

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

LXIII *. ADAMANTANKÄFIGVERBINDUNGEN MIT DEN HETEROELEMENTEN ARSEN, STICKSTOFF UND SILIZIUM

JOCHEN ELLERMANN * und MARTIN LIETZ

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

(Eingegangen den 19. Januar 1981)

Summary

The reaction of 1,1,1-tris(diiodarsinomethyl)ethane, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (I), with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ in the presence of $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ as auxiliary base in THF gives the adamantane cage compounds $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3$ (III), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (IV), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (V), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (VI) and $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (VII). VII is also obtained in the reaction of I with $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. The by-product $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{I}$ (VIII) could be isolated in both syntheses of VII. All compounds have been characterized by mass spectrometry and infrared, Raman and ^1H NMR spectroscopy.

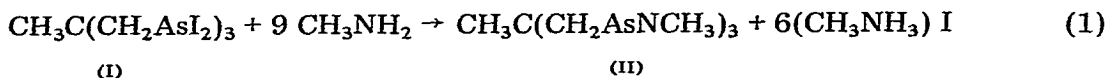
Zusammenfassung

Die Reaktion von 1,1,1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (I), mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ führt in THF, bei Anwesenheit von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ als Hilfsbase, zu den Adamantankäfigverbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3$ (III), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (IV), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (V), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (VI) und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (VII). VII wird auch erhalten bei dem Umsatz von I mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. Als Nebenprodukt kann $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{I}$ (VIII) bei beiden Synthesen von VII isoliert werden. Alle Verbindungen wurden massen-, IR-, Raman- und ^1H NMR-spektroskopisch charakterisiert.

* LXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

1. Einleitung

Durch Aminolyse von AsCl_3 mit RNH_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$) erhielten Nöth et al. [2] 1964 die ersten Alkylaminoarsane $\text{As}_4(\text{NR})_6$ mit Adamantanstruktur. Ebenso konnte Hass [3,4] AsI_3 mit Anilin über die Zwischenstufe des $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NAsI})_4$ zu einem adamantanstrukturierten Aminoarsan $\text{As}_4(\text{NC}_6\text{H}_5)_6$ umsetzen. Das zwei Arsenatome in der Molekel enthaltende $\text{H}_2\text{C}(\text{AsCl}_2)_2$ reagiert mit Heptamethyldisilazan [5] zu $\text{As}_4(\text{CH}_2)_2(\text{NCH}_3)_4$, bzw. allgemein mit Aminen zu "Organo" aminoarsanen mit Adamantanstruktur $\text{As}_4(\text{CH}_2)_2(\text{NR})_4$ [6]. Von einem trifunktionellen Organoarsenhalogenid I leitet sich das kürzlich von uns gemäss Gl. 1 dargestellte 2,4,7,9-Tetramethyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (II) ab. [7].

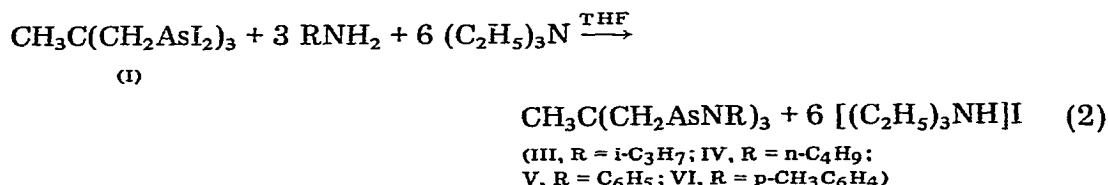


Über weitere Heteroadamantane dieses Typs, die aber nicht analog Gl. 1 dargestellt werden konnten, berichtet die vorliegende Arbeit.

II. Ergebnisse und Diskussion

1. Präparative Ergebnisse

Bei dem Versuch 1,1,1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (I), mit Anilin zur Reaktion zu bringen, bildeten sich bisher nicht weiter untersuchte Additionsprodukte, nicht jedoch aber die erwartete Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$. Erst durch Zusatz der Hilfsbase Triethylamin läuft die Reaktion glatt entsprechend Gl. 2 ab. Ebenso wurden auch die anderen Umsetzungen mit Triethylamin als Hilfsbase durchgeführt.



Die Ausbeuten für III–VI liegen zwischen 50 und 70%. VI kann auch durch Uminierung von II mit p -Toluidin dargestellt werden (Gl. 3).

