

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts nahelegend 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.

[Au₂Ag₄L₄]²⁻, [Au₂Cu₄L₄]²⁻, [Au₃Cu₃L₄]²⁻, [Cu₄L₃]²⁻ und [Ag₉L₆]³⁻ (L = Ethan-1,2-dithiolat) – neue homoleptische Komplexe der Münzmetalle, darunter erste heteronucleare Metallthiolate**

Von **Gerald Henkel***, **Bernt Krebs**, **Peter Betz**, **Heidrun Fietz** und **Karlheinz Saatkamp**
Professor **Hans Bock** zum 60. Geburtstag gewidmet

Kupfer reagiert mit einfachen gesättigten Thiolaten zu vierkernigen Komplexen des Typs [M₄(SR)₆]²⁻. Sie enthalten eine zentrale käfigartige *tetrahedro-M₄-octahedro-(μ -S)₆*-Einheit (Abb. 1a), in der Kupfer trigonal-planar von Schwefel umgeben ist^[1]. Entsprechend aufgebaute Silberthiolate ließen sich überraschenderweise lange Zeit nicht herstellen. Durch geeignete Wahl der Liganden gelang es kürzlich, den Zugang zu ihnen zu erschließen. Mit der Isolierung und Charakterisierung der Komplexe [Ag₄L₃]²⁻ (L' = SCH₂C₆H₄CH₂S^[1], SC₆H₅(Me)S^[2]) ist heute auch die Existenz vierkerniger Silberthiolate gesichert.

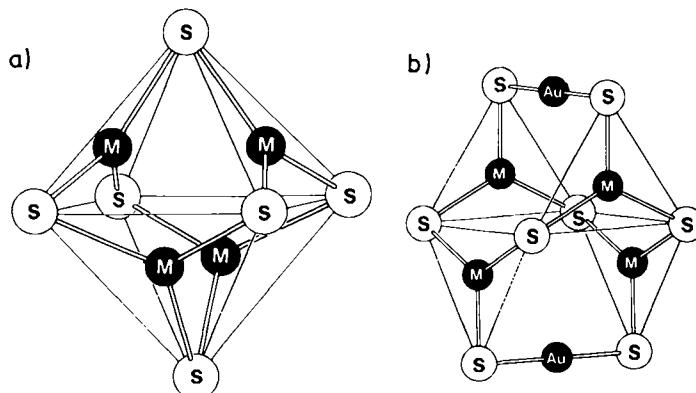


Abb. 1. Die geschlossenen Schweratomgerüste homologer Metall(I)-thiolate: a) M₄S₆-Käfig, b) M₆S₈-Käfig in idealisierter Geometrie.

Eine interessante Erweiterung des M₄S₆-Käfigs tritt in den fünfkernigen Komplex-Anionen [M₅(SPh)₇]²⁻ auf, die von Kupfer und Silber bekannt sind^[3]. Hier ist ein Metallatom linear von Schwefel umgeben, während die anderen vier trigonal-planar koordiniert sind. Das resultierende M₅S₇-Gerüst geht aus dem M₄S₆-Käfig des Vierkernkomplexes durch Öffnung einer Thiolatbrücke und Einschub einer M-S-Einheit hervor.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Henkel, Prof. Dr. B. Krebs, Dr. P. Betz, H. Fietz, Dr. K. Saatkamp
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 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.

Dieses Prinzip sollte sich auf der Seite des Schwefeloktaeders, die der eingeschobenen Einheit gegenüber liegt, fortsetzen lassen und zu sechskernigen Metallthiolaten mit den in Abbildung 1b gezeigten M₆S₈-Käfiggerüsten führen. Ein Komplexsalz mit „passender“ Stöchiometrie, nämlich [Me₄N]₂[Ag₆(SPh)₈]₂, ist zwar schon bekannt^[4], es enthält aber nicht die gewünschten isolierten sechskernigen Anionen, sondern eindimensional-unendliche [Ag₆(SPh)₈]_n²ⁿ⁻-Ketten mit gemischter trigonal-planarer und tetraedrischer Silberkoordination.

Da chemische Vorbilder für den bemerkenswerten M₆S₈-Käfig bisher noch unbekannt waren, haben wir ihre Herstellung durch gezielte Clustersynthese in Angriff genommen. Dabei erschien es sinnvoll, die beiden linearen S-M-S-Einheiten der Zielverbindung durch Metallzentren zu stabilisieren, die eine trigonal-planare Koordination vermeiden.

