

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER MOLEKÜLE

XC1 *. TRITERTIÄRE ARSINE UND IHRE VERWENDUNG ALS BAUSTEINE ZUR SYNTHESE VON ARSENHALTIGEN CRYPTANDEN (BZW. SPHERANDEN) **

JOCHEN ELLERMANN*, ADOLF VEIT und MATTHIAS MOLL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,
D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Juli 1985)

Summary

$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ (V), $[\text{HN}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}\}_3]\text{Cl}$ (VII) and the 1,3,5-trithiacyclohexane derivative $(\text{CHS})_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (IX) react with $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in liquid ammonia to give $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (VI), $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (VIII) and $(\text{CHS})_3[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (X). Treatment of VI with HI results, under elimination of benzene, almost quantitatively in the formation of $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2]\text{I}$ (XI), which is recrystallized from THF as $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2]\text{I} \cdot \text{THF}$ (1/1) (XIa). All attempts to obtain homogeneous products by reaction of VIII or X with HI, such as $[\text{HN}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2\}_3]\text{I}$ and $(\text{CHS})_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$, failed. With $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ or $\text{H}_2\text{S}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ XIa forms the cryptands $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (XII) or $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_8(\text{As}_4\text{S}_4)_6$ (XIII), which also can be considered as spherands. All the new compounds are characterized, as far as possible, by their IR, Raman, ^1H NMR and mass spectra.

Zusammenfassung

$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ (V), $[\text{HN}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}\}_3]\text{Cl}$ (VII) und das 1,3,5-Trithiacyclohexan-Derivat $(\text{CHS})_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (IX) reagieren mit $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in flüssigem Ammoniak zu $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (VI), $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (VIII) und $(\text{CHS})_3[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (X). Während VI mit HI unter Eliminierung von Benzol $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2]\text{I}$ (XI) in nahezu quantitativer Ausbeute bildet und

* XC. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

nach Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2] \cdot \text{THF}$ (XIa) liefert, schlugen alle Versuche durch Umsetzung von VIII oder X mit HI zu einheitlichen Produkten, wie $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2)_3] \cdot \text{I}$ und $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$, zu gelangen, fehl. Mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ bzw. $\text{H}_2\text{S}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ reagiert XIa zu den Cryptanden $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (XII) bzw. $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_8(\text{As}_4\text{S}_4)_6$ (XIII), die auch als Spheranden bezeichnet werden können. Alle neuen Verbindungen wurden, soweit möglich, IR-, Raman-, $^1\text{H-NMR}$ - und massen-spektroskopisch charakterisiert.

Einleitung

Die Umsetzung von Natriumdiphenylarsenid mit Halogenalkanen führt allgemein zu diphenyl-alkyl-substituierten Arsinen [2]. Bereits früher konnte gezeigt werden [3], dass sich die Arsen-Phenyl-Bindungen solcher Arsine selektiv durch trockenen Iodwasserstoff spalten lassen und hierbei, unter Eliminierung von Benzol, entsprechende Diiodarsino-alkyl-Verbindungen entstehen. Wie wir kürzlich berichteten [4], erhält man nach diesem Reaktionsweg aus $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (I) [5] die neuen Verbindungen $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3] \cdot \text{I}$ (II) bzw. $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3] \cdot \text{THF}$ (1/1) (IIa) [6]. Die Umsetzung von IIa mit H_2O bzw. H_2S liefert die neuartigen Arsa-Aza-Oxa- bzw. Arsa-Aza-Thia-Cryptanden $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (III) und $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]_8(\text{As}_4\text{S}_4)_6$ (IV) [4,6]. Die Röntgenstrukturanalyse von III [6] zeigt, dass in diesem neuartigen, makrocyclischen Cryptanden-Typ sechs As_4O_2 -Achttringe über acht Triethylamin-Einheiten zu einem nahezu starren Kugelmolekül verbunden sind. III und analog dazu auch IV können daher auch als Spheranden bezeichnet werden [7]. Die acht Stickstoffatome besetzen dabei in der Struktur von III die

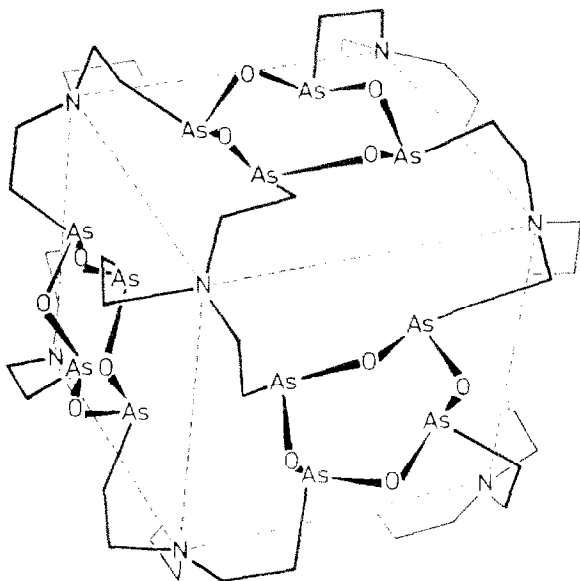


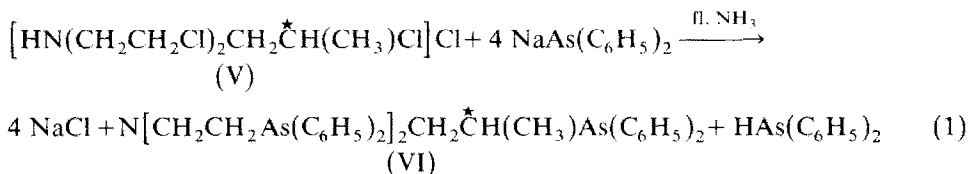
Fig. 1. Teilaufsicht auf $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (III) in vereinfachter Formelschreibweise.

Ecken eines trigonal verzerren Würfels, während die sechs As₄O₄-Ringe in etwa auf den sechs Flächen des Würfels zu liegen kommen [4,6] (Fig. 1). In diesem Zusammenhang interessierte nun die Synthese von zu I und II bzw. IIa analogen Bausteinen und ihre Verwendung zur Darstellung von Cryptanden. Dabei galt es auch die Bildungstendenz von Cryptanden des Typs III in Abhängigkeit von Verzweigungen in den aliphatischen Ketten zu untersuchen.

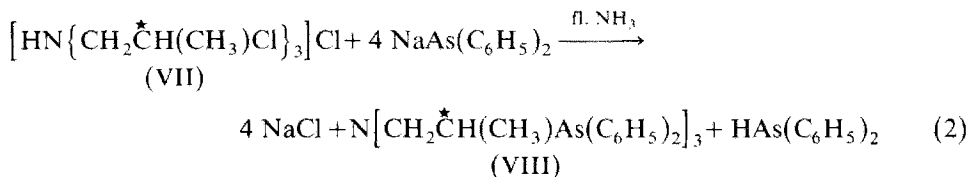
Ergebnisse und Diskussion

Präparative Ergebnisse

Setzt man *N,N*-Bis(2-chlorethyl)-2-chlorpropylammonium-chlorid (V) mit Natriumdiphenylarsenid in flüssigem Ammoniak um, so erhält man entsprechend Gl. 1 das tertiäre Arsin *N,N*-Bis(2-diphenylarsinoethyl)-2-diphenylarsinopropylamin (VI).



