

## NOTIZEN

Schwingungsspektren und Kraftkonstanten symmetrischer Kreisel. VIII<sup>1</sup>Raman- und IR-Spektren von H<sub>3</sub>SiBr und D<sub>3</sub>SiBrRaman and Infrared Spectra of H<sub>3</sub>SiBr and D<sub>3</sub>SiBr

H. BÜRGER und J. CICHON

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

A. RUOFF

Sektion für Schwingungsspektroskopie der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. 26 b, 1068—1069 [1971]; eingegangen am 22. Juni 1971)

Nach vorausgegangenen Untersuchungen an HSiBr<sub>3</sub> und DSiBr<sub>3</sub><sup>2</sup> haben wir uns mit Schwingungsspektren

der symmetrischen Kreisel H<sub>3</sub>SiBr und D<sub>3</sub>SiBr beschäftigt. Die Schwingungsspektren dieser Verbindungen sind teilweise unsicher (IR)<sup>3,4</sup> bzw. nicht bekannt (Raman); die zur Berechnung der Kraftkonstanten verwertbaren Isotopen- und  $\zeta$ -Daten sind somit nicht voll ausgeschöpft.

Wir berichten im folgenden über die gemessenen Frequenzen der Grundsicherungen sowie die aus der Feinstruktur der E-Schwingungen direkt berechneten  $\zeta$ -Werte. Über die verfeinerte Auswertung mit Bandenkontursimulation und Kleinste-Quadrate-Anpassung der IR-Spektren sowie eine Verbesserung des bisher gültigen Kraftfeldes<sup>5</sup> wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

H<sub>3</sub>SiBr und D<sub>3</sub>SiBr, Punktgruppe C<sub>3v</sub>, gehören zur Klasse der symmetrischen Kreisel. Sie besitzen 6 Grundsicherungen, davon 3 in A<sub>1</sub> ( $\nu_1$ – $\nu_3$ ) mit PQR-Struktur und auf Grund des großen A:B-Verhältnisses schwa-

		H <sub>3</sub> SiBr Diese Arbeit	Ref. 3	D <sub>3</sub> SiBr Diese Arbeit	Ref. 4
IR	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	2200 <sup>a</sup>	2200	1582	1587
	$\nu_2$	930	930	684	686
	$\nu_3$ ( <sup>79/81</sup> Br)	430,7/429,1 <sub>5</sub>	430	418,3 <sub>6</sub> /416,7 <sub>8</sub>	416,9
	$\nu_4$	2209,8	2196	1615,9	1625 ± 10
	$\nu_5$	946,3	950,4	685	685
	$\nu_6$	633,1	632,6	470,0 oder 463,7 <sup>b</sup>	464,0
Raman	$\nu_1/\nu_4$	2188 vs		1572 vs/1609 w	
	$\nu_2/\nu_5$	933 m		673 m	
	$\nu_3$	413 vs		404 vs	
	$\nu_6$	631 w		464 w	
( <sup>R</sup> Q <sub>K</sub> – <sup>P</sup> Q <sub>K</sub> )/4K <sup>c</sup>	2,638 cm <sup>-1</sup>		1,184		
K	0 – 21		0 – 21		
$\zeta_4$	0,01		0,07		
( <sup>R</sup> Q <sub>K</sub> – <sup>P</sup> Q <sub>K</sub> )/4K	3,196		1,594		
K	0 – 21		6 – 21		
$\zeta_5$	–0,19		–0,22		
( <sup>R</sup> Q <sub>K</sub> – <sup>P</sup> Q <sub>K</sub> )/4K	2,152		1,056		
K	0 – 18		0 – 15		
$\zeta_6$	0,18		0,16		
$\sum_6^6 \zeta_i$	0,00		0,01		
$B'/2A'$	0,026		0,045		

Tab. 1. Molekülkonstanten von H<sub>3</sub>SiBr und D<sub>3</sub>SiBr. <sup>a</sup> Alle Werte dieser Arbeit sind auf Vakuum korrigiert. <sup>b</sup> Zuordnung von R<sub>Q</sub> nicht ganz sicher. <sup>c</sup> Differenzmittel für die in der folgenden Zeile angegebenen K-Werte.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BÜRGER, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3300 Braunschweig, Pockelstr. 4.

<sup>1</sup> VII. Mitt. dieser Reihe: A. RUOFF, H. BÜRGER, S. BIEDERMANN u. J. CICHON, Spectrochim. Acta, im Druck.

<sup>2</sup> H. BÜRGER u. J. CICHON, Spectrochim. Acta 27 A, 2191 [1971].

<sup>3</sup> C. NEWMAN, J. K. O'LOANE, S. R. POLO u. M. K. WILSON, J. chem. Physics 25, 855 [1956].

<sup>4</sup> D. F. BALL, M. J. BUTTLER u. D. C. MCKEAN, Spectrochim. Acta 21, 451 [1965].

<sup>5</sup> J. L. DUNCAN, Spectrochim. Acta 20, 1807 [1964].

<sup>6</sup> H. C. ALLEN u. P. C. CROSS, Molecular Vib-Rotors, John Wiley, New York 1963.

<sup>7</sup> R. KEWLEY, P. M. KCKINNEY u. A. G. ROBIETTE, J. molecular Spectroscopy 34, 390 [1970].

chem  $Q$ -Zweig sowie 3 Schwingungen in  $E$  ( $\nu_4 - \nu_6$ ). Letztere besitzen wegen  $(A' - B') > 1 \text{ cm}^{-1}$  eine auflösbare Senkrechtbandenstruktur, die bei Vernachlässigung des  $K^2$ -abhängigen Terms über  $A'(1 - \zeta_i) - B' = ({}^R Q_K - {}^P Q_K) / 4 K^6$  die gesuchten  $\zeta_i$ -Werte direkt zugänglich macht.  $A'$  und  $B'$  wurden den kürzlich bestimmten  $r_s$ -Werten<sup>7</sup> entsprechend wie folgt angenommen:

$\text{H}_3\text{SiBr}$	$A'$	2,807,	$B'$	0,144 $\text{cm}^{-1}$ ,
$\text{D}_3\text{SiBr}$	$A'$	1,405,	$B'$	0,127 $\text{cm}^{-1}$ .

Die Schwingungen  $\nu_1/\nu_4$  und  $\nu_2/\nu_5$  sind sowohl im IR als auch (z. T.) im Raman-Spektrum überlagert; es besteht die Möglichkeit, daß die Bandenkonturen durch Coriolis-Wechselwirkung 2. Ordnung etwas gestört sind. Die IR-Frequenzen für  $\nu_1$  und  $\nu_2$  sind die der Minima

zwischen  $P$ - und  $R$ -Zweig;  $\nu_3$  besitzt einen schwachen, jedoch scharfen und klar erkennbaren  $Q$ -Zweig mit  ${}^{79/81}\text{Br}$ -Isotopenaufspaltung. Für  $\text{H}_3\text{SiBr}$  berechnet sich diese aus dem Kraftfeld von DUNCAN<sup>5</sup> zu  $1,51 \text{ cm}^{-1}$ .

Die gemessenen Frequenzen werden von Tab. 1 wiedergegeben; die Genauigkeit der Raman-Linien (Cary 81, Ar 5145 Å-Anregung) liegt bei  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , die der IR-Frequenzen (Beckman IR 12, Perkin-Elmer 225) von  $\nu_3, \nu_4, \nu_5$  ( $\text{H}_3\text{SiBr}$ ) und  $\nu_6$  bei  $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ ; alle anderen Werte sind auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  zuverlässig.

Wir danken Herrn Professor Dr. H. CORDES, Braunschweig, für die Erlaubnis zur Benutzung des Cary 81, Herrn Prof. Dr. F. R. KESSLER, Braunschweig, für die Erlaubnis zu Messungen am PE 225, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Geräte und die finanzielle Unterstützung.

