

Vielelektronenliganden, XI<sup>1)</sup>

## Synthese makrocyclischer Übergangsmetall-Liganden mit As- und S-Donorzentren sowie einer funktionalisierten Seitenkette

Thomas Kauffmann \* und Johann Ennen

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

Eingegangen am 6. Juli 1984

Zur Herstellung von Katalysatoren wurden Methoden für die Synthese makrocyclischer Liganden für Übergangsmetalle entwickelt, die neben vier endocyclischen Donorzentren ( $-\text{As}(\text{Ph})-$ ,  $-\text{S}-$ ) eine variable Seitenkette mit endständiger Halogenfunktion oder Donorgruppe enthalten.

### Multi Electron Ligands, XI<sup>1)</sup>

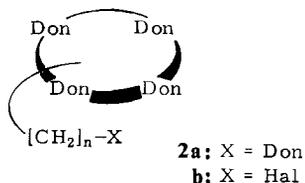
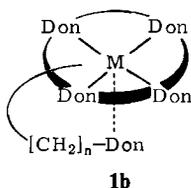
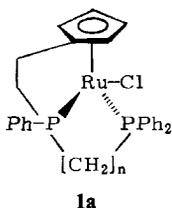
#### Synthesis of Macrocyclic Transition Metal Ligands Containing As- and S-Donor Centres and a Functionalized Side Chain

Preparatory to the synthesis of catalysts, methods have been developed for the synthesis of macrocyclic ligands for transition metals which contain besides four endocyclic donor groups ( $-\text{As}(\text{Ph})-$ ,  $-\text{S}-$ ) a variable side chain with a terminal halogen function or donor group.

Um eine 5fache Koordination von Übergangsmetallen zu erreichen, wurden in der Evolution der Lebewesen Vielelektronen-Liganden entwickelt, in denen ein makrocyclischer tetradentater Ligand mit einer Seitenkette verknüpft ist, die dem Metall eine weitere Donorgruppe nahe bringt (z. B. Hämoglobin, Vitamin-B<sub>12</sub>-Coenzym). Bei den Bemühungen, durch Synthese spezieller Liganden verbesserte Katalysatoren zu erhalten – greifbarster Erfolg ist bisher die Synthese hochselektiver Katalysatoren des Typs **1a**<sup>2)</sup> –, versuchen wir daher, auch Katalysatoren des Typs **1b** herzustellen. Voraussetzung hierfür ist die Synthese entsprechender Liganden.

Ein weiteres Motiv für die Synthese makrocyclischer Übergangsmetall-Liganden mit einer Seitenkette ist der Wunsch, über diese Seitenkette katalytisch wirksame Übergangsmetall-Komplexe mit makromolekularen Trägern zu verknüpfen, um so die Katalysatoreigenschaften – besonders die Rückgewinnbarkeit – zu verbessern.

Außer Liganden des Typs **2a** synthetisieren wir daher auch solche des Typs **2b** und berichten hier über einige Ergebnisse.

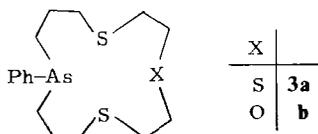


Für eine Seitenkette an einem Kronenarsan<sup>3)</sup> oder an analogen Verbindungen mit As- und S-Donorzentren<sup>1)</sup> gibt es grundsätzlich drei verschiedene Ansatzpunkte: 1. an einer Ringmethylengruppe; 2. an einem Donorzentrum; 3. an einem exocyclischen Substituenten eines As-Atoms. In der vorliegenden Arbeit wurden die ersten beiden Möglichkeiten probiert.

