

- [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. Middelhauve, H.-D. Martin, M. Kummer, unveröffentlicht.

$[\text{Ag}(\text{NCS})_2\text{AsF}_6]_n$ – ein Metallkomplex mit Dithiocyan als Ligand**

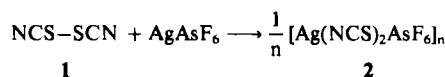
Von *Herbert W. Roesky*, Jürgen Schimkowiak, Karen Meyer-Bäse und Peter G. Jones*

Professor Oskar Glemser zum 75. Geburtstag gewidmet

1919 berichtete Söderbäck^[1] 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^[2].

Das Thiocyanat-Ion, NCS^\ominus , ist ein guter Ligand, und es sind zahlreiche Komplexe bekannt, in denen NCS^\ominus über Schwefel oder Stickstoff an das Metall gebunden ist^[3]. Kürzlich berichteten wir über die Cycloaddition von Hexafluoracetone an 1 ohne Spaltung der S-S-Bindung^[4]. Es ist uns jetzt erstmals gelungen, 1 als Ligand an ein Übergangsmetall zu fixieren. Dazu haben wir AgAsF_6 mit 1 in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur umgesetzt.

Abb. 1. Polymere Stränge von $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_n^{\oplus}$ in 2 im Kristall. Blickrichtung entlang y ; 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, $V=0.9714 \text{ nm}^3$, $Z=4$ (Monomere), $\rho_{\text{her}}=2.82 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu=6.0 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, $R=0.037$, $R_w=0.039$ 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. – Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: 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^{-1} . In unkoordiniertem 1 wird $\nu(\text{CN})$ bei 2175 cm^{-1} beobachtet^[5].

Geeignete Kristalle von 2 für eine Röntgen-Strukturanalyse erhält man durch Umkristallisieren aus flüssigem SO_2 . Das Kation von 2 ist ein fadenförmiges Polymer (Abb. 1) mit exakt linear koordiniertem Silber; es bildet Zackenketten (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^[6]. 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 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2^{\oplus}$ (239.9(6) pm)^[7] und polymerem $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CN})_2]_2^{\oplus}$ (227.4(11) für $n=3$, 228.8(7) pm für $n=4$)^[6].

Arbeitsvorschrift

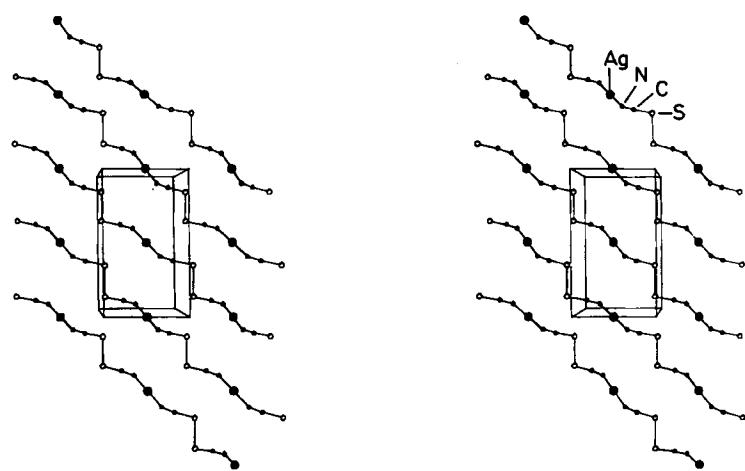
Zu 1.51 g (13 mmol) 1 werden unter Kühlung (-25°C) 1.93 g (6.5 mmol) AgAsF_6 gegeben. Man evakuiert das Druckgefäß und kondensiert bei -80°C 30 mL SO_2 ein. Unter Lichtausschluß erwärmt man auf Raumtemperatur, röhrt weitere 36 h und filtriert die klare, hellgelbe Lösung. Nach Abziehen von SO_2 im Vakuum verbleibt 2, das nochmals aus SO_2 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.* 7 (1961) 316.

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



[4] H. W. Roesky, N. Hornsy, 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
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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