Setzt man Lösungen von CuCl₂ oder AgNO₃ in Methanol (oder von CuCl in Acetonitril) mit Ethan-1,2-dithiolat um, erhält man zunächst die homonuclearen Verbindungen 4 bzw. 5^[5]. Werden die Reaktionslösungen anschließend mit [Et₄N][AuBr₂] umgesetzt, entstehen tatsächlich die gesuchten heteronuclearen Sechskernkomplexe 2 und 3 bzw. 1.

Wir berichten hier über Synthese und Struktur dieser heteronuclearen (1–3) sowie homonuclearen (4, 5) Metallthiolate, die nach Zugabe von Ph₄PBr als Komplexsalze 6–9 kristallisieren.

[Au ₂ Ag ₄ (SCH ₂ CH ₂ S) ₄] ²⁻	1
[Au ₂ Cu ₄ (SCH ₂ CH ₂ S) ₄] ²⁻	2
[Au ₃ Cu ₃ (SCH ₂ CH ₂ S) ₄] ²⁻	3
[Cu ₄ (SCH ₂ CH ₂ S) ₃] ²⁻	4
[Ag ₆ (SCH ₂ CH ₂ S) ₆] ³⁻	5
[Ph ₄ P] ₂ [Au ₂ Ag ₄ (SCH ₂ CH ₂ S) ₄] ²⁻	6
3 MeOH	
[Ph ₄ P] ₆ [Au ₂ Cu ₄ (SCH ₂ CH ₂ S) ₄] ²⁻	7
[Ph ₄ P] ₆ [Au ₃ Cu ₃ (SCH ₂ CH ₂ S) ₄] ²⁻	8
[Ph ₄ P] ₂ [Cu ₄ (SCH ₂ CH ₂ S) ₃] ²⁻	9
MeOH	
[Ph ₄ P] ₃ [Ag ₆ (SCH ₂ CH ₂ S) ₆] ³⁻	9
MeOH	

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[6] bestehen Kristalle von 6 aus Ph₄P⁶⁻-Ionen, diskreten Komplex-Anionen 1 und Solvatmolekülen (Methanol). Die monokline Elementarzelle enthält zwölf Anionen, von denen acht (1a) auf allgemeinen Punktlagen und vier (1b) auf zweizähligen Achsen liegen. Die symmetrieeinabhängigen Moleküle unterscheiden sich in ihrem Aufbau praktisch nicht; der von 1a geht aus Abbildung 2 hervor.

Die sechskernigen Thiolate 1 enthalten die in Abbildung 1b gezeigten M₆S₈-Gerüste (Symmetrie *D*_{2d}) in etwas verzerrter Form. Dabei ist Gold wie erwartet linear koordiniert, während Silber trigonal-planar von Schwefel umgeben ist. Die acht Schwefelatome der vier Liganden bilden

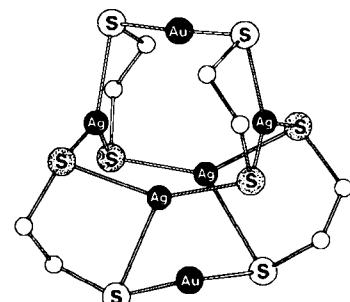


Abb. 2. Struktur des Komplex-Anions 1a in Kristallen von 6 (ohne H-Atome).

zwei verzerrte trigonale Prismen mit einer gemeinsamen quadratischen Fläche (punktuierte Atome in Abb. 2); die zu dieser Fläche parallelen Kanten enthalten die beiden Goldatome, und die Dreiecksflächen des S_8 -Polyeders sind vollständig mit Silberatomen besetzt. Diese Koordination führt zu einem zentralen Ag_4S_4 -Heterocyclus, der (wie auch das vollständige S_8 -Polyeder) topologisch mit dem A_4B_4 -Käfig von Tetraschwefelatetranitrid verwandt ist. Alle Schwefelatome sind hier wie in den vierkernigen Kupfer- und Silberthiolaten an zwei Metallatome gebunden. Die erste Thiolatfunktion jedes Liganden verbrückt zwei Silberatome ($Ag \cdots Ag$ 3.170 Å), die zweite verknüpft ein Silber- mit einem Goldatom ($Au \cdots Ag$ 2.996 Å). Die Winkel der $Ag-S-Ag$ -Brücken sind mit 80.8° durchschnittlich um 6.1° größer als die Winkel der $Au-S-Ag$ -Brücken, die eine starke Asymmetrie aufweisen (Mittelwerte: $Au-S$ 2.293, $Ag-S$ 2.625 Å). In den heterocyclischen Ag_4S_4 -Fragmenten (vgl. Abb. 2) wechseln sich kürzere (2.416 Å) und etwas längere (2.488 Å) $Ag-S$ -Bindungen ab.

