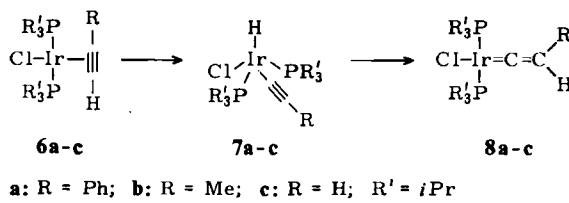


die sich durch intramolekulare oxidative Addition des Alkins bildet. Für die Umlagerung des Clusters  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2-\text{HCCtBu})$  in das Isomer  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2-\text{CCHtBu})$  dürfte ein ähnlicher Mechanismus zutreffen<sup>[13]</sup>.



**8a-c** sind unseres Wissens die ersten Vinyliden-Iridiumkomplexe. Von den Eigenschaften der violetten (**8a**) oder roten (**8b,c**) Feststoffe sind 1. die Beständigkeit an Luft sowie die thermische Stabilität und 2. die Hochfeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals der Vinyliden-CHR- oder -CH<sub>2</sub>-Protonen bemerkenswert<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 17. Dezember 1984,  
ergänzt am 21. Januar 1985 [Z 1112]

- [1] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 60.
- [2] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. 95* (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414.
- [3] a) **5a** wird durch Röhren einer Lösung von 280 mg (0.50 mmol) **1a** in 20 mL Hexan bei 50°C (2 h) hergestellt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus THF/Pentan (1:3) bei 25 bis -78°C erhält man dunkelrote Kristalle, Fp = 143°C (Zers.); Ausbeute 80%; korrekte C,H,Rh-Analysen. **5b** und **5c** werden analog aus **1b** bzw. **1c** hergestellt; Ausbeute 85% (**5b**), 86% (**5c**). - b) **5a**: M<sub>r</sub> = 560 (MS); IR (Nujol): ν(C=C) = 1620 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.26 (dvt, J<sub>HH</sub> = 7.0, N = 13.5 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 2.70 (m, PCH), 7.16 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), =CHPh von PCHCH<sub>3</sub>-Signal verdeckt; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.3 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 23.8 (vt, N = 19.2 Hz, PCH), 111.7 (dt, J<sub>RHC</sub> = 13.9, J<sub>PC</sub> = 7.0 Hz, C<sub>6</sub>P), 295.2 (dt, J<sub>RHC</sub> = 58.7, J<sub>PC</sub> = 16.3 Hz, C<sub>6</sub>A). - **5b**: Fp = 126°C (Zers.); M<sub>r</sub> = 498 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1670 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.30 (dvt, J<sub>HH</sub> = 7.0, N = 14.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 2.07 (dt, J<sub>HH</sub> = 7.4, J<sub>PH</sub> = 2.2 Hz, =CH<sub>2</sub>), 2.72 (m, PCH), =CHMe von PCHCH<sub>3</sub>-Signal verdeckt; <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.6 (s, =CH<sub>2</sub>), 20.2 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 23.3 (vt, N = 18.9 Hz, PCH), 98.5 (dt, J<sub>RHC</sub> = 15.5, J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz, C<sub>6</sub>P), 292.1 (dt, J<sub>RHC</sub> = 55.5, J<sub>PC</sub> = 16.3 Hz, C<sub>6</sub>A). - **5c**: Fp = 145°C (Zers.); M<sub>r</sub> = 484 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1620 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.05 (dt, J<sub>RHH</sub> = 0.8, J<sub>PH</sub> = 3.3 Hz, =CH<sub>2</sub>), 1.40 (dvt, J<sub>HH</sub> = 7.0, N = 14.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 2.90 (m, PCH); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.2 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 23.4 (vt, N = 20.1 Hz, PCH), 89.2 (dt, J<sub>RHC</sub> = 16.3, J<sub>PC</sub> = 5.3 Hz, C<sub>6</sub>P), 290.6 (dt, J<sub>RHC</sub> = 56.5, J<sub>PC</sub> = 15.6 Hz, C<sub>6</sub>A).
- [4] **1b** und **1c** wurden analog zu **1a** [2] und den Verbindungen *trans*-[RhCl(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Me, Ph) hergestellt; siehe H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C63.
