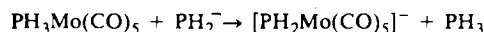
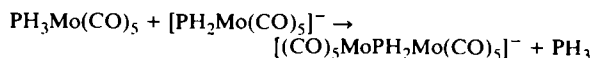


tionsgeschehen jedoch kompliziert und sind die Produkte schwierig zu charakterisieren. Wir haben nun gefunden, daß Phosphan-Komplexe durch Einwirkung von Kaliumphosphid in Dimethyläther deprotoniert werden können: Pentacarbonylphosphanmolybdän(0) z. B. setzt sich mit  $\text{KPH}_2$  (Molverhältnis 1 : 1) bei 0°C innerhalb 1 Std. quantitativ um: während dabei Phosphan frei wird, läßt sich schließlich aus der Lösung ein gelbes Salz der Zusammensetzung  $\text{K}[\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]$  isolieren.



Kalium-pentacarbonylphosphidomolybdat(0) wurde durch Elementaranalyse sowie aufgrund seiner IR- und NMR-Spektren [ $J(\text{HP}) = 160.5 \text{ Hz}$ ;  $\tau_{\text{PH}} = 10.36$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ] identifiziert. Ein Überschuß an  $\text{PH}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$  hat eine weitere Reaktion nach



zur Folge, und es bildet sich der zweikernige Anionenkomplex  $\mu$ -Phosphido-bis(pentacarbonylmolybdat(0))<sup>[1]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieses Reaktionsprodukts [ $J(\text{HP}) = 249.3 \text{ Hz}$ ;  $\tau_{\text{PH}} = 8.69$  in  $[\text{D}_6]$ -Aceton) ordnen wir Signale geringerer Intensität einer verwandten Verbindung wie  $[\text{PH}_3\text{Mo}(\text{CO})_4\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$  zu, worauf aus der Freisetzung von wenig CO zu schließen ist.

Das Salz  $\text{K}[\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]$  reagiert langsam mit Methylchlorid, und man erhält in 50% Ausbeute  $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$  (spektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben bestimmt). Reaktionen mit Trimethylchlorsilan und mit Acetylchlorid führen zu Produktgemischen  $\text{R}_n\text{PH}_{3-n}\text{Mo}(\text{CO})_5$  ( $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - bzw.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ -).

Der Monomethylphosphan-Komplex  $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ <sup>[2]</sup> läßt sich in analoger Weise mit  $\text{PH}_2^-$  deprotonieren; 83% des nach  $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5 + \text{PH}_2^- \rightarrow [\text{CH}_3\text{PHMo}(\text{CO})_5]^- + \text{PH}_3$

zu erwartenden  $\text{PH}_3$  wurde neben wenig  $\text{CH}_3\text{PH}_2$  (17%) gefunden. Ein Überschuß des zu protonierenden Reaktanden ergibt auch in diesem Fall ein verbrücktes Anion, nämlich  $[(\text{CO})_5\text{MoPH}(\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$ .

Ähnliche Resultate haben wir auch mit  $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  und  $\text{KPH}_2$  erhalten.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 334]

[\*] Dr. G. Becker

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth

Department of Chemistry, University of Edinburgh  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[1] U. Klabunde, E. L. Muettterties u. R. Schunn, persönliche Mitteilung.

[2] E. A. V. Ebsworth u. G. C. Holywell, noch unveröffentlicht.

## Reaktionen des Dischwefeldifluorids mit Fluorsulfonsäure, Oleum, Bortrifluorid und Arsenpentafluorid

Von Fritz Seel, Volker Hartmann, Imre Molnar, Rudolf Budenz und Willy Gombler<sup>[1]</sup>

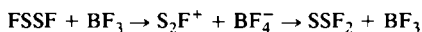
Beide Isomere des Dischwefeldifluorids,  $\text{SSF}_2$  und  $\text{FSSF}$ , lösen sich in tiefgekühlter Fluorsulfonsäure sowie in anhydridhaltiger Schwefelsäure (verwendet wurde 30-proz. Oleum) mit tiefgelber Farbe, die sich auch bei längerem Aufbewahren der Lösungen bei  $-80^\circ\text{C}$  nicht ändert. Beim Erwärmen werden die Lösungen schon vor Erreichen der Raumtemperatur zunächst grün, hierauf tiefblau und schließlich nach 1 Std. bei Raumtemperatur braunrot. Durch UV- und ESR-spektrometrische Untersuchungen ließ sich zeigen, daß die blauen und braunen Lösungen alle aus Schwefel-Kationen bestehenden Teilchen enthalten, die in Lösungen von elementarem Schwefel in Oleum gefunden worden sind<sup>[1-7]</sup>. In 100-proz. Schwefelsäure und mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  können derartige Lösungen nicht herge-

stellt werden. Außerdem wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von  $\text{S}_2\text{F}_2$  mit  $\text{HSO}_3\text{F}$  Disulfurylfluorid und Thionylfluorid gebildet werden, welche auch bei der Umsetzung von  $\text{SF}_4$  mit  $\text{HSO}_3\text{F}$  entstehen.

Tabelle. Angaben über komplexe Kationen des Schwefels.

