

den auch von anderer Seite beobachtet^[8]. Ozonolyse von L-4 liefert die 2-O-Benzyl-geschützte 4,6-Didesoxy-L-xylohexose L-5 in nur vier Stufen. Überführung ins Benzylglycosid, 3-O-Methylierung und hydrogenolytische Debenzylierung ergeben in guter Ausbeute L-Chalcose L-6^[9]. Entsprechend werden aus D-3 die 4,6-Didesoxyhexose D-5 und D-Chalcose D-6^[9] erhalten.

Eingegangen am 7. Oktober 1985 [Z 1487]

- [1] S. Hanessian, *Adv. Carbohydr. Chem.* 21 (1966) 143; N. R. Williams, J. D. Wandler in W. Pigman, D. Horton (Hrsg.): *The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry, Vol. 1B*, Academic Press, New York 1980, S. 761 ff.
- [2] Aus erythro-Dipropenylglykol wurden außerdem 4,6-Didesoxy-xylohexosen und aus erythro-Divinylglykol die 2,6-Didesoxyhexose D-Digitoxose hergestellt: U. Küsner, *Dissertation*, Universität Konstant, voraussichtlich 1986.
- [3] Aus *threo*-Divinylglykol wurde das Pheromon *exo*-Brevicomin synthetisiert: U. Küsner, R. R. Schmidt, *Synthesis*, im Druck.
- [4] Chalcosesynthesen ausgehend von Kohlenhydraten: a) N. K. Kochetkov, A. J. Usov, *Tetrahedron Lett.* 1963, 519; b) S. McNally, W. G. Overend, *Chem. Ind. (London)* 1964, 2021; c) A. B. Foster, M. Stacey, J. M. Webber, J. H. Westwood, *J. Chem. Soc.* 1965, 2319; d) B. T. Lawton, D. J. Ward, W. A. Szarek, J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 2899; e) K. Kefurt, Z. Kefurcová, J. Jarý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38 (1972) 2627; f) H. Redlich, W. Roy, *Carbohydr. Res.* 68 (1979) 275.
- [5] De-novo-Chalcosesynthesen: a) R. M. Srivastava, R. K. Brown, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 830; b) K. Torsell, M. P. Tyagi, *Acta Chem. Scand.* B31 (1977) 7; c) A. Banaszek, A. Zamojski, *Roczn. Chem.* 45 (1971) 391; d) S. Danishevsky, J. F. Kerwin, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1597.
- [6] W. G. Young, L. Levanas, Z. Jesaitis, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 2274.
- [7] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5974; V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *ibid.* 103 (1981) 6237.
- [8] J. M. Finan, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2719; S. M. Viti, *ibid.* 23 (1982) 4541.
- [9] L-6: $[\alpha]_D^{25} = -78$ ($c=0.6$, H_2O nach 3-24 h) [4b]; $F_p = 89-90^\circ C$ [4b]; D-6: $[\alpha]_D + 77$ ($c=0.6$, H_2O , nach 3-18 h); $F_p = 90.5-91^\circ C$.

Trithiometaphosphat PS_3^- – ein Anion mit Phosphor der Koordinationszahl 3**

Von Herbert W. Roesky*, Reinhart Ahlrichs* und Stefan Brode

Professor Fritz Seel zum 70. Geburtstag gewidmet

Über dreifach koordinierte schwefelhaltige Phosphorane 1 ist in den letzten Jahren verschiedentlich berichtet worden^[1-3]. X kann dabei O, S, NR oder CR₂, und Y kann NR₂ oder Aryl sein. Wir berichten hier über die Reaktion von P₄S₁₀ mit KCN und H₂S, bei der neben dem bekannten $[(CNPS_2)_2S]^{2-}$ ^[4] das Trithiometaphosphat PS_3^- 3 entsteht, das sich als Tetraphenylarsonium-Salz isolieren läßt^[5]. Der genaue Reaktionsablauf konnte bisher nicht aufgeklärt werden, doch ist das Ergebnis sehr überraschend, da Alkalimetalle mit Schwefel und Phosphor bei 750°C nur das dimere Anion 4 ergeben^[6]. Wir nehmen an, daß die Größe des Kations die Bildung des Dimers kinetisch hemmt. Monomeres Metaphosphat PO_3^- ist bisher nur in der Gasphase oder in Lösung bekannt^[7]. Kürzlich wurde über ein Tris(methylen)phosphat-Ion vom Typ $[P(=C\leq)]^-$ berichtet^[8].