### Zur Struktur der Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen

Concerning the Structure of Hydrogen Analogues of Tungsten Bronzes

EINHARD SCHWARZMANN und REINHARD BIRKENBERG  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 1069—1070 [1971]; eingegangen am 5. Juli 1971)

Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen  $\text{H}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0,1, 0,23, 0,33, 0,5$ )<sup>1,2</sup> entstehen bei der Reduktion von  $\text{WO}_3$  mit naszierendem Wasserstoff. Strukturell werden diese sich vom  $\text{WO}_3$ -Gitter ableitenden festen Verbindungen als Wasserstoff-Unterschub-H $\text{WO}_3$ -Phasen mit verzerrter Perowskitstruktur mit H auf den größeren Zwischengitterplätzen angesehen. Dabei ist nicht klar, warum in dieser genotypen Reihe besondere Zusammensetzungen stabil sein sollten. Durch Neutro-

nenbeugung wurde ein Beweis für eine Ordnung des Wasserstoffs nicht erbracht<sup>2</sup>.

Als Beitrag zur Klärung dieses Problems wurde die Reduktion von  $\text{WO}_3$  (Merck) mit Zn (gekörnt, p.a. Merck) und Salzsäure bei einem fortlaufend konstanten pH-Wert von ca. 1 und einem in etwa gleichbleibendem Zn-Gehalt im  $\text{N}_2$ -Strom bei Raumtemperatur durch Röntgenbeugungsaufnahmen der Suspension bei gleichzeitiger cerimetrischer Bestimmung des Oxidationsgrades von Wolfram verfolgt. Schon nach einer Reduktionsdauer von einem Tag bildet sich aus  $\text{WO}_3$  eine tetragonale Phase  $\text{H}_x\text{WO}_3$  ( $x \leq 0,03$  bis ca. 0,25). Erst nach zehn Tagen tritt daneben eine kubische Phase  $\text{H}_x\text{WO}_3$  ( $x = \text{ca. } 0,25 - 0,50$ ) auf, die nach elf Tagen als einzige Phase vorliegt. Nach achtzehn Tagen erreicht der Oxidationsgrad des Wolframs den Wert 5,5 und bleibt konstant, entsprechend einer Zusammensetzung  $\text{H}_{0,50}\text{WO}_3$ .

Die tetragonale Phase  $\text{H}_x\text{WO}_3$  ( $x \leq 0,03$  bis ca. 0,25) entspricht den in der Literatur angegebenen Verbindungen.

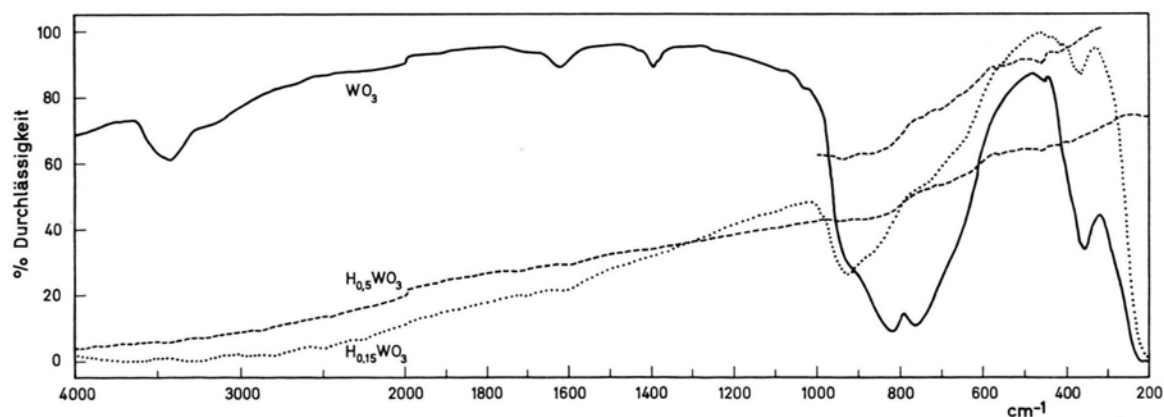


Abb. 1. IR-Spektrum von  $\text{H}_x\text{WO}_3$  und  $\text{WO}_3$ .

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. SCHWARZMANN, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8/9.

<sup>1</sup> O. GLEMSE u. C. NAUMANN, Z. anorg. allg. Chem. 265, 288 [1951].

<sup>2</sup> P. G. DICKENS u. R. J. HURDITCH, Nature [London] 215, 1266 [1967].

dungen  $H_{0,1}WO_3$ <sup>1</sup> und  $H_{0,23}WO_3$ <sup>2</sup>. Sie besitzt nach DICKENS und HURDITCH<sup>2</sup> dieselbe Struktur wie  $Na_{0,1}WO_3$  und kristallisiert in der Raumgruppe P4/nmm. Die kubische Phase  $H_xWO_3$  ( $x = \text{ca. } 0,25$  bis  $0,50$ , Raumgruppe Pm3m) ist praktisch identisch mit den von GLEMSEK und NAUMANN<sup>1</sup> gefundenen Spezies  $H_{0,33}WO_3$  und  $H_{0,5}WO_3$ . Eine tetragonale Verzerrung des Kristallgitters wurde nicht beobachtet. Das gleiche Ergebnis wurde bei der röntgenographischen Verfolgung (Röntgendiffraktometer PW 1051, Philips) der Oxidation von frisch dargestelltem, ausgewaschenem und im Hochvakuum getrocknetem  $H_{0,50}WO_3$  mit Luftsauerstoff erzielt, die innerhalb von neun Tagen zum  $WO_3$  führte. Das Auftreten von zwei Phasen  $H_xWO_3$  könnte auf eine Ordnung der H-Atome in den größeren Zwischengitterplätzen des Perowskitgitters hindeuten.

Im IR-Spektrum von  $H_xWO_3$  (Abb. 1, KBr-Preßling, Perkin Elmer Gitterspektrophotometer 325) tritt eine starke Untergrundabsorption auf. Der Verlauf der Absorption ist deutlich von dem des  $WO_3$  verschieden. Die von SIENKO und OESTERREICHER<sup>3</sup> angegebene ziemlich scharfe Absorption bei  $690 \text{ cm}^{-1}$ , die einer „Trampolin“-Bewegung der H-Atome in der [001]-Richtung in das angenähert ebene Quadrat von O-Atomen, deren Position sich aus den speziellen Lagen (c) der Raumgruppe P4/nmm ergibt, zugeordnet worden ist, konnten wir nicht beobachten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für ihre Unterstützung.

<sup>3</sup> M. J. SIENKO u. OESTERREICHER, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6568 [1968].

### Reaktionen an komplexgebundenen Liganden. 3. Mitt. <sup>1</sup> Hydrazin als Brückenligand in neutralen Komplexen von Chrom und Wolfram

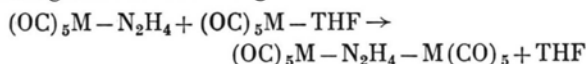
Hydrazine as Bridging Ligand in Neutral Complexes of Chromium and Tungsten

D. SELLMANN

Anorgan.-chem. Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **26 b**, 1070—1071 [1971]; eingegangen am 23. Juli 1971)