- [5] **3b** wird analog **3a** in Pentan als Solvens hergestellt. Farblose, luftempfindliche Kristalle, Fp = 87°C (Zers.); Ausbeute 45%; korrekte C,H,N,Rh-Analysen; IR (KBr): ν(RhH) = 2180, ν(C≡C) = 2120 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -30°C): δ = -17.95 (dt, J<sub>RHH</sub> = J<sub>PH</sub> = 14.0 Hz, RhH), 1.06 und 1.15 (dvt, J<sub>HH</sub> = 7.0, N = 14.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>, 2 Signale durch Diastereotopie), 1.88 (s, C<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.76 (m, PCH), 7.24 (m, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 35.62 (d, J<sub>RHP</sub> = 98.3 Hz).
- [6] G. M. Bodner, S. B. Kahl, B. K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1071.
- [7] Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/a, Z = 4;  $\alpha$  = 1508.1(4),  $b$  = 1099.4(5),  $c$  = 1618.4(5) pm,  $\beta$  = 104.15(2) $^\circ$ ,  $V$  = 2602 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.27 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{exp.}}$  = 1.29 g/cm<sup>3</sup>;  $5^\circ < \theta < 45^\circ$  (Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda$  = 71.069 pm,  $\omega$ -Scan); 3393 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Patterson-Methode (Syntex XTL), Lage der Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen;  $R_1$  = 0.040,  $R_2$  = 0.051 für 3151 Strukturfaktoren ( $F_0$  • 3.92 $\sigma(F_0)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSID 51207, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem. 96* (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 431.
- [9] L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1761.
- [10] **8a**: Fp = 162°C (Zers.); M<sub>r</sub> = 650 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1630 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -2.80 (t, J<sub>PH</sub> = 2.7 Hz, =CHPh), 1.27 (dvt, J<sub>HH</sub> = 6.9, N = 13.6 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 2.89 (m, PCH), 7.22 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.20 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 23.27 (vt, N = 13.2 Hz, PCH), 110.67 (s, s", J<sub>PC</sub> < 5 Hz, C<sub>6</sub>P), 261.92 (t, J<sub>PC</sub> = 12.4 Hz, C<sub>6</sub>A). - **8b**: Fp = 119°C (Zers.); M<sub>r</sub> = 588 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1670 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -3.97 (tq, J<sub>PH</sub> = 2.8, J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, =CHMe), 1.30 (dvt, J<sub>HH</sub> = 7.0, N = 13.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 2.33 (dt, J<sub>PH</sub> = 2.2, J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, =CHCH<sub>3</sub>), 2.92 (m, PCH); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -9.64 (s, =CHCH<sub>3</sub>), 20.02 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 22.69 (vt, N = 11.8 Hz, PCH), 96.93 (s, s", J<sub>PC</sub> < 5 Hz, C<sub>6</sub>P), 260.04 (t, J<sub>PC</sub> = 13.6 Hz, C<sub>6</sub>A). - **8c**: Fp = 165°C (Zers.); M<sub>r</sub> = 574 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1640 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.23 (t, J<sub>PH</sub> = 2.9 Hz, =CH<sub>2</sub>), 1.29 (dvt, J<sub>HH</sub> = 7.2, N = 13.9 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 3.00 (m, PCH); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.91 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 22.63 (vt, N = 13.3 Hz, PCH), 87.34 (s, s", J<sub>PC</sub> < 5 Hz, C<sub>6</sub>P), 257.63 (t, J<sub>PC</sub> = 12.4 Hz, C<sub>6</sub>A); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 30.96 (s).

[11] Darstellung von **6a**, **c**: H. Werner, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 105; **6b** wurde analog erhalten: Hellgelbe Kristalle, Fp = 104°C (Zers.); IR (KBr): ν(C=C) = 1930 cm<sup>-1</sup>.