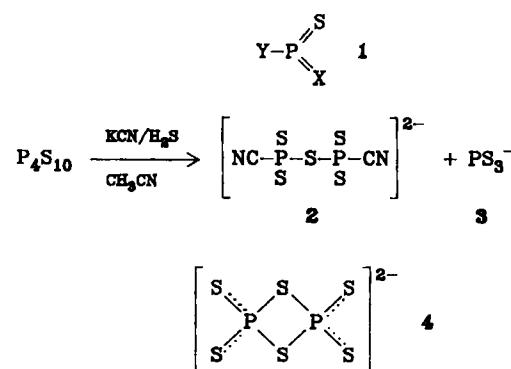
[*] Prof. Dr. H. W. Roesky

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. S. Brode

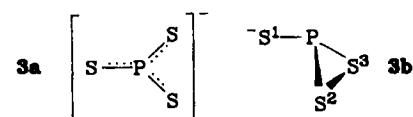
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (Lehrstuhl für
Theoretische Chemie) der Universität
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Strukturuntersuchungen danken wir Dr. M. Noltemeyer und Prof. G. M. Sheldrick. Dem Rechenzentrum der Universität Karlsruhe danken wir für ausgezeichneten Service.



Das Tetraphenylarsonium-Salz von 3 wird aus Methanol als gelbe Kristalle ($F_p = 183^\circ C$) erhalten. Seine Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Felddesorptionsmassenspektroskopie gesichert. So findet man bei m/z 383 (+FD) ein Signal des Ph_4As^+ -Ions und bei m/z 127 (-FD) eines PS_3^- -Ions. Ionen mit größeren oder kleineren Massenzahlen sind nicht nachweisbar. Dieser Befund schließt das Vorliegen eines dimeren oder polymeren Anions aus. Im ³¹P-NMR-Spektrum (Aceton/C₆D₆) findet man ein Signal bei $\delta = 52.3$ (85% H_3PO_4 ext.) und damit in einem Bereich, wie er bei Diiminophosphoranen (Phosphor der Koordinationszahl 3) beobachtet wird ($\delta = 45-55$)^[9].

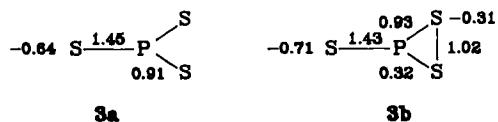
Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab, kristallisiert $[Ph_4As][PS_3]$ monoklin in der Raumgruppe C2; die Elementarzelle hat die Koordinaten $a = 18.944(4)$, $b = 7.107(1)$, $c = 13.393(2)$ und $\beta = 134.67(1)$. Da sich das Anion bewegt, war eine Verfeinerung der Struktur nicht möglich. Dennoch deuten die Befunde auf eine pyramidale Struktur, und dimeres $[P_2S_6]^{2-}$ sowie eine lineare Struktur $[SPSS]^-$ können ausgeschlossen werden^[9, 10]. Damit kommen nur die beiden Strukturen 3a und 3b in Betracht.



Da $[Ph_4As]^+$ ein relativ großes Kation ist und somit elektrostatische Wechselwirkungen keinen großen Einfluß auf PS_3^- haben sollten, ist es sinnvoll, ab-initio-Rechnungen für das freie PS_3^- -Ion durchzuführen, um Struktur und relative Energie von 3a und 3b zu bestimmen. Molekülorbital(MO)-Rechnungen mit der „self consistent field“(SCF)-Methode^[11] ergaben folgende Strukturparameter: 3a: Symmetrie D_{3h}, P-S 196 pm; 3b: Symmetrie C_s, P-S¹ 199 pm, P-S² 221 pm, S²-S³ 212 pm, S¹-P-S² 112°. Die Erfahrung zeigt^[12], daß auf diesem Niveau der Berechnung die interatomaren Abstände in der Regel nur um wenige pm unterschätzt werden. In die Rechnungen wurden ferner die $[SPSS]^-$ -Kette und der planare Ring mit C_{2v}-Symmetrie einbezogen. Die Kette ergibt bei der Geometrieoptimierung die Struktur 3b, und der Ring hat für sinnvolle Abstände eine sehr hohe Energie (Dissoziation zu $[SPS]^-$ und S).

