

## Feste Permangansäure

Solid Permanganic Acid

BERNT KREBS und KLAUS-DIETER HASSE

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 28b, 218–219 [1973]; eingegangen am 28. November 1972)

Permanganic acid, manganese (VII) oxide dihydrate, oxide hydrates, transition metal aquoxides

Über die Existenz und die Natur einer „festen Permangansäure“ besteht bisher noch keine Klarheit. Während frühere Versuche zu ihrer Isolierung erfolglos waren, berichtete FRIGERIO<sup>1</sup> kürzlich über zwei bisher unbekannte Verbindungen des siebenwertigen Mangans, die er aus einer wäßrigen Permangansäurelösung gewonnen und durch chemische Analysen charakterisiert hatte. Er formuliert diese Verbindungen als  $\text{HMnO}_4$  und  $\text{HMnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Oxide und Aquoxide der 6. und 7. Nebengruppe<sup>2–5</sup> haben wir ebenfalls eine Verbindung aus wäßriger Permangansäurelösung isoliert. Diese wurde auf ihr chemisches Verhalten untersucht und durch Analysen, Massenspektren, IR-Spektren und röntgenographische Einkristallaufnahmen charakterisiert. Danach können wir die Ergebnisse der zitierten Arbeit<sup>1</sup> nur teilweise bestätigen.

Bei der Vakuumdestillation einer 0,5 mM wäßrigen Permangansäurelösung, die dabei auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt wird, erhält man als Destillat bei etwa  $-180^\circ\text{C}$  ein Gemisch von  $\text{H}_2\text{O}$ , Dimanganheptoxid und wasserhaltigen Phasen im System  $\text{Mn}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ . Der Wassergehalt des Destillats verringert sich mit steigender Konzentration der Ausgangslösung, bis schließlich — bei schon festem Rückstand — dunkelgrün reflektierendes Dimanganheptoxid überwiegt. Der Rückstand besteht aus einer in der Aufsicht tiefvioletten kristallinen Substanz, die sich leicht unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Um einen einheitlichen, nicht mit freiem Wasser oder mit Zersetzungsprodukten vermengten kristallinen Rückstand zu erhalten, müssen Temperatur, Druck und Destillationsgeschwindigkeit sorgfältig aufeinander abgestimmt werden (z. B.  $-40^\circ\text{C}/-18^\circ\text{C}$ ;  $10^{-3}$  Torr und 20 ml/25 Stdn.).

Der Rückstand löst sich sehr gut in Wasser unter Bildung von Protonen und  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen. Die grünen Lösungen des Rückstandes in wasserfreier Schwefel- oder Trifluoressigsäure ergeben Elektronenspektren, die dem des  $\text{MnO}_3\text{F}$  ähneln (Banden bei 460 und 650 nm). Diese Spektren sind wahrscheinlich auf Spezies der Formeln  $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$  und  $\text{O}_3\text{MnOCCF}_3$  mit lokaler  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie am Mn zurückzuführen.

Für den eine einheitliche Phase bildenden Rückstand

ergeben die chemischen Analysen eine Bruttozusammensetzung von  $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungs- und Massenspektren (s. u.) deuten darauf hin, daß die Verbindung als echtes Oxidhydrat (vgl. <sup>6</sup>), also als Dimanganheptoxid-dihydrat zu formulieren ist. Die nicht exakte Bezeichnung „feste Permangansäure“ soll jedoch vorerst beibehalten werden. Eine Struktur analog zur „festen Perrheniumsäure“, die als Dihydratodirheniumheptoxid  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$  zu formulieren ist<sup>3</sup>, kann ausgeschlossen werden, da für Mn(VII) eine K.Z.6 nicht wahrscheinlich ist.

Die Permangansäure bildet bipyramidale Kristalle, die bei  $-4^\circ\text{C}$  schmelzen. Das chemische Verhalten ähnelt etwa dem des Dimanganheptoxids<sup>7</sup> (z. B. explosionsartige Reaktion mit vielen organischen Substanzen). Die Stoßempfindlichkeit ist bedeutend geringer als beim  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Die Zersetzungsprodukte der Permangansäure, die entweder beim langsamen Zerfall bei Zimmertemperatur im offenen Gefäß ( $\text{MnO}_2$ ) oder beim explosionsartigen Zerfall ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) entstehen, sind dieselben wie beim  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Charakterisierung durch chemische Analysen und Debye-Scherrer-Aufnahmen). Die Dichte der Permangansäure wurde über ihre Schmelze bei  $0^\circ\text{C}$  pyknometrisch zu  $2,3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$  bestimmt.

Die Massenspektren wurden jeweils innerhalb von 30 sec angefertigt (Varian MAT CH 4), wobei die mit flüssiger Luft gekühlte Substanz bei einem Druck von maximal  $10^{-5}$  Torr auf etwa  $50^\circ\text{C}$  erwärmt wurde. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Permangansäure konnten die Versuchsbedingungen während der Messung nicht konstant gehalten werden. Unter den manganhaltigen Bruchstücken überwiegen die zweikernigen Spezies ( $\text{Mn}_2\text{O}^+$  bis  $\text{Mn}_2\text{O}_7^+$ ) bei weitem. Unter den einkernigen manganhaltigen Bruchstücken ( $\text{Mn}^+$ ,  $\text{MnO}^+$  bis  $\text{MnO}_4^+$ ) tauchen die Spezies  $\text{Mn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{OMn}(\text{OH})^+$  und  $\text{O}_3\text{Mn}(\text{OH})^+$  nur in Spuren auf.

IR-Spektren wurden von fein pulverisierter Permangansäure zwischen TlBr-Platten unter strengem Feuchtigkeitsschluß und unter Kühlung mit flüssiger Luft aufgenommen (Beckman IR 9). Das IR-Spektrum der Permangansäure ist — abgesehen von den Banden des

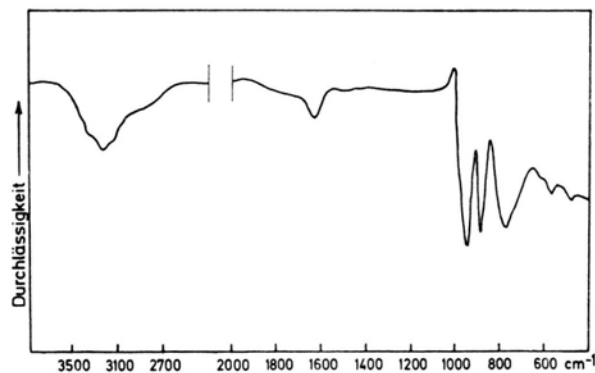


Abb. 1. IR-Spektrum der Permangansäure bei  $-180^\circ\text{C}$ .

