

Crystal Data of $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

H. H. OTTO*, W. HOLZAPFEL**,
H. YERSIN**, and G. GLIEMANN**
Universität Regensburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 528-529 [1976]; received December 12, 1975)

Crystal Data, Lattice Constants, X-ray

$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ is hexagonal with lattice constants $a_0 = 9.687(2)$ and $c_0 = 19.336(6)$ Å; the probable space groups are $C_6^2-P6_1$ or $C_6^3-P6_5$. The observed density yielded $3.67(4)$ g/cm³ and the calculated one 3.697 g/cm³ for two formula units per unit cell. X-ray powder data are given. The $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ groups do not lie one above the other but form a helix along the c -axis.

Square planar $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ compounds often crystallize in columnar structures with small Pt-Pt-distances along the columnar axis (c -axis) and with larger separations from one column to the other. In most systems the $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ molecules nearly have D_{4h} symmetry and they are stacked one above the other and thus form quasi-one-dimensional linear chains^{1, 2}. Recently we have studied the spectroscopic properties of different tetra-cyano-platinates and discussed a correlation between Pt-Pt-distances and optical behaviour³⁻⁵. In the scope of this work we have also investigated the caesium salt. Its crystal data are unknown until now.

Caesium tetra-cyano-platinate was synthesized by the reaction of caesium sulfate and barium tetra-cyano-platinate in aqueous solution according to TOLSTOI⁶. After elimination of the barium sulfate by filtration the solution was slowly evaporated at room temperature. Single crystals were isolated and recrystallized from aqueous solution. The needle-like crystals develop hexagonal prisms $\{10\bar{1}0\}$ and pyramids $\{10\bar{1}1\}$. Crystals grown unhindered in aqueous solution have dipyrmidal development. Polished sections of the crystals perpendicular to the c -axis examined in polarized light indicate uniaxial optical behaviour and the absence of optical activity.

The compound was analysed for Pt content by titration of $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ with AgNO_3 ⁷ and for C, H, N content by elemental analysis:

Found	Pt 33.7	C 8.14	H 0.35	N 9.55,
Calcd	Pt 33.5	C 8.24	H 0.35	N 9.61.

* Fachbereich Physik.

** Institut für Chemie.

Requests for reprints should be sent to Dr. H. H. OTTO, Fachbereich Physik der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg, Postfach 397.

The analytical data agree with the formula $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. X-ray investigations confirm the hexagonal crystal system morphologically found. The Laue symmetry is C_{6h}^2-6/m . The lattice constants were determined from Weissenberg and precession records and were refined from powder diffraction data collected with Guinier counter diffraction equipment using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. Table I gives this powder diffraction pattern indexed out to $2\theta = 40^\circ$. The lattice constants are

$$a_0 = 9.687(2) \text{ \AA}, \\ c_0 = 19.336(6) \text{ \AA}.$$

The 3σ errors associated with the final digit of the constants are given in parentheses.

The observed density of $D = (3.67 \pm 0.04)$ g/cm³ at 293 K using a pycnometer corresponds to six formula units per unit cell giving a calculated density of $D_x = 3.697$ g/cm³.

Since there were only systematic absences for the $000l$ reflections with $l = 6n$ the probable space groups are the enantiomorphic ones $C_6^2-P6_1$ or $C_6^3-P6_5$. The number of six formula units is in accordance to the multiplicity of the general equipoint of the space groups, which allow only this equipoint and not other special ones. Therefore the platinum atoms occupy a general position and the shortest distance between two of them cannot be

Table I. Guinier diagram of $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cu $\text{K}\alpha_1$ radiation).

Nr.	Int.	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$h k l$
1	10	17.339	17.335	5.11	0 1 3
2	100	18.881	18.871	4.696	1 1 1
3	7	20.499	20.491	4.329	1 1 2
4	35	21.179	21.162	4.191	0 2 0
5	75	21.659	21.660	4.100	0 2 1
6	40	22.949	22.948	3.782	1 1 3
7	50	25.349	25.310	3.511	0 2 3
8	25	26.029	25.338	3.420	0 1 5
9	7	26.029	26.020	3.420	1 1 4
10	60	27.679	27.656	3.220	0 0 6
11	5	28.109	28.117	3.172	1 2 0
12	55	28.499	28.142	3.129	2 0 4
13	20	28.499	28.501	3.129	1 2 1
14	15	29.639	29.624	3.012	1 2 2
15	45	29.639	29.670	3.012	1 0 6
16	7	31.431	31.414	2.8438	1 2 3
17	25	31.431	31.436	2.8438	0 2 5
18	35	33.339	33.324	2.6852	0 3 2
19	10	33.339	33.366	2.6852	1 1 6
20	3	33.771	33.777	2.6519	1 2 4
21	15	34.942	34.945	2.5656	0 3 3
22	20	36.619	36.617	2.4519	1 2 5
23	35	37.109	37.090	2.4206	2 2 0
24	10	37.109	37.109	2.4206	0 3 4
25	10	37.439	37.447	2.4001	1 1 7
26	3	38.279	38.280	2.3493	2 2 2
27	15	38.729	38.737	2.3230	0 1 8
28	20	38.999	39.008	2.3076	0 2 7
29	35	39.738	39.724	2.2663	2 2 3
30	35	39.738	39.742	2.2663	0 3 5

found directly from the unit cell dimensions as is the case for most other $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ compounds, where one of the $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ groups lies just above the other along the *c*-axis. Here these groups are arranged in a certain distance from the *c*-axis forming a helix by means of the sixfold screw axis.

To understand the optical behaviour of the $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ an information about the exact position of the $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ units is required. Therefore we are collecting single crystal X-ray diffraction data for a complete crystal structure determination.

- ¹ K. KROGMANN, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 35 [1969].
² M. L. MOREAU-COLIN, *Structure and Bonding* **10**, 167 [1972].
³ H. YERSIN and G. GLIEMANN, *Z. Naturforsch.* **30b**, 183 [1975].
⁴ H. YERSIN and G. GLIEMANN, *Ber. d. Bunsengesellschaft f. phys. Chem.* **79**, 1050 [1975].

- ⁵ W. HOLZAPFEL, H. H. OTTO, H. YERSIN, and G. GLIEMANN, submitted for publication.
⁶ N. A. TOLSTOI, A. K. TROFIMOV, A. M. TKACHUK, and N. N. TKACHUK, *Bull. Acad. Sci. (USSR) (Phys. Ser.)* **20**, 529 [1956].
⁷ K. KROGMANN and D. STEPHAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 290 [1968].

Hochdruckreaktionen, XII¹

Verhalten von Thiolactonen und ausgewählten schwefelhaltigen Heterocyclen unter hohen Drucken

High Pressure Reactions, XII¹

Behaviour of Thiolactones and Selected Sulphur Containing Heterocycles at High Pressures

R. PROETZSCH, D. BIENIEK und F. KORTE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn
und Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft
für Strahlen- und Umweltforschung mbH München

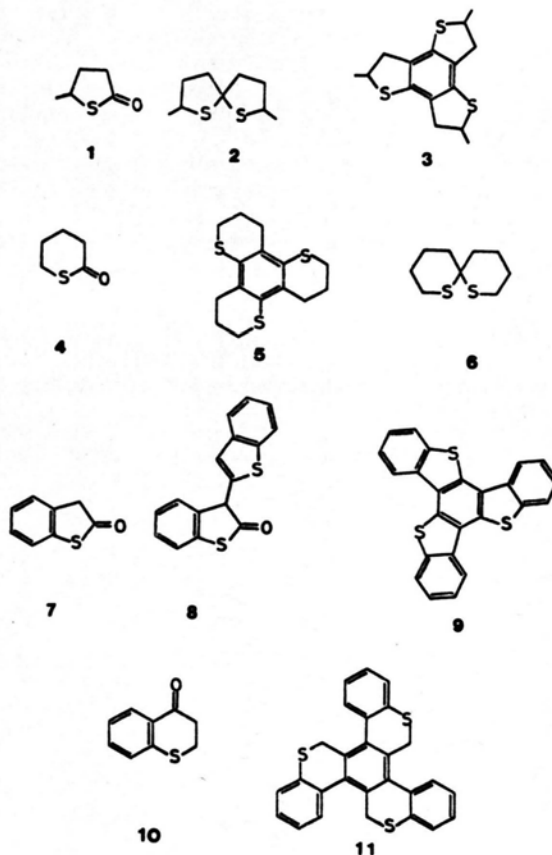
(*Z. Naturforsch.* **31b**, 529-530 [1976];
eingegangen am 21. November 1975)

High Pressure, Thiolactones, Dimerisation, Trimerisation

γ -Thiovalerolactone (1), under high pressure (15 kbar, 170 °C), forms the compounds 2 and 3. Under similar conditions, δ -thiovalerolactone polymerizes nearly quantitatively; at 11 kbar and 170 °C, 5 is formed in 2% yield. Thioxindole 7 reacts to yield 8 and the thermally very stable trimer 9.

