

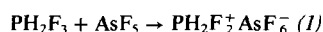
- Ed. Engl. 16, 178 (1977); b) B. Giese, G. Kretzschmar, J. Meixner, Chem. Ber. 113, 2787 (1980).
- [4] C. Rüchardt, Top. Curr. Chem. 88, 1 (1980); J. M. Tedder, J. C. Walton, Tetrahedron 36, 701 (1980).
- [5] T. Fujita, C. Takayama, M. Nakajima, J. Org. Chem. 38, 1623 (1973); H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 90, 633 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 593 (1978).
- [6] S. Nagase, K. Takatsuka, T. Fueno, J. Am. Chem. Soc. 98, 3838 (1976); V. Bonacic-Koutecky, L. Salem, ibid. 99, 842 (1977); M. J. S. Dewar, S. Olivella, ibid. 100, 5290 (1978); E. Gey, W. Kühnel, Collect. Czech. Chem. Commun. 44, 3649 (1979).
- [7] I. Fleming: Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, New York 1976, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979; J. Sorba, J. Fossey, D. Lefort, Bull. Soc. Chim. Fr. 1977, 967; A. Citterio, F. Minisci, O. Porta, G. Sesana, J. Am. Chem. Soc. 99, 7960 (1977); B. Giese, J. Meixner, Angew. Chem. 91, 167 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 154 (1978).
- [8] C. Walling: Free Radicals in Solution, Wiley, New York 1957.

Ein neues Onium-Salz: Synthese und Charakterisierung des Difluorophosphonium-Ions $\text{PH}_2\text{F}_2^{+}$ [***]

Von Herbert W. Roesky, Karl-Ludwig Weber und
Jürgen Schimkowiak^[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Ammoniumsalze sind seit dem 14. Jahrhundert bekannt^[1]. Das homologe Kation des Phosphors, erstmals 1870 als PH_4I hergestellt^[2], ist nur mit großen Anionen stabil. Auch NF_4^+ -Salze^[3] sind thermisch beständiger als PF_4^+ -Salze^[4]. Im Gegensatz dazu fanden wir jetzt, daß PH_2F_2^+ nicht wie NH_2F_2^+ bei Raumtemperatur explosionsartig zerfällt^[5], sondern sich bei der Reaktion



in hoher Ausbeute als Hexafluoroarsenat isolieren läßt.

Das neue Salz (1), ein feinkristalliner farbloser Feststoff, zersetzt sich beim Erwärmen unter HF-Abspaltung und Bildung von rotem Phosphor. In Glasgefäßen ist die Verbindung bei Raumtemperatur weniger als 12 h haltbar, in Polyethylengefäßen tritt auch nach mehreren Tagen keine merkliche Zersetzung ein. Bei 20 °C im Vakuum zeigt (1) im Unterschied zu $\text{PF}_4^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ ^[4] keinen meßbaren Zersetzungsdruck.

Für das Kation PH_2F_2^+ nehmen wir ein tetraederförmiges Gerüst (Punktgruppe C_{2v}) an. Die neun Normalschwingungen werden als $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ klassifiziert. Außer der Torsionsschwingung ν_5 (A_2), die nur Raman-aktiv ist, sollten alle anderen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum auftreten. Anhand des Vergleichs mit der isoelektronischen Verbindung SiH_2F_2 ^[6] lassen sich die Banden bei 2600 und 2538 cm^{-1} der antisymmetrischen (ν_6) bzw. symmetrischen PH_2 -Valenzschwingung (ν_1) zuzuordnen; versuchsweise Zuordnung der übrigen Banden [cm^{-1}]: $\delta(\text{HPH})$ 1096 w, $\delta(\text{HPF})$ 1055 s, $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$ 1010 s, $\nu_s(\text{PF})$ 950 s, $\delta(\text{HPF})$ 885 w, $\delta(\text{FPF})$ 835 s. Die Absorptionen des Anions AsF_6^- werden bei 695 und 645 cm^{-1} beobachtet. NMR-Untersuchungen waren bisher nicht möglich, da noch kein geeignetes Lösungsmittel für (1) gefunden werden konnte.

Experimentelles

Bei -196 °C werden 0.64 g (7 mmol) H_2PF_3 ^[7] und 1.2 g (7 mmol) AsF_5 in einer Metallapparatur zusammenkon-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. K.-L. Weber, J. Schimkowiak
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.

densiert. Die Mischung läßt man allmählich auf Raumtemperatur erwärmen und zieht die flüchtigen Bestandteile ab. Es verbleiben 1.7 g (6.5 mmol, 93% Ausbeute) kristallines, analysenreines Salz (1).

