

**Preliminary communication**

**CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN**

**LXX. ÜBER DIE REAKTION VON CS<sub>2</sub> MIT VERSCHIEDENEN TRIARSA-TRIAZA-ADAMANTANEN**

JOCHEN ELLERMANN und MARTIN LIETZ

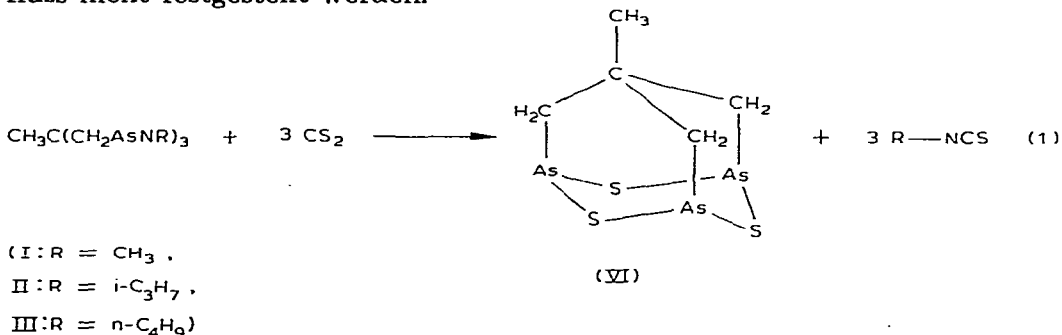
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. August 1981)

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von Heteroadamantanverbindungen des Typs CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsNR)<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub> (I), i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (II), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (III), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IV) und *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (V)) [2,3]. Die aliphatisch substituierten Triarsa-triaza-adamantane I—III reagieren mit CS<sub>2</sub> [4] zu der bereits früher [2] auf anderem Wege dargestellten, durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten, Adamantanverbindung CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsS)<sub>3</sub> (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 CS<sub>2</sub> konnte auch nach einstündigem Erhitzen in CS<sub>2</sub> unter Rückfluss nicht festgestellt werden.



LXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln in N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt.

920 mg (2.40 mmol) CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsNCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (I), bzw. 780 mg (1.68 mmol) CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsNC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (II), bzw. 420 mg (0.83 mmol) CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsNC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (III) werden jeweils in ca. 5 ml CS<sub>2</sub> 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 CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>AsS)<sub>3</sub> (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 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNCS, bzw. n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NCS 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. C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>As<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (390.1) ber.: C, 15.44; H, 2.33%.

IR:  $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$  in cm<sup>-1</sup>

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

<sup>a</sup> Aufgespalten durch Fermiresonanz mit  $\nu_{\text{s}}(\text{NCS})$  bei 1065 m cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> 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.