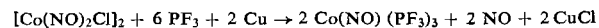


Tris-(trifluorophosphin)-nitrosyl-kobalt und Bis-(trifluorophosphin)-dinitrosyl-eisen [1]

Von Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. W. Lang

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Durch Umsetzung von Kobaltnitrosylchlorid mit Trifluorophosphin bei 350 atm und 50 °C wurde erstmals ein NO-haltiger Trifluorophosphinkomplex dargestellt:



Die dem Kobaltnitrosylcarbonyl analoge Verbindung ist eine rotbraune, lichtempfindliche, äußerst flüchtige Flüssigkeit, $F_p = -92^\circ\text{C}$, $K_p = 81^\circ\text{C}/732 \text{ Torr}$. Sie ist gegen Feuchtigkeit und Oxydationsmittel ziemlich beständig, ihre intensiv gelben Dämpfe sind fast geruchlos. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 163°C und damit um mehr als 100°C höher als der von $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$. Im IR-Spektrum [2] der diamagnetischen Verbindung tritt neben den $\nu(\text{P}-\text{F})$ -Schwingungen bei 931, 900, 890 und 864 cm^{-1} eine intensive N-O-Valenzschwingungsbande bei 1844 cm^{-1} auf, die um 22 cm^{-1} kurzwelliger liegt als die des isosteren Kobaltnitrosylcarbonyls.

Dimeres Eisennitrosylbromid liefert mit Trifluorophosphin bei 350 atm und 50°C das flüchtige $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PF}_3)_2$, eine wie das analoge Eisennitrosylcarbonyl rotbraune, diamagnetische Flüssigkeit, Zers.-P. = 118°C . Das IR-Spektrum enthält zwei scharfe $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ -Banden bei 1838 und 1788 cm^{-1} sowie drei $\nu_{\text{P}-\text{F}}$ -Banden bei 907, 887 und 864 cm^{-1} .

Offenbar existiert auch die nach dem Nitrosylverschiebungssatz zu erwartende Manganverbindung $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PF}_3$.

Eingegangen am 6. August 1964 [Z 805]

[1] IV. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. — III. Mitteilung: Th. Kruck u. A. Prasch, Z. Naturforsch. 19b (1964), im Druck.

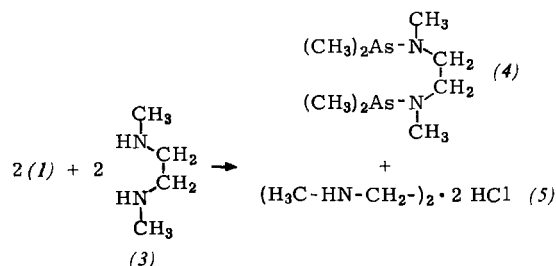
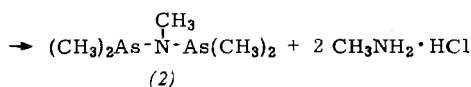
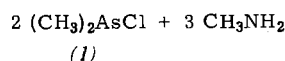
[2] Gasaufnahmen mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, NaCl-Optik.

Synthese neuer Organoarsen- und Organophosphor-amine

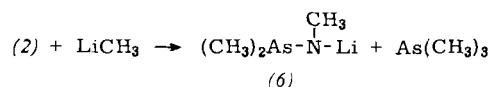
Von Dr. O. J. Scherer und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

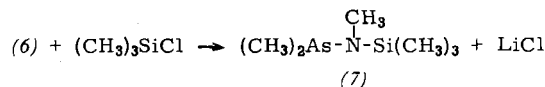
Dimethylchlorarsin (1) reagiert in ätherischer Lösung mit Methylamin oder N,N'-Dimethyläthylendiamin (3) unter Bildung von Bis-(dimethylarsino)-methylamin (2) ($K_p = 70-72^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$, $F_p = -34^\circ\text{C}$) bzw. N,N'-Bis-(dimethylarsino)-dimethyläthylendiamin (4) ($K_p = 94-96^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$) in sehr guten Ausbeuten (80–90 %).



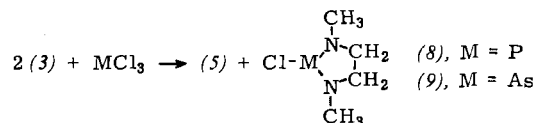
Die As–N-Bindung in (2) läßt sich sehr leicht mit Methyl-lithium spalten [1,2]. Es entsteht sehr reaktionsfähiges Lithium-(dimethylarsino)-methylamid (6), das ein wertvolles



Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen ist; z. B. liefert es mit Trimethylchlorsilan Dimethylarsino-trimethylsilylmethylamin (7) ($K_p = 66-68^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$, $F_p = -50^\circ\text{C}$).



Aus (3) und Phosphor- oder Arsen(III)-chlorid entsteht nicht das Halogen-Analoge von (4), sondern in ca. 50-proz. Ausbeute 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaphospholidin (8) (K_p



= $98-100^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$, $F_p = 1-3^\circ\text{C}$) bzw. 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaarsenolidin (9) ($K_p = 103-105^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$, $F_p = 19-21^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 11. August 1964 [Z 809]

[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 137 (1964).

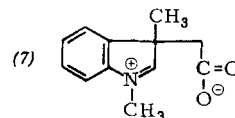
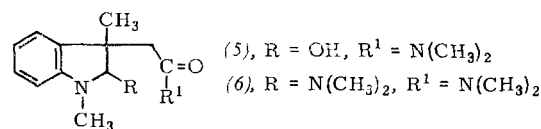
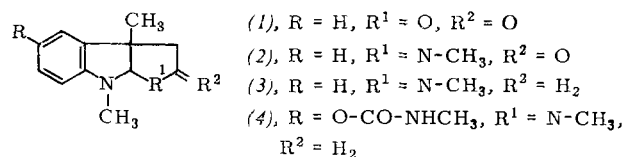
[2] O. J. Scherer, J. F. Schmidt u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 19b, 447 (1964).

Eine neuartige Synthese des Eserin-Grundgerüstes

Von Priv.-Doz. Dr. P. Rosenmund und A. Sotiriou

Organisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/M.

Wir fanden, daß das Lacton (1) [erhältlich aus β -Formylbuttersäureäthylester-N-methylphenylhydrazon über das 1.3-Dimethyl-3-essigsäureäthylesterindolenin durch Verseifung mit alkoholischer KOH und Ansäuern in einer Gesamtausbeute von 21 % (3 Stufen)] mit primärem Amin bei 50°C in Methanol als Lösungsmittel quantitativ zum Lactam reagiert. Mit Methylamin entsteht das Lactam (2), das sich mit LiAlH_4 quantitativ in das Eserin-Grundgerüst (3) überführen läßt [Eserin = (4)].



Mit stöchiometrischen Mengen Dimethylamin erhält man neben unverändertem (1) das Amid (5) und durch Reaktion von (5) mit Dimethylamin entstandenes (6). Freie Carbonsäure entsteht nicht. Daraus wird gefolgert, daß die Umwandlung des Lactons in das Lactam mit einer normalen Verseifung beginnt und nicht über das Zwitterion (7) verläuft.

Eingegangen am 21. Juli 1964 [Z 791]