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 909a]

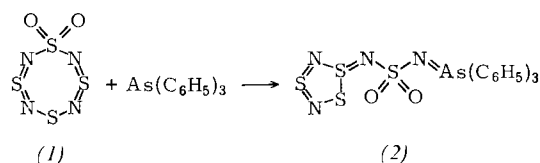
- [1] R. D. Young in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1978, S. 518.
- [2] A. von Baeyer, Justus Liebigs Ann. Chem. 159, 269 (1870).
- [3] K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 83 (1966); W. E. Talberg, R. T. Rewick, R. S. Stringham, M. E. Hill, ibid. 2, 79 (1966); K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, Inorg. Chem. 19, 3254 (1980).
- [4] G. S. H. Chen, J. Passmore, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 559.
- [5] K. O. Christe, Inorg. Chem. 14, 2821 (1975).
- [6] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, A. G. Robiette, Trans. Faraday Soc. 60, 1502 (1964).
- [7] B. Blaser, K.-H. Worms, DBP 1 106 736 (1962).

Synthese und Struktur eines nicht polymeren Moleküls mit elf alternierenden Schwefel- und Stickstoff-Atomen [***]

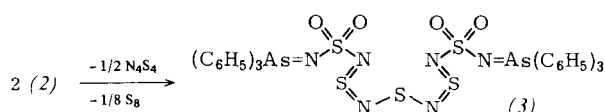
Von Michael Witt, Herbert W. Roesky,
Mathias Noltemeyer, William Clegg, Martin Schmidt
und George M. Sheldrick^[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir^[1] über eine Ringkontraktion beim achtgliedrigen $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (1), die in hoher Ausbeute zum fünfgliedrigen Triphenylarsan-Addukt (2) führt.



(2) bildet luft- und hydrolysebeständige Kristalle (Raumgruppe $P2_1/n$). Wir fanden jetzt, daß (2) in Acetonitril-Lösung sich langsam unter Abspaltung von S_4N_4 und Schwefel in das Kondensationsprodukt (3) umwandelt.



Eine mechanistische Deutung dieser Reaktion legt als Zwischenstufe ein Dimer von (2) mit zentralem zehngliedrigem S_6N_4 -Ring nahe.

Die Molekülstruktur von (3) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall bestimmt^[2]. Sie zeigt die längste bisher synthetisierte, nicht polymere Schwefel-Stickstoff-Kette mit elf alternierenden Atomen. Die Verbindung ist nicht unzersetzt sublimierbar. Als größtes Fragment tritt im Massenspektrum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}$ bei m/z 338 auf.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. Witt, Prof. Dr. G. M. Sheldrick,
Dr. W. Clegg, Dr. M. Noltemeyer, cand. chem. M. Schmidt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt.

Die SN-Abstände (und Winkel) in den beiden Molekülhälften von (3) differieren deutlich; der mittlere SN-Abstand 1.602 Å kommt aber dem Vergleichswert 1.611 von

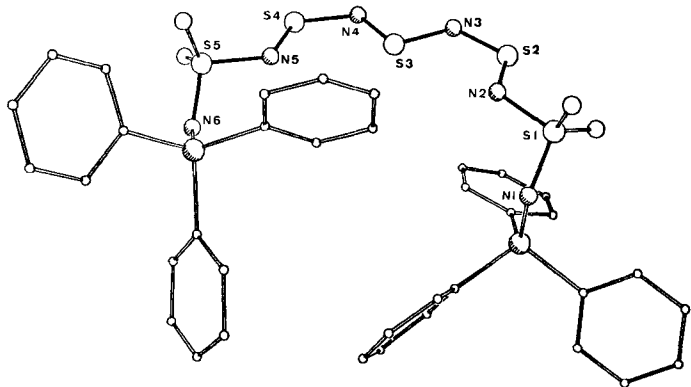


Abb. 1. Struktur des Moleküls (3) im Kristall.

Bindungslängen [Å]: N1—S1 1.576(10), S1—N2 1.684(10), N2—S2 1.544(10), S2—N3 1.574(11), N3—S3 1.632(11), S3—N4 1.645(13), N4—S4 1.602(11), S4—N5 1.629(12), N5—S5 1.655(11), S5—N6 1.559(11); N1—As1 1.756(12), N6—As2 1.779(13), S—O (Mittelwert) 1.438(12), As—C (Mittelwert) 1.892, C—C (Mittelwert) 1.376
 Bindungswinkel [°]: As1—N1—S1 120.8(7), N1—S1—N2 105.1(6), S1—N2—S2 116.1(5), N2—S2—N3 110.4(6), S2—N3—S3 119.5(7), N3—S3—N4 96.3(6), S3—N4—S4 117.0(8), N4—S4—N5 113.7(7), S4—N5—S5 115.3(8), N5—S5—N6 104.3(6), S5—N6—As2 118.9(9)

(SN)_x^[3] nahe. In (3) treten jedoch kürzere und längere SN-Bindungen auf als in (SN)_x (1.593 und 1.628 Å). Die größere Variation der Bindungslängen in (3) scheint eine Folge der willkürlichen Faltung des Moleküls im festen Zustand zu sein.

Arbeitsvorschrift

Zu 5.4 g (25 mmol) (1) in 100 mL Benzol werden 7.6 g (25 mmol) AsPh₃, gelöst in 50 mL Benzol, getropft. Das Reaktionsgemisch wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der intensiv gelbe Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit Acetonitril extrahiert. Aus dem Extrakt fallen bei Raumtemperatur blutrote Kristalle von (2) aus. Nach Filtration wird die Mutterlauge einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt. An der Kolbenwand scheidet sich ein Gemisch von Schwefel, S₄N₄ und (3) ab, dessen Kristalle nach Abdekantieren des Lösungsmittels manuell separiert werden. (3) kann aus CH₃CN oder Benzol umkristallisiert werden. Aus Benzol kristallisiert (3) mit Solvens (1/3, Fp = 87 °C, Zers.), aus CH₃CN ohne Solvens (Fp = 146 °C, Zers.) in durchscheinenden orangen Nadeln.

Eingegangen am 14. Mai 1981 [Z 909b]

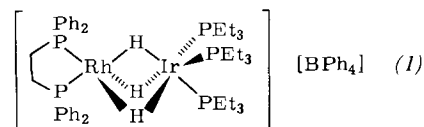
- [1] H. W. Roesky, M. Witt, W. Clegg, W. Isenberg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92, 959 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 943 (1980).
- [2] Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 10.987(4)$, $b = 12.521(6)$, $c = 15.976(13)$ Å, $\alpha = 69.15(5)$, $\beta = 80.66(5)$, $\gamma = 73.69(4)^\circ$, $Z = 2$; Vierkreisdiffraktometerdaten, $R = 6.2\%$.
- [3] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6358 (1975); C. M. Mikulski, M. S. Saran, *J. Kleppinger*, *ibid.* 98, 3844 (1976).

Neuer kationischer Trishydrido-überbrückter Rhodium(I)-Iridium(III)-Komplex^[**]

Von Alberto Albinati, Alfredo Musco, Ralph Naegeli und Luigi M. Venanzi^[*]

Die Bildung Hydrido-überbrückter Zweikernkomplexe mit zwei gleichen Metallatomen ist häufig bei katalytischen Hydrogenierungen beobachtet worden^[1,2]; Komplexe mit einem pentakoordinierten Rhodium(I)- und einem hexakoordinierten Rhodium(III)-Atom vom Typ [L₂Rh(μ₂-H)₃RhHL₂], L = P(OR)₃, wurden als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrogenierung postuliert^[2].

Bei Untersuchungen Hydrido-überbrückter Zweikernkomplexe^[3] haben wir nun den Komplex (1) isoliert, der



mit dem obengenannten Typ verwandt ist und pentakoordiniertes Rhodium(I) sowie hexakoordiniertes Iridium(III) enthält. (1) wurde durch Umsetzung von [Rh(diphos)(MeOH)₂][BF₄] mit *mer*-[IrH₃(PEt₃)₃] und anschließende Ausfällung des Zweikernkations mit Na[BPh₄] hergestellt. Die dunkelgrünen Kristalle sind an der Luft beständig, die Lösung zersetzt sich.

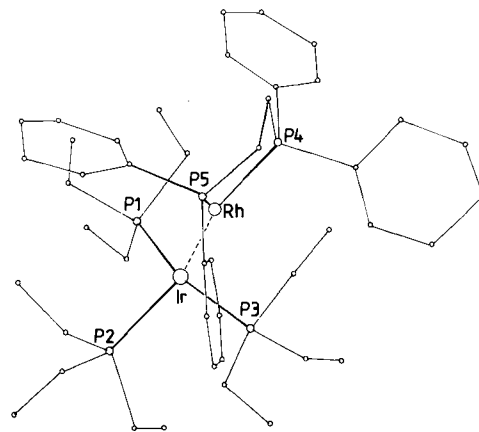


Abb. 1. Molekülgeometrie des Kations von (1) im Kristall. Bindungslängen [Å]: Ir...Rh 2.636(2), Ir—P1 2.352(4), Ir—P2 2.299(6), Ir—P3 2.334(4), Rh—P4 2.151(6), Rh—P5 2.194(6); Bindungswinkel [°]: P1—Ir—P2 101.4(2), P2—Ir—P3 100.5(2), P1—Ir—P3 98.6(1), Rh—Ir—P1 111.6(1), Rh—Ir—P2 122.0, Rh—Ir—P3 118.9(1), P4—Rh—P5 83.2(2); Diederwinkel [°] (mittlerer Fehler ca. 0.6°): P2—Ir—Rh—P4 -178.8, P2—Ir—Rh—P5 1.6, P1—Ir—Rh—P4 61.2, P3—Ir—Rh—P5 127.9.

Abbildung 1 zeigt die Molekülgeometrie des Kations von (1)^[4]. Die Hydrido-Liganden konnten nicht lokalisiert werden. Aus den Lagen der schweren Atome kann man eine verzerrt oktaedrische Koordination um das Ir^{III}-Zentrum ableiten, bei der P1, P2 und P3 sowie die drei Hydrido-Liganden als Donoren fungieren.

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dr. A. Musco, R. Naegeli
 Laboratorium für Anorganische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)
 Prof. Dr. A. Albinati (vom C.N.R. (Roma) beurlaubt)
 Istituto di Chimica, Politecnico di Milano
 Piazza Leonardo da Vinci 32, I-20133 Milano (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.