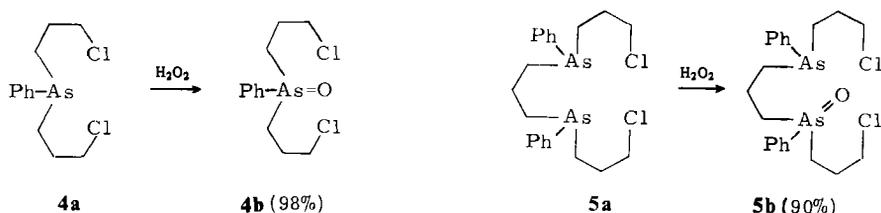
### A) Seitenkette an einem Ringkohlenstoff

Besonders günstig erschien zunächst der Aufbau der Seitenkette an einem fertigen cyclischen Liganden. Nach Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe ist es möglich, Alkylarsane nach Oxidation zum Arsanoxid bei Temperaturen unter  $-20^{\circ}\text{C}$  in  $\alpha$ -Position zu lithieren und durch anschließende Umsetzung mit Alkylhalogeniden in dieser Position zu alkylieren<sup>4)</sup>. Die Übertragung dieser Methode auf makrocyclische Arsane wurde im folgenden geprüft.

Zunächst wurde versucht, bei Kronenarsanen<sup>3)</sup> durch Anwendung milder Oxidationsmittel die gezielte Oxidation nur einer Arsangruppe zu erreichen und bei den Makrocyclen **3a** und **b**<sup>1)</sup> nur das As-Atom zu oxidieren. Beide Vorhaben mißlingen.



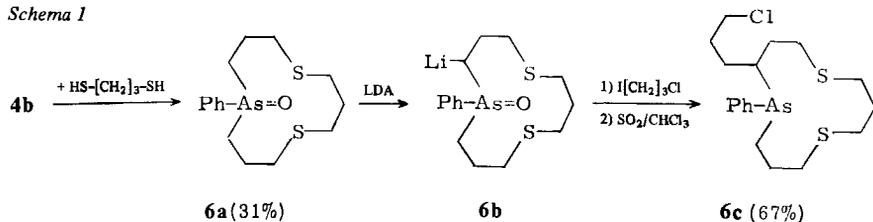
Dagegen gelang es, ausgehend von den beschriebenen<sup>3)</sup> Dichloriden **4a** und **5a** durch Wasserstoffperoxid-Oxidation in hohen Ausbeuten die Synthesebausteine **4b** und **5b** zu gewinnen.



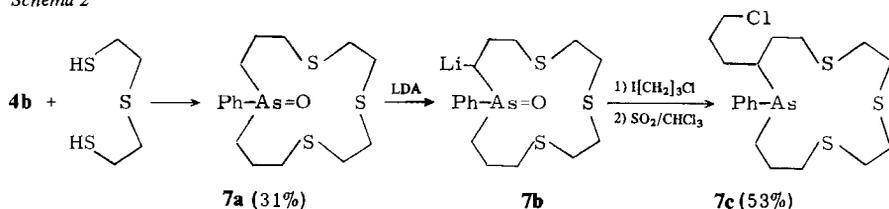
Die im Vergleich zu **5b** besser zugängliche Vorstufe **4b** wurde unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (siehe Experimenteller Teil) zu den kristallinen Verbindungen **6a** und **7a** cyclisiert, die nach Überführung in die Monolithiumverbindungen **6b** und **7b** mit den in der Tab. 1 angegebenen Halogeniden umgesetzt wurden. Nach der Aufarbeitung wurden die öligen Rohprodukte mit  $\text{SO}_2$ -gesättigtem Chloroform<sup>5)</sup> reduziert.

Wie die Tab. 1 zeigt, konnte bei den Umsetzungen mit 1-Chlor-3-iodpropan, das nach *Finkelstein*<sup>6)</sup> aus 1-Brom-3-chlorpropan dargestellt wurde, eine hinreichend gute Umsetzungsrate erzielt werden, womit ein erstes Ziel unserer Arbeit erreicht war. – Die Einführung einer Seitenkette mit endständiger Arsangruppe durch Umsetzung mit (3-Chlorpropyl)diphenylarsan schlug dagegen völlig fehl. Versuche, den Chlorsubstituenten in **6c** und **7c** durch Donorgruppen zu ersetzen, sind geplant.

