

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).

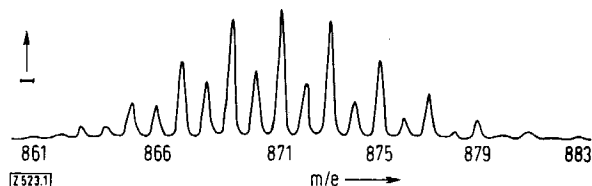


Abb. 1.  $W_3Cl_9^+$ -Ionengruppe. — Ordinate: Ionenstrom.

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<sup>[3]</sup>.

$WCl_4$  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  $Re_3Cl_9$ <sup>[4,5]</sup>,  $Re_3Br_9$ <sup>[5,6]</sup>,  $Tc_3Cl_9$ <sup>[6]</sup> und  $Cu_3Cl_3$ <sup>[7]</sup> vergleichbar.

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

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  $[PCl_4(CN)_2]^-$ <sup>[1]</sup>. Mit der elektronegativeren Azidgruppe ist uns jetzt eine vollständige Substitution am Phosphor gelungen. Erstmals konnten wir das Hexaazidophosphat-Ion  $[P(N_3)_6]^-$  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  $(C_6H_5)_4P^+[P(N_3)_6]^-$ . Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Tetraphenylarsonium-chlorid  $(C_6H_5)_4As^+[P(N_3)_6]^-$ . 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<sup>[1]</sup> oder Brenzcatechyl-phosphor-trichlorid<sup>[2]</sup> ist bekannt. Es bereitet jedoch oftmals Schwierigkeiten, die Isocyanate von den ebenfalls gebildeten Phosphoroxichloriden zu trennen<sup>[1]</sup>. 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<sup>[1]</sup>.

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