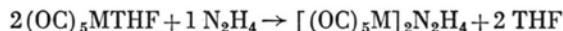
Im Rahmen der Arbeiten über die Komplexeigenschaften des Hydrazins und seine Reaktionen im komplexgebundenen Zustand wurde untersucht, ob in den Komplexen  $(OC)_5M-N_2H_4$ ,  $M = Cr, Mo$  und  $W$ , das freie Elektronenpaar des endständigen Stickstoffatoms als Donator fungieren kann. Zunächst wurden deshalb die Hydrazinkomplexe mit den entsprechenden Tetrahydrofuran-(THF)-Metallpentacarbonyl-Komplexen gemäß der Gleichung



umgesetzt. Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß die Stabilität der gebildeten hydrazinverbrückten Carbonylkomplexe entscheidend vom Zentralmetall abhängt. Während von Chrom und Wolfram die gewünschten  $[(OC)_5M]_2N_2H_4$ -Komplexe in guten Ausbeuten erhalten werden konnten, wurden im Falle  $M = Mo$  nur Spuren einer Substanz isoliert, deren IR-Spektrum zwar das Vorhandensein von  $Mo(CO)_5$ -Resten und  $N_2H_4$  erwies, ein Komplex der Formel  $[(OC)_5Mo]_2N_2H_4$  konnte jedoch nicht analysenrein dargestellt werden.

Das Hauptprodukt der Reaktion war bei wiederholten Versuchen jedesmal in organischen Lösungsmitteln unlöslich und enthielt wechselnde Mengen  $CO$ ,  $N_2H_4$  und  $Mo$ .

Im Verlaufe weiterer Untersuchungen konnten die Chrom- und Wolfram-Komplexe auch in einer Art „Eintopfverfahren“ durch Umsetzen der photochemisch dargestellten THF-Komplexe mit einem Unterschub Hydrazin nach der Gl.



dargestellt werden.

Die Verbindungen  $[(OC)_5M]_2N_2H_4$ ,  $M = Cr, W$ , fallen nach der Umkristallisation als gelbe Kristalle an, sind gut löslich in THF, Dioxan und Nitromethan, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Hexan. An Luft sind die Komplexe in kristallinem Zustand kurze Zeit beständig, in Lösung zersetzen sie sich jedoch rasch bei Sauerstoffzutritt.

Die Struktur und Zusammensetzung der Komplexe wurden durch Analysen, Mol.-Gew.-Bestimmungen, IR- und <sup>1</sup>H-KMR-Spektren gesichert. Daraus geht eindeutig hervor, daß die Metallpentacarbonyle über eine Hydrazinbrücke miteinander verknüpft sind, wobei die beiden

Komplex	$[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$	$[(OC)_5W]_2N_2H_4$
Ausbeute <sup>a</sup>	80%	75%
Zersetzungspunkt [°C]	125—135	125—130
Mol.-Gew. <sup>b</sup> ber. / gef.	416,2 / $425 \pm 20$	679,9 / $680 \pm 40$
Analysen		
C ber. / C gef.	28,85 / 28,93	17,68 / 17,78
H ber. / H gef.	0,97 / 1,03	0,59 / 0,67
N ber. / N gef.	6,74 / 6,84	4,12 / 4,02
M ber. / M gef.	25,05 / 24,72	—

Tab. 1. Analytische Daten von  $[(OC)_5Cr]_2N_2H_4$  und  $[(OC)_5W]_2N_2H_4$ . <sup>a</sup> Die Ausbeuten waren bei den Arbeitsvorschriften A und B praktisch identisch. <sup>b</sup> Kryoskopisch in Dioxan.

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. SELLMANN, Anorgan.-chem. Laboratorium d. T.U. München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

<sup>1</sup> Als 1. und 2. Mitt. dieser Reihe zählen: a) D. SELLMANN, Z. Naturforsch. **25 b**, 890 [1970]; b) D. SELLMANN, Z. Naturforsch. **25 b**, 1482 [1970].

