

metrische Messungen (20 bis 150°C) überraschend ein Molverhältnis Mesitylen : Komplexsalz von 1.5 ergaben.

Die Röntgen-Strukturanalyse des Mesitylen-Adduktes^[5] erbrachte als wichtigsten Befund, daß ein Grundgerüst von tetrameren $\text{Ti}_4[\text{GaBr}_4]_4$ mit kristallographischer Zentrosymmetrie vorliegt. An die Ti^{2+} -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.

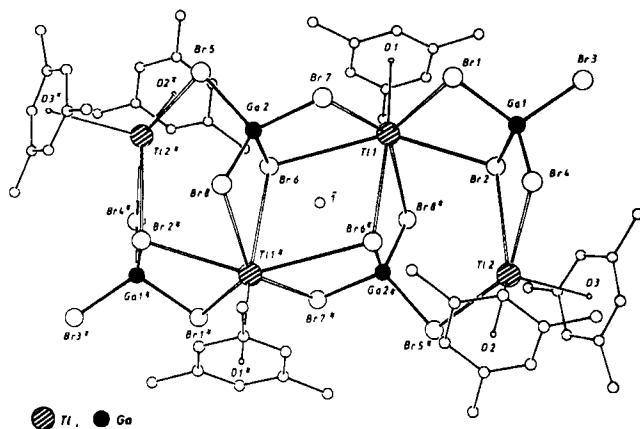


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der zentrosymmetrischen Tetrameren-Einheit im Kristall (ohne H-Atome) [5]. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: An Ti1: Ti1-D1 2.94, Ti1-Br1 3.520(2), Ti1-Br2 3.349(2), Ti1-Br8* 3.476(2), Ti1-Br5 3.675(2), Ti1-Br7 3.377(2), Ti1-Br6* 3.507(2), D1-Ti1-Br6* 164.8; an Ti2: Ti2-D2 3.01, Ti2-D3 3.03, Ti2-Br2 3.567(2), Ti2-Br4 3.346(2), Ti2-Br5* 3.485(2), Ti2-Br6* 4.025(2), D2-Ti2-D3 119.7.

In der $(\text{Mes})\text{Ti}^{2+}$ -Teilstruktur ist das Metallatom Ti 1 in einer Entfernung von 2.94 Å annähernd über dem Ringzentrum fixiert (η^6 -Koordination). Die Koordinationsphäre von Ti1 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 $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]_4\text{Ga}_4\text{I}_4[\text{GaCl}_4]$ gefunden^[1c].

Die $(\text{Mes})_2\text{Ti}^{2+}$ -Teilstrukturen sind durch zwei 60.5° gegeneinander geneigte Mesitylenmoleküle gekennzeichnet, wobei die Metallatome Ti2 wieder annähernd symmetrisch (3.00 bzw. 3.02 Å) über den Ringzentren angeordnet sind (η^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 $[(\text{Mes})_2\text{In}(\text{InBr}_4)]$. Dort bildet allerdings die Ebene durch die drei Bromatome die Halbierende des Winkels zwischen den beiden Arenmolekülen^[1e]. Die Koordinationsphären von Ti1 und Ti2 lassen keine ausgeprägte stereochemische Aktivität der freien Elektronenpaare erkennen.

Damit bilden alle schweren Elemente der 3. Hauptgruppe im ns²-Valenzzustand sowohl Mono- als auch Bis- π -Komplexe mit neutralen Arenen. Ihre geometrischen Grundprinzipien sind offensichtlich die gleichen, und die in ihnen gemessenen Atomabstände sind regelmäßig abgestuft^[11]. Sie unterscheiden sich grundsätzlich von den Arenkomplexen der d¹⁰s⁰-konfigurierten Münzmetall-Kationen, in denen die Metalle ihrer geänderten Orbitalsymmetrie entsprechend ausnahmslos azentrisch am Aren fixiert sind^[6]. Komplexe von Ti^{2+} mit anionischen Arenen vom

Typ des $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}$ sind schon klassische metallorganische Reagentien. Ihre Strukturen werden zwangsläufig stärker von einer ionischen Bindungskomponente geprägt^[7].

