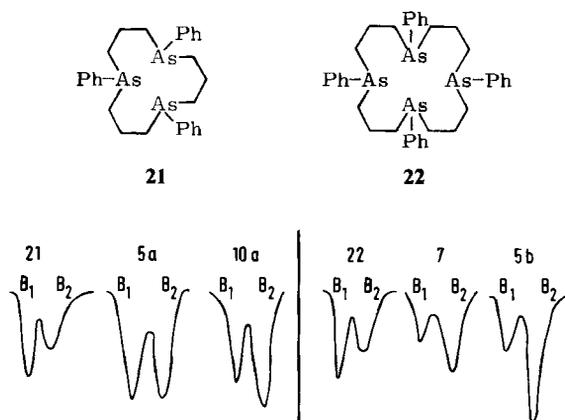


Abb. 2. IR-Banden im Fingerprint-Bereich

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter Argon in trockenen, mit Ultraschall entgasteten und mit Argon gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung ( $\approx 2$  M) eingesetzt. – Für die Synthese der Makrocyclen wurde eine von der Werkstatt des Organisch-Chemischen Instituts der Univ. Münster gebaute elektrische Dosierapparatur benutzt: siehe Lit.<sup>1)</sup>, Zitat 6). – IR: Perkin-Elmer-

Infracord 298. –  $^1\text{H-NMR}$ : FT Bruker WH 90 und WM 300, Jeol PMX 60 (innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : FT Bruker WH 90 und WM 300 (22.63 MHz bzw. 75.43 MHz, Lösungsmittel und innerer Standard  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77$ ). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Elementaranalysen: F. a. M. Scientific Model 185, Hewlett-Packard. – Spezielle Abkürzungen: Ether = Diethylether, THF = Tetrahydrofuran, BuLi = *n*-Butyllithium; Siedereich: Benzin 60–90°C.

### 1. Herstellung literaturbekannter Ausgangsverbindungen

1.1. (3-Chlorpropyl)phenylsulfid: Nach Truce und Lindy<sup>16</sup>). Ausb. 77% (Lit.<sup>16</sup>) 88%).

1.2. Bis(3-brompropyl)disulfid (16): Die Darstellung erfolgte nach Stewart und Burnside<sup>11</sup>). Abweichend zur Vorschrift wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (15 × 3 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzin/Ether = 10:1). Ausb. 47% (Lit.<sup>17</sup>) keine Angaben). Da in der Literatur keine spektroskopischen Daten genannt sind, folgende Angaben:  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.00$ – $2.51$  (m; 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.65–3.10 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.30–3.73 (m; 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ). – MS:  $m/e = 310$  (79%,  $\text{M}^+$ ), 308 (100), 306 (70), 268 (8), 266 (15), 264 (8), 229 (22), 227 (21), 188 (42), 186 (42), 154 (25), 127 (26), 123 (75), 121 (74).

### 2. Synthese von Makrocyclen

2.1. 5,9-Diphenyl-1-thia-5,9-diarsacyclododecan (5a): Die Lösung von 5.00 g (10 mmol) 4<sup>1</sup>) in 100 ml Ethanol und die Lösung von 2.40 g (10 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 50 ml Ethanol und 50 ml Wasser wurden mit der oben erwähnten Dosierapparatur simultan und kontinuierlich in 16 h zu einem auf 70°C erwärmten Liter Ethanol gespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. eingedampft. Nach Aufnahme des öligen Rückstandes in 100 ml Ether wurde zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde der ölige Rückstand säulenchromatographisch (20 × 3 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzin/Ether = 10:1) aufgearbeitet: 1. Fraktion: 0.34 g (7%) 4. 2. Fraktion: 1.25 g (27%) 5a als öliges Isomerengemisch mit  $n_D^{20} = 1.6214$ . – 5a: IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3075, 3060, 3025, 3015, 3000, 2950, 2910, 2850, 1950, 1930, 1870, 1860, 1790, 690, 540, 520  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.60$ – $2.05$  (m; 14H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}[\text{CH}_2]_3\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.60–2.80 (m; 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 7.20–7.55 (m; 10H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.63 MHz):  $\delta = 22.66$  (1C, C-7), 25.72 (2C, C-6, C-8), 25.85 (2C, C-4, C-10), 26.56 (2C, C-3, C-11), 33.71 (2C, C-8, C-12), 127.75 (2C, C-4'), 128.27 (4C, C-2', C-6'), 131.98 (4C, C-3', C-5'), 140.49, 140.82 (2C, C-1' (zwei Isomere)). – MS:  $m/e = 462$  (37%,  $\text{M}^+$ ), 423 (65), 419 (100), 385 (76), 373 (18), 360 (12), 346 (85), 311 (63), 268 (69), 227 (57), 226 (60), 191 (98), 184 (58), 107 (55), 91 (42), 78 (38), 77 (35).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{S}$  (462.1) Ber. C 54.54 H 6.03 Gef. C 54.80 H 6.23

