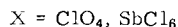
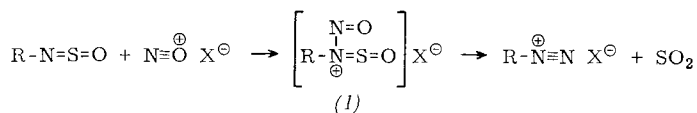


## Synthese von Diazoniumsalzen aus Sulfinylimiden und Nitrosyl-Salzen

Von Dr. K. Bott

Institut für Organische Chemie der Universität München [\*]

Nitrosylperchlorat oder Nitrosyl-hexachloroantimonat reagieren mit aromatischen Sulfinylimiden in Äthylenchlorid bei  $-10$  bis  $0^\circ\text{C}$  unter Bildung der entsprechenden Diazoniumsalze und Schwefeldioxyd. Das als Zwischenstufe angenommene Salz (1) läßt sich nicht isolieren.



Die Ausbeuten an Aryldiazonium-hexachloroantimonaten betragen für R = p-Nitrophenyl 93 %, m-Nitrophenyl 94 % und p-Chlorphenyl 99 %. Elementaranalysen und Vergleich der IR-Spektren mit authentischen Proben beweisen die Reinheit der gewonnenen Salze. Die sehr explosiven Diazoniumperchlorate wurden nicht isoliert, sondern in methanolischer Lösung mit  $\beta$ -Naphthol zu Azofarbstoffen gekuppelt.

Eingegangen am 1. Dezember 1964 [Z 868]

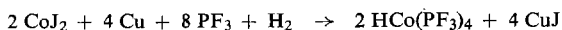
[\*] Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls, Wissenschaftliche Abteilung, Marl.

## Synthese von Tetrakis-(trifluorosphin)-kobalthydrid und Hexakis-(trifluorosphin)-wolfram(0) [1]

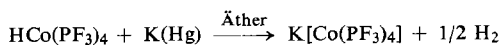
Von Priv.-Doz. Dr. Th. Kruck, Dipl.-Chem. W. Lang und cand. chem. A. Engelmann

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Während die Reaktionen von  $\text{FeJ}_2$  und  $\text{NiJ}_2$  [2] mit  $\text{PF}_3$  unter Druck auch bei Anwesenheit von Wasserstoffverbindungen bisher stets zu den Trifluorosphin-metall(0)-Komplexen führten, reagiert Kobaltjodid im Autoklaven mit Kupferauskleidung bereits in Gegenwart von nur Spuren Feuchtigkeit zum Tetrakis-(trifluorosphin)-kobalthydrid. Eine quantitative Hydridbildung erreicht man bei der Umsetzung eines Gemisches aus wasserfreiem  $\text{CoJ}_2$  und Kupferpulver (Molverhältnis 1:2) mit 250 atm Trifluorosphin und einem geringen Überschuß an Wasserstoff bei  $190$ – $200^\circ\text{C}$ :

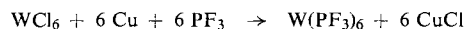


$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  ist eine leichtbewegliche, schwach grünstichige und äußerst flüchtige Flüssigkeit,  $\text{Fp} = -51^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp} = 80^\circ\text{C}/730 \text{ Torr}$ . Im IR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung treten P–F-Valenzschwingungen bei 961 (sw), 917 (sst), 907 (Sch) und 867 (sst)  $\text{cm}^{-1}$  auf [3]; das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum enthält bei 12,5 ppm (gegen Tetramethylsilan) ein breites Protonensignal. Das Hydrid zersetzt sich erst ab  $250^\circ\text{C}$  unter Metallabscheidung und ist an Luft einige Zeit beständig. In wäßriger Lösung verhält es sich wie eine starke einbasige Säure. Mit Kaliumamalgam entsteht quantitativ das farblose, gut kristallisierende und gegen Sauerstoff ziemlich beständige Kalium-tetrakis-(trifluorosphin)-kobaltat(-I):



Das Anion  $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^\ominus$  kann in wäßriger Lösung mit grob-volumigen Kationen gefällt werden. Beim Übergang  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4 \rightarrow [\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^\ominus$  findet – offenbar infolge einer Abschwächung des Doppelbindungsanteils der P–F-Bindung – eine langwellige Verschiebung der P–F-Valenzfrequenzen statt.