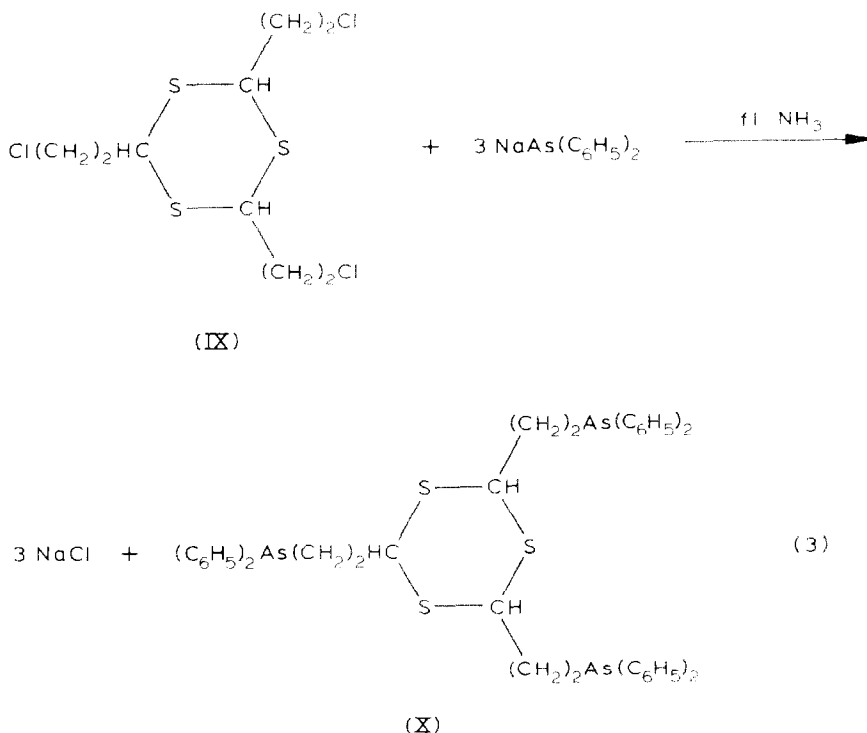
In analoger Reaktion gelangt man ausgehend von Tris(2-chlorpropyl)-ammonium-chlorid (VII) zum Tris(2-diphenylarsinopropyl)amin (VIII) (Gl. 2).



Das in beiden Reaktionen entstehende Diphenylarsin kann destillativ abgetrennt und wieder in NaAs(C₆H₅)₂ übergeführt werden. Während sich in [HN-(CH₂CH₂Cl)₃]Cl die C-gebundenen Chloratome relativ leicht durch [As(C₆H₅)₂]⁻ als Cl⁻ eliminieren lassen und man N[CH₂CH₂As(C₆H₅)₂]₃ (I) in etwa 90-prozentiger Ausbeute erhält, wird diese Substitution durch die Einführung einer Methylgruppe am β-C-Atom (V) bzw. mehreren Methylgruppen (VII) deutlich erschwert. Diese sterischen Hinderungen bewirken, dass die roten Lösungen von NaAs(C₆H₅)₂ in flüssigem Ammoniak nach der Zugabe von [HN(CH₂CH₂Cl)₃]Cl sofort [4], nach der von V innerhalb einer halben Stunde und nach der von VII erst innerhalb von etwa zwei Stunden entfärbt werden. Weiterhin wirken sich die sterischen Hinderungen bei V und VII auch auf die Ausbeuten der gewünschten Produkte aus. So ist VI nur in 80- und VIII schliesslich nur noch in 60-prozentiger Ausbeute erhältlich. Da VI ein-, und VIII drei chirale C-Atome (mit Stern markiert) im Molekül enthalten, ist somit die Bildung eines Diastereomeren-Gemisches möglich. Dies hat bei VI und VIII eine deutliche Abnahme der Schmelzpunkte zur Folge (I: 95 bis 96°C [4], VI: 16 bis 18°C, VIII: -12 bis -10°C). Bei Raumtemperatur sind VI und VIII farblose Öle. Während I eine luftstabile Substanz ist und an Licht nur bei langer Lagerung (mehrere Monate) zur Zersetzung neigt (Farbänderung von farblos nach gelblich), zersetzen sich VI, und noch deutlicher VIII, bei Lagerung an Luft und Licht relativ

rasch (Farbänderung von farblos nach braun innerhalb weniger Tage). Selbst bei Aufbewahrung unter N_2 und Lichtausschluss ist nach ca. einem Monat die eintretende Zersetzung bei VI und VIII deutlich erkennbar.

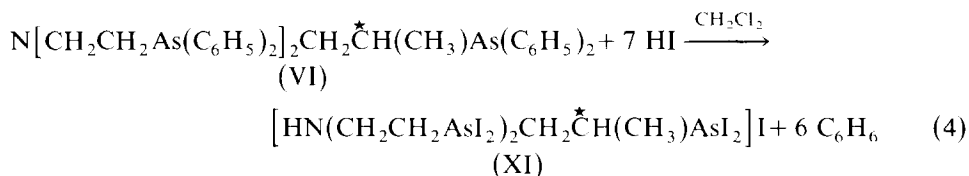
Die Reaktion von 2,4,6-Tris(2-chlorethyl)-1,3,5-trithian (IX) mit Natrium-diphenylarsenid in flüssigem Ammoniak führt zu 2,4,6-Tris(2-diphenylarsinoethyl)-1,3,5-trithian (X) (Gl. 3), das kristallin in feinen, verfilzenden Nadeln anfällt.



Bei der in flüssigem Ammoniak üblichen Reaktionstemperatur von -70°C betragen die Ausbeuten an X nur 15-20%. Sie lassen sich auf maximal 50% steigern, wenn man die Reaktion bei -85°C durchführt, der Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch gerade noch flüssig ist. Durch diese Temperaturerniedrigung wird die leichte Eliminierung von HCl aus der Ausgangsverbindung IX unterdrückt. Diese HCl-Abspaltung wird auch beim Umkristallisieren von IX bei Raumtemperatur beobachtet [8] und zum Beispiel durch die Umsetzung von IX mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak begünstigt. Als Reaktionsprodukt erhält man nach der HCl-Eliminierung 4,8,12-Trithia-cyclo-trispiro[2.1.2.1.2.1]dodecan in 75% Ausbeute [9]. Trotz des, im Vergleich zum Amidion geringeren, basischen Charakters des Diphenylarsenidions und der niedrigen Reaktionstemperatur ist diese zur Substitution konkurrierende Eliminierungsreaktion auch bei der Umsetzung von IX mit $\text{NaAs(C}_6\text{H}_5\text{)}_2$ möglicherweise die eigentliche Hauptreaktion. Das hierbei entstehende Diphenylarsin konnte in Form seines Oxidationsproduktes Tetraphenyldiarsin [10] in bis zu 60% Ausbeute isoliert und spektroskopisch, sowie analytisch charakterisiert werden.

Setzt man VI mit trockenem Iodwasserstoff in CH_2Cl_2 um, so erhält man

N,N-Bis(2-diiodarsinoethyl)-2-diiodarsino-propylammonium-iodid (XI) in nahezu quantitativer Ausbeute (Gl. 4).



