

- [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 10<sup>9</sup> wurden im Rahmen der CPF-Methode genähert berücksichtigt.

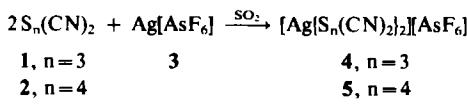
## Polymere Silberkomplexe $[\text{Ag}(\text{S}_n(\text{CN})_2)_2][\text{AsF}_6]$ ( $n=3, 4$ ), stabile Koordinationsverbindungen von Dicyantri- und -tetrasulfan

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<sup>[1]</sup>. Dicyantrisulfan 1, erstmals 1885 von Schneider hergestellt<sup>[2]</sup>, und Dicyantetrasulfan 2<sup>[3]</sup> sind unbeständige Verbindungen, die an der Luft zur Polymerisation neigen; insbesondere 2 zerfällt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten unter Bildung orangefarbener Triazine<sup>[4]</sup>. Kürzlich fanden wir, daß bei der Umsetzung von 1 mit Hexafluoraceton die S-S-Bindungen erhalten bleiben<sup>[5]</sup>. Metallkomplexe beider Verbindungen waren bisher unbekannt, jedoch können sowohl Dicyan als auch organische Disulfane stabile Verbindungen mit Silberhexafluoroarsenat 3 bilden<sup>[6, 7]</sup>.

Die Umsetzungen von 1 und 2 mit  $\text{AgAsF}_6$  in flüssigem Schwefeldioxid führen ohne Zersetzung zu den Silberkomplexen 4<sup>[8]</sup> bzw. 5<sup>[9]</sup>, die wir in Form hellgelber bzw. orangegelber Kristalle isolieren konnten.



Nach Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen und Schwingungsspektren<sup>[10]</sup> 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  $\text{S}_3$ -Einheiten ungeordnet sind, kann ihre Struktur nur mit Vorbehalt diskutiert werden. Dicyantrisulfan weist im Komplex 4 wie im unkoordinierten Zustand<sup>[11]</sup> *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); Gleichtes gilt für die S-S-Abstände (207.4 und 199.7 pm in 4 sowie 206.1 und 200.3 pm in 5 gegen-

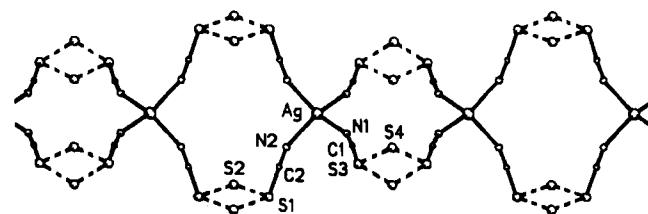


Abb. 1. Struktur des polymeren Kations (Kettenpolymer) von 4 im Kristall. Raumgruppe  $P4_2/\text{mmm}$ ,  $a=b=1051.0(5)$ ,  $c=1527.0(2)$  pm,  $Z=4$ .  $R=0.049$  für 691 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $F>4\sigma(F)$  und  $2\theta_{\max}=50^\circ$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ). Ag liegt auf der speziellen 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. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: 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].

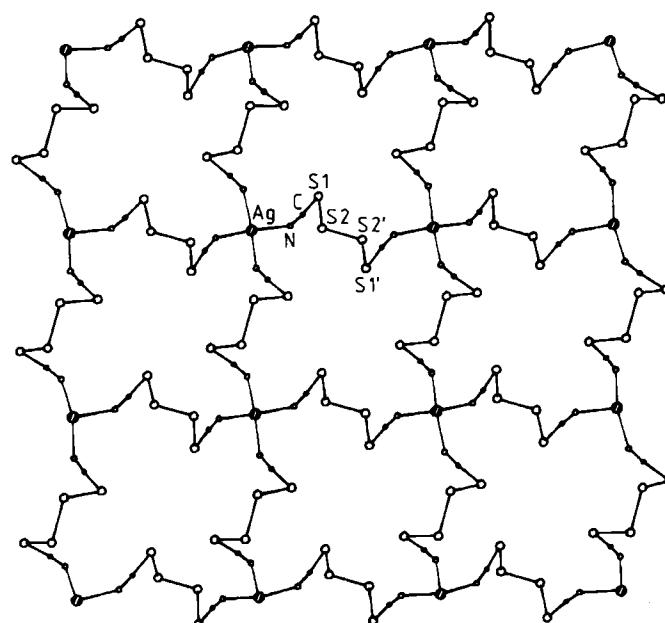


Abb. 2. Struktur des polymeren Kations (Schichtpolymer) von 5 im Kristall (Projektion entlang z; Ag-Atome schraffiert). Raumgruppe  $P\bar{4}$ ,  $a=b=838.1(2)$ ,  $c=666.1(2)$  pm,  $Z=1$ .  $R=0.037$  für 822 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $2\theta_{\max}=55^\circ$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ). Absolute Struktur [12] mittels  $\eta$ -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. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: 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<sup>[12]</sup>. Die Komplexe 4 und 5 sind an der Luft bis 25°C beständig, werden jedoch durch Feuchtigkeit unter Einfluß von Tageslicht zerstellt. 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

- [1] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 95 (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1029; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323.
- [2] R. Schneider, *J. Prakt. Chem.* 32 (1885) 187.
- [3] H. Lecher, A. Goebel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 1483. **2** konnte erstmals durch Komplexbildung stabilisiert und seine Kristallstruktur durch Röntgenbeugung bestimmt werden.
- [4] Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff*, Teil D 5, Springer, Berlin 1977, S. 233.
- [5] H. W. Roesky, N. K. Homsy, H. G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] H. W. Roesky, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 417.
- [7] H. W. Roesky, T. Gries, P. G. Jones, K. L. Weber, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1781.
- [8] Zu je 1.0 g **1** (6.8 mmol) und **3** (3.4 mmol) in einem Druckkolben werden bei  $-190^{\circ}\text{C}$  20 mL  $\text{SO}_2$  kondensiert. Die farblose Lösung wird unter Lichtausschluß auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Der entstandene, mäßig lösliche Niederschlag wird abfiltriert; vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der Rückstand wird aus  $\text{SO}_2$  umkristallisiert. Es werden 1.6 g (79%) blaßgelbe Kristalle von **4**,  $\text{Fp} = 115^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung bei  $125^{\circ}\text{C}$ ), erhalten. - IR (Nujol):  $\nu = 2175, 700, 575, 498, 464$  und  $395\text{ cm}^{-1}$ . - Raman:  $\nu = 2175, 683, 658, 498, 460, 430$  und  $206\text{ cm}^{-1}$ .
- [9] 1.56 g (8.7 mmol) frisch dargestelltes, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  im Vakuum getrocknetes **2** werden schnell bis zum Schmelzpunkt ( $-3^{\circ}\text{C}$ ) erwärmt und im Stickstoffgegenstrom in einen Druckkolben zu 1.29 g (4.3 mmol) **3** bei  $-190^{\circ}\text{C}$  gefüllt. In das evakuierte Gefäß kondensiert man 20 mL  $\text{SO}_2$  und erwärmt die Lösung im Kühlbad ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) unter Rühren und Lichtausschluß während 4 h langsam auf Raumtemperatur. Nach zweistündigem Rühren wird der wenig lösliche Feststoff filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Durch zweimaliges Umkristallisieren des Rückstands aus  $\text{SO}_2$  erhält man orangegelbe Kristalle von **5**. Ausbeute: 1.9 g (67%),  $\text{Fp} = 92^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung bei  $110^{\circ}\text{C}$ ). - IR (Nujol):  $\nu = 2165, 705, 692, 685, 465$  und  $395\text{ cm}^{-1}$ . - Raman:  $\nu = 2165, 678, 506, 438, 420, 401, 223, 189, 180, 127, 93$  und  $78\text{ cm}^{-1}$ .
- [10] Die sowohl Raman- als auch IR-aktiven  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen werden durch Komplexbildung um 19 (4) und  $13\text{ cm}^{-1}$  (5) zu kürzeren Wellenlängen verschoben.  $\nu(\text{C}-\text{S})$ ,  $\nu(\text{S}-\text{S})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{S}-\text{S})$ - und  $\delta(\text{S}-\text{S}-\text{S})$ -Frequenzen erfahren Verschiebungen, doch bleibt die Zahl der Banden konstant und bestätigt, daß keine Schwefel-Schwefel-Bindungen gebrochen wird.
- [11] Die Kristallstruktur von **1** ist durch Röntgenbeugung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit einem  $R$ -Wert von 0.25 nur ungenau bestimmt, die von **2** ist unbekannt. Vgl. F. Fehér, K. H. Linke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 151; O. Foss, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 136.
- [12] P. G. Jones, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) 660.
- [13] D. Rogers, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) 734.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51607, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Direkte Bestimmung der Additionsgeschwindigkeiten von Carbenium-Ionen an Alkene\*\*

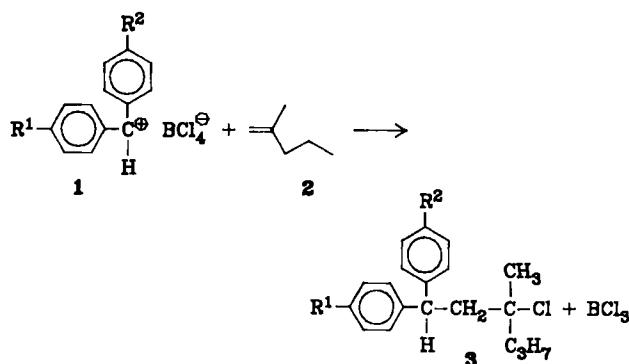
Von Reinhart Schneider, Ute Grabis und Herbert Mayr\*

Additionsgeschwindigkeiten von Carbenium-Ionen an Alkene sind für das Verständnis carbokationischer Polymerisationen wie auch im Hinblick auf Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen von Bedeutung. Vermutlich wegen des häufig unkontrollierten Verlaufs dieser Reaktionen wurden kinetische Untersuchungen bisher nur unter speziellen Bedingungen, z. B. mit radiolytisch erzeugten Carbenium-Ionen<sup>[1]</sup>, vorgenommen. Basierend auf unseren früheren Arbeiten über die selektive Bildung von 1:1-Pro-

[\*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. R. Schneider, U. Grabis  
Institut für Chemie der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

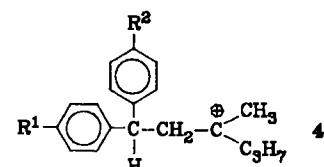
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. O. Nuyken, Mainz, und Herrn R. Bederke, Lübeck, für ihre Hilfe beim Aufbau des Meßplatzes.

dukten aus Carbenium-Ionen und Alkenen<sup>[2]</sup>, entwickelten wir nun ein Verfahren zur Bestimmung derartiger Reaktionsgeschwindigkeiten.



Die Diarylcarbenium-tetrachloroborate **1a-1e** lassen sich in Dichlormethan aus den entsprechenden Diarylmethylchloriden und Bortrichlorid bei  $-20$  bis  $-90^{\circ}\text{C}$  quantitativ erzeugen. Setzt man 2-Methyl-1-penten **2** zu, erhält man die unter diesen Bedingungen vorwiegend kovalent vorliegenden Additionsprodukte **3a-3e** (Ausbeute an isolierten Produkten  $> 90\%$ ). Da bei den Umsetzungen die elektrische Leitfähigkeit und die Absorption im sichtbaren Bereich im allgemeinen auf weniger als 3% des Anfangswerts abnimmt, ließ sich der Reaktionsverlauf konduktometrisch und photometrisch (Faseroptik) einfach verfolgen.

Im untersuchten Konzentrationsbereich von  $1.1 \cdot 10^{-2}$  bis  $8.6 \cdot 10^{-5}$  mol/L (**2**) und  $4.1 \cdot 10^{-3}$  bis  $4.1 \cdot 10^{-5}$  mol/L (**1d**) verlaufen die Reaktionen streng nach erster Ordnung bezüglich Alken und Carbenium-Ion. Um vollständige Ionisation der Diarylmethylchloride zu erreichen, sind bei **1a-1d** 1-2 Äquivalente an  $\text{BCl}_3$  ausreichend, während in dem untersuchten Konzentrationsbereich zur vollständigen Ionisation der Di-p-tolyl-Verbindung **1e** etwa 500 Äquivalente der Lewis-Säure erforderlich sind. Am Beispiel von **1d** ( $2.1 \cdot 10^{-4}$  mol/L) wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Variation der  $\text{BCl}_3$ -Konzentration von  $10^{-1}$  bis  $3.6 \cdot 10^{-3}$  mol/L nicht beeinflußt wird.



Die Addition von **1** an **2** liefert zunächst das Carbenium-Ion **4**, und es wäre denkbar, daß **4** entweder mit  $\text{BCl}_4^{\ominus}$  zu **3** und  $\text{BCl}_3$  reagiert oder wieder zu **1** und **2** zerfällt. Die Reversibilität der Bildung von **4** wurde jedoch ausgeschlossen, weil beim Zusatz von  $10^{-2}$  mol/L Benzyltriethylammonium-tetrachloroborat zu einer  $10^{-4}$  M **1d**- $\text{BCl}_4^{\ominus}$ -Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit unverändert bleibt. Auch aus der Beobachtung, daß die Systeme **1a**- $\text{BCl}_4^{\ominus}$  ( $k_2 = 2.9 \cdot 10^{-2}$  mol $^{-1}$ s $^{-1}$ ), **1a**- $\text{BBr}_3\text{Cl}^{\ominus}$  ( $2.7 \cdot 10^{-2}$  mol $^{-1}$ s $^{-1}$ ) und **1a**- $\text{SnCl}_5^{\ominus}$  ( $2.5 \cdot 10^{-2}$  mol $^{-1}$ s $^{-1}$ ) annähernd gleiche Reaktivität zeigen, obwohl durch die Variation der Anionen die Geschwindigkeit der Reaktion **4**  $\rightarrow$  **3** verändert wird<sup>[3]</sup>, kann man schließen, daß der Rückreaktion von **4** keine große Bedeutung zukommen kann.