Schema 1



Schema 2

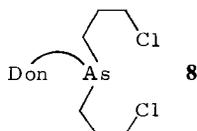
Tab. 1. Umsetzung der Lithiumverbindungen **6b** und **7b** mit Halogeniden und anschließend mit  $SO_2$ 

Li-Verbindung	Halogenid	Produkt	Ausb. (%)
<b>6b</b>	$I(CH_2)_3Cl$	<b>6c</b>	67
<b>6b</b>	$Br(CH_2)_3Cl$	<b>6c</b>	12
<b>6b</b>	$Ph_2As(CH_2)_3Cl$	—	—
<b>7b</b>	$I(CH_2)_3Cl$	<b>7c</b>	53
<b>7b</b>	$Br(CH_2)_3Cl$	<b>7c</b>	17
<b>7b</b>	$Ph_2As(CH_2)_3Cl$	—	—

Zusammenfassend kann zu diesen Synthesen gesagt werden, daß sie wegen des notwendigen Oxidations- und Reduktionsschrittes relativ aufwendig sind und zu einer nur bescheidenen Gesamtausbeute führen (für **6c** 20.4%, bezogen auf **4a**; für **7c** 14.8%, bezogen auf **4a**).

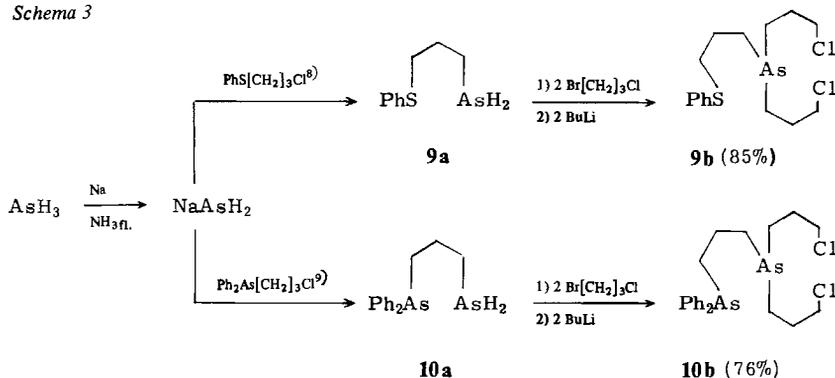
## B) Seitenkette an einem Donorzentrum

Die Anknüpfung einer Seitenkette an einer Arsannguppe eines fertigen arsenhaltigen, makrocyclischen Liganden unter Bildung einer nichtionischen Verbindung ist eine unattraktive Strategie, da es sehr schwer sein dürfte, Makrocyclen zu synthetisieren, die am Arsen leicht austauschbare Substituenten aufweisen. Erforderlich war also die Synthese einer geeigneten Vorstufe des Typs **8**. Mit einer solchen Vorstufe würde auch erreicht, daß der ausbeutemäßig zwangsläufig ungünstige Cyclisierungsschritt zuletzt erfolgt.



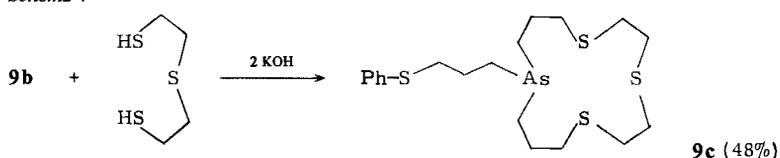
Zur Synthese von Verbindungen des Typs **8** wurde Arsenwasserstoff<sup>7)</sup> durch Einleiten in eine Na/NH<sub>3</sub>(flüssig)-Lösung in Mononatriumarsenid übergeführt. Dann wurde nach Schema 3 zu **9a** und **10a** umgesetzt (Anbringung der späteren Seitenkette), nach Lösungsmittelwechsel (Ether → Tetrahydrofuran) die doppeltmolare Menge an 1-Brom-3-chlorpropan zugefügt und bei -80°C die doppeltmolare Menge BuLi/Hexan-Lösung zugeotropft (analog zur Synthese von **4a**<sup>3)</sup>). Nach der Aufarbeitung wurden durch Säulenchromatographie (striktes Arbeiten unter Argon) die Synthesebausteine **9b** und **10b** in guten Ausbeuten erhalten.