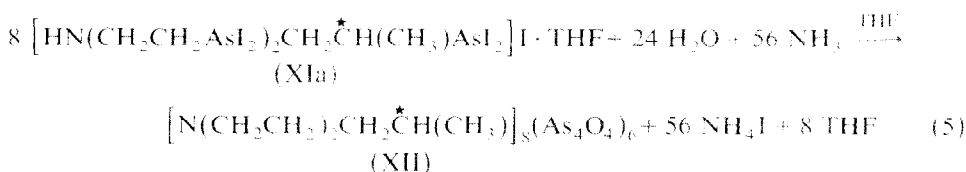
Innerhalb von mehreren Stunden fällt gelb-oranges, mikrokristallines XI aus der Reaktionslösung aus. Ähnlich wie II [4] enthält auch XI, wie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in $\text{DMSO-}d_6$ zeigen, etwa 0.5 bis 1 Mol CH_2Cl_2 und ca. 0.5 Mol Benzol. Sie lassen sich durch Trocknen im Hochvakuum nicht entfernen. Erhitzt man XI im Hochvakuum, so zersetzt es sich schon ab etwa 50°C (II: 80°C). Das Zersetzungsprodukt bildet einen glasartigen, roten Schmelzkuchen, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch breite, wenig charakteristische Signale zeigt. XI ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von THF, in dem es sich mässig löst, unlöslich. Gute Löslichkeit ist nur in stark polaren Solventien, wie DMF und DMSO, zu beobachten. Ebenso wie II [4] kristallisiert XI aus THF als definierte Verbindung der Zusammensetzung $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2]\text{I} \cdot \text{THF}$ (1/1) (XIa) aus. Hierzu löst man XI vollständig in THF und bläst das Lösungsmittel langsam mit N_2 ab, man erhält so analysenreines, gelbes, mikrokristallines XIa, dessen Löslichkeit der von XI weitgehend entspricht. Leitfähigkeitsmessungen ergeben für das in DMSO gelöste XIa Werte, die über denen von 1:1-Elektrolyten liegen. Sie zeigen an, dass in DMSO auch (As–I)-Bindungen dissoziieren [4,11].

Die in der Reihe I, VI und VIII, sowie IIa und XIa zu beobachtende Abnahme der Stabilität der Verbindungen ist offenbar der Grund dafür, dass nach der zu Gl. 4 analogen Reaktion von VIII mit HI keine definierten Produkte mehr zu erhalten sind. Schon kurz nach Beginn der HI-Einleitung in eine 20°C warme Lösung von VIII in CH_2Cl_2 scheiden sich rotbraune ölige Produkte aus der Lösung ab, aus denen keine einheitliche Verbindung erhältlich ist. Beim Versuch der Umkristallisation der Rohprodukte aus THF zersetzt sich die Lösung innerhalb weniger Minuten unter Farbvertiefung von rot nach dunkelbraun. Aus solchen Lösungen sind nur noch schwarze, nicht charakterisierbare Öle erhältlich. Versuche, die Umsetzung von VIII mit HI bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen (-40 , -70°C) führen ebenfalls zu dunkelbraunen Ölen.

Auch die Umsetzung von X mit trockenem Iodwasserstoff in CH_2Cl_2 liefert bei 20°C (bzw. -40 und -70°C) nicht das erwartete $(\text{CHS})_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$, sondern nur nicht charakterisierbare, stark zur Zersetzung neigende, rotbraune bis dunkelbraune, zähflüssige Öle. Setzt man diese Öle aus den Reaktionen von VIII bzw. X mit Iodwasserstoff, ohne Isolierung, mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ um, so erhält man zwar farblose, nicht kristalline Hydrolyseprodukte. Jedoch sind diese, im Gegensatz zu dem Hetero-Cryptanden III [4] in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die IR-Spektren zeigen zwar (AsO)-Valenzschwingungsbanden bei ca. 740 cm^{-1} , zugleich aber noch die charakteristischen Phenylschwingungsbanden [12] und im Vergleich zu dem Hetero-Cryptanden III völlig untypische Bandenmuster im Bereich der Alkylschwingungen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzungen von VIII bzw. X mit HI einerseits unvollständig ablaufen, und andererseits zu Produkten führen,

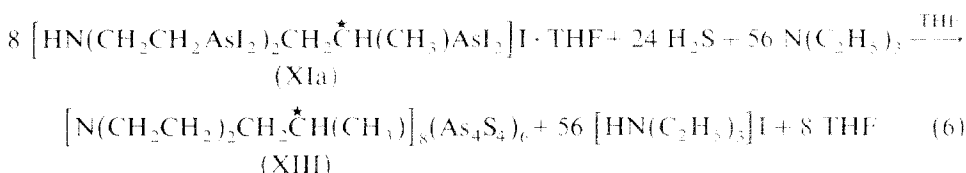
deren Hydrolysen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ nicht charakterisierbare, offenbar polymere Verbindungen ergeben.

Im Gegensatz dazu reagiert XIa mit einem Ammoniak/Wasser-Gemisch in THF zu dem Arsa-Aza-Oxa-Cryptanden XII (Gl. 5).



Nach mehrtägigem Stehen kristallisiert aus der Lösung XII in Form luftstabiler, farbloser, feiner Plättchen aus. Durch Umkristallisieren aus Benzol/ CHCl_3 erhält man die Verbindung analysenrein. Osmometrische Bestimmungen der relativen Molmasse in Benzol ergeben für XII Werte, die obiger Formel entsprechen.

Die Umsetzung von XIa mit einem Triethylamin-Schwefelwasserstoff-Gemisch in THF führt zu dem zu XII homologen Arsa-Aza-Thia-Cryptanden XIII (Gl. 6).



XIII fällt aus dem Reaktionsgemisch als blass-gelber, amorpher Niederschlag aus. Aus $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ ist hell-gelbes XIII analysenrein und mikrokristallin erhältlich.

Aufgrund der Methylgruppe in jeder $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\overset{\star}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)]$ -Einheit sind für die Verbindungen XII und XIII, die jeweils acht derartige Einheiten enthalten, eine Vielzahl von Diastereomeren und strukturellen Anordnungsmöglichkeiten der CH_3 -Gruppen in Bezug auf die As_4O_4 - bzw. As_4S_4 -Ringe zu erwarten. Eine Trennung der verschiedenen Isomeren ist wegen den offenbar geringen Unterschieden in den physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht möglich.

¹H-NMR-Spektren

Die Signale und Signallagen der ¹H-NMR-Spektren von VI, VIII, X, XI und XIa entsprechen den Erwartungen. Die Zuordnungen erfolgten durch Vergleich mit den Spektren von I, II und IIa [4]. Die Daten finden sich im Experimentellen Teil.

Wie bereits früher berichtet [4] zeigen die 60-MHz-¹H-NMR-Spektren der Hetero-Cryptanden III und IV nur zwei breite, nicht aufzulösende Multipletts (III: δ 2,35, 3,20 ppm, IV: 2,75, 3,10 ppm). Für III beträgt das Integrationsverhältnis 3/1, während die überlagerten Multipletts von IV keine Integration mehr zulassen. Da für die strukturverwandten Verbindungen XII und XIII durch die eingeführten Methylgruppen noch komplexere Spektren zu erwarten waren, wurden für XII und XIII, und zum Strukturvergleich nachträglich auch für III und IV hochaufgelöste 270-MHz-¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Für das röntgenographisch abgesicherte III [6] zeigen diese Spektren 4 Signalgruppen bei δ 3,12 (m, 24H, N-CH), 2,41 (m, 24H, As-CH), 2,10 (m, 24H, As-CH) und 1,92 (m, 24H, N-CH), dessen Erscheinungsbild zunächst als eine Kombination eines AB- mit einem AX-System

