

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

**$[\text{Au}_2\text{Ag}_4\text{L}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Au}_2\text{Cu}_4\text{L}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Au}_3\text{Cu}_3\text{L}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}_4\text{L}_3]^{2-}$  und  $[\text{Ag}_9\text{L}_6]^{3-}$  (L = Ethan-1,2-dithiolat) – neue homoleptische Komplexe der Münzmetalle, darunter erste heteronucleare Metallthiolate\*\***

Von Gerald Henkel\*, Bernd 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  $[\text{M}_4(\text{SR})_6]^{2-}$ . Sie enthalten eine zentrale käfigartige *tetrahedro-M<sub>4</sub>-octahedro*-( $\mu$ -S)<sub>6</sub>-Einheit (Abb. 1a), in der Kupfer trigonal-planar von Schwefel umgeben ist<sup>[1]</sup>. 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  $[\text{Ag}_4\text{L}_3]^{2-}$  (L' =  $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}$ <sup>[1]</sup>,  $\text{SC}_6\text{H}_5(\text{Me})\text{S}$ <sup>[2]</sup>) ist heute auch die Existenz vierkerniger Silberthiolate gesichert.

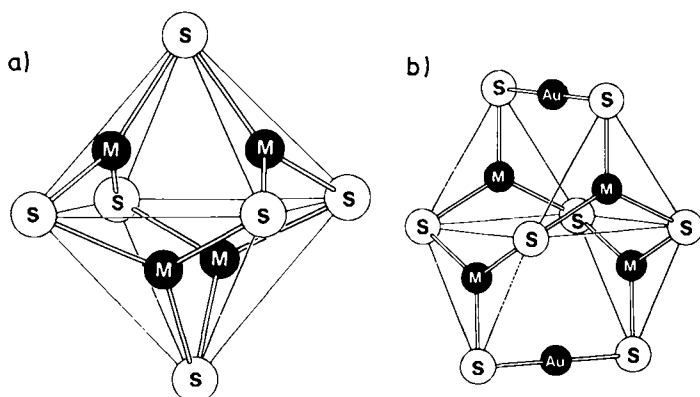


Abb. 1. Die geschlossenen Schweratomgerüste homologer Metall(II)-thiolate: a)  $\text{M}_4\text{S}_6$ -Käfig, b)  $\text{M}_6\text{S}_8$ -Käfig in idealisierter Geometrie.

Eine interessante Erweiterung des  $\text{M}_4\text{S}_6$ -Käfigs tritt in den fünfkernigen Komplex-Anionen  $[\text{M}_5(\text{SPh})_7]^{2-}$  auf, die von Kupfer und Silber bekannt sind<sup>[3]</sup>. Hier ist ein Metallatom linear von Schwefel umgeben, während die anderen vier trigonal-planar koordiniert sind. Das resultierende  $\text{M}_5\text{S}_7$ -Gerüst geht aus dem  $\text{M}_4\text{S}_6$ -Käfig der Vierkernkomplexe 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

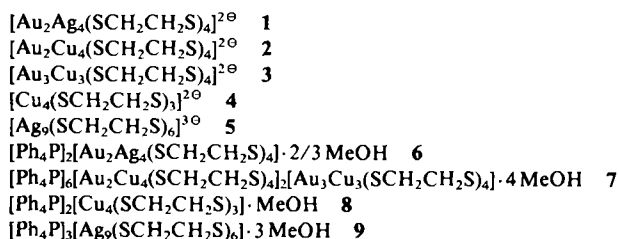
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie, vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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  $\text{M}_6\text{S}_8$ -Käfiggerüsten führen. Ein Komplexsalz mit „passender“ Stöchiometrie, nämlich  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(\text{SPh})_8]$ , ist zwar schon bekannt<sup>[4]</sup>, es enthält aber nicht die gewünschten isolierten sechskernigen Anionen, sondern eindimensional-unendliche  $[\text{Ag}_6(\text{SPh})_8]^{2n-}$ -Ketten mit gemischter trigonal-planarer und tetraedrischer Silberkoordination.

