

Differenzfouriersynthesen gelöst und anisotrop verfeinert:  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.056$  für 2410 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$  ( $\theta < 30^\circ$ ). **3a**: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$  ( $D_{4h}^5$ ; No. 62),  $a = 10.057(5)$ ,  $b = 16.12(1)$ ,  $c = 19.237(9)$  Å,  $V = 3118.7$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.91$  g cm $^{-3}$ ; Syntex-R3-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Graphitmonochromator,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde wie die für **1a** gelöst und anisotrop verfeinert:  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.049$  für 1374 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$  ( $\theta < 25^\circ$ ). – In **1a** und **3a** sind die Ligandenkonformationen fehlgeordnet; Versuche, diese Fehlordnung durch ein „split-atom“-Modell zu beschreiben, schlugen fehl. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53761, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] Dies geht aus einer Kristallstrukturanalyse an einem qualitativ schlechten Einkristall von  $[\text{L}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})_3][\text{ClO}_4]_3$ , **2b** hervor (derzeitiger  $R$ -Wert: 0.086). Der Ru-Ru-Abstand beträgt 2.505(6) Å.  
 [5] T. D. Kim, T. J. McNeese, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2554.  
 [6] Weitere Kristallstrukturen von Komplexen mit  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}^{\text{II}}]^{\oplus}$ -Grundgerüst: a) T. V. Ashworth, M. J. Nolte, R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 937; b) R. O. Gould, C. L. Jones, T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 365.  
 [7] a) R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3821; b) W. S. Togler, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 697.  
 [8] a) N. S. Hush, J. K. Beattie, V. M. Ellis, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3339; b) L. Dubicki, E. Krausz, *ibid.* 24 (1985) 4461.  
 [9] Experimentell wurden die Redoxpotentiale gegen den internen Standard Ferrocenium/Ferrocen gemessen; für den ein Redoxpotential in  $\text{CH}_3\text{CN}$  von 0.40 V gegen NHE angenommen wurde: H. M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlow, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 483.  
 [10] Das magnetische Moment pro  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Zentrum in  $\text{Ba}_{5/6}\text{Sr}_{1/6}\text{RuO}_3$  [1c] variiert von 0.69  $\mu_{\text{B}}$  (77 K) bis 2.10  $\mu_{\text{B}}$  (971 K); für **3a** wurden etwas höhere Werte gemessen: 1.25  $\mu_{\text{B}}$ /Ru (93 K) und 1.60  $\mu_{\text{B}}$ /Ru (293 K). Es ist denkbar, daß im Oxid die ungepaarten Elektronen eines Zweikern-Komplexes mit denen eines zweiten und dritten schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind und so die effektiven magnetischen Momente im Oxid etwas niedriger sind als in **3a**. Die Ähnlichkeit der magnetischen Eigenschaften im Oxid und in **3a** ist aber bemerkenswert, sie wird in erster Linie durch die zweikernige  $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})\text{Ru}^{\text{IV}}]$ -Einheit bestimmt.  
 [11] P. Neubold, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* 100 (1988) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 933; *Inorg. Chem.* 28 (1989) 459.  
 [12] a) R. B. Baar, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 187 (1985) 265; b) S. J. Raven, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4478.

ment als zweizähniger Chelatligand: Beide Platinatome bilden dabei Donorbindungen zum Silber. Das Ethermolekül ist an das Silberatom gebunden (Abb. 1).

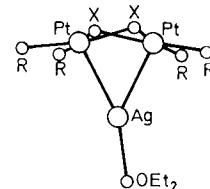
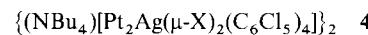
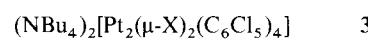


Abb. 1. Struktur der Komplexe **2**, stark vereinfacht.  $R = \text{C}_6\text{F}_5$ .