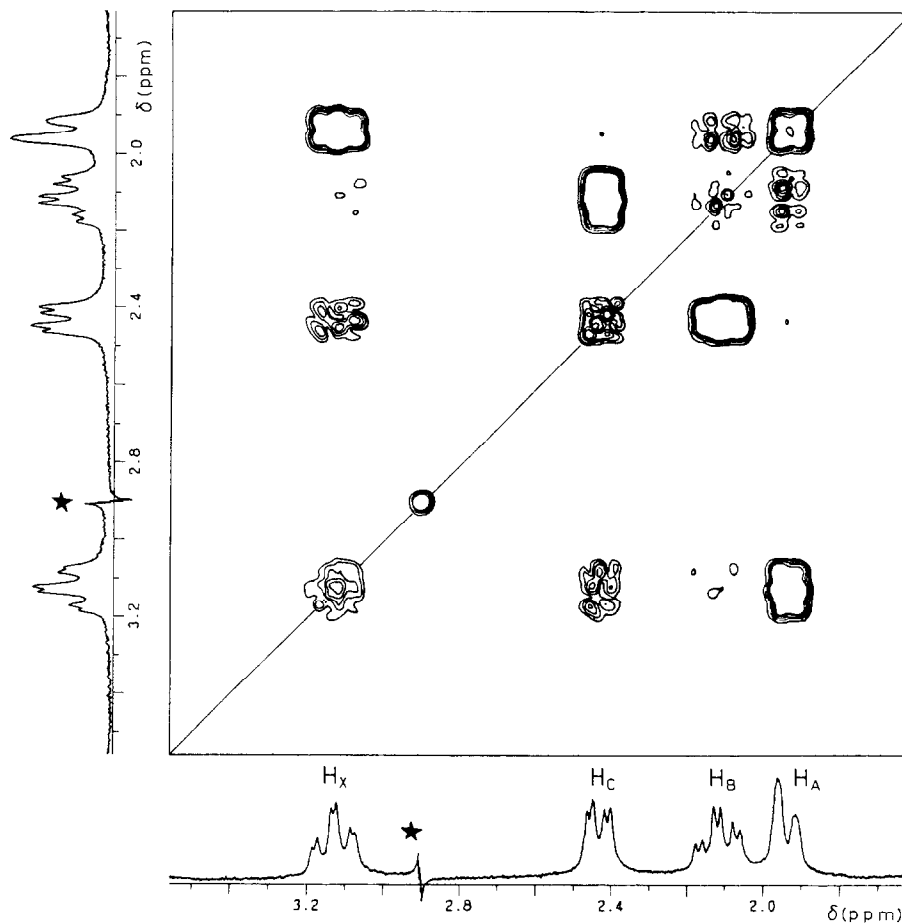


Fig. 2. 2D-¹H-NMR-Spektrum (COSY 90) von III in CD₂Cl₂ bei 20°C, Matrixgrösse 256×1024, Messfrequenz 270.319 MHz. * gefaltetes Lösungsmittelsignal.

aufgefasst werden könnte. Eine genauere Linienformanalyse zeigt jedoch, dass es sich hier um ein kompliziertes 4-Spinsystem handelt. Um eine zweifelsfreie Zuordnung der Signale zu ermöglichen wurde das 2D-¹H-NMR-Spektrum von III aufgenommen (Fig. 2).

Hieraus ergibt sich, dass die 4 benachbarten H-Atome in den (–CH₂–CH₂–)-Brücken, die nach den Erwartungen gleichstark miteinander koppeln sollten, deutlich unterschiedliche Kopplungen zeigen. Daraus folgt bereits, dass die (–CH₂–CH₂–)-Brücken eine starre Konformation besitzen, das heisst, dass auch in Lösung die Molekülstruktur vorliegt, die aus der Röntgenstrukturanalyse [4,6] für den festen Zustand ermittelt wurde (Fig. 1 und 3).

Die nur sehr schwache Kopplung jeweils eines H-Atoms mit einem anderen am benachbarten C-Atom weist auf einen Torsionswinkel von jeweils ca. 90° zwischen diesen beiden H-Atomen hin. Die daraus abzuleitende Newman-Projektion der Konformation der einzelnen (–CH₂–CH₂–)-Brücken ist in Fig. 4 wiedergegeben. Sie stimmt mit den Befunden aus der Röntgenstrukturanalyse [4,6] sehr gut überein.

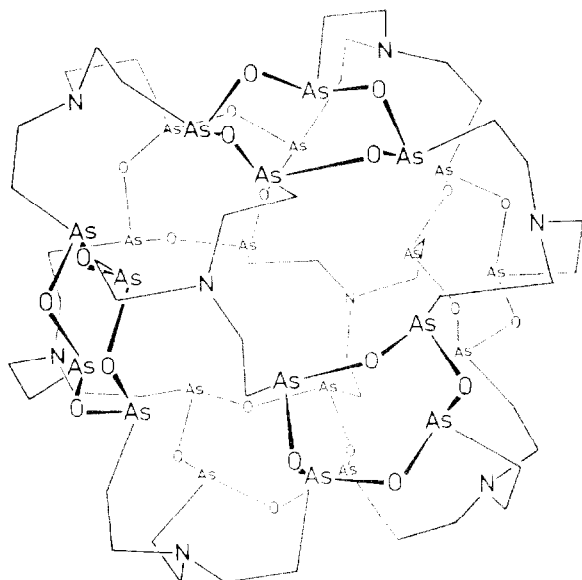


Fig. 3. Gesamtansicht von III in vereinfachter Formelschreibweise.

Die deutliche Tieffeldverschiebung von 24 Protonen der Methylengruppen an den Stickstoffatomen lässt sich aus der starren Käfigstruktur von III durch die Wechselwirkung dieser Protonen mit den Sauerstoffatomen in den As_4O_4 -Ringen erklären. Aus den (NCH_2CH_2As) -Gruppierungen weist nämlich jeweils das in Fig. 4 mit X bezeichnete Proton in Richtung eines Sauerstoffatoms aus den As_4O_4 -Ringen.

Für IV ergibt das 270-MHz- 1H -NMR-Spektrum zwei Multipletts bei δ 2.80 (m, 72H, N-CH und As- CH_2) und 3.20 ppm (m, 24H, N-CH \cdots SAs) im Integrationsverhältnis 3/1. Das Signal bei δ 3.20 ppm entspricht auch in der Linienform dem bei III für die N-CH-Protonen gefundenen Signal bei δ 3.12 ppm. Für die restlichen Protonen in den $(-CH_2-CH_2-)$ -Brücken findet man lediglich ein gut aufgelöstes Multiplett mit ca. 11 Linien.

Von XII und XIII wurden nur 270-MHz- 1H -NMR-Spektren aufgenommen. Sie zeigen aufgrund der acht Methylgruppen und der dadurch möglichen Vielzahl von Diastereomeren und Bindungsisomeren (z. B.: ein As_4O_4 - bzw. As_4S_4 -Ring kann durch keine, ein, zwei, drei oder vier methylgruppenhaltige Alkylgruppen gebunden werden) zwar deutlich breitere und schlechter aufzulösende Multipletts als die entsprechenden 1H -NMR-Spektren von III und IV, jedoch stimmen die Signallagen

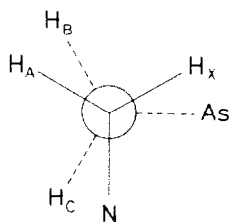


Fig. 4. Newman-Projektion der Konformation der einzelnen Ethylenbrücken in III.

der N-CH- und As-CH₂- bzw. As-CH-Protonen sehr gut mit denen von III und IV überein.