[12] **7a** wird durch Lösen von **6a** in Pentan bei -10°C hergestellt und durch Umkristallisieren aus Pentan (25 bis -78°C) gereinigt. Rote, kurzzeitig luftstabile Kristalle, Fp = 130°C; Ausbeute 95%; M<sub>r</sub> = 650 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 2090, ν(IrH) = 1926 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -43.25 (t, J<sub>PH</sub> = 12.0 Hz, IrH), 1.27 und 1.29 (dvt, J<sub>HH</sub> = 7.0, N = 13.8 Hz, PCHCH<sub>3</sub>, 2 Signale durch Diastereotopie), 3.10 (m, PCH), 7.23 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

[13] W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. 96* (1984) 139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 141.

### [[1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>]<sub>6</sub>Tl]<sub>4</sub>[GaBr<sub>4</sub>]<sub>4</sub> – Synthese und Struktur eines gemischten Mono- und Bis(aren)thallium-Komplexes\*\*

Von Hubert Schmidbaur\*, Wolfgang Bublak, Jürgen Riede und Gerhard Müller

Komplexe neutrale Arene mit Hauptgruppenmetallen gibt es nur von ganz wenigen Elementen der Gruppen 3B<sup>[1]</sup> und 4B<sup>[2]</sup>. Von kürzlich gefundenen Ausnahmen abgesehen<sup>[1a,b,c]</sup> handelt es sich dabei durchweg um Beispiele, in denen ein einziges Aren zentrisch an das Metall gebunden ist. Es zeichnet sich ab, daß die Bildungstendenz für diesen Verbindungstyp von der Übereinstimmung der Orbitalssymmetrie des HOMOs des Kohlenwasserstoffs und des LUMOs des Metalls bestimmt wird – wie es aktuellen Konzepten für derartige Wechselwirkungen entspricht<sup>[3]</sup>. Nach Erschließung der Komplexe der zweiwertigen Metalle der 4. Hauptgruppe (Ge<sup>II</sup>, Sn<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup>) und analoger Derivate von einwertigen Metallen der 3. Hauptgruppe (Ga<sup>I</sup>, In<sup>I</sup>)<sup>[1]</sup> konnten wir nun diese Reihe durch eine bemerkenswerte Tl<sup>I</sup>-Verbindung gleich in zweifacher Hinsicht abrunden.

Die Existenz von Tl<sup>I</sup>-Arenkomplexen war schon früher wahrscheinlich gemacht worden, doch stand der endgültige Beweis aus<sup>[4]</sup>. Die Komplexsalze Tl[AlCl<sub>4</sub>], Tl[AlBr<sub>4</sub>], Tl[GaCl<sub>4</sub>] und Tl[GaBr<sub>4</sub>] lösen sich gut in heißem Benzol. Beim Abkühlen entstehen farblose Kristalle, deren Benzolgehalt jedoch schon bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom laufend abnimmt, so daß keine definierten Phasen erhalten werden können. Im Vakuum verbleibt benzolfreies Komplexsalz. Auch mit Hexamethylbenzol verließen die Kristallisierungsversuche erfolglos. Mit Mesitylen (Mes, 1,3,5-Trimethylbenzol) sind die Verhältnisse hingegen wesentlich günstiger; so bildet sich z. B. mit Tl[GaBr<sub>4</sub>] die kristalline Phase der Titelverbindung, für die thermogravi-

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. W. Bublak, J. Riede [<sup>†</sup>], Dr. G. Müller [<sup>†</sup>]  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[<sup>†</sup>] Röntgen-Strukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Siemens AG und der Preussag AG unterstützt.

metrische Messungen (20 bis 150°C) überraschend ein Molverhältnis Mesitylen : Komplexsalz von 1.5 ergaben.<sup>[5]</sup>

Die Röntgen-Strukturanalyse des Mesitylen-Adduktes<sup>[5]</sup> erbrachte als wichtigsten Befund, daß ein Grundgerüst von tetrameren  $Tl_4[GaBr_4]_4$  mit kristallographischer Zentrosymmetrie vorliegt. An die  $Tl^{+}$ -Kationen sind alternierend jeweils ein oder zwei Mesitylenmoleküle koordiniert (Abb. 1). Das große Aggregat enthält demnach sowohl Mono- als auch Bis(aren)metall-Einheiten, die in komplizierter Weise über  $GaBr_4$ -Tetraeder verbrückt sind.

