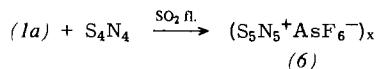


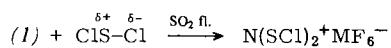
Durch Einschub einer SN-Einheit in S_4N_4 entstehen die gelben Pentathiazylsalze (5a) und (5b), $F_p=267$ bzw. $175^\circ C$, in Ausbeuten von 80 %. Über die Natur des Primärprodukts (4) lassen sich keine Aussagen machen, neben einer einfachen Addition des Nucleophils an den Schwefel von (1) sind auch Cycloadditionsprodukte denkbar.

In flüssigem SO_2 ergibt die Reaktion neben anderen noch nicht identifizierten Substanzen einen schwarzen Festkörper (6), Zers. $110^\circ C$.



Bei der Elementaranalyse findet man die Zusammensetzung $S_5N_5^+AsF_6^-$, das IR-Spektrum zeigt starke Banden bei 700 ($\nu_3 AsF_6^-$) und 850 cm^{-1} (br). Letztere deutet darauf hin, daß (6) polymer vorliegt. Durch Änderung der Stöchiometrie läßt sich das Verhältnis (NS):AsF₆ in (6) variieren, seine Verkleinerung (Erhöhung der Ladung des Polymers) geht mit einer Verschiebung von νNS zu höheren Wellenzahlen einher.

3. Reaktion des Thionitrosylkations mit polaren Bindungen:



(7a), M = As; (7b), M = Sb

Die erstmalige Synthese des Kations in (7) gelang aus NSF_3 und BCl_3 ^[4], und es ist auch aus SCl_2 , $(NSCl)_3$ und MCl_3 erhältlich^[5]. Nach der hier beschriebenen Bildungsweise können die Verbindungen (7) als Derivate von $CISN=SCl_2$ oder $CISN=SClF$ angesehen werden; Umsetzungen von (7) mit $NOCl$ führen allerdings nur zu Zersetzungprodukten. Die Reaktion von (1) mit SCl_2 läßt sich für Sulfenylchloride verallgemeinern, aus CF_3SCl bzw. $(CF_3)_2C=N-SCl$ und (1) konnten die Salze $[CF_3SNSCl]^+MF_6^-$ und $[(CF_3)_2C=N-SNSCl]^+MF_6^-$ dargestellt werden^[6].

Experimentelles

Zur Darstellung von Thionitrosyl-trifluormethansulfonat (3) wird (1a) mit einem geringen Überschuß (2) 24 h bei Raumtemperatur in flüssigem SO_2 gerührt. Nach Abziehen des SO_2 kann aus dem Rückstand (3) durch Sublimation isoliert werden.

Zur Synthese der Pentathiazylsalze (5) werden (1) und S_4N_4 (Molverhältnis 1:1) in $SOCl_2$ bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis die anfangs dunkle Lösung über dem ausfallenden Salz gelb wird. (5) wird durch Filtration abgetrennt und mit $SOCl_2$ gewaschen. – Bei der analogen Umsetzung in SO_2 bildet sich in mehreren Tagen das in SO_2 unlösliche (6), das durch Waschen mit diesem Lösungsmittel von Nebenprodukten befreit wird (Ausbeute ca. 60 %).

Die Verbindungen (7) bilden sich in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur (Reaktionsdauer ca. 10 h). Das Lösungsmittel und ein geringer Überschuß an Sulfenylchlorid werden im Vakuum entfernt. Die Salze bleiben analysenrein zurück (Ausbeute quantitativ).

Eingegangen am 30. Juni 1976 [Z 551]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 31967-65-4 / (1b): 34770-46-2 / (2): 51637-52-6 / (3): 60525-76-0 /
(5a): 60537-78-2 / (5b): 60537-79-3 / (6): 60537-77-1 /
(7a): 60563-08-8 / (7b): 60563-09-9 / S_4N_4 : 28950-34-7 /
 $ClSCI$: 10545-99-0.

[1] O. Glemser u. W. Koch, Angew. Chem. 83, 145 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 127 (1971); An. Asoc. Quim. Argent. 59, 127 (1971).
[2] Raman-Spektrum von $NS^+SbF_6^-$: 1448 (ν_{SN}), 657 ($\nu_1 SbF_6$), 563 ($\nu_2 SbF_6$), 284 cm^{-1} ($\nu_3 SbF_6$).

[3] Für die Darstellung der Pentathiazylsalze (5) aus S_4N_4 , $(NSCl)_3$ und MCl_3 bzw. MCl_5 in $SOCl_2$ wurde das NS^+ -Ion als Zwischenprodukt postuliert [A. J. Banister u. H. G. Clarke, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2661], seine Isolierung ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich.

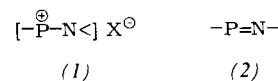
- [4] O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener u. E. Kindler, Angew. Chem. 81, 568 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 598 (1969).
- [5] O. Glemser u. J. Wegener, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 623 (1971).
- [6] R. Mews, H. Steinbeißer u. J. Varwig, noch unveröffentlicht.

1,3,2λ²,4-Diazaphosphoniaaluminatacyclobutan: Ein cyclisches Zwitterion mit zweifach koordiniertem Phosphor^[1]

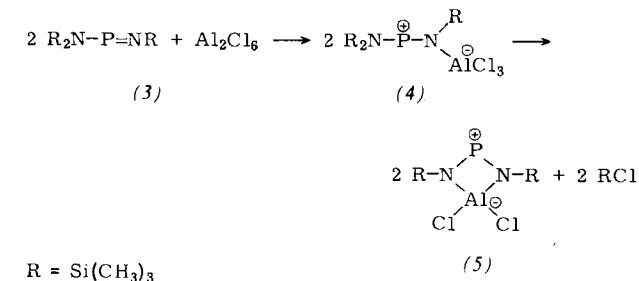
Von Edgar Niecke und Rainer Kröher^[*]

Professor Oskar Glemser zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor sind in Form der Aminophosphonium-Salze (1) und der Iminophosphane (2) bekannt.

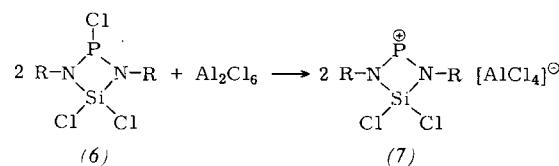


Durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino(trimethylsilylimino)phosphan (3) mit Aluminiumtrichlorid ist uns jetzt die Synthese der zwitterionischen Verbindungen (4) und (5) gelungen.



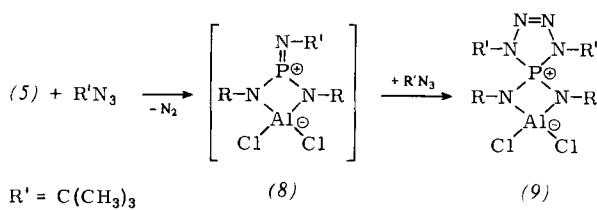
(4) und (5) sind farblose und extrem hydrolyseempfindliche Festkörper. (4) geht bereits oberhalb $40^\circ C$ merklich in (5) über, das seinerseits bemerkenswert thermostabil ($F_p=103^\circ C$) ist. Viergliedrige Phosphor-Heterocyclen mit zwitterionischer Struktur waren bislang nur vom vier- und sechsfach koordinierten Phosphor bekannt^[2].

Die zwitterionische Struktur der Verbindungen wird belegt durch die Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Resonanzsignals beim Übergang von (3) [$\delta = -325.5\text{ ppm}$ ^[3]] nach (4) [$\delta = -450.4\text{ ppm}$] sowie beim Vergleich von (5) [$\delta = -379.3\text{ ppm}$] mit dem isoelektronischen 1,3,2,4-Diazaphosphacyclobutan-2-ylum-Kation (7) [$\delta = -343.1\text{ ppm}$], einem Vertreter der Verbindungsklasse (1). Die Verbindung (7) konnte aus dem Chlorophosphan (6)^[4] durch Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid gewonnen werden.



Mit *tert*-Butylazid reagiert (5) zum Spiroheterocyclus (9), der als P—N-Cycloadditionsprodukt aus dem Iminophosphoran (8) und *tert*-Butylazid anzusehen ist. Der Versuch, durch thermische Belastung des Adduktes (9) die dreifach koordinierte Phosphor-Verbindung (8) freizusetzen, blieb ohne Erfolg.

[*] Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. R. Kröher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen



- [2] H. Schmidbaur, K. Schwirten u. H. H. Pickel, Chem. Ber. 102, 564 (1969); P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. Anorg. Allg. Chem. 59, 369 (1969); O. Schlak, R. Schmutzler, H. M. Schiebel, M. I. M. Wazeer u. R. Harris, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2153.
 - [3] E. Niecke u. O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. 23, 395 (1975), und dort zitierte Literatur.
 - [4] E. Niecke u. W. Bitter, Chem. Ber. 109, 415 (1976).
 - [5] Massenspektrum (70 eV) m/e: (5) M 302 (8 %), M - CH₃ 287 (100 %); (9) M 472 (47 %), M - (CH₃,C₄H₈)401 (100 %); (4) zeigt im wesentlichen das Fragmentierungsmuster von (5) und (7) das von (6).

Tabelle 1. NMR-Daten [a] und charakteristische IR-AbsorPTIONEN [b] der Verbindungen (4), (5), (7) und (9).

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] [c]	$\delta^1\text{H}$ [ppm] [c]	$^4J_{\text{HP}}$ [Hz]	IR [cm^{-1}]	
	SiCH ₃	CCH ₃	PNSiCH	PNCCH	
(4)	-450.4	-0.29 (d) [d] -0.50 (d)	— 1.20	—	ν_{as} (PNSi), ν_{as} (SiNSi): 1035, 995
(5)	-379.3	-0.29 (d)	—	0.68	ν_{as} (PN-Ring): 1074,
(7)	-343.1	-0.51 (d)	—	0.65	ν_{as} (PN-Ring): 1005, $\nu_3(\text{AlCl}_4^-)$: -490
(9)	-3.8	-0.17 (d)	-1.62	0.57 <0.1	ν_{as} (PN-Ring): 1076, $\nu(\text{N}=\text{N})$: 1455 [e]

[a] 30proz. Lösung in C₆H₅CH₃ für (4), in CH₂Cl₂ für (5), (7) und (9). [b] Nujol-Verreibung. [c] $\delta^{31}\text{P}, ^1\text{H}) < 0$ bedeutet niedriges Feld relativ zum Standard (H₃PO₄ extern oder TMS intern). [d] [(CH₃)₃Si]₂N—. [e] Raman.

Die Struktur von (9) wird gestützt durch das Auftreten einer starken Raman-Linie bei 1445 cm^{-1} [$\nu(\text{N}=\text{N})$] und durch die Äquivalenz der Signale der *tert*-Butylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Tabelle 1).

Die Zusammensetzung aller Verbindungen ist durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie für (5) und (9) durch das Auftreten des Molekül-Ions als der höchsten Massenlinie im Massenspektrum gesichert^[5].

Arbeitsvorschriften:

(4) und (5): Zu einer Suspension von 13.5 g (0.1 mol) AlCl_3 , in 30 ml Toluol wird unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 28 g (0.1 mol) (3) in 30 ml Toluol unter Rühren und Kühlung (0°C) getropft. Die Lösung wird 3 bis 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend kurz auf 40°C erhitzt. Das Lösungsmittel sowie gebildetes Trimethylsilylchlorid werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen, bei -20°C kristallisiert und durch einmalige Umkristallisation gereinigt. Ausbeute: 31 g (75 %) (4).

Durch Thermolyse bei 70°C/0.1 Torr in einer Sublimationsapparatur erhält man aus 20.5 g (0.05 mol) (4) 13 g (5), das durch erneute Sublimation bei 60°C/0.1 Torr gereinigt wird. Ausbeute: 11.5 g (78 %) (5), Fp=103 bis 104°C.

(7): Zu einer Suspension von 2.5 g (0.02 mol) AlCl_3 in 10 mL Toluol tropft man unter Rühren und Kühlung (0°C) 6.8 g (0.02 mol) (6). Hierbei fällt (7) als weißer Festkörper aus. Die Lösung wird bis zur Entfärbung gerührt. Der Feststoff wird über eine Fritte abfiltriert, mehrmals mit Toluol gewaschen, aus Dichlormethan bei -20°C umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.4 g (78%) (7), Zers.-P. 70°C .

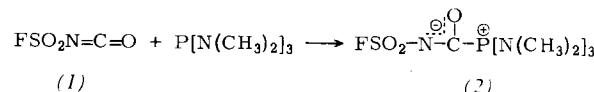
(9): Zu 6.1 g (0.02 mol) (5) in 30 ml Toluol werden bei Raumtemperatur unter Rühren 5 g (0.05 mol) *tert*-Butylazid gegeben, wobei unter schwacher Erwärmung N₂ freigesetzt wird. Nach Beendigung der N₂-Entwicklung werden Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Azid im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Toluol bei -70°C umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.9 g (84 %) (9), Fp = 95°C (Zers.).

Eingegangen am 24. September 1976 [Z 565]

Phosphorbetaine^[]**

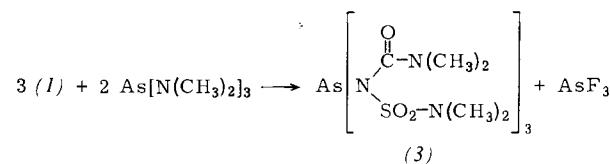
Von *Herbert W. Roesky* und *Georg Sidiropoulos*^[*]
Professor Oskar Glemser zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus tertären Phosphanen und Fluorsulfonylisocyanat (1) lassen sich überraschenderweise sehr stabile Zwitterionen (2) gewinnen.



Während (1) explosionsartig mit Wasser reagiert und sein Addukt mit einem tertiären Amin nicht beständig ist^[1], lässt sich (2) aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren. Die Betainstruktur konnte durch IR- und NMR-Untersuchungen^[2] wahrscheinlich gemacht werden: Im IR-Spektrum wird die C—O-Valenzschwingung bei 1620 Wellenzahlen beobachtet. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum tritt durch Kopplung mit dem Phosphoratom ein Dublett auf ($\delta_F = -50.52$ ppm, CFCl₃ als externer Standard, $J_{F-P} = 22$ Hz). Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält infolge der Kopplung der Protonen mit dem Fluoratom ein Multiplett ($\delta_p = -34.2$ ppm in CH₃CN, 85 % H₃PO₄ als externer Standard). Die chemische Verschiebung fällt in den für vierfach koordinierten Phosphor erwarteten Bereich. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen bestätigen die Struktur (2), und die Elementaranalyse ergibt die Summenformel C₄H₁₈FN₄O₃.

Ein entsprechendes Betain kann man mit $(C_6H_5)_3P$ herstellen. Anders verhalten sich tertiäre Arsane: Mit (1) und $As[N(CH_3)_2]_3$ erhält man unter Umlagerung (3) und AsF_3 .



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. G. Sidiropoulos
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50

[**] Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der Hoechst AG unterstützt.