Zur Ermittlung der relativen Energien von 3a und 3b wurden Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Rechnungen mit der CPF-Methode^[13] durchgeführt, wobei eine flexiblere Basis^[14] verwendet wurde. Es ergab sich, daß 3a stabiler ist als 3b: SCF: $\Delta E = E(3a) - E(3b) = 141$ kJ/mol; CPF: $\Delta E = 122$ kJ/mol. Das CPF-Resultat ist wahrscheinlich genauer und sollte mit einem Fehler von 20-30 kJ/mol behaftet sein.

Zur Veranschaulichung der Elektronenstruktur wurde eine Populationsanalyse der SCF-Wellenfunktion durchgeführt. Die verwendete Methode^[15,16] charakterisiert die Bindungsverhältnisse durch Nettoatomladungen der Atome (Q_A) und die den Bindungen zugeordneten „shared electron numbers“ (SEN). Die SEN gibt die Anzahl von Elektronen an, die den an einer Bindung beteiligten Atomen zu gleichen Teilen zugeordnet werden können; sie ist ein zuverlässiges Maß für die Stärke einer kovalenten Bindung^[15]. Die Ergebnisse sind in Schema 1 dargestellt. Zur besseren Einordnung der SEN-Werte sei angemerkt, daß starke kovalente Einfachbindungen (C–H, C–C, H–H) $\text{SEN} \approx 1.4$ und polare Einfachbindungen $\text{SEN} \approx 1.0$ (für HF) ergeben.



Schema 1.

In Abbildung 1 sind die SCF-Orbitalenergien ε der energiereichen MOs von **3a** angegeben (die Verhältnisse von **3b** sind einfach und werden im Text diskutiert) und die zugehörigen MOs charakterisiert.

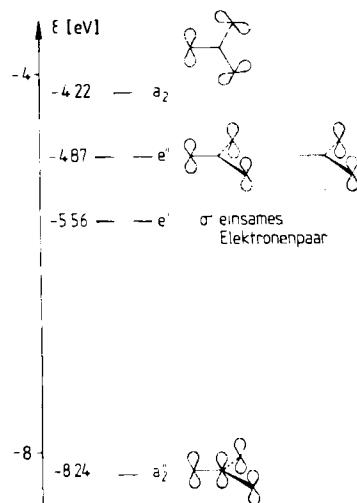


Abb. 1. Schematische Darstellung der energetisch hochliegenden MOs für PS_3^- der Struktur **3a** (D_{3h} -Symmetrie).

In **3a** und **3b** liegen je drei PS- σ -Bindungen vor, in **3a** zusätzlich ein 6-Elektronen-4-Zentren- π -System (MOs a_2'' und e'), in **3b** zusätzlich eine SS-Bindung. Die Summe der kovalenten Bindungen sind in den beiden Strukturen ähnlich; die Summe der SEN beträgt 4.35 für **3a** und 4.31 für **3b**. Das π -System in **3a** ist für die planare Struktur am stabilsten. Der Energieaufwand für die Planarisierung ist schwer abzuschätzen, sollte aber nicht groß sein. In PCl_3 liegt bereits ein ClPCl -Winkel von 100.3° vor; die erhöhte Coulomb-Abstoßung der Liganden in PS_3^- lässt einen noch größeren Winkel erwarten.

Entscheidend für die relative Stabilität von **3a** und **3b** sind die Ladungsverteilungen, die jeweils eine Folge der Elektronenstruktur sind. In **3b** ist, wie erwartet, die negative Ladung vor allem an S^1 lokalisiert. Eine schwache Delokalisierung der Ladungen wird durch $3p_\pi(\text{S}^1)-3d_n(\text{P})$ -Rückbindung erreicht, die die PS 1 -Bindung verstärkt. Das zeigt sich an der SEN von 1.43 (zu vergleichen mit

$\text{SEN}(\text{PS}^2)=0.93$) und dem relativ kurzen PS 1 -Abstand von 199 pm. Die SS-Bindung in **3b** ist, bedingt durch die Ladung an den S-Atomen ($Q_S = -0.31$), relativ schwach ($\text{SEN}=1.02$). Die Lokalisierung der Ladung an S^1 , die nicht, wie in **3a**, durch die Nähe eines stark positiven P-Atoms stabilisiert wird, zeigt sich vor allem an den Orbitalenergien der höchsten MOs in **3b**, die einsamen Elektronenpaaren an S^1 entsprechen: $\varepsilon(a') = -3.6 \text{ eV}$, $\varepsilon(a'') = -3.7 \text{ eV}$. Diese Orbitale sind erheblich energiereicher als die MOs in **3a** (Abb. 1), was entscheidend für die Instabilität von **3b** ist. Die Ladungsverteilung in **3a** wird durch das π -System bestimmt. Nur das bindende a_2'' -MO hat $3p_\pi(\text{P})$ -Beiträge, die e'' -MOs dagegen nicht (Abb. 1). Daraus ergibt sich insgesamt ein Übergang von ca. einem π -Elektron vom P zu den Liganden S – in Übereinstimmung mit der Populationsanalyse ($Q(\text{P})=+0.91$). Die Positivierung des P-Atoms begünstigt stabilisierende $3d_n(\text{P})$ -Beiträge zu e'' , so daß diese MOs schwach bindend werden. Im Rahmen einer einfachen Hückel-MO-Überlegung liefert das bindende a_2'' π -MO eine π -Bindungsordnung von $3^{-1/2} = 0.58$. Der partielle Doppelbindungscharakter der PS-Bindung in **3a** zeigt sich deutlich in der $\text{SEN}(\text{PS})=1.43$ (zu vergleichen mit $\text{SEN}(\text{PS}^2)=0.93$ in **3b**) und dem kurzen PS-Abstand von 196 pm.

Die Rechnungen zeigen, daß PS_3^- in der Gasphase eine planare Struktur mit D_{3h} -Symmetrie hat. Das Molekül ist jedoch nicht sehr steif; eine Auslenkung (des P-Atoms) aus der Ebene um 16 pm erhöht die Energie um nur 10 kJ/mol. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, daß im Festkörper eine pyramidale Struktur vorliegt.

Eingegangen am 1. Juli,
ergänzte Fassung am 25. Oktober 1985 [Z 1371]

