

minimiert,  $w = 1/\sigma(F_0)^2$ , Extinktionskorrektur, Kernstretulängen einer Zusammenstellung von Sears [7] entnommen). Die verfeinerten Atomkernkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktorkoeffizienten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Eine Liste der beobachteten und berechneten Neutronen-Strukturamplituden ist hinterlegt [8].

Tabelle 1. Fraktionelle Atomkernkoordinaten ( $\times 10^3$ ) und anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) von **2** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern. Der Temperaturfaktorausdruck hat die Form  $\exp[-2\pi^2(U11h^2a^{*2} + \dots + 2U12hka^*b^* + \dots)]$ .

	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	57384(11)	-7034(9)	46985(6)	66(2)	67(2)	66(2)	-6(2)	10(2)	-1(2)
C2	75631(10)	3239(9)	46749(5)	63(2)	58(2)	51(2)	1(2)	0(2)	-1(2)
C3	82611(10)	755(9)	35239(6)	54(2)	54(2)	57(2)	1(2)	4(2)	-1(2)
C4	67375(11)	-10303(9)	29962(5)	79(2)	68(2)	52(2)	-7(2)	0(2)	-2(2)
C5	69068(11)	-27188(9)	35509(6)	93(3)	60(2)	80(2)	-4(2)	5(2)	-3(2)
C6	63220(11)	-25192(10)	45601(6)	84(3)	65(2)	74(2)	-11(2)	3(2)	10(2)
C7	50278(11)	-3283(10)	35550(6)	65(2)	74(2)	84(2)	-2(2)	-12(2)	4(2)
C8	72135(10)	21839(9)	47558(6)	72(2)	52(2)	71(2)	0(2)	4(2)	-8(2)
C9	82996(11)	18148(9)	30638(6)	64(2)	59(2)	66(2)	-3(2)	7(2)	10(2)
O1	76350(13)	29722(11)	38008(7)	94(3)	53(2)	84(3)	2(2)	9(2)	10(2)
O2	66158(14)	29811(12)	54878(7)	122(3)	81(3)	92(3)	11(3)	22(3)	-24(2)
O3	87514(14)	22667(12)	21933(7)	106(3)	94(3)	77(3)	-6(3)	24(2)	27(2)
H1	48621(31)	-4052(30)	53720(17)	203(8)	243(8)	173(7)	7(7)	78(6)	-26(6)
H2	85019(31)	-644(28)	53119(16)	208(8)	219(7)	157(6)	31(6)	-60(6)	12(6)
H3	96151(27)	-4882(27)	34438(18)	131(6)	191(7)	223(7)	41(6)	23(5)	7(6)
H4	67876(35)	-10360(30)	21213(14)	280(9)	240(8)	103(5)	-16(8)	3(6)	-1(5)
H5	75474(39)	-38172(27)	32069(19)	330(11)	149(7)	245(8)	72(8)	50(8)	-34(6)
H6	64033(39)	-34202(28)	52081(17)	324(11)	189(7)	188(7)	11(7)	2(7)	87(6)
H7A	47726(32)	10106(26)	34000(18)	214(8)	149(6)	251(8)	38(6)	-12(7)	20(6)
H7B	37989(30)	-10450(32)	33650(19)	152(7)	252(9)	257(8)	-53(7)	-37(6)	-28(7)

[6] D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4865.

[7] V. F. Sears in K. Sköld, D. L. Price (Hrsg.): *Methods of Experimental Physics (Neutron Scattering)*. Vol. 23, Part A; Academic Press, Orlando, FL, USA 1986.

[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] a) O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; b) O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121; c) O. Ermer, *Struct. Bonding (Berlin)* 27 (1976) 161; d) O. Ermer, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 837.

[10] Diese beiden Diederwinkel lassen sich leicht als Beträge der „uneigentlichen“ Torsionswinkel C4-C5-C6...H5 und C1...C5-C6-H6 ermitteln (Abb. 1b) [9a-c].

[11] a) W. L. Duax, M. D. Fronckowiak, J. F. Griffin, D. C. Rohrer in J. Jortner, B. Pullman (Hrsg.): *Intramolecular Dynamics*, Reidel, Dordrecht, Holland 1982, S. 505; b) O. Ermer, J. D. Dunitz, I. Bernal, *Acta Crystallogr. B29* (1973) 2278.