Molmasse Ber. 462.03436 Gef. 462.03401 (MS)

2.2. 9,13-Diphenyl-1,5-dithia-9,13-diarsacyclohexadecan (5b): Die Lösung von 5.00 g (10 mmol) 4 in 100 ml Ethanol und die Lösung von 1.08 g (10 mmol) 1,3-Propandithiol<sup>9</sup>) in 100 ml Ethanol wurden mit der oben erwähnten Dosierapparatur simultan und kontinuierlich in 16 h zu einem auf 70°C erwärmten Liter Ethanol gespritzt. Nach Aufarbeitung analog 2.1. und säulenchromatographischer Trennung (20 × 3 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzin/Ether = 8:1) wurden erhalten: 1. Fraktion: 0.63 g (13%) 4. 2. Fraktion: 2.30 g (43%) 5b als öliges Isomerengemisch mit  $n_D^{18.5} = 1.6392$ . – 5b: IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3075, 3060, 3025, 3015, 3000, 2950, 2850, 1950, 1930, 1870, 1860, 1790, 1070, 1030, 950–900, 690, 540, 520  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.65$ – $2.05$  (m; 16H,  $-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{As[CH}_2\text{]}_3\text{As[CH}_2\text{]}_2-$  und  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.50–2.80 (m; 8H,  $\text{SCH}_2$ ), 7.21–7.53 (m; 10H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz): 1. Isomeres (siehe Legende zu Tab. 1):  $\delta = 23.827$  (1C, C-11), 24.825 (2C, C-10, C-12), 26.496 (2C, C-8, C-14), 28.158 (2C, C-7, C-15), 30.325 (2C, C-6, C-16), 33.452 (2C, C-4, C-2), 29.156 (1C, C-3), 127.674 (1C, C-4'), 128.052 (2C, C-2', C-6'), 131.876 (2C, C-3', C-5'), 140.327 (1C, C-1'). – 2. Isomeres: 23.405

(1 C, C-11), 24.960 (2 C, C-10, C-12), 26.636 (2 C, C-8, C-14), 28.051 (2 C, C-7, C-15), 29.237 (1 C, C-3), 30.325 (2 C, C-6, C-16), 33.452 (2 C, C-4, C-2), 127.742 (1 C, C-4'), 128.070 (2 C, C-2', C-6'), 131.965 (2 C, C-3', C-5'), 140.174 (1 C, C-1'). – MS:  $m/e = 536$  (22%,  $M^+$ ), 494 (36), 493 (100), 449 (12), 447 (12), 435 (2), 421 (8), 407 (75), 388 (18), 373 (10), 346 (91), 343 (16), 311 (55), 227 (23), 226 (28), 152 (21), 91 (11), 78 (10), 77 (7).

$C_{24}H_{34}As_2S_2$  (536.2) Ber. C 53.73 H 6.39 Gef. C 53.58 H 6.33  
Molmasse Ber. 536.05348 Gef. 536.05369 (MS)