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. KREBS, Inst. f. Anorg. Chemie der Universität D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60.

Wassers — fast identisch mit dem Festkörperspektrum des  $K_2Cr_2O_7$  (s. Abb. 1 und vgl. <sup>8</sup>) und zeigt Banden bei 565 [Zuordnung:  $\nu_s(\text{MnOMn})$ ], 770 [ $\nu_{as}(\text{MnOMn})$ ], 882 [ $\nu_s(\text{MnO}_3)$ ] und 943  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{MnO}_3)$ ]. Im Erwartungsbereich der OH-Valenzschwingungen tritt bei der festen Permangansäure eine breite Bande mit einem deutlichen Maximum bei 3250  $\text{cm}^{-1}$  auf. Das Auftreten einer scharfen  $\delta(\text{HOH})$ -Bande bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, daß  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle vorliegen. Zum weiteren Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen IR-Spektren des wasserfreien Dimanganheptoxids angefertigt. Sie unterscheiden sich im Bereich von 400  $\text{cm}^{-1}$  bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  nur sehr wenig von den Permangansäurespektren.

Aus Precession- und Weissenbergaufnahmen geht hervor, daß die Permangansäure orthorhombisch in der Raumgruppe  $C_{19v}^2\text{-Fdd2}$  mit  $a = 17,77(4)$  Å,  $b = 63,97(16)$  Å,  $c = 10,48(2)$  Å und  $V = 11913$  Å<sup>3</sup> (bei  $-120^\circ\text{C}$ ) kristallisiert. Geht man von der Dichte

2,30  $\text{g/cm}^3$  aus, so ergibt sich die Anzahl der Formel-einheiten  $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $Z = 64$  (63,9).

Eine ausführliche Veröffentlichung soll in Kürze folgen, wenn die Ergebnisse der vollständigen Röntgenstrukturanalyse vorliegen.

- <sup>1</sup> N. A. FRIGERIO, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6200 [1969].
- <sup>2</sup> B. KREBS, A. MÜLLER und H. BEYER, Inorg. Chem. **8**, 436 [1969].
- <sup>3</sup> H. BEYER, O. GLEMSE, B. KREBS und G. WAGNER, Z. anorg. allg. Chem. **376**, 87 [1970].
- <sup>4</sup> B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **380**, 146 [1971].
- <sup>5</sup> B. KREBS, Chem. Commun. **1970**, 50; Acta crystallogr. [Copenhagen] **328**, 2222 [1972].
- <sup>6</sup> O. GLEMSE, Angew. Chem. **73**, 785 [1961].
- <sup>7</sup> O. GLEMSE und H. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 293 [1953].
- <sup>8</sup> R. MATTES, Z. anorg. allg. Chem. **B 28**, 163 [1971]; dort weitere Literaturhinweise.

## 2-(Trifluormethyl)-triphosphan $\text{CF}_3\text{P}(\text{PH}_2)_2$ und 2-(Trifluormethyl)-2-arsa-triphosphan $\text{CF}_3\text{As}(\text{PH}_2)_2$

2-(Trifluoromethyl)-triphosphine  $\text{CF}_3\text{P}(\text{PH}_2)_2$   
und 2-(Trifluoromethyl)-2-arsa-triphosphine  $\text{CF}_3\text{As}(\text{PH}_2)_2$

REINHARD DEMUTH und JOSEPH GROBE

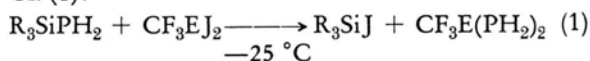
Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische  
Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **28b**, 219–220 [1973];  
eingegangen am 27. November/20. Dezember 1972)

Phosphines, trifluoromethyl element compounds, arsa-phosphine, element hydrogen bonds, NMR

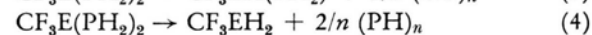
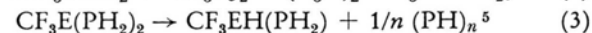
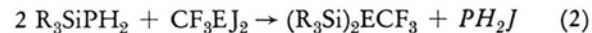
Durch Umsetzung von  $\text{R}_3\text{MPH}_2$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) mit  $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ <sup>1,2</sup>,  $\text{H}_2\text{ECF}_3$ <sup>3</sup> und  $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ <sup>4</sup> ( $\text{E} = \text{P, As}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen}$ ) wurden in letzter Zeit folgende  $\text{CF}_3\text{E}$ -Derivate von Hauptgruppenelementen zugänglich:  $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{MEHCF}_3$ ,  $[\text{CH}_3)_3\text{M}]_2\text{ECF}_3$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$ .

Die Darstellung der formal vom Triphosphan  $\text{P}_3\text{H}_5$  abzuleitenden Titelverbindungen gelang uns in Analogie zur Synthese der  $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$ -Derivate durch Spaltung der Si-P-Bindung in  $\text{R}_3\text{SiPH}_2$ -Verbindungen ( $\text{R} = \text{H, CH}_3$ ) mit  $\text{CF}_3\text{EJ}_2$  ( $\text{E} = \text{P, As}$ ) nach Gl. (1):



Selbst bei  $-25^\circ\text{C}$  lassen sich Neben- und Folge-

reaktionen nicht vollkommen vermeiden. Sie machen etwa 20% des Gesamtumsatzes aus und bestehen in einer Spaltung der Si-P-Bindung in entgegengesetztem Sinn nach Gl. (2) und im stufenweisen Zerfall der gebildeten Triphosphane nach Gln. (3) und (4):



Die neuen Verbindungen  $\text{CF}_3\text{E}(\text{PH}_2)_2$  wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-Kernresonanzuntersuchungen eindeutig charakterisiert<sup>6</sup>. Für das Triphosphan-Derivat  $\text{CF}_3\text{P}(\text{P}^{11}\text{H}_2)_2$  ergibt sich als Protonenresonanz ein Dublett komplizierter Struktur ( $\tau_{\text{H}} = 6,9$  ppm;  $J_{\text{PH}} = 195$  Hz). Im <sup>19</sup>F-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei  $\delta_{\text{F}} = 52$  ppm ( $^2J_{\text{PF}} = 54$  Hz); jede Dublettlinie ist durch Kopplung mit den beiden <sup>31</sup>P-Kernen in ein Triplett aufgespalten ( $^3J_{\text{PF}} = 6,8$  Hz). Die weitere Aufspaltung durch Fernkopplung ( $^4J_{\text{HF}}$ ) war nicht mehr vollständig aufzulösen. Das Protonenresonanzspektrum des  $\text{CF}_3\text{As}(\text{PH}_2)_2$  zeigt ein Dublett komplexer Struktur ( $\tau_{\text{H}} = 7,1$  ppm;  $J_{\text{PH}} = 190$  Hz). Als <sup>19</sup>F-Resonanz wird ein Triplett bei  $\delta_{\text{F}} = 50,4$  ppm ( $J_{\text{PF}} = 6,4$  Hz) erhalten, in dem bei höherer Auflösung die Multiplett-Aufspaltung durch F-H-Kopplung angedeutet ist.