Das ¹H-NMR-Spektrum von XII zeigt 4 Signalgruppen bei δ 3.05 (m, N-CH · OAs), 2.41 (m, As-CH), 2.07 (m, As-CH und N-CH) und 1.27 ppm (m, C-CH₃). Die ineinandergeschobenen, nicht aufgelösten Multipletts bei δ 2.41 und 2.07 ppm lassen sich zwar nicht mehr einzeln integrieren, jedoch ergibt sich ein erwartetes Integrationsverhältnis der Signale bei δ 3.05/2.41 + 2.07/1.27 ppm wie 3/8/3. Das Multiplett bei δ 2.07 ppm entspricht den bei III noch getrennten Signalgruppen bei δ 2.10 und 1.92 ppm. Die zu erwartenden Dubletts der CH₃-Gruppen erscheinen offenbar durch die verschiedenen möglichen Diastereomeren und strukturellen Anordnungsmöglichkeiten als breites Multiplett.

Im 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum von XIII treten im Bereich der Methylprotonen drei relativ getrennte, breite Dubletts bei δ 1.77, 1.56 und 1.16 ppm auf. Die weiteren Signale und Signallagen sind δ 3.20 (m, 24H, N-CH · · · SAs) und 2.80 ppm (m, 64H, As-CH₂, As-CH und N-CH). Die Integration der Signale bei δ 3.20, 2.80 ppm und der, den Methylprotonen insgesamt zuzuordnenden Dubletts ergibt das erwartete Verhältnis von 3/8/3. Aus der guten Übereinstimmung der Signallagen und vor allem aus der, wie bei III und IV, auch bei XII und XIII eindeutig auftretenden Tieffeldverschiebung von 24 Protonen, die nur durch die Wechselwirkung von jeweils einem Proton der Methylengruppen an den Stickstoffatomen mit einem Sauerstoff- bzw. Schwefelatom in den As₄O₄- bzw. As₄S₄-Ringen erklärt werden kann, lässt sich auf die Strukturverwandtschaft von III, IV, XII und XIII schliessen. Die Einführung der Methylgruppen an den As-C-Atomen beweist zudem die Wechselwirkung von N-CH-Protonen mit den As₄O₄- bzw. As₄S₄-Ringen, da deren Integration bei allen vier Hetero-Cryptanden 24 Protonen ergibt. Der Einfluss der Methylgruppen und die damit verbundenen möglichen Diastereomeren und strukturellen Anordnungsmöglichkeiten scheinen die grundsätzliche Bildungstendenz dieser makrocyclischen Hetero-Cryptanden nur verhältnismässig wenig zu beeinflussen.

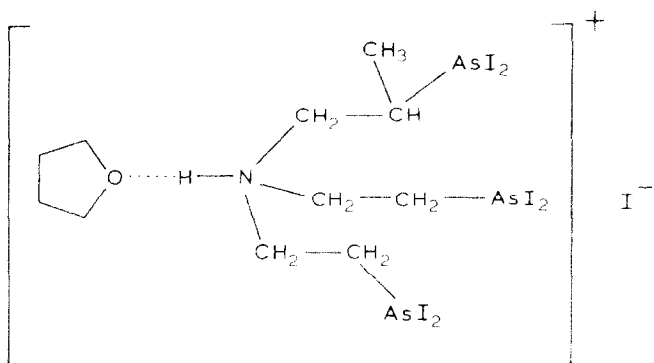
Massenspektren

Die relativen Molmassen der tertiären Arsine VI, VIII und X konnten durch ihre Molekulation belegt werden. Die wichtigsten Daten der Massenspektren finden sich im Experimentellen Teil. Von den Salzen XI und XIa sind keine Massenspektren zu erhalten. Die beiden Cryptanden XII und XIII sind im Massenspektrometer nicht unzerstört verdampfbar. XII zeigt ab Einlasstemperaturen über 300°C (100°C über dem Zersetzungspunkt) das Massenspektrum von As₄O₆ ohne Fragmente des Organogerüsts, woraus auf eine vollständige Zersetzung geschlossen werden kann. Dagegen liefert das Massenspektrum von XIII bei einer Einlasstemperatur von 230°C (17°C unterhalb des Zersetzungspunktes) als Fragment mit der höchsten Masse das CH₂As₄S₄-Ion, weiterhin das As₄S₄-Ringsystem, dessen typische Fragmentierung, sowie Fragmente, die auf das Organogerüst schliessen lassen. Die Daten sind im Experimentellen Teil angegeben.

Schwingungsspektren

Die Daten der IR- und Ramanspektren der neuen Verbindungen VI, VIII, X, XIa, XII und XIII finden sich im Experimentellen Teil. Auf die Angabe der substituentenunabhängigen Phenylschwingungen von VI, VIII und X wird verzich-

tet, da sie stets lagekonstant auftreten und für I publiziert wurden [4]. Die substituentsabhängigen Phenylschwingungen wurden nach der Whiffen-Nomenklatur [12] bezeichnet. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte bei VI und VIII durch Vergleich mit den IR- und Ramandaten von I [4], bei X durch Vergleich mit den IR-Daten von IX und den IR- und Ramandaten des 1,3,5-Trithians [13-15]. Für VIII war die Aufnahme eines Ramanspektrums aufgrund rasch eintretender Zersetzung im Laserlicht nicht möglich. Die Schwingungen von XIa, XII und XIII wurden durch Vergleich der Spektren mit den IR- und Ramandaten von IIa, III und IV [4] zugeordnet. Für XIa folgt aus der niedrigen Lage der NH-Valenzschwingungsbande bei 2690 cm^{-1} und ihrer starken Verbreiterung, dass das Solvat-THF dieser Verbindung an die NH-Gruppe über Wasserstoffbrücken-Bindungen gebunden sein muss. Dementsprechend wird für den Festzustand von XIa die folgende Struktur vorgeschlagen.



Bemerkenswert erscheint die Übereinstimmung der Schwingungsspektren von XII und XIII mit denen von III und IV. Die schon aus dem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren resultierende Strukturverwandschaft dieser makrocyclischen Hetero-Cryptanden wird dadurch untermauert. Die in den IR- und Ramanspektren von XII und XIII zusätzlich auftretenden Schwingungsbanden können eindeutig den in das Organogerüst eingeführten Methylgruppen zugeordnet werden.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden, soweit erforderlich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Lösungsmittel waren getrocknet, destilliert und N_2 -gesättigt. Triphenylarsin wurde gemäss Ref. 16. *N,N*-Bis(2-chlorethyl)-2-chlorpropylammoniumchlorid (V) und Tris(2-chlorpropyl)ammoniumchlorid (VII) wurden analog Tris(2-chlorethyl)ammoniumchlorid [17] und 2,4,6-Tris(2-chlorethyl)-1,3,5-trithian (IX) entsprechend Ref. 8 dargestellt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Kapillaren (N_2) ermittelt. IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25, Perkin-Elmer 580 B. Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL JNM-PMX-60 und FT-JNM-GX 270. Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle). Leitfähigkeit: Fa. WTW, Typ LF 39. Osmometrische Molmassenbestimmungen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

N,N-Bis(2-diphenylarsinoethyl)-2-diphenylarsinopropylamin (VI)

7.90 g (0.34 mol) Natrium werden in einem 2 l-Kolben in ca. 1.5 l flüssigem Ammoniak unter starkem Rühren gelöst; die blaue Lösung wird mit 52 g (0.17 mol) Triphenylarsin zu Natriumdiphenylarsenid und Phenylnatrium umgesetzt. Das aus letzterem durch Ammonolyse entstehende Natriumamid wird anschliessend mit 9.1 g (0.17 mol) NH_4Cl neutralisiert.

Zu der roten Lösung von Natriumdiphenylarsenid in flüssigem Ammoniak (-70°C) tropft man dann innerhalb von 1 h 10.5 g (0.04 mol) *N,N*-Bis(2-chlorethyl)-2-chlorpropylammonium-chlorid (V), aufgeschlämmt in 150 ml THF. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks gibt man 150 ml Ether und 200 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab, wäscht sie dreimal mit je 50 ml Ether nach, trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 , filtriert und zieht das THF/Ether-Gemisch unter vermindertem Druck ab. Das zurückbleibende gelbliche Öl wird in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und VI durch Zugabe von 100 ml Ethanol ausgefällt. Das als Nebenprodukt entstandene $\text{HAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ kann aus dem Filtrat durch Destillation gewonnen werden. Durch Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (-24°C) erhält man VI in farblosen Kristallen, die bei ca. 0°C abfiltriert, dreimal mit je 10 ml auf ca. 0°C vorgekühltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. VI ist gut löslich in THF, DMF, CHCl_3 und CH_2Cl_2 , mässig löslich in Ether und Petrolether und praktisch unlöslich in Wasser, Methanol und Ethanol. Ausbeute: 24.9 g (77.9%). Schmp.: $16-18^\circ\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 64.76; H, 5.68; N, 1.71. $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{NAs}_3$ (799.60) ber.: C, 64.59; H, 5.55; N, 1.75%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ 7.28 (m, 30H, C_6H_5), 2.45 (m, 6H, N- CH_2), 1.92 (m, 5H, As- CH_2 und As-CH), 1.15 ppm (m, 3H, C- CH_3). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 100°C), m/z (rel. Int. %), 799 [M] (10), 784 [$M - \text{CH}_3$] (3), 722 [$M - \text{C}_6\text{H}_5$] (10), 605 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\{(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2$] (3), 570 [$M - \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (22), 556 [$\text{H}_2\text{C}=\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (48), 542 [$\text{H}_2\text{C}=\text{N}\{(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2$] (55), 528 [$\text{H}_2\text{C}=\text{N}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (8), 514 [$\text{H}_2\text{C}=\text{N}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2](\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (12), 229 [$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] (100), 227 [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{As}$] (45), 152 [AsC_6H_5] (15). IR(Film): $\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ 2960m, 2920s-m, 2860s, 2800s-m; $\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ 1460s-m, 1452s-m, 1375s-m; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1280s-m + 1270Sch; $\tau(\text{CH}_2)$ 1225s; $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CC})$ und As-sens. q 1090Sch + 1080Sch + 1070m; $\nu(\text{CC})$ 1010s; $\rho(\text{CH}_2)$ 815s, 790s; $\nu(\text{AsC})$ 665s. Raman (Öl): $\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ 2918ss, 2866ss; $\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ 1454ss; 1402ss; $\nu(\text{CC})$ bzw. $\nu(\text{CN})$ 1108ss; As-sens. q 1079s; $\nu(\text{AsC})$ 667s-m, 631ss; As-sens. t 306s, br, 281s; As-sens. u 243s-m, br; As-sens. x 186s, br (cm^{-1}).

Tris(2-diphenylarsinopropyl)amin (VIII)

Die Darstellung von VIII erfolgt nach der für VI beschriebenen Arbeitsvorschrift mit 5.65 g (246 mmol) Natrium, 37.6 g (123 mmol) Triphenylarsin in ca. 1 l flüssigem Ammoniak. Nach der Neutralisation des Natriumamids mit 6.58 g (123 mmol) NH_4Cl werden 8.7 g (30.7 mmol) *Tris*(2-chlorpropyl)ammonium-chlorid (VII) in 100 ml THF zugesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt nach der für VI beschriebenen Methode. Durch mehrfache Umkristallisation des ebenfalls gelblichen, zähflüssigen, öligen Rohproduktes aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (-77°C) wird VIII analysenrein erhalten. Es kristallisiert allerdings nur sehr schlecht und fällt oft ölig aus der Lösung aus. Alle Arbeiten, wie Filtrationen, Nachwaschen der Kristalle mit Ethanol und Trocknen im Hochvakuum erfolgen bei ca. -30°C .

Die Löslichkeiten von VIII entsprechen denen von VI. Ausbeute: 14,8 g (58,4%). Schmp. -12 bis -10°C . Analyse: Gef.: C, 65,28; H, 5,80; N, 1,69. $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{NAs}_3$ (827,65) ber.: C, 65,30; H, 5,85; N, 1,69%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ 7,25 (m, 30H, C_6H_5), 2,30 (m, 9H, N- CH_2 und As-CH), 1,15 (m, 9H, C- CH_3). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 110°C), m/z (rel. Int. %), 827 [M](3), 812 [$M - \text{CH}_3$](< 1), 750 [$M - \text{C}_6\text{H}_5$](7), 598 [$M - \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](24), 583 [$M - \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{CH}_3$](8), 570 [$\text{H}_2\text{C}=\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$](98), 556 [$\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$](9), 542 [$\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](4), 528 [$\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$](67), 229 [$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](100), 227 [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{As}$](33), 152 [AsC_6H_5](70). IR (Film): $\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ 2960m, 2920m + 2900Sch, 2860s-m, 2800s-m; $\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ 1455Sch + 1450s-m, 1375s-m; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1280Sch + 1265s; $\tau(\text{CH}_2)$ 1200s; $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{CC})$ 1130s, 1110s; As-sens. ρ 1080Sch + 1072Sch + 1068m; $\nu(\text{AsC})$ 660s, 600ss, 545s; As-sens. γ 470m + 450Sch.

2,4,6-Tris(2-diphenylarsinoethyl)-1,3,5-trithian (X)

Die Darstellung von X erfolgt nach der für VI beschriebenen Methode mit 6,34 g (276 mmol) Natrium, 42,3 g (138 mmol) Triphenylarsin in ca. 1 l flüssigem Ammoniak. Nach der Neutralisation des Natriumamids mit 7,40 g (138 mmol) NH_4Cl werden 15,0 g (46,0 mmol) 2,4,6-Tris(2-chlorethyl)-1,3,5-trithian (IX) in 100 ml THF zugesetzt. Die Umsetzung wird bei -85°C durchgeführt. Nach Aufarbeitung, wie für VI beschrieben, hinterbleibt ein gelbliches, viskoses Öl, das mit 100 ml CHCl_3 wieder in Lösung gebracht wird. Nach Zugabe von 100 ml Ethanol kristallisieren X und das Nebenprodukt Tetraphenyldiarsin bei -24°C aus. Die beiden Produkte werden durch fraktioniertes Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2/1) getrennt, dabei kristallisiert zunächst immer das Tetraphenyldiarsin aus, das abfiltriert wird. Nach Zugabe von weiterem Ethanol kristallisiert vorwiegend X aus. Schliesslich erhält man feine, farblose, verfilzende Nadeln X, die abfiltriert, mit wenig Ethanol nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Das Nebenprodukt Tetraphenyldiarsin wurde zur Reaktionsaufklärung ebenfalls charakterisiert.

$\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$: Ausbeute: 10,8 g (34,1%). Schmp. 125 – 127°C , nach Ref. 10 125 – 127°C . Analyse: Gef.: C, 62,20; H, 4,43. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{As}_2$ (458,27) ber.: C, 62,90; H, 4,40%. MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 90°C), m/z (rel. Int. %), 458 [M](55).