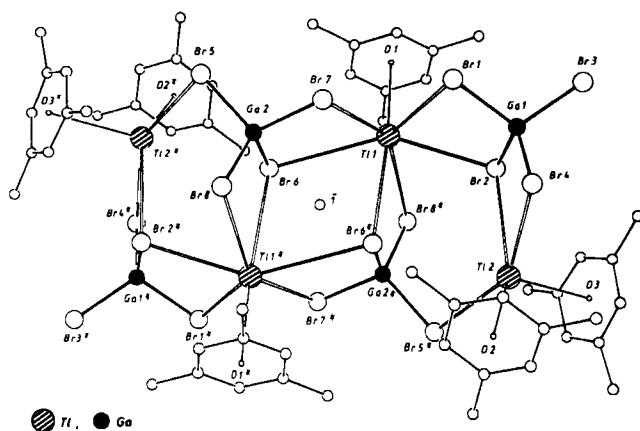


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der zentrosymmetrischen Tetramereneinheit im Kristall (ohne H-Atome) [5]. Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: An  $Tl1$ :  $Tl1-D1$  2.94,  $Tl1-Br1$  3.520(2),  $Tl1-Br2$  3.349(2),  $Tl1-Br8^*$  3.476(2),  $Tl1-Br5$  3.675(2),  $Tl1-Br7$  3.377(2),  $Tl1-Br6^*$  3.507(2),  $D1-Tl1-Br6^*$  164.8; an  $Tl2$ :  $Tl2-D2$  3.01,  $Tl2-D3$  3.03,  $Tl2-Br2$  3.567(2),  $Tl2-Br4$  3.346(2),  $Tl2-Br5^*$  3.485(2),  $Tl2-Br6^*$  4.025(2),  $D2-Tl2-D3$  119.7.

In der (*Mes*) $Tl^+$ -Teilstruktur ist das Metallatom  $Tl$  1 in einer Entfernung von 2.94 Å annähernd über dem Ringzentrum fixiert ( $\eta^6$ -Koordination). Die Koordinationsphäre von  $Tl1$  wird durch sechs Bromatome in Form einer stark verzerrten fünfseitigen Pyramide ergänzt; dazu wirken drei  $GaBr_4$ -Anionen chelatisierend, eines apikal-äquatorial, die beiden anderen symmetrisch dazu bisäquatorial. Eine derartige Anordnung wurde kürzlich auch in  $[(CH_3)_6C_6]_4Ga_4][GaCl_4]$  gefunden<sup>[1c]</sup>.

Die (*Mes*) $Tl^+$ -Teilstrukturen sind durch zwei 60.5° gegeneinander geneigte Mesitylenmoleküle gekennzeichnet, wobei die Metallatome  $Tl2$  wieder annähernd symmetrisch (3.00 bzw. 3.02 Å) über den Ringzentren angeordnet sind ( $\eta^6$ -Koordination). Dazu kommen in der unmittelbaren Umgebung drei irregulär angeordnete Br-Atome, ein vierter (Br6\*) befindet sich etwas weiter außen. Insgesamt entstehen dadurch wieder zwei Chelatkontakte. Die Koordinationsgeometrie zeigt damit gewisse Ähnlichkeiten zu der von  $[(Mes)_2In(InBr_4)]$ . Dort bildet allerdings die Ebene durch die drei Bromatome die Halbierende des Winkels zwischen den beiden Arenmolekülen<sup>[1e]</sup>. Die Koordinationsphären von  $Tl1$  und  $Tl2$  lassen keine ausgeprägte stereochemische Aktivität der freien Elektronenpaare erkennen.

Damit bilden alle schweren Elemente der 3. Hauptgruppe im ns<sup>2</sup>-Valenzzustand sowohl Mono- als auch Bis- $\pi$ -Komplexe mit neutralen Arenen. Ihre geometrischen Grundprinzipien sind offensichtlich die gleichen, und die in ihnen gemessenen Atomabstände sind regelmäßig abgestuft<sup>[11]</sup>. Sie unterscheiden sich grundsätzlich von den Arenkomplexen der d<sup>10</sup>s<sup>0</sup>-konfigurierten Münzmetall-Kationen, in denen die Metalle ihrer geänderten Orbitalsymmetrie entsprechend ausnahmslos azentrisch am Aren fixiert sind<sup>[6]</sup>. Komplexe von  $Tl^+$  mit anionischen Arenen vom

