

(signifikant) größeren Cl-O-Abstände im  $\text{ClO}_4^-$ -Ion (146 und 145 pm) haben, spricht für eine Assoziation von Kationen und Anionen. Aus dieser sicherlich nur schwachen Wechselwirkung resultiert allerdings keine Vorstufe für symmetrische,  $\mu$ -oxoverbrückte Dimere, denn jedes Kation ist mit zwei Anionen (und umgekehrt) zu polymeren Verbänden verknüpft.

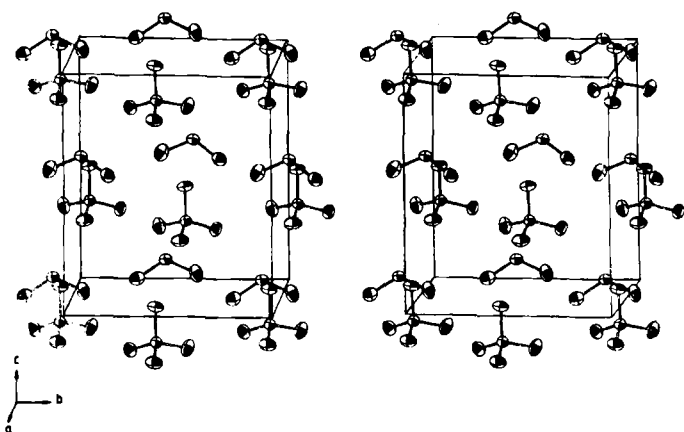


Abb. 1. Stereographische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ . Cl1 sowie O1 und O2 gehören zu  $\text{ClO}_2^+$ , Cl2 und O3-O6 zu  $\text{ClO}_4^-$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cl1-O1 140.6(2), Cl1-O2 141.0(2), Cl2-O3 146.7(2), Cl2-O4 143.0(2), Cl2-O5 145.7(3), Cl2-O6 141.7(3); O1-Cl1-O2 118.9(3), O-Cl2-O 108.0-110.8.

Da  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  sublimierbar ist, ein Transport als Ionenpaar  $\text{ClO}_2^+\text{ClO}_4^-$  aber unwahrscheinlich erscheint, ist für gasförmiges  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  eine molekulare monomere oder dimere Struktur zu erwarten. Tatsächlich fanden wir, daß in der Gasphase ein gemischtes Anhydrid der Chlor- und Perchlorsäure vorliegt<sup>[12]</sup>.

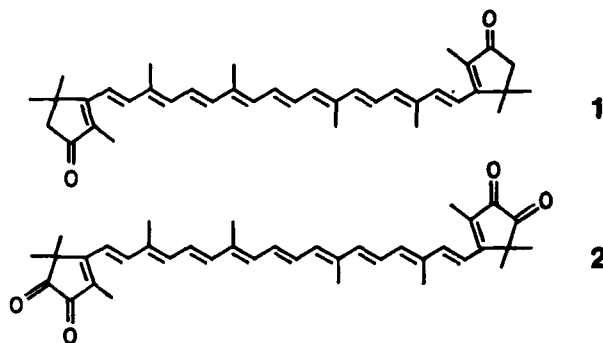
Eingegangen am 26. Juni 1986 [Z. 1831]

## Mini-Violerythrine: Warum können $\text{C}_{38}$ -Carotinoide blau sein?\*

Von Matthias Kummer, Georg Martin und Hans-Dieter Martin\*

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

Die meisten Carotinoide sind gelb bis rot<sup>[1]</sup>. Durch alkalische Hydrolyse von Actinioerythrin, dem roten Pigment der Seeanemone *Actinia equina*, konnte vor Jahren ein blaues Carotinoid, Violerythrin 2, erhalten werden<sup>[2,3]</sup>. Eine Erklärung für die drastische Farbvertiefung beim Übergang vom Dinorcanthaxanthin 1 ( $\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$ )<sup>[4]</sup> zu Violerythrin 2 ( $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ ) stand bislang aus.