$\bar{\nu}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	g-Faktor in Oleum	Zuordnung, Farbe
10 600 } [7] ... 13 900 }	2.0260 [1, 2, 5, 7]	$\text{S}_8^+$ braunrot [7]
17 000 [3, 4, 6, 7] 25 000 [4, 7] 30 000 [3, 4, 6, 7]	2.0131 [1, 2, 5, 7]	$\text{S}_4^+$ tiefblau [7] $\text{S}_8^{2+}$ gelb [7] $\text{S}_4^{2+}$ farblos [6, 7]

IR-spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß  $\text{SSF}_2$  und  $\text{BF}_3$  als Gase nebeneinander beständig sind, nicht aber  $\text{FSSF}$  und  $\text{BF}_3$ . Auf einer mittels flüssigen Stickstoffs gekühlten  $\text{AgCl}$ -Scheibe konnte eine nur bei tiefer Temperatur stabile Verbindung (1) aus  $\text{S}_2\text{F}_2$  und  $\text{BF}_3$  kondensiert werden, welche die IR-Banden des Tetrafluorborat-Ions bei 1040 bis 1080  $\text{cm}^{-1}$  und eine charakteristische Bande bei 830  $\text{cm}^{-1}$  aufweist.  $\text{AsF}_5$  reagiert mit  $\text{S}_2\text{F}_2$  bereits unterhalb  $-100^\circ\text{C}$  im Molverhältnis 1 : 1 zu einer Verbindung (2), die ebenfalls eine neue IR-Bande bei 850  $\text{cm}^{-1}$  und die charakteristischen Banden von  $\text{AsF}_6^-$  zeigt. Offensichtlich besitzen (1) und (2) die salzartigen Strukturen  $\text{S}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$  und  $\text{S}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ . Im Einklang mit dieser Auffassung ist, daß  $\text{BF}_3$  die Umwandlung von  $\text{FSSF}$  in  $\text{SSF}_2$  katalysiert:



Bemerkenswert erscheint, daß die Bande  $\nu_3(\text{F}_{1u})$  des  $\text{AsF}_6^-$ -Ions in zwei Teilbanden bei 691 und 662  $\text{cm}^{-1}$  aufgespalten ist: Dies deutet auf eine Erniedrigung der Symmetrie des Ions durch Bildung von Fluoro-Brücken. Hierauf weist auch die Breite der Bande bei 850  $\text{cm}^{-1}$ , die offenbar der S-F-Valenzschwingung des  $\text{S}_2\text{F}^+$ -Ions zuzuordnen ist. Wahrscheinlich überdeckt diese breite und intensive Bande die Absorption, die der S-S-Schwingung zuzuteilen ist. (Die Maxima der SF- und SS-Valenzbanden von  $\text{SSF}_2$  sind nur 8  $\text{cm}^{-1}$  voneinander entfernt.)

(2) wird beim Erwärmen zunächst mißfarben ockergelb, beim Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  oder in Gegenwart von  $\text{AsF}_5$  schon bei Raumtemperatur tiefblau und bei zunächst stärkerem Erhitzen schließlich tiefrot. Im Hinblick auf das Aussehen und die intensive Lichtabsorption ähneln das blaue ( $\bar{\nu}_{\text{max}} = 17000 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Gillespie und Passmore<sup>[8]</sup> durch Umsetzung von Schwefel mit  $\text{AsF}_5$  dargestellt haben. Es handelt sich jedoch um Stoffgemische, in denen sich IR- und NMR-spektrometrisch das rote Produkt den Verbindungen  $\text{S}_8[\text{AsF}_6]_2$  und  $\text{S}_{16}[\text{AsF}_6]_2$ ,  $\text{SF}_4 \cdot \text{AsF}_5 = \text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$  (3) ( $\bar{\nu}_{\text{SF}} = \bar{\nu}_3(\text{E}) = 926 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{FS}} = -30 \text{ ppm}$  von  $\text{CFCl}_3$  in  $\text{SO}_2$ -Lösung) und ESR-spektrometrisch das blaue und das braunrote Radikalion des Schwefels nachweisen lassen. Die Zersetzung von (2) unterscheidet sich also von der Disproportionierung des Dischwefeldifluorids in Schwefel und  $\text{SF}_4$  dadurch, daß anstelle des molekularen Schwefels komplexe Schwefel-Kationen entstehen, weil das primär entstehende sehr stabile  $\text{AsF}_6^-$ -Ion als Ladungsträger erhalten bleibt. Aus dem Befund, daß bei der Zersetzung von (2) kein freies  $\text{AsF}_5$  erzeugt wird, ist zu schließen, daß als Zersetzungsprodukt neben (3) vorwiegend  $\text{S}_4[\text{AsF}_6]_2$  (4) gebildet wird:

[\*] Prof. Dr. F. Seel, Dipl.-Chem. V. Hartmann, I. Molnar, R. Budenz und W. Gombler

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken

[1] D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6411 (1956).

[2] D. J. E. Ingram u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1957, 2437.

[3] M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1957, 2440.

[4] H. Lux u. E. Böhm, Chem. Ber. 98, 3210 (1965).

[5] D. A. C. McNeil, M. Murray u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1967, 1019.

[6] P. J. Stephens, Chem. Commun. 1969, 1496.

[7] W. F. Gigg, Chem. Commun. 1970, 852.

[8] R. J. Gillespie u. J. Passmore, Chem. Commun. 1969, 1333.