- [1] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72; E. Niecke, A. Seyer, D.-A. Wildbrett, *Angew. Chem. 93* (1981) 687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 675.
- [2] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem. 95* (1983) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1004.
- [3] L. N. Markovski, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1692.
- [4] H. W. Roesky, F. N. Tebbe, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 832.
- [5] *Arbeitsvorschrift:* 22.2 g (0.05 mol) P_4S_{10} und 32.5 g (0.5 mol) KCN werden in 250 mL CH_3CN bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung erwärmt sich dabei auf ca. 50°C . Sobald sie sich wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hat, leitet man ca. 3 h H_2S (Überschuß) ein, filtriert und entfernt aus dem Filtrat im Vakuum die flüchtigen Produkte. Der feste Rückstand wird in 100 mL H_2O gelöst, wobei keine Erwärmung auftritt. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 30 g $n\text{Pr}_4\text{NBr}$ in 150 mL H_2O . Es fällt ein gelber Niederschlag aus (30 g), von dem 15 g beim Aufschäumen in 150 mL CH_3OH wieder in Lösung gehen. Beim verbleibenden Rückstand, der aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ (5:1) umkristallisiert werden kann, handelt es sich um $[\text{nPr}_4\text{N}]_2[\text{NCPS}_2\text{S}]$. Die Methanolösung wird bei Raumtemperatur im Abzug eingengt, wobei ein zähflüssiges Öl zurückbleibt. Dieses wird erneut in 50 mL CH_3OH aufgenommen und zum Umsalzen mit einer Lösung von Ph_4AsCl (Überschuß) in CH_3OH versetzt. Beim vorsichtigen Einengen bei Raumtemperatur entstehen gelbe Kristalle von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{PS}_3]$ (Ausbeute 3 g).
- [6] W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 520 (1985) 51.
- [7] M. Henchman, A. Viggiano, J. F. Paulsen, A. Freedman, J. Wormhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1453; Übersicht: F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 81 (1981) 313.
- [8] R. Appel, F. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem. 97* (1985) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 589.
- [9] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1549.
- [10] IR (Nujol): $\nu = 1565 \text{ s}, 1180 \text{ m}, 1160 \text{ m}, 1068 \text{ s}, 1030 \text{ m}, 1016 \text{ m}, 988 \text{ s}, 730 \text{ vs}, 687 \text{ vs}, 680 \text{ vs}, 615 \text{ s}, 604 \text{ s}, 464 \text{ vs}, 445 \text{ vs}, 345 \text{ vs}, 335 \text{ vs } \text{cm}^{-1}$. – Raman: $\nu = 242 \text{ s}, 486 \text{ s}, 614 \text{ w}, 670 \text{ s}, 884 \text{ s}, 1000 \text{ vs}, 1028 \text{ m}, 1088 \text{ m}, 1182 \text{ m}, 1502 \text{ m}, 1582 \text{ s}, 1634 \text{ m}, 1756 \text{ w}$. Zuordnung unter Annahme von D_{3h} -Symmetrie: 242 $\nu_4(E')$, 486 $\nu_1(A'_1)$, 614 $\nu_2(A'_2)$, 670 $\nu_3(E')$ [siehe: J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicek: *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1982]; R. Becker und W. Brockner (Z. Naturforsch. A 39 (1984) 1120) nehmen ein PS_3^- -Ion in der Salzsäure bei 550°C aufgrund schwingungsspektroskopischer Befunde an.

- [11] Basis vom Typ „double zeta“, erweitert um 3d-Funktionen (für P und S): 11s, 7p, 1d kontrahiert zu (6s, 4p, 1d).
- [12] P. Pulay, A. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2550.
- [13] Die „Coupled Pair Functional“ (CPF)-Methode berücksichtigt alle Ein- und Zweifachanregungen bezüglich der SCF-Wellenfunktion exakt und in genauerer Weise die Beiträge höherer Anregungen. R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Ehrhardt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 890.
- [14] Wie [11] doch wurden ja zwei Sätze von 3d-Funktionen verwendet. Am Schwefel wurde weiterhin ein diffuser p-Satz zugefügt.
- [15] R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* 19 (1985) 120; C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 68 (1985) 231, zit. Lit.
- [16] Die Rechnungen wurden mit dem KARLSRUHE-Programmsystem durchgeführt. R. Ahlrichs, H.-J. Böhm, C. Ehrhardt, P. Scharf, H. Schiffer, H. Lischka, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 200. Die Rechnungen vom Cl-Typ schlossen bis zu 262000 Konfigurationen exakt ein; weitere 10⁹ wurden im Rahmen der CPF-Methode genähert berücksichtigt.

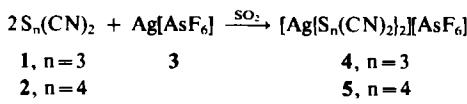
Polymeres Silberkomplexe $[\text{Ag}(\text{S}_n(\text{CN})_2)_2][\text{AsF}_6]$ ($n=3, 4$), stabile Koordinationsverbindungen von Dicyantri- und -tetrasulfan

