

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## $[\text{Ag}_4(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_3]^{2-}$ , ein neuartiges mehrkerniges Silberthiolat mit trigonal-planarer Koordination aller Silberatome und zentralem $[\text{Ag}_4\text{S}_6]$ -Käfig\*\*

Von Gerald Henkel\*, Peter Betz und Bernt Krebs

Mit steigendem Interesse an der Übergangsmetall-Schwefel-Chemie wurden in jüngster Zeit auch zahlreiche Komplexe mit Thiolatliganden synthetisiert. Zu ihnen gehören die Anionen **1–4**<sup>[1–4]</sup>, die aufgrund der ähnlichen Koordinationseigenschaften sowohl von einwertigem Kupfer ( $\text{M} = \text{Cu}$ ) als auch von einwertigem Silber ( $\text{M} = \text{Ag}$ ) gebildet werden.



**1**



**2**



**3**

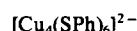


**4**

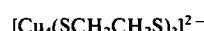
Überraschenderweise gelang es bisher jedoch nicht, einen Silberthiolat-Komplex zu isolieren, der das in der Kupferthiolat-Chemie weit verbreitete und beispielsweise in den Verbindungen **5–8**<sup>[5–8]</sup> gefundene  $[\text{M}_4\text{S}_6]$ -Zentrum enthält, wenn auch über die Existenz von  $[\text{Ag}_4(\text{SPh})_6]^{2-}$  bereits spekuliert worden ist<sup>[9]</sup>.



**5**



**6**



**7**



**8**

Wir berichten nun über Synthese und Struktur des Anions **9**, der ersten Verbindung mit einem *tetrahedro-Ag<sub>4</sub>-octahedro-( $\mu$ -S)<sub>6</sub>-Käfig*; **9** bildet mit Tetraphenylphosphoniumbromid in methanolischer Lösung blaßgelbe Prismen des Salzes **10**.



**9**



**10**

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Henkel, Dr. P. Betz, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie, vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Der Vierkerncluster **9** ist darüber hinaus auch der bislang einzige Silberthiolat-Komplex, dessen Silberatome alle trigonal-planar von Schwefelatomen umgeben sind. Er entsteht bei der Umsetzung von 10 mmol  $\text{AgNO}_3$  mit 10 mmol  $\text{Na}_2(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})$  in 100 mL Methanol. Nach den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[10]</sup> enthalten Kristalle von **10** neben  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ -Ionen und diskreten Cluster-Anionen **9** geordnete und fehlgeordnete Methanolmoleküle im Verhältnis 2:1, die nicht an Metallatome gebunden sind und vermutlich zur Stabilität des Kristallgitters beitragen.

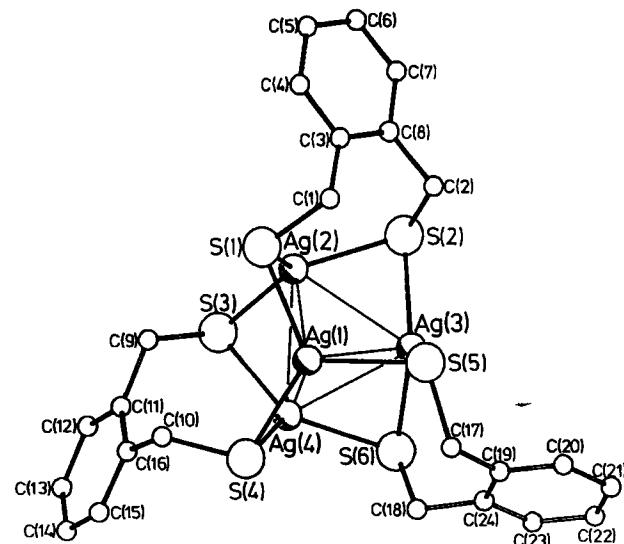


Abb. 1. Struktur des Dianions **9** in Kristallen von **10** (ohne Wasserstoffatome). Abstandsbereiche [ $\text{\AA}$ ]:  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$  2.998(1) bis 3.085(1) (Mittelwert 3.044),  $\text{Ag}-\text{S}$  2.449(1) bis 2.588(1) (Mittelwert 2.505),  $\text{S}-\text{C}$  1.835(5) bis 1.844(5) (Mittelwert 1.840). Winkelbereiche [ $^\circ$ ]:  $\text{Ag}-\text{S}-\text{Ag}$  73.56(3) bis 76.45(4) (Mittelwert 74.82),  $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$  112.26(4) bis 132.88(4) (Mittelwert 119.84),  $\text{Ag}-\text{S}-\text{C}$  100.1(2) bis 109.4(2) (Mittelwert 104.8).

