bei der Herstellung von $P_4N_4F_6(NSCl_2)_2$ durch Erhitzen von $P_4N_4F_6(NH_2)_2$ und Sulfinylchlorid unter HCl- und $SO_2$-Abspaltung.

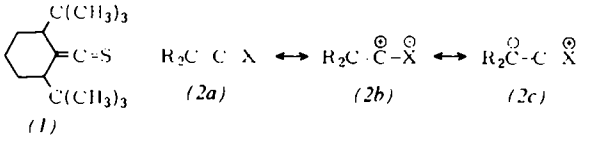
Eingegangen am 21. August 1975 [Z 323]

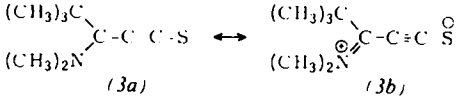
[1] *I. Haiduc*: The Chemistry of Inorganic Ring Systems. Wiley, New York 1970; *S. Pantel* u. *M. Becke-Goehring*. Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Springer, Berlin 1969.
[2] *H. W. Roesky* u. *E. Janssen*, noch unveröffentlicht.

## Röntgen-Strukturanalyse eines Dialkylthioketens

Von *Ernst Schaumann, Surya Harto* und *Gunadi Adiwidjaja*[*]

Im Gegensatz zu den vielseitig untersuchten Ketenen sind Thioketene im allgemeinen sehr unbeständig, lassen sich aber auch in einigen Fällen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten isolieren[1, 2]. Am Beispiel des kristallinen Thioketens *(1)* (Fp = 37 °C)[2a] sollte jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse zu einem besseren Verständnis dieser Stoffklasse führen.




*(1)* kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$; a = 10.834, b = 12.251, c = 12.122 Å; β = 108.35°). Basierend auf 1324 signifikanten Reflexen wurde die Struktur nach Direktmethoden gelöst und, wie früher beschrieben[3], bis zum R-Wert 0.045 verfeinert.

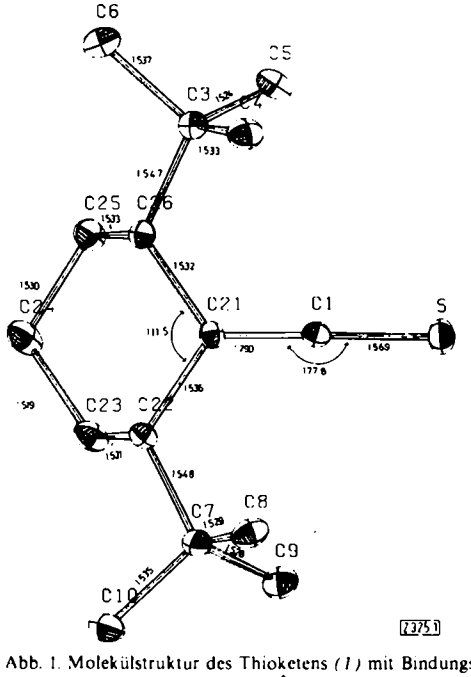



Abb. 1. Molekülstruktur des Thioketens *(1)* mit Bindungslängen [Å] (Standardabweichung maximal 0.006 Å) und wichtigen Bindungswinkeln [°] (±0.3°).

[*] Dr. E. Schaumann und Dipl.-Chem. S. Harto
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6
Dr. G. Adiwidjaja
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität
2 Hamburg 13, Grindelallee 48

Die berechnete Molekülstruktur (Abb. 1) bestätigt die Formulierung *(1)* eines monomeren Thioketens. Das praktisch lineare Heterokumulen-System schließt sich an einen Cyclohexan-Ring in Sessel-Konformation an. Die *tert*-Butylgruppen sind äquatorial in der *gauche*-Konformation angeordnet und schirmen das Thioketen-System ab, was die besondere Stabilität sowie geringe Bereitschaft zu Cycloadditionsreaktionen[2b] von *(1)* verständlich macht.

Die exocyclische Doppelbindung $C^1$—$C^{21}$ ist merklich kürzer als in Ketenen (Dimethylketen: $r_{C=C} = 1.314$ Å)[4]; eine die Doppelbindung schwächende Grenzform *(2c)*, deren Bedeutung für Ketene (X = O) durch MO-Rechnungen[5a] und $^{13}$C-NMR-Daten[5b] belegt ist, dürfte daher bei Thioketenen (X = S) zumindest keine größere Rolle als bei den Ketenen spielen. Der CS-Bindungsabstand in *(1)* ist entsprechend der formalen sp-Hybridisierung von $C^1$ kürzer als im Thioformaldehyd ($r_{C=S} = 1.611$ Å)[6], aber auch deutlich kürzer als im Alkylidenthioketen *(3)* ($r_{C=S} = 1.621$ Å)[7], was für das besondere Gewicht der Acetylenthiolat-Grenzform *(3b)* spricht. Hingegen ist der CS-Bindungsabstand in *(1)* länger als beim Kohlenstoffdisulfid ($r_{C=S} = 1.554$ Å)[8], wo eine die Elektronendichte der CS-Bindung herabsetzende, zu *(2b)* analoge Grenzform zwei Schwefelatome betrifft und somit für die einzelne Bindung weniger wirksam wird. Dabei ist anzumerken, daß die durch *(2b)* angegebene Richtung der Polarisierung der CS-Doppelbindung für *(1)* aus dem Reaktionsverhalten nicht zweifelsfrei folgt[2]. Auch das S(2p)-ESCA-Spektrum von *(1)*[9], das mit 162.7 eV auf einen relativ unpolaren Schwefel deutet, läßt keine Entscheidung zu.

Eingegangen am 29. August 1975 [Z 325]

[1] *E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett* u. *K. C. Brannock*, J. Org. Chem. *33*, 2738 (1968).
[2] a) *E. Schaumann* u. *W. Walter*, Chem. Ber. *107*, 3562 (1974); b) *E. Schaumann*, ibid., im Druck.
[3] *E. Schaumann, A. Röhr, S. Siereking* u. *W. Walter*, Angew. Chem. *87*, 486 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. *14*, 493 (1975).
[4] Eine intermolekulare Beeinflussung der Moleküle von *(1)* im Kristall ist nicht erkennbar, so daß ein Vergleich der Strukturparameter mit in der Gasphase gemessenen Werten möglich erscheint. *K. P. R. Nair, H. D. Rudolph* u. *H. Dreizler*, J. Mol. Spectrosc. *48*, 571 (1973).
[5] a) *J. H. Letcher, M. L. Unland* u. *J. R. van Wazer*, J. Chem. Phys. *50*, 2185 (1969); b) *J. Firl* u. *W. Runge*, Angew. Chem. *85*, 671 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. *12*, 668 (1973).
[6] *D. R. Johnson, F. X. Powell* u. *W. H. Kirchhoff*, J. Mol. Spectrosc. *39*, 136 (1971).
[7] *M. Parmantier, J. Gallay, M. van Meerssche* u. *H. G. Viehe*, Angew. Chem. *87*, 33 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. *14*, 53 (1975).
[8] *A. H. Guenther*, J. Chem. Phys. *31*, 1095 (1959).
[9] Herrn Dr. *W. Brügel* (BASF AG, Ludwigshafen) danken wir für die ESCA-Messung.

## 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluoräthanol, ein neues Zwischenprodukt bei der Oxidation von Trifluoracetyldiphenylphosphan mit molekularem Sauerstoff[**]

Von *Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert* und *Hans Lesiecki*[*]

Die Kombination von (Perfluor)Acylgruppen mit Organophosphorgruppen führt im allgemeinen zu labilen und daher sehr reaktionsfähigen Verbindungen des Typs $(RCO)_nPR_{3-n}$[1]. Läßt man auf Perfluoracyldiarylphosphane (n – 1) molekularen Sauerstoff einwirken, so bilden sich schon bei Raumtemperatur in kompliziertem Reaktionsablauf unter Beteiligung geringer Mengen $H_2O$ die (1-Diarylphosphoryl-1-H-perfluor-

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dr. H.-D. Ebert und Dipl.-Chem. H. Lesiecki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

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