N-Atome des  $N_2H_4$  als Donatoren wirken. Eine ausführliche Diskussion der Spektren erfolgt demnächst an anderer Stelle. Die wichtigsten analytischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

#### Arbeitsvorschriften

A) 10 mMol der photochemisch in 200 ml THF dargestellten  $(OC)_5M-THF$ -Komplexe<sup>2</sup> werden mit 10 mMol  $(OC)_5M-N_2H_4$  ( $M=Cr, W$ ), gelöst in 100 ml THF, versetzt und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen, bei der Darstellung der  $(OC)_5M-THF$ -Komplexe unumgesetztes  $M(CO)_6$  am Hochvakuum heraussublimiert und der Rückstand aus THF bei  $-30^\circ C$  umkristallisiert. Die ausfallen-

den gelben Kristalle sind nach 24-stdg. Trocknen am HV analysenrein.

B) 10 mMol der photochemisch dargestellten  $(OC)_5M-THF$ -Komplexe werden mit 5 mMol 98-proz. Hydrazin versetzt und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei A.

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. P. FRITZ danke ich herzlich für sein Interesse an diesen Untersuchungen und die Überlassung von Institutsmitteln.

<sup>2</sup> W. STROHMEIER, *Angew. Chem.* **76**, 873 [1964]; *Angew. Chemie, internat. Ed.* **3**, 730 [1964].

#### Beiträge zur Chemie des Schwefels, 110<sup>1</sup>

### Über eine direkte Darstellung N-substituierter cyclischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen aus Schwefel und Azidoameisensäureestern

On a Direct Preparation of N-substituted Cyclic Sulfur-nitrogen-compounds from Sulfur and Azido Formates

FRANZ FEHÉR und HORST KULUS

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln  
(Z. Naturforsch. **26 b**, 1071–1072 [1971]; eingegangen am 2. August 1971)

Die Synthese von bisher nicht bekannten Derivaten des Cycloheptaschwefelimid sowie des Cyclohexaschwefeldiimid gelang uns durch direkte Umsetzung von elementarem Schwefel mit Azidoameisensäureestern in Dekalin bei  $122-125^\circ C$ .

Isoliert werden konnten Äthoxycarbonyl-cycloheptaschwefelimid  $S_7NCOOC_2H_5$  (Schmp.  $+35^\circ C$ ), Phenoxycarbonyl-cycloheptaschwefelimid  $S_7NCOOC_6H_5$  (Schmp.  $+76^\circ C$ ) sowie Bis-(äthoxycarbonyl)-cyclohexaschwefeldiimid  $S_6(NCOOC_2H_5)_2$  in Form eines blaßgelben Öles.

Bei Umsetzungen mit einem größeren Überschuß an Azidoameisensäureäthylester konnte ferner massenspektroskopisch die Bildung stickstoffreicherer Produkte der Zusammensetzung  $S_5(NCOOC_2H_5)_3$ ,  $S_4(NCOOC_2H_5)_4$  sowie  $S_6(NCOOC_2H_5)_3$  nachgewiesen werden.

Der Reaktionsmechanismus ist in dem Sinne zu deuten, daß das aus dem Azidoameisensäureester primär gebildete instabile Nitren im Triplettzustand<sup>2</sup> als „Diradikal“ mit dem  $S_8$ -Molekül reagiert, wobei unter Eliminierung eines Schwefelatoms das achtgliedrige Ringssystem zurückgebildet wird. Im Gegensatz zur Reaktion

mit aromatischen Verbindungen findet hierbei keine Ringerweiterung statt<sup>3,4</sup>. Durch Umsetzung des Primärproduktes mit weiterem Nitren entstehen die stickstoffreicheren Spezies.