Schema 3



Der etwas besser zugängliche Baustein **9b** wurde unter Anwendung des Verdünnungsprinzips nach Schema 4 zu dem potentiellen 10-Elektronenliganden **9c** cyclisiert, womit unser zweites Ziel erreicht wurde. Diese Cyclisierung erfolgt ausbeutemäßig praktisch gleich gut wie die entsprechende Cyclisierung mit **4a**<sup>3)</sup> (statt der Seitenkette Phenylrest am As-Atom). Daher ist zu erwarten, daß die Cyclisierung auch durch kürzere oder längere Seitenketten oder durch Seitenketten mit Donorgruppen wie -AsR<sub>2</sub>, -PR<sub>2</sub> nicht erheblich gestört wird. Bezogen auf Arsenwasserstoff beträgt die Gesamtausbeute an **9c** 41%. – Die entsprechende Cyclisierung von **10b** ist geplant.

Schema 4



Das hier geschilderte Verfahren hat im Vergleich zur Synthese von **6c** und **7c** den Vorteil, daß die Gesamtausbeute deutlich besser ist. Da es nach dem Gesagten hinsichtlich der Länge der Seitenkette und ihrer Donorgruppe wahrscheinlich keine gravierenden Beschränkungen gibt und das die Seitenkette tragende Ring-As-Atom wahrscheinlich durch ein P-Atom ersetzt werden kann, darf von dem hier vorgestellten Syntheseprozess große Variationsfähigkeit erwartet werden.

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

## Experimenteller Teil

Für die Synthese der Makrocyclen wurde eine von der Werkstatt des Organisch-Chemischen Instituts der Univ. Münster gebaute elektrische Dosierapparatur benutzt: siehe Lit.<sup>3)</sup> Zitat 6). – Schmelzpunkte: Korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter Argon in mit Ultraschall entgasten und mit Argon gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das *n*-Butyllithium wurde als Hexanlösung ( $\approx 2$  M) eingesetzt. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 298. – UV: Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer 551. – <sup>1</sup>H-NMR: FT Bruker WM 300 (Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>; innerer Standard TMS,  $\delta = 0.00$ ). – 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, LDA = Lithiumdiisopropylamid, BuLi = *n*-Butyllithium; Siedebereich: Benzin 60–90°C.

### 1. Darstellung von Synthesebausteinen

1.1. *Bis(3-chlorpropyl)phenylarsanoxid (4b)*: 9.21 g (30 mmol) **4a**<sup>3)</sup> wurden in Chloroform gelöst und mit 6.80 g (60 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach Abtrennen der überschüssigen wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung wurde die organische Phase zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die über Calciumchlorid getrocknete Chloroformphase wurde i. Wasserstrahlvak. bei 40°C Badtemp. eingengt. Die Säulenchromatographie des öligen Rückstandes (20 × 4 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ether/Ethanol = 10:1) ergab 10.03 g (98%) *Bis(3-chlorpropyl)dihydroxyphenylarsoran*. Für die weiteren Umsetzungen wurde die Bishydroxyverbindung am Wasserabscheider durch Auskreisen von Wasser mit Benzol in das hygroskopische **4b** (9.69 g (100%),  $n_D^{20} = 1.5801$ ) übergeführt. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.88$ – $2.82$  (m; 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>As=O), 3.43–3.71 (m; 4H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.47–7.88 (m; 5H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 322$  (2%, M<sup>+</sup>), 320 (3), 309 (2), 289 (36), 287 (100), 264 (21), 245 (15), 224 (12), 222 (21), 210 (15), 189 (21), 187 (79), 169 (8), 153 (18), 152 (39), 151 (30), 133 (8), 91 (14), 77 (24).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>AsCl<sub>2</sub>O (323.0) Ber. C 42.23 H 5.57 Gef. C 42.41 H 5.68  
Ber. 321.9872385 Gef. 321.9899494 (MS)