Die neuen Triphosphane  $\text{CF}_3\text{E}(\text{PH}_2)_2$  sind bei Raumtemperatur farblos, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die an der Luft rasch oxidiert werden. Sie sind selbst bei  $-25^\circ\text{C}$  auch unter Ausschluß von Licht und Luft nicht beständig und zersetzen sich sogar in fettfreien Apparaturen teilweise bei Durchführung der Hochvakuum-Fraktionierung. Der Zerfall der Verbindungen nach Gl. (4) ist durch IR- und KMR-Messungen gesichert und erfolgt in Analogie zur Zersetzung der  $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$ -Derivate<sup>4</sup>.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. GROBE,  
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule,  
D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4.

Die neuen Verbindungen erweitern die Klasse der substituierten Triphosphane um die ersten Vertreter mit endständigen  $\text{PH}_2$ -Gruppen. Sie sind in ihren Eigenschaften zwischen dem durch thermische Zersetzung von  $\text{P}_2\text{H}_4$  dargestellten und massenspektrometrisch nachgewiesenen Grundkörper  $\text{P}_3\text{H}_5$ ,<sup>7,8</sup> und den von BURG *et al.* synthetisierten Derivaten  $\text{P}_3(\text{CF}_3)_5$ <sup>9</sup> und  $\text{H}_2(\text{PCF}_3)_3$ ,<sup>10</sup> die durch Substitution an allen drei Kettengliedern in höherem Maß stabilisiert werden, einzuordnen. Versuche zur Stabilisierung der neuen Verbindungen durch Komplexbildung und zur Erforschung ihres Reaktionsverhaltens sind zur Zeit im Gang.

#### Versuchsvorschrift

0,77 g  $\text{H}_3\text{Si-PH}_2$  (12 mMol) werden mit 1,77 g  $\text{CF}_3\text{PJ}_2$  bzw. 2,0 g  $\text{CF}_3\text{AsJ}_2$  (5 mMol) in ein sorgfältig ausgeheiztes und auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühltes Reaktionsgefäß einkondensiert. Nach Evakuieren wird die Ampulle (Duran-Glas) durch Abschmelzen verschlossen, die Reaktionsmischung innerhalb von 5 Stdn. unter mehrmaligem Umschütteln auf  $-25^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend 2 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung war nach beendeter Reaktion leicht gelb gefärbt. Nach Einfrieren der Reaktionspro-

dukte mit flüssigem Stickstoff wird das Gefäß mit einem Allglas-Fraktioniersystem verschmolzen, das Schliffend den Zerfall des Produktes katalysiert. Nach Öffnen eines Zerschlagventils werden die flüchtigen Produkte in das Fraktioniersystem kondensiert und durch fraktionierte Kondensation getrennt. In der auf  $-22^\circ\text{C}$  gekühlten Falle wird  $\text{CF}_3\text{E}(\text{PH}_2)_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) zurückgehalten (Ausbeute ca. 70%).

- <sup>1</sup> J. GROBE, Z. Naturforsch. **23b**, 1609 [1968].
- <sup>2</sup> S. ANSARI, J. GROBE u. P. SCHMID, J. Fluorine Chem. **2**, 281 [1973].
- <sup>3</sup> S. ANSARI u. J. GROBE, Z. Naturforsch., **27b**, 1416 [1972].
- <sup>4</sup> R. DEMUTH u. J. GROBE, J. Fluorine Chem. **2**, 269 [1973].
- <sup>5</sup> J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Vol. 1, S. 215 ff., Interscience, New York 1964.
- <sup>6</sup> <sup>1</sup>H und <sup>19</sup>F - KMR - Spektren wurden bei  $35^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines Varian T 60 - Spektrometers registriert. Die chemischen Verschiebungen ( $\tau_{\text{H}}$  bzw.  $\Phi_{\text{F}}$ ) sind auf TMS bzw.  $\text{CCl}_3\text{F}$  (äußerer Standard) bezogen.
- <sup>7</sup> T. P. FEHLNER, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2613 [1966].
- <sup>8</sup> M. BAUDLER, H. STÄNDEKE u. M. Kemper, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 125 [1972].
- <sup>9</sup> A. B. BURG u. J. F. NIXON, J. Amer. chem. Soc. **86**, 356 [1964].
- <sup>10</sup> W. MAHLER u. A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6161 [1958].

### Darstellung und Kristallstruktur des $\text{Ba}_2\text{Ge}$

#### Preparation and Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Ge}$

K. TURBAN und HERBERT SCHÄFER

E. Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **28b**, 220-222 [1973]; eingegangen am 6. Dezember 1972)

#### Dibariumgermanide, crystal structure

In den binären Systemen der Erdalkalimetalle mit den Elementen der IV. Hauptgruppe waren bisher die Phasen der Stöchiometrie  $\text{A}_2\text{X}$  (mit  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) nur bei den Mg- bzw. Ca-Systemen bekannt (Tab. I).

Die Mg-Phasen kristallisieren im Anti- $\text{CaF}_2$ , die Ca-Phasen im Anti- $\text{PbCl}_2$ -Typ. Es gelang uns nun, im  $\text{Ba}_2\text{Ge}$  die erste Ba-Phase dieses Formeltyps zu isolieren.

Zur Darstellung von  $\text{Ba}_2\text{Ge}$  wurden stöchiometrische Mengen der Elemente bei  $1200^\circ\text{C}$  unter Argon in einem Korundtiegel zusammenschmolzen und über einen Zeitraum von 10 Stdn. abgekühlt. Besonders gut ausgebildete Kristalle erhielten wir allerdings

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER, Lehrstuhl II für Anorganische Chemie im E. Zintl-Institut der Technischen Hochschule, D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4.