1 wird durch Chelatringe stabilisiert, in denen der kleine $S \cdots S$ -Abstand des Ethan-1,2-dithiolatliganden zu sehr kleinen $S-Ag-S$ -Chelatwinkeln von 87.8° führt; sie sind im Mittel 53.2° (!) kleiner als die $S-Ag-S$ -Winkel im zentralen cyclischen Ag_4S_4 -Fragment. Die restlichen $S-Ag-S$ -Winkel liegen mit 128.3° zwischen diesen Extremen.

Kristalle von 7^[6] enthalten die Komplex-Anionen 2 und 3 auf identischen Gitterplätzen. Da 2 mit doppelter Häufigkeit auftritt und sich in jeder Elementarzelle zwei Anionen befinden, kann eine geordnete Struktur ausgeschlossen werden. 2 weist alle prinzipiellen Koordinationsmerkmale der analogen Silberverbindung 1 auf, so daß hier auf Abbildung 2 verwiesen werden kann. Während die $Au-S$ -Bindungen in 2 (Mittelwert 2.286 Å) nur geringfügig kürzer sind als in 1 (Mittelwert 2.293 Å), beobachtet man die erwartete proportionale Verkürzung (im Mittel 0.22 Å) aller anderen Metall-Schwefel-Bindungen beim Übergang von Silber zu Kupfer. Sie ist auch der Grund für die ebenso deutliche Aufweitung der Chelatwinkel ($S-Cu-S$ 94.4°). Dies wiederum führt im zentralen Cu_4S_4 -Cyclus zu $S-Cu-S$ -Valenzwinkeln von 124.4° und damit zu einer Abnahme der Ringspannung ($Cu \cdots Cu$ 3.149 Å), wirkt sich aber nur ganz geringfügig auf die zweite Gruppe der exocyclischen $S-M-S$ -Valenzwinkel (Mittelwert 139.1°, $Au \cdots Cu$ 2.862 Å) aus.

Der molekulare Bau des goldreichen Komplex-Anions 3 geht aus Abbildung 3 hervor. Das M_6S_8 -Gerüst dieser Verbindung ist eine Variante der in Abbildung 1b gezeigten und für 2 gültigen Käfigstruktur, in der ein Kupferatom durch ein Goldatom ersetzt ist. Dieses Atom ist aus dem Zentrum des Schwefeldreiecks in die zum M_4S_4 -Ring gehörende Kantenmitte gerückt und hat dadurch den Übergang von der trigonal-planaren Koordination des Kupfers zu der linearen Schwefelumgebung des Goldes vollzogen.

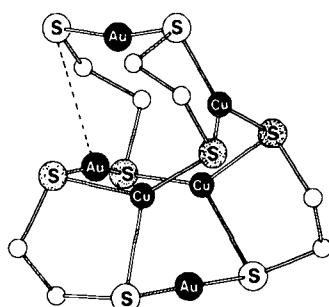


Abbildung 3. Struktur des Komplex-Anions 3 in Kristallen von 7 (ohne H-Atome).

Dabei wurde die Bindung zum gegenüberliegenden Schwefelatom gelöst und der Chelatring geöffnet.

Die Struktur von 4 (Punktgruppe C_3 , etwas verzerrt) in Kristallen von 8^[6] geht aus Abbildung 4 hervor und enthält das in Abbildung 1a gezeigte Schwefelatomgerüst mit

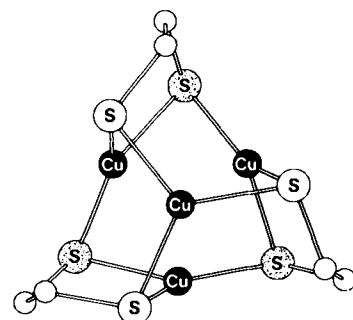


Abbildung 4. Struktur des Komplex-Anions 4 in Kristallen von 8 (ohne H-Atome).

Kupferatomen auf den Tetraederplätzen. Das in der Kupfer-Schwefel-Komplexchemie mit sterisch ungehinderten Substituenten verbreitete Koordinationsprinzip wird also trotz der kurzen intramolekularen $S \cdots S$ -Abstände der Liganden auch in homoleptischen Ethan-1,2-dithiolatkomplexen beobachtet. Die Art der Ligandierung ist hier ganz ähnlich wie in den Anionen 10 der verwandten Komplexsalze $[Ph_4P]_2 \cdot 10 \cdot 3\ MeOH$ ^[7a] und $[Ph_4P]_2 \cdot 10 \cdot MeCN$ ^[7b]. Dabei hängt die stärkere Verzerrung der Koordination aller Kupferatome von 4, die an Chelatringen beteiligt sind, direkt mit dem kurzen „Biß“ der Ethan-1,2-dithiolatliganden von 3.397 Å zusammen. Diese Kupferatome sind unter C_3 -Symmetrie äquivalent. Jedes von ihnen weist neben dem kleinen Valenzwinkel von 94.9° im Chelatring ($Cu-S$ 2.305 Å) einen Winkel von 127.2° im zugehörigen heterocyclischen Cu_3S_3 -Fragment (gepunktete S-Atome, $Cu-S$ alternierend 2.305 und 2.223 Å) auf, während der dritte $S-Cu-S$ -Valenzwinkel mit 137.4° stark aufgeweitet ist. Das vierte Kupferatom (im Zentrum von Abb. 4) ist von je einer Thiolatfunktion aller drei Liganden ($Cu-S$ 2.289 Å) annähernd regulär koordiniert (Valenzwinkel 118.5(1), 119.0(1) und 121.9(1)°). Der mittlere $Cu-S$ -Abstand (2.281 Å) entspricht den Erwartungen.



Anders als mit Kupfersalzen werden bei Umsetzungen von Ethan-1,2-dithiolat mit Silbersalzen keine vierkernigen Komplexe mehr erhalten. Stattdessen entsteht völlig unerwartet das neunkernige Komplex-Anion 5, dessen Struktur in Kristallen von 9^[6] aus Abbildung 5 hervorgeht. Acht Silberatome bilden hier ein cubanartiges Metallgerüst mit einem weiteren Silberatom im Zentrum. Der Metallwürfel ist stark verzerrt, wobei das zentrale Silberatom zwischen 3.084(4) und 3.403(4) Å (Mittelwert 3.199 Å) von seinen Silbernebenbahnern entfernt ist. Die sechs zweizähnigen Liganden sind an Chelatringen beteiligt und so angeordnet, daß sich über jeder Kantenmitte des Silberwürfels ein Schwefelatom befindet. Damit definieren sie ein Schwefelikosader, das ebenso wie der einbeschriebene zentrierte Silberwürfel erheblich gestört ist. Die Koordination der Silberatome an den Würfelecken ist verzerrt trigonal-planar. Zwei sich gegenüberliegende Atome des Würfels (Ag') sind dabei an drei Dithiolatliganden gleichzeitig gebunden und daher nicht an Chelatringen beteiligt. Sie sind wie ihre trigonal koordinierten Nachbarn (Ag) in bezug auf Winkeldeformationen außergewöhnlich tolerant. So findet

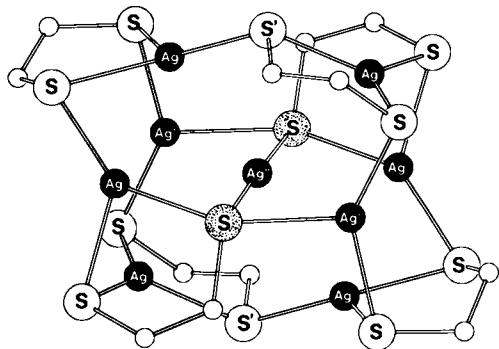
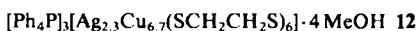
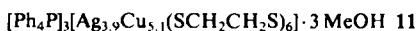


Abb. 5. Struktur des Komplex-Anions 5 in Kristallen von 9 (ohne H-Atome).

man bei ihnen jeweils drei unterschiedlich große S-Ag-S-Valenzwinkel (Mittelwerte 101.9, 115.9 und 140.4 (Ag'), 88.0, 130.0 und 139.7° (Ag)).