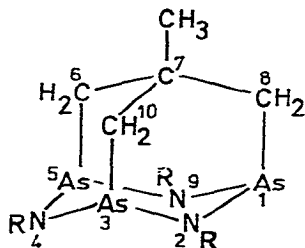
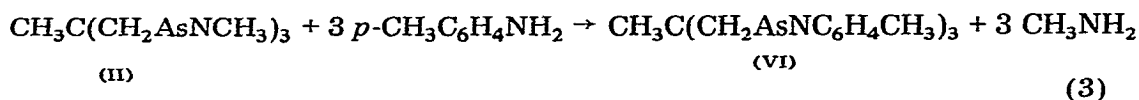
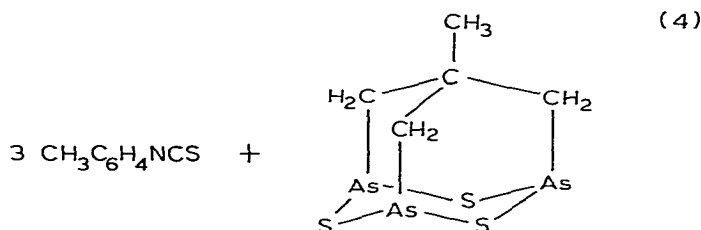
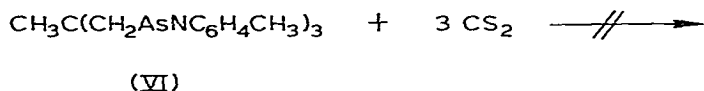


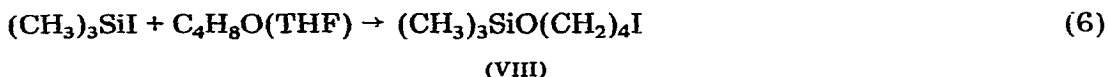
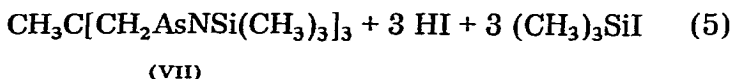
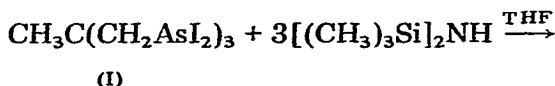
Fig. 1. Schematische Struktur der Heteroadamantane II–VII.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3$ (III) wird zur Reinigung destilliert, kristallisiert dann jedoch bei Raumtemperatur als farbloser Festkörper aus. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (IV) liegt nach Destillation als farbloses hochviskoses Öl vor. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (VI) bildet bei der Sublimation im Einschlussrohr oder nach Umkristallisation feine dünne farblose Nadeln, die sich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF und CS_2 gut lösen. Eine Reaktion mit CS_2 [2] entsprechend Gl. 4 konnte auch nach einstündigem Erhitzen in CS_2 unter Rückfluss nicht festgestellt werden.



Das Adamantan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (V) stellt in seinem Verhalten eine Besonderheit dar. Der relativ hohe Schmelzpunkt von 308°C und die schlechte Löslichkeit in fast allen gängigen organischen Lösungsmitteln erinnern an die verwandte Schwefelverbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ [7].

Bemerkenswert erscheint die Umsetzung von I mit Bis(trimethylsilyl)amin, die vorwiegend entsprechend den Gl. 5 und 6 abläuft.



Die gemäss 5 gebildeten 3 mol HI reagieren zum grössten Teil wieder mit VII und führen zu Spaltprodukten, die nicht näher untersucht wurden. VII ist daher nur in spektroskopischen Mengen isolierbar. Das ebenfalls nach Gl. 5 entstehende Trimethyliodsilan reagiert nahezu quantitativ mit dem Lösungsmittel THF zu 1-Trimethylsiloxi-4-iod-butan (VIII) [8]. Man erhält VII in guten Ausbeuten, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Triethylamin durchführt und so den entstehenden Iodwasserstoff als Ammoniumsalz abfängt (Gl. 7).

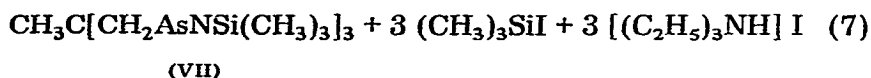
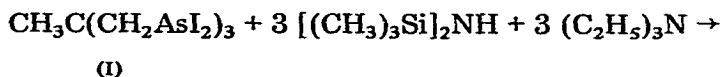


