Chemie polyfunktioneller Liganden, 60 [1]

Über Käfigverbindungen mit den Heteroelementen Arsen und Selen

Chemistry of Polyfunctional Ligands, 60 [1]

On Cage Compounds with the Heteroelements Arsenic and Selenium

Jochen Ellermann* und Martin Lietz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **35b**, 1514–1517 (1980); eingegangen am 5. August 1980

Hetero Cage Compounds, Synthesis, Vibrational Spectra, Mass Spectra, ¹H NMR Spectra

The reaction of 1,1,1-tris(diiodoarsinomethyl)ethane, CH₃C(CH₂AsI₂)₃ (**1**) with NaAs(C₆H₅)₂ in the molar ratio of 1:3 gives 4-methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2,2,1,0^{2,6}]-heptane, CH₃C(CH₂As)₃ (**2**). The previously synthesized CH₃C(CH₂AsS)₃ (**4**) can be desulphurated with triphenylphosphine to yield also **2**. The reaction of **1** with NaSeH gives the new cage compound 6-methyl-1,3,4-triarsa-2,8-diselena-tricyclo[3,3,1,0^{3,4}]-nonane, CH₃C(CH₂As)₃Se₂ (**5**).

Einleitung

1,1,1-Tris(diiodoarsinomethyl)ethan (**1**), das gemäß Gl. (1) zugänglich ist [2, 3], dient als Ausgangsmaterial sowohl für die Synthese des Organocyclo-triarsans **2** [2, 4] [Gl. (2)], als auch für die Darstellung der Heteroadamantane **3** und **4** [Gl. (3)] [5].

Im folgenden werden zwei neue Synthesewege für **2**, die von **1** bzw. **4** ausgehen, beschrieben. Da weiterhin die Röntgenstrukturanalyse von **4** ergab, daß der Adamantankäfig durch die sechs Heteroatome Arsen und Schwefel sehr stark aufgeweitet war (die

Winkel an den Methylengruppen [C–C(H₂)–As] betrugen ca. 124°!), war es interessant zu wissen, ob sich ein zu **3** und **4** homologes Selenadamantan (E=Se) überhaupt noch darstellen läßt, oder wie das Adamantangerüst einem noch stärkeren Aufweitungsbestreben ausweicht.

Ergebnisse und Diskussion

1. Präparative Ergebnisse

Setzt man **1** mit Natrium-diphenylarsenid in THF im Molverhältnis 1:3 um, so bildet sich entsprechend Gl. (4) das 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]-heptan (**2**) in ca. 35-proz. Ausbeute. Es ist auf Grund der Elementaranalyse

dem Massen- und IR-Spektrum mit dem nach Gl. (2) dargestellten **2**, das durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert ist [4], identisch.

(C₆H₅)₂AsI wurde wegen seiner stark schleimhautreizenden Wirkung nicht direkt, sondern nach der Hydrolyse [Gl. (5)] als Bis(diphenylarsin)oxid charakterisiert.

2 ist weiterhin durch Entschwefelung von 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trithiaadamantan (**4**) mit Triphenylphosphin in der Schmelze in ca. 80-proz. Ausbeute zugänglich [Gl. (6)].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Ellermann.

Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (**1**) in THF mit NaSeH [6] um, so erhält man entsprechend Gl. (7) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (**5**).

Abb. 1. Strukturvorschläge für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (**5**).

Die Ausbeute für **5** liegt nur bei ca. 30%, da **5** erst durch mehrmaliges Umkristallisieren rein erhalten wird. **5** ist gut löslich in CS_2 , weniger gut in THF und CH_2Cl_2 , und schwerlöslich in Ethanol und Methanol. Es ist im Einschlußrohr sublimierbar.

Für **5** kommen zwar die Strukturen A, B und C in Frage, jedoch erscheint auf Grund des Syntheseweges die Struktur A als wahrscheinlich.