X: Ausbeute: 21,5 g (51,4%). Schmp. 105 – 106°C . Analyse: Gef.: C, 59,00; H, 5,19. $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{As}_3\text{S}_3$ (906,82) ber.: C, 59,60; H, 5,00%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ 7,32 (m, 30H, As- C_6H_5), 3,98 (t, 3H, S-CH), 2,12 (m, 12H, C- CH_2 und As- CH_2). MS (FD, CH_2Cl_2), m/z , 906 (bez. auf ^{32}S) [M], (EI, 70 eV, Quellentemp. 180°C , Einlasstemp. 150°C), m/z (rel. Int. %), 906 (bez. auf ^{32}S) [M](< 1), 829 [$M - \text{C}_6\text{H}_5$](< 1), 677 [$M - \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](1), 675 [$M - 3\text{C}_6\text{H}_5$](< 1), 604 [$M - \text{SCH}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](1), 302 [$\text{SCH}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](100), 261 [$\text{SAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](5), 229 [$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](32), 227 [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{As}$](27), 184 [SAsC_6H_5](5), 152 [AsC_6H_5](15), 107 [AsS](8). IR (KBr): $\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH})$ 2955s, 2920s, 2900s, 2850ss; $\delta(\text{CH}_2)$ 1440s, 1420s; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1262s, 1220Sch + 1212m + 1205Sch; $\nu(\text{CC})$ 1100s; As-sens. ρ 1084Sch + 1078m; $\rho(\text{CH}_2)$ 905s, br, 800s, 780s; As-sens. τ 669 s-m; $\nu(\text{CS})$ und $\nu(\text{AsC})$ 625s-m + 620Sch; $\nu(\text{AsC})$ 565s, br; As-sens. γ 484m + 465Sch; $\delta(\text{CHS})_2$ 390s; As-sens. τ 312s-m; $\delta(\text{CHS})_3$ 295s; As-sens. ν 230Sch + 220m. Raman (fest): $\nu(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{CH})$ 2948s, br, 2916s-m, 2892m; $\delta(\text{CH}_2)$ 1417ss; $\tau(\text{CH}_2)$ 1121s;

As-sens. r 665m; $\nu(\text{AsC})$ 619m; As-sens. y 488ss, 470s; $\delta(\text{CHS})_3$ 448ss, 291m-st; As-sens. u 241 s-m; As-sens. x 189m-st, 105st (cm^{-1}). Molmasse (osmometr. in Benzol): 887.

N,N-Bis(2-diiodarsinoethyl)-2-diiodarsinopropylammoniumiodid · Tetrahydrofuran (1/1) (XIa)

Man löst 9.0 g (11.25 mmol) *N,N*-Bis(2-diphenylarsinoethyl)-2-diphenylarsinopropylamin (VI) in 250 ml CH_2Cl_2 und leitet dann 2 h, bis zur beginnenden Trübung der Lösung, trockenen Iodwasserstoff ein. Die HI-gesättigte Lösung lässt man 24 h bei Raumtemperatur stehen. Das *N,N*-Bis(2-diiodarsinoethyl)-2-diiodarsinopropylammoniumiodid (XI) fällt aus der Lösung in Form gelb-oranger, mikrokristalliner Plättchen aus, die abgesaugt, dreimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. XI ist durch mehrtägiges Trocknen im Hochvakuum nicht von geringen Mengen CH_2Cl_2 und C_6H_6 zu befreien. Durch vollständiges Lösen des Rohproduktes XI in 300 ml THF und Vertreiben des Lösungsmittels mit N_2 auf ca. 40 ml erhält man das analysenreine Addukt $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsI}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{AsI}_2]\text{I} \cdot \text{THF}$ (1/1) (XIa), das in Form gelber, mikrokristalliner Plättchen aus der Lösung ausfällt. XIa wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. XIa ist in DMSO und DMF gut, in THF mässig und in allen anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In DMSO und DMF tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein. Ausbeute: 12.8 g (87.6%). Schmp. 58–60°C. Analyse: Gef.: C, 10.19; H, 1.77; N, 1.10. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{As}_3\text{I}_7\text{NO}$ (1298.41) ber.: C, 10.18; H, 1.79; N, 1.08%. $^1\text{H-NMR}$ (DMF- d_7): δ 3.5 (m, 15H, N- CH_2 , As- CH_2 , As-CH und O- CH_2 THF), 1.7 ppm (m, 7H, C- CH_3 und C- CH_2 THF). IR (CsI): $\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ 2970m, 2940m, 2870s-m; $\nu(\text{NH} \cdot \text{O})$ 2680s-m, br; $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$ und $\delta(\text{CH})$ 1455m-st + 1440Sch, 1410s-m, 1385s-m, br, 1360s; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1310ss, 1290ss, 1260ss; $\tau(\text{CH}_2)$ 1180s-m + 1160Sch; $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{CC})$ 1120ss, 1110ss; $\nu(\text{CO})[\text{THF}]$ 1050s-m, Sch; $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{CC})$ 1033m-st, 995s-m + 975Sch, 965s; $\rho(\text{CH}_2)$ 905s-m, 875m, 805ss, 735Sch + 715s-m; $\nu(\text{AsC})$ 675ss, 650ss; $\delta(\text{NCC})$ 495s, br + 460Sch, 380s, br; $\nu(\text{AsI})$ 210m-st. Raman (fest): $\nu(\text{AsI})$ 208sst, br (cm^{-1}). Leitfähigkeit (in DMSO, 20°C): ν 2145.9 l mol^{-1} ; Λ 176 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (XII)

2.9 g (2.23 mmol) *N,N*-Bis(2-diiodarsinoethyl)2-diiodarsinopropylammoniumiodid · Tetrahydrofuran (1/1) (XIa) werden in 50 ml THF suspendiert und unter Rühren mit 10 ml H_2O und 5 ml konz. NH_3 versetzt. Nach der Zugabe von Ammoniak entfärbt sich das Reaktionsgemisch sofort und es entsteht eine klare Lösung, aus der nach Abdampfen von THF bei Raumtemperatur XII in feinen Plättchen auskristallisiert. Das Rohprodukt wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Wasser gewaschen, getrocknet, anschliessend in 50 ml siedendem Benzol gelöst und von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Nach Zugabe von 10 ml CHCl_3 kristallisiert XII analysenrein in feinen Plättchen aus, die abfiltriert, mit CHCl_3 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. XII ist in aromatischen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Pyridin gut, in CH_2Cl_2 wenig, und in allen anderen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute: 340 mg (39.6%). Zersp. 190–192°C. Analyse: Gef.: C, 21.83; H, 3.74; N, 3.60. $\text{C}_{56}\text{H}_{112}\text{N}_8\text{As}_{24}\text{O}_{24}$ (3079.67) ber.: C, 21.84; H, 3.67; N, 3.64%. IR(KBr): $\nu(\text{CH}_2)$ 2955m, 2915m; $\nu(\text{CH}_3)$ 2865m; $\nu(\text{CH}_2)$

2795m-st, 2710s; Kombinationston ? 2630s; $\delta(\text{CH}_2)$ 1455m; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1430s-m; $\delta(\text{CH}_2)$ 1408s-m; $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1375s-m; $\delta(\text{CH}_2)$ 1365s-m; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1280m; $\delta(\text{CH})$ 1250s; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1220s-m; $\tau(\text{CH}_2)$ 1195s; $\rho(\text{CH}_3)$ 1155s-m; $\nu(\text{CCH}_3)$ 1118ss; $\nu(\text{CC})$ und $\nu(\text{CN})$ 1085m, 1070m-st, 1020ss, 995s, 970s, 965s; $\rho(\text{CH}_2)$ und $\delta(\text{CCH})$ 930s, 915s, 885s, 867m, 830s, 795m; $\nu(\text{As}_4\text{O}_4)$ 745sst, 715sst; $\nu(\text{AsC})$ 632s-m; $\nu(\text{As}_4\text{O}_4)$ 585Sch + 555m-st + 540Sch; $\delta(\text{NCC})$ 510s. Raman (fest): $\nu(\text{CH}_2)$ 2985Sch; $\nu(\text{CH}_3)$ 2954m, 2915st; $\nu(\text{CH}_3)$ 2865s-m; $\nu(\text{CH}_2)$ 2839s, 2792st; $\delta(\text{CH}_2)$ 1458m, 1406s; $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1373s; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1275s; $\tau(\text{CH}_2)$ 1194s-m; $\rho(\text{CH}_2)$ 900s, 771s; $\nu(\text{As}_4\text{O}_4)$ 756s, 744s, 723s; $\nu(\text{AsC})$ 681s, 662s, 625s; $\nu(\text{As}_4\text{O}_4)$ 575m-st, 560m-st; $\delta(\text{NCC})$ 510s; $\delta(\text{CCAs})$ 281s, 258ss; $\delta(\text{As}_4\text{O}_4)$ 190Sch + 167s-m + 144Sch (cm^{-1}). Molmasse (osmometr. in Benzol): 2980.