Es wurde darauf hingewiesen, daß die terminalen Fünfringe mit der Dicarboxyleinheit annähernd koplanar zur Polyenkette angeordnet seien und dadurch einen Beitrag zur bathochromen Verschiebung leisten könnten<sup>[5]</sup>. Da wir an mehreren Beispielen gezeigt haben, daß  $\alpha$ -Dicarbonylchromophore selbst über größere Distanzen beträchtliche lone-pair-Aufspaltungen (in eine  $n_+ + n'_+$ - und eine  $n_+ - n'_+$ -Kombination) aufweisen können<sup>[6,7]</sup>, stellte sich die Frage nach dem analogen Phänomen im Bis( $\alpha$ -dicarbonyl)chromophor von Violerythrin 2. Dem UV/VIS-Spektrum von 2 kann keine Information über die Lage des  $(n_+ + n'_+)\pi^*$ - bzw.  $(n_+ - n'_+)\pi^*$ -Übergangs entnommen werden (die breite  $\pi\pi^*$ -Absorption verdeckt den in Frage kommenden Bereich). Im folgenden berichten wir über Experimente und Rechnungen, die die Frage beantworten und zugleich die Ursache der Farbvertiefung von 1 nach 2 erhellen.

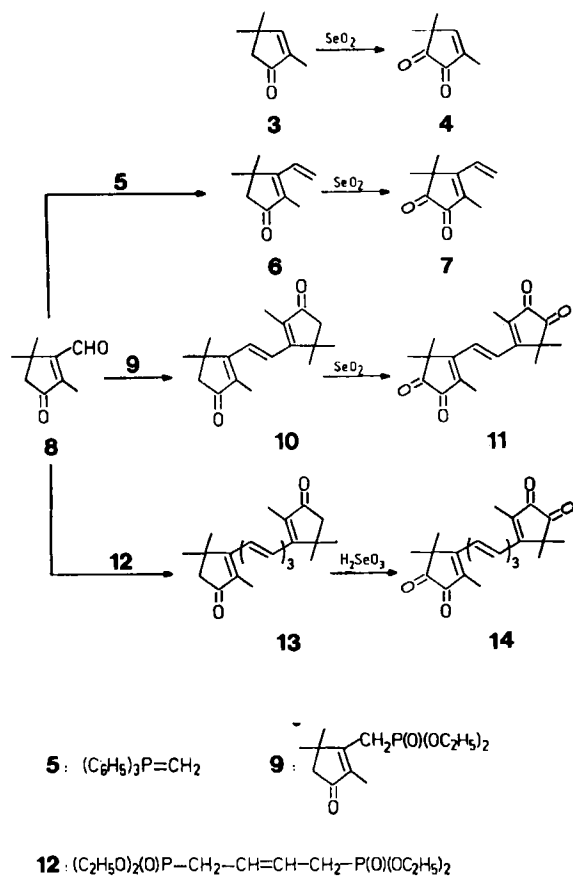
Durch Oxidation von Trimethylcyclopentenon 3<sup>[8]</sup> mit Selenoxid erhält man in Ausbeuten von 60–70% das 1,2-Diketon 4<sup>[9]</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 19$ ). Wittig-Carbonyl-olefinierung des Aldehyds 8<sup>[4]</sup> mit Methyltriphenylphosphoran 5 führt zum farblosen Vinyl-Derivat 6, das mit Selenoxid zum orangefarbenen Diketon 7 oxidiert wird [ $F_p = 98^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 28$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.37$  (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 5.97 (d, 1H), 6.05 (d, 1H), 6.83 (dd, 1H)]. Durch Wittig-Horner-Reaktion des Aldehyds 8 mit dem Phosphonat 9<sup>[4]</sup> ( $\text{NaNH}_2/\text{Tetrahydrofuran}$ ,  $-15^\circ\text{C}$ ) erhält man in Ausbeuten von 40–45% das Mini-Dinorcanthaxanthin 10 als fahlgelbe Schuppen [ $F_p = 162^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 355$  (sh),  $\epsilon = 15300$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$ ,