2. Spektrometrische Untersuchungen an $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$

Das Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (**5**) zeigt das Molekulation mit großer Intensität. Das weitere Fragmentierungsverhalten entspricht weitgehend dem von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ [5]. Die charakteristischen Fragmente im Massenspektrum von **5** sind in Tab. I zusammengefaßt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** (Abb. 2) zeigt ein Singulett bei $\delta = 1,15$ ppm (innerer Standard TMS), welches der Methylgruppe zuzuordnen ist. Die Signale für die Methylenprotonen zeigen an, daß diese nicht mehr äquivalent sind. Man beobachtet ein Singulett bei $\delta = 1,80$ ppm, das auf Grund der Integrationsverhältnisse (2H) nur einer CH_2 -Gruppe zuzuordnen ist. Weiterhin findet sich eine Signalgruppe entsprechend 4H eines AB-Systems; die chemischen Verschiebungen betragen $\delta_A = 2,15$ ppm und $\delta_B = 1,84$ ppm. Die geminale Kopplungskon-

Tab. I. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$, Direktinlaß 45 °C, Quellentemperatur 180 °C.

Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2^+$	454	49,2
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2^+$	439	10,3
As_3Se_2^+	385	11,0
As_3Se^+	305	28,6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{Se}^+$	299	74,6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	23,8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	8,7
CH_2As_3^+	239	3,0
As_2Se^+	230	27,0
As_3^+	225	18,3
AsSe^+	155	63,5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	25,4
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	39,7
$\text{C}_3\text{H}_4\text{As}^+$	115	4,0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{As}^+$	101	12,6
CH_2As^+	89	12,6
As^+	75	2,1
C_5H_9^+	69	100,0

Selenfragmente bezogen auf ^{80}Se .

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (**5**) in CS_2 .

stante beträgt $J_{\text{gem}} = 12$ Hz. Diese Größe der geminalen Kopplungskonstanten ist charakteristisch für CH_2 -Gruppen in Fünfringsystemen [7]. Insgesamt entspricht das ^1H -NMR-Spektrum einem Molekül der Punktgruppe C_s .

Da sich in den Schwingungsspektren keine eindeutigen Hinweise für das Vorliegen von $\nu(\text{As}=\text{Se})$ -Valenzschwingungen finden [8], geben wir der Struk-

tur A gegenüber B und C den Vorzug und sprechen 5 als 6-Methyl-1.3.4-triarsa-2.8-diselenatricyclo[3.3.1.0^{3,4}]-nonan an. Eine endgültige Klärung soll eine momentan laufende Röntgenstrukturanalyse bringen.

Die charakteristischen *IR*- und *Raman*banden von 5 sind in Tab. II zusammengestellt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe werden die *IR*- und *Raman*-

Tab. II. Charakteristische Schwingungsbanden (cm⁻¹) von CH₃C(CH₂As)₃Se₂ (5).

Zuordnung	IR/FIR ^a	Raman ^b
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2935 s 2900 s	2944 s-m 2903 s-m
	2875 s	2886 s 2879 s 2864 s
	2845 s	2849 s-m
$\delta(\text{CH}_3) \text{ A}' + \text{A}''$	1443 s 1435 s	1442 s-m 1435 s
$\delta(\text{CH}_2) \text{ A}'$	1410 s	1407 s
$\delta(\text{CH}_2) \text{ A}' + \text{A}''$	1386 s 1379 s	1386 Sch 1375 s-m
$\delta(\text{CH}_3) \text{ A}'$	1358 ss	1359 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2) \text{ A}' + \text{A}''$	1265 ss	1269 s-m
	1239 ss	1239 s-m
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) \text{ A}' + \text{A}''$	1188 s	1187 ss
	1177 s	1174 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) \text{ A}''$		1110 ss
$\nu(\text{CC}) \text{ A}' + \text{A}''$	1102 ss	1101 ss
	1061 s	1067 s
$\nu(\text{CC}) \text{ A}'$		1023 s-m
$\nu(\text{CC}) \text{ A}'$	935 ss	941 s
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) 2\text{A}' + 2\text{A}''$	822 s-m	825 s
	797 s-m	801 s
	770 s	774 s-m
	736 s	739 s
Käfigpulsation (ν_1) ^c	662 ss	663 m
$\nu(\text{As}-\text{C}) 2\text{A}' + \text{A}''$	615 s	615 ss
		525 s, br
		418 s
$\nu(\text{As}_3\text{Se}_2)\text{-Ring ?}$	386 s	393 s-m
	343 s-m	
$\nu(\text{As}_3\text{Se}_2)\text{-Ring}$	273 m	273 s-m
Käfigpulsation (ν_2) ^c	256 m-st	261 sst
$\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2) \text{ A}' + \text{A}''$		243 s-m
	236 m-st	237 s-m
$\nu(\text{As}_3\text{Se}_2)\text{-Ring}$	224 m	227 m-st
		165 s-m
	145 m-st	147 s-m
$\delta(\text{As}_3\text{Se}_2)\text{-Ring}$	115 st	119 m
	99 s	101 s-m
	66 st	67 s-m

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

^a 4000–400 cm⁻¹ Substanz in KBr verpreßt, unter 400 cm⁻¹ Polyethylenpreßling.

^b Reine Festsubstanz.

^c Die Käfigpulsationsschwingungen ν_1 und ν_2 sind mit den entsprechenden A₁-Pulsationsschwingungen ν_1 und ν_2 des As₄O₆ [10] zu korrelieren.

spektren von CH₃C(CH₂AsS)₃ (4) mit herangezogen [5]. Die Zuordnung der Banden zum CH₃C(CH₂)₃-Gerüst erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildebrand und Kaufmann [9]. Während das CH₃C(CH₂)₃-Gerüst in 4 C_{3v}-Symmetrie besitzt, zeigen die Schwingungsspektren von 5 eindeutig, daß diese Symmetrie nach C_s erniedrigt ist. Dementsprechend spalten gegenüber den Schwingungsspektren von 4 [5] alle E-Banden in zwei Komponenten (A' + A'') auf.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Die Ausgangsverbindungen CH₃C(CH₂AsI₂)₃ (1) und CH₃C(CH₂AsS)₃ (4) wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt [3, 5]. Die Aufnahme der *IR*-Spektren erfolgte mit dem Infrarot-Spektralphotometer IRM 16 der Fa. Zeiss, bzw. mit einem Beckman-IR-12-Doppelspektralphotometer. Das *FIR*-Spektrum wurde 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) der Fa. Spectra Physics. Zur Registrierung des ¹H-NMR-Spektrums 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.

1. 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]-heptan (2)

A. Zu einer Lösung von NaAs(C₆H₅)₂ (dargestellt nach der Methode von Hewertson und Watson [11] aus 20 g (65,3 mmol) Triphenylarsin) in 200 ml THF wird eine Lösung von 23 g (21,8 mmol) CH₃C(CH₂AsI₂)₃ in 500 ml THF zugetropft. Anschließend wird die fast farblose Lösung 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 100 ml Petrolether, filtriert das ausgefallene NaI ab (G3) und wäscht zweimal mit je 20 ml Petrolether nach. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. entfernt und das Diphenyliodarsin im Hochvak. abdestilliert. Im Destillationskolben bleibt 2 zurück, welches nach zweifacher Sublimation im Hochvak. analysenrein erhalten wird. Ausbeute 2,3 g (35,9% d.Th.). Massen- und IR-Spektrum stimmen mit dem auf anderem Wege dargestellten 2 überein [2].

C₅H₉As₃ (293,9)

Ber. C 20,43 H 3,09,
Gef. C 20,13 H 3,21.

2,0 g (5,6 mmol) des isolierten Diphenyliodarsin, werden wegen der hohen Giftigkeit der Verbindung nicht direkt charakterisiert, sondern in 15 ml THF gelöst und in der Wärme mit Wasser versetzt bis die Lösung entfärbt ist. Das ausgefallene Bis(diphenylarsin)oxid wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und einmal mit wenig Methanol. Anschließend wird es im Vak. getrocknet. Schmp.: 95 °C, Lit. [12] Schmp.: 95 °C.

$C_{24}H_{20}As_2O$ (474,3)

Ber. C 60,78 H 4,25,

Gef. C 61,23 H 4,21.