In einer früheren Arbeit² ist gezeigt worden, daß γ -Thiobutyrolacton und δ -Thiocaprolacton unter Hochdruckbedingungen dimere und trimere Kondensationsprodukte bilden, im Gegensatz zu Lactonen und Lactamen, bei denen nur Polymere entstehen³.

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. BIENIEK, Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München, Postfach 1260, D-5205 St. Augustin 1.



Ziel dieser Arbeit war es, festzustellen, ob weitere Thiolactone und ähnliche ringförmige schwefelhaltige Carbonylverbindungen ein vergleichbares Verhalten zeigen.

Die Reaktionen wurden bei Drucken zwischen 12 und 25 kbar (1 kbar = 987 atm) und Temperaturen

zwischen 170 und 210 °C durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen 15 bis 20 Stunden. Flüssige Verbindungen wurden unverdünnt, feste Stoffe in Toluol gelöst eingesetzt. Das Reaktionsvolumen betrug je nach dem angewandten Druck 1,0 bis 3,2 ml. Da die Reaktionen in Polyäthylengefäßen durchgeführt wurden, sind katalytische Effekte auszuschließen.

γ -Thiovalerolacton (1) reagiert bei Drucken um 15 kbar und Temperaturen um 170 °C zu den Verbindungen 2 und 3 in 8- bzw. 2-proz. Ausbeute. Die säulenchromatographische Trennung weiterer Kondensationsprodukte gelang nicht vollständig. Sie konnte nur durch GC-MS charakterisiert werden.

δ -Thiovalerolacton (4) wurde 30 Stunden lang einem Druck von 11 kbar bei 170 °C ausgesetzt. Dabei entstand 5 in etwa 1-proz. Ausbeute, während ein schon beschriebener Polythioester⁴ bei 15 kbar und 150 °C in 80-proz. Ausbeute entsteht, neben massenspektrometrisch nachgewiesenem 6.

Thiooxindol (7) führt in einer Druckreaktion zu den säulenchromatographisch trennbaren Verbindungen 8 und 9. Im Gegensatz zu anderen Dimeren befindet sich bei 8 die Doppelbindung nicht in Konjugation zur Carbonyl-Doppelbindung, sondern in Konjugation zum Aromaten.

Die Verbindung 9, die erstmalig von DALGLIESH und MANN⁵ erhalten wurde, zeichnet sich durch eine geringe Löslichkeit bis Unlöslichkeit in allen üblichen organischen Lösungsmitteln und durch eine hohe Stabilität gegen Elektronenbeschuß aus;

im Massenspektrum ist ein dreifach ionisierter Peak bei 132 samt den Massen 132 1/3 und 132 2/3 enthalten.

Bei Drucken von 16 kbar und 200 °C entstehen aus einer Lösung von Thiochroman-(4)-on (10) in Toluol das Trimere 11 in 3-proz. Ausbeute neben einem weiteren nicht cyclisierten Trimeren und drei dimeren Kondensationsprodukten.

Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen (s. Tabelle).

Tabelle. Daten der unter hohen Drucken synthetisierten Verbindungen

Verbindung	Bruttoformel	Molekülion m/e	Schmelzpunkt	Ausbeute [%]
2	C ₉ H ₁₆ S ₂	188	gelbes Öl	8
3	C ₁₅ H ₁₈ S ₃	294	gelbes Öl	2
5	C ₁₅ H ₁₈ S ₃	294	270 °C (subl.)	1
6	C ₉ H ₁₆ S ₂	188	—	<1
8	C ₁₆ H ₁₀ S ₂ O	282	143 °C	5
9	C ₂₄ H ₁₂ S ₃	396	422 °C	90

Im Rahmen einer umfassenden Arbeit werden die Ergebnisse ausführlich beschrieben werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

¹ XI. Mitteilung: W. JARRE, D. BIENIEK und F. KORTE, Naturwissenschaften **62**, 391 [1975].

² R. PROETZSCH, D. BIENIEK und F. KORTE, Tetrahedron Letters **6**, 543 [1972].

³ F. KORTE und W. GLET, Polymer Letters **4**, 685 [1966]; W. GLET, Dissertation, Universität Bonn

1966; W. GLET und F. KORTE, Angew. Chem. **79**, 990 [1967].

⁴ F. KORTE und H. CHRISTOPH, Chem. Ber. **94**, 1966 [1961].

⁵ CH. E. DALGLIESH und F. G. MANN, J. Chem. Soc. **1945**, 911.