1.2. *(3-Chlorpropyl)[3-[(3-chlorpropyl)phenylarsino]propyl]phenylarsanoxid (5b)*: Die Lösung von 5.00 g (10 mmol) **5a**<sup>3)</sup> in 50 ml Chloroform wurde mit 1.13 g (10 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach Aufarbeitung analog 1.1. ließen sich säulenchromatographisch (20 × 3 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ether/Ethanol = 10:1) 4.18 g (90%) öliges *(3-Chlorpropyl)[3-[(3-chlorpropyl)phenylarsino]propyl]dihydroxyphenylarsoran* isolieren, welches durch Auskreisen von Wasser mit Benzol am Wasserabscheider in **5b** übergeführt werden konnte ( $n_D^{20} = 1.5931$ ). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.82$  (mc; 6H, CH<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.96–2.20 (m; 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsO[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Cl), 2.31 (mc; 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsO), 3.43–3.65 (m; 4H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.20–7.71 (m; 10H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 481$  (29%, M – 35), 441 (31), 439 (100), 423 (50), 405 (17), 403 (10), 381 (13), 346 (5), 327 (9), 229 (11), 227 (8), 210 (16), 189 (22), 187 (73), 153 (35), 152 (51).

**5b** war so hygroskopisch, daß eine Elementaranalyse nicht möglich war. Dagegen konnte das Dihydroxyderivat analysiert werden.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (535.2) Ber. C 47.10 H 5.61 Gef. C 46.84 H 5.69

1.3. *Bis(3-chlorpropyl)[3-(phenylthio)propyl]arsan (9b)*: Wurde analog 1.4. hergestellt, wobei man 9.63 g (50 mmol) (3-Chlorpropyl)phenylsulfid<sup>8)</sup> statt (3-Chlorpropyl)diphenylarsan einsetzt-

te. Die säulenchromatographische Aufarbeitung analog 1.4. ergab: 1. Fraktion: 0.13 g (1%) (3-Chlorpropyl)phenylsulfid. 2. Fraktion: 16.18 g (85%) **9b** als farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.5762$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.49 - 1.65$  (m; 6H,  $\text{As}(\text{CH}_2)_3$ ),  $1.89 - 1.98$  (m; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $1.74 - 1.89$  (m; 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.95 - 3.04$  (m; 2H,  $\text{SCH}_2$ ),  $3.48 - 3.60$  (m; 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $7.11 - 7.41$  (m; 5H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 305$  (100%, M – 75), 261 (6), 227 (9), 221 (10), 219 (14), 185 (10), 153 (10), 125 (5), 91 (1).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{AsCl}_2\text{S}$  (381.1) Ber. C 47.37 H 6.05 Gef. C 47.31 H 6.17

1.4. **Bis(3-chlorpropyl)[3-(diphenylarsino)propyl]arsan (10b)**: In einer geschlossenen Apparatur wurde aus 13.84 g (40 mmol) Zinkarsenid und 10.0 g konz. Schwefelsäure Arsan ( $\text{AsH}_3$ ) in einem Argonträgergasstrom erzeugt. Das Gasgemisch wurde durch Ausfrieren von Feuchtigkeit bei  $-30^\circ\text{C}$  und anschließendes Passieren einer 20 cm langen Molekularsiebstrecke (4 Å) getrocknet und in eine Lösung von 0.46 g (50 mmol) Natrium in flüssigem Ammoniak (100 ml) eingeleitet. Die anfänglich blaue Lösung ging schließlich in eine klare hellgelbe Lösung über. Zu dieser Mononatriumarsenid-Lösung<sup>9)</sup> wurden in 20 min 15.35 g (50 mmol) (3-Chlorpropyl)diphenylarsan<sup>9)</sup> in 50 ml THF getropft, dann wurde mit weiteren 100 ml THF versetzt. Man beließ 18 h bei Raumtemp., wobei die Hauptmenge des Ammoniaks verdampfte. Das restliche Ammoniak wurde durch Erhitzen auf  $50^\circ\text{C}$  im Argon-Trägergasstrom ausgetrieben. Der auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung wurden jetzt 16.35 g (100 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan zugetropft, wonach auf  $-76^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Anschließend wurden in 2 h 100 mmol BuLi zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde nochmals 0.5 h auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Argonatmosphäre i. Wasserstrahlvak. abgezogen (Badtemp.  $40^\circ\text{C}$ ). Der ölige Rückstand wurde in 100 ml Ether aufgenommen und mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Ether abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch ( $20 \times 3$  cm;  $\text{SiO}_2$  (entgast), Benzin/Ether = 15:1) aufgearbeitet: 1. Fraktion: 0.34 g (2%) (3-Chlorpropyl)diphenylarsan. 2. Fraktion: 19.00 g (76%) **10b** als luftempfindliches, farbloses Öl mit  $n_D^{20} = 1.6122$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.43 - 1.79$  (m; 6H,  $\text{As}(\text{CH}_2)_3$ ),  $1.79 - 2.00$  (m; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.02 - 2.18$  (m; 2H,  $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2$ ),  $3.46 - 3.62$  (m; 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $7.27 - 7.48$  (m; 10H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 500$  (0.4%,  $\text{M}^+$ ), 437 (0.1), 425 (37), 423 (100), 383 (0.1), 381 (3), 347 (3), 346 (9), 339 (1), 327 (0.3), 305 (1), 304 (1), 271 (1), 229 (19), 227 (23), 214 (1), 193 (3), 154 (11), 91 (2).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{Cl}_2$  (501.0) Ber. C 50.30 H 5.59 Gef. C 50.55 H 5.89

