

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.

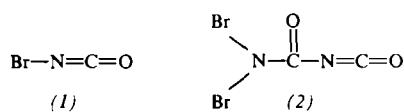
Eingegangen am 26. März 1971 [Z 406]

- [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. Spiescke, Chem. Ber. 89, 1110 (1956).
- [8] R. Mayer u. H. Berthold, Z. Chem. 3, 310 (1963); Chem. Ber. 96, 3096 (1963).

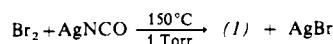
## Bromisocyanat

Von Waldemar Gottardi<sup>[1]</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 ClNCO<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-

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

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 st, 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]

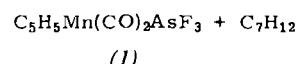
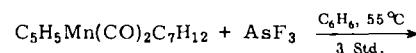
- [1] L. Birkenbach u. M. Linhard, Ber. Dt. Chem. Ges. 62, 2261 (1929); 63, 2528 (1930).
- [2] E. Nachbaur u. W. Gottardi, Mh. Chem. 97, 115 (1966).
- [3] L. Birkenbach u. M. Linhard, Ber. Dt. Chem. Ges. 63, 2544 (1930).
- [4] W. Gottardi u. D. Henn, Mh. Chem. 101, 264 (1970).
- [5] W. Gottardi, Mh. Chem. 102, 264 (1971).

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

Von Jörn Müller und Klaus Fenderl<sup>[1]</sup>

Trifluorphosphan bildet zahlreiche stabile Komplexe mit Übergangsmetallen niederer 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 Arsentrifluorid-Komplexe bekannt.

Wir berichten hier über die Darstellung des ersten Trifluorarsan-Komplexes (1) durch Ligandaustausch, 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 Trifluorarsan-dicarbonylcyclopentadienylmangan(1) (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.