Von Herbert W. Roesky*, Thomas Gries,
Jürgen Schimkowiak und Peter G. Jones

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Verhalten von Cyansulfanen gegenüber Metallen und Metall-Ionen ist unbekannt, jedoch zeigen Reaktionen wie die nur in Gegenwart metallischen Kupfers verlaufende Darstellung eines 1,2,4-Thiadiazols aus Dicyan und Schwefel den Einfluß von Metallzentren^[1]. Dicyantrisulfan 1, erstmals 1885 von Schneider hergestellt^[2], und Dicyantetrasulfan 2^[3] sind unbeständige Verbindungen, die an der Luft zur Polymerisation neigen; insbesondere 2 zerfällt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten unter Bildung orangefarbener Triazine^[4]. Kürzlich fanden wir, daß bei der Umsetzung von 1 mit Hexafluoracetone die S–S-Bindungen erhalten bleiben^[5]. Metallkomplexe beider Verbindungen waren bisher unbekannt, jedoch können sowohl Dicyan als auch organische Disulfane stabile Verbindungen mit Silberhexafluoroarsenat 3 bilden^[6, 7].

Die Umsetzungen von 1 und 2 mit AgAsF_6 in flüssigem Schwefeldioxid führen ohne Zersetzung zu den Silberkomplexen 4^[8] bzw. 5^[9], die wir in Form hellgelber bzw. orangegelber Kristalle isolieren konnten.



Nach Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen und Schwingungsspektren^[10] liegen in 4 und 5 unveränderte Polysulfanketten vor. Die Dicyansulfane 1 und 2 fungieren in den Komplexen als Brückenliganden und koordinieren über die endständigen Stickstoffatome; 4 ist ein Kettenpolymer (Abb. 1), 5 ein Schichtpolymer (Abb. 2). Da in 4 die S₃-Einheiten ungeordnet sind, kann ihre Struktur nur mit Vorbehalt diskutiert werden. Dicyantrisulfan weist im Komplex 4 wie im unkoordinierten Zustand^[11] *cis*-Konformation auf. Die C–N-Abstände sind in 4 und 5 auffallend verkürzt: 113.0 pm in 4, 113.2 pm in 5 und 121 pm in 1 (Mittelwerte); Gleicher gilt für die S–S-Abstände (207.4 und 199.7 pm in 4 sowie 206.1 und 200.3 pm in 5 gegen-

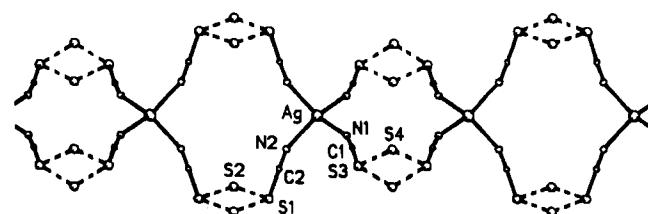


Abb. 1. Struktur des polymeren Kations (Kettenpolymer) von 4 im Kristall. Raumgruppe $P4_2/mnm$, $a=b=1051.0(5)$, $c=1527.0(2)$ pm, $Z=4$. $R=0.049$ für 691 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ und $2\theta_{\max} = 50^\circ$ (MoK_{α}). Ag liegt auf der speziellen Lage $x, 1-x, 0$ (Symmetrie $mm2$), As auf $1/2, 0, 3/4(4)$, S1, S4, N2 und C2 auf $x, x, z(m)$, S2 auf $x, 1-x, z(m)$, N1 und C1 auf $x, y, 1/2(m)$. Die S2- und S4-Lagen sind halbbesetzt, was eine zweifache Unordnung dieser Atome bedeutet (zu den alternativen Lagen führen gebrochene Bindungen). S3 weist ebenfalls eine Unordnung auf (alternative halbbesetzte Lagen beiderseits der Spiegelebene $x, y, 0$). Der Klarheit wegen ist nur die idealisierte Lage von S3 dargestellt. Die Liganden 1 verbrücken jeweils zwei Silberatome, die leicht gestaucht tetraedrisch koordiniert sind und ihrerseits von vier Molekülen 1 über die endständigen N-Atome gebunden werden. Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ag–N1 227.4(11), Ag–N2 230.1(10), S1–S2 199.7(6), S3–S4 207.4(5), C1–N1 113.6(14), C1–S3 170.8(11), C2–S1 169.6(11), C2–N2 112.4(14); N1–Ag–N1' 105.1(5), N1–Ag–N2 112.4(3), N2–Ag–N2' 102.5(5), C1–N1–Ag 156.7(9), C2–N2–Ag 159.2(9), S3–S4–S3' 101.0(4), S1–S2–S1' 109.7(2), S4–S3–C1 96.4, C2–S1–S2 104.3(4), N1–C1–S3 168.9(5), S1–C2–N2 178.5(10) [14].

