

Die Tabelle zeigt die untersuchten Verbindungen und die beobachteten relativen Ionenintensitäten (ein Strich bedeutet nicht beobachtet). Die Isotopenverteilung wurde berücksichtigt. Für die Elektronenenergie 50 eV sind die kleineren Bruchstücke nicht angegeben; für 12 und 15,5 eV enthält die Tabelle dagegen alle beobachteten $W_xCl_y^+$ -Ionen. Neben den Chloriden traten im Massenspektrum auch die Hydrolyseprodukte WO_2Cl_2 und $WOCl_3$ auf, doch werden die Ergebnisse dadurch nicht verfälscht.

Die Substanzen wurden in Graphittiegeln (WCl_5 in einer Glaskapillare) in die Festkörper-Ionenquelle des Massenspektrometers (CH4 der Firma Fried. Krupp, MAT, Bremen) eingesetzt. Der Meßbereich des Gerätes endete bei der Massenzahl 1350. Die registrierten Ionen wurden über die Massenzahlen und die Isotopenverteilung identifiziert. Auch die mit geringer Intensität auftretende $W_3Cl_9^+$ -Ionengruppe konnte aufgelöst werden (Abb. 1).

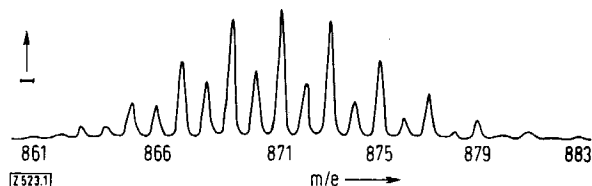


Abb. 1. $W_3Cl_9^+$ -Ionengruppe. — Ordinate: Ionenstrom.

Nur die bei geringer Elektronenenergie (ca. 12 eV) beobachteten Ionen WCl_3^+ , WCl_4^+ , $W_2Cl_6^+$ und $W_3Cl_9^+$ sind als primär ionisierte Gasmoleküle anzusehen. Alle anderen Ionen sind Bruchstücke der verdampften Muttermoleküle. Dies folgt auch aus den bei der Untersuchung von WCl_4 gemessenen Auftretensenergien (Bezugswert: Ionisierungsenergie des Argons = 15,8 eV): WCl_3^+ 9,1 eV, WCl_4^+ 8,0 eV, WCl_5^+ 11,8 eV, $W_2Cl_6^+$ 9,5 eV, $W_2Cl_7^+$ 11,9 eV, $W_3Cl_9^+$ 9,3 eV.

Folgerungen:

WCl_5 sublimiert unzersetzt (Versuch 2). W_2Cl_{10} wird nicht beobachtet, obwohl aus Gleichgewichtsmessungen (in anfechtbarer Weise, vgl. die Reaktionsentropie) auf Dimere geschlossen wurde^[3].

WCl_4 verflüchtigt sich nur zum Teil unzersetzt (Versuche 3 und 4). Durch Disproportionierung entstehen die Moleküle WCl_5 , W_2Cl_6 und in geringer Konzentration W_3Cl_9 .

Die anderen Verbindungen (Versuche 5 bis 11) geben die gleichen gasförmigen Produkte wie WCl_4 .

Wichtig ist, daß neben der erheblichen Konzentration an W_2Cl_6 das monomere WCl_3 nicht auftritt. Das Dimere ist hier offenbar gegenüber dem thermischen Zerfall in Monomere erheblich stabiler als es z.B. Al_2Cl_6 oder Fe_2Cl_6 sind. Ferner besitzen alle bei 50 eV beobachteten chlor-ärmeren Bruchstückionen von W_2Cl_6 und W_3Cl_9 , wie $W_2Cl_4^+$ bis $W_2Cl_5^+$ und $W_3Cl_7^+$ bis $W_3Cl_8^+$, wesentlich geringere Intensitäten als die entsprechenden Mutterionen $W_2Cl_6^+$ und $W_3Cl_9^+$. In dieser Hinsicht sind W_2Cl_6 und W_3Cl_9 mit den Halogeniden Re_3Cl_9 ^[4,5], Re_3Br_9 ^[5,6], Tc_3Cl_9 ^[6] und Cu_3Cl_3 ^[7] vergleichbar.

Experimente mit $MoCl_5$, $MoCl_4$, $MoCl_3$ und Mo_6Cl_{12} brachten keine eindeutigen Hinweise für das Auftreten polymerer Moleküle im Gaszustand^[8].

Eingegangen am 16. Mai 1967 [Z 523]

[*] Dr. K. Rinke und Prof. Dr. H. Schäfer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] H. Schäfer u. H.-G. v. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).

[2] R. Siepmann, H.-G. v. Schnering u. H. Schäfer, Angew. Chem. 79, 650 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Heft 7 (1967).

[3] S. A. Shchukarev, G. I. Novikov, I. V. Vasil'kova, A. V. Suvorov, B. N. Sharupin u. A. K. Baev, Russ. J. inorg. Chem. 5, 802 (1960); vgl. ferner S. A. Shchukarev, G. I. Novikov u. N. V. An-

dreeva, Vestnik Leningradskogo Univ. 14, Nr. 4, Ser. Fiz. Chim. Nr. 1, 120 (1959); Chem. Abstr. 53, 14619 (1959).

[4] K. Rinke u. H. Schäfer, Angew. Chem. 77, 131 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

[5] A. Büchler, P. E. Blackburn u. J. L. Stauffer, J. phys. Chem. 70, 685 (1966).

[6] K. Rinke, M. Klein u. H. Schäfer, J. Less-Common Metals, im Druck.

[7] H. M. Rosenstock, J. R. Sites, J. R. Walton u. R. Baldock, J. chem. Physics 23, 2442 (1955), sowie eigene Beobachtungen mit Cu_3Cl_3 und Cu_3Br_3 .

[8] Herrn H. Rabeneck danken wir für seine Mitarbeit.

Darstellung von Hexaazidophosphaten

Von H. W. Roesky[*]

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung des Tetra-chlorodicyanophosphat-Ions $[PCl_4(CN)_2]^\ominus$ ^[1]. Mit der elektronegativeren Azidgruppe ist uns jetzt eine vollständige Substitution am Phosphor gelungen. Erstmals konnten wir das Hexaazidophosphat-Ion $[P(N_3)_6]^\ominus$ herstellen.

Zur Synthese wurde zu Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Acetonitril langsam unter kräftigem Rühren Natriumazid gegeben (Molverhältnis $PCl_5:NaN_3 = 1:10$). Die Reaktion ist leicht exotherm. Anschließend rührt man 10 min bei Raumtemperatur und gibt danach tropfenweise eine 5-proz. wäßrige Lösung von Tetraphenylphosphonium-chlorid im Überschuß zu. Es scheidet sich ein gelbliches, dickflüssiges Öl ab, das aus Aceton/Wasser umgefällt werden kann. 1 g PCl_5 ergibt 0,2 g $(C_6H_5)_4P^\oplus[P(N_3)_6]^\ominus$. Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Tetraphenylarsonium-chlorid $(C_6H_5)_4As^\oplus[P(N_3)_6]^\ominus$. Sämtliche Operationen werden unter einem starken, trockenen Stickstoffstrom ausgeführt. Die Substanzen verpuffen bei leichtem Erwärmen äußerst heftig. Die reinsten Proben erhält man, wenn man das Öl sofort nach der Darstellung abtrennt und im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} trocknet. Die Verbindungen geben im feuchten Zustand langsam HN_3 ab.

Das IR-Spektrum von $(C_6H_5)_4P[P(N_3)_6]$ zeigt im NaCl-Bereich starke Banden bei 2150, 1250 mit Schulter, 755 cm^{-1} . Sie sind den Schwingungen $\nu_{as}(N_3)$, $\nu_s(N_3)$ und $\nu(P-N)$ zuzuordnen. Weitere starke Banden bei 560 und 585 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Eingegangen am 18. Mai 1967 [Z 520]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 316 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 363 (1967).