2.3. *5,9,13-Triphenyl-1-thia-5,9,13-triarsacyclohexadecan* (7): Die Lösung von 6.95 g (10 mmol) **6**<sup>11</sup> in 100 ml Ethanol und 50 ml Ether und die Lösung von 2.40 g (10 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 100 ml Ethanol und 50 ml Wasser wurden mittels der oben erwähnten Dosierapparatur simultan und kontinuierlich zu 1 Liter Ethanol gespritzt (16 h, 70°C Badtemp.). Nach Aufarbeitung analog 2.1. ergab die Säulenchromatographie (20 × 3 cm,  $Al_2O_3$ , Benzin/Ether = 10:1): 1. Fraktion: 0.29 g (4%) **6**. 2. Fraktion: 1.97 g (30%) **7** als farbloses, öliges Isomerengemisch mit  $n_D^{20} = 1.6541$ . – 7: IR ( $CCl_4$ ): 3075, 3060, 3025, 3015, 3000, 2950, 2910, 2850, 1950, 1930, 1860, 1790, 1070, 1030, 950–900, 690, 540, 520  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $[D_6]Benzol$ ):  $\delta = 1.59$ – $1.88$  (m; 16H,  $As[CH_2]_3AsCH_2$ ),  $1.89$ – $2.01$  (m; 4H,  $AsCH_2CH_2CH_2S$ ),  $2.28$ – $2.59$  (m; 4H,  $SCH_2$ ),  $7.07$ – $7.61$  (m; 15H, Aromaten-H). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $[D_6]DMSO$ ):  $\delta = 1.58$ – $1.91$  (m; 16H,  $As[CH_2]_3AsCH_2$ ),  $1.91$ – $2.03$  (m; 4H,  $AsCH_2CH_2CH_2S$ ),  $2.55$ – $2.72$  (m; 4H,  $CH_2S$ ),  $7.28$ – $7.50$  (m; 15H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz):  $\delta = 23.77$  (2 C, C-8, C-10),  $25.13$  (2 C, C-7, C-11),  $26.82$  (2 C, C-3, C-12),  $28.45$  (2 C, C-4, C-14),  $28.73$  (2 C, C-5, C-15),  $33.65$  (2 C, C-2, C-16),  $127.88$  (3 C, C-4'),  $132.17$  (6 C, C-3', C-5'),  $128.27$  (6 C, C-2', C-6'),  $140.69$ ,  $140.49$ ,  $140.30$  (3 C, drei isomere C-1'). – MS:  $m/e = 656$  (0.5%,  $M^+$ ), 615 (35), 579 (4), 539 (3), 462 (18), 460 (11), 419 (5), 388 (5), 387 (5), 346 (24), 311 (30), 269 (14), 228 (40), 193 (26), 191 (100), 181 (30), 169 (14), 153 (38), 152 (41), 131 (26), 119 (17), 91 (15), 78 (7).

$C_{30}H_{39}As_3S$  (656.1) Ber. C 54.87 H 5.99 Gef. C 54.94 H 6.07

2.4. *11-Phenyl-1,4,7-trithia-11-arsacyclotetradecan* (9a) und *11,25-Diphenyl-1,4,7,15,18,21-hexathia-11,25-diarsacyclooctacosan* (9b): Die Lösung von 1.54 g (10 mmol) Bis(2-mercaptoethyl)sulfid<sup>9</sup> in 100 ml Ethanol und die Lösung von 3.07 g (10 mmol) **8** in 100 ml Ethanol wurden mit der oben erwähnten Dosierapparatur simultan und kontinuierlich zu 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxid in einem Liter Ethanol gespritzt (16 h, 70°C Badtemp.). Die Aufarbeitung erfolgte analog 2.1. Die abschließende Säulenchromatographie (20 × 3 cm,  $Al_2O_3$ , Benzin/Ether = 10:1) ergab: 1. Fraktion: 0.21 g (7%) **8**. 2. Fraktion: 1.63 g (42%) **9a** als farblose Kristalle mit Schmp. 65.5°C (aus Benzin). 3. Fraktion: 0.27 g (7%) **9b** als farblose Kristalle mit Schmp. 56°C (aus Benzin). – **9a**: IR ( $CCl_4$ ): 3075, 3060, 3025, 3015, 3000, 2950, 2910, 2850, 1950, 1930, 1870, 1860, 1790, 1070, 1030, 950–900, 690, 540, 520  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $[D_6]Benzol$ ):  $\delta = 1.38$ – $1.57$  (m; 4H,  $AsCH_2$ ),  $1.56$ – $1.73$  (m; 4H,  $AsCH_2CH_2$ ),  $2.12$ – $2.40$  (m; 4H,  $AsCH_2CH_2CH_2S$ ),  $2.43$ – $2.58$  (m; 8H,  $SCH_2CH_2S$ ),  $7.06$ – $7.38$  (m; 5H, Aromaten-H). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $[D_6]DMSO$ ):  $\delta = 1.49$ – $1.98$  (m; 8H,  $AsCH_2CH_2$ ),  $2.58$ – $2.68$  (m; 4H,  $AsCH_2CH_2CH_2S$ ),  $2.70$ – $2.84$  (s; 8H,  $SCH_2CH_2S$ ),  $7.28$ – $7.50$  (m; 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz):  $\delta = 24.16$  (1 C, C-10),  $26.17$  (2 C, C-9, C-13),  $30.72$  (2 C, C-8, C-14),  $31.05$  (2 C, C-2, C-6),  $32.54$  (2 C, C-3, C-5),  $127.82$  (1 C, C-4'),  $128.21$  (2 C, C-2', C-6'),  $131.72$  (2 C, C-3, C-5'),  $139.91$  (1 C, C-1'). – MS:  $m/e = 388$  (0.2%,  $M^+$ ), 360 (15), 331 (2), 313 (2), 299 (21), 286 (5), 253 (4), 226 (100), 209 (72), 184 (27), 152 (20), 151 (13), 149 (22), 107 (25), 91 (28), 78 (15).

