

(1)

(5)

Obwohl die Analyse und das Massenspektrum auf eine einheitliche Substanz schließen lassen, deuten die spektroskopischen Befunde, insbesondere das ^{19}F -NMR-Spektrum, auf das Vorliegen von Isomeren hin.

Monothioameisensäure^[1]

Von Gerhard Gattow und Rudolf Engler^(*)

Auf die Existenz der Monothioameisensäure HCOSH wird in der Literatur^[2] kurz hingewiesen. – Die freie Säure entsteht bei der Umsetzung von Na[HCOS] bzw. K[HCOS], hergestellt durch Verseifung von Phenylformiat mit NaHS

Tabelle 1. Eigenschaften einiger Imidoschwefeloxiddifluoride.

Verbindung	Ausb. (%)	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	¹⁹ F-NMR (ppm) [a]	IR-Spektren (cm ⁻¹) [c] vSO	vSN	v _{as} SF	v _s SF	sonstige Banden
P(NSO ₂ F) ₃ (2)	50	-21.5	48.5/12	-51.7 D [b]	1415 st, br	1238 st	840 st		690, 615, 547, 509, 453, 360
As(NSO ₂ F) ₃ (3)	40	-3	38/0.4	-54.9 S	15-1400 st	1215 st	820 st	760 m	645, 618, 550, 505, 430, 320
Si(NSO ₂ F) ₄ (4)	30	-39	61/13	-48.4 S	1481-66 st	1308 st	905 st	866 st	737, 641, 608, 550, 485, 460
RSi(NSO ₂ F) ₃ (4a)	40	-65	47/12	-49.6 S	1460 st, br	1295 st	900 m	852 st	2982 vCH, 791 γCH, 772, 705, 550, 520, 467
R ₂ Si(NSO ₂ F) ₂ (4b)	84	-86	24/10	-50.6 S	1455 st, br	1289 st	880 st	832 st	2975 v _{as} CH, 2940 v _s CH, 801 γCH, 710, 552, 520, 455 (vgl. [3])
R ₃ Si(NSO ₂ F) ₁ (4c)	85	-92	85.5/760	-55.9 S	1495 st, br	1275 st	852 st	819 st	
OS(NSO ₂ F) ₂ (5)	50		56/30	-51.7 D	1415 st 1234 st	1166 st	865 st	845 m	690, 650, 560, 515, 450

[a] 24 C, CFCl_3 äußerer Standard. – S = Singulett, D = Dublett.

[b] $J_{P-F} = 4.5 \text{ Hz}$; ^{31}P -NMR: $\delta = -84.5 \text{ ppm}$, H_3PO_4 äußerer Standard.

[c] (2) und (3) als Film, alle anderen gasförmig. Versuchsweise Zuordnung.

Arbeitsvorschrift:

15 g (I) werden in ca. 50 ml Methylenchlorid suspendiert (teils gelöst; 5 g/100 ml) und nach Zugabe des umzusetzenden Elementhalogenids (geringer Unterschub, bezogen auf (I); gegebenenfalls verdünnt mit CH_2Cl_2) 5 bis 10 Std. unter Rückfluß erhitzt. Durch fraktionierende Vakuumdestillation können die Produkte bereits analysenrein erhalten werden.

Alle Substanzen sind wasserhelle Flüssigkeiten von unerwartet großer Stabilität und geringer Empfindlichkeit gegen Hydrolyse. Die Siedepunkte liegen ähnlich wie bei den entsprechenden Bromiden (Differenz ca. +7°C pro NSOF₂-Gruppe). Die physikalischen Daten der durch Elementaranalyse und Massenspektren gesicherten Verbindungen gehen aus Tabelle 1 hervor^[4].

Auf Grund ihrer Reaktionen kann man die OSN-, F₂SN- und F₂S(O)N-Gruppen, wie wir auch durch frühere Versuche zeigen konnten^[3, 5], als pseudohalogenartig bezeichnen, obgleich die entsprechenden Anionen noch nicht isoliert wurden, wohl aber alle *N*-Halogen-imidoschwefeloxiddifluoride, X—NSOF₂ (X = F, Cl^[6], Br, J^[7]). Folgt man dieser Anschauung, so läge in Verbindung (5) das erste stabile Thionylpseudohalogenid vor (vgl.^[8]).

bzw. KHS mit halbkonzentrierter HCl, und kann im Vakuum bei -5°C aus der Lösung abdestilliert werden.

Die schwach gelbliche Säure ($F_p = -68 \pm 1^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1.34 \pm 0.02 \text{ g/ml}$; $n_D^{20} = 1.4880 \pm 0.0005$; $K_a = 9 \times 10^{-3}$ in H_2O), die bereits bei 30°C zu $[\text{HCOSH}]_x$ polymerisiert, ist in HCCl_3 und H_2CCl_2 sehr gut und in Wasser weniger gut löslich. $[\text{HCOSH}]_x$ löst sich praktisch nur noch in Natronlauge unter teilweiser Disproportionierung in $[\text{HCO}_2]^-$ und $[\text{HCS}_2]^-$ [3]. Im Massenspektrum von $[\text{HCOSH}]_x$ treten neben dem Molekülion bei $m/e = 62$ die Disproportionierungsprodukte bei $m/e = 46$ (HCOOH) und 78 (HCSSH) [4] im Verhältnis 1:1 sowie in geringen Mengen $[\text{HCOSH}]_n$, aber keine trimeren Einheiten [4] auf.