Da chemische Vorbilder für den bemerkenswerten  $\text{M}_6\text{S}_8$ -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  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{AgNO}_3$  in Methanol (oder von  $\text{CuCl}$  in Acetonitril) mit Ethan-1,2-dithiolat um, erhält man zunächst die homonuclearen Verbindungen 4 bzw. 5<sup>[5]</sup>. Werden die Reaktionslösungen anschließend mit  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuBr}_2]$  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  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  als Komplexsalze 6–9 kristallisieren.



Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> bestehen Kristalle von 6 aus  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ -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 symmetrieunabhängigen 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  $\text{M}_6\text{S}_8$ -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

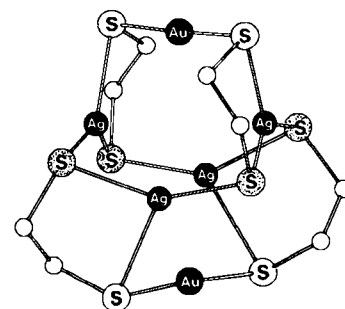


Abb. 2. Struktur des Komplex-Anions 1a in Kristallen von 6 (ohne H-Atome).

zwei verzerrte trigonale Prismen mit einer gemeinsamen quadratischen Fläche (punktierte 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 Tetraschwefeltetranitrid 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  $80.8^\circ$  durchschnittlich um  $6.1^\circ$  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  $87.8^\circ$  führt; sie sind im Mittel  $53.2^\circ$  (!) kleiner als die  $S-Ag-S$ -Winkel im zentralen cyclischen  $Ag_4S_4$ -Fragment. Die restlichen  $S-Ag-S$ -Winkel liegen mit  $128.3^\circ$  zwischen diesen Extremen.

Kristalle von 7<sup>[6]</sup> 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 ( $S-Cu-S$   $94.4^\circ$ ). Dies wiederum führt im zentralen  $Cu_4S_4$ -Cyclus zu  $S-Cu-S$ -Valenzwinkeln von  $124.4^\circ$  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  $139.1^\circ$ ,  $Au \cdots Cu$  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.

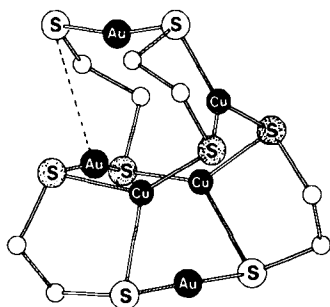


Abb. 3. Struktur des Komplex-Anions 3 in Kristallen von 7 (ohne H-Atome).

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<sup>[6]</sup> geht aus Abbildung 4 hervor und enthält das in Abbildung 1a gezeigte Schweratomgerüst mit

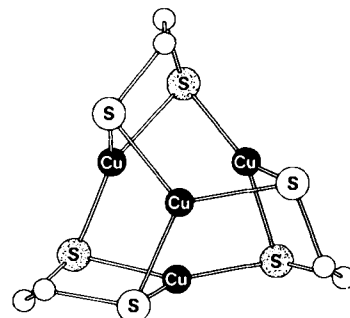


Abb. 4. Struktur des Komplex-Anions 4 in Kristallen von 8 (ohne H-Atome).

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  $[Ph_4P]_2 \cdot 10 \cdot 3 MeOH$ <sup>[7a]</sup> und  $[Ph_4P]_2 \cdot 10 \cdot MeCN$ <sup>[7b]</sup>. Dabei hängt die stärkere Verzerrung der Koordination all der 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  $94.9^\circ$  im Chelatring ( $Cu-S$  2.305 Å) einen Winkel von  $127.2^\circ$  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  $137.4^\circ$  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  $121.9(1)^\circ$ ). 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<sup>[6]</sup> 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 Silbernachbarn entfernt ist. Die sechs zweizähligen Liganden sind an Chelatringen beteiligt und so angeordnet, daß sich über jeder Kantenmitte des Silberwürfels ein Schwefelatom befindet. Damit definieren sie ein Schwefelikosaeder, das ebenso wie der einbeschriebene zentrierte Silberwürfel erheblich gestört ist. Die Koordination der Silberatome an den Würfecken 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

