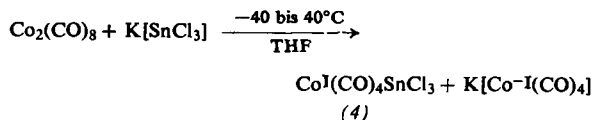
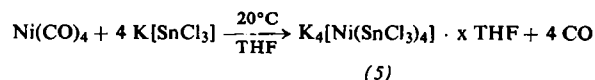


des Carbonylmetalls ($2\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^I + \text{Co}^{-I}$) reagiert Okta-carbonyldikobalt mit dem Kaliumsalz von (2) (Molverhältnis 1:2) nach



zum roten, luftstabilen Neutralkomplex (4), der bei einer weiteren Umsetzung mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{SnCl}_3]$ in DMSO/THF (Molverhältnis 1:1) bei 40°C in ca. 35-proz. Ausbeute das olivgrüne, kristalline Salz $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Co}^I(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_2]$ bildet.

Während somit die anionischen Liganden $[\text{EIR}_3]^-$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}; \text{R} = \text{Alkyl} \text{ bzw. } \text{Aryl}$) im Vergleich mit den isoelektronischen neutralen Phosphinen PR_3 und Stibinen SbR_3 stärkere Donoren sind, hat $[\text{SnCl}_3]^-$ aufgrund der elektronegativen Cl-Atome einen weniger ausgeprägten Donorcharakter. Besonders deutlich ist eine Analogie im Komplexbildungsvermögen zwischen PCl_3 und (2) bei der Reaktion mit Tetracarbonylnickel zu erkennen. Dieses verliert nämlich bei der zweitägigen Umsetzung mit $\text{K}[\text{SnCl}_3]$ (Molverhältnis 1:4) unter UV-Bestrahlung sämtliches CO, und es entsteht das nicht rein isolierbare Kaliumsalz von Tetrakis(trichlorstannido)niccolat(0) (5).



Die Verbindung (5) ist der erste homogene Elementkomplex mit einem Liganden, dessen Donoratom ein Element der 4. Hauptgruppe, aber nicht Kohlenstoff ist.

Die Existenz des totalsubstituierten Komplexanions wurde durch seine Überführung in die solvatisierte Säure (6) und in leicht identifizierbare Salze gesichert. Dazu leiteten wir in die THF-Lösung von (5) Chlorwasserstoff ein, wobei unter KCl-Abscheidung und starker Erwärmung ein hellgelbes, leichtviskoses, stechend riechendes Öl entsteht. Diese Verbindung enthält Säureprotonen, deren NMR-Signal bei 8.75 ppm (bezogen auf TMS) registriert wird^[3]. Im IR-Spektrum treten bei 295 (A_1) und 256 (E) cm^{-1} die für (2) charakteristischen Sn—Cl-Valenzschwingungen und keine ν_{CO} -Banden auf^[3]. Solvatisierungsmittel der Protonen ist nicht THF, sondern dessen Spaltprodukt mit HCl, 4-Chlorbutanol; der isolierten Säure kommt die auch analytisch gesicherte Konstitution $\text{H}_4[\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4] \cdot 4 \text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (6) zu. Die in THF und Aceton leicht lösliche Verbindung zersetzt sich rasch an der Luft, beim Erwärmen entbindet sie HCl; fast unbegrenzt haltbar ist sie unter Stickstoff. Durch Umsetzung der THF-Lösung von (5) mit der wäßrigen Lösung großvolumiger Kationen erhielten wir nach Umfällen aus THF/Pentan u. a. die Komplexsalze $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$ (beige Kristalle; Zers. oberhalb 190°C ; $\nu_{\text{SnCl}} = 301 (\text{A}_1)$ und $242 (\text{E}) \text{ cm}^{-1}$) und $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$ (orange Kristalle; Zers. oberhalb 190°C). Zum weiteren Beweis der Säure (6) setzten wir auch sie in Acetonitril/THF mit $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ um und erhielten Kristalle (orange Blättchen), die aufgrund der Analyse und des IR-Spektrums identisch sind mit dem aus dem Kaliumsalz (5) hergestellten $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$.

Eingegangen am 1. Juli 1969 [Z 45]

[*] Prof. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. B. Herber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[1] Metallkomplexe mit anionischen Liganden von Elementen der 4. Hauptgruppe, 2. Mitteilung. — 1. Mitteilung: Th. Kruck, E. Job u. U. Klose, Angew. Chem. 80, 360 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 374 (1968).

[2] H. Gilman u. D. Rosenberg, J. chem. Soc. (London) 1952, 531.

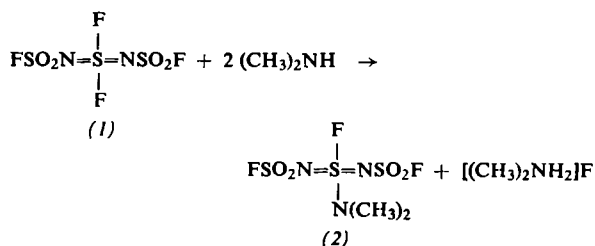
[3] Wir danken den Herren Dipl.-Chem. D. Niemann und P. Junkes für die Aufnahme der IR-Spektren bzw. des ^1H -NMR-Spektrums.

Bis(dimethylamido)-bis(*N*-fluorsulfonylimido)-schwefel, eine kovalente Verbindung mit SN_4 -Gruppierung^[1]

Von H. W. Roesky und D. P. Babb^[*]

Bei Untersuchungen über Fluorsulfonylverbindungen gelang uns erstmalig die Darstellung einer kovalenten Schwefel-Stickstoff-Verbindung, bei der ein Schwefelatom von vier Stickstoffatomen umgeben ist.

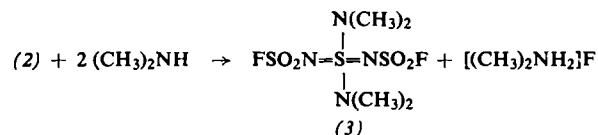
Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefeldifluorid^[2] (1) reagiert in Äther mit Dimethylamin zum Dimethylamido-bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefelfluorid (2).



Bei -78°C werden zu 18.5 g (0.07 mol) (1) in 300 ml Diäthyläther unter Rühren 6.8 g (0.15 mol) Dimethylamin während 1 Std. eingeleitet. Anschließend trennt man bei Raumtemperatur die ätherische Phase ab, entfernt den Äther bei vermindertem Druck und destilliert den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Ausbeute: 6 g (20%).

Die Verbindung (2) ist eine farblose Flüssigkeit: $K_p = 115^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$. Sie wurde durch Analyse und NMR-Spektren identifiziert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur für die Fluoratome der FSO_2 -Gruppen ein Dublett, $\delta_{\text{FSO}_2} = -60.3 \text{ ppm}$ (äußerer Standard CFCl_3); $J_{\text{FF}} = 7.4 \text{ Hz}$. Für das Fluoratom der FSN_3 -Gruppierung beobachtet man ein Multiplett im Intensitätsverhältnis 1:6:17:32:46:52:46:32:17:6:1 durch Überlagerung eines Triplets (FF-Kopplung), welches infolge FH-Kopplung in drei Septetts aufspaltet. Das Intensitätsverhältnis $\text{FSO}_2:\text{FSN}_3$ ist 2:1; $\delta_{\text{FSN}_3} = -58.4 \text{ ppm}$. IR-Spektrum: $\approx 3300 \text{ s}$, $\approx 3400 \text{ s}$, 1410 st , $1240\text{--}1140 \text{ sst}$, 1045 m , 1100 st , $870\text{--}770 \text{ sst}$, 660 st cm^{-1} .

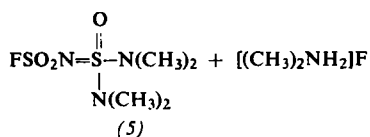
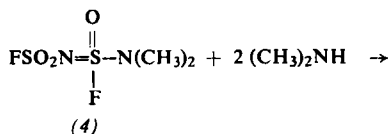
(2) reagiert mit Dimethylamin bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel exotherm zum Bis(dimethylamido)-bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefel (3).



Zu 4 g (2) in einem 100-ml-Zweihalskolben leitet man sehr langsam — um Überhitzung zu vermeiden — Dimethylamin im Überschuß ein. Das Reaktionsprodukt wird portionsweise mit 100 ml Äther extrahiert, der Extrakt nach Abziehen des Äthers durch Sublimation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Ausbeute: 1.5 g (34%).