Das Silberatom im Zentrum von 5 (Ag'') ist an zwei Schwefelatome (punktisierte Atome, S-Ag''-S 177.4(4)°) gebunden, die zusätzlich jeweils zwei weitere Silberatome an den Ecken des Würfels miteinander verknüpfen. Wir haben es hier mit μ_3 -Thiolat-Brücken ungewöhnlicher Struktur zu tun, bei denen die Ag-S-Ag-Valenzwinkel 76.1° betragen, wenn eines der Silberatome Ag'' ist, und durchschnittlich 150.3° (!), wenn die trigonal-planar koordinierten Silberatome Ag und Ag' beteiligt sind (zum Vergleich: die Winkel der μ_2 -Thiolatbrücken liegen für die in Abbildung 5 mit S' bezeichneten Atome bei 114.2(4) und 119.0(3)° und betragen im Mittel 78.2° für die anderen S-Atome). Der Ag-S-Abstand ist bei linearer Koordination mit durchschnittlich 2.478 Å etwas kürzer als in den trigonal-planaren AgS₃-Einheiten (Mittelwert 2.512 Å), in denen wiederum die Abstände in den Chelatringen etwas länger (2.546 Å) als außerhalb von ihnen (2.445 Å) sind.

Die trigonal-planar koordinierten Silberatome werden zum Teil durch Kupferatome ersetzt, wenn man die methanolischen Lösungen der Na-Salze von 4 und 5 miteinander reagieren lässt. Dabei fallen bei einem Kupfer:Silber-Verhältnis von 1:1 nach Zugabe von Ph₄PBr orange Kristalle der Zusammensetzung 11 aus, die mit Kristallen von 9 isotyp sind. Die individuellen [AgM₈(SCH₂CH₂S)₆]³⁻-Ionen können nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse auf allen Metallpositionen des Würfels Silber oder Kupfer enthalten. Bei einem Kupfer:Silber-Verhältnis von 5:2 bildet sich das intensiv weinrot gefärbte Komplexsalz 12, das vermutlich wegen seines hohen Kupfergehalts in einer anderen Struktur kristallisiert^[7a].



Das zentrale Ag₈S₁₂-Fragment von 5 ist topologisch mit dem Ag₈S₁₂-Käfig des [Ag₈(S₂C=C(CN)₂)₆]⁴⁻-Ions verwandt, das nur μ_2 -Schwefelatome und keine Chelatringe enthält^[8]. Die in 5 erstmals realisierte μ_3 -S-Ag₃-Einheit verdankt ihre Existenz vermutlich einem trigonal koordinierten Silberatom, das eine lange Ag-S-Bindung von durchschnittlich 2.646 Å bilden kann, weil es nicht an einem Chelatring beteiligt ist und daher zwei weitere Schwefelnachbarn im Abstand von 2.452 Å hat (Ag' in Abb. 5).

Arbeitsvorschriften

Alle Operationen werden unter Schutzgas (N₂ oder Ar) in geschlossenen Apparaturen durchgeführt. Eine NaSCH₂CH₂SNa-Lösung wird durch Reaktion von 0.69 g (30 mmol) Natrium mit 1.26 mL (15 mmol) Ethan-1,2-dithiol in 100 mL Methanol hergestellt. Von den Salzen 6-9 wurden korrekte C,H-Analysen erhalten.

6: 0.17 g (1 mmol) AgNO₃ werden in 30 mL Methanol gelöst und tropfenweise mit 10 mL der NaSCH₂CH₂SNa-Lösung versetzt. Der anfangs gebildete zitronengelbe Niederschlag löst sich gegen Ende der Zugabe wieder auf. In die klare Reaktionslösung wird eine Lösung aus 0.24 g (0.5 mmol) [Et₄N][AuBr₃] in 20 mL Methanol getropft, die resultierende hellgelbe Lösung wird mit 0.42 g (1 mmol) Ph₄PBr versetzt. Innerhalb weniger Stunden bilden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle (Ausbeute 81%). Die Kristallqualität kann auf Kosten der Ausbeute verbessert werden, wenn eine Lösung von [Et₄N][AuBr₃] in Dimethylformamid verwendet wird.

7: 10 mL der NaSCH₂CH₂SNa-Lösung werden auf das dreifache Volumen verdünnt und zu einer Lösung von 0.10 g (1 mmol) CuCl in 10 mL Acetonitril getropft. Der anfangs gebildete gelbe Niederschlag löst sich gegen Ende der Zugabe wieder auf. Die weiteren Schritte sind analog denen zur Darstellung von 6; 7 kristallisiert nach wenigen Tagen in Form oranger Kristalle (42%).