- [1] a) M. Schmeisser, K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1963) 41; b) O. H. Ellestad, T. Woldbaek, A. Kjekshus, P. Kleboe, K. Selte, *Acta Chem. Scand.* A 35 (1981) 155; K. Selte, A. Kjekshus, *ibid.* 22 (1968) 3309; J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, M. A. Potier, *C. R. Acad. Sci.* 279 (1974) 43; J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, *ibid.* 282 (1976) 53; J.-L. Pascal, J. Potier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 446; C. Campbell, J. P. M. Jones, J. J. Turner, *Chem. Commun.* 1968, 888; R. C. Loupec, J. Potier, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 80 (1983) 449.
- [2] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 1912.
- [3] C. F. Goodeve, F. A. Todd, *Nature (London)* 132 (1933) 514.
- [4] J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, J. M. Beny, B. Sombet, *Proc. Int. Conf. Raman Spectrosc.* 6th, 2 (1978) 54.
- [5] A. C. Pavia, J.-L. Pascal, A. Potier, *C. R. Acad. Sci.* 272 (1971) 1495.
- [6] J.-L. Pascal, J. Potier, C. S. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2 1985, 297; *C. R. Acad. Sci.* 298 (1984) 579.
- [7] Vorsicht!  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  reagiert mit organischen Substanzen unter Explosion.
- [8] M. Bodenstein, P. Hartek, E. Padlet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 147 (1925) 233.
- [9] Cc;  $a = 556.3(2)$ ,  $b = 861.3(3)$ ,  $c = 978.5(3) \text{ pm}$ ,  $\beta = 100.56(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ ; Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens);  $\text{MoK}\alpha$ ; Datensammlung bei  $-70^\circ\text{C}$ , 666 unabhängige Strukturparameter, davon 661 mit  $F > 3\sigma(F)$ ;  $R = 0.028$ ,  $R_w = 0.025$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52047, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] T. E. Mallouk, B. Desbat, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3160.
- [11] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2266.
- [12] M. Jansen, K. M. Tobias, H. Willner, *Naturwissenschaften*, im Druck.

[\*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. M. Kummer, Dipl.-Chem. G. Martin  
Institut für Organische Chemie 1 der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[\*\*] Kleine und mittlere Ringe, 56. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 55. Mitteilung: R. Braun, M. Kummer, H.-D. Martin, M. B. Rubin, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1059.

$\epsilon = 22600$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.38$  (s, 12 H), 1.93 (s, 6 H), 2.41 (s, 4 H), 6.92 (s, 2 H)]. Zweifache Oxidation mit Selenioxyd führt in 20% Ausbeute zum bereits tiefroten Mini-Violerythrin **11** [ $\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 520$  nm,  $\epsilon = 180$ ,  $\lambda = 406$  nm,  $\epsilon = 22300$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 383$  nm,  $\epsilon = 27100$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.45$  (s, 12 H), 2.13 (s, 6 H), 7.30 (s, 2 H)]. Die Verlängerung der Polyenkette um zwei weitere Doppelbindungen gelingt durch Umsetzen des Aldehyds **8** mit dem Bisphosphonat **12**<sup>[10]</sup>. Das erhaltene Dion **13**, ein Mini-Dinorcanthaxanthin, ist ein leuchtend orangefarbener Festkörper, dessen Absorptionsmaximum bereits bei 412 nm,  $\epsilon = 48700$ , liegt [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.32$  (s, 12 H), 1.89 (s, 6 H), 2.37 (s, 4 H), 6.52–6.94 (m, 6 H)].