$C_{16}H_{25}AsS_3$  (388.3) Ber. C 49.44 H 6.49 Gef. C 49.12 H 6.57

**9b**: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.63$ – $1.97$  (m; 16H,  $AsCH_2CH_2$ ),  $3.50$ – $3.70$  (m; 24H,  $SCH_2$ ),  $7.20$ – $7.60$  (m; 10H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 776$  (0.3%,  $M^+$ ), 714 (1), 701 (2), 687

(3), 673 (2), 537 (10), 509 (2), 475 (4), 447 (4), 443 (10), 387 (21), 360 (31), 299 (18), 286 (11), 226 (100), 209 (40), 184 (22), 164 (15), 107 (10), 91 (4), 87 (17), 78 (5), 77 (4).

$C_{32}H_{50}As_2S_6$  (776.6) Ber. C 49.44 H 6.49 Gef. C 49.37 H 6.73

**2.5. 9-Phenyl-1,5-dithia-9-arsacyclododecan (10a) und 9,21-Diphenyl-1,5,13,17-tetrathia-9,21-diarsacyclotetracosan (10b):** Die Lösung von 2.16 g (20 mmol) 1,3-Propanedithiol<sup>9)</sup> in 100 ml Ethanol und die Lösung von 6.14 g (20 mmol) **8**<sup>1)</sup> in 100 ml Ethanol wurden mittels der oben beschriebenen Dosierapparatur in 16 h zur auf 70°C erwärmten Lösung von 2.24 g (40 mmol) Kaliumhydroxid in 2 l Ethanol gespritzt. Die Aufarbeitung einschließlich Säulenchromatographie erfolgte analog 2.1. Erhalten wurden: 1. Fraktion: 0.35 g (6%) **8**. 2. Fraktion: 2.20 g (32%) **10a** als farblose Kristalle mit Schmp. 48°C (aus Benzin). 3. Fraktion: 0.31 g (2%) **10b** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.6250$ . – **10a**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3075, 3060, 3025, 3015, 3000, 2950, 2910, 2850, 1950, 1930, 1870, 1860, 1790, 1070, 1030, 950–900, 690, 540, 520 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 1.40–1.77 (m; 8H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90–2.00 (m; 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.15–2.42 (m; 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>As), 2.43–2.56 (m; 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 7.09–7.40 (m; 5H, Aromaten-H). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.49–1.91 (m; 8H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.95–2.09 (m; 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.55–2.67 (m; 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>As), 2.68–2.86 (m; 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 7.24–7.48 (m; 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz): δ = 20.84 (2C, C-7, C-8), 23.90 (2C, C-6, C-9), 28.64 (2C, C-5, C-10), 33.19 (2C, C-2, C-4), 26.95 (1C, C-3), 127.43 (1C, C-4'), 128.01 (2C, C-2', C-6'), 131.78 (2C, C-3', C-5'), 140.04 (1C, C-1'). – MS: *m/e* = 342 (34%, M<sup>+</sup>), 299 (40), 265 (10), 253 (17), 226 (100), 191 (55), 184 (54), 164 (5), 154 (32), 153 (50), 108 (21), 91 (30), 78 (12).