Tab. I. Die Gittertypen der Verbindungen der Stöchiometrie  $\text{A}_2\text{X}$  der Erdalkalimetalle mit den Elementen der IV. Hauptgruppe.

|    | Si                    | Ge                    | Sn                    | Pb                    |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Be | —*                    | —                     | —                     | —                     |
| Mg | Anti- $\text{CaF}_2$  | Anti- $\text{CaF}_2$  | Anti- $\text{CaF}_2$  | Anti- $\text{CaF}_2$  |
| Ca | Anti- $\text{PbCl}_2$ | Anti- $\text{PbCl}_2$ | Anti- $\text{PbCl}_2$ | Anti- $\text{PbCl}_2$ |
| Sr | —                     | —                     | —                     | —                     |
| Ba | —                     | diese Arbeit          | —                     | —                     |

\*—: Verbindung nicht bekannt.

nur bei einem Überschuß von 20—30% Ba in der Schmelze. Aus den metallisch dunklen, streifig kristallisierenden Reguli konnten leistenförmige Einkristalle gebrochen werden.

Nach Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen kristallisiert das  $\text{Ba}_2\text{Ge}$  im orthorhombischen Kristallsystem. Nach einer vollständigen röntgenographischen Strukturbestimmung ist die Verbindung den entsprechenden Ca-Phasen isotyp. Die kristallographischen Daten sind in der Tab. I denen der  $\text{Ca}_2\text{X}$ -Verbindungen ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) gegenübergestellt.

Zur genauen Strukturbestimmung wurde von den

Parametern des  $\text{Ca}_2\text{Ge}$  ausgegangen. Auf der Grundlage von visuell abgeschätzten Intensitäten von 374 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden nach Least-Squares-Verfahren die Parameter optimiert. Temperatur- und Absorptionseffekte wurden dabei berücksichtigt.

Die Koordinationspolyeder um die verschiedenen Atome entsprechen grundsätzlich denen in den anderen bekannten binären und ternären intermetallischen Phasen mit Anti- $\text{PbCl}_2$ -Struktur<sup>1-4</sup>, jedoch sind beim 15fach koordinierten Barium (I) 4 Ba-Ba-Abstände und 2 Ba-Ge-Abstände deutlich gegenüber dem

Durchschnitt verlängert ( $KZ\ 9 + 6$ ). Das Bariumatom (II) ist von 12 nächsten Nachbarn umgeben.

Die Germaniumatome haben 7 nächste Ba-Nachbarn in Abständen von 3,31 bis 3,63 Å. Zum Koordinationspolyeder sind aber noch 2 weitere Ba-Atome in Abständen von 4,05 Å hinzuzurechnen, so daß sich insgesamt die Koordination  $7 + 2$  ergibt. Die einzelnen Koordinationspolyeder sind zusammen mit den beobachteten Atomabständen in der Abb. 1 dargestellt.

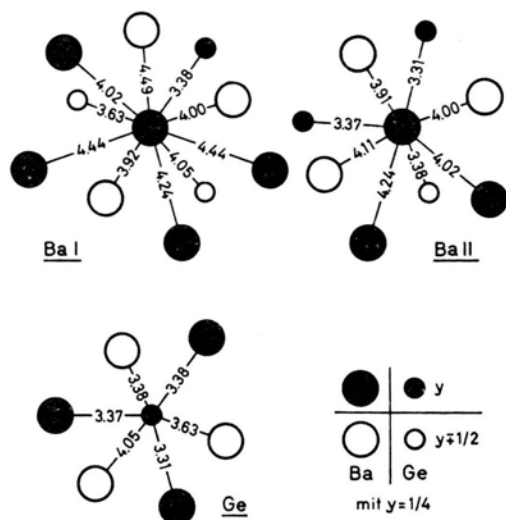
Vergleicht man die Koordinationsverhältnisse des  $\text{Ca}_2\text{Ge}$  (Verhältnis der metallischen Radien  $r_{\text{Ca}} : r_{\text{Ge}} = 1,42$ ), des  $\text{CaMgGe}$  ( $r_{\text{Ca}} : r_{\text{Mg}} : r_{\text{Ge}} = 1,42 : 1,15 : 1$ ),

Tab. II. Kristallographische Daten der Phase  $\text{Ba}_2\text{Ge}$  im Vergleich mit den isotypen Ca-Phasen.

|                                  | $\text{Ca}_2\text{Si}$                    | $\text{Ca}_2\text{Ge}$                    | $\text{Ca}_2\text{Sn}$                    | $\text{Ca}_2\text{Pb}$                    | $\text{Ba}_2\text{Ge}$   |
|----------------------------------|---|---|---|---|--|
| Kristallsystem                   | orthorhombisch                            |   |   |   |  |
| Raumgruppe                       | $\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$               |   |   |   |  |
| Gittertyp                        | Anti- $\text{PbCl}_2$                     |   |   |   |  |
| Achsen (Å)                       | $a = 7,667$<br>$b = 4,799$<br>$c = 9,002$ | $a = 7,734$<br>$b = 4,834$<br>$c = 9,069$ | $a = 7,975$<br>$b = 5,044$<br>$c = 9,562$ | $a = 8,072$<br>$b = 5,100$<br>$c = 9,647$ | $a = 8,38 \pm 0,02$<br>$b = 5,48 \pm 0,02$<br>$c = 10,04 \pm 0,02$ |
| Volumen der EZ (Å <sup>3</sup> ) | 331,2                                     | 339,04                                    | 384,65                                    | 397,14                                    | 461,1  |
| Zahl der Formel-einheit in d. EZ | 4   | 4   | 4   | 4   | 4  |
| Parameter                        | $x$ $z$                                   | $x$ $z$                                   | $x$ $z$                                   | $x$ $z$                                   | $x$ $z$  |
| Erdalkali (I) 4c:                | 0,522    0,676                            | 0,522    0,676                            | 0,513    0,683                            | 0,513    0,683                            | 0,517    0,677   |
| Erdalkali (II) 4c:               | 0,655    0,074                            | 0,655    0,074                            | 0,655    0,067                            | 0,655    0,067                            | 0,653    0,084   |
| Element d. IV. Hauptgruppe 4c:   | 0,255    0,107                            | 0,255    0,107                            | 0,253    0,111                            | 0,250    0,111                            | 0,252    0,097   |
| R-Wert                           | 0,142                                     |   |   |   |  |

Tab. III. Vergleich der Koordinationszahlen von  $\text{CaMgGe}$ ,  $\text{CaLiSb}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ge}$  und  $\text{Ba}_2\text{Ge}$ .