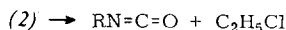
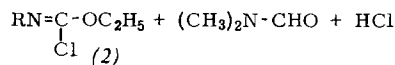
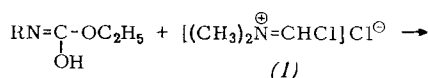
Darstellung von Isocyanaten durch Phosgenierung von Carbamaten

Von H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh[*]

Die Synthese von Isocyanaten aus Carbamaten mit Phosphorpentachlorid^[1] oder Brenzcatechyl-phosphor-trichlorid^[2] ist bekannt. Es bereitet jedoch oftmals Schwierigkeiten, die Isocyanate von den ebenfalls gebildeten Phosphoroxichloriden zu trennen^[1]. Die Verwendung von Phosgen an Stelle der Phosphorchloride würde im Falle der Alkylcarbamate zur Bildung von gasförmigen oder niedrig siedenden inerten Nebenprodukten führen. Bei der Reaktion von Äthylurethan und Phosgen bildet sich aber vorwiegend Carbonyldiurethan, und Carbamoylchlorid entsteht nur in geringer Menge^[1].

Wir haben nun gefunden, daß Carbamate in einem inerten Lösungsmittel mit Phosgen unter Bildung von Isocyanaten und Alkylchloriden reagieren, wenn man *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als Katalysator verwendet. Die Reaktion

erfolgt bereits bei niedrigen Temperaturen, und eine Dissoziation der Carbamate ist daher nicht anzunehmen. Das aus Phosgen und DMF gebildete Formimidchlorid (1) reagiert



R	Lösungsmittel	Isocyanat	
		K _p (°C/Torr)	Ausb. (%)
CCl ₃ CH(OH)–	Chlorbenzol	41–54/7,5 [a]	13,2
CCl ₃ CHCl–	Toluol	68–72/20 [a]	48,2
CH ₂ =CH–CH ₂ –	o-Dichlorbenzol	85	57,2
C ₆ H ₅ –CH ₂ –	Toluol	80/7	65,4
m-Cl–C ₆ H ₄ –	Chlorbenzol	58–62/2,2	40,0

[a] In beiden Fällen entsteht das gleiche Isocyanat mit R = CCl₃CHCl–

offenbar mit der Enol-Form der Carbamate unter Bildung von Imidochloroformiaten (2) und Rückbildung von DMF. Die Thermolyse der Imidochloroformiate zu Isocyanaten und Alkylchloriden ist bekannt^[3].

Arbeitsvorschrift:

In die siedende Lösung von 8,9 g (0,05 mol) Äthyl-N-benzylcarbamate und 0,44 g N,N-Dimethylformamid in 90 ml Toluol wird Phosgen (1 g/min; 225 min) eingeleitet. Nach Entfernung überschüssigen Phosgens mit einem Stickstoffstrom und Abdestillieren des Lösungsmittels werden 4,35 g (65,4 %) Benzylisocyanat erhalten. In Abwesenheit des Katalysators bildet sich unter gleichen Bedingungen kein Isocyanat.

Eingegangen am 22. Mai 1967 [Z 518]

[*] Dr. H. Ulrich, B. Tucker und Dr. A. A. R. Sayigh
The Upjohn Company, D. S. Gilmore Research Laboratories
North Haven, Connecticut (USA)

[1] O. Folin, Amer. chem. J. 19, 323 (1897).

[2] H. Gross u. J. Gloede, Chem. Ber. 96, 1387 (1963).

