

- gemisch aus dem 1,2,3-*endo*- und dem 1,2,7-*anti*-Trimethyl-2-norbornyl-Kation (ein „Wagner-Meerwein-Paar“) umlagert, das sich bei  $-15^{\circ}\text{C}$  wiederum in das 1,2,4-Trimethyl-2-norbornyl-Kation umlagert, ehe es bei noch höheren Temperaturen unter Ringöffnung zu einem substituierten Cyclohexenyl-Kation reagiert (E. Huang, K. Ranganayakulu, T. S. Sorenson, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1779). Die Bildung von 3 aus dem 1,2,3- oder dem 1,2,7-Tetramethyl-2-norbornyl-Kation wird diskutiert bei: L. Huang, K. Ranganayakulu, T. S. Sorenson, *ibid.* 95 (1973) 1936. Der kürzestmögliche Isomerisierungsweg 6  $\rightarrow$  3 wurde mit Hilfe eines Computerprogrammes ermittelt und umfaßt fünf Schritte: 6,2-*endo*-H-Verschiebung / 3,2-*exo*-CH<sub>3</sub>-Verschiebung / Wagner-Meerwein-Umlagerung / 6,2-*endo*-H-Verschiebung / 3,2-*exo*-H-Verschiebung. Ein ähnliches Programm ist beschrieben bei: C. K. Johnson, C. J. Collins, *ibid.* 96 (1974) 2514. (Das Ion 6 kann durch Wagner-Meerwein-Umlagerung, das Ion 3 durch die Sequenz Wagner-Meerwein-Umlagerung/3,2-*exo*-H-Verschiebung/Wagner-Meerwein-Umlagerung racemisieren.)
- [13] T. Laube, *Angew. Chem.* 98 (1986) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 349.
- [14] Bemerkenswert ist die praktisch symmetrische Anordnung von F15 zur partiellen Doppelbindung C1-C2. Der nächstgeringe C<sup>+</sup>...F-Abstand (C2...F21'; siehe Tabelle 1) beträgt 3.64(1) Å. Die Kontakte von F15 zu C1 und C2 bzw. von F21' zu C2 spiegeln die Verhältnisse bei einem *exo*- bzw. *endo*-Angriff eines Nucleophils auf ein 2-Norbornyl-Kation wider: Man beobachtet ausschließlich den *exo*-Angriff (siehe Diskussion in W. F. Erman: *Chemistry of the Monoterpenes, Vol. B*, Marcel Dekker, New York 1985, S. 1067, 1083), der *endo*-Angriff auf 3 wäre sterisch und stereoelektronisch stark gehindert.
- [15] T. Laube, unveröffentlicht.
- [16] R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2837.
- [17] Die Struktur von Norbornan konnte wegen der Bildung plastisch-kristalliner Phasen bisher nicht durch Röntgenbeugung bestimmt werden (R. L. Jackson, J. H. Strange, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1645). Elektronenbeugung in der Gasphase in Verbindung mit anderen spektroskopischen Daten lieferte nicht alle inneren Koordinaten mit ausreichender Präzision (L. Doms, L. Van den Enden, H. J. Geise, C. Van Alsenoy, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 158). Die hier verwendeten Koordinaten des Norbornans wurden durch nichtlineare Optimierung einer kraftfeldähnlichen Funktion unter Aufrechterhaltung der C<sub>2v</sub>-Symmetrie aus den Mittelwerten der inneren Koordinaten substituierter Norbornane (L. Doms, D. Van Hemelrijck, W. Van de Mieroop, A. T. H. Lennstra, H. J. Geise, *Acta Crystallogr. Sect. B* 41 (1985) 270) bestimmt.
- [18] Wahrscheinlich nur zufällig ist die Gerüstgeometrie von 3 im Kristall praktisch identisch mit der mit ab-initio-Methoden berechneten Gerüstgeometrie des unsymmetrischen 2-Norbornyl-Kations 1 (Berechnungen von 1 und 1'': J. D. Goddard, Y. Osamura, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3258). Später publizierte Berechnungen [2h] zeigten jedoch, daß 1 keinem Minimum entsprach und somit das symmetrisch verbrückte Ion 1'' das einzige Minimum auf der Energiehyperfläche ist.
- [19] Mittlere und maximale Abweichungen entsprechender Gerüstatome bei Anpassungen mit jeweils gleichen Gewichten: 3/Norbornan [17]:  $\bar{d}=0.13$  Å,  $d_{\text{max}}=0.25$  Å; 3/1'':  $\bar{d}=0.08$  Å,  $d_{\text{max}}=0.15$  Å.
- [20] Andere Bicycloalkyl-Kationen sind in Bezug auf die Kohlenwasserstoffe instabiler als 2-Norbornyl-Kationen in Bezug auf die entsprechenden Norbornane: N. E. Okazawa, T. S. Sorenson, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2180.

### Kronenthioetherkomplexe von Ag<sup>+</sup> und Cu<sup>+</sup>: Die Kristallstrukturen von $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$ und $[\text{LCuI}]$ ( $\text{L} = 1,4,7\text{-Trithiacyclonanon}$ )\*\*

Von Heinz-Josef Küppers, Karl Wieghardt\*, Yi-Hung Tsay, Carl Krüger, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Die Koordinationschemie des Makrocyclus 1,4,7-Trithiacyclonanon (L), eines Kronenthioethers, wird zur Zeit intensiv untersucht. Er bildet sehr stabile 2:1-Komplexe mit

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H.-J. Küppers  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. Y.-H. Tsay, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-4330 Mülheim a.d.Ruhr

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

vielen Übergangsmetall-Ionen (Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>)<sup>[1]</sup> und kann die Metallzentren in zum Teil ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisieren, z. B. Pd<sup>III</sup> und Pt<sup>III</sup> in  $[\text{PdL}_2]^{3+}$  bzw.  $[\text{PtL}_2]^{3+}$ <sup>[2]</sup>.

Wir berichten hier über Komplexe dieses Liganden mit Ag<sup>+</sup> und Cu<sup>+</sup>. Beide Metallzentren bilden als weiche Lewis-Säuren mit den weichen S-Atomen des Liganden stabile Koordinationsverbindungen. Insbesondere 1:1-Komplexe zwischen den die tetraedrische Koordination bevorzugenden Metallzentren und dem potentiell dreizähnigen Liganden sind von Interesse. Die Struktur derartiger Verbindungen  $[\text{ML}]^{\oplus}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$ ) ist von der Härte/Weichheit des verwendeten Anions abhängig. Wir zeigen in dieser Arbeit, daß bei  $\text{X} = \text{I}^{\ominus}$  (weiches Anion) eine verzerrt tetraedrische Struktur gebildet wird, bei der L als dreizähniger Ligand fungiert und die vierte Koordinationsstelle durch I<sup>⊖</sup> besetzt wird. Mit harten Anionen  $\text{X} = \text{ClO}_4^{\ominus}$ ,  $\text{NO}_3^{\ominus}$  dagegen entstehen  $[\text{ML}]^{n+}$ -Oligomere, in denen L Brückenligand ist, so daß eine verzerrt tetraedrische  $\text{MS}_4$ -Koordination resultiert.

Bei der Umsetzung von  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit L im Verhältnis  $\text{Ag} : \text{L} = 1 : 1$  erhält man einen farblosen Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{AgL}] \text{NO}_3$ . Nach IR-spektroskopischen Befunden ist das Anion  $\text{NO}_3^{\ominus}$  nicht koordinativ an Ag<sup>+</sup> gebunden ( $\tilde{\nu}(\text{N}-\text{O}) = 1390 \text{ cm}^{-1}$ ). Setzt man  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 1:3 oder 1:1.7 mit L um, so entstehen farblose Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{AgL}_2]\text{ClO}_4$  bzw.  $[\text{Ag}_4\text{L}_5](\text{ClO}_4)_4$ . Auch hier ist das Anion  $\text{ClO}_4^{\ominus}$  nicht koordinativ gebunden, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt<sup>[3]</sup>.