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. 96* (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.* 92 (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 $\bar{P}1$, $a = 11.239(3)$, $b = 12.245(2)$, $c = 15.423(3)$ Å, $\alpha = 102.05(1)$, $\beta = 92.77(2)$, $\gamma = 100.58(2)$ °, $V = 2032.2$ Å³, $\rho_{\text{exp.}} = 2.53$ g/cm³ für $Z = 2$. 6364 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur basierend auf ψ -Scans von acht Reflexen (ω -Scan), $\Delta\omega = 0.9$ °, $+h$, $\pm k$, $\pm l$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.573$, MoK_{α} , $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 1404$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 166.1$ cm⁻¹, $T = -35$ °C, Syntex P2₁. 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, SHELX 76). $\Delta\rho_{(\text{max.})}(\text{final}) = +1.61 / -1.85$ e/Å³. 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 $[\text{Ag}((\text{CN})_2)_2]_n[\text{AsF}_6]_n$ 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^[11]; 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^[2]. Erwähnenswert ist auch die Reaktion von Dicyan und Schwefel in Dimethylformamid zu 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril^[3], 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
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Nach bisherigen Erkenntnissen reagiert Dicyan mit Metallzentren zum einen unter Bildung von end-on-Komplexen, zum anderen unter oxidativer Addition^[4, 5]. Bei der Reaktion von Dicyan im Überschuß mit dem Silbersalz 1

in flüssigem SO₂ konnten wir unseres Wissens erstmalig einen durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse gesicherten Dicyankomplex isolieren^[6].

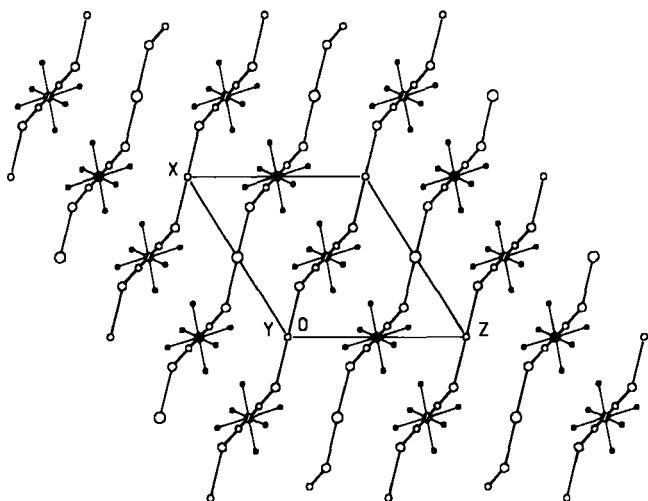
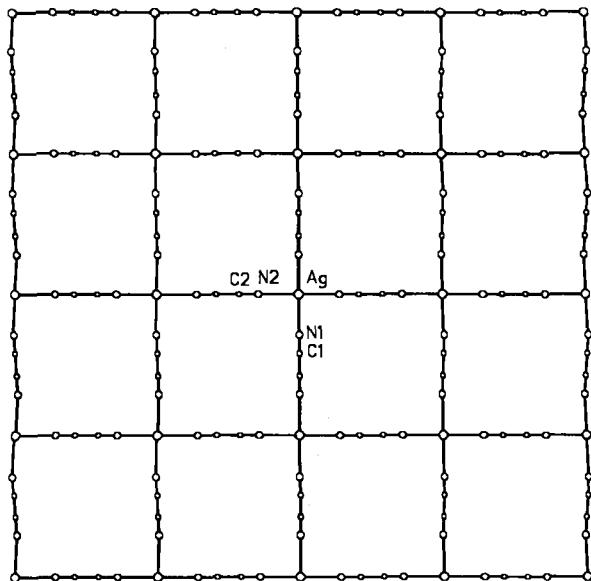
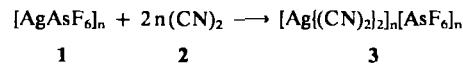


Abb. 1. Oben: Perspektivische Abbildung des schichtpolymeren Kations von 3 im Kristall. C₂/m, $a = 866.5(4)$, $b = 836.3(3)$, $c = 819.8(4)$ pm, $\beta = 122.06(3)$ °, $Z = 2$ (Monomer), $T = -40^\circ\text{C}$. M_W, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, $R = 0.039$, $R_{\text{w}} = 0.043$ für 550 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Alle Atome des Kations liegen auf speziellen Lagen; Ag auf 0,0,0, C1 und N1 auf $x,0,z$, C2 und N2 auf 0,y,0. Die Verfeinerung wurde durch Pseudosymmetrie (alle Reflexe mit ungeradem l sind schwach) und Unordnung des Anions erschwert. Wichtige Bindungsängste [pm] und -winkel [°]: Ag–N1 239.9(6), Ag–N2 236.4(7), N1–C1 113.8(9), N2–C2 112.8(10), C1–C1' 138.0(12), C2–C2' 137.9(14); Ag–N1–C1 152.3(9), N1–C1–C1' 177.9(14), alle anderen Winkel 90 oder 180°. (C1' und C2' sind durch Inversionssymmetrie erzeugte äquivalente Atome.) Die Umorientierungsmatrix $0 \rightarrow 1 \ 0 \rightarrow -1 \ 0 \rightarrow 0 \rightarrow -1 \ 0 \rightarrow 2$ generiert eine scheinbar F-zentrierte orthorhombische Zelle ($a' = 836.3$, $b' = 866.5$, $c' = 1389.7$ pm), die aber nur eine monokline Laue-Symmetrie aufweist. Unten: Projektion der Struktur von 3 entlang der b-Achse. (N2 und C2 liegen auf dieser Achse und sind deshalb nur undeutlich zu erkennen). Die Schichten sind durch den Ag–N1–C1-Winkel von 152.3° deutlich gewellt. Nur eine Orientierung des ungeordneten Anions ist abgebildet. Das As-Atom liegt auf 0,0,0, die F-Atome liegen jedoch auf allgemeinen Lagen. Kreise: groß Ag, mittelgroß N, klein C; schraffierte Kreise As; schwarze Punkte F. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51252, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