Die analogen zweikernigen Pentachlorphenyl-Derivate **3**<sup>[7]</sup> verhalten sich jedoch anders. So entstehen bei der Reaktion mit  $\text{AgClO}_4$  unter ähnlichen Bedingungen wie bei der



**a**,  $X = \text{Cl}$ ; **b**,  $X = \text{Br}$



**5**,  $X = \text{F}$ ,  $n = 2$ ; **6**,  $X = \text{Cl}$ ,  $n = \infty$

Darstellung von **2** Komplexe **4**<sup>[8]</sup> mit der gleichen Stöchiometrie wie **2**, allerdings ohne  $\text{OEt}_2$ . Diese Abweichung in Kombination mit früher beobachteten drastischen Strukturunterschieden bei analog zusammengesetzten Pentafluor-**5**<sup>[1]</sup> und Pentachlorphenyl-platin(II)-Derivaten **6**<sup>[2]</sup> ließen es interessant erscheinen, die Struktur des Komplexes **4a** zu bestimmen<sup>[9]</sup>. **4a** hat eine neuartige Struktur, die völlig anders als die Struktur der Komplexe **2** (siehe Abb. 1) ist.

Der Komplex **4a** setzt sich aus einem sechskernigen Anion  $[\text{Pt}_4\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_4(\text{C}_6\text{Cl}_5)_8]^{2\ominus}$  und zwei Kationen  $\text{NBu}_4^+$  zu-

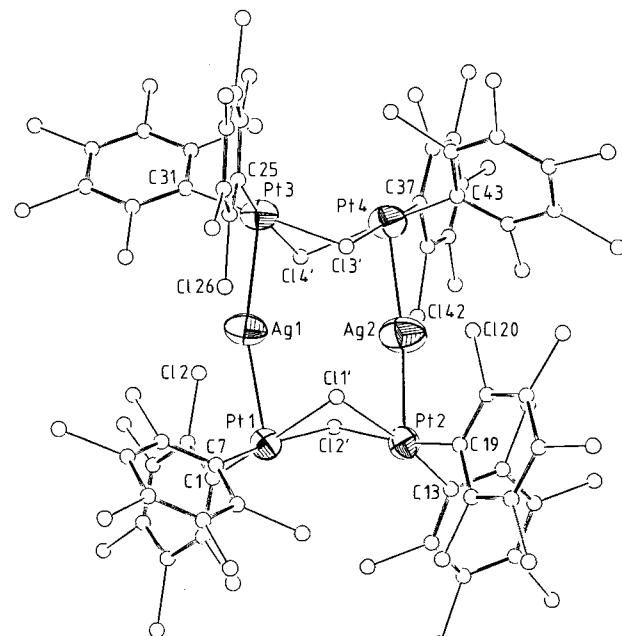
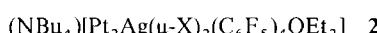
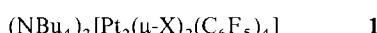


Abb. 2. Strukturen des Anions  $[\text{Pt}_4\text{Ag}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{Cl}_5)_8]^{2\ominus}$  von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: Ag1-Pt1 2.766(4), Ag1-Pt3 2.755(4), Ag2-Pt2 2.781(4), Ag2-Pt4 2.748(4), Pt1-C1 2.003(23), Pt1-C7 2.069(24), Pt1-Cl1' 2.429(12), Pt1-Cl2' 2.429(4), Pt2-C13 2.009(26), Pt2-C19 1.965(23), Pt2-Cl1' 2.390(11), Pt2-Cl2' 2.424(11), Pt3-C25 1.973(25), Pt3-C31 2.085(26), Pt3-Cl1' 2.403(11), Pt3-Cl2' 2.440(12), Pt4-C37 2.017(30), Pt4-C43 1.976(32), Pt4-Cl1' 2.407(12), Pt4-Cl2' 2.424(12), Pt1-Ag1-Pt3 163.2(8), Pt2-Ag2-Pt4 163.3(2), Pt1-Cl1'-Pt2 85.5(4), Pt1-Cl2'-Pt2 84.8(3), Pt3-Cl1'-Pt4 85.5(4), Pt3-Cl2'-Pt4 84.3(4).

