

Preliminary communication

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

LXX. ÜBER DIE REAKTION VON CS₂ MIT VERSCHIEDENEN TRIARSA-TRIAZA-ADAMANTANEN

JOCHEN ELLERMANN und MARTIN LIETZ

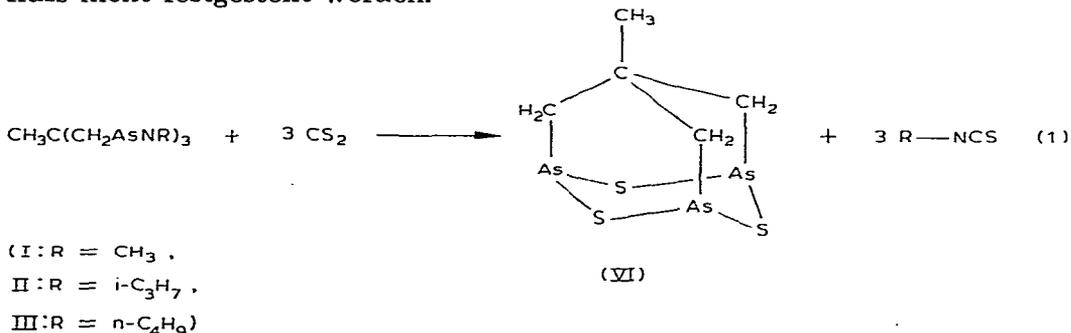
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. August 1981)

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von Heteroadamantanverbindungen des Typs CH₃C(CH₂AsNR)₃ (R = CH₃ (I), i-C₃H₇ (II), n-C₄H₉ (III), C₆H₅ (IV) und *p*-CH₃C₆H₄ (V)) [2,3]. Die aliphatisch substituierten Triarsa-triaza-adamantane I—III reagieren mit CS₂ [4] zu der bereits früher [2] auf anderem Wege dargestellten, durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten, Adamantanverbindung CH₃C(CH₂AsS)₃ (VI) und den entsprechenden Alkylisothiocyantaten (Gl. 1).

Die Alkylisothiocyantate wurden IR-spektroskopisch nachgewiesen. Das bei der Reaktion 1 entstandene VI ist nach Umkristallisation aus heissem THF mit dem früher dargestellten VI, wie Massen-, IR- und Raman-Spektrum, aber auch die Elementaranalysen zeigen, identisch.

Eine Reaktion der aromatisch substituierten Triarsa-triaza-adamantane IV und V mit CS₂ konnte auch nach einstündigem Erhitzen in CS₂ unter Rückfluss nicht festgestellt werden.



LXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln in N₂-Atmosphäre ausgeführt.

920 mg (2.40 mmol) CH₃C(CH₂AsNCH₃)₃ (I), bzw. 780 mg (1.68 mmol) CH₃C(CH₂AsNC₃H₇)₃ (II), bzw. 420 mg (0.83 mmol) CH₃C(CH₂AsNC₄H₉)₃ (III) werden jeweils in ca. 5 ml CS₂ gelöst und kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Bei I werden dieser Lösung vor dem Erhitzen noch 5 ml THF zugesetzt. Nach etwa drei Tagen ist jeweils die Hauptmenge CH₃C(CH₂AsS)₃ (VI) auskristallisiert. Man filtriert ab und kristallisiert VI aus siedendem THF um. Bei II und III wird das Lösungsmittel des Filtrats vorsichtig abdestilliert. Durch weitere Destillation an der Schirmdestille [3] können geringe Mengen (CH₃)₂CHNCS, bzw. n-C₄H₉NCS isoliert werden.

Analyse von VI: Gef.: (a) dargestellt aus I: C, 15.71; H, 2.46; (b) dargestellt aus II: C, 15.63; H, 2.47; (c) dargestellt aus III: C, 15.92; H, 2.48. C₅H₉As₃S₃ (390.1) ber.: C, 15.44; H, 2.33%.

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ in cm⁻¹

Verbindung:	CH ₃ NCS	(CH ₃) ₂ CHNCS	n-C ₄ H ₉ NCS
Phase:	in THF	Film	Film
	2200 m ^a	2155 st	2180 st
	2120 m-st ^a	2110 sst	2138 st
		2010 m	2010 sst
		br ^b	br ^b

^a Aufgespalten durch Fermiresonanz mit $\nu_{\text{s}}(\text{NCS})$ bei 1065 m cm⁻¹. ^b Die breiten aufgespaltenen Banden sind charakteristisch für die Isothiocyanate. Die isomeren S-Thiocyanate zeigen dagegen jeweils nur eine scharfe Bande [5].

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) im Druck.
- 2 J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 975.
- 3 J. Ellermann und M. Lietz, J. Organometal. Chem., 215 (1981) 165.
- 4 H.J. Vetter, H. Nöth und W. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem., 328 (1964) 144.
- 5 Ch.J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Second Edit. 1975, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, USA.