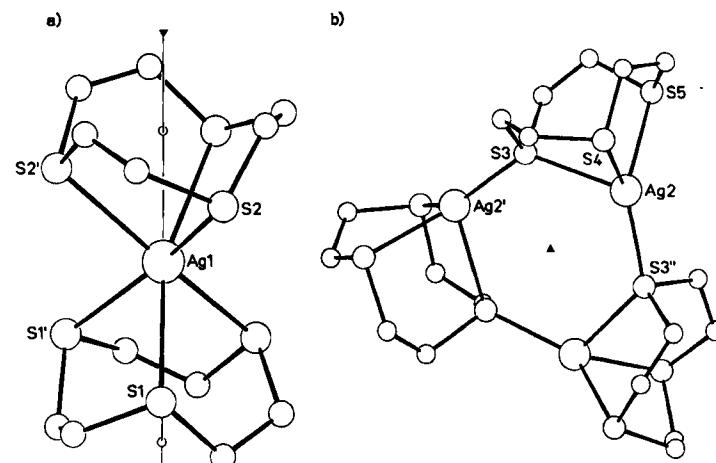


Abb. 1. a) Struktur des monomeren Kations  $[\text{AgL}_2]^{+}$  im Kristall von  $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$ . Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag1-S1 2.753(4), Ag1-S2 2.697(5); S2-Ag1-S1 90.1(1), S2'-Ag1-S2 79.6(2), S2'-Ag1-S1 116.0(2), S1'-Ag1-S2 159.7(2), S1'-Ag1-S1 78.6(1). b) Struktur des trimeren Kations  $[\text{Ag}_4\text{L}_5]^{3+}$  im Kristall von  $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$ . Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag2-S3 2.724(2), Ag2-S4 2.595(4), Ag2-S5 2.613(4), Ag2'-S3 2.480(2); S3''-Ag2-S5 133.8(1), S3''-Ag2-S4 138.5(1), S3''-Ag2-S3 114.0(1), S5-Ag2-S4 84.9(1), S5-Ag2-S3 80.8(1), S4-Ag2-S3 81.7(1), Ag2'-S3 126.0(1). ▲ bezeichnet eine kristallographische dreizähnige Achse.

Interessanterweise befinden sich in der Elementarzelle von  $[\text{Ag}_4\text{L}_5](\text{ClO}_4)_4$  zwei unterschiedliche Kationen: das monomere  $[\text{AgL}_2]^{+}$  (Abb. 1a) und ein trimeres  $[\text{Ag}_3\text{L}_3]^{3+}$  (Abb. 1b), so daß das Salz als  $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$  zu formulieren ist. Wie die Metalle anderer  $\text{ML}_2$ -Komplexe ist das Ag<sup>+</sup>-Zentrum im  $[\text{AgL}_2]^{+}$ -Ion verzerrt oktaedrisch von sechs S-Atomen zweier Liganden L umgeben. Im tri-

meren Kation  $[\text{Ag}_3\text{L}_3]^{3+}$  dagegen sind die  $\text{Ag}^+$ -Ionen von vier S-Atomen stark verzerrt tetraedrisch umgeben; jeweils ein S-Atom des neungliedrigen Makrocyclus ist an zwei  $\text{Ag}^+$  gebunden. Dies ist das erste Beispiel eines verbrückenden Kronenthioethers. Der  $\text{Ag}_3\text{S}_3$ -Sechsring ist innerhalb der Fehlergrenzen eben<sup>[8]</sup>. Wir nehmen nun oktaedrische  $[\text{AgL}_2]^{6-}$ -Ionen in  $[\text{AgL}_2]\text{ClO}_4$  und oligomere  $[\text{AgL}]_n^{n-}$ -Einheiten mit verbrückenden Thioetherliganden und vierfach koordinierten  $\text{Ag}^+$ -Ionen in  $[\text{AgL}](\text{NO}_3)$  an. Möglicherweise ist auch hier  $n=3$ , jedoch sind größere Werte für  $n$  ebenfalls denkbar.

Um Hinweise auf die Strukturen dieser Verbindungen in Lösung zu erhalten, wurden von  $[\text{AgL}]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Ag}_4\text{L}_5](\text{ClO}_4)_4$  und  $[\text{AgL}_2]\text{ClO}_4$   $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{CD}_3\text{CN}$  oder  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$  aufgenommen. In allen drei Fällen kann man nur ein verbreitertes Singulett erkennen. Es ließ sich daher nicht eindeutig klären, ob die Strukturen dieser Salze im Festkörper und in Lösung identisch sind.

Die Umsetzung von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  mit  $\text{L}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  im Verhältnis 1:1 unter anaeroben Bedingungen ergibt farblose Kristalle von  $[\text{CuL}](\text{ClO}_4)$ . Im Gegensatz zu vielen koordinativ ungesättigten  $\text{Cu}^+$ -Komplexen reagieren Lösungen dieses Salzes in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $T=293\text{ K}$  nicht mit  $\text{CO}$ . Der Feststoff ist gegenüber Luftsauerstoff und Wasser stabil. Wir nehmen daher an, daß in  $[\text{CuL}](\text{ClO}_4)$  ebenfalls  $[\text{CuL}]_n^{n-}$ -Oligomere ( $n \geq 3$ ) mit verbrückenden Thioetherliganden und  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_4$ -Koordinationspolyedern vorliegen.

In diesem Zusammenhang sind Arbeiten von Schröder et al.<sup>[4]</sup> und Cooper et al.<sup>[5]</sup> interessant, in denen gezeigt wurde, daß der potentiell sechszähnige Ligand Hexathia-[18]krone-6  $\text{L}^1$  (1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan) mit  $\text{Cu}^+$  die Komplexe  $[\text{CuL}^1](\text{BF}_4)$  mit verzerrt tetraedrischem  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_4$ -Polyeder oder  $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  mit zwei  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_3\text{N}$ -Polyedern bildet. Die Koordinationszahl sechs wird also von  $\text{Cu}^+$  anders als von  $\text{Ag}^+$  im hier beschriebenen  $[\text{AgL}_2]^{6-}$ -Kation nie erreicht.

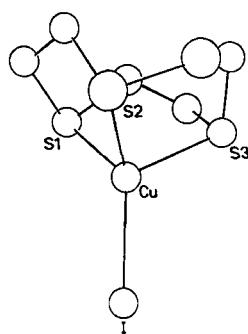


Abb. 2. Struktur von  $[\text{LCuI}]$ . Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu-I 2.490(1), Cu-S1 2.331(1), Cu-S2 2.343(1), Cu-S3 2.329(1); S1-Cu-I 128.6(1), S2-Cu-I 121.3(1), S3-Cu-I 118.7(1), S1-Cu-S2 92.6(1), S2-Cu-S3 93.9(1), S1-Cu-S3 93.1(1).

Aus einer Suspension von  $\text{CuI}$  in Methanol und  $\text{L}$  im Verhältnis 1:1 haben wir den farblosen Feststoff  $[\text{LCu}^{\text{I}}]$  erhalten, der aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert wurde. Wie aus der Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung<sup>[6]</sup> hervorgeht, liegt der monomere Neutralkomplex  $[\text{LCuI}]$  vor (Abb. 2). Das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion ist stark verzerrt tetraedrisch koordiniert; drei S-Atome des Makrocyclus sowie ein koordinativ gebundenes  $\text{I}^-$  bilden die erste Koordinationssphäre. Ungewöhnlich ist die große Stabilität dieses Komplexes in Lösung wie im festen Zustand gegenüber Sauerstoff.

## Arbeitsvorschriften

$[\text{AgL}](\text{NO}_3)$ : Zu 0.17 g (1 mmol)  $\text{AgNO}_3$  gelöst in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden 0.18 g (1 mmol)  $\text{L}$  gelöst in 20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben (298 K). Nach wenigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag, der aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert wird. Ausbeute: 60–70%. IR-Spektrum (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{NO}_3) = 1390\text{ cm}^{-1}$  (s) sowie eine schwache Bande bei  $\tilde{\nu} = 1760\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $T=298\text{ K}$ ):  $\delta = 2.94$  (verbreitertes Singulett).

$[\text{Ag}_3\text{L}_3][\text{AgL}_2](\text{ClO}_4)_4$ : Zu 0.18 g (1 mmol)  $\text{L}$  gelöst in 30 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden 0.13 g (0.57 mmol)  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gelöst in 10 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert wird. Ausbeute: 50–60%.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $T=298\text{ K}$ ):  $\delta = 2.82$  (verbreitertes Singulett).