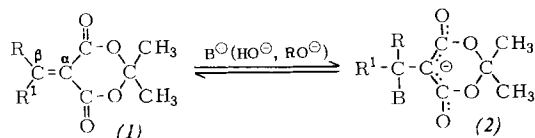
[3] T. Mukaiyama, T. Fumisawa u. O. Mitsunobo, Bull. chem. Soc. (Japan) 35, 1104 (1962).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Über eine neuartige Klasse von Lewissäuren

Von F. Wessely^[*]

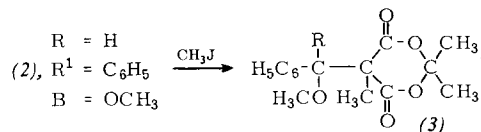
Kondensationsprodukte von cyclischen Acylalen (1) der Malonsäure mit Aldehyden, offenkettigen oder cyclischen Ketonen lassen sich als einprotonige Säuren titrieren. Durch chemische und physikalisch-chemische Messungen sowie durch quantenchemische Rechnungen (Arbeitsgruppe Prof. Polansky) läßt sich zeigen, daß das OH⁺ oder Alkoxid-Ion B⁺ an das β-C-Atom gebunden wird unter Bildung des Anions (2), das durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert ist.



Die Beweise sind:

1a). In den meisten Fällen, z.B. R = H, R¹ = Alkyl oder Aryl, bildet (1) mit Zerewitinoff-Reagens kein CH₄.

1b). Die Bildung der Verbindung (3) ist durch Abbaureaktionen gesichert.

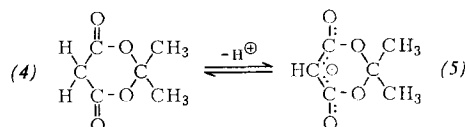


1c). Alkalische Lösungen der Verbindungen (1) lassen sich katalytisch nicht hydrieren.

2a). Die Verbindungen (1) zeigen in neutraler Lösung ein UV-Spektrum, das sich beim Übergang in das Anion in alkalischer Lösung charakteristisch ändert. Es tritt eine Bande auf, die dem Anion (5) der Meldrumsäure (4) eigen ist. Auch in (5) liegt ein durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiertes Anion vor.

2b). In den ¹H-NMR-Spektren von (1), R = H, R¹ = C₆H₅ oder (CH₃)₃C, verschiebt sich das Signal des olefinischen

[*] Prof. Dr. F. Wessely
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien (Österreich), Währinger Straße 38



Protons nach der Addition von CD₃O⁺ in CD₃OD zu höheren Feldstärken in den Bereich, in dem die Signale von aliphatischen Äthern liegen.

3a). Die berechneten π-Elektronendichten (Moleküldiagramme) ergeben Maxima der positiven Ladung am β-C-Atom oder an den beiden Carbonyl-C-Atomen von (1). An den Carbonyl-C-Atomen ist die positive Ladung größer, aber die Aktivierungsgrößen sind wesentlich ungünstiger als für die Addition an das β-C-Atom.

3b). Berechnungen der π-Elektronenanregungsenergie nach der Methode von Pariser und Parr ergeben ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. In den Verbindungen (1) ist also durch die Elektronenakzeptorguppen eine positive Partialladung am β-C-Atom präformiert. Man kann daher von Pseudo-Lewissäuren sprechen:



Die Delokalisierung der π-Elektronen im Akzeptorsystem ist von entscheidender Bedeutung. So ist es zu verstehen, daß z.B. die Verbindung (6) ebenfalls als elektrisch neutrale Lewissäure fungiert, während Benzylidenmalonester (7) keinen



Lewissäurecharakter zeigt, da hier für eine maximale Delokalisierung die beiden C=O-Gruppen in eine koplanare Lage gebracht werden müßten, also der Entropiefaktor eine beträchtliche negative Größe hat.

Die pK_L-Werte der untersuchten Verbindungen liegen je nach Art des Substituenten in 99-proz. Methanol zwischen 6 und 11. Eine weitere interessante Reaktion zeigt sich bei der Einwirkung von ätherischer Diazomethanol auf eine metha-