|                        | Zahl und Art der nächsten Nachbarn<br>CaI bzw. BaI | CaII bzw. BaII<br>Mg bzw. Li | Ge bzw. Sb | Summe der nächsten Nachbarn |
|------------------------|--|------------------------------|------------|-----------------------------|
| $\text{CaMgGe}$        |  |                              |            |                             |
| Ca                     | 4  | 6                            | 5          | 15                          |
| Mg                     | 6  | 2                            | 4          | 12                          |
| Ge                     | 5  | 4                            | -          | 9                           |
| $\text{CaLiSb}$        |  |                              |            |                             |
| Ca                     | 4  | 6                            | 5+1        | 15+1                        |
| Li                     | 6  | 0+2                          | 3+1        | 9+3                         |
| Sb                     | 5+1  | 3+1                          | -          | 8+2                         |
| $\text{Ca}_2\text{Ge}$ |  |                              |            |                             |
| CaI                    | 0+4  | 6                            | 5          | 11+4                        |
| CaII                   | 6  | 2                            | 3+1        | 11+1                        |
| Ge                     | 5  | 4                            | -          | 9                           |
| $\text{Ba}_2\text{Ge}$ |  |                              |            |                             |
| BaI                    | 0+4  | 6                            | 3+2        | 9+6                         |
| BaII                   | 6  | 2                            | 4          | 12                          |
| Ge                     | 3+2  | 4                            | -          | 7+2                         |

Abb. 1. Koordinationspolyeder in der Phase Ba<sub>2</sub>Ge

des CaLiSb ( $r_{\text{Ca}} : r_{\text{Li}} : r_{\text{Sb}} = 1,22 : 0,98 : 1$ ) und des Ba<sub>2</sub>Ge ( $r_{\text{Ba}} : r_{\text{Ge}} = 1,62$ ), so zeigt sich, daß die Radienabstufung der ternären Phase CaMgGe die Raumerfüllung optimal werden läßt: Das größere Ca hat die KZ 15, das kleinere Mg die KZ 12, wobei die Atomabstände innerhalb dieser Koordinationspolyeder sehr gleichmäßig sind<sup>3,4</sup>. In dem Maße, wie die Größenverhältnisse der beteiligten Atome sich ändern, d. h. ungünstiger werden, machen sich Aufspaltungen der ursprünglich gleichmäßigen Atomabstände in eine erste und eine zweite Koordinationssphäre bemerkbar (Tab. III).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> P. ECKERLIN u. E. WÖLFEL, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 321 [1955].

<sup>2</sup> P. ECKERLIN, E. LEICHT u. E. WÖLFEL, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 145 [1961].

<sup>3</sup> B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **391**, 241 [1972].

<sup>4</sup> B. EISENMANN, O. LIEBRICH, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **24b**, 1344 [1969].

## Darstellung neuer Schwefeloxiddifluoridimide

### Preparation of New Sulfur Oxide Difluoride Imides

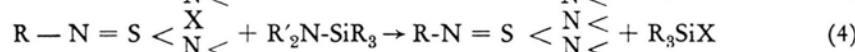
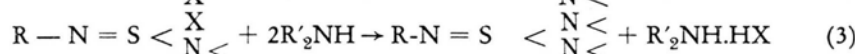
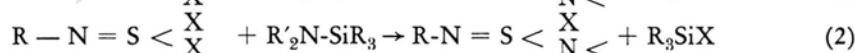
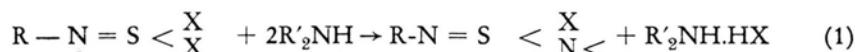
W. BUCKENDAHL, O. GLEMESER und H. SARAN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
Göttingen

(Z. Naturforsch. **28b**, 222-224 [1973]; eingegangen am 27. November 1972)

Sulfur oxide difluoride imides, mercury-bis-(sulfur oxide difluoride imide), sulfur dichloride imides

Durch die Umsetzung mit sekundären Aminen oder deren *N*-silylierten Derivaten lassen sich die Fluor- und Chloratome in Schwefeldifluorid- bzw. Schwefeldichloridimiden ersetzen. Hierbei tritt Austausch von einem oder beiden Halogenatomen ein, gemäß ( $X = \text{F, Cl}$ )<sup>1-5</sup>.

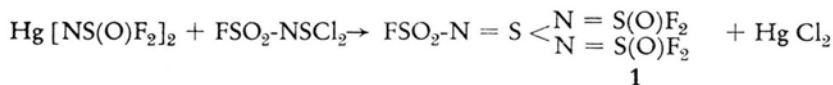


Für die Einführung schwach basischer organischer oder anorganischer stickstoffhaltiger Reste eignet sich

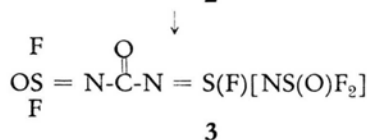
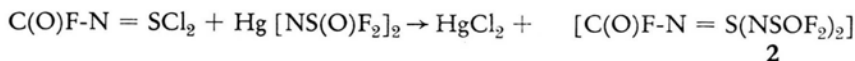
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMESER,  
Anorgan.-Chem. Institut d. Univ., D-3400 Göttingen,  
Hospitalstr. 8-9.

die Umsetzung von Hg-N-Verbindungen mit den entsprechenden Halogeniden<sup>6-8</sup>.

Wir haben gefunden, daß bei der Umsetzung von  $\text{FSO}_2\text{-NSCl}_2$  mit  $\text{Hg} [\text{NS}(\text{O})\text{F}_2]_2$  beide Chloratome der  $-\text{N} = \text{S}\text{Cl}_2$ -Gruppe durch  $-\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ -Reste ersetzt werden gemäß



Bei der entsprechenden Reaktion des  $\text{C}(\text{O})\text{F NSCl}_2$  konnte das N-fluorformyl-S,S-bis(schwefeloxidifluorimid) schwefel(IV)imid (2) gemäß



nicht erhalten werden; <sup>19</sup>F-NMR- und Massenspektrum zeigen, daß sich das zu erwartende Primärprodukt (2) zum N-(Schwefeloxiddifluorimidido-formyl)-S-(schwefeloxiddifluorimidido)-schwefel(IV)mono-fluorimid (3) umlagert.

N-fluorsulfonyl-S,S-bis(schwefeloxiddifluorimid)-schwefel(IV) (1) ist eine gelbe, hydrolyseunempfindliche Flüssigkeit. Sie läßt sich unzersetzt destillieren (Sdp. 60 °C/0,1 Torr).