3 ist farblos, hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei 176°C. **2** bleibt bei der Umsetzung als lineare Einheit erhalten und befindet sich in **3** als Brückenligand zwischen Silberatomen. Dieser Aufbau ermöglicht eine polymere Netzstruktur, in der jedes Silberatom quadratisch-planar von vier Stickstoffatomen umgeben ist (Abb. 1). Nur ein weiteres Beispiel dieser Koordinationsgeometrie, in Ag_{1.8}Mn₈O₁₆, ist bei Silber(I) bekannt^[7]. Schwache Kontakte zu Fluoratomen (276 pm), die aber kaum als kovalente Wechselwirkungen angesehen werden können, vervollständigen eine verzerrt oktaedrische Koordination am Metall. Die oben erwähnte Synthese von 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril^[3] wird durch diese Untersuchungen plausibler, weil die planare Koordination des Silbers mit den Dicyanmolekülen auch Koordinationen zu Schwefel ermöglicht. Wie die Übertragung des Schwefels zum Dicyanmolekül erfolgt, ist noch nicht geklärt.

Eingegangen am 28. Januar,
in veränderter Fassung am 15. Februar 1985 [Z 1148]

- [1] H. W. Roesky, H. Hofmann, *Chem.-Ztg.* 108 (1984) 231.
- [2] G. Weddigen (BBC AG), DOS 3127688 (14. Juli 1981, 3. Febr. 1983); *Chem. Abstr.* 98 (1983) P142984n.
- [3] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 95 (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323.
- [4] B. Corain, M. Basato, A. Warsono, *Chim. Ind.* 61 (1979) 567.
- [5] B. Corain, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 165.
- [6] Zu 1.31 g (4.4 mmol) 1 in einem Druckgefäß werden bei -78°C 20 mL flüssiges SO₂ kondensiert. Anschließend erwärmt man langsam unter Röhren auf Raumtemperatur, um 1 in SO₂ homogen zu lösen. Danach kühlt man wieder auf -78°C ab und kondensiert 1.38 g (26.5 mmol) 2 zur gefrorenen Lösung. Nach dem Aufstauen läßt man 2 h bei Raumtemperatur röhren. Es bildet sich ein heller, kristalliner Niederschlag, der mäßig in SO₂ löslich ist. Nach der Filtration werden SO₂ und überschüssiges 2 langsam abgezogen. Dabei scheiden sich glasklare Kristalle von 3 ab, die sehr hydrolyseempfindlich sind. Ausbeute an 3: 0.37 g (21%). IR (Nujol): $\nu = 2200, 2125, 695$ und 380 cm^{-1} (CN-Streckschwingung von gasförmigem 2 bei 2157 cm^{-1}). Starke Raman-Banden bei 2356, 872, 688, 510 und 370 cm^{-1} .
- [7] F. M. Chang, M. Jansen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 906.

Synthese, dynamisches Verhalten und Struktur von $[\text{Sn}(\text{C}(\text{PMe}_2)_3)_2]_n$, einem homoleptischen Tetraphosphanzinn(II)-Komplex mit pseudo-trigonal-bipyramidaler Struktur**

Von Hans Heinz Karsch*, Armin Appelt und Gerhard Müller

Komplexe von Hauptgruppenelementen, deren Koordinationsphäre nur oder überwiegend von Phosphanliganden gebildet wird, sind im Gegensatz zu entsprechenden Übergangsmetallkomplexen selten. Mit anionischen Phosphanliganden, z. B. Phosphinomethaniden I oder Phosphinomethylaluminaten II

[*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. A. Appelt, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Phosphankomplexe von Hauptgruppenelementen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: [1b].