Alle sechs Schwefelatome der *o*-Xylo- $\alpha,\alpha'$ -dithiolat-Liganden verbrücken je zwei Silberatome mit  $\text{Ag}-\text{S}-\text{Ag}$ -Brückenwinkeln zwischen 73.56(3) und 76.45(4) $^\circ$  (Beispiel: S(1) verbrückt Ag(1) und Ag(2)); die Schwefel-Koordination des Silbers ist verzerrt trigonal-planar. Ag(2), Ag(3) und Ag(4) werden jeweils durch einen Liganden chelatisiert (Beispiel: Ag(2) wird durch S(1) und S(2) chelatisiert), während sich Ag(1) mit drei Schwefelatomen von drei Liganden umgibt.

Die zentrale  $[\text{Ag}_4\text{S}_6]$ -Einheit von **9** ist in idealisierter Form ein Oktaeder, dessen Ecken von Schwefelatomen gebildet werden und dessen Flächenmitten zur Hälfte mit Silberatomen besetzt sind. Ihr Aufbau geht schematisch aus Abbildung 2 hervor.

Dabei haben das resultierende Silber-Tetraeder und das Schwefel-Oktaeder einen gemeinsamen Schwerpunkt. Obwohl das individuelle Anion **9** chiral ist, weil die sechs Schwefelatome funktionelle Gruppen zweizähniger Liganden sind, treten in den zentrosymmetrischen Kristallen von **10** (vgl. <sup>[10]</sup>) beide Enantiomere mit gleicher Häufigkeit auf. In Abbildung 2 sind die Schwefelatome, die zu gleichen Liganden gehören, durch ausgefüllte Oktaederkanten verbunden.

Für **9** ergibt sich in idealisierter Form  $C_3$ -Symmetrie, wobei die dreizählige Achse durch Ag(1) und das Zentrum des Dreiecks Ag(2)-Ag(3)-Ag(4) verläuft. Der mittlere S-

Ag-S-Valenzwinkel berechnet sich zu  $119.84^\circ$  und deutet damit an, daß die  $\text{AgS}_3$ -Koordinationszentren nicht vollständig eben sind. Die S-Ag-S-Chelatwinkel sind mit

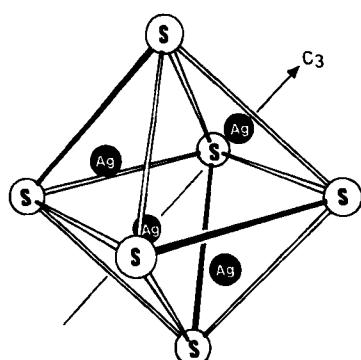


Abb. 2. Der  $[\text{Ag}_4\text{S}_6]$ -Käfig als idealisiertes Zentrum von 9 mit Oktaederkästen (ohne Silber-Schwefel-Bindungen). Schwefelatome, die zum gleichen Liganden gehören, sind durch ausgefüllte Kanten verbunden.

durchschnittlich  $112.62^\circ$  sehr klein. Im Vergleich mit der entsprechenden Kupfer-Verbindung<sup>[8]</sup> macht sich hier die größere Metall-Schwefel-Bindungslänge bemerkbar, die zu einer Verkleinerung des Winkels im Chelatring um etwa  $5^\circ$  führt. Die Atome Ag(2), Ag(3) und Ag(4) zeichnen sich neben dem kleinen Winkel im Chelatring durch je einen etwas größeren (Beispiel: S(1)-Ag(2)-S(3); Mittelwert  $115.20^\circ$ ) und einen stark aufgeweiteten Valenzwinkel aus (Beispiel: S(2)-Ag(2)-S(3); Mittelwert  $131.58^\circ$ ). Außerdem gehen von Ag(2), Ag(3) und Ag(4) je zwei kürzere (Mittelwert  $2.468 \text{ \AA}$ ) und eine etwas längere Ag-S-Bindung aus (Mittelwert  $2.572 \text{ \AA}$ ). Interessanterweise unterscheiden sich die Bindungslängen in den S-Ag-S-Chelatfragmenten, wobei die längeren Abstände zu den Schwefelatomen gebildet werden, die daneben noch an Ag(1) gebunden sind (Beispiel: Ag(2)-S(1)). Im Vergleich dazu beobachtet man an Ag(1) Valenzwinkel von  $113.30(4)$ ,  $122.77(4)$  und  $123.78(4)^\circ$  sowie Ag-S-Bindungslängen von  $2.475(1)$ ,  $2.521(1)$  und  $2.532(1) \text{ \AA}$ . Hier dokumentiert sich die Verzerrung des realen Moleküls besonders deutlich, da die  $C_3$ -Symmetrie gleiche Valenzwinkel und gleiche Bindungslängen verlangt.

Eingegangen am 5. September 1986 [Z 1921]

- [1] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* 3 (1984) 535.
- [2] I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [3] S. A. Koch, R. Fikar, M. Millar, T. O'Sullivan, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 121.
- [4] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 24 (1986) 737 (Chemika Chronika New Series, Special Issue, August 1986).
- [5] I. G. Dance, G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, *Polyhedron* 2 (1983) 1031.
- [6] a) I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) L41; b) D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993.
- [7] G. Henkel, K. H. Saatkamp, P. Betz, B. Krebs, noch unveröffentlicht.
- [8] a) J. R. Nicholson, I. L. Abrahams, W. Clegg, C. D. Garner, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1092; b) P. Betz, *Dissertation*, Universität Münster 1986.
- [9] I. G. Dance, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1487.
- [10] Kristalldaten: Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, (2θ-θ)-Scan,  $T = 150 \text{ K}$ , empirische Absorptionskorrektur. 10 ist triklin,  $a = 13.959(3)$ ,  $b = 14.272(3)$ ,  $c = 22.868(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 76.10(2)$ ,  $\beta = 87.68(2)$ ,  $\gamma = 60.96(2)^\circ$ , Raumgruppe P<sub>T</sub>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{er}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 12.3 \text{ cm}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.28 \times 0.18 \times 0.17 \text{ mm}^3$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ , 11996 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.034$  (0.048) für 10845 Reflexe mit  $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$ , 825 Variable (Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen mit isotro-

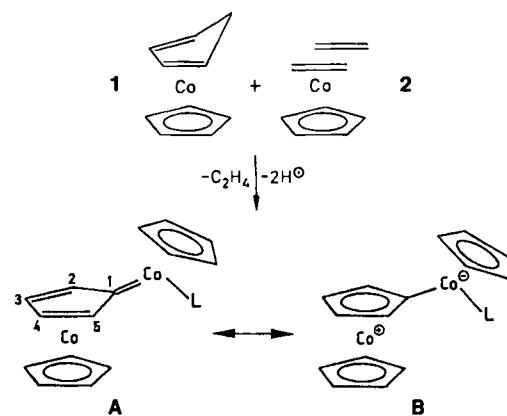
pen Temperaturfaktoren [ $B(\text{H}) = 4 \text{ \AA}^2$ ], alle anderen Atome verfeinert mit anisotropen (Anionen und Kationen) bzw. isotropen (Methanolmoleküle) Temperaturfaktoren, ein Skalierungsfaktor). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52209, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Umwandlung von $\eta^4$ -gebundenem Cyclopentadien in das komplexierte Carben Cyclopentadienyliden

Von Hubert Wadeophol\* und Hans Pritzkow

Die aktivierte *exo*-CH-Bindung von  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -cyclopentadiencobalt 1 geht leicht Reaktionen wie Hydridabstraktion<sup>[11]</sup> oder Addition an aktivierte Alkine<sup>[2]</sup> ein. Wir berichten nun über eine Reaktion, in der unter Spaltung *beider* CH-Bindungen der Methylenengruppe ein neuartiger, zweikerniger Komplex des Carbens Cyclopentadienyliden aufgebaut wird.

Verbindung 1 reagiert bei  $50^\circ\text{C}$  mit dem Jonas-Reagens [ $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ] 2 ( $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$ )<sup>[3]</sup> zum türkisfarbenen, sehr luftempfindlichen und in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslichen Zweikernkomplex 3a. Der Ethen-Ligand in 3a wird durch CO oder PMe<sub>3</sub> unter Bildung von 3b bzw. extrem luftempfindlichem 3c leicht ersetzt.



3a,  $L = \text{C}_2\text{H}_4$ ; 3b,  $L = \text{CO}$ ; 3c,  $L = \text{PMe}_3$

Nach MO-Rechnungen sollte freies Cyclopentadienyliden gewinkelt sein ( $18^\circ$ ) und Alternanz der CC-Bindungslängen (C2(4)-C3(5) kurz, C1-C2(5) mittel, C3-C4 lang) aufweisen<sup>[4]</sup>. Der Komplex 3 kann formal durch die Grenzstrukturen A und B beschrieben werden. Beispiele für eine  $\mu-\eta^4,\eta^1$ -Koordination von Cyclopentadienyliden (A) waren bisher unbekannt. Wir erwarten hier die für  $\eta^4$ -Cyclodienkomplexe charakteristische Geometrie des Brückenliganden: CC-Bindungsalternanz (C3-C4 kurz, C2(4)-C3(5) mittel, C1-C2(5) lang) und Faltung um C2...C5 vom Metallatom weg. In einer  $\eta^5,\eta^1$ -Brücke (B) werden weitgehender Bindungslängenausgleich und nur geringfügige Abweichung (aus sterischen Gründen) von der Planarität erwartet. In den röntgenographisch untersuchten Zweikernkomplexen mit  $\eta^5,\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ -Brücke<sup>[5]</sup> wird die Situation meist durch eine Metall-Metall-Bindung kompliziert. Dort ist der Ligand zum  $\pi$ -gebundenen Metallatom hin gefaltet; C3-C4 ist kürzer als alle anderen Bindungen im Ring.

[\*] Dr. H. Wadeophol, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg