

(5) ist ein farbloser Festkörper:  $\text{Fp} = 35^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 116$  bis  $124^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ .  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: ein Singulett,  $\delta_{\text{H}} = -2.99 \text{ ppm}$  (TMS, extern).  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum: ein Signal bei  $\delta_{\text{F}} = -58.5 \text{ ppm}$  ( $\text{CFCl}_3$ , extern). Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. IR-Spektrum:  $\approx 2950 \text{ st}$ ,  $1470 \text{ st}$ ,  $1380 \text{ sst}$ ,  $1270 \text{ sst}$ ,  $1190 \text{ sst}$ ,  $1090 \text{ sst}$ ,  $1040 \text{ st}$ ,  $960-940 \text{ sst}$ ,  $825 \text{ sst}$ ,  $765 \text{ sst}$ ,  $734 \text{ sst}$ ,  $678 \text{ sst}$ ,  $602 \text{ st}$ ,  $547 \text{ sst cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 9. Juli 1969 [Z 49]

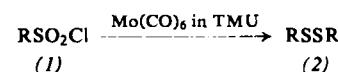
[\*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Roesky und Dr. D. P. Babb  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

- [1] 25. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. —
- [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<sup>[1]</sup>

Von H. Alper<sup>[\*]</sup>

Aus Sulfonylchloriden  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  entstehen bei der Reaktion mit Pentacarbonyleisen  $S$ -Alkyl(aryl)thiosulfonate  $\text{RSSO}_2\text{R}$ <sup>[2]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.

-sulfonylchlorid (1)	Ausb. an (2) (%)
Benzol	74
2-Naphthalin	68
p-Brombenzol	55
p-Toluol	80
Methan	68
$\alpha$ -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  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  angewendeten Bedingungen unverändert; Di-p-tolyldisulfid wird erst nach zwölfständigem Erwärmen auf  $85^\circ\text{C}$  zusammen mit 2% des entsprechenden S-Thiosulfonates in nur 26-proz. Ausbeute erhalten.

#### Arbeitsvorschrift:

Das Gemisch aus  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  (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<sup>[3]</sup>), in

trockenem Tetramethylharnstoff (10–25 ml) unter Stickstoff wird unter Rühren 2–2.5 Std. auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei sich das suspendierte  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  allmählich löst. Danach erhöht man die Temperatur während 10–15 min auf  $100^\circ\text{C}$ , 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 $\text{AB}_3$ -Verbindungen

Von G. Thiele und P. Woditsch<sup>[\*]</sup>

$\text{PtBr}_3$  (1) entsteht bei der Bromierung des Metalls im geschlossenen System bei  $900^\circ\text{C}$ . 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  $\text{PtBr}_4$  (2); (2) kristallisiert rhombisch ( $a = 11.94$ ,  $b = 14.47$ ,  $c = 6.34 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe  $\text{Pbca-D}_{2h}^{15}$ ) im  $\text{PtJ}_4$ -Typ<sup>[1]</sup>.

(1) kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}\text{-C}_{3i}^2$ . Die Gitterabmessungen der hexagonalen Elementarzelle sind  $a = 22.32 \pm 0.03$ ,  $c = 9.034 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ;  $Z = 36$ ;  $d_{\text{R}\bar{3}} = 6.67 \text{ gcm}^{-3}$ . 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 Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu  $R = 10.6$ .

Die Atomparameter sind:

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

Die Struktur von (1) enthält  $\text{Pt}_6\text{Br}_{12}$ - und  $\infty [\text{PtBr}_2\text{Br}_{4/2}]$ -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×) und  $4.94 \text{ \AA}$  (1×)], vor dessen Kanten die zwölf Br-Atome liegen. Hierdurch hat jedes  $\text{Pt}^1$  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  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtBr}_2$ <sup>[2]</sup>.

$\text{Pt}^2$  ist verzerrt oktaedrisch von Br umgeben [ $\text{Pt}^2-\text{Br} : 2.57$ ,  $2.52$ ,  $2.48$ ,  $2.47$  (2×) und  $2.44 \text{ \AA}$ ]. 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  $\text{PtJ}_4$ -Typ<sup>[1]</sup>.

Die beiden Baueinheiten sind nur lose miteinander verbunden. Oberhalb jeder  $\text{PtBr}_4$ -Quadratenebene befindet sich ein zusätzliches Br aus der  $\text{PtBr}_6$ -Kette ( $\text{Pt}^1-\text{Br}^{22} : 2.93 \text{ \AA}$ ); es