#### 1. Umsetzung von Schwefel mit Azidoameisensäure-äthylester in etwa gleichem Molverhältnis

15 g Schwefel und 10 g  $N_3COOC_2H_5$ <sup>5</sup> werden in 12 ml über Natrium destilliertem Dekalin bei  $122$  bis  $125^\circ C$  zur Reaktion gebracht. Zweckmäßigerweise beendet man die Umsetzung wenn ca. 90% der theoretischen Menge  $N_2$  entwickelt sind. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, das zurückbleibende gelborange Öl wird anschließend chromatographisch über eine mit Kieselgel beschickte Säule getrennt. Man eluiert zunächst Schwefel und  $S_7NCOOC_2H_5$  (**1**) mit Benzol/n-Hexan (2:3) und wäscht danach das  $S_6(NCOOC_2H_5)_2$  (**2**) mit Methylenechlorid aus. Nach Abziehen der Lösungsmittel bleiben beide Produkte als blaßgelbe, geruchlose, visköse Öle zurück. Im Vakuumexsikkator über Paraffinschnitzeln kristallisiert **1** langsam durch, **2** wird nicht kristallin, wahrscheinlich weil es als Isomergemisch aus 1,3-, 1,4- und 1,5-Bis-(äthoxycarbonyl)-cyclohexaschwefeldiimid vorliegt.

Die Gesamtausbeute an **1** und **2** beträgt etwa 30 bis 40%, bezogen auf den eingesetzten Schwefel.

Beide Produkte sind völlig frei von  $S_8$ , jedoch enthält **2** noch geringe Mengen an **1**, wie sich dünnschichtchromatographisch und massenspektroskopisch ergab. Die  $R_f$ -Werte betragen für mit Kieselgel H nach Stahl (Merck) unter Zusatz von 2,5% Reisstärke und 1,5% Leuchtpigment beschichtete Platten:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. FEHÉR, Institut f. Anorg. Chemie d. Univ. Köln, D-5000 Köln 1, Zülpicher Str. 47.

<sup>1</sup> 109. Mitt.: F. FEHÉR, A. KLAEREN u. K.-H. LINKE, *Acta Cryst.*, im Druck.

<sup>2</sup> W. LWOWSKI, *Angew. Chem.* **79**, 922 [1967].

<sup>3</sup> R. J. COTTER u. W. F. BEACH, *J. org. Chemistry* **29**, 751 [1964].

<sup>4</sup> K. HAFNER u. C. KÖNIG, *Angew. Chem.* **75**, 89 [1963].

<sup>5</sup> M. FORSTER u. H. FIERZ, *J. chem. Soc. [London]* **1908**, 81.

Substanz	R <sub>f</sub> -Werte		MZ	Produkt	rel. Intensität der Massenpeaks
	Benzol/n-Hexan (2:3)	Methylenchlorid			
S <sub>8</sub>	0,88	0,92	311	S <sub>7</sub> NCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75
S <sub>7</sub> NCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,34	0,79	366	S <sub>6</sub> (NCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	100
S <sub>6</sub> (NCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,08	0,52	421	S <sub>5</sub> (NCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	12,5
			453	S <sub>6</sub> (NCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,95
			476	S <sub>4</sub> (NCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0,65

Das 70 eV Massenspektrum zeigt jeweils die erwarteten Molekülspitzen bei  $m/e = 311$  bzw. 366. Als größtes Bruchstückion tritt bei der MZ 215 S<sub>4</sub>NCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> auf. Das Verhältnis der Isotopenspitzen stimmt mit den berechneten Werten überein.

Im IR-Spektrum liegen charakteristische Absorptionsbanden bei 2980 cm<sup>-1</sup> (C-H-Valenzschwingung) sowie bei 1740 und 1210 cm<sup>-1</sup> (C=O- bzw. C-O-Valenzschwingungen der Estergruppen).

Schwefelanalysen:

1	ber. 72,0,	gef. 71,7	71,7	71,8.
2	ber. 52,5,	gef. 54,0	54,2	54,2.

### 2. Umsetzung von Schwefel mit einem Überschuß Azidoameisensäureäthylester

Verwendet man für die Umsetzung gemäß 1. die ca. 4-fache Menge Azidoester, so läßt sich nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein dunkelgelbes Öl isolieren, dessen Massenspektrum Molekülionen anzeigt, die folgenden Produkten zugeordnet wurden:

Oberhalb  $m/e = 230$  treten praktisch keine Bruchstückionen auf. Dies und die relativ hohe thermische Stabilität von S<sub>7</sub>NCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und S<sub>6</sub>(NCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sichern die Annahme, daß auch die den Massenzahlen über 366 zugeordneten Verbindungen tatsächlich im Reaktionsgemisch vorliegen.