Wäßrige Lösungen des $[\text{HCOS}]^-$ -Ions bzw. der monomeren Säure zeigen im sichtbaren und UV-Bereich Absorptionen bei 211 und 247 nm bzw. zusätzlich bei 223 nm. Das ^1H -NMR-Spektrum^[5] von HCOSH enthält zwei Singulets bei $\delta_{\text{C-H}}=10.18$ und $\delta_{\text{S-H}}=4.66$ ppm. Das Singulett im ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{HCOS}]^-$ -Ions (gemessen in D_2O gegen das Na-Salz der 2,2,3,3-Tetradeuterio-3-trimethylsilyl-propionsäure) bei $\delta=10.64$ ppm paßt gut in die Reihe der Ionen $[\text{HCO}_2]^-$ bei $\delta=8.42$ ppm und $[\text{HCS}_2]^-$ bei $\delta=12.22$ ppm^[3].

IR-Spektrum von $[\text{HCOS}]^-$: 2810 (m), 1610 (m), 1525 (st), 1352 (m), 946 (m), 844 (st) cm^{-1} [6]. IR-Spektrum von HCOSH : 3310 (s), 2850 (m), 2540 (m), 1661 (st), 1339 (m), 1235 (s), 1160 (s), 1050 (s), 946 (st), 727 (st), 692 (st), 666 (st) cm^{-1} [6].

Aus den UV- und ^1H -NMR-Spektren ist zu ersehen, daß HCOSH bevorzugt in der Thiolform vorliegt. Lediglich die schwachen Banden im IR-Spektrum bei 3310 (O—H) und 1235 cm^{-1} (C=S) deuten auf sehr wenig Säure in der Hydroxyform hin. Dies steht in Übereinstimmung mit den an der Monothioessigsäure gewonnenen Untersuchungsergebnissen^[7].

[*] Prof. Dr. G. Gattow und Dipl.-Chem. R. Engler
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Joh.-Joachim-Becher-Weg 24

Eingegangen am 25. März 1971 [Z 404]

- [1] R. Cramer u. D. D. Coffman, J. Org. Chem. 26, 4010 (1961).
- [2] O. Glemser u. S. P. v. Halasz, Z. Naturforsch. 23b, 743 (1968); Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 321 (1969).
- [3] K. Seppel u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 82, 931 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 905 (1970).
- [4] Den Herren Prof. Dr. E. Fluck und Dr. G. Heckmann, Technische Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Dr. R. Geist für die Aufnahme der Massenspektren.
- [5] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 331 (1969); Angew. Chem. Internat. Edit. 8, 376 (1969).
- [6] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966).
- [7] K. Seppel u. W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. 26b, 65 (1971).
- [8] P. W. Schenck u. H. Bloching, Chem. Ber. 92, 2333 (1959).

Es lassen sich sowohl *S*- als auch *O*-Ester der HCOSH herstellen: Bei der Umsetzung von Na[HCOS] mit Methyljodid entsteht der *S*-Methylester; der *O*-Ester bildet sich bei der Reaktion zwischen Orthoameisensäuremethylester und H₂S in Gegenwart von ZnCl₂ und Hydrochinon^[8]. ¹H-NMR-Spektrum^[5] von HCO(SCH₃): δ_{CH} = 10.12 und δ_{CH} = 2.34 ppm, von HCS(OCH₃): δ_{CH} = 9.66 und δ_{CH₃} = 4.02 ppm.

Eingegangen am 26. März 1971 [Z 406]

[1] 49. Mitteilung über Chalkogenocarbonate. – 48. Mitteilung: G. Gattow u. M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[2] M. V. Auger, C. R. Acad. Sci. Paris 139, 798 (1904).

[3] G. Gattow, M. Dräger u. R. Engler, Naturwissenschaften 58, 53 (1971).

[4] G. Gattow u. R. Engler, Naturwissenschaften 58, 53 (1971).

[5] 60 MHz; gemessen in DCCl₃ gegen TMS als inneren Standard.

[6] st = stark, m = mittel, s = schwach.

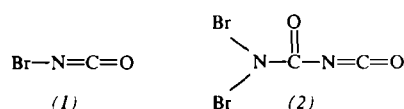
[7] R. Mecke u. H. Spiesecke, Chem. Ber. 89, 1110 (1956).

[8] R. Mayer u. H. Berthold, Z. Chem. 3, 310 (1963); Chem. Ber. 96, 3096 (1963).