[12] a) W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett, A. A. M. Roof, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2022; b) J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1818; c) R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1982) 927; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Tetrahedron* 39 (1983) 3345; d) L. A. Paquette, P. Charumilind, M. C. Böhm, R. Gleiter, L. S. Bass, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3136; e) O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 943; f) K. N. Houk, N. G. Rondan, F. K. Brown, W. L. Jorgensen, J. D. Madura, D. C. Spellmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5980; g) F. S. Jørgensen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1983) 5289; h) C. A. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1135; i) siehe auch: W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing  $\pi$  Electrons*, Verlag Chemie Intl., Deerfield Beach, FL, USA 1983.

[13] a) H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturf. A22* (1967) 940; b) D. R. Lide, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 868; c) siehe auch: R. K. Harris, M. Thorley, *J. Mol. Spectrosc.* 42 (1972) 407; T. Ogata, A. P. Cox, D. L. Smith, P. L. Timms, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 186.

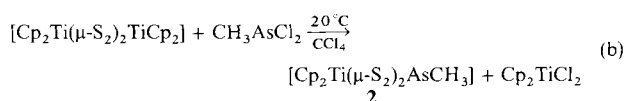
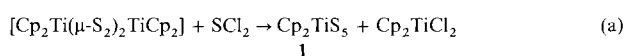
[14] a) H. B. Bürgi, E. Shefter, *Tetrahedron* 31 (1975) 2976; b) R. A. Kydd, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2067; c) R. L. Arnett, B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 118; B. L. Crawford, J. E. Lancaster, R. G. Inskeep, *ibid.* 21 (1953) 678.

[15] **5**: monokline Kristalle,  $F_p = 113^\circ\text{C}$  (aus Aceton); Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 5.896(1)$ ,  $b = 6.624(2)$ ,  $c = 24.688(16)$  Å,  $\beta = 90.74(3)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.297 \text{ g cm}^{-3}$ . Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ ); direkte Methoden; Verfeinerung (C/O anisotrop, H isotrop) unter Verwendung von 1529 Reflexen mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ ;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.047$  [8]. - **6**: trikline Kristalle,  $F_p = 93^\circ\text{C}$  (aus Pentan); Raumgruppe  $P\bar{1}$  angenommen,  $Z = 2$ ,  $a = 8.393(2)$ ,  $b = 9.535(4)$ ,  $c = 10.758(5)$  Å,  $\alpha = 78.14(3)$ ,  $\beta = 68.02(3)$ ,  $\gamma = 71.95(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.362 \text{ g cm}^{-3}$ ; Meßbedingungen, Strukturlösung und Verfeinerung wie für **5**; 1716 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ;  $R = 0.080$ ,  $R_w = 0.079$  [8].

## Darstellung und Struktur von $[(C_5H_5)_2TiS_4AsCH_3]$ , einem neuen Reagens zur Synthese schwefelreicher Heterocyclen\*\*

Von Ralf Steudel\*, Birger Holz und Joachim Pickardt

Titanocenpentasulfid  $Cp_2TiS_5$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ) hat sich als außerordentlich wertvolles Reagens zur Synthese schwefel- und selenhaltiger Homo- und Heterocyclen erwiesen, da es bereits unter milden Bedingungen mit zahlreichen Schwefel- und Selenhalogeniden unter Abspaltung von  $Cp_2TiCl_2$  zu entsprechenden Ringverbindungen reagiert. Zwölf Verbindungen der Typen  $S_n$  und  $Se_Sy$  ( $n = 6-20$ ;  $x = 1-3$ ;  $x + y = 6-8$ ) wurden auf diese Weise rein hergestellt<sup>[1]</sup>. Auch die symmetrischen Zweikernkomplexe  $Cp_4Ti_2S_4$  und  $Cp_4Ti_2S_6$  reagieren mit  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SeBr_2$  und  $Se_2Cl_2$  unter Abspaltung von  $Cp_2TiCl_2$ , wobei primär ein einkerniger Titanocenkomplex gebildet wird<sup>[2]</sup> [siehe z. B. Gl. (a)]. Nach diesem Schema haben wir jetzt den ersten arsenhaltigen Titanocenkomplex synthetisiert [Gl. (b)].



**2** wurde in 20% Ausbeute in Form schwarzroter, bei  $20^\circ\text{C}$  an Luft beständiger Kristalle erhalten<sup>[3]</sup>. **2** ist sehr gut löslich in  $CS_2$ ,  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$ , weniger gut in  $CCl_4$ . Im Massenspektrum (17 eV,  $100^\circ\text{C}$ ) wird ein Signal für das Molekül-Ion bei  $m/z$  396 beobachtet, und im  $^1H$ -NMR-Spektrum (80 MHz) treten bei  $20^\circ\text{C}$  in  $CDCl_3$  drei Singuletts bei  $\delta = 6.35$  (Cp), 5.86 (Cp) und 0.43 ( $CH_3$ ) auf<sup>[3]</sup>. Danach ist die Konformation des Metallacyclus bei  $20^\circ\text{C}$  starr, was den Erfahrungen beim  $Cp_2TiS_5$  entspricht, dessen Cp-NMR-Signale erst bei  $90^\circ\text{C}$  koaleszieren<sup>[6]</sup>. Allerdings erfordert eine Äquivalenz der Cp-Liganden außer der Ringinversion des Metallacyclus gleichzeitig die pyramidale Inversion am As-Atom. Die beiden Cp-Protonensignale im NMR-Spektrum von **1** ( $CDCl_3$ , 80 MHz) liegen bei  $\delta = 6.35$  und 6.09. Der erste Wert stimmt genau mit dem einen Cp-Signal im Spektrum von **2** überein. Daher kann man diesen Wert den Protonen des Cp-Liganden zuordnen, der am weitesten von der Methylgruppe entfernt ist.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> ergab, daß in **2** ein sesselförmiger Ring  $TiS_4As$  vorliegt, der die Methylgruppe am Arsenatom in axialer Position enthält (Abb. 1). Die Molekülstruktur von **2** ähnelt stark der von **1**<sup>[8]</sup>, indem Winkel und Abstände in dem Fragment  $(C_5H_5)_2TiS_4$  in beiden Verbindungen nahezu gleich sind. So beträgt der mittlere Abstand der Cp-Kohlenstoffatome vom Titanatom in **1** 237.4 pm und in **2** 238.2 pm, der Winkel S-Ti-S in **1**  $94.6^\circ$  und in **2**  $94.4^\circ$ . Die beiden S-S-Abstände in **2** (Mittelwert 205.8 pm) gleichen nicht nur den entsprechenden Abständen in **1** (205.9 pm), sondern annähernd auch denen im ebenfalls sesselförmigen cyclo-Hexaschwefel ( $S_6$ : 206.8 pm<sup>[9]</sup>). Die beiden As-S-Abstände sind mit 226 pm etwas länger als in  $As_2S_3$  (221 pm) und  $As_4S_4$  (224 pm)<sup>[10]</sup>. Obwohl die Moleküle von **2** im Kristall allgemeine Lagen besetzen, hat der

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. B. Holz, Prof. Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität, Sekr. C 2  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Schwefelverbindungen, 128. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie gefördert. - 127. Mitteilung: R. Steudel, G. Holdt, T. Göbel, *J. Chromatogr.* 475 (1989) 442.

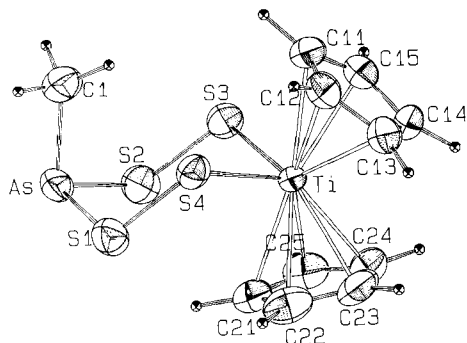
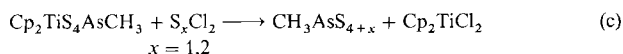


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Abstände C1-As 195, As-S1 226.4, As-S2 225.9, S1-S4 205.6, S2-S3 205.9, Ti-S4 241.9, Ti-S3 243.0; C1-As-S1 99.0, C1-As-S2 99.6, As-S1-S4 107.4, S1-S4-Ti 111.0, S4-Ti-S3 94.4, Ti-S3-S2 111.1, S3-S2-As 108.3, S2-As-S1 105.9.

TiS<sub>4</sub>As-Ring ungefähr die Symmetrie C<sub>s</sub>. In gewissem Maße ähnelt dieser Ring dem in [Cp<sub>2</sub>Ti(μ-S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[15]</sup>.

**2** reagiert bei 20 °C in CCl<sub>4</sub> mit SCl<sub>2</sub> oder S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rasch und quantitativ zunächst zu Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> und *cyclo*-Arsasulfanen CH<sub>3</sub>As<sub>m</sub>, die mit Umkehrphasen(RP)-HPLC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden [Gl. (c)].