Massenspektrum (*m/e*): 329 Molekülion (20%), 310 M<sup>+</sup>-F (10%), 229 M<sup>+</sup>-NS(O)F<sub>2</sub> (90%), 165 N = S(F) [NS(O)F<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (6%), 146 N = S [NS(O)F<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (6%), 100 NS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (10%), 86 SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> (20%), 83 FSO<sub>2</sub><sup>+</sup> (22%), 70 SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (17%), 67 SOF<sup>+</sup> (100%), 65 NSF<sup>+</sup> (50%), 64 SO<sub>2</sub><sup>+</sup> (11%), 51 SF<sup>+</sup> (16%), 48 SO<sup>+</sup> (85%), 46 NS<sup>+</sup> (100%).

IR-Spektrum (kapillarer Film zwischen KBr-Platten: eine Zuordnung wurde wegen möglicher Überlagerungs- und Kopplungseffekte nicht vorgenommen; cm<sup>-1</sup>): 1395 vs, 1230 sh, 1180 s, 1145 s, 1080 s, 1020 m, 860 s, 805, 735 m, 670 w, 610 w, 595 m, 545 w, 495 w, 455 m.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (CFCl<sub>3</sub> int. Standard) zeigt für die NS(O)F<sub>2</sub>-Gruppen AB-Struktur, die durch das F-Atom der FSO<sub>2</sub>-Gruppe zur Dubletts aufgespalten wird.

$\delta_{\text{F}_A} = -52,9$  ppm,  $\delta_{\text{F}_B} = -52,3$  ppm,  $\delta_{\text{F}_X} = -60,8$  ppm  
 $J_{\text{AB}} = 213$  Hz,  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 1, 2$  Hz,  $J/\nu_0\delta = 4,54$

Das Reaktionsprodukt enthält neben (2), wie aus dem Massenspektrum hervorgeht, eine weniger flüchtige Substanz, die sich als F<sub>2</sub>(O)S = N-SO<sub>2</sub> — N = S[N = S(O)F<sub>2</sub>]<sub>2</sub> formulieren läßt.

Massenspektrum (*m/e*): [410 M<sup>+</sup> (24%), 310 M<sup>+</sup>-NS(O)F<sub>2</sub> (100%)].

N-(Schwefeloxiddifluorimidido-formyl)-S-(schwefeloxiddifluorimidido)-schwefel (IV) monofluorimid (3) ist eine gelbe, hydrolyseunempfindliche Flüssigkeit, die unzersetzt destilliert. Sdp. 60 °C/1 Torr).

Massenspektrum (*m/e*): 293 Molekülion (20%), 274 M<sup>+</sup>-F (20%), 212 M<sup>+</sup>-NS(O)F (20%), 193 M<sup>+</sup>-NS(O)F<sub>2</sub> (20%), 146 N = S[NS(O)F<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (12%), 128 C(O) [NS(O)F<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100%), 112 C-NS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (14%), 101 HNS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (8%), 100 NS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (3%), 93 C(O)FN = S<sup>+</sup> (3%), 86 SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> (8%), 70 SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (20%), 67 S(O)F<sup>+</sup> (50%), 65 NSF<sup>+</sup> (13%), 51 SF<sup>+</sup> (9%), 48 SO<sup>+</sup> (10%), 47 C(O)F<sup>+</sup> (3%), 46 NS<sup>+</sup> (43%), 44 CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (12%), 42 C(O)N<sup>+</sup> (10%).

Das IR Spektrum (kapillarer Film zwischen KBr-Platten) zeigt folgende Banden (cm<sup>-1</sup>) mit versuchsweiser Zuordnung:

1700 vs ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1400 vs ( $\nu_{\text{as NSO}}$ ), 1240 vs ( $\nu_{\text{s NSO}}$ ), 1150 vs ( $\nu_{\text{S} = \text{N}}$ ), 850 s ( $\nu_{\text{as SF}_2}$ ), 785 m ( $\nu_{\text{s SF}_2}$ ), 730 w ( $\nu_{\text{SF}}$ ).

Weitere Banden bei 1055 m, 680 m, 580 m, 565 w, 500 m, 480 m, 450 m, 430 w, 390 m.

Das <sup>19</sup>F-NMR (CFCl<sub>3</sub> int. Standard) weist für die S(F) [NS(O)F<sub>2</sub>]-Gruppe eine ABX-Struktur auf  $\delta_{\text{F}_A} = -52,4$  ppm,  $\delta_{\text{F}_B} = -50,7$  ppm,  $\delta_{\text{F}_X} = -30,3$  ppm  
 $^2J_{\text{AB}} = 197,5$  Hz,  $^4J_{\text{AX}} = 5,8$  Hz,  $^4J_{\text{BX}} = 6,8$  Hz,  $J/\nu_0\delta = 1,34$ .

Für die C-NS(O)F<sub>2</sub>-Gruppe beobachtet man das erwartete Singulett bei  $\delta = -46,0$  ppm.

Im Reaktionsgemisch ist noch eine schwerer flüchtige Verbindung zu etwa 1% enthalten, wie aus dem Massenspektrum hervorgeht. Wir formulieren sie als [F<sub>2</sub>(O)SN] — C(O)-N = S [NS(O)F<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Massenspektrum (*m/e*):

374 M<sup>+</sup> (30%), 293 M<sup>+</sup> — NS(O)F (0,5%), 274 M<sup>+</sup> — NS(O)F<sub>2</sub> (100%), 232 S[NS(O)F<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> (3%), 193 C(O)FN = S[NS(O)F<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (8%), 146 N = S-NS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (26%), 128 C(O)NS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (100%), 101 HNS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (42%), 100 NS(O)F<sub>2</sub><sup>+</sup> (9%), 86 SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> (25%), 70 SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (83%), 67 SOF<sup>+</sup> (100%), 65 NSF<sup>+</sup> (26%), 51 SF<sup>+</sup> (20%), 48 SO<sup>+</sup> (90%), 47 C(O)F<sup>+</sup> (8%), 46 NS<sup>+</sup> (100%), 42 C(O)N<sup>+</sup> (90%).

Die Versuche wurden in sorgfältig getrockneten Geräten unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt.

*Reaktion von  $\text{FSO}_2\text{NSCl}_2$  mit  $\text{Hg}[\text{NS}(\text{O})\text{F}_2]_2$*

Zu einer Suspension von 10 g  $\text{Hg}[\text{NS}(\text{O})\text{F}_2]_2$  in 10 ml trockenem Methylenchlorid läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur 5 g  $\text{FSO}_2\text{NSCl}_2$ <sup>9</sup> in 10 ml trockenem Methylenchlorid zutropfen. Anschließend rührt man 12 Stdn. Nachdem das entstandene Quecksilber(II)chlorid unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert worden ist, wird die verbliebene Lösung fraktioniert destilliert. Sdp. 60 °C/0,1 Torr.

Ausbeute 4 g = 50% d. Th.

$\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$  (329,3) Ber. F 28,85 N 12,76 S 38,90,

Gef. F 28,8 N 12,8 S 38,9.

*Reaktion von  $\text{C}(\text{O})\text{FNSCl}_2$  mit  $\text{Hg}[\text{NS}(\text{O})\text{F}_2]_2$*

Zu einer Suspension von 9 g  $\text{Hg}[\text{NS}(\text{O})\text{F}_2]_2$  trockenem Methylenchlorid werden unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 3,6 g  $\text{C}(\text{O})\text{FNSCl}_2$ <sup>10</sup> zutropft. Man rührt noch 3 Stdn. filtriert das Quecksilber(II)chlorid unter Feuchtigkeitsausschluß ab und destilliert. Sdp. 60 °C/1 Torr.

Ausbeute: 4,5 g = 71% d. Th.

$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$  (293,2)

Ber. C 4,10 F 32,40 N 14,33 S 32,80,  
Gef. C 4,2 F 32,4 N 14,4 S 32,7.

<sup>1</sup> S. P. v. HALASZ u. O. GLEMSER, Chem. Ber. **104**, 1247 [1971].

<sup>2</sup> S. P. v. HALASZ u. O. GLEMSER, Chem. Ber. **104**, 1256 [1971].

<sup>3</sup> R. MEWS u. O. GLEMSER, Inorg. Chem. **11**, 2521 [1972].

<sup>4</sup> O. GLEMSER u. R. MEWS, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. Vol **14**, 333 Academic Press, New York, London 1972.

<sup>5</sup> W. C. SMITH, C. W. TULLOCK, R. D. SMITH u. V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **82**, 551 [1960].

<sup>6</sup> O. GLEMSER, R. MEWS u. S. P. v. HALASZ, Inorg. nucl. chem. lett. **5**, 321 [1969]; S. P. v. HALASZ, Dissertation Göttingen 1969.

<sup>7</sup> O. GLEMSER, H. SARAN u. R. MEWS, Chem. Ber. **104**, 696 [1971]. K. SEPPELT u. W. SUNDERMEYER, Angew. Chem. **82**, 931 [1970].

<sup>8</sup> W. SUNDERMEYER, A. ROLAND u. K. SEPPELT, Angew. Chem. **83**, 443 [1971].

<sup>9</sup> H. W. ROESKY, Angew. Chem. **79**, 724 [1967].

<sup>10</sup> H. W. ROESKY u. R. MEWS, Angew. Chem. **80**, 235 [1968].

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 51<sup>1</sup>

**1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclo-3.6-dicarba-1.2.4.5-tetraphosphan**

1,2,4,5-Tetraphenyl-cyclo-3,6-dicarba-1,2,4,5-tetraphosphane

MARIANNE BAUDLER, JÜRGEN VESPER und HARALD SANDMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **28b**, 224-225 [1973]; eingegangen am 17. Januar 1973)

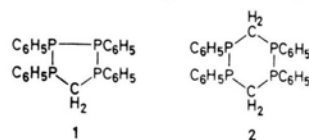
Phosphorus-carbon-heterocycles, cyclo-carba-phosphanes, 1,2,3,4-tetraphenyl-cyclo-5-carba-1,2,3,4-tetraphosphane, 1,2,4,5-tetraphenyl-cyclo-3,6-dicarba-1,2,4,5-tetraphosphane, methylene-bis (potassium-diphenyl-diphosphide)

Vor kurzem konnten wir über ein neues Fünfring-Heterocyclophosphan mit einem Kohlenstoffatom im Ringrüst, das 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclo-5-carba-1.2.3.4-tetraphosphan ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ )<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (1), berichten<sup>2</sup>. In dieser Verbindung ist eine abgestufte Reaktivität innerhalb des Ringes zu erwarten, so daß Untersuchungen zur partiellen Spaltung mit Metallierungsmitteln von besonderem Interesse erschienen. Während

Sonderdruckanforderung an Frau Prof. Dr. M. BAUDLER, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Köln, D-5000 Köln 1, Zulpicher Str. 47.

über die dabei im einzelnen gebildeten Salze demnächst zusammenhängend berichtet werden soll, wird im folgenden eine in Verbindung mit diesen Untersuchungen aufgefundene Ringerweiterungsreaktion mitgeteilt, die — ausgehend von 1 — zu dem bisher unbekanntem 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclo-3.6-dicarba-1.2.4.5-tetraphosphan ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ )<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2) führt.

Bei der Reaktion von 1 mit Kalium in Tetrahydrofuran (2 Mol K auf 1 Mol 1) erfolgt bereits bei Raumtemperatur eine vollständige Auflösung des Metalls.



Gleichzeitig ändert die zunächst farblose Lösung ihre Farbe über gelb und orange nach rot, wird jedoch nicht ganz so tiefrot wie bei der entsprechenden Metallierung von Pentaphenyl-cyclopentaphosphan ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ )<sub>5</sub>. Gibt man anschließend im „Eintopfverfahren“ die dem Kaliumsalz äquimolare Menge Methylenchlorid bei 0 °C zu, so findet unter weitgehender Entfärbung eine Cyclisierung zum Sechsring statt. Die Verbindung 2 kann nach Entfernen des Kaliumchlorids durch fraktionierte Kristallisation des Einengrückstandes aus Acetonitril als die am schwersten lösliche Fraktion isoliert werden. In der Mutterlauge finden sich noch 1 (19%) sowie leichter lösliche Substanzen, deren nähere Charakterisierung weiterer Untersuchungen bedarf. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril

fällt 2 mit 18-proz. Ausbeute in farblosen, glänzenden Plättchen (Schmp. 195—198 °C) an, die in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Tetrahydrofuran gut löslich, in Diäthyläther jedoch unlöslich sind.