$C_{15}H_{23}AsS_2$  (342.2) Ber. C 52.60 H 6.77 Gef. C 52.71 H 6.85

**10b**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.67–1.98 (m; 20H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.48–2.72 (m; 16H, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>), 7.30–7.55 (m; 10H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 684 (4%, M<sup>+</sup>), 641 (69), 609 (3), 607 (4), 581 (14), 571 (7), 569 (8), 567 (10), 507 (3), 493 (6), 490 (4), 437 (27), 415 (47), 383 (6), 373 (25), 355 (12), 343 (20), 341 (29), 313 (19), 299 (29), 281 (38), 269 (28), 267 (25), 265 (35), 226 (100), 191 (52), 184 (33), 153 (57), 152 (34), 117 (15), 115 (32), 107 (37), 91 (24).

$C_{30}H_{46}As_2S_4$  (684.4) Ber. C 52.63 H 6.73 Gef. C 52.83 H 6.85

**2.6. 5-Phenyl-1,5-thiarsocan (11a) und 5,13-Diphenyl-1,9-dithia-5,13-diarsacyclohexadecan (11b):** Die Lösung von 6.14 g (20 mmol) **8**<sup>1)</sup> in 100 ml Ethanol und die Lösung von 4.80 g (20 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 50 ml Ethanol und 50 ml Wasser wurden simultan und kontinuierlich in 8 h mit der oben erwähnten Dosierapparatur zu einem auf 70°C gehaltenen Liter Ethanol gespritzt. Das ethanolische Reaktionsgemisch wurde i. Vak. eingeeengt. Nach Aufnahme des öligen Rückstandes in 100 ml Ether wurde zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde der ölige Rückstand säulenchromatographiert (18 × 3 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin/Ether = 10:1): 1. Fraktion: 1.60 g (30%) **11a** als farbloses Öl mit  $n_D^{18.5} = 1.6106$ . 2. Fraktion: 0.11 g (2%) **11b** als farbloses Öl mit  $n_D^{18.5} = 1.6347$ . – **11a**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80–2.30 (m; 8H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.40–2.50 (m; 4H, CH<sub>2</sub>S), 7.20–7.55 (m; 5H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 268 (65%, M<sup>+</sup>), 239 (15), 226 (63), 205 (18), 191 (100), 184 (82), 163 (43), 152 (76), 151 (76), 149 (98), 147 (50), 107 (73), 91 (68), 78 (45), 77 (33).

$C_{12}H_{17}AsS$  (268.1) Ber. C 53.73 H 6.39 Gef. C 53.71 H 6.48

**11b**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.70–2.10 (m; 16H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.50–2.75 (m; 8H, CH<sub>2</sub>S), 7.22–7.50 (m; 10H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 536 (46%, M<sup>+</sup>), 507 (16), 493 (88), 477 (12), 461 (11), 419 (26), 417 (48), 346 (15), 343 (16), 341 (45), 299 (23), 281 (20), 269 (42), 251

(15), 239 (35), 226 (100), 184 (48), 163 (22), 152 (48), 151 (40), 149 (57), 107 (49), 91 (48), 78 (33), 77 (19).

$C_{24}H_{34}As_2S_2$  (536.2) Ber. C 53.73 H 6.39 Gef. C 53.80 H 6.44

2.7. 8-Phenyl-1-oxa-4,12-dithia-8-arsacyclotetradecan (**12a**) und 8,22-Diphenyl-1,15-dioxa-4,12,18,26-tetrathia-8,22-diarsacyclooctacosan (**12b**): Die Lösung von 1.38 g (10 mmol) Bis-(2-mercaptoethyl)ether<sup>9)</sup> in 100 ml Ethanol und die Lösung von 3.07 g (10 mmol) **8**<sup>1)</sup> in 100 ml Ethanol wurden mit der oben erwähnten Dosierapparatur simultan und kontinuierlich zu 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxid in einem auf 70°C erwärmten Liter Ethanol gespritzt. Nach Aufarbeitung analog 2.6. ergab die Säulenchromatographie (40 × 2 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin/Ether = 5:1): 1. Fraktion: 0.16 g (5%) **8**. 2. Fraktion: 1.60 g (43%) **12a** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.6072$ . 3. Fraktion: 0.26 g (7%) **12b** als öliges Isomerengemisch mit  $n_D^{20} = 1.6103$ . – **12a**: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.60–2.10 (m; 8H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.50–2.95 (m; 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.50–3.90 (m; 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.14–7.55 (m; 5H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 372 (58%, M<sup>+</sup>), 330 (30), 328 (30), 299 (63), 297 (63), 268 (56), 253 (72), 240 (18), 226 (97), 193 (91), 163 (29), 153 (70), 151 (100), 150 (49), 148 (63), 117 (45), 107 (50), 91 (55), 78 (48), 77 (31).