## Ein neuartiger Clustertyp mit einem $\text{Pt}_4\text{Ag}_2$ -Grundgerüst \*\*

Von Rafael Usón\*, Juan Forniés, Milagros Tomás und José M. Casas

Die elektronenreichen Metallzentren in ein- oder zweikernigen Platin(II)-Komplexen mit Perhlogenphenyl-Liganden können Elektronendichte auf geeignete Lewis-Säuren wie  $\text{Ag}^+$  oder  $(\text{AgL})^{\oplus}$  übertragen. Dabei entstehen ungewöhnliche mehrkernige Komplexe mit  $\text{Pt} \rightarrow \text{Ag}$ -Bindungen<sup>[1-6]</sup>. So reagieren die anionischen Zweikern-Komplexe **1** mit  $\text{AgClO}_4$  ohne  $\text{AgX}$ -Eliminierung zu den Dreikern-Komplexen **2**.



**a**,  $X = \text{Cl}$ ; **b**,  $X = \text{Br}$ ; **c**,  $X = \text{C}_6\text{F}_5$

Die Strukturen von **2a** und **2c** wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt. In beiden Fällen<sup>[4, 5]</sup> fungiert das gewinkelte  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-X})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Frag-

[\*] Prof. Dr. R. Usón, Prof. Dr. J. Forniés, Dr. M. Tomás, Dr. J. M. Casas Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón Universidad de Zaragoza E-50009 Zaragoza (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) (Projekt PB 85-0128) gefördert.

sammen. Der Cluster (Abb. 2) enthält zwei  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$ -Einheiten, die als zweizähnige Brücken zwischen zwei Silberatomen fungieren. Die beste Ebene durch die Metallatome geht fast durch Ag1 (Abweichung 0.007 Å), während alle anderen Metallatome deutlich darüber ( $\text{Pt}2$  0.344;  $\text{Pt}3$  0.268 Å) oder darunter ( $\text{Pt}1$  0.283; Ag2 0.263;  $\text{Pt}4$  0.224 Å) liegen<sup>[10]</sup>. Die Pt–Ag-Bindungslängen sind in der Legende zu Abbildung 1 aufgeführt. Der lange Ag–Ag-Abstand (3.87 Å) schließt bindende Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen aus. Jedes Platinatom hat eine verzerrt quadratisch-pyramidalen Umgebung, wobei die Ag–Pt-Bindung aber nicht senkrecht auf der Grundfläche (gebildet vom Pt-Atom, zwei Cl-Atomen sowie zwei C-Atomen) steht. Die Winkelabweichungen liegen zwischen 18.83 und 26.25°<sup>[10]</sup>. Die Winkel zwischen den Ebenen  $\text{Pt}1\text{-Cl}1'\text{-Cl}2'$  und  $\text{Pt}2\text{-Cl}1'\text{-Cl}2'$  sowie  $\text{Pt}3\text{-Cl}3'\text{-Cl}4'$  und  $\text{Pt}4\text{-Cl}3'\text{-Cl}4$  betragen 129.25 bzw. 127.70°<sup>[10]</sup>. Pt–Pt-Bindungen können aufgrund der langen Abstände zwischen  $\text{Pt}1$  und  $\text{Pt}2$  (3.272(3) Å) sowie  $\text{Pt}3$  und  $\text{Pt}4$  (3.265(3) Å) ausgeschlossen werden.