## 2. Synthese von Makrocyclen ohne Seitenkette

2.1. **9-Phenyl-1,5-dithia-9-arsacyclododecan-9-oxid (6a)**: Die Lösung von 2.16 g (20 mmol) 1,3-Propandithiol<sup>10)</sup> in 100 ml Ethanol und die Lösung von 6.44 g (20 mmol) **4b** (siehe 1.1.) in 100 ml Ethanol wurden analog 2.2. in 18 h zu 2.24 g (40 mmol) Kaliumhydroxid in einem auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmten Liter Ethanol zugespritzt. Durch Aufarbeitung analog 2.2. erhielt man 2.22 g (31%) **6a** als farblose Kristalle mit Schmp.  $188 - 189^\circ\text{C}$  (aus Benzin). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.60 - 2.01$  (m; 8H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ),  $2.03 - 2.14$  (m; 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ),  $2.51 - 2.88$  (m; 8H,  $\text{SCH}_2$ ),  $7.23 - 7.54$  (m; 5H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 358$  (17%,  $\text{M}^+$ ), 317 (90), 283 (8), 281 (8), 257 (23), 243 (100), 239 (33), 226 (23), 211 (20), 207 (20), 169 (80), 115 (37), 91 (40).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{AsOS}_2$  (358.2) Ber. C 50.28 H 6.42 Gef. C 50.12 H 6.53  
Ber. 358.040595 Gef. 358.040456 (MS)

2.2. **11-Phenyl-1,4,7-trithia-11-arsacyclotetradecan-11-oxid (7a)**: Die Lösung von 3.22 g (10 mmol) **4b** (siehe 1.1.) und die von 1.54 g (10 mmol) Bis(2-mercaptoethyl)sulfid<sup>10)</sup> in je 100 ml Ethanol wurden mit der oben erwähnten elektrischen Dosierapparatur simultan und kontinuierlich in 18 h zu 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxid in einem auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmten Liter Ethanol gespritzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der ölige Rückstand

mehrfach mit Ether ausgeschüttelt und der Etherextrakt mit Wasser gewaschen. Es gelang so, die Hauptmenge der polymeren Produkte abzutrennen. Der Ether wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach Auskreisen von Wasser mit Benzol in einem Wasserabscheider gelang es, die Verbindung nach Zusatz von Benzin (bis zur Trübung) zum Kristallisieren zu bringen. Man erhielt 1.45 g (31%) **7a** als farblose Kristalle mit Schmp. 154–156°C (aus Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.98–2.32 (m; 8H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.44–2.74 (m; 4H, AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.74–2.98 (m; 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 7.51–7.77 (m; 5H, Aromaten-H). – MS:  $m/e$  = 404 (1%, M<sup>+</sup>), 376 (5), 360 (4), 343 (29), 317 (9), 315 (5), 299 (6), 283 (11), 253 (44), 243 (100), 226 (38), 225 (15), 209 (18), 184 (13), 169 (34), 91 (21), 87 (34).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>AsOS<sub>3</sub> (404.3) Ber. C 47.49 H 6.23 Gef. C 47.57 H 6.29  
Ber. 404.0283472 Gef. 404.0281341 (MS)