Typ des ( $C_5H_5$ ) $Tl$  sind schon klassische metallorganische Reagentien. Ihre Strukturen werden zwangsläufig stärker von einer ionischen Bindungskomponente geprägt<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 28. Dezember 1984 [Z 1126]

- [1] a) H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Organometallics* 2 (1983) 1550; b) *Chem. Ber.* 117 (1984) 3381; c) U. Thewalt, T. Zafiropoulos, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1642; d) H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 76; e) J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *ibid.* 96 (1984) 367 bzw. 23 (1984) 386.
- [2] a) J. A. Zubia, J. J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 251; b) J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 306; c) M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 751, zit. Lit.
- [3] a) K. Fukui, *Angew. Chem.* 94 (1982) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 801; b) P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757; c) P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7405.
- [4] T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5941.
- [5] Kristallstrukturdaten: Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.239(3)$ ,  $b = 12.245(2)$ ,  $c = 15.423(3)$  Å,  $\alpha = 102.05(1)$ ,  $\beta = 92.77(2)$ ,  $\gamma = 100.58(2)$ °,  $V = 2032.2$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{exp}} = 2.53$  g/cm<sup>3</sup> für  $Z = 2$ . 6364 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur basierend auf  $\psi$ -Scans von acht Reflexen ( $\omega$ -Scan),  $\Delta\omega = 0.9^\circ$ ,  $+h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.573$ ,  $Mo_K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $F(000) = 1404$ ,  $\mu(Mo_K\alpha) = 166.1$  cm<sup>-1</sup>,  $T = -35^\circ\text{C}$ , Syntex P2<sub>1</sub>). Strukturlösung durch Patterson-Methoden,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.056$  für 352 verfeinerte Parameter und 4638 Strukturfaktoren mit  $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$  ( $w = k/\sigma^2(F_0)$ ,  $k = 1.98$  im letzten Cyclus, Nicht-H-Atome anisotrop, H konstant, SHEXL 76).  $\Delta\rho_{(\text{max.})}(\text{final}) = +1.61/-1.85$  e/Å<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51180, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Silber Teil B5, *Silberorganische Verbindungen*, Springer, Berlin 1975; R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1877.
- [7] a) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 69 (1957) 207; b) J. K. Tyler, A. P. Cox, J. Sheridan, *Nature (London)* 183 (1959) 1182; c) J. F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier, D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.* 8 (1975) 386; d) E. Canadell, O. Eisenstein, J. Rubio, *Organometallics* 3 (1984) 759, zit. Lit.

## Dicyan als Brückenligand – Herstellung und Kristallstruktur von polymerem $[Ag((CN)_2]_2n[AsF_6]_n$ mit gewelltem quadratischen Netzwerk

Von *Herbert W. Roesky\*, Hartmut Hofmann, Jürgen Schimkowiak, Peter G. Jones, Karen Meyer-Bäse und George M. Sheldrick*

*Professor Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet*

Dicyan 2 hat in jüngster Zeit wieder Interesse gefunden<sup>[11]</sup>; mit ihm lassen sich auf einfache Weise verschiedene Artige Heterocyclen aufbauen, wobei in der Regel Dicyan als NCCN-Syntheseeinheit erhalten bleibt. Bei einigen Reaktionen beobachtet man jedoch auch Spaltung der C–C-Bindung. So fungiert Dicyan z. B. als Cyanierungsreagens bei der Herstellung von Tetracyanethen aus Ethin<sup>[2]</sup>. Erwähnenswert ist auch die Reaktion von Dicyan und Schwefel in Dimethylformamid zu 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril<sup>[3]</sup>, die nur in Gegenwart von Kupfer möglich ist. Diesen und anderen Reaktionen von Dicyan ist die Beteiligung metallischer Zentren gemeinsam. Die Koordination von Dicyan an ein Metall und die daraus resultierenden Bindungsverhältnisse müssen daher für die katalytische Reaktionsfolge von zentraler Bedeutung sein. Wir waren deshalb an einkristallinen Koordinationsverbindungen von Dicyan interessiert.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. H. Hofmann, J. Schimkowiak, Dr. P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen