

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 H<sub>2</sub>S in Gegenwart von ZnCl<sub>2</sub> und Hydrochinon<sup>[8]</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> von HCO(SCH<sub>3</sub>): δ<sub>CH</sub> = 10.12 und δ<sub>CH</sub> = 2.34 ppm, von HCS(OCH<sub>3</sub>): δ<sub>CH</sub> = 9.66 und δ<sub>CH</sub> = 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 DCCl<sub>3</sub> gegen TMS als inneren Standard.

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

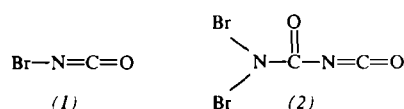
[7] R. Mecke u. H. Spiesecke, Chem. Ber. 89, 1110 (1956).

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

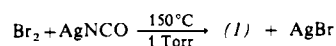
## Bromisocyanat

Von Waldemar Gottardi<sup>[\*]</sup>

Birkenbach und Linhard<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> und JNCO<sup>[3]</sup> 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 Br<sub>2</sub> 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<sup>[4]</sup> 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) ≥ Br<sub>2</sub>) 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 N<sub>2</sub> gekühlte KBr-Scheibe aufkondensiert; 4000–400 cm<sup>–1</sup>]: 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 <sup>[5]</sup>) 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. Birkenbach 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. Birkenbach u. M. Linhard, Ber. Dt. Chem. Ges. 63, 2544 (1930).

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

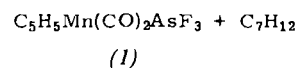
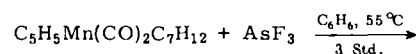
[5] W. Gottardi, Mh. Chem. 102, 264 (1971).

## Trifluorarsan als Komplexlignand<sup>[\*\*]</sup>

Von Jörn Müller und Klaus Fenderl<sup>[\*]</sup>

Trifluorophosphan bildet zahlreiche stabile Komplexe mit Übergangsmetallen niedriger Oxidationsstufen<sup>[1]</sup>. Mit Ausnahme der Trichlorarsan-Verbindungen Mo(CO)<sub>6–n</sub>(AsCl<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, n = 1 bis 3<sup>[2,3]</sup>, wurden dagegen bislang keine Arsentrihalogenid-Komplexe bekannt.

Wir berichten hier über die Darstellung des ersten Trifluorarsan-Komplexes (1) durch Ligandenaustausch, ausgehend von der Cycloheptenverbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>, die als kinetisch sehr labil beschrieben wurde<sup>[4]</sup>.



Nach Abziehen des Lösungsmittels, des überschüssigen AsF<sub>3</sub> 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 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> (2) in Gegenwart von AsF<sub>3</sub>, 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)

Im Massenspektrum (50 eV) von (1) erscheinen neben dem Molekülion  $C_5H_5Mn(CO)_2AsF_3^+$  ( $I_{rel.} = 6.3$ ) folgende charakteristische Fragmente:  $C_5H_5Mn(CO)_2AsF_2^+$  (0.6),  $C_5H_5Mn(CO)AsF_3^+$  (1.7),  $C_5H_5Mn(CO)AsF_2^+$  (2.5),  $C_5H_5MnAsF_3^+$  (5.7),  $C_5H_5MnAsF_2^+$  (3.7),  $C_5H_5Mn(CO)^+$  (7.8),  $C_5H_5MnCO^+$  (18),  $C_5H_5Mn^+$  (78),  $MnF^+$  (5.4) und  $Mn^+$  (100). Die vergleichsweise hohen Intensitäten der  $C_5H_5Mn(CO)_n^+$ -Ionen sind ein Hinweis darauf, daß  $AsF_3$  in seiner Donor-Acceptor-Stärke dem CO-Liganden ähnlich sein muß<sup>[5]</sup>.

Die symmetrische  $AsF$ -Stretschwingung des komplex gebundenen  $AsF_3$  liegt bei  $694\text{ cm}^{-1}$  (KBr-Preßling); sie ist gegenüber der des freien Liganden nur um  $11\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben.

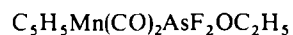
Tabelle 1. Spektroskopische Eigenschaften der  $AsF_3$ - und  $PF_3$ -Komplexe (1) und (3).

	$\nu_{CO}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$k_{CO}\text{ (mdyn/\AA)}$	$\tau_{C,H}$	IP (eV)
(1)	2006 1953	15.83	4.90	8.34
(3)	1996 1938	15.63	5.02	8.24

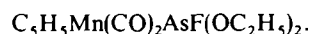
Um genauere Aussagen über das Donor-Acceptor-Verhalten des  $AsF_3$ -Liganden machen zu können, haben wir einige spektroskopische Eigenschaften von (1) mit denen des  $PF_3$ -Komplexes  $C_5H_5Mn(CO)_2PF_3$  (3)<sup>[5]</sup> verglichen. Tabelle 1 enthält die  $\nu_{CO}$ -Schwingungen (n-Hexan) und CO-Valenzkraftkonstanten (berechnet nach<sup>[6]</sup>), ferner die chemische Verschiebung der  $^1H$ -NMR-Signale der  $C_5H_5$ -Liganden (gemessen in Deuterioaceton) und die Ionisierungspotentiale (gemessen nach der Elektronenstoßmethode) von (1) und (3). Die Werte zeigen, daß die Elektronendichte am zentralen Mn-Atom in (1) niedriger ist als in (3). Daraus folgt, daß  $AsF_3$  eine noch stärker elektronenziehende Wirkung hat als der schon starke Acceptor  $PF_3$ .

Diese bemerkenswerte Eigenschaft läßt sich zumindest teilweise auf den gegenüber  $PF_3$  schwächeren Donorcharakter des  $AsF_3$ -Liganden zurückführen. Die von uns gemessenen Ionisierungspotentiale der freien Liganden betragen  $11.7\text{ eV}$  für  $PF_3$  und  $12.8\text{ eV}$  für  $AsF_3$ ; das freie Elektronenpaar, aus dem heraus die Ionisation erfolgt, liegt also im Falle von  $AsF_3$  energetisch tiefer.

Die Fluoratome in (1) lassen sich bereits bei Raumtemperatur sehr leicht nucleophil austauschen, ohne daß dabei die Mn—As-Bindung angegriffen wird. Versetzt man eine benzolische Lösung von (1) bei  $20^\circ\text{C}$  mit Äthanol, so entsteht in sehr rascher Reaktion



neben einer geringen Menge an



Der  $PF_3$ -Komplex ist unter diesen Bedingungen inert.

Eingegangen am 26. März 1971 [Z 405]

[1] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).

[2] E. W. Abel, M. A. Bennet u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 2323.

[3] G. Bouquet u. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 433.

[4] R. J. Angelici u. W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1962).

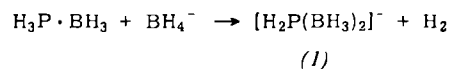
[5] J. Müller, K. Fenderl u. B. Mertschenk, Chem. Ber. 104, 700 (1971).

[6] F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

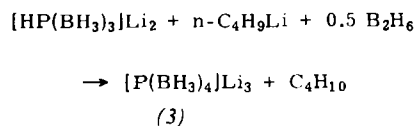
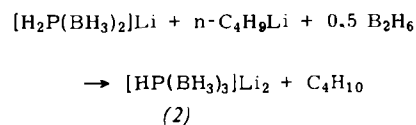
## Tris(boran)phosphit und Tetrakis(boran)phosphat

Von Erwin Mayer<sup>[\*]</sup>

Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle und ihre Anionen zeigen überraschende chemische Ähnlichkeit mit Verbindungen, in denen Sauerstoff durch eine isoelektronische  $BH_3$ -Gruppe ersetzt ist<sup>[1]</sup>. Borancarbonyl,  $H_3BCO$ , und das Borancarbonat-Ion  $[H_3BCO_2]^{2-}$  reagieren ähnlich wie  $CO_2$  und  $CO_3^{2-}$ . Von den einkernigen Phosphor-Sauerstoff-Anionen ist das mit Hypophosphit isoelektronische Bis(boran)hypophosphit (1) bereits bekannt<sup>[2–4]</sup>:



Die beiden in (1) an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome reagieren aufgrund ihrer geringen Acidität nicht weiter mit  $BH_4^-$ . Durch Reaktion von (1) mit n-Butyllithium ist jedoch die stufenweise Abspaltung der beiden Protonen möglich. Mit Phosphit und Phosphat isoelektronisches Tris(boran)phosphit (2) und Tetrakis(boran)phosphat (3) werden durch anschließende Addition von Diboran gebildet:



Die Reaktion muß schrittweise durchgeführt werden: Zugabe von 2 mol n-Butyllithium pro mol  $Li[H_2P(BH_3)_2]$  und anschließende Addition von einem mol Diboran führt nicht zu (3).

Die Verbindungen (2) und (3) sind schwerlöslich in Diäthyläther, dagegen löslich in Dimethoxyäthan und Acetonitril. Durch Extrahieren mit Äther kann daher das als Nebenprodukt gebildete  $LiBH_4$  abgetrennt werden.

Die Verbindungen (2) und (3) sind kristalline, in Wasser ohne Zersetzung lösliche Salze, die an der Luft oxidiert werden. Die solvatisierten Salze kristallisieren aus konzentrierten Dimethoxyäthan-Lösungen aus. Die Verbindung (2) wurde als Reinsubstanz isoliert und durch Analyse und  $^1H$ -NMR-Spektrum charakterisiert, (3) dagegen konnte nur mit Verunreinigungen an (2) und  $LiBH_4$  dargestellt werden.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von (2) in  $D_2O$  besteht aus zwei Gruppen von Signalen. Ein 1:1:1:1-Quartett bei  $\tau = 9.57$  entsteht durch Kopplung der  $BH_3$ -Protonen mit  $^{11}B$  ( $J_{B-H} = 86\text{ Hz}$ ). Ein Dublett bei  $\tau = 8.18$  wird durch Kopplung des  $PH$ -Protons mit  $^{31}P$  gebildet ( $J_{P-H} = 274\text{ Hz}$ ). Beide Dublettkomponenten sind durch Kopplung mit den neun an Bor gebundenen äquivalenten Protonen weiter aufgespalten in ein Dezett mit der erwarteten Intensität ( $J_{H-H} = 6\text{ Hz}$ ). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von (3)

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