### 3. Umsetzung von Schwefel mit Azidoameisensäurephenylester

Diese zu 1. analoge Reaktion liefert überwiegend Polymerprodukte. Säulenchromatographisch läßt sich das erwartete S<sub>7</sub>NCOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> nur in etwa 3-proz. Ausbeute rein als fast farblose Substanz abtrennen. Die Identifizierung erfolgte ebenfalls mittels IR- und Massen-Spektrum sowie durch Schwefelanalyse.

Schwefelanalyse:

ber. 62,5,	gef. 62,7	62,7	62,8.
------------	-----------	------	-------

Sämtliche dargestellten Substanzen zeigen die vom S<sub>7</sub>NH her bekannten tiefblauen Abbaureaktionen in DMF/NH<sub>3</sub>.

## Chloro-isocyanato-glyoxal

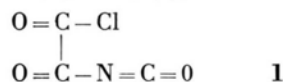
### Glyoxychloroisocyanate

N. SINGH und H. P. LATSCHA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. 26 b, 1072 [1971]; eingegangen am 29. Juli 1971)

Setzt man Oxalsäuredichlorid (COCl)<sub>2</sub> mit Silbercyanat (AgOCN) um, indem man Oxalsäuredichlorid als Lösungsmittel verwendet, so erhält man Chloro-isocyanato-glyoxal\* (C<sub>3</sub>ClNO<sub>3</sub> (I)):



Für diese Substanz fanden wir in der Literatur bisher keine Darstellungsmethode.

### Eigenschaften

Die Substanz ist weiß, hydrolyseempfindlich und zersetzt sich ab 65 °C. Sie ist außerordentlich gut löslich in Oxalsäuredichlorid. Sie ist auch löslich in Nitromethan und Aceton (langsame Zersetzung). Unlöslich

ist sie in Kohlenwasserstoffen und chlorierten Lösungsmitteln wie CCl<sub>4</sub> und Tetrachloräthan. Für das Mol.-Gew. erhielten wir osmometrisch in Aceton einen Wert um 125. Das Massenspektrum zeigt u. a. die Massenzahlen 63 und 70. Die theoretische Molmasse ist 133. Die Massenzahlen von 70 bzw. 63 gehören zu den beiden Bruchstücken OCNCO bzw. OCCL.

### Experimentelles

#### Darstellung von AgOCN<sup>1</sup>

Darstellung von C<sub>3</sub>ClNO<sub>3</sub>: Man legt ca. 60–65 g Oxalsäuredichlorid vor und fügt 30 g AgOCN hinzu. Dieses Gemisch kocht man ca. 7 Std. am Rückfluß. Anschließend filtriert man von ausgefallenem AgCl und unverbrauchtem AgOCN ab.

Engt man das Filtrat ein, bis kein Oxalsäuredichlorid mehr übergeht (Sdp. 61–62 °C/760 Torr), so bleibt ein zähflüssiger Sumpf zurück (2,1 g). Dieser wird beim Stehenlassen fest. Löst man ihn zweckmäßigerweise in wenig absolutiertem Benzol und tropft die Lösung in absolutierten Petroläther ein, so fällt I in weißen Flocken aus. Ausbeute ca. 1,9 g. (C: 27,07%; Cl: 27,3%; N: 11,01%).

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. P. LATSCHA, Anorgan.-Chem. Institut d. Univ., D-6900 Heidelberg 1, Tiergartenstr.

<sup>1</sup> H. HECHT, Apparative Anorganische Chemie, S. 112, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1951.

\* Den Nomenklaturvorschlag verdanken wir Herrn Dr. D. HELLWINKEL.