

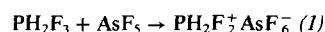
- Ed. Engl. 16, 178 (1977); b) B. Giese, G. Kretschmar, J. Meixner, Chem. Ber. 113, 2787 (1980).
- [4] C. Rüchardt, Top. Curr. Chem. 88, 1 (1980); J. M. Tedder, J. C. Walton, Tetrahedron 36, 701 (1980).
- [5] T. Fujita, C. Takayama, M. Nakajima, J. Org. Chem. 38, 1623 (1973); H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 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 PH_2F_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 $\text{PF}_4^+ \text{Sb}_3\text{F}_{10}^-$ ^[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; 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-

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]

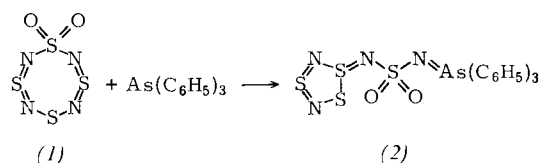
- [1] R. D. Young in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1978, S. 518.
- [2] A. von Baeyer, Justus Liebigs Ann. Chem. 159, 269 (1870).
- [3] K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 83 (1966); W. E. Talberg, R. 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^[**]

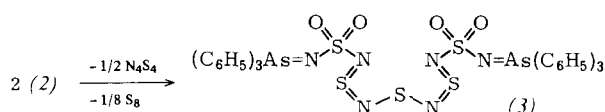
Von Michael Witt, Herbert W. Roesky,
Mathias Noltemeyer, William Clegg, Martin Schmidt
und George M. Sheldrick^[*]

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, 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.

[*] 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.