### 3. Synthese von Makrocyclen mit Seitenkette

#### 3.1. 8-(3-Chlorpropyl)-9-phenyl-1,5-dithia-9-arsacyclododecan (**6c**)

**Methode 1:** 3.58 g (10 mmol) **6a** (siehe 2.1.) wurden bei Raumtemp. in 50 ml THF suspendiert und bei –50°C mit 10 mmol LDA – frisch hergestellt in Ether aus Diisopropylamin und der äquimolaren Menge BuLi – versetzt und 3 h bei –35°C gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach Zutropfen von 2.10 g (10 mmol) 1-Chlor-3-iodpropan<sup>6)</sup> wurde 12 h bei –25°C gerührt und dann analog 3.2. weitergearbeitet. Die abschließende Säulenchromatographie ergab: 1. Fraktion: 0.41 g (12%) 9-Phenyl-1,5-dithia-9-arsacyclododecan<sup>1)</sup>. 2. Fraktion: 2.80 g (67%) **6c** als farbloses Öl mit  $n_D^{18}$  = 1.6341. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.33–2.13 (m; 11H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.13–2.92 (m; 10H, SCH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 3.23–3.92 (m; 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.29–7.59 (m; 5H, Aromaten-H). – MS:  $m/e$  = 418 (30%, M<sup>+</sup>), 377 (4), 375 (11), 304 (25), 302 (61), 253 (13), 226 (100), 191 (58), 184 (47), 152 (39), 107 (33), 91 (36).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>AsClS<sub>2</sub> (418.7) Ber. C 51.61 H 6.69 Gef. C 52.69 H 6.83  
Ber. 418.0536873 Gef. 418.0533638 (MS)

**Methode 2:** Die Umsetzung erfolgte analog Methode 1 unter Verwendung von 1.64 g (10 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan<sup>10)</sup> als Abfangreagenz. Die abschließende Säulenchromatographie ergab: 1. Fraktion: 1.30 g (38%) 9-Phenyl-1,5-dithia-9-arsacyclododecan<sup>1)</sup>. 2. Fraktion: 0.50 g (12%) **6c**.

Die analoge Umsetzung mit 3.07 g (10 mmol) (3-Chlorpropyl)diphenylarsan<sup>9)</sup> ergab nicht die erwartete Verbindung. Die abschließende Säulenchromatographie lieferte neben 2.38 g (70%) 9-Phenyl-1,5-dithia-9-arsacyclododecan<sup>1)</sup> 80% (3-Chlorpropyl)diphenylarsan.

#### 3.2. 10-(3-Chlorpropyl)-11-phenyl-1,4,7-trithia-11-arsacyclotetradecan (**7c**)

**Methode 1:** 4.04 g (10 mmol) **7a** (siehe 2.2.) wurden bei Raumtemp. in 50 ml THF suspendiert und bei –50°C mit 10 mmol LDA, frisch hergestellt aus Diisopropylamin und der äquimolaren Menge BuLi in Ether, versetzt und anschließend 3 h bei –35°C gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Dieser Lösung ließ man 2.10 g (10 mmol) 1-Chlor-3-iodpropan<sup>6)</sup> zutropfen und rührte noch 12 h bei –30 → –35°C. Danach wurde auf Raumtemp. erwärmt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde mit Ether extrahiert, der Etherextrakt mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Ethers wurde in Chloroform aufgenommen und mit Schwefeldioxid in Gegenwart von Spuren Kaliumiodid analog einem Verfahren von Mann et al.<sup>5)</sup> reduziert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der salzfreie, ölige Rückstand wurde säulenchromatographiert (20 × 4 cm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzin/Ether = 20:1): 1. Fraktion: 1.05 g (27%) **3a**<sup>1)</sup>. 2. Fraktion: 2.49 g (53%) **7c** als farbloses Öl mit  $n_D^{20}$  = 1.6384. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.36–2.16 (m; 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.51–2.93 (m; 14H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl und

