

mit der Temperatur analog zum Terephthalsäuredimethylester stark zu. Deshalb ist eine Reinigung der Substanz von $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$ umständlich und zeitraubend. Aus diesem Grund erfolgt die Umsetzung am zweckmäßigsten mit einem Überschuß an $Cr(CO)_6$, damit das $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$ vollkommen durchreagieren kann.

Terephthalsäurediglykolesterchromtricarbonyl: 500 mg $Cr(CO)_6$ (2 mMole) und 600 mg Terephthalsäurediglykolester (2,3 mMole) gelöst in 40 ml Di-*n*-butyläther wurden in der oben erwähnten Apparatur bei einer Badtemperatur von 190° in einer N_2 -Atmosphäre zur Reaktion gebracht. Nach 6 Stdn. hatten sich 150 ml Kohlenmonoxyd abgespalten. Die Reaktion wurde abgebrochen, da längere Reaktionszeiten die Ausbeuten verringern. Die orange-rote Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das feste, orange Rohprodukt wurde in 30 ml siedendem Wasser gelöst, die Lösung heiß fil-

triert und das Filtrat im Kühlschrank abkühlen gelassen. Nach 5 Stdn. schieden sich rote Nadeln und noch etwas weißes Ausgangsprodukt ab. Beide Substanzen wurden dann mit 30 ml Wasser von 45° durchgerührt, wobei Terephthalsäurediglykolester in Lösung ging, während die rote Substanz zurück blieb. Sie wurde nochmals aus 10 ml heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 35 mg [4% bezogen auf $Cr(CO)_6$].

$(HOCH_2CH_2CO_2)_2C_6H_4Cr(CO)_3$ (390).

Ber. C 46,15 H 3,58 Cr 13,3,

Gef. C 46,38 H 3,75 Cr 13,0.

Eigenschaften: rote Kristalle, welche bei 137° (Kofler-Bank) schmelzen. Die Verbindung ist an der Luft beständig. Sie kann nicht sublimiert werden und ist gut löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Äther und heißem Wasser, mäßig löslich in Benzol und unlöslich in Heptan.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Cyclopentadienyltrimethylplatinum (IV)

By S. D. ROBINSON and B. L. SHAW

School of Chemistry, The University, Leeds, 2

(Z. Naturforsch. **18 b**, 507 [1963]; eingegangen am 18. März 1963)

Platinum is unique among the metals in the number and stability of complexes it forms with hydrocarbon ligands, viz., olefins, acetylenes, alkyl and aryl groups, etc. However, only one cyclopentadienyl complex is known—allylcyclopentadienylplatinum (II)¹—in spite of several attempts to make such complexes. We now find that trimethylplatinum iodide² with cyclopentadienylsodium in tetrahydrofuran gives cyclopentadienyltrimethylplatinum (IV) as air stable white prisms, m.p. 65°. It is very soluble in common organic solvents and may be recrystallised from methyl alcohol, but is best purified by sublimation at 25°/10⁻² mm. Cyclopentadienyltrimethylplatinum (IV) is so volatile that a small

sample placed in an open laboratory volatilised completely in about 20 min. [Found: C, 31.65; H, 4.65; M., cryoscopically in 0.97% w/w benzene solution, 304, in 1.47% solution, 294. $C_8H_{14}Pt$ requires C, 31.45; H, 4.6%; M. 305.]

The molecular weight data show cyclopentadienyltrimethylplatinum (IV) to be a monomer, in contrast to tetramethylplatinum (IV) which is a tetramer³. We think that the cyclopentadienyl group is not σ -bonded to the metal but is 'sandwich'-bonded, thus giving the platinum atom an inert gas electron configuration.

The N.M.R. spectrum (in carbon tetrachloride) is particularly valuable in confirming the structure, showing two main peaks, with relative intensities of 9:5, at $\tau=9.12$ (methyl protons) and $\tau=4.39$ (cyclopentadienyl protons). Each of these main peaks has two symmetrically placed side peaks due to coupling with the magnetic ¹⁹⁵Pt nucleus (natural abundance 33%) with coupling constants 82.5 c./sec. (methyl protons) and 5.8 c./sec. (cyclopentadienyl protons).

¹ B. L. SHAW and N. SHEPPARD, Chem. and Ind. **1961**, 517.

² W. J. POPE and S. J. PEACHEY, J. chem. Soc. [London] **95**, 571 [1909].

³ R. E. RUNDLE and J. H. STURDIVANT, J. Amer. chem. Soc. **69**, 156 [1947].

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 66¹

Über die Darstellung und Eigenschaften der Diäthylester der Penta- und Hexasulfandicarbonsäuren sowie der entsprechenden Monothiocarbonsäuren

Von F. FEHER, W. BECHER, R. KREUTZ und F.-R. MINZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **18 b**, 507—508 [1963]; eingegangen am 9. Februar 1963)

Im Verlauf unserer Arbeiten mit den höheren Chlorsulfanen brachten wir S_3Cl_2 und S_4Cl_2 mit den thio-

kohlensauen Salzen $C_2H_5O \cdot CO \cdot SK$ und $C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$ zur Umsetzung. Im wesentlichen hielten wir uns dabei an eine Arbeitsvorschrift von TWISS², der die niederen Homologen $S_x(CO \cdot OC_2H_5)_2$ und $S_x(CS \cdot OC_2H_5)_2$ ($x=3; 4$) unter Verwendung von SCl_2 und S_2Cl_2 darstellte.

Alle Reaktionen führten wir nach folgendem Schema durch: 0,1 Mol thiokohlensaures Salz wurde in 100 ml über Natrium getrocknetem Äther unter lebhaftem Rühren suspendiert. Dazu wurde unter Kühlung des Reak-

¹ 65. Mitt.: F. FEHER u. K.-H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **17 b**, 849 [1962].

² D. TWISS, J. Amer. chem. Soc. **49**, 491 [1927].