Ein erstaunlich bathochromer Effekt ergibt sich bei der Oxidation von **13** mit seleniger Säure zum intensiv rot-violetten Mini-Violerythrin **14** [ $\text{Fp} = 265\text{--}267^\circ\text{C}$  (Zers.),  $\lambda = 546$  nm (sh),  $\epsilon = 340$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 465$  nm,  $\epsilon = 78000$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.41$  (s, 12 H), 2.21 (s, 6 H), 6.68–7.37 (m, 6 H)].

Eindrucksvoll erscheint der Vergleich der UV-Daten der vier Violerythrin-Modellverbindungen **4**, **7**, **11** und **14**. Anhand der Absorptionsspektren (Abb. 1) lassen sich die Fragen nun wie folgt präzisieren:

1. Welche Ursache hat die bathochrome Verschiebung in der Reihe der Dione und Tetrone  $4 < 7 < 11 < 14$ ?
2. Warum absorbieren die Tetrone **11** bzw. **14** langwelliger als die Vorstufen **10** bzw. **13** (in Analogie zu **1** und **2**)?
3. Wo werden die  $n_+\pi^*$ -Übergänge in jenen Tetrone zu lokalisieren sein, in denen sie nicht erkennbar unter die breite  $\pi\pi^*$ -Absorption fallen?

Um Einblick in die energetische Lage der besetzten Niveaus zu bekommen, die für die beobachteten Elektronenübergänge maßgeblich sind, wurden die He(I)-Photoelektronenspektren von **4**, **10** und **11** gemessen. Die mit MNDO-optimierten<sup>[11]</sup> Geometrien durchgeführten MINDO/3<sup>[12]</sup> und HAM/3-Rechnungen<sup>[13]</sup> ermöglichen zusammen mit den Ionisierungsenergien anderer 1,2-Diketone<sup>[14]</sup> eine eindeutige Zuordnung. Die Aufspaltung der  $n$ -Niveaus in eine  $n_+$ - bzw.  $n_-$ -Kombination beträgt in **4**  $\Delta n = 2.05$  eV, in guter Übereinstimmung mit anderen Da-

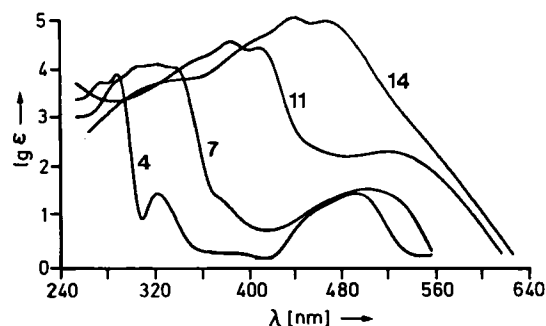


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Violerythrin-Modellverbindungen **4**, **7**, **11** und **14** (in  $\text{CHCl}_3$ ).

ten<sup>[14]</sup>. Die zusätzliche konjugierte Doppelbindung in **7** destabilisiert das  $n_+$ -HOMO um 0.29 eV, während das  $\pi$ -SUBHOMO jedoch um den dreifachen Betrag angehoben wird (Abb. 2).

Verlängert man das konjugierte System um eine weitere Violerythrin-Endgruppe zum Tetron **11**, so zeigt sich im PE-Spektrum (Abb. 3) eine annähernde Konstanz der Ionisierungsenergie für das HOMO im Vergleich zu den Ionisierungsenergien des Dions **7**. Während wir in anderen Tetronen eine  $n_+/n_+$ -Aufspaltung von ca. 1 eV gemessen haben<sup>[6]</sup>, wird für  $\Delta n_+$  im Mini-Violerythrin **11** ein Wert von  $\leq 0.2$  eV erhalten. Daraus kann geschlossen werden, daß es im planaren **11** keine wirksamen  $\sigma$ -Orbitale gibt, die eine deutliche Diskriminierung der beiden Kombinationen ( $n_+ + n_+$ ) und ( $n_+ - n_+$ ) zulassen. Für die drastischen Farbunterschiede beim Übergang von den Dionen zu den entsprechenden Tetronen sind neben den HOMO/SUBHOMO- die LUMO-Energien zu berücksichtigen. Die nach HAM/3 erhaltenen Energiedifferenzen für  $n_+\pi^*$  bzw.  $\pi\pi^*$  betragen für **4**, **7** und **11**: 2.31, 2.55, 1.66 eV bzw. 3.34, 2.60, 2.05 eV. Die starke bathochrome Verschiebung sowohl des  $n_+\pi^*$ - als auch des  $\pi\pi^*$ -Überganges von **11** wird neben einer geringfügigen Destabilisierung des besetzten  $n_+$ -Niveaus und einer beträchtlichen Anhebung der besetzten  $\pi$ -Niveaus demnach insbesondere durch eine drastische Absenkung der  $\pi^*$ -LUMO-Niveaus verursacht. Ein Photoelektronenspektrum von **14** konnte noch nicht erhalten werden. Die Rechnungen (MINDO/3, HAM/3) bestätigen jedoch die bei **4**, **7** und **11** gefundene Tendenz.

Die Fragen 1 und 2 können daher folgendermaßen beantwortet werden: Die bathochrome Verschiebung in der Reihe  $4 < 7 < 11 < 14$  wird sowohl durch die Anhebung besetzter  $\pi$ - als auch durch die Absenkung unbesetzter  $\pi^*$ -Niveaus verursacht, im Einklang mit der Verlängerung des  $\pi$ -Systems. Die dominierende Ursache der bathochromen Verschiebung durch die Oxidation von **10** zu **11** und von **13** zu **14** sowie vom roten Dinorcanthaxanthin **1** zum blauen Violerythrin **2** ist jedoch nur in einer Absenkung der  $\pi^*$ -LUMO-Niveaus zu sehen.

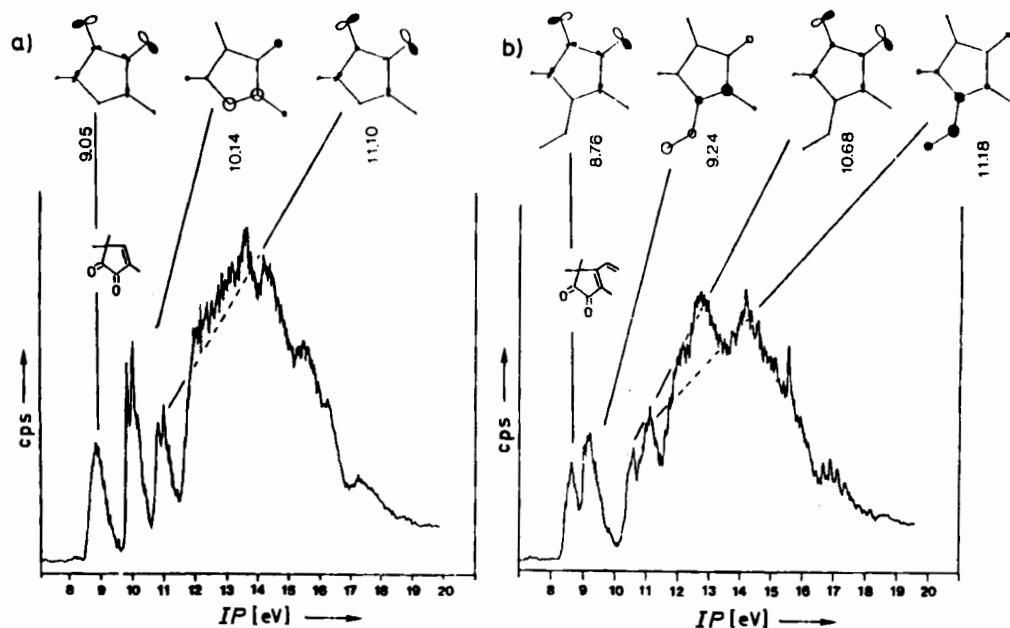


Abb. 2. He(I)-Photoelektronenspektren und MO-Darstellungen der Violerythrin-Endgruppen a) 4 und b) 7 (Zahlenwerte entsprechen den Maxima der Banden).

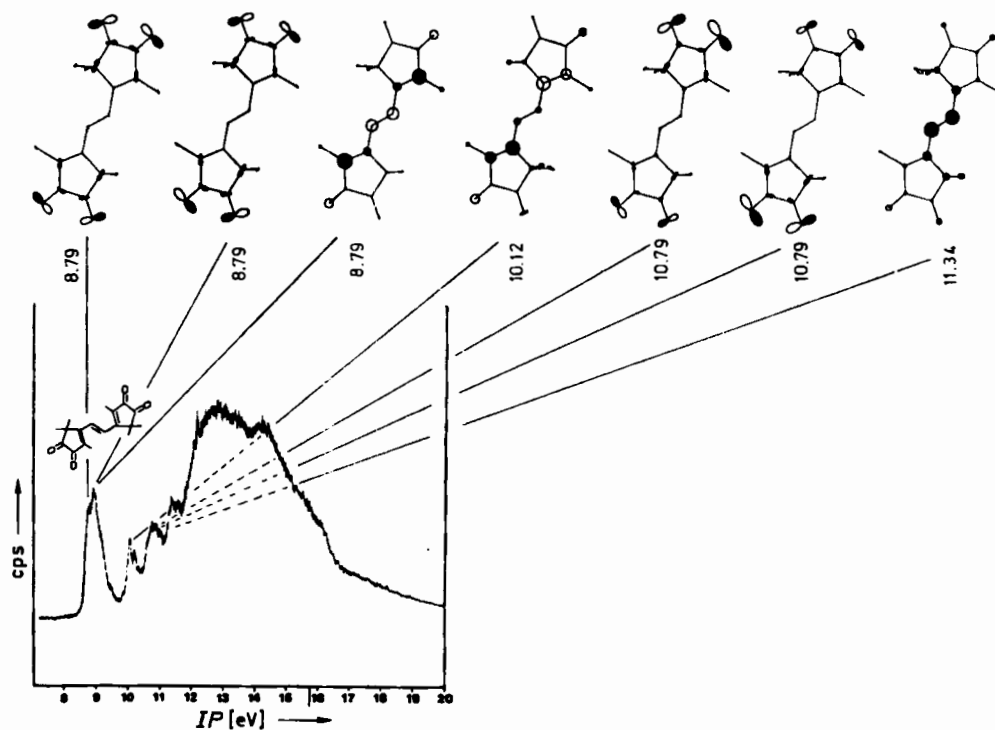


Abb. 3. He(I)-Photoelektronenspektrum und MO-Darstellung von Mini-Violerythrin 11 (Zahlenwerte entsprechen den Maxima der Banden).

Informationen über die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (Frage 3) lassen sich aus Abbildung 1 entnehmen. Während bei 4, 7 und 11 die  $\pi\pi^*$ -Übergänge noch gut separiert von den  $\pi\pi^*$ -Übergängen in Erscheinung treten, sind die beiden  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von 14 fast vollständig von den immer intensiver und langwelliger werdenden  $\pi\pi^*$ -Übergängen verdeckt, so daß bereits bei 14 die durch Kettenverlängerung schneller wandernden  $\pi\pi^*$ -Übergänge die weit weniger variierenden  $n\pi^*$ -Übergänge eingeholt haben. Daraus kann ein Wert von 580–600 nm für die beiden  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in Violerythrin 2 extrapoliert werden. Den Berechnungen zu 11 und 14 wurden planare Moleküle mit einer *s-trans*-Verknüpfung der Endgruppen an der Ethen- bzw. Hexatrienbrücke zugrunde gelegt. Die Röntgen-Struktur-

analyse von 11 bestätigt diese Geometrie<sup>[15]</sup>. Die Torsionswinkel an den Einfachbindungen zwischen den Doppelbindungen betragen jeweils 179.4°; somit sind die Endgruppen mit der Ethenbrücke *s-trans*-verknüpft.

Eingegangen am 9. Juni 1986 [Z 1808]

- [1] J. C. Bauernfeind in J. C. Bauernfeind (Hrsg.): *Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors*, Academic Press, New York 1981, S. 1.
- [2] I. M. Heilbronn, H. Jackson, R. N. Jones, *Biochem. J.* 29 (1935) 1384.
- [3] S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, C. R. Enzell, G. W. Francis, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 3290.
- [4] F. Kienzle, R. M. Minder, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 439.
- [5] S. Liaaen-Jensen, *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 421.
- [6] H.-D. Martin, B. Albert, H. J. Schiwiek, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2347.

- [7] H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 283.  
 [8] H. J. E. Loewenthal, *Isr. J. Chem.* 4 (1966) 31.  
 [9] 4 wurde bereits auf anderem Weg synthetisiert: L. de Buyck, R. Verhe, N. de Kimpe, D. Courthyn, N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 837.  
 [10] G. A. Lapitzki, S. M. Makin, E. K. Lyapina, A. S. Chebotarev, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* 11 (1969) 266; *Chem. Abstr.* 71 (1969) 30750.  
 [11] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4907.  
 [12] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.  
 [13] L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 69.  
 [14] D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5597.  
 [15] D. Mootz, B. Middelhaue, H.-D. Martin, M. Kummer, unveröffentlicht.

## [Ag(NCS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>]<sub>n</sub> – ein Metallkomplex mit Dithiocyan als Ligand\*\*

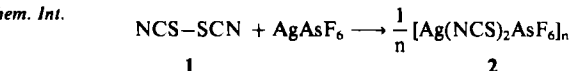
Von Herbert W. Roesky\*, Jürgen Schimkowiak, Karen Meyer-Bäse und Peter G. Jones

Professor Oskar Glemser zum 75. Geburtstag gewidmet

1919 berichtete Söderbäck<sup>[1]</sup> erstmalig über die Darstellung von Dithiocyan (Dithiodicarbonitril) 1. Die Verbindung läßt sich einfach aus Silber- oder Bleithiocyanat und Brom herstellen. Im freien Zustand polymerisiert sie schnell und irreversibel zu einem ziegelroten Polythiocyan. Lösungen von 1 in Chlorkohlenwasserstoffen sind stabil und dienen zur Einführung von NCS-Gruppen in Arene oder zur Addition an Olefine<sup>[2]</sup>.

Das Thiocyanat-Ion, NCS<sup>-</sup>, ist ein guter Ligand, und es sind zahlreiche Komplexe bekannt, in denen NCS<sup>-</sup> über Schwefel oder Stickstoff an das Metall gebunden ist<sup>[3]</sup>. Kürzlich berichteten wir über die Cycloaddition von Hexafluoraceton an 1 ohne Spaltung der S-S-Bindung<sup>[4]</sup>. Es ist uns jetzt erstmals gelungen, 1 als Ligand an ein Übergangsmetall zu fixieren. Dazu haben wir AgAsF<sub>6</sub> mit 1 in flüssigem SO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur umgesetzt.

Abb. 1. Polymere Stränge von [Ag(SCN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>+</sup> in 2 im Kristall. Blickrichtung entlang  $\gamma$ ; die Stränge durchlaufen die Elementarzelle bei  $y=0$  (hier abgebildet) und  $y=\frac{1}{2}$  (der Klarheit wegen weggelassen). Kristalldaten: orthorhombisch, *Pbcn*,  $a=594.2(1)$ ,  $b=1608.0(4)$ ,  $c=1016.6(2)$  pm,  $V=0.9714$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$  (Monomere),  $\rho_{\text{ber.}}=2.82$  g cm<sup>-3</sup>, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\mu=6.0$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$ ,  $R=0.037$ ,  $R_w=0.039$  für 626 absorptions- und extinktionskorrigierte Reflexe mit  $F>4\sigma(F)$ . Ag liegt auf dem Symmetriezentrum  $\frac{1}{2}$ , 0, 0 und As auf der zweizähligen Achse 0,  $y$ ,  $\frac{1}{2}$ . Die Anionen (nicht abgebildet) sind ungeordnet. – Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ag-N 211.7(6), N-C 111.6(9), C-S 170.8(7), S-S' 206.3(3); N-Ag-N' 180.0, Ag-N-C 154.4(6), N-C-S 174.6(6), C-S-S' 98.9(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51908, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.



Die Titelverbindung 2 ist ein weißer, kristalliner Festkörper, der sich erst ab 155°C unter Dunkelfärbung zersetzt. Auf eine Koordination von 1 an Silber weist bereits das IR- und Ramanspektrum hin; man findet die CN-Valenzschwingung bei 2196 cm<sup>-1</sup>. In unkoordiniertem 1 wird  $\nu(\text{CN})$  bei 2175 cm<sup>-1</sup> beobachtet<sup>[5]</sup>.

Geeignete Kristalle von 2 für eine Röntgen-Strukturanalyse erhält man durch Umkristallisieren aus flüssigem SO<sub>2</sub>. Das Kation von 2 ist ein fadenförmiges Polymer (Abb. 1) mit exakt linear koordiniertem Silber; es bildet Zickzack-Ketten (Torsionswinkel um S-S=99.5°) mit senkrechten Verschiebungen an den S-S-Einheiten.

Der S-S-Abstand (206.3(3) pm) fällt in den üblichen Bereich<sup>[6]</sup>. Die Verschiebung der CN-Valenzschwingung nach höheren Wellenzahlen ist mit dem kurzen N-C-Abstand (111.6(9) pm) im Einklang. Der Ag-N-Abstand (211.7(6) pm) ist entsprechend der niedrigeren Koordinationszahl am Metall (2 gegenüber 4) wesentlich kürzer als in polymerem [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> (239.9(6) pm)<sup>[7]</sup> und polymerem [Ag(S<sub>n</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> (227.4(11) für  $n=3$ , 228.8(7) pm für  $n=4$ )<sup>[6]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Zu 1.51 g (13 mmol) 1 werden unter Kühlung (-25°C) 1.93 g (6.5 mmol) AgAsF<sub>6</sub> gegeben. Man evakuiert das Druckgefäß und kondensiert bei -80°C 30 mL SO<sub>2</sub> ein. Unter Lichtausschluß erwärmt man auf Raumtemperatur, rührt weitere 36 h und filtriert die klare, hellgelbe Lösung. Nach Abziehen von SO<sub>2</sub> im Vakuum verbleibt 2, das nochmals aus SO<sub>2</sub> umkristallisiert wird; Ausbeute 2.3 g (86%).

Eingegangen am 10. März 1986 [Z 1699]

[1] E. Söderbäck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 419 (1919) 217.

[2] R. G. R. Bacon, *Org. Sulfur Compds.* 1 (1961) 316.

[3] A. M. Golub, H. Köhler: *Chemie der Pseudohalogenide*, Hüthig, Heidelberg 1979.

[4] H. W. Roesky, N. Homsy, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 96 (1984) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 1000.

[5] C. E. Vanderzee, A. S. Quist, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1238.

[6] H. W. Roesky, T. Gries, J. Schimkowiak, P. G. Jones, *Angew. Chem.* 98 (1986) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 84.

[7] 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.

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.