MS: $[m/e]$ (rel. Int.): 474 (100) M^+ ; 458 (15,8) $M^+ - O$; 397 (10,5) $M^+ - C_6H_5$; 306 (89,5) $M^+ - C_6H_5AsO$; 245 (31,6) $M^+ - (C_6H_5)_2As$; 229 (94,7) $M^+ - (C_6H_5)_2AsO$; 227 (98,0) $M^+ - (C_6H_5)_2As(OH)H$; 152 (98,2) $M^+ - (C_6H_5)_3AsO$.

IR: $\nu(As-O-As)$: 719 sst $[cm^{-1}]$.

B. 0,56 g (1,43 mmol) $CH_3C(CH_2AsS)_3$ werden mit 1,13 g (4,31 mmol) Triphenylphosphin zusammen geschmolzen (Badtemp. ca. 130 °C). Nach ca. 1 h läßt man abkühlen. Der Schmelzkuchen wird in 25 ml Benzol gelöst. Ein minimaler brauner Niederschlag wird abfiltriert (G4), das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. entfernt. Anschließend Sublimation im Hochvak. (Badtemp. 70–90 °C) liefert analysenreines 2, das auch IR- und massenspektrometrisch identifiziert wurde [2]. Ausbeute 0,35 g, (82,9% d. Th.).

$C_5H_9As_3$ (293,9)

Ber. C 20,43 H 3,09,

Gef. C 20,58 H 3,08.

2. 6-Methyl-1.3.4-triarsa-8.2-diselena-tricyclo-[3.3.1.0^{3.4}]-nonan (5)

Zur Darstellung von NaSeH werden 0,39 g (5,0 mmol) graues Selen mit 0,2 g (5,3 mmol) $NaBH_4$ in 25 ml THF 1,5 h gerührt [6]. Nach beendeter Gasentwicklung werden 1,76 g (1,67 mmol) $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ in 30 ml THF langsam zugetropft. Nachdem 1 h zum Sieden erhitzt worden ist, versetzt man die Reaktionslösung mit 70 ml Ethanol. Ein sich bildender Niederschlag von rotem Selen wird abfiltriert (G3). Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. bis auf ca. 10 ml eingengt und der gelborangefarbene Niederschlag abfiltriert (G3). Man wäscht mit 10 ml Petrolether nach und trocknet das Produkt. Umkristallisation aus THF/ CH_2Cl_2 bei –24 °C liefert analysenreines 5 in goldgelben Kristallen. Ausbeute 0,26 g (34,5% d. Th.). Schmp.: 124 °C.

$C_5H_9As_3Se_2$ (451,8)

Ber. C 13,29 H 2,01 As 49,75 Se 34,95,

Gef. C 13,38 H 2,03 As 49,61 Se 34,76.

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.

- [1] 59. Mitt.: J. Ellermann, K. Hagen u. H. L. Krauss, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] J. Ellermann u. H. Schössner, Angew. Chem. **86**, 646 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **13**, 601 (1974).
- [3] J. Ellermann, H. Schössner u. H. A. Lindner, Z. Naturforsch. **33b**, 603 (1978).
- [4] G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner u. J. Ellermann, Angew. Chem. **90**, 133 (1978); Angew. Chem. Ed. Engl. **17**, 135 (1978).
- [5] J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele u. G. Zoubek, Z. Naturforsch. **34b**, 975 (1979).
- [6] M. Schmidt u. G. G. Hoffmann, Angew. Chem. **90**, 630 (1978).

- [7] D. H. Williams u. J. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, S. 118, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- [8] G. N. Chremos u. R. A. Zingaro, J. Organomet. Chem. **22**, 647 (1970).
- [9] J. Hildebrand u. G. Kaufmann, Spectrochim. Acta **26 A**, 1407 (1970).
- [10] C. Sourisseau u. R. Mercier, Spectrochim. Acta **26 A**, 173 (1978).
- [11] W. Hewertson u. H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.
- [12] W. R. Cullen u. J. Trotter, Can. J. Chem. **39**, 2602 (1961).