Wolframhexachlorid bildet mit Kupferpulver als Halogen-acceptor bei  $\text{PF}_3$ -Drucken  $> 200 \text{ atm}$  und oberhalb  $200^\circ\text{C}$  das farblose, kristalline Hexakis-(trifluorosphin)-wolfram(0):



Damit ist die Reihe der Hexakis-(trifluorosphine) der Chromgruppe abgeschlossen [4]. Die flüchtige Verbindung,  $\text{Fp} = 214^\circ\text{C}$ , gleicht völlig den analogen Komplexen von Chrom und Molybdän. Sie sublimiert rasch bei  $40^\circ\text{C}$  im Hochvakuum und zersetzt sich merklich erst ab  $320^\circ\text{C}$  unter Bildung eines Wolframspiegels. An Hand des IR-Spektrums [ $\nu_{\text{P-F}} = 914$  (sst) und  $852$  (st)  $\text{cm}^{-1}$ ] [3] kann auf eine oktaedrische Struktur des diamagnetischen Komplexes geschlossen werden.

Eingegangen am 3. Dezember 1964 [Z 876]

[1] VI. Mitteilung über Metalltrifluorosphin-Komplexe. – V. Mitteilung: Th. Kruck u. A. Prasch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 754 (1964).

[2] Über die Darstellung von  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  aus Nickeljodid und metallischem Nickel wird an anderer Stelle berichtet.

[3] IR-Aufnahme des Gases mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21, NaCl-Optik. – sw = schwach, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter.

[4] Th. Kruck, Chem. Ber. 97, 2018 (1964); Th. Kruck u. A. Prasch, Z. Naturforsch. 19b, 669 (1964).

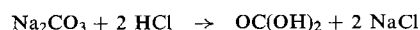
## Zur Darstellung der „freien Kohlensäure“

Von Priv.-Doz. Dr. G. Gattow und cand. chem. U. Gerwarth

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

In Fortführung unserer Untersuchungen über Chalkogenkohlen-säuren [1] haben wir versucht, Kohlenstoffoxyd-bis-hydroxyd  $\text{OC}(\text{OH})_2$  (in wäßriger Lösung: Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) zu isolieren:

Eine auf etwa  $-35^\circ\text{C}$  gekühlte Suspension von 5–10 g feingepulvertem, getrocknetem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100–150 ml Dimethyläther wird mit 50–60 % der stöchiometrisch notwendigen Menge einer etwa 5 N Lösung von HCl in Dimethyläther ( $-35^\circ\text{C}$ ) versetzt. Die formale Umsetzung



verläuft ohne Gasentwicklung und Druckänderung nahezu quantitativ, wenn 1. Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  anwesend sind, 2. die ätherische HCl in größeren Zeitabständen (30 min) nur in kleinen Anteilen ( $< 2 \text{ ml}$ ) zugesetzt und 3. für eine gute Abführung der Reaktionswärme gesorgt wird.

Die flüssige Phase wird bei etwa  $-35^\circ\text{C}$  filtriert und der Dimethyläther bei etwa  $-80^\circ\text{C}$  im Vakuum abdestilliert. Es entsteht eine hochviscose Lösung, aus der schließlich eine weiße kristalline Substanz ausfällt, die im Hochvakuum bei etwa  $-80^\circ\text{C}$  von anhaftendem Dimethyläther befreit wird (Dauer: 2 Wochen) [2].

Beim Erwärmen geht der Festkörper in den flüssigen Zustand über ( $\text{Fp} = -47^\circ\text{C}$ ) und beginnt  $\geq 5^\circ\text{C}$  sich stürmisch zu zersetzen; als Zerfallsprodukte treten nur  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  auf. Die Molverhältnisse betragen  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 1:1,02$  (gravimetrisch) und  $\text{CO}_2:(\text{CH}_3)_2\text{O} = 1:1$  (IR-spektroskopisch). In Verbindung mit chemischen und thermochemischen Meßergebnissen an Lösungen und Mischungen von HCl und/oder  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und/oder  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  kann gefolgert werden, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das Monoätherat des Kohlenstoffoxyd-bis-hydroxyds  $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$  handelt. Auswertbare IR- und NMR-Spektren konnten noch nicht erhalten werden. Die Angaben über die Darstellung von  $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  [4] konnten wir nicht bestätigen.

Die Schmelzwärme von  $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$  beträgt  $0,6 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol}$ . Aus den isotonisch zwischen  $-90$  und  $+20^\circ\text{C}$