Die feste, weiße Verbindung (3), $\text{Fp} = 123^\circ\text{C}$, konnte durch die Elementaranalyse und durch ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren (Lösung in CD_3CN) charakterisiert werden. ^{19}F -NMR-Spektrum: ein Singulett, $\delta_{\text{F}} = -58.7 \text{ ppm}$ (CFCl_3 , extern). ^1H -NMR-Spektrum: ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = -2.90 \text{ ppm}$ (TMS, extern). IR-Spektrum: $\approx 3420 \text{ s}$, $\approx 2950 \text{ s}$, 1460 m , 1392 sst , 1278 m , 1206 sst , 1100 sst , 1055 m , 962 sst , 860 st , 800 st , 765 st , 740 sst , 662 m , 603 st , 548 sst , 502 s , 460 s cm^{-1} .

Dimethylamido-*N*-fluorsulfonylimidoschwefeloxidfluorid^[3] (4) ergibt analog zur Umsetzung von (2) mit Dimethylamin bei Raumtemperatur Bis(dimethylamido)-*N*-fluorsulfonylimidoschwefeloxid (5). Aus 18 g (4) erhielten wir 8.3 g (41%) (5).



(5) ist ein farbloser Festkörper: $F_p = 35^\circ\text{C}$, $K_p = 116$ bis $124^\circ\text{C}/0.01$ Torr. ^1H -NMR-Spektrum: ein Singulett, $\delta_{\text{H}} = -2.99$ ppm (TMS, extern). ^{19}F -NMR-Spektrum: ein Signal bei $\delta_{\text{F}} = -58.5$ 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]

[*] Priv.-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. —
24. Mitteilung: O. Glemser, R. Mews u. H. W. Roesky, Chem.
Commun., im Druck.

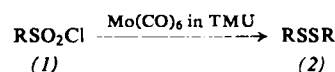
[2] H. W. Roesky u. D. P. Babb, Angew. Chem. 81, 494 (1969);
Angew. Chem. internat. Edit. 8, 510 (1969).

[3] 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 Pentacarbonyl Eisen *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
<i>p</i> -Brombenzol	55
<i>p</i> -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 Mo(CO)_6 mit RSO_2Cl angewendeten Bedingungen unverändert; Di-*p*-tolylidisulfid wird erst nach zwölfstündigem 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 Mo(CO)_6 , Molverhältnis 1:1.1 bis 1.3 (ein größerer Überschuß an Mo(CO)_6 ist zu vermeiden, da die entstehenden Disulfide damit zu polymeren Molybdänsulfiden weiterreagieren^[3]), in

trocknem Tetramethylharnstoff (10–25 ml) unter Stickstoff wird unter Rühren 2–2.5 Std. auf 70°C erwärmt, wobei sich das suspendierte Mo(CO)_6 allmählich löst. Danach erhöht man die Temperatur während 10–15 min auf 100°C , kühlt 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 ($a = 11.94$, $b = 14.47$, $c = 6.34$ Å; 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 $a = 22.32 \pm 0.03$, $c = 9.034 \pm 0.008$ Å; $Z = 36$; $d_{\text{rth}} = 6.67$ gcm^{-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 Kleinste-Quadrate-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 $\frac{1}{\infty} [\text{PtBr}_2\text{Br}_4/2]$ -Baugruppen. Die sechs Pt-Atome der $\text{Pt}_6\text{Br}_{12}$ -Einheit bilden ein Oktaeder $[\text{Pt}^1\text{—Pt}^1: 3.49 (4\times) \text{ und } 4.94 \text{ Å } (1\times)]$, vor dessen Kanten die zwölf Br-Atome liegen. Hierdurch hat jedes Pt¹ eine quadratisch planare Umgebung ($\text{Pt}^1\text{—Br}^{11}$ und $\text{—Br}^{12}: 2.447 \pm 0.018$ Å). Diese $\text{Pt}_6\text{Br}_{12}$ -Baugruppe entspricht der in den Strukturen von PtCl_2 und PtBr_2 ^[2].

Pt² ist verzerrt oktaedrisch von Br umgeben $[\text{Pt}\text{—Br}: 2.57, 2.52, 2.48, 2.47 (2\times) \text{ und } 2.44 \text{ Å}]$. 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 ($\text{Pt}^1\text{—Br}^{22}: 2.93$ Å); es