

Ed. Engl. 16, 178 (1977); b) *B. Giese, G. Kretzschmar, J. Meixner*, Chem. Ber. 113, 2787 (1980).

[4] *C. Rüdich*, 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. Oliwella*, 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).

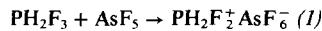
[8] *C. Walling*: *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York 1957.

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 Schimkowiak¹⁾*

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Ammoniumsalze sind seit dem 14. Jahrhundert bekannt^[1]. Das homologe Kation des Phosphors, erstmals 1870 als PH_4^+ 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) zuordnen; versuchswise Zuordnung der übrigen Banden [cm^{-1}]; $\delta(\text{PH})$ 1096 w, $\delta(\text{HPF})$ 1055 s, $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$ 1010 s, $\nu_{\text{s}}(\text{PF})$ 950 s, $\delta(\text{HPF})$ 885 w, $\delta(\text{FPF})$ 835 s. Die Absorptions 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-

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).

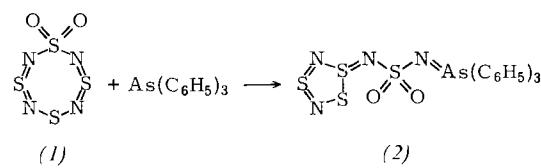
[7] *B. Blaser, K.-H. Worms*, DBP 1106736 (1962).

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

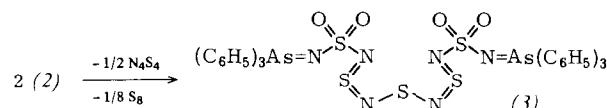
Von *Michael Witt, Herbert W. Roesky, Mathias Noltemeyer, William Clegg, Martin Schmidt und George M. Sheldrick¹⁾*

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 P_{21}/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 zehngliedrigen 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.

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

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