$[\text{AgL}_2](\text{ClO}_4)$ : 0.26 g (1.4 mmol)  $\text{L}$  gelöst in 30 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden zu einer Lösung von 0.10 g (0.45 mmol)  $\text{AgClO}_4$  in 10 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der sich bei fortgesetztem Rühren (298 K) der Suspension innerhalb 1 h wieder auflöst. Nach Einengen der Lösung fällt ein farbloser Niederschlag aus. Ausbeute: ca. 60%.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ ,  $T=298\text{ K}$ ):  $\delta = 2.95$  (verbreitertes Singulett).

$[\text{CuL}](\text{ClO}_4)$ : Zu einer Lösung von 0.33 g (1 mmol)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  in 20 mL sauerstofffreiem  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden 0.19 g (1.1 mmol)  $\text{L}$  gegeben; anschließend wird 3 h bei 293 K gerührt. Nach Einengen der Lösung fällt ein farbloser Niederschlag aus. Ausbeute: 30%.

$[\text{LCuI}]$ : Eine Suspension von 0.13 g (0.7 mmol)  $\text{CuI}$  und 0.12 g (0.67 mmol)  $\text{L}$  in 20 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich ist, sich aber aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisieren läßt. Ausbeute: 95%.

Alle Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, S, I). Der Ligand 1,4,7-Trithiacyclonan wurde nach Literaturangaben hergestellt [7].

Eingegangen am 3. Februar,  
ergänzte Fassung am 11. März 1987 [Z 2085]

[1] a) W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266; b) K. Wieghardt, H.-J. Küppers, J. Weiss, *ibid.* 24 (1985) 3067; c) K. Wieghardt, H.-J. Küppers, E. Raabe, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1030; d) A. J. Blake, A. J. Holder, T. I. Hyde, Y. V. Roberts, A. J. Lavery, M. Schröder, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) 261; e) G. S. Wilson, D. D. Swanson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3827; f) J. R. Hartman, E. J. Hints, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 386; g) *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1208; h) M. N. Bell, A. J. Blake, H.-J. Küppers, M. Schröder, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 250.

[2] A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, A. J. Lavery, M. O. Odulate, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 118.

[3] Kristalldaten zu  $[\text{Ag}_3\text{L}_3][\text{AgL}_2](\text{ClO}_4)_4$ : hexagonal,  $P\bar{6}$ , (Nr. 173),  $a=b=15.911(2)$ ,  $c=13.459(2)\text{ \AA}$ ,  $V=2950.8\text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.95\text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha)=20.4\text{ cm}^{-1}$ , 2329 unabhängige Reflexe, davon 1915 beobachtet mit  $I > 2\sigma(I)$ , 187 verfeinerte Parameter,  $R=0.049$ . Eine analytische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome außer den vier Sauerstoffatomen einer  $\text{ClO}_4$ -Einheit [9].

[4] R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1492.

[5] J. R. Hartman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1202.

[6] Kristalldaten zu  $[\text{LCuI}]$ : monoklin,  $C\bar{2}h$ , ( $P2_1/c$ ),  $a=11.386(3)$ ,  $b=7.956(3)$ ,  $c=12.980(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta=107.65(2)^\circ$ ,  $V=1120.5\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=2.20\text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu=51.7\text{ cm}^{-1}$ , 5005 unabhängige Reflexe, davon 3288 beobachtet mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 101 verfeinerte Parameter,  $R=0.030$ ,  $R_w=0.029$ . Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome [9].

[7] D. Sellmann, L. Zapf, *Angew. Chem.* 96 (1984) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 807.

[8] Andere derartige  $M_3\text{S}_3$ -Sechsringe:  $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3+}$  (A. Müller, F. W. Baumann, H. Böggie, M. Römer, E. Krückemeyer, K. Schmitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 632),  $[\text{Fe}_3(\text{SR})_6]^{3+}$  (M. A. Whitener, J. K. Bashkin, K. S. Hagen, J.-J. Girerd, E. Gamp, N. Edelstein, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5607),  $[\text{Cu}_3(\text{SPh})_3(\text{PPh}_3)_4]$  (I. G. Dance, L. F. Fitzpatrick, M. L. Scudder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 546),  $[\text{Cu}_3(\text{Me}_2\text{PS})_3\text{Cl}_3]$  (J. A. Tiethof, J. K. Stalick, P. W. R. Corefield, D. W. Meek, *ibid.* 1972, 141).

[9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52294 (Struktur des Ag-Komplexes) und CSD-52362 (Struktur des Cu-Komplexes), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.