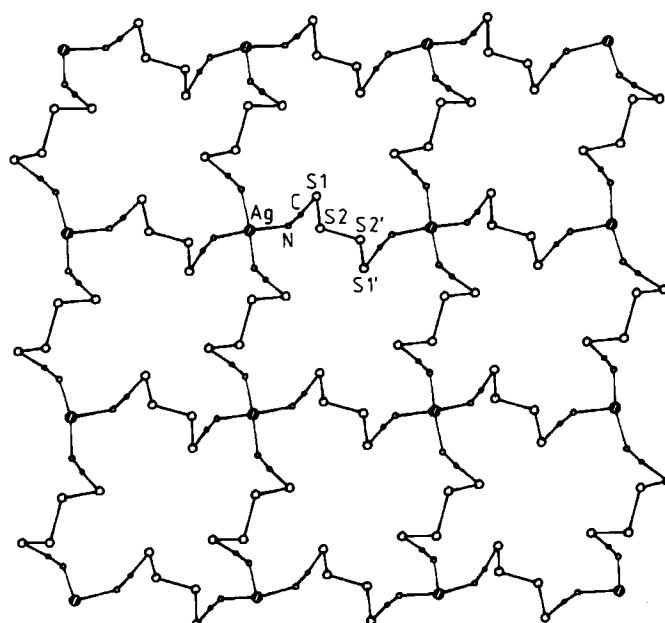


Abb. 2. Struktur des polymeren Kations (Schichtpolymer) von 5 im Kristall (Projektion entlang z ; Ag-Atome schraffiert). Raumgruppe $P\bar{4}$, $a=b=838.1(2)$, $c=666.1(2)$ pm, $Z=1$. $R=0.037$ für 822 absorptionskorrigierte Reflexe mit $2\theta_{\max} = 55^\circ$ (MoK_{α}). Absolute Struktur [12] mittels η -Verfeinerung [13]; $\eta = +1.06(6)$. Die Silberatome befinden sich auf der speziellen Lage $0,0,0$, die Arsenatome auf $1/2, 1/2, 0$ (Symmetrie 4). Die Silberatome sind jeweils an ein endständiges Stickstoffatom von vier Molekülen 2 leicht gestaucht tetraedrisch koordiniert. Durch Verknüpfung des zweiten Stickstoffatoms mit einem weiteren Silberatom entsteht ein gewelltes, zweidimensionales Schichtpolymer. Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ag–N 228.8(7), S1–S2 206.1(4), S2–S2' 200.3(4), C–S1 169.5(8), C–N 113.2(10); C–S1–S2 98.5(3), S1–S2–S2' 105.6(2), S1–C–N 175.2(7), Ag–N–C 152.5(6). Torsionswinkel des Liganden: C–S1–S2–S2' 104°, S1–S2–S2'–S1' –85° [14].

über 212 pm in 1). Die in 4 und 5 gleichartigen Ag–N-Abstände sind mit 228 pm (Mittelwert) um 10 pm kürzer als im Dicyankomplex^[12]. Die Komplexe 4 und 5 sind an der Luft bis 25°C beständig, werden jedoch durch Feuchtigkeit unter Einfluß von Tageslicht zerstört. Am Schmelzpunkt zerfließen sie zu klaren Flüssigkeiten, die bei 125 (4) bzw. 110°C (5) unter Gasentwicklung polymerisieren.

Eingegangen am 10. September,
veränderte Fassung am 21. Oktober 1985 [Z 1458]

* Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. T. Gries, J. Schimkowiak,
Priv.-Doz. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen