

(5) ist ein farbloser Festkörper: $F_p = 35^\circ\text{C}$, $K_p = 116$ bis $124^\circ\text{C}/0.01$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: ein Singulett, $\delta_H = -2.99$ ppm (TMS, extern). $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum: ein Signal bei $\delta_F = -58.5$ ppm (CFCl_3 , extern). Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. IR-Spektrum: ≈ 2950 st, 1470 st, 1380 sst, 1270 sst, 1190 sst, 1090 sst, 1040 st, 960 – 940 sst, 825 sst, 765 sst, 734 sst, 678 sst, 602 st, 547 sst cm^{-1} .

Eingegangen am 9. Juli 1969 [Z 49]

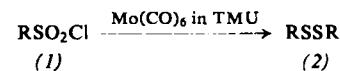
[*] Prof.-Doz. Dr. H. W. Roesky und Dr. D. P. Babb
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

- [1] 25. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. —
- [2] *O. Gleisner, R. Mews u. H. W. Roesky, Chem. Commun.*, im Druck.
- [3] *H. W. Roesky u. D. P. Babb, Angew. Chem. 81, 494 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 510 (1969).*
- [4] *H. W. Roesky u. D. P. Babb, Inorg. Chem., im Druck.*

Einfache Synthese von Disulfiden^[1]

Von H. Alper^[*]

Aus Sulfonylchloriden RSO_2Cl entstehen bei der Reaktion mit Pentacarbonyleisen S -Alkyl(aryl)thiosulfonate RSSO_2R ^[2]. In der Umsetzung von Sulfonylchloriden (1) mit Hexacarbonylmolybdän in wasserfreiem Tetramethylharnstoff (TMU) wurde nun eine einfache und variierbare Methode zur Darstellung von Disulfiden (2) gefunden.



Eine katalytische Wirkung des Metallcarbonyls wurde dabei nicht festgestellt; Zusatz von Trifluorboran-Diäthyläther hat keinen Einfluß auf die Ausbeute^[2].

-sulfonylchlorid (1)	Ausb. an (2) (%)
Benzol	74
2-Naphthalin	68
p-Brombenzol	55
p-Toluol	80
Methan	68
α -Toluol	60
n-Hexadecan	75

Die Hexacarbonylkomplexe von Chrom und Wolfram erwiesen sich bei analogen Umsetzungen als relativ unwirksam: z.B. bleiben die Ausgangsverbindungen p-Toluolsulfonylchlorid und Hexacarbonylchrom bei den für die Reaktionen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit RSO_2Cl angewendeten Bedingungen unverändert; Di-p-tolyldisulfid wird erst nach zwölfständigem Erwärmen auf 85°C zusammen mit 2% des entsprechenden S-Thiosulfonates in nur 26-proz. Ausbeute erhalten.

Arbeitsvorschrift:

Das Gemisch aus RSO_2Cl (5–35 mmol) und $\text{Mo}(\text{CO})_6$, Molverhältnis 1:1.1 bis 1.3 (ein größerer Überschuß an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ist zu vermeiden, da die entstehenden Disulfide damit zu polymeren Molybdänsulfiden weiterreagieren^[3]), in

trockenem Tetramethylharnstoff (10–25 ml) unter Stickstoff wird unter Rühren 2–2.5 Std. auf 70°C erwärmt, wobei sich das suspendierte $\text{Mo}(\text{CO})_6$ allmählich löst. Danach erhöht man die Temperatur während 10–15 min auf 100°C , kühl ab und entfernt unverbrauchtes Metallcarbonyl. Das Filtrat wird zum 20-fachen Volumen Wasser gegeben: feste Disulfide fallen dabei aus und können aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden. Flüssige Disulfide – z.B. $(\text{CH}_3\text{S})_2$ – werden durch Destillation gereinigt.

Eingegangen am 14. Juli 1969 [Z 50]

[*] Prof. Dr. H. Alper
Department of Chemistry
State University of New York at Binghamton
Binghamton, N.Y. 13901 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde von der Research Foundation of the State of New York unterstützt.

[2] *H. Alper, Tetrahedron Letters 1969, 1239.*

[3] *R. N. Jowitt u. P. C. H. Mitchell, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 39 (1968).*

Platin(III)-bromid – ein neuer Strukturtyp von AB_3 -Verbindungen

Von G. Thiele und P. Woditsch^[*]

PtBr_3 (1) entsteht bei der Bromierung des Metalls im geschlossenen System bei 900°C . Bei gleichzeitigem Transport im Temperaturgefälle $900 \rightarrow 300^\circ\text{C}$ scheiden sich in der kälteren Zone schwarzgrüne, metallisch glänzende Nadeln von (1) ab. Bromüberschuß erzeugt daneben noch blauschwarze Nadeln von PtBr_4 (2); (2) kristallisiert rhombisch ($a = 11.94$, $b = 14.47$, $c = 6.34 \text{ \AA}$; Raumgruppe Pbca-D_{2h}^{15}) im PtJ_4 -Typ^[1].

(1) kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{-C}_{3i}^2$. Die Gitterabmessungen der hexagonalen Elementarzelle sind $a = 22.32 \pm 0.03$, $c = 9.034 \pm 0.008 \text{ \AA}$; $Z = 36$; $d_{\text{R}3} = 6.67 \text{ g cm}^{-3}$. Zur Strukturbestimmung wurden die visuell geschätzten Intensitäten von 1033 Reflexen hkl aus Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen herangezogen; eine Absorptionskorrektur unterblieb. Das Strukturmodell ergab sich aus dreidimensionalen Pattersonsynthesen und Verfeinerung der Atomparameter mit dreidimensionalen Fouriersynthesen sowie Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu $R = 10.6$.

Die Atomparameter sind:

Pt^1 :	0.007 ₀	0.093 ₆	0.158 ₁
Pt^2 :	0.027 ₃	0.299 ₇	0.507 ₄
Br^{11} :	0.007 ₃	0.093 ₅	0.685 ₉
Br^{12} :	0.177 ₇	0.078 ₇	0.000 ₃
Br^{21} :	0.301 ₅	0.272 ₀	0.991 ₂
Br^{22} :	0.020 ₁	0.203 ₃	0.356 ₄
Br^{23} :	0.281 ₁	0.064 ₆	0.673 ₄
Br^{24} :	0.298 ₇	0.181 ₀	0.343 ₀

Die Struktur von (1) enthält $\text{Pt}_6\text{Br}_{12}$ - und Br^{11} -Baugruppen. Die sechs Pt-Atome der $\text{Pt}_6\text{Br}_{12}$ -Einheit bilden ein Oktaeder [$\text{Pt}^1-\text{Pt}^1 : 3.49$ (4×) und 4.94 \AA (1×)], vor dessen Kanten die zwölf Br-Atome liegen. Hierdurch hat jedes Pt^1 eine quadratisch planare Umgebung ($\text{Pt}^1-\text{Br}^{11}$ und $-\text{Br}^{12} : 2.447 \pm 0.018 \text{ \AA}$). Diese $\text{Pt}_6\text{Br}_{12}$ -Baugruppe entspricht der in den Strukturen von PtCl_2 und PtBr_2 ^[2].

Pt^2 ist verzerrt oktaedrisch von Br umgeben [$\text{Pt}^2-\text{Br} : 2.57$, 2.52 , 2.48 , 2.47 (2×) und 2.44 \AA]. Die Oktaeder sind jeweils mit zwei anderen über gemeinsame Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft, die um die Schraubenachsen in $\text{R}\bar{3}$ längs [001] verlaufen. Die beiden nicht zur Verknüpfung herangezogenen Br-Atome sind in *cis*-Stellung. Dieses Bauprinzip entspricht weitgehend dem im PtJ_4 -Typ^[1].

Die beiden Baueinheiten sind nur lose miteinander verbunden. Oberhalb jeder PtBr_4 -Quadratenebene befindet sich ein zusätzliches Br aus der PtBr_6 -Kette ($\text{Pt}^1-\text{Br}^{22} : 2.93 \text{ \AA}$); es

liegen demnach nur schwache elektrostatische Bindungen vor. Im Einklang damit fasern die Kristallnadeln leicht längs [001] auf.

Ein Bauprinzip mit kristallographisch eindeutig unterscheidbaren Pt^{II} und Pt^{IV} wurde damit erstmals röntgenographisch nachgewiesen. Bisher war nur aus dem Ergebnis magnetischer Messungen an PdF_3 ein Aufbau $\text{Pd}^{II}\text{Pd}^{IV}\text{F}_6$ vermutet worden^[3]. Unter Annahme von $d\text{sp}^2$ - bzw. $d^2\text{sp}^3$ -Bindungs-hybridnen am Pt^{II} bzw. Pt^{IV} wird das Fehlen von ungepaarten d-Elektronen verständlich. Damit übereinstimmend wurde ein schwacher, temperaturunabhängiger Paramagnetismus $\chi_m^{\text{korr}} = +280 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u.}$ gemessen.

Eingegangen am 26. Juni 1969 [Z 43]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Thiele und Dipl.-Chem. P. Woditsch
Institut für Anorganische Chemie I
der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

- [1] K. Brodersen, G. Thiele u. B. Holle, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [2] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. v. Schnerring, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).
- [3] N. Bartlett u. P. R. Rao, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 393.

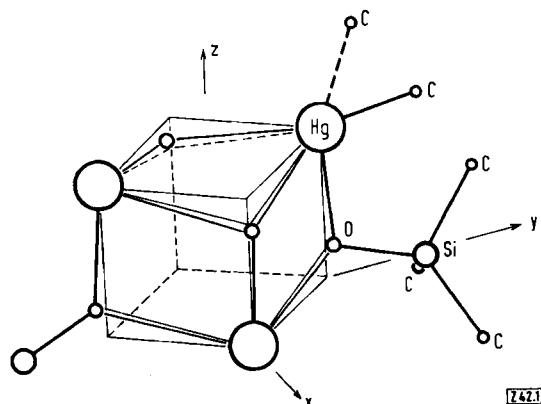
Kristallstruktur von Methyltrimethylsiloxo-quecksilber

Von G. Dittmar und E. Hellner [*]

Im Gegensatz zu den analogen Verbindungen des Zinks und Cadmiums, die in Benzol tetramer vorliegen^[1], ist $\text{CH}_3\text{HgO-Si}(\text{CH}_3)_3$ (1) darin monomer^[2]. Für $[\text{CH}_3\text{MOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$, M = Zn, Cd, wurde eine Cubanstruktur vorgeschlagen. Die Kristallstrukturanalyse ergab für (1) ebenfalls eine cubanähnliche Struktur. Alle diese Substanzen sind luft-, feuchtigkeits- und röntgenempfindlich.

Kristalle von (1) wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen und die Intensitäten von 280 Reflexen aus Weissenberg-Aufnahmen visuell geschätzt; eine Absorptionskorrektur konnte nicht vorgenommen werden. Die tetragonale Elementarzelle, Raumgruppe $P4_2/nmc$, mit $a_0 = 13.190 \pm 0.002$, $b_0 = 13.190 \pm 0.002$, $c_0 = 9.798 \pm 0.005 \text{ \AA}$ enthält acht Formeleinheiten. $d_{\text{r}\delta} = 2.37$, $d_{\text{exp}} = 2.21 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode mit einer Pattersonsynthese, vier Fouriersynthesen und achtzehn Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Der R-Wert beträgt unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren bei Einschluß unbeobachteter Intensitäten 0.250 (0.209 für beobachtete Intensitäten allein).



Atomkoordinaten:

Atom	Hg	Si	O	$\text{C}^{1,1}$	$\text{C}^{1,2}$	$\frac{1}{2}\text{C}^2$
x	0.2500	0.250	0.250	0.25	0.37 ± 1	0.38 ± 2
y	0.3899 ± 4	0.510 ± 3	0.389 ± 8	0.61 ± 2	0.54 ± 2	0.47 ± 3
z	0.3848 ± 8	0.110 ± 8	0.170 ± 24	0.25 ± 3	0.01 ± 1	0.46 ± 4

Die Hg-Atome bilden ein reguläres Tetraeder um die 4-Achse mit der Kantenlänge 3.71 Å, die O-Atome ein verzerrtes Tetraeder der entgegengesetzten Orientierung mit einem Hg-O-Bindungsabstand von 2.11 Å. Aus dem beträchtlichen anisotropen Temperaturfaktor des O-Atoms in der Hg-O-Bindungsrichtung parallel der c-Achse geht hervor, daß die Struktur einen Übergang von einer Zusammensetzungslagerung von vier einzelnen Molekülen (1) um die 4-Achse zur idealen Cubanstruktur darstellt. Die Si-O-Bindung ist auf den Mittelpunkt des Hg-Tetraeders gerichtet.

In der Spiegelebene der Raumgruppe parallel liegen zwei Methylgruppen, die jeweils mit Hg oder Si verknüpft sind. Schwache Reflexe der hhl-Gruppe mit $l = 2n+1$ zeigen an, daß die CH_3 -Gruppe am Hg nicht ideal in der Spiegelebene liegt. Eine Fouriersynthese und Intensitätsberechnung in der Untergruppe $P4_2/n$ ergibt zwei Lagen für diese CH_3 -Gruppe, die symmetrisch zur Spiegelebene und statistisch besetzt sind.

Kristallstruktur von Methyltrimethylsiloxo-quecksilber.

Bindungsabstände und -winkel

	(Å)	(°)
Hg—O	2.11 ± 0.2	112 ± 8
Hg—C	2.09 ± 0.4	115 ± 6
Si—O	1.61 ± 0.1	105 ± 7
Si—C	1.83 ± 0.4	
	1.86 ± 0.4	

Abstände und Winkel zwischen den Molekülen

	(Å)	(°)
Hg—Hg	3.71 ± 0.007	60.0 ± 0.3
O—O	3.90 ± 0.20	76 ± 6
	3.14 ± 0.42	99 ± 6
Hg—O	2.75 ± 0.20	85 ± 6
		81 ± 6
		91 ± 3

Eingegangen am 23. Juni 1969 [Z 42]

[*] Dipl.-Chem. G. Dittmar und Prof. Dr. E. Hellner
Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg/Lahn, Deutschhausstraße 10

- [1] F. Schindler, H. Schmidbaur u. U. Krüger, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 876 (1965).
- [2] H. Schmidbaur u. F. Schindler, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 876 (1965).

Dimere 1,3,4,2-Oxadiazaza-P^V-phosphole, zehngliedrige Tricyclen mit pentakoordiniertem Phosphor als Brückenkopf^[1]

Von J. Ebeling und A. Schmidpeter [*]

Acetohydrazid reagiert mit Trichlorphosphoranen unter Eliminierung von 3 mol HCl. Die Reaktionsprodukte (vgl. Tabelle) entsprechen der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{OPX}_2$ und sind farblose Kristalle, die sich auch in unpolaren Solventien leicht lösen und im Vakuum sublimieren lassen. Sie sind thermisch beständig und oxidationsunempfindlich, was gegen eine Formulierung als Acetyl-phosphino-diimine spricht; überdies zeigen sie osmotisch wie massenspektrometrisch das doppelte Molekulargewicht. Unter den möglichen Strukturisomeren entscheiden die Kernresonanzspektren eindeutig für Formel (1)^[2]: Die hohe positive ^{31}P -Verschiebung läßt sich nur auf fünfachsig koordinierten Phosphor, die Multiplettstruktur des ^1H -NMR-Signals in den Fällen X = CH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nur auf ein $\text{H}_n\text{PP}'\text{H}'_n$ -Spinsystem mit nicht weit voneinander entfernten Phosphoratomen zurückführen.

Die Verbindungen (1) sind als Produkt einer Phosphazendimerisierung aufzufassen. Die Dimerisierung eines Phosphazens zum 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-Ring ist zwar grundsätzlich bekannt, bisher aber nur bei Iminotrihalogenophosphoranen mit stark basischem und sterisch nicht anspruchs-