Die beiden neuen Verbindungen CH<sub>3</sub>AsS<sub>5</sub> und CH<sub>3</sub>-AsS<sub>6</sub><sup>[11]</sup> bilden mit dem bereits bekannten CH<sub>3</sub>AsS<sub>7</sub><sup>[12]</sup> eine homologe Reihe heterocyclischer Verbindungen, da ihre <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen sehr ähnlich sind und ihre HPLC-Retentionszeiten, ausgedrückt als ln *k'*, wie bei den Schwefelhomocyclen linear von der Ringgröße *m* + 1 abhängen (Tabelle 1). Danach ist es wahrscheinlich, daß die Struktur

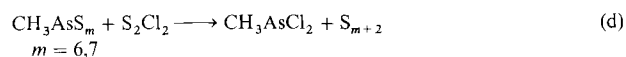
Tabelle 1. Retentionszeiten *t<sub>R</sub>* von CH<sub>3</sub>As<sub>m</sub> und S<sub>n</sub> unter gleichen chromatographischen Bedingungen (*k'* = (*t<sub>R</sub>* - *t<sub>0</sub>*)/*t<sub>0</sub>*; *t<sub>0</sub>* = Totzeit = 1.20 min [13]). Die Korrelationskoeffizienten der linearen Regressionen waren besser als 0.995.

Ringgröße		6	7	8	9
CH <sub>3</sub> AsS <sub>m</sub> :	<i>t<sub>R</sub></i> (min):	2.71	3.19	3.67	—
S <sub>n</sub> :	<i>t<sub>R</sub></i> (min):	3.17	3.72	4.80	6.38

$$\ln k'_1 = 0.246 (m+1) - 1.236; \ln k'_2 = 0.326 n - 1.492.$$

von CH<sub>3</sub>AsS<sub>6</sub> der von S<sub>7</sub><sup>[15]</sup> ähnelt. Im Gegensatz zur Synthese von CH<sub>3</sub>AsS<sub>7</sub>, das aus CH<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> in CS<sub>2</sub> durch Kochen unter Rückfluß in einer mechanistisch bisher ungeklärten Reaktion entsteht, liefert die Synthese nach Gleichung (c) *cyclo*-Arsasulfane definierter Ringgröße.

CH<sub>3</sub>AsS<sub>6</sub> zersetzt sich in CCl<sub>4</sub>-Lösung im Sonnenlicht unter Bildung von homologen CH<sub>3</sub>AsS<sub>m</sub>-Molekülen und Schwefelringen S<sub>n</sub>. Mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> reagieren sowohl CH<sub>3</sub>AsS<sub>6</sub> als auch CH<sub>3</sub>AsS<sub>7</sub> in CCl<sub>4</sub> bei 20 °C langsam nach Gleichung (d).



Auf diese Weise konnte die Ringgröße der Arsasulfane ermittelt werden, da die entstehenden Schwefelringe S<sub>m+2</sub> leicht durch ihre HPLC-Retentionszeit identifiziert werden können (Tabelle 1 und <sup>[14]</sup>). CH<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub> wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Da Reaktion (d) teilweise auch schon bei der Umsetzung (c) abläuft, enthalten die Re-

aktionsprodukte außer CH<sub>3</sub>AsS<sub>m</sub> immer auch etwas S<sub>8</sub>, vor allem bei S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Überschuß<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3312]

- [1] Es handelt sich um S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>9</sub>, S<sub>10</sub>, S<sub>11</sub>, S<sub>12</sub>, S<sub>13</sub>, S<sub>15</sub>, S<sub>20</sub>, SeS<sub>5</sub>, Se<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Se<sub>3</sub>S<sub>5</sub>; siehe M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632; M. Schmidt, E. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1111; T. Sandow, J. Steidel, R. Steudel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1982) 794; R. Steudel, E.-M. Strauss, *ibid.* 96 (1984) 356 bzw. 23 (1984) 362; R. Steudel, R. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1775; R. Steudel, R. Strauss, D. Jensen, *Chem.-Ztg.* 109 (1985) 349; R. Steudel, J. Steidel, T. Sandow, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 958; R. Strauss, R. Steudel, *ibid.* 43 (1988) 1151.
- [2] R. Steudel, D. Jensen, M. Papavassiliou, *Phosphorus Sulfur Silicon* 41 (1989) 349 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] 1.2 g Cp<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (2.48 mmol) [4], suspendiert in 200 mL CCl<sub>4</sub>, werden 10 min gerührt und mit 0.214 mL CH<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub> (2.40 mmol) versetzt. Nach ca. 15 h Rühren bei 20 °C wird der Niederschlag von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> und überschüssigem Edukt abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand (0.6 g) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Lösung wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel 40 F<sub>254</sub> (95 g, Säulenlänge 55 cm; Elutionsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) fraktioniert (Nebenprodukte: Cp<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub>, S<sub>8</sub> und andere). Die **2** enthaltenden Fraktionen (Kontrolle durch HPLC) werden vereinigt, im Vakuum zur Trockne eingengt, in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und erneut chromatographiert (Elutionsmittel CCl<sub>4</sub>/Diethylether 70/30 v/v). Die eingedampften Fraktionen von **2** werden aus 10 mL heißem CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Ausbeute: 190 mg **2** (0.48 mmol), Fp = 155 °C (Zers.). Die CH-Analysenwerte entsprechen den berechneten Werten. Im Massenspektrum treten Signale des Molekül-Ions (M<sup>+</sup>) bei *m/z* 396 und von Fragment-Ionen bei *m/z* 332 (M<sup>+</sup>-S<sub>2</sub>), 317 (M<sup>+</sup>-S<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 276 (As<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), 261 (As<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>S<sub>3</sub>), 242 (Cp<sub>2</sub>TiS<sub>2</sub>), 210 (Cp<sub>2</sub>TiS), 197 (As<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>S), 178 (Cp<sub>2</sub>Ti), und 154 (AsCH<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) auf. IR-Spektrum (KBr-Preßling)  $\tilde{\nu}$  = 3090(m), 2930–2860(w), 1435(m), 1380(w), 1360(w), 1220(wm), 1025–1018(m), 860(m), 835(vs), 815(sh), 580(m), 490(m), 430(m), 385(sh), 370(m), 340(m), 325(m) cm<sup>-1</sup>.
- [4] D. Giolando, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, S. R. Wilson, *Organometallics* 6 (1987) 667.
- [5] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* 3 (1984) 487.
- [6] H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14); *a* = 1333.7(7), *b* = 809.8(9), *c* = 1448.4(9) pm,  $\alpha$  = 90,  $\beta$  = 115.13(6),  $\gamma$  = 90°, *V* = 1416.25 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{reng}}$  = 1.86 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 33.47 cm<sup>-1</sup>. Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Raumtemperatur, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.069 pm), 2 $\theta$  ≤ 50°; 2088 unabhängige Reflexe, davon 1935 mit *I* ≥ 2 $\sigma$ (*I*), empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung nach Patterson-Methode, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, die CH-Bindungen wurden berechnet und nicht verfeinert: 159 Parameter,  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.0643$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 229.
- [9] J. Steidel, J. Pickardt, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1554.
- [10] Übersicht: D. B. Sowerby in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2, Academic Press, London 1987, S. 713.
- [11] In einem typischen Experiment wurden 560 mg (1.41 mmol) **2** in 60 mL CCl<sub>4</sub> gelöst und unter Rühren eine Lösung von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> (1 mmol S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/mL) portionsweise zugesetzt, worauf die anfangs dunkelrote Lösung hellrot wird und ein roter Niederschlag (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>) ausfällt. Nach jeder S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Zugabe wurde ein Chromatogramm aufgenommen. Maximal wurden 2 mol S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pro mol **2** eingesetzt. Das Verhältnis der Höhen der S<sub>8</sub> und CH<sub>3</sub>AsS<sub>6</sub> zugeordneten Peaks stieg mit dem Molverhältnis S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:**2** stetig an; beim Molverhältnis 1:1 betrug das Peakhöhenverhältnis 0.05. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von CH<sub>3</sub>AsS<sub>6</sub>(CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub>): Singulett bei  $\delta$  = 1.85.
- [12] I. Pauli, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987; CH<sub>3</sub>AsS<sub>7</sub> bildet einen kronenförmigen achtgliedrigen Ring mit der Methylgruppe in äquatorialer Stellung. Die Synthese haben wir reproduziert. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub>): Singulett bei  $\delta$  = 1.80.
- [13] Elutionsmittel: Methanol, Trennsäule: 10C18 Radial-Pak (Waters), UV-Detektor (254 nm); wegen weiterer Details siehe [14]. Bei Verwendung von Methanol/Wasser (90/10 v/v) als Elutionsmittel können die Schwefelhomocyclen von den Arsasulfanen am besten getrennt werden.
- [14] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 394; R. Strauss, R. Steudel, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 326 (1987) 543.
- [15] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 1378.