8: Eine Lösung von 0.68 g (4 mmol) CuCl₂ · 2 H₂O in 15 mL Methanol wird tropfenweise mit 55 mL der NaSCH₂CH₂SNa-Lösung versetzt. Der zunächst gebildete gelbe Niederschlag löst sich nach vollständiger Zugabe wieder auf. Nach Zugabe von 0.84 g (2 mmol) Ph₄PBr kristallisiert 8 in Form oranger Quader (86%).

9: Zu einer Lösung von 1.70 g (10 mmol) AgNO₃ in Methanol werden 67 mL der NaSCH₂CH₂SNa-Lösung getropft. Der anfangs gebildete zitronengelbe Niederschlag löst sich im weiteren Verlauf der Reaktion wieder auf. Nach Zugabe von 4 mmol (1.68 g) Ph₄PBr zur klaren Reaktionslösung kristallisieren zitronengelbe Nadeln von 9 (95%).

Eingegangen am 26. Februar 1988 [Z 2635]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Angew. Chem.* 99 (1987) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 145, zit. Lit.
- [2] K. Saatkamp, *Dissertation*, Universität Münster 1988.
- [3] I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [4] I. G. Dance, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1487.
- [5] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 24 (1986) 737 (*Chim. Chron. Special Issue* 1986).
- [6] Kristallstrukturanalysen: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $T = 150$ K, empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinst-Quadrat-Anpassung. - 6: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 34.24(2)$, $b = 14.486(6)$, $c = 41.71(2)$ Å, $\beta = 121.13(3)$ °, $V = 17709$ Å³, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.13$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Kα}) = 67.1$ cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.30 × 0.25 × 0.20 mm³, ω -Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 13.275 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.050$ (0.047) für 9876 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$, 486 Variable, Phenylringe als starre Gruppen mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren der C-Atome, H-Atome der Anionen und Kationen auf idealisierten Positionen ($U(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$), alle anderen Atome der Anionen und Kationen verfeinert mit anisotropen, Solvatmoleküle mit isotropen Temperaturfaktoren, ein Skalierungsfaktor. - 7: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.547(6)$, $b = 13.662(6)$, $c = 18.516(7)$ Å, $\alpha = 91.91(3)$, $\beta = 107.35(3)$, $\gamma = 110.74(3)$ °, $V = 3022$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.96$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Kα}) = 75.4$ cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.27 × 0.25 × 0.17 mm³, ($\theta - 2\theta$)-Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 54^\circ$, 13.274 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.056$ (0.045) für 9266 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$, 706 Variable, H-Atome der Anionen und Kationen auf idealisierten Positionen ($U(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$), alle anderen Atome der Kationen und der Schweratomgerüste in den Anionen mit anisotropen, Solvatmoleküle und fehlgeordnete Ethylengruppen der Anionen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor. - 8: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.866(2)$, $b = 12.408(3)$, $c = 20.948(5)$ Å, $\alpha = 99.69(2)$, $\beta = 95.16(2)$, $\gamma = 108.20(2)$ °, $V = 2614$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.58$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Kα}) = 20.0$ cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.22 × 0.18 × 0.17 mm³, ($\theta - 2\theta$)-Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$, 10.343 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.044$ (0.048) für 8266 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$, 645 Variable, H-Atome der Anionen und Kationen auf idealisierten Positionen ($U(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$), alle anderen Atome der Kationen und Anionen mit anisotropen, Solvatmoleküle mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor. - 9: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.89(4)$, $b = 40.05(13)$, $c = 16.78(7)$ Å, $\beta = 93.4(3)$ °, $V = 9318$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.89$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Kα}) = 21.8$ cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.28 × 0.14 × 0.12 mm³, ω -Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 14.619 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.146$ (0.138) für 10912 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$, 276 Variable, Phenylringe als starre Gruppen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor der C-Atome, H-Atome nicht berücksichtigt, Ag-Atome mit anisotropen, Methylen-C-Atome mit einem gemeinsamen isotropen und Solvatmoleküle mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53224, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) P. Betz, *Dissertation*, Universität Münster 1986; b) J. R. Nicholson, I. L. Abrahams, W. Clegg, C. D. Garner, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1092.
- [8] P. J. M. W. L. Birker, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 322.