Die Silberatome sind nicht linear koordiniert. Darüber hinaus werden – wie auch bei anderen Perhalogenphenyl-Platin-Silber-Komplexen beobachtet – kurze Abstände zu den *o*-Cl-Atomen der  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ -Gruppen gefunden. So hat Ag1 Kontakt zu Cl2 (2.783(14) Å) und Cl26 (2.788(13) Å), und Ag2 hat Kontakt zu Cl20 (2.821(13) Å) und Cl42 (2.867(14) Å). Diese Abstände der Silberatome zu den jeweils genannten beiden *o*-Cl-Atomen sind die kürzesten, die bisher in Pentachlorphenyl-Platin-Silber-Komplexen gemessen wurden<sup>[2, 11]</sup>. Wir interpretieren diesen Befund mit einer Übertragung von Elektronendichte *o*-Cl → Ag, die zur Stabilisierung des Clusters beiträgt. Die verbrückenden Chloro-Liganden haben auch engen Kontakt zu den Silberatomen, wenngleich einige dieser Abstände hier etwas länger und ungleichmäßiger sind: Ag1–Cl1' 3.033(11), Ag1–Cl3' 3.145(12), Ag1–Cl4' 3.159(11), Ag2–Cl1' 3.285(11), Ag2–Cl2' 2.826(12), Ag2–Cl3' 3.024(13) Å. Sollten die verbrückenden Chloro-Liganden ebenfalls als Elektronendonoren gegenüber den Silberatomen fungieren, so hätte diese sehr ungewöhnliche Struktur eine weitere, bisher noch nie beobachtete Eigenheit.

Eingegangen am 30. Januar 1989 [Z3149]

- R. Usón, J. Forniés, B. Menjón, F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. Tomás, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4651.
- R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4519.
- F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, I. Ara, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1366.
- R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3482.
- R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Llúcar, *Organometallics* 7 (1988) 2279.
- PtMe<sub>2</sub>(bpy) verhält sich ähnlich; G. J. Arsenault, C. M. Anderson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 7 (1988) 2094.
- R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, I. Reoyo, *Organometallics* 2 (1983) 1386.
- 4a:** Zu einer Lösung von 0.2000 g (0.1039 mmol) **3a** in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0.0213 g (0.1029 mmol)  $\text{AgClO}_4$  gegeben. Die Mischung wird unter Lichtausschluß 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt kein  $\text{AgX}$  aus. Man entfernt das Solvens im Vakuum und versetzt den ölichen Rückstand mit 20 mL Ether. Der gebildete Feststoff (eine Mischung aus  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  und **4a**) wird zur Beseitigung von  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  mit 3 × 5 mL 2-Propanol extrahiert. Ausbeute 83%; Zersetzung bei 188 °C, molare Leitfähigkeit (Aceton,  $c = 5 \times 10^{-4}$  M) 92  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ . IR (Nujol),  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ -Gruppen [12]: 845 w, 832 w;  $\nu(\text{Pt-C})$  625 vs; sowie 1332 vs, 1317 vs, 1295 vs, 1216 s, 675 vs;  $\nu(\text{Pt-Cl})$  252 m. **4b** wird analog hergestellt. Ansatz: 0.2000 g (0.0984 mmol) **3b**, 35 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.0204 g (0.0984 mmol)  $\text{AgClO}_4$ . **4b** ist instabil in Aceton. Ausbeute 72%; Zersetzung bei 180 °C. IR-Daten ähneln wegen der Anwesenheit der  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ -Gruppen denen von Verbindung **4a**. **4a** und **4b** ergeben zufriedenstellende Elementaranalysen.