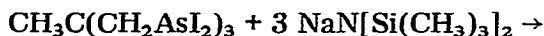
TABELLE 1

¹H-NMR-SIGNALE (ppm) DER HETEROADAMANTANE CII₃C(CH₂AsNR)₃

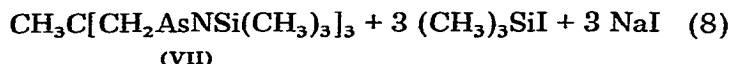
Verbindung	Lösungs- mittel	δ(CH ₃ C≡)	δ(C-CH ₂ As)	δ(NCH)	δ(CH ₂)	δ(CH ₃)	δ((CH ₂) ₂ C<)	δ(CH) _{arom.}	δ(CH ₃) _{arom.}	δ(CH ₃ Si)
Nr	R									
III	i-C ₃ H ₇	CD ₂ Cl ₂	0.92s (3H)	1.70s (6H)	3.38sept (3H)		1.06d (18H)			
IV	n-C ₄ H ₉	CD ₂ Cl ₂	1.02s (3H)	1.85s (6H)	3.22t (6H)	1.30mc	0.75mc			
V	C ₆ H ₅	CS ₂	1.43s (3H)	2.43s (6H)				7.05m (15H)		
VI	p-C ₆ H ₄ CH ₃	CD ₂ Cl ₂	1.28s (3H)	2.10s (6H)				6.93 ^a (12H)	2.16s (9H)	
VII	SiMe ₃	CD ₂ Cl ₂	1.07s (3H)	1.80s (6H)						0.21s (27H)

^a AA'BB'-Signal

Noch einfacher ist VII durch Umsetzung von I mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid gemäss Gl. 8 zu erhalten.

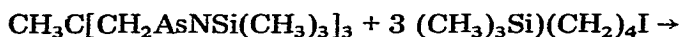


(I)



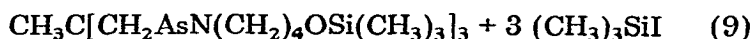
(VII)

Auch bei diesen Reaktionen 7 und 8 reagiert das entstehende Trimethyliodsilan fast quantitativ mit dem Lösungsmittel THF zu 1-Trimethylsiloxy-4-iod-butan (VIII) [8]. VIII wird destillativ von VII abgetrennt. Eine Reaktion von VII mit VIII entsprechend Gl. 9 konnte auch nach 24-stündiger Reaktionszeit nicht beobachtet werden.



(VII)

(VIII)



VII ist eine farblose, schlecht kristallisierende Verbindung, die durch Destillation gereinigt wird. Alle Heteroadamantane (III—VII) sind insgesamt sehr hydrolyseempfindlich.

2. ¹H-NMR-Spektren

Die Daten der Protonenresonanzspektren sind in Tab. 1. zusammengefasst (innerer Standard TMS). Die Signale der Methylgruppe bzw. der Methylengruppen des Organoarsengerüsts erscheinen bei allen Verbindungen als Singulets mit fast gleicher chemischer Verschiebung: $\delta(\text{CH}_3) \approx 1$ ppm; $\delta(\text{CH}_2\text{As}) \approx 1.8$ ppm. Das Signal für das Proton des Isopropylrestes von III wird durch die benachbarten Methylgruppen zu einem Septett aufgespalten: δ 3.38 ppm (sept, J 7.5 Hz; $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$); die Resonanz der Methylgruppen des Isopropylrestes erscheint als Dublett bei δ 1.06 ppm (d, J 7.5 Hz; CH_3-CH). Die (CH_2N) -Protonen von IV bewirken ein Triplett bei δ 3.22 ppm (t, J 7.5 Hz; NCH_2-CH_2). Wegen zu geringer Auflösung konnten die (CH_2) - und die (CH_3) -Signale der Butylgruppen von IV nur annähernd zugeordnet werden. Jedoch entspricht die Gesamtintegration in diesem Teilbereich voll den erwarteten Werten. Für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (V) (Lösungsmittel CS_2) erscheinen die Signale des Organoarsengerüsts bei: $\delta(\text{CH}_3)$ 1.43 ppm; $\delta(\text{CH}_2\text{As})$ 2.43 ppm. Diese auffällige Tieffeldverschiebung gegenüber den anderen Verbindungen scheint ein Lösungsmittelleffekt zu sein. Denn wird $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (VI) auch in CS_2 vermessen, so erscheinen die Resonanzen bei $\delta(\text{CH}_3)$ 1.39 ppm; $\delta(\text{CH}_2\text{As})$ 2.24 ppm und $\delta(\text{CH}_3)_{\text{aromat}}$ 2.29 ppm. Bei VI ist bemerkenswert, dass der Methylrest am Aromaten ebenfalls eine lösungsmittelabhängige chemische Verschiebung zeigt; die Methylenprotonen des Organoarsengerüsts und die Methyl-aromatenprotonen zeigen in CDCl_3 nur ein Signal bei δ 2.35 ppm. In CD_2Cl_2 rücken die beiden Signale wieder auseinander (Tab. 1.) und in $\text{THF}-d_8$ werden folgende Signallagen beobachtet: $\delta(\text{CH}_2\text{As})$ 2.01 ppm; $\delta(\text{CH}_3)_{\text{aromat}}$ 2.29 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum von VII finden sich nur drei Singulets entsprechend: $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.21 ppm; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.07 ppm; $\delta(\text{CH}_2\text{As})$ 1.80 ppm. Die Integrationswerte für alle Verbindungen entsprechen den erwarteten Werten.