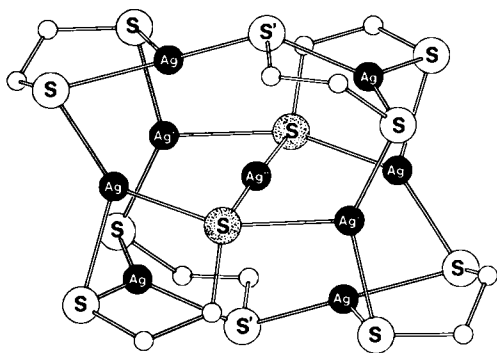
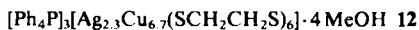
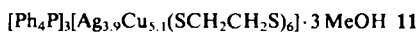


Abb. 5. Struktur des Komplex-Anions **5** in Kristallen von **9** (ohne H-Atome).

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 (punktierte 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  $\mu_3$ -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  $\mu_2$ -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  $\text{AgS}_3$ -Einheiten (Mittelwert 2,512 Å), in denen wiederum die Abstände in den Chelatrinen 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  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  orange Kristalle der Zusammensetzung **11** aus, die mit Kristallen von **9** isotyp sind. Die individuellen  $[\text{AgM}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_6]^{3-}$ -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<sup>[7a]</sup>.



Das zentrale  $\text{Ag}_9\text{S}_{12}$ -Fragment von **5** ist topologisch mit dem  $\text{Ag}_8\text{S}_{12}$ -Käfig des  $[\text{Ag}_8(\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)_6]^{4-}$ -Ions verwandt, das nur  $\mu_2$ -Schwefelatome und keine Chelatrine enthält<sup>[8]</sup>. Die in **5** erstmals realisierte  $\mu_3$ -S-Ag<sub>3</sub>-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 ( $\text{N}_2$  oder Ar) in geschlossenen Apparaturen durchgeführt. Eine  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$ -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)  $\text{AgNO}_3$  werden in 30 mL Methanol gelöst und tropfenweise mit 10 mL der  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$ -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)  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuBr}_2]$  in 20 mL Methanol getropft, die resultierende hellgelbe Lösung wird mit 0,42 g (1 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  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  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuBr}_2]$  in Dimethylformamid verwendet wird.

**7:** 10 mL der  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$ -Lösung werden auf das dreifache Volumen verdünnt und zu einer Lösung von 0,10 g (1 mmol)  $\text{CuCl}$  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)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 15 mL Methanol wird tropfenweise mit 55 mL der  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$ -Lösung versetzt. Der zunächst gebildete gelbe Niederschlag löst sich nach vollständiger Zugabe wieder auf. Nach Zugabe von 0,84 g (2 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  kristallisiert **8** in Form oranger Quader (86%).

**9:** Zu einer Lösung von 1,70 g (10 mmol)  $\text{AgNO}_3$  in Methanol werden 67 mL der  $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$ -Lösung getropft. Der anfangs gebildete zitronengelbe Niederschlag löst sich im weiteren Verlauf der Reaktion wieder auf. Nach Zugabe von 4 mmol (1,68 g)  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  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-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $T = 150$  K, empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Anpassung. – **6:** monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 34,24(2)$ ,  $b = 14,486(6)$ ,  $c = 41,71(2)$  Å,  $\beta = 121,13(3)^\circ$ ,  $V = 17709$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2,13$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 67,1$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0,30 \times 0,25 \times 0,20$  mm<sup>3</sup>,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ , 13275 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 ( $U(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ ), 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,  $\alpha = 91,91(3)$ ,  $\beta = 107,35(3)$ ,  $\gamma = 110,74(3)^\circ$ ,  $V = 3022$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,96$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 75,4$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0,27 \times 0,25 \times 0,17$  mm<sup>3</sup>,  $(\theta - 2\theta)$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ , 13274 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 ( $U(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ ), 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,  $\alpha = 99,69(2)$ ,  $\beta = 95,16(2)$ ,  $\gamma = 108,20(2)^\circ$ ,  $V = 2614$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,58$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20,0$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0,22 \times 0,18 \times 0,17$  mm<sup>3</sup>,  $(\theta - 2\theta)$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ , 10343 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 ( $U(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ ), 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,  $\beta = 93,4(3)^\circ$ ,  $V = 9318$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,89$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21,8$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0,28 \times 0,14 \times 0,12$  mm<sup>3</sup>,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ , 14619 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.