[N(CH₂CH₂)₂CH₂CH(CH₃)]₃(As₄S₄)₆ (XIII)

Zu 2,4 g (1,85 mmol) *N,N*-Bis(2-diiodarsinoethyl)-2-diiodarsinopropylammonium-iodid · Tetrahydrofuran (1/1) (XIa), suspendiert in 50 ml THF, werden 2 ml Triethylamin zugegeben. Danach leitet man ca. 10 min H₂S durch das Reaktionsgemisch. Die Suspension entfärbt sich bei Beginn des H₂S-Einleitens sofort, und es entsteht kurzzeitig eine klare Lösung, aus der bald XIII und Triethylammoniumiodid ausfallen. Nach beendeter H₂S-Einleitung rührt man noch 1 h, gibt dann 10 ml Wasser zu, um das Triethylammoniumiodid zu lösen, filtriert das amorph angefallene XIII ab, wäscht mit Wasser und Methanol nach und trocknet im Hochvakuum. Das Rohprodukt wird in 50 ml siedendem CS₂ gelöst und von Unlöslichem abfiltriert. Zu der erkalteten Lösung gibt man 10 ml CHCl₃ und lässt XIII bei -24°C auskristallisieren. XIII fällt in Form feiner, blass-gelber Kristalle an, die abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. XIII ist gut löslich in CS₂, wenig löslich in CH₂Cl₂ und praktisch unlöslich in allen anderen gängigen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute: 350 mg (43,7%) Zersp. 247-249°C. Analyse: Gef.: C, 19,41; H, 3,23; N, 3,22. C₃₆H₁₁₁N₃As₂₄S₂₄ (3465,12) ber.: C, 19,41; H, 3,26; N, 3,23%. MS (EI, 70 eV, Quelltemp. 150°C, Einlasstemp. 230°C), *m/z* (rel. Int. %) 442 (bez. auf ³²S) [CH₂As₄S₄](< 1), 428 [As₄S₄](4), 396 [As₄S₃](100), 373 [CH₂N(CH₂CH₂)₂As₂S₂As](1), 359 [N{(CH₂CH₂)₂As₂S₂}] (11), 321 [As₃S₂](6), 300 [As₄](32), 289 [As₃S₂](39), 266 [H₃C=N{(CH₂CH₂)₂As₂S₂}] (6), 257 [As₃S](66), 252 [N{(CH₂CH₂)₂As₂S}](10), 225 [As₃](15), 182 [As₂S](26), 150 [As₂](17), 145 [N{(CH₂CH₂)₂As}](8), 107 [AsS](49). IR(CsI): $\nu(\text{CH}_2)$ 2960m, 2942m, 2915m, 2890s; $\nu(\text{CH}_2)$ 2860s-m; $\nu(\text{CH}_2)$ 2820Sch + 2795st, 2710s; $\delta(\text{CH}_2)$ 1450st, 1408m; $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1375s-m; $\delta(\text{CH}_2)$ 1362s-m; $\delta(\text{CH})$ 1312s; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1275st, 1216m; $\tau(\text{CH}_2)$ 1182ss, 1178ss; $\rho(\text{CH}_3)$ 1150s-m; $\nu(\text{CN})$ 1130s; $\nu(\text{CCH}_3)$ 1118s; $\nu(\text{CC})$ und $\nu(\text{CN})$ 1085m-st, 1068m-st, 1012s, 990s-m, 968s; $\rho(\text{CH}_2)$ und $\delta(\text{CCH})$ 948s, 930s, 907s, 852m, 830s, 787s; $\nu(\text{AsC})$ 725s-m, 612ss, 570s-m, br, 528s; $\delta(\text{NCC})$ 470s, br; $\nu(\text{As}_4\text{S}_4)$ 410s, 382sst, 358sst; $\delta(\text{CCAs})$ 300s, 278s, 245s. Raman (fest): $\nu(\text{CH}_2)$ 2965s, br, 2944s, br, 2920s, br, 2900s; $\nu(\text{CH}_3)$ 2862s; $\nu(\text{CH}_2)$ 2800s, br; $\delta(\text{CH}_2)$ 1454s-m, 1410s; $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1371s; $\gamma(\text{CH}_2)$ 1273s; $\tau(\text{CH}_2)$ 1187s-m, 1154s; $\nu(\text{CN})$ bzw. $\nu(\text{CC})$ 950s; $\rho(\text{CH}_2)$ 858ss; $\nu(\text{AsC})$ 648ss, 568m, 531m; $\delta(\text{NCC})$ 490ss, 475s; $\nu(\text{As}_4\text{S}_4)$ 418m, 390sst, 360m; $\delta(\text{CCAs})$ 337s-m, 300s, 279ss; $\delta(\text{CAsS})$ 214s-m; $\delta(\text{As}_4\text{S}_4)$ 154st, 123m-st (cm^{-1}).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Weiterhin gilt unser Dank der Bayer AG und der Hüls AG für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 J. Ellermann und A. Veit, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 948.
- 2 W. Hewertson und H.R. Watson, J. Chem. Soc. (London), (1962) 1490.
- 3 J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, J. Organomet. Chem., 65 (1974) 33.
- 4 J. Ellermann, A. Veit, E. Lindner und S. Hoehne, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 153.
- 5 L. Sacconi und R. Morassi, Inorg. Synth., Vol. XVI (1976) 174.
- 6 J. Ellermann, A. Veit, E. Lindner und S. Hoehne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 382.
- 7 Topics in Current Chemistry Vol. 98, Host Guest Complex Chemistry I, F. Vögtle (Hrsg.): -E. Weber und F. Vögtle, S. 16; D.J. Cram und K.N. Trueblood, S. 43; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- 8 A.S. Matlack, J.C.W. Chien und D.S. Breslow, J. Org. Chem., 26 (1961) 1455.
- 9 C.C. Price und J.S. Vittemberga, J. Org. Chem., 27 (1962) 3736.
- 10 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/8, Metallorganische Verbindungen, As. Sb. Bi, H. Kropf (Hrsg.), S. Samaan (Bearbeiter), G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978.
- 11 H. Schössner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (1976) 64.
- 12 D.H. Whiffen, J. Chem. Soc. (London), (1956) 1350.
- 13 J.A.W. Dalziel, T.G. Hewitt und S.D. Ross, Spektrochim. Acta, 22 (1966) 1267.
- 14 M.J. Hitch und S.D. Ross, Spektrochim. Acta, A25 (1969) 1047.
- 15 M. Schmidt, R. Bender, J. Ellermann und H. Gäbelein, Z. Anorg. Allg. Chem., 437 (1977) 149.
- 16 P. Pfeiffer, I. Heller und H. Pietsch, Chem. Ber., 37 (1904) 4621.
- 17 J.P. Mason und D.J. Gasch, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 2816.