3. Massenspektren

Die charakteristischen Fragmente in den Massenspektren der Verbindungen III–VII sind in den Tabellen 2 bis 6 zusammengestellt. Alle Verbindungen können durch ihr Molekülion eindeutig identifiziert werden. Das Fragmentierungsverhalten von III–VII entspricht weitgehend dem von 2,4,7,9-Tetramethyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (II) [7]. Charakteristisch ist die Abspaltung der Methylgruppe ($M^+ - \text{CH}_3$), wobei das Adamantylkation mit meist sehr grosser Intensität entsteht [9], sowie die Eliminierung des Kohlenstoffgerüsts (C_5H_9), ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_9$). Ebenso erfolgt die sukzessive Abstraktion von RN ($\text{R} = \text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$) zum Cyclotriarsankation $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$ bzw. $\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$.

Bemerkenswert bei IV ist die Abspaltung eines Propylrestes ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$) und anschliessende Kohlenstoffeliminierung, wobei das Ion 452 entsteht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit anderen Literaturergebnissen [6]. Das Massenspektrum von III ist begleitet von der Abspaltung ganzer Serien, die nicht in Tabelle 2 mit aufgenommen wurden. So erfolgen die Eliminierungen von C_3H_4 (40), C_3H_5 (41), C_3H_6 (42) und C_3H_7 (43) aus den Ionen 465 (M^+), 450, 408, 393, 339, 336, 333 und 282.

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (III), DIREKTEINLASS 25°C , QUELLENTEMPORATUR 200°C

Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3^+$	465	27.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3^+$	450	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	408	3.8
$(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3^+$	396	1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	393	38.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	351	10.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_{17}^+$	348	2.5
$\text{As}_3(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	339	15.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	336	11.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_2^+$	333	10.0
$\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_2^+$	318	1.9
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	308	2.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	1.9
$\text{As}_3(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	282	3.8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	276	10.3
$(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_2^+$	264	8.9
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{NC}_3\text{H}_7(\text{H})^+$	262	3.1
CH_2As_3^+	239	1
As_3^+	225	12.5
$\text{As}_2(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	207	6.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	201	1
$\text{As}(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	189	3.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsN}^+$	158	4.4
As_2^+	150	3.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	8.8
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NAs}^+$	132	38.8
$\text{As}(\text{CH}_3)^+$	90	41.3
C_5H_9^+	69	7.5

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (IV),
DIREKTEINLASS 25°C , QUELLENTEMPORATUR 200°C

Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3^+$	507	13.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3^+$	492	3.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsN})_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_2^+$	464	88.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2^+$	452	10.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2^+$	436	17.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CH})\text{As}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_2^+$	435	15.6
$\text{C}_4\text{H}_5\text{As}_3\text{N}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	434	20.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2^+$	421	1.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NCH}_3)^+$	408	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NCH}_2)^+$	393	84.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NH}_3)^+$	382	18.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NH}_2)^+$	381	5.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3^+$	366	11.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)^+$	365	8.5
$\text{As}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_3^+$	363	12.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{NCH}_3\text{NH}_2^+$	353	44.4
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)^+$	350	1.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNH})_3\text{H}^+$	340	15.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)\text{NH}^+$	338	31.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	323	11.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	308	7.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	6.9
As_3^+	225	29.3
$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsN}^+$	158	4.5
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NAs}^+$	146	44.4
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}^+$	144	14.4
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	24.5
CH_3NAs^+	104	12.2
$\text{As}(\text{CH}_3)^+$	90	40.0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+$	71	84.4
C_5H_9^+	69	20.5

4. Schwingungsspektren

Die charakteristischen Schwingungsbanden (cm^{-1}) von III, IV und VII sind in Tabelle 7 aufgeführt. Eine vollständige Zuordnung aller Banden ist bei diesen Verbindungen nicht möglich, da verschiedene Deformationsschwingungen der aliphatischen Gruppen in ihren Bereichen überlappen und mit den $\nu(\text{CC})$ überlagern. Erwartungsgemäss treten die $\nu(\text{CH})_{\text{aliph}}$ im Bereich von $2960\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$ mit grosser Intensität auf. Durch Spektrenvergleich von II, III, IV und VII können lediglich wenige der $\delta(\text{CH}_2)$ -, $\delta(\text{CH}_3)$ - und $\nu(\text{CN})$ -Banden ausgesondert werden. Die sehr starken Banden im Spektrum von VII bei 932 und 891 cm^{-1} sind, begründet durch Polarität und Lage, den $\nu(\text{SiN})$ -Schwingungen zuzuordnen. Die IR- und Ramanbanden von V und VI sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 8 aufgeführt. Für die Bezeichnung der aromatischen Valenz- und Deformationsschwingungen wurde die Nomenklatur von Whiffen [10] benutzt.

(Fortsetzung s.S. 175)

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (V),
DIREKTEINLASS 130°C , QUELLENTEMPORATUR 220°C

Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3^+$	567	88.6
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3^+$	552	52.7
$(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3^+$	498	17.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)_3^+$	492	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2^+$	476	6.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CH})\text{As}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2^+$	475	17.7
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2^+$	461	4.5
$\text{As}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2^+$	407	23.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_2^+$	401	35.5
$\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_2^+$	386	1.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	385	2.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)_3^+$	345	5.0
$(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_2^+$	332	11.8
$\text{As}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	316	2.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	310	26.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	7.7
$\text{CH}_3(\text{As})_2(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	256	7.7
$\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	241	6.8
As_3^+	225	3.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NAs}^+$	166	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	9.1
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	4.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$	91	2.7
C_6H_5^+	77	7.3
C_5H_9^+	69	2.8

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (VI),
DIREKTEINLASS 25°C , QUELLENTEMPORATUR 220°C

Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3^+$	609	84.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3^+$	594	32.5
$(\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3^+$	540	8.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$	504	16.0
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_3(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$	503	21.6
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$	489	4.5
$\text{As}_3(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$	435	23.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$	429	29.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	415	3.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$	399	4.5
$(\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$	360	6.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$	324	24.8
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$	309	3.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	2.5
$\text{As}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$	285	9.5
$(\text{AsN})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$	269	14.0
$\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$	255	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	249	1
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	234	57.0
As_3^+	225	5.0
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NAs}^+$	180	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsN}^+$	158	7.6
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	14.0
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^+$	106	34.2
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$	105	43.8
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^+$	91	12.2
AsN^+	89	6.5
C_5H_9^+	69	4.8

TABELLE 6

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM ^a VON CH₃C[CH₂AsNSi(CH₃)₃]₃ (VII), DIREKTEINLASS 25°C, QUELLENTemperatur 220°C

Ion	m/e	rel. Int.
CH ₃ C[CH ₂ AsNSi(CH ₃) ₃] ₃ ⁺	555	6.0
C[CH ₂ AsNSi(CH ₃) ₃] ₃ ⁺	540	85.5
[AsNSi(CH ₃) ₃] ₃ ⁺	486	5.0
CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ [NSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	468	30.5
C(CH ₂ As) ₃ [NSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	453	71.0
As ₃ [NSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	399	38.5
CH ₃ C(CH ₂) ₃ [AsNSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	393	7.1
CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ [NSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	381	4.0
C(CH ₂ As) ₃ Si(CH ₃) ₂ ⁺	337	3.1
[AsNSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	324	2.7
As ₃ [NSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	312	2.0
C ₄ H ₇ As ₃ Si ⁺	308	10.3
CH ₃ C(CH ₂) ₃ As ₂ [NSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	306	13.2
CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ ⁺	294	3.2
CH ₃ C(CH ₂) ₃ As ₂ Si(CH ₃) ₂ ⁺	277	4.8
As ₂ NSi(CH ₃) ₃ ⁺	237	4.2
CH ₃ C(CH ₂) ₃ [AsNSi(CH ₃) ₃] ₂ ⁺	231	11.0
As ₃ ⁺	225	4.0
As ₂ NSi(CH ₃) ₂ ⁺	222	11.8
CH ₃ C(CH ₂) ₃ As ₂ ⁺	219	12.1
C(CH ₂) ₃ AsNSi(CH ₃) ₃ ⁺	216	12.2
(CH ₃) ₃ SiNAs ⁺	162	100.0
CH ₃ C(CH ₂) ₃ As ⁺	144	21.5
C ₅ H ₈ As ⁺	143	29.8
(CH ₃) ₃ SiNAs ⁺	132	49.2
(CH ₃) ₄ Si ₂ N ⁺	130	97.0
(CH ₃) ₃ Si ₂ NH ⁺	116	35.0
(CH ₃) ₂ As ⁺	105	18.8
(CH ₃) ₂ Si ₂ N ⁺	100	7.2
(CH ₃)As ⁺	90	31.2
(CH ₃) ₃ Si ⁺	73	99.0
C ₅ H ₉ ⁺	69	94.5

^a Si-Fragmentationen bezogen auf ²⁸Si.