[9] Röntgentaugliche Kristalle von **4a** werden durch langsame Kondensation (ca. 2 Wochen bei –30 °C) von *n*-Hexan in eine Lösung des Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Röntgenstrukturanalyse:  $\text{Pt}_4\text{Ag}_2\text{Cl}_{14}\text{N}_2\text{C}_{80}\text{H}_{72}$ ; Raumgruppe  $P2_{1/n}$ ,  $a = 14.528(9)$ ,  $b = 42.615(12)$ ,  $c = 19.942(10)$  Å,  $\beta = 96.08(5)$ °,  $V = 12.276$  Å<sup>3</sup>. Größe des Kristalls 0.5 × 0.25 × 0.04 mm<sup>3</sup>.  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 56 \text{ cm}^{-1}$ , 20% Abfall während der Messung, empirische Absorptionskorrektur [13] (minimaler und maximaler Transmissionsfaktor 0.248 bzw. 0.583). Vierkreisdiffraktometer Siemens/Stoe AED 2. Profilangepaßte Intensitäten [14]  $3 \leq 2 \theta \leq 40$ °, Anzahl der Reflexe 12376, davon 4300 unabhängige Reflexe mit  $F_0 \geq 6 \sigma(F_0)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst [15] und bis  $R = 0.071$ ,  $R_w = 0.0677$  [16] verfeinert. Pt-, Ag- und 15 Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das Kohlenstoffgerüst der  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ -Gruppen wurde als idealisierte starre Gruppe mit C-C 1.395 Å verfeinert. Wichtung:  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0007 F^2$ ; 558 Variable.  $\Delta/\text{esd}(\text{max}) 0.11$ . Höchste Peaks: 5 Peaks zwischen 1.31 und 1.0 e/Å<sup>2</sup> in der Nähe der Schweratome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] M. Nardelly, *Comput. Chem.* 7 (1983) 95.

[11] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 525, zit. Lit.

[12] E. Maslowsky, Jr.: *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley, New York 1977, S. 437, zit. Lit.

[13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A39* (1983) 158.

[14] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A37* (1981) 22.

[15] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Universität Göttingen 1986.

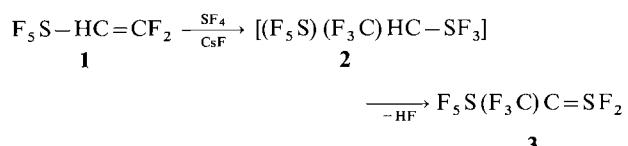
[16] G. M. Sheldrick, SHELX-76 „Program of Crystal Structure Determination“, University of Cambridge, Cambridge (England) 1976.

## Alkyliden-schwefeldifluoride:

$\text{F}_5\text{S}(\text{F}_3\text{C})\text{C}=\text{SF}_2$  und  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{SF}_2$ ;  
Synthese, Struktur und Strukturvorhersagen \*\*

Von Reinhard Damerius, Konrad Seppelt\* und Joseph S. Thrasher

Erstmals erhielten wir bei Isomerisierungsreaktionen zwischen  $\text{F}_5\text{S}-\text{HC}=\text{CF}_2$  **1** und  $\text{F}_4\text{S}=\text{CH}-\text{CF}_3$ <sup>[11]</sup> in Gegenwart von hochaktivem CsF eine Verbindung der Formel **3** in winziger Ausbeute. Eine gründliche Untersuchung der Reaktion führte zu einer glatten Synthese dieses ersten Alkyliden-schwefeldifluorids.



Das Alkyliden-schwefeldifluorid **3** ist bei Raumtemperatur eine farblose, stabile Flüssigkeit, dessen Existenz mit den üblichen physikalischen Methoden bewiesen werden konnte. In den übersichtlichen <sup>19</sup>F-Kernresonanzspektren erscheinen  $\text{F}_5\text{S}$ -,  $\text{F}_3\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{SF}_2$ -Resonanzen deutlich getrennt, aber stets miteinander koppelnd (siehe Experimentelles). Dabei wird beobachtet, daß **3** in Form zweier Isomere im Verhältnis ca. 8:1 vorliegt. Demnach muß die Ebene,

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. R. Damerius  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33  
Prof. Dr. J. S. Thrasher  
Department of Chemistry, University of Alabama  
Tuscaloosa, Alabama 35487 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch großzügige Bemessung von Rechenzeit durch das