

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.

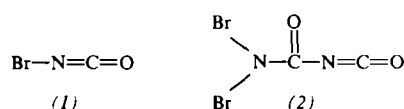
[7] R. Mecke u. H. Spiesecke, Chem. Ber. 89, 1110 (1956).

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

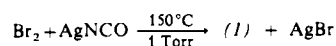
Bromisocyanat

Von Waldemar Gottardi^[*]

Birkenbach 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. 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).

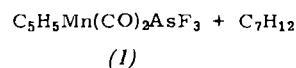
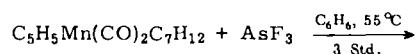
[5] W. Gottardi, Mh. Chem. 102, 264 (1971).

Trifluorarsan als Komplexlignand^[**]

Von Jörn Müller und Klaus Fenderl^[*]

Trifluorphosphan 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)