$C_{16}H_{25}AsOS_2$  (372.2) Ber. C 51.58 H 6.77 Gef. C 51.73 H 6.61

**12b**: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.55–1.95 (m; 16H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.50–2.95 (m; 16H, SCH<sub>2</sub>), 3.40–3.80 (m; 8H, OCH<sub>2</sub>), 7.14–7.55 (m; 10H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 744 (15%, M<sup>+</sup>), 701 (6), 699 (6), 671 (5), 669 (23), 611 (18), 597 (15), 567 (15), 565 (10), 525 (8), 523 (31), 403 (10), 373 (50), 371 (28), 346 (20), 301 (14), 299 (39), 297 (54), 271 (30), 253 (46), 226 (100), 193 (80), 184 (81), 153 (81), 151 (93), 147 (80), 117 (60), 107 (75), 103 (75), 101 (60), 91 (78), 78 (55).

$C_{32}H_{50}As_2O_2S_4$  (744.5) Ber. C 51.58 H 6.77 Gef. C 51.75 H 6.65

### 3. 2-Phenyl-1,2-thiarsolan (**14a**)

*Methode 1*: Einer Lösung von 1.68 g (30 mmol) Natriumhydrogensulfid in 50 ml Ethanol wurde innerhalb 1 h bei Raumtemp. unter gleichzeitigem Einleiten von H<sub>2</sub>S eine Lösung von 9.21 g (30 mmol) **8** in 50 ml Ethanol zugetropft. Man ließ 16 h bei Raumtemp. stehen und erhitze dann 4 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren anorganischer Salze wurde das Ethanol i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 100 ml 2 N HCl aufgenommen und ausgeethert. Nach Trocknen der Etherphase über Natriumsulfat wurde der Ether abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (140°C/0.01 Torr). Man erhielt 4.47 g (66%) **14a** als Öl. Eine alternativ dazu durchgeführte Säulentrennung (30 × 3 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin/Ether = 10:1) ergab 4.81 g (71%) **14a** als farbloses Öl mit  $n_D^{18.5} = 1.5688$ . – **14a**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80–2.50 (m; 4H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.00–3.10 (m; 2H, SCH<sub>2</sub>), 7.20–7.60 (m; 5H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 226 (100%, M<sup>+</sup>), 184 (48), 152 (5), 151 (45), 107 (38), 91 (39), 78 (31), 77 (33).

$C_9H_{11}AsS$  (226.1) Ber. C 47.79 H 4.87 Gef. C 47.97 H 5.30

Molmasse Ber. 225.9797 Gef. 225.9795 (MS)

*Methode 2*: 3.07 g (10 mmol) **8**<sup>1)</sup> wurden mit 1.52 g (20 mmol) Thioharnstoff in 20 ml Butanol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit 0.80 g (20 mmol) Natriumhydroxid versetzt und erneut 3 h auf 80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand bis zur sauren Reaktion mit 2 N HCl versetzt. Nach Ausethern und Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 2.84 g (42%) **14a**.

*Methode 3*: Zur Lösung von 3.08 g (10 mmol) Bis(3-brompropyl)disulfid<sup>11)</sup> in 30 ml THF wurde eine Suspension von 1.66 g (10 mmol) Dilithiophenylarsan<sup>18)</sup> in 30 ml THF getropft und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die erhaltene Lösung wurde mit 1.52 g (40 mmol) Natriumborhydrid versetzt und 2 h bei 40°C gerührt. Dann wurden zur Zerstörung des überschüssigen Hydrids 5 ml 2 N HCl zugefügt und analog Methode 1 aufgearbeitet. Die abschließende Säulenchromatographie

(20 × 3 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin/Ether = 10:1) ergab: 1. Fraktion: 0.16 g (22%) Thietan (**14b**)<sup>10</sup>. 2. Fraktion: 2.17 g (32%) **14a**.

4. *Bis*[2-[(3-chlorpropyl)phenylarsino]ethyl]sulfid (**20**): Zur Lösung von 9.60 g (60 mmol) monolithiertem Phenylarsan<sup>18</sup> in 70 ml THF wurden bei -85°C 9.46 g (60 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan gespritzt (nicht getropft!) und die Reaktionslösung auf ca. -50°C erwärmt. Nach 20 min Rühren bei dieser Temp. wurden 7.44 g (30 mmol) Bis(2-bromethyl)sulfid<sup>12</sup> zugesetzt, worauf erneut auf -80°C abgekühlt wurde. Zu dem Reaktionsgemisch wurden innerhalb 1 h 60 mmol BuLi zugetropft. Während dieser Zeit darf die Temp. -75°C nicht überschreiten, da sonst verstärkt Nebenreaktionen ablaufen. Durch Aufarbeitung analog 2.1. (einschließlich Säulenchromatographie) wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. Fraktion: 0.54 g (7%) Bis(2-bromethyl)sulfid. 2. Fraktion: 10.01 g (61%) **20** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5834$ . - **20**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.77-1.98 (m; 12H, CH<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.50-2.63 (m; 4H, CH<sub>2</sub>S), 3.46-3.57 (m; 4H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.30-7.48 (m; 10H, Aromaten-H). - MS: *m/e* = 469 (100%, M - 77), 441 (30), 413 (7), 289 (5), 229 (20), 187 (75), 153 (20), 107 (8), 91 (6), 78 (15).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S (547.1) Ber. C 48.26 H 5.53 Gef. C 48.59 H 5.77

- 1) IX. Mitteil.: *Th. Kauffmann* und *J. Ennen*, Chem. Ber. **118**, 2692 (1985), vorstehend.
- 2) *C. A. Tolman*, *S. D. Ittel*, *A. D. English* und *J. P. Jesson*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6073 (1976); **100**, 4080 (1978); **101**, 1742 (1979).
- 3) *M. Hidai*, *K. Tominari* und *Y. Uchida*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 110 (1972); *E. E. van Tamelen*, *J. A. Gladysz* und *J. S. Müller*, ebenda **95**, 1347 (1973).
- 4) Vgl. *Th. Kauffmann* und *J. Ennen*, Chem. Ber. **118**, 2714 (1985), nachstehend.
- 5) *L. Horner*, *P. Wallach* und *H. Kunz*, Phosphorus Sulfur Relat. Elem. **1978**, 171.
- 6) *J. S. Bradshaw*, *J. Y. Hui*, *Y. Chan*, *B. L. Haymore*, *R. M. Izatt* und *J. J. Christensen*, J. Heterocycl. Chem. **11**, 45 (1974).
- 7) Kurzzmittel.: *Th. Kauffmann* und *J. Ennen*, Tetrahedron Lett. **22**, 5035 (1981).
- 8) *S. E. Livingstone*, Q. Rev., Chem. Soc. **19**, 386 (1965).
- 9) Bezugsquelle: EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.
- 10) *M. Sander*, Chem. Rev. **66**, 341 (1966).
- 11) *J. M. Stewart* und *C. H. Burnside*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 243 (1953).
- 12) *W. Steinkopf*, *J. Herold* und *J. Stöhr*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1007 (1920).
- 13) Beim Zutropfen reagiert 1-Brom-3-chlorpropan an beiden halogenierten C-Atomen mit lithiertem Phenylarsan.
- 14) Dieses Verfahren (z. B. beschrieben in *H.-O. Kalinowski*, *S. Berger* und *S. Braun*, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, S. 46, Thieme, Stuttgart 1984) gewährleistet, daß Effekte (Sättigung und Kern-Overhauser-Effekt) unterdrückt werden, die auf die Intensität der <sup>13</sup>C-Signale störenden Einfluß nehmen.
- 15) Zur Tieffeldverschiebung in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren durch S- und As-Atome: Ph<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>SPh, δ<sub>CH<sub>2</sub></sub> = 15.84; Ph<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>, δ<sub>CH<sub>2</sub></sub> = 10.58 (*R. König*, Dissertation, Univ. Münster 1983) sowie Lit. <sup>14</sup>), z. B. S. 316 und 317.
- 16) *W. E. Truce* und *L. B. Lindy*, J. Org. Chem. **26**, 1463 (1961).
- 17) *A. Tzschach* und *W. Lange*, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962).
- 18) *A. Tzschach* und *G. Pacholke*, Chem. Ber. **97**, 419 (1964).

[221/84]