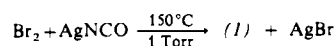
Bromisocyanat

Von Waldemar Gottardi^[*]

Birckenbach und Linhard^[1] erhielten bei der Umsetzung von Silberisocyanat mit Brom in Äthylchlorid bei –80°C nicht Bromisocyanat (1) sondern sein nichtcyclisches Dimeres, *N,N*-Dibromcarbamoylisocyanat (2).



Aufgrund der Darstellbarkeit von monomerem CINCO^[2] und JNCO^[3] erschien auch die Synthese von (1) möglich, wenn die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß eine Dimerisierung weitgehend ausgeschlossen bleibt. Dies gelingt durch Umsetzung von gasförmigem Br₂ mit AgNCO bei 150°C und Kondensation des entstehenden (1) bei –196°C.



Als Nebenprodukt bildet sich Carbonylisocyanat, dessen Anteil bei höherer Temperatur zunimmt; bei 250°C ist es das Hauptprodukt.

Das im festen Zustand (unterhalb –60°C) gelbe, kristalline Bromisocyanat schmilzt zu einer braunen, unbeständigen Flüssigkeit, die sehr rasch zu kristallinem (2) dimerisiert. Hierin unterscheidet sich (1) von Chlorisocyanat, das unter gleichen Bedingungen zum cyclischen 1,3-Dichloruretidindion^[4] dimerisiert. Neben dieser Polymerisationsfähigkeit zeichnet sich (1) durch extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus; die bei der Hydrolyse entstehende Cyansäure ist IR-spektroskopisch nachweisbar. Wegen der im Vergleich mit Cyansäure und Brom ähnlichen Flüchtigkeit (HNCO ≥ (1) ≥ Br₂) sowie der Unbeständigkeit von flüssigem (1) ist eine Reinigung mit großen Ver-

lusten verbunden, und es gelang nicht, (1) völlig bromfrei zu erhalten.

IR-Spektrum [(1) auf eine mit flüssigem N₂ gekühlte KBr-Scheibe aufkondensiert; 4000–400 cm^{–1}]: 3440 m, 2256 st, 2164 sst, 2120 mst, 1289 mst, 690 mst, 566 s, 473 mst. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): 122.

Arbeitsvorschrift:

Durch eine auf 150°C erwärmte Schicht (Länge 15 cm, Ø 2 cm) einer feingemahlenen (24 Std.) Mischung von 40 g AgNCO (dargestellt nach ^[5]) und 20 g geglühtem Quarzmehl wird nach Ausheizen (12 Std.; 200°C) gasförmiges Brom (1 Torr, entnommen einer auf –45°C gekühlten Falle) im dynamischen Vakuum geleitet. Die Reaktionsprodukte werden bei –196°C kondensiert. Durch mehrfaches fraktionierendes Umkondensieren (Temperaturbereich –45 bis –85°C) läßt sich (1) weitgehend reinigen.

Eingegangen am 27. Januar 1971 [Z 414]

[1] L. Birckenbach u. M. Linhard, Ber. Dt. Chem. Ges. 62, 2261 (1929); 63, 2528 (1930).

[2] E. Nachbaur u. W. Gottardi, Mh. Chem. 97, 115 (1966).

[3] L. Birckenbach u. M. Linhard, Ber. Dt. Chem. Ges. 63, 2544 (1930).

[4] W. Gottardi u. D. Henn, Mh. Chem. 101, 264 (1970).

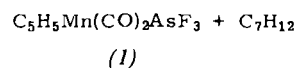
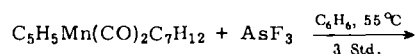
[5] W. Gottardi, Mh. Chem. 102, 264 (1971).

Trifluorarsan als Komplexlignand^[**]

Von Jörn Müller und Klaus Fenderl^[*]

Trifluorophosphan bildet zahlreiche stabile Komplexe mit Übergangsmetallen niedriger Oxidationsstufen^[1]. Mit Ausnahme der Trichlorarsan-Verbindungen Mo(CO)_{6–n}(AsCl₃)_n, n = 1 bis 3^[2,3], wurden dagegen bislang keine Arsentrihalogenid-Komplexe bekannt.

Wir berichten hier über die Darstellung des ersten Trifluorarsan-Komplexes (1) durch Ligandenaustausch, ausgehend von der Cycloheptenverbindung C₅H₅Mn(CO)₂C₇H₁₂, die als kinetisch sehr labil beschrieben wurde^[4].



Nach Abziehen des Lösungsmittels, des überschüssigen AsF₃ und freigesetzten Cycloheptens konnte Trifluorarsandicarbonylcyclopentadienylmangan(I) (1) durch Vakuumsublimation bei 20°C mit 30 bis 40% Ausbeute in Form gelber Kristalle gewonnen werden (Fp = 64°C, Zers.). Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich und thermisch nicht sonderlich stabil. Sie entsteht auch bei der UV-Bestrahlung einer benzolischen Lösung von C₅H₅Mn(CO)₃ (2) in Gegenwart von AsF₃, doch ist eine Trennung von (1) und (2) nicht möglich.

[*] Doz. Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. K. Fenderl
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Dr. W. Gottardi
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)