

- [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\*\*

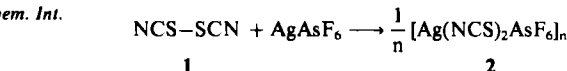
Von Herbert W. Roesky\*, Jürgen Schimkowiak, Karen Meyer-Bäse und Peter G. Jones

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.