

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 Bernd Krebs

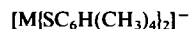
Mit steigendem Interesse an der Übergangsmetall-Schwefel-Chemie wurden in jüngster Zeit auch zahlreiche Komplexe mit Thiolatliganden synthetisiert. Zu ihnen gehören die Anionen 1–4^[1–4], die aufgrund der ähnlichen Koordinationseigenschaften sowohl von einwertigem Kupfer ($M = \text{Cu}$) als auch von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



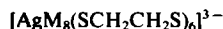
1



2



3

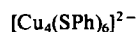


4

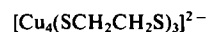
Überraschenderweise gelang es bisher jedoch nicht, einen Silberthiolat-Komplex zu isolieren, der das in der Kupferthiolat-Chemie weit verbreitete und beispielsweise in den Verbindungen 5–8^[5–8] gefundene $[\text{M}_4\text{S}_6]$ -Zentrum enthält, wenn auch über die Existenz von $[\text{Ag}_4(\text{SPh})_6]^{2-}$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



5



6



7



8

Wir berichten nun über Synthese und Struktur des Anions 9, der ersten Verbindung mit einem *tetrahedro-Ag₄-octahedro*-(μ -S)₆-Käfig; 9 bildet mit Tetraphenylphosphoniumbromid in methanolischer Lösung blaßgelbe Prismen des Salzes 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 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)^[10] enthalten Kristalle von 10 neben Ph_4P^+ -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.

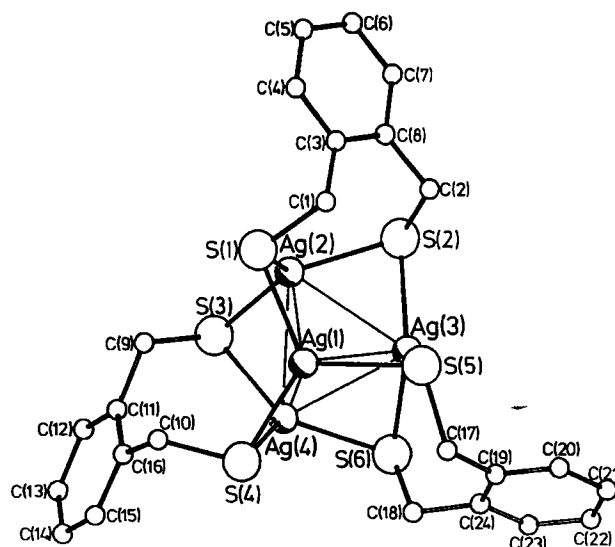


Abb. 1. Struktur des Dianions 9 in Kristallen von 10 (ohne Wasserstoffatome). Abstandsbereiche [Å]: Ag...Ag 2.998(1) bis 3.085(1) (Mittelwert 3.044), Ag-S 2.449(1) bis 2.588(1) (Mittelwert 2.505), S-C 1.835(5) bis 1.844(5) (Mittelwert 1.840). Winkelbereiche [°]: Ag-S-Ag 73.56(3) bis 76.45(4) (Mittelwert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

Alle sechs Schwefelatome der *o*-Xylyl- α,α' -dithiolat-Liganden verbrücken je zwei Silberatome mit Ag-S-Ag-Brückenwinkeln zwischen 73.56(3) und 76.45(4)° (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 zweizähliger Liganden sind, treten in den zentrosymmetrischen Kristallen von 10 (vgl. ^[10]) 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° und deutet damit an, daß die AgS_3 -Koordinationszentren nicht vollständig eben sind. Die S-Ag-S-Chelatwinkel sind mit

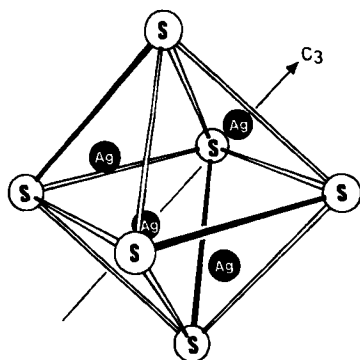


Abb. 2. Der $[\text{Ag}_4\text{S}_6]$ -Käfig als idealisiertes Zentrum von **9** mit Oktaederkanten (ohne Silber-Schwefel-Bindungen). Schwefelatome, die zum gleichen Liganden gehören, sind durch ausgefüllte Kanten verbunden.

durchschnittlich 112.62° sehr klein. Im Vergleich mit der entsprechenden Kupfer-Verbindung^[8] macht sich hier die größere Metall-Schwefel-Bindungslänge bemerkbar, die zu einer Verkleinerung des Winkels im Chelatring um etwa 5° 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°) und einen stark aufgeweiteten Valenzwinkel aus (Beispiel: S(2)-Ag(2)-S(3); Mittelwert 131.58°). Außerdem gehen von Ag(2), Ag(3) und Ag(4) je zwei kürzere (Mittelwert 2.468 \AA) und eine etwas längere Ag-S-Bindung aus (Mittelwert 2.572 \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-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $(2\theta-\theta)$ -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 $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.3 \text{ cm}^{-1}$, 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-

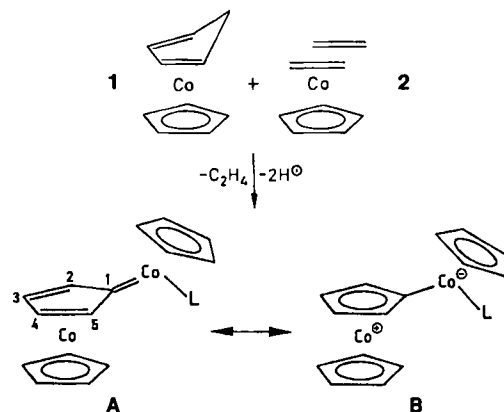
pen Temperaturfaktoren [$B(\text{H}) = 4 \text{ \AA}^2$], alle anderen Atome verfeinert mit anisotropen (Anionen und Kationen) bzw. isotropen (Methanoleküle) Temperaturfaktoren, ein Skalierungsfaktor). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie,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

Umwandlung von η^4 -gebundenem Cyclopentadien in das komplexierte Carben Cyclopentadienyliden

Von Hubert Wadepohl* und Hans Pritzkow

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

Verbindung **1** reagiert bei 50°C mit dem Jonas-Reagens $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **2** (Cp = Cyclopentadienyl)^[3] zum türkisfarbenen, sehr luftempfindlichen und in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslichen Zweikernkomplex **3a**. Der Ethen-Ligand in **3a** wird durch CO oder PMe_3 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 Cyclopentadien-1-lyden gewinkelt sein (18°) und Alternanz der CC-Bindungslängen (C2(4)-C3(5) kurz, C1-C2(5) mittel, C3-C4 lang) aufweisen^[4]. Der Komplex **3** kann formal durch die Grenzstrukturen **A** und **B** beschrieben werden. Beispiele für eine $\mu\text{-}\eta^4, \eta^1$ -Koordination von Cyclopentadienyliden (**A**) waren bisher unbekannt. Wir erwarten hier die für η^4 -Cyclopentadienkomplexe charakteristische Geometrie des Brückenliganden: CC-Bindungsalternanz (C3-C4 kurz, C2(4)-C3(5) mittel, C1-C2(5) lang) und Faltung um $\text{C}2 \cdots \text{C}5$ vom Metallatom weg. In einer η^5, η^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^[5] wird die Situation meist durch eine Metall-Metall-Bindung kompliziert. Dort ist der Ligand zum π -gebundenen Metallatom hin gefaltet; C3-C4 ist kürzer als alle anderen Bindungen im Ring^[5].

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