

restlichen (S2, S5 bzw. S8, S11) ungefähr 100 pm ober- oder unterhalb davon. Das Hg-Atom befindet sich praktisch in der „Ebene“ {S1, S3, S4, S6}, jedoch deutlich außerhalb (105 pm) der „Ebene“ {S7, S9, S10, S12}.

Die Verbindung 1 läßt sich wegen der geringen Polarität aller Bindungen IR-spektroskopisch nicht gut charakterisieren (mittelstarke Bande bei 495 und schwache bei 458  $\text{cm}^{-1}$ ). Zum Nachweis sind aber die charakteristischen intensivsten Hauptbanden bei 460 und 196  $\text{cm}^{-1}$  im Festkörper-Raman-Spektrum ( $\lambda_e = 647.1 \text{ nm}$ ) geeignet (Zuordnung: totalsymmetrische Ring-Atmungs- und Deformations-Schwingung, die beide praktisch im  $S_8^{2-}$ -Liganden lokalisiert sind). Das Festkörper-Elektronenspektrum (Reflexion; Cellulose-Verreibung) zeigt eine Bande bei 350 nm mit zwei wenig ausgeprägten Schultern bei 285 und 402 nm.

Aufgrund unserer Befunde erscheint es möglich, daß neben Sulfido-<sup>[4,5]</sup> auch Polysulfidometallate bei der Bildung von Metallsulfid- und speziell Zinnober-Lagerstätten beteiligt waren. Der Transport von „Metallen zusammen mit Schwefel“<sup>[4]</sup> in Form löslicher Spezies könnte so besser erklärt werden.

Eingegangen am 23. September 1983 [Z 569]

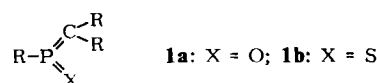
- [1] Die erhöhte Löslichkeit von HgS in wäßrigen Lösungen von Alkalimetall-sulfiden ist nach einer Raman-spektroskopischen Untersuchung wahrscheinlich auf die Bildung des linearen anionischen Komplexes  $[\text{SHgS}]^{2-}$  zurückzuführen: R. P. J. Corney, J. R. Hall, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 2179.
- [2] Vgl. C. A. McAuliffe: *The Chemistry of Mercury*, MacMillan Press, London 1977.
- [3] H. Schröcke, K. L. Weiner: *Mineralogie*, de Gruyter, Berlin 1981; H. J. Rösler: *Lehrbuch der Mineralogie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig 1981.
- [4] K. B. Krauskopf: *Introduction to Geochemistry*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1979; *Naturwissenschaften* 48 (1961) 441.
- [5] G. Schwarzenbach, M. Widmer, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2613.
- [6] Arbeitsvorschrift: In 50 mL frisch bereiteter methanolischer Ammonium-polysulfid-Lösung [7] werden unter Rühren 4 g  $\text{Et}_4\text{NI}$  gelöst. Nach Zugabe von 0.75 g  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  wird kurz auf 50°C erwärmt (wobei das zunächst ausgefallene Quecksilbersulfid sich wieder nahezu vollständig auflöst), filtriert, und das braune Filtrat im geschlossenen Gefäß bei 20–25°C aufbewahrt (2–3 d). Es scheiden sich orangefarbene Kristalle von 1 ab, die mehrmals mit Toluol gewaschen werden; Ausbeute 1.2 g.
- [7] Vgl. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Böge, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1006.
- [8] Eine Zusammenstellung von Komplexen mit Polysulfidoliganden findet man bei M. Schmidt, G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 451.

## Das erste stabile Methylenoxophosphan\*\*

Von Rolf Appel\*, Falk Knoch und Holger Kunze

In den letzten Jahren wurde über zahlreiche Versuche zur Synthese von Methylenoxo- und -thioxophosphanen 1 berichtet<sup>[1,2]</sup>. Mit Ausnahme eines am P-Atom disilylamino-substituierten Methylen-thioxophosphorans<sup>[3]</sup> waren sie bisher nur als hochreaktive, kurzlebige Zwischenstufen bekannt und durch Abfangreaktionen nachweisbar.

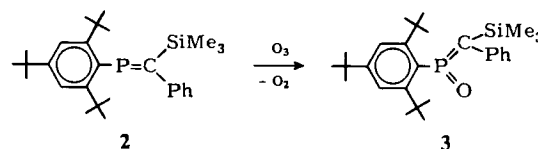
Wie wir jetzt fanden, läßt sich das Phosphaethen 2 mit der sehr voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe am Phosphor<sup>[4]</sup> mit Ozon in Toluol bereits bei –78°C gezielt



[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. F. Knoch, Dipl.-Chem. H. Kunze  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] 26. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen. – 25. Mitteilung: R. Appel, S. Korte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

zum Methylenoxophosphan 3 oxidieren. Die Umsetzung wurde spektroskopisch verfolgt, da überschüssiges Ozon zu Folgereaktionen führt.



Aus Acetonitril wird 3 als farblose Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum, die Struktur (Abb. 1) durch eine Röntgenbeugungsanalyse<sup>[5]</sup> gesichert. Die NMR-Daten<sup>[6]</sup> sind mit der Struktur 3 in Einklang.

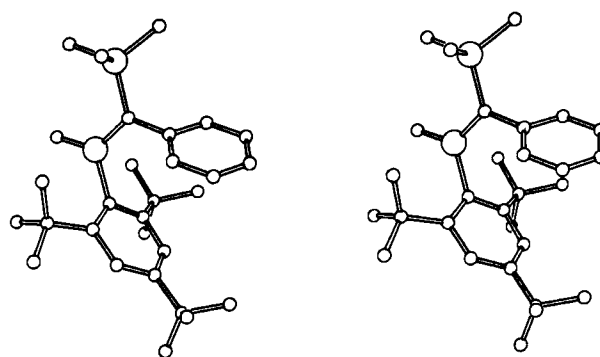


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [5]; Stereobild (ohne H-Atome).

Mit Alkoholen, den sonst gebräuchlichen Abfangreagentien für diese Spezies, reagiert 3 nur sehr langsam zu Phosphinsäureestern. Einwirkung von Schwefel auf in Triethylamin gelöstes 2 ergibt das entsprechende Methylen-thioxophosphan vom Typ 1b.

### Arbeitsvorschrift

Durch eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Lösung von 3.51 g (8 mmol) 2 in 50 mL Toluol wird ein mit einem handelsüblichen Ozongenerator erzeugter  $\text{O}_2/\text{O}_3$ -Strom bis zum quantitativen Umsatz geleitet ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle). Nach Aufwärmen des Gemisches entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand mit wenig Acetonitril auf und vervollständigt die spontane Kristallisation im Kühlschrank bei –2°C, Ausbeute: 2.11 g (58%),  $\text{Fp} = 93^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 28. September 1983 [Z 576]

- [1] M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 71.
- [2] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4026.
- [3] E. Niecke, D. A. Wildbrecht, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72.
- [4] R. Appel, U. Kündgen, unveröffentlicht.
- [5] Molekülstruktur von 3: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 921.1(4)$ ,  $b = 1046.0(4)$ ,  $c = 1536.4(11)$  pm,  $\alpha = 76.24(4)$ ,  $\beta = 83.09(5)$ ,  $\gamma = 86.38(3)^\circ$ ,  $V = 1426.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.06 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde nach direkten Methoden (SHELXTL) aus 3731 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis  $R = 6.8\%$  ( $R_w = 5.5\%$ ) verfeinert. Geometrie: Winkelsumme am P = 359.7° (fast planar), Winkel zwischen Arylebene und POC-Ebene 80°; Winkel  $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{PO}$  121.0,  $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{PC}$  113.1,  $\text{OPC}$  125.6°; Abstand  $\text{P}=\text{O}$  145.8(3),  $\text{P}=\text{C}$  165.7(4),  $\text{O} \cdots \text{C}$  277 pm (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50591, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Ausgewählte NMR-Parameter:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 32.2 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 153.7$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20.0 MHz, TMS int.):  $\delta = 103.8$  (d),  $J(\text{P}=\text{C}) = 113.2 \text{ Hz}$ .