TABELLE 7

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm⁻¹) VON CH₃C(CH₂AsNR)₃ (R = i-C₃H₇ (III), n-C₄H₉ (IV) UND Si(CH₃)₃ (VII)) ^a

Verbindung	Zuordnung					
	δ(CH ₂) und		δ(CH ₃)	ν(CN)		ν(SiN)
	IR	Ra		IR	Ra	IR Ra
III	1465m-st 1458m-st			1111m-st 1078sst		
IV	1465(Sch) } 1455m	1450m		1160m-st 1128sst	1170s 1120s	
VII						932sst 932ss 891sst 893s

^a Abkürzungen wie in Tabelle 8.

TABELLE 8

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)^a

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (V)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (VI)	
	IR/FIR ^b	Raman ^c	IR/FIR ^b	Raman ^c
$\nu(\text{CH})$ arom.	3065ss 3042s 3015s 2985s	3059Sch 3045s-m (br) }	3070s 3040 (Sch) } 3020s-m } 2990s 2960ss	3051s 3031s
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2945s-m 2910s-m 2875s-m 2850s-m	2942s 2914s-m 2880s-m 2854s 2834s	2940s-m 2915s-m 2880s-m 2858s-m	2943s 2916s-m 2884s-m 2858s
$\nu(\text{CC})$ arom. k	1601s	1600s	1605m-st	1606st
$\nu(\text{CC})$ arom. l	1583m-st 1570 (Sch) } 1558 (Sch) }	1584m-st 1571 (Sch) }	1568s 1558 (Sch) }	1568ss
$\nu(\text{CC})$ arom. m	1490 (Sch) } 1480m-st }	1497ss 1480s	1500st	1500s
$\nu(\text{CC})$ arom. n	1452s-m	1452s	1447m	1447s
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1445s-m	1442s		
$\delta(\text{CH}_2)$ A ₁	1438s-m		1420s-m	
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1420s-m 1390s-m		1390s-m 1378s	1392ss 1379s-m
$\nu(\text{CC})$ arom. o		1323ss	1302ss	1307s
$\delta(\text{C}-\text{CH})$ A ₁	1277s-m	1278s-m }	1270 (Sch) }	1273s (br)
$\delta(\text{C}-\text{CH}_2)$ E	1268m 1230st (Sch) }	1260 (Sch) }	1264m 1236st (Sch) }	
X-sens q	1220sst	1220m	1218sst	1222m
$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$ E	1203m	1106s-m	1203m	1211m-st
$\beta(\text{CH})$ a	1173s-m	1175s	1182s-m	1180m
$\beta(\text{CH})$ c	1150s	1155s	1176s-m	
$\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{aromat})$			1109m	
$\nu(\text{CC})$ aliph. E	1095m	1095s	1090m	1095s
$\beta(\text{CH})$ d	1073s-m	1075ss		
$\beta(\text{CH})$ b	1022s	1029m	1035s	1031s
ring p	995s	995sst	1012s	1017ss
$\gamma(\text{CH})$ h	958s		954s	
$\nu(\text{CC})$ aliph. A ₁	952s		926s	
$\gamma(\text{CH})$ i	901m			
X-sens r (CN)	870m-st 818sst }	871s 818 (Sch) }	870m-st 842sst }	875s 848ss
$\delta(\text{As}-\text{CH})$ E	824 (Sch) }	825-m }	822s-m	
$\delta(\text{As}-\text{CH})$ E	805m-st	807s	812m	
$\gamma(\text{CH})$ g	792 (Sch) }	793s	789m	797s-m
$\gamma(\text{CH})$ g	780 (Sch) }	784ss	778m	775st ^d
$\gamma(\text{CH})$ f	740m		766m 750s-m 733s-m	
$\phi(\text{CC})$ v	708s-m		702m-st	
$\nu(\text{AsC})$	691m-st	673s-m	665s 655s	671s
$\alpha(\text{CCC})$ s		616m		
X-sens t	605m	604m	640s 535m	641s-m 537s-m
	514st		515st	

TABELLE 8 (Fortsetzung)

Zuordnung	CH ₃ C(CH ₂ AsNC ₆ H ₅) ₃ (V)		CH ₃ C(CH ₂ AsNC ₆ H ₄ CH ₃) ₃ (VI)	
	IR/FIR ^b	Raman ^c	IR/FIR ^b	Raman ^c
$\nu(\text{As}_3\text{N}_3)$	438m-st		445m	
$\phi(\text{CC})$ w	415m-st	417m-st	418m	415m (br)
	400 (Sch)		400 (Sch)	
$\nu(\text{As}_3\text{N}_3)$	384st		372s-m	357s
$\delta(\text{As}_3\text{N}_3)$		368s	349st	344s
$\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2)$ E		295sst		294sst
		271m		265m-st
		259m		
$\delta(\text{As}_3\text{N}_3)$		243m		229s
		234m-st		216m

^a Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit. ^b 4000–400 cm⁻¹ Substanz in KBr verspresst, unter 400 cm⁻¹ Polyethylenpressling. ^c Reine Festsubstanz. ^d Möglicherweise auch $\nu(\text{As}_3\text{N}_3)$.

III. Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Die Ausgangsverbindungen CH₃C(CH₂AsI₂)₃ (I) und CH₃C(CH₂AsNCH₃)₃ (II) wurden wie in der Literatur beschrieben, dargestellt [11,7]. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Infrarot-Spektralphotometer IRM 16 der Fa. Zeiss, bzw. mit einem Beckman-IR-12-Spektralphotometer. Die FIR-Spektren wurden mit einem Beckman-Fourier-Spektralphotometer IR 720 A, die Raman-Spektren mit einem Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) aufgenommen. Verwendet wurde ein Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) oder ein Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. Zur Registrierung der ¹H NMR-Spektren diente ein Gerät der Fa. Jeol: Modell JNM-C-60 HL. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Varian MAT, Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Die Bestimmung der Molmasse erfolgte mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

Die Destillationen wurden mit einer "Schirmdestille" durchgeführt (Fig. 2.).

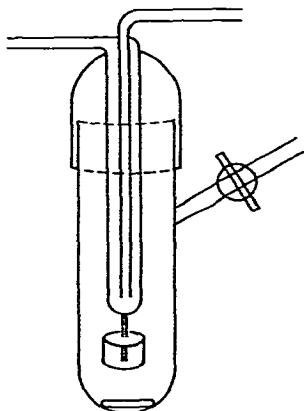


Fig. 2. Apparatur zur Destillation der Verbindungen III, IV, VII und VIII.

1. *2,4,9-i-Propyl-7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (III)*

Zu einer Lösung von 10.0 g (9.5 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 200 ml THF tropft man langsam 1.7 g (28.8 mmol) i-Propylamin und 10 ml Triethylamin, verdünnt mit 25 ml THF. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt anschliessend 2 h zum Sieden erhitzt. Man engt die Lösung auf ca. 1/4 des Vol. ein, setzt 75 ml Diethylether zu und filtriert das ausgefallene Ammoniumsalz ab (G3). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende gelbliche Öl an der Schirmdestille im Hochvak. destilliert (Badtemp. 130°C). Ausb. 2.3 g (52.2% d. Th.), Schmp. ca. 25°C. Analyse: Gef.: C, 36.31; H, 6.58; N, 8.79. Molmasse, 476 (osmometr. in CH_2Cl_2). $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{As}_3\text{N}_3$ (465.18) ber.: C, 36.15; H, 6.50; N, 9.03%.

2. *2,4,9-n-Butyl-7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (IV)*

Zu einer Lösung von 5.0 g (4.7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 125 ml THF tropft man langsam 1.1 g (15.0 mmol) n-Butylamin und 5 ml Triethylamin, verdünnt mit 30 ml THF. Anschliessend erhitzt man 2 h zum Sieden. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand mit ca. 50 ml Petrolether versetzt. Man filtriert das Ammoniumsalz ab (G3) und wäscht mit 50 ml Petrolether portionsweise nach. Der Petrolether wird im Vak. abgezogen und das zurückbleibende gelbliche Öl an der Schirmdestille im Hochvak. destilliert (Badtemp. 170°C). Ausb. 1.4 g (58.3% d. Th.). Analyse: Gef.: C, 40.50; H, 7.14; N, 8.19 Molmasse, 517 (osmometr. in CH_2Cl_2). $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{As}_3\text{N}_3$ (507.26) ber.: C, 40.25; H, 7.15; N, 8.28%.

3. *2,4,9-Phenyl-7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (V)*

Zu einer Lösung von 5.0 g (4.7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 125 ml THF tropft man langsam 1.3 g (14.2 mmol) Anilin und 5 ml Triethylamin, verdünnt mit 75 ml THF. Anschliessend erhitzt man 2 h zum Sieden. Das kristallin ausgefallene Produkt, wie auch das Ammoniumsalz werden abfiltriert (G3). Zur Entfernung des Ammoniumsalzes wird zweimal mit je 10 ml Methanol nachgewaschen. Umkristallisation von V aus heissem CHCl_3 (0.7 g/70 ml) liefert analysenreines V. Ausb. 1.7 g (63.3% d. Th.). Schmp. 308°C. Analyse: Gef.: C, 48.82; H, 4.45; As, 39.88; N, 7.36. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{As}_3\text{N}_3$ (567.23) ber.: C, 48.70; H, 4.27; As, 39.63; N, 7.41%