Das IR-Spektrum zeigt im Habitus erwartungsgemäß merkliche Ähnlichkeit mit demjenigen von 1, doch sind die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen etwas nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben und gleichzeitig intensitätsstärker. Außerdem weist der Bereich 1300—1040  $\text{cm}^{-1}$  deutlich weniger Banden auf, während eine zusätzliche starke Absorption bei 777  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden ist. Weitere auffallende Unterschiede in Lage und Intensität einzelner Banden sind im Ringschwingungsbereich 500—320  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Insgesamt deutet das relativ bandenarme Spektrum von 2 auf das Vorliegen einer verhältnismäßig symmetrischen Molekelstruktur hin.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (gesättigte Lösung in  $\text{CS}_2$ , 24 °C) treten zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 5 : 1 auf, die den aromatischen bzw. aliphatischen Protonen zuzuordnen sind. Die Signale der Methylengruppen (AB-Teil eines  $\text{ABX}_2\text{Y}_2$ -Systems) stellen ein Multiplett dar, das sich bei Entkopplung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne zu einem bei  $\delta = -2,73$  ppm (gegenüber TMS) zentrierten AB-System vereinfacht;  $J_{\text{H}_A \text{H}_B} =$

12,8 Hz,  $\nu_0\delta = 47,3$  Hz. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (24,3 MHz) besteht aus einem durch P-C-H-Kopplung verbreiterten Singulett bei  $\delta = +26,3$  ppm (gegen 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ext.). Diese Befunde sind nur mit der durch Formel 2 wiedergegebenen symmetrischen Molekelstruktur vereinbar, wobei der Ring sehr wahrscheinlich in der Sesselkonfiguration vorliegt. Aus der Nicht-Äquivalenz der Methylenprotonen ergibt sich, daß das Cyclo-carba-phosphan — im Unterschied zum Cyclohexan — bei Raumtemperatur keinen Konformationsänderungen unterliegt.

Das Massenspektrum von 2 (20 eV, 140—150 °C) weist neben dem Signal des Molekülions ( $m/e$  460) noch etwas intensivere Peaks für folgende Fragmentierungs- bzw. Umwandlungsprodukte auf:

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4\text{CH}_2^+$  (446),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3(\text{CH}_2)_2\text{H}^+$  (353),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3\text{CH}_3^+$  (339),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}_3(\text{CH}_2)_2\text{H}^+$  (276),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2\text{CH}_3^+$  (231),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}^+$  (186).

Die Bildung von 2 läßt darauf schließen, daß bei der Metallierung von 1 das symmetrische Methylenebis(kalium-diphenyl-diphosphid),  $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{K}$ , neben anderen Reaktionsprodukten entsteht.

2 ist das erste bekannte Hetero-cyclophosphan  $(\text{PR})_{n-x}\text{Y}_x$  ( $x \leq n/2$ ), in dem ein Sechsring vorliegt und Y ein Nichtmetall ist, während entsprechende Fünfring-Verbindungen in letzter Zeit bereits in mehreren Vertretern dargestellt worden sind<sup>2-8</sup>.

### Experimentelles

6,36 g (0,014 Mol) 1 in 100 ml Tetrahydrofuran werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit 1,1 g (0,028 Grammatom) Kalium bei Raumtemperatur so lange (ca. 6 Stdn.) kräftig gerührt, bis alles Me-

tall unter Bildung einer roten Lösung umgesetzt ist. Dann tropft man bei 0 °C innerhalb von 1 Stde. eine Lösung von 1,21 g (0,014 Mol) Methylchlorid in 20 ml Tetrahydrofuran zu und rührt 10 Stdn. bei Raumtemperatur nach. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit 50 ml Schwefelkohlenstoff aufgenommen, vom Unlöslichen (hauptsächlich KCl) abfiltriert und erneut im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Den hellbraunen, festen Eingrückstand löst man anschließend in 400 ml siedendem Acetonitril. Beim Abkühlen kristallisieren schon in der Wärme 1,0 g 2 aus, die rasch abgesaugt werden, bevor die Abscheidung von 1 beginnt. Zur Erhöhung der Ausbeute an 2 wird das Filtrat der ersten Fraktion auf 200 ml eingengt und der gebildete Niederschlag durch Erhitzen wieder vollständig in Lösung gebracht. Beim Abkühlen fallen weitere 0,2 g 2 aus, die zusammen mit der Hauptmenge nochmals aus 200 ml Acetonitril umkristallisiert werden. Ausbeute 1,15 g (18%) 2. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge von 2 auf 100 ml können etwa 1,2 g (19%) 1 zurückgewonnen werden.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_4$  (460,4)

Ber. C 67,83 H 5,26 P 26,91,

Gef. C 67,28 H 5,17 P 25,96.

Mol-Gew. 457,5 (osmometr. in Tetrahydrofuran bei 25 °C).

IR-Spektrum (CsJ-Preßling): 3135 sschw, 3065 st Sch, 3046 st, 3012 m, 2995 m, 2918 m, 2862 m, 1958 schw b, 1880 schw, 1808 schw, 1650 sschw b, 1578 m, 1573 m Sch, 1567 schw Sch, 1555 sschw Sch, 1477 st, 1470 m Sch, 1462 m Sch, 1454 schw Sch, 1428 sst, 1379 schw Sch, 1367 m, 1318 m, 1304 m, 1262 schw, 1181 schw, 1153 sschw, 1098 m Sch, 1083 st, 1067 m, 1023 st, 998 m, 982 sschw, 986 schw, 913 schw, 902 schw, 846 schw, 780 st Sch, 777 sst, 741 sst, 717 m, 690 sst, 668 m Sch, 617 m, 508 sschw, 497 m, 486 st, 481 st Sch, 451 st, 433 schw Sch, 410 m, 394 schw, 359 sschw, 349 sschw, 322 m, 300 sschw Sch, 292 schw, 276 sschw, 243 m.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> 50. Mitt.: M. BAUDLER, B. VOLLAND u. H.-W. VALPERTZ, Chem. Ber. **106**, 1049 [1973].

<sup>2</sup> M. BAUDLER, J. VESPER, P. JUNKES u. H. SANDMANN, Angew. Chem. **83**, 1019 [1971]; Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 940 [1971].

<sup>3</sup> M. BAUDLER, J. VESPER u. H. SANDMANN, Z. Naturforsch. **27b**, 1007 [1972].

<sup>4</sup> W. MAHLER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2306 [1964].

<sup>5</sup> F. G. MANN u. M. J. PRAGNELL, J. chem. Soc. (C) [London] **1966**, 916.

<sup>6</sup> L. MAIER, Helv. chim. Acta **46**, 1812 [1963]; **49**, 1119 [1966]; M. BAUDLER, T. VAKRATSAS, D. KOCH, F. TOLLS u. H. SANDMANN, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>7</sup> A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4298 [1966].

<sup>8</sup> M. BAUDLER, T. VAKRATSAS, H. SANDMANN u. E. CLEF, Veröffentlichung in Vorbereitung.