$\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 3.27–3.55 (m; 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 7.29–7.49 (m; 5H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 464$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 360 (14), 313 (5), 302 (9), 299 (10), 286 (17), 226 (91), 209 (100), 184 (33), 152 (8), 91 (18).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{AsClS}_3$  (464.8) Ber. C 49.09 H 6.46 Gef. C 49.52 H 6.52  
Ber. 464.0414092 Gef. 464.0409495 (MS)

**Methode 2:** Durchführung der Reaktion analog Methode 1 unter Verwendung von 1.64 g (10 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan<sup>10</sup> als Abfangreagenz. Die Säulenchromatographie ergab: 1. Fraktion: 2.37 g (61%) **3a**. 2. Fraktion: 0.80 g (17%) **7c**.

Die analoge Umsetzung mit 3.07 g (10 mmol) (3-Chlorpropyl)diphenylarsan als Abfangreagenz führte nicht zur erwarteten Verbindung. Die abschließende Säulenchromatographie ergab neben 3.57 g (92%) **3a** 2.57 g (84%) der Ausgangsverbindung (3-Chlorpropyl)diphenylarsan.

3.3. 11-[3-(Phenylthio)propyl]-1,4,7-trithia-11-arsacyclotetradecan (**9c**): Die Lösung von 3.80 g (10 mmol) **9b** (siehe 1.3.) und die von 1.54 g (10 mmol) Bis(2-mercaptoethyl)sulfid in je 100 ml Ethanol wurden mit der oben erwähnten Dosierapparatur simultan in 16 h zu 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxid in einem auf 70°C erwärmten Liter Ethanol gespritzt. Das ethanolische Reaktionsgemisch wurde i. Vak. eingengt. 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 säulenchromatographiert (20 × 3 cm;  $\text{SiO}_2$  (entgast), Benzin/Ether = 20:1). 1. Fraktion: 0.05 g (1.2%) **9b**. 2. Fraktion: 2.22 g (48%) **9c** als farblose Kristalle mit Schmp. 48°C (aus Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.42$ – $1.67$  (m; 6H,  $\text{AsCH}_2$ ), 1.67–1.90 (m; 6H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.45–2.73 (m; 4H,  $\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.78 (s; 8H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.95 (t,  $J = 3.85$  Hz; 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2$ ), 7.14–7.40 (m; 5H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 434$  (3%,  $\text{M} - 28$ ), 401 (1), 387 (3), 373 (8), 313 (19), 311 (100), 300 (12), 283 (24), 255 (8), 223 (75), 209 (88), 151 (42), 123 (25), 107 (25), 91 (6).

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{AsS}_4$  (462.4) Ber. C 49.63 H 6.79 Gef. C 49.35 H 6.71

<sup>1</sup>) X. Mittel.: *Th. Kauffmann und J. Ennen*, Chem. Ber. **118**, 2703 (1985), vorstehend.

<sup>2</sup>) *Th. Kauffmann und J. Olbrich*, Tetrahedron Lett. **25**, 1967 (1984).

<sup>3</sup>) *Th. Kauffmann und J. Ennen*, Chem. Ber. **118**, 2692 (1985).

<sup>4</sup>) Siehe *Th. Kauffmann*, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982), und dort angegebene Literatur; *Th. Kauffmann und R. Joußen*, Chem. Ber. **115**, 654 (1982).

<sup>5</sup>) *R. C. Cookson und F. G. Mann*, J. Chem. Soc. **1947**, 618.

<sup>6</sup>) *H. Finkelstein*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1528 (1910).

<sup>7</sup>) *W. C. Johnson und A. Pechukas*, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2065 (1937).

<sup>8</sup>) *W. E. Truce und L. B. Lindy*, J. Org. Chem. **26**, 1463 (1961).

<sup>9</sup>) *A. Tzschach und W. Lange*, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962); *A. Tzschach und W. Fischer*, Z. Chem. **7**, 196 (1967). Die Darstellung des (3-Chlorpropyl)diphenylarsans erfolgte entgegen der Literaturvorschrift durch Umsetzen von Lithiodiphenylarsan mit 1-Brom-3-chlorpropan bei –120°C (Ausb. 89%; Lit.-Ausb. 45%).

<sup>10</sup>) Bezugsquelle: EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.