4. *2,4,9-p-Tolyl-7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (VI)*

A. Zu einer Lösung von 5.0 g (4.7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 125 ml THF tropft man langsam 1.5 g (14.2 mmol) p-Toluidin und 5 ml Triethylamin verdünnt mit 75 ml THF. Anschliessend erhitzt man 2.5 h zum Sieden. Die Lösung wird auf die Hälfte des Vol. eingengt und mit 50 ml Diethylether versetzt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert (G3). Nachdem das Lösungsmittel des Filtrates abdestilliert worden ist kann VI durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether bei -24°C oder CHCl_3 /Ether analysenrein erhalten werden. Ausb. 1.8 g (62.3% d. Th.).

B. 1.5 g (3.9 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (II) und 1.3 g (12.1 mmol) p-Toluidin werden in 50 ml THF 60 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der feste Rückstand im Einschlussrohr sublimiert (Heizmanteltemp. 180°C). Ausb. 1.6 g (66.7% d. Th.). Schmp. 183°C.

Analyse: Gef.: C, 51.29; H, 4.94; As, 37.32; N, 6.93. Molmasse, 615 (osmometr. in CH_2Cl_2). $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{As}_3\text{N}_3$ (609.31) ber.: C, 51.25; H, 4.96; As, 37.05; N, 6.90%.

5. *2,4,9-Trimethylsilyl-7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (VII) und 1-Trimethylsiloxi-4-iodbutan (VIII).*

A. Zu einer Lösung von 5.0 g (4.7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 100 ml THF tropft man langsam 2.3 g (14.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin und 2.5 ml Triethylamin in 50 ml THF. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 6 h zum Sieden. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert (G3) und das Lösungsmittel des Filtrates abgezogen. Der ölig-feste Rückstand wird mit 25 ml Petrolether versetzt und die festen Bestandteile erneut abfiltriert (G3). Nach dem Entfernen des Petrolethers wird der klare flüssige Rückstand an der Schirmdestille destilliert. Bei Raumtemp. und Hochvak. kondensiert zunächst das 1-Trimethylsiloxi-4-iodbutan. Bei Erhöhung der Badtemp. auf 90°C folgt das Produkt VII.

B. Zu einer Lösung von 4.8 g (4.5 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 100 ml THF tropft man langsam 2.5 g (13.6 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid gelöst in 50 ml Benzol. Man erhitzt 5 h zum Sieden, destilliert das Lösungsmittel vollständig ab. Nachdem der Rückstand mit 25 ml Petrolether versetzt worden ist, wird das feste NaI abfiltriert (G4). Der weitere Prozess ist der gleiche wie unter A beschrieben.

2,4,9-Trimethylsilyl-7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan, Ausb. 0.6 g (23.7% d. Th.). Analyse: Gef.: C, 30.44; H, 6.64; N, 7.64. $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{As}_3\text{N}_3\text{Si}_3$ (555.48) ber.: C, 30.27; H, 6.53; N, 7.57%.

1. Trimethylsiloxi-4-iodbutan, Ausb. 2.3 g (62.0% d. Th.). $^1\text{H-NMR}$: δ 0.15 (s, 9 H, CH_3Si) 1.81 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$) 3.30 ppm (t, J 6 Hz; 2 H, $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) 3.73 (t, J 6 Hz; 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$). Analyse: Gef.: C, 30.93; H, 6.13. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{IOSi}$ (272.20) ber.: C, 30.89; H, 6.30%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir sehr herzlich für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Ellermann, K. Geibel, L. Mader und M. Moll, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H.J. Vetter, H. Nöth und W. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem., 328 (1964) 144.
- 3 D. Hass, Z. Anorg. Allg. Chem., 325 (1963) 139.
- 4 D. Hass, Z. Anorg. Allg. Chem., 326 (1963) 192.
- 5 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem., 377 (1970) 120.
- 6 F. Kober, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 393.
- 7 J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubak, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 975.
- 8 M.G. Voronkov, V.E. Puzanova, S.F. Pavlov und E.I. Dubinskaja, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 2 (1975) 448; M.G. Voronkov, V.G. Komarov, A.N. Albanov, I.M. Korotaeva und E.I. Dubinskaja, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 6 (1978) 1415.
- 9 H. Schwarz und R. Müller, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 207.
- 10 H.D. Whiffen, J. Chem. Soc., (1956) 1350.
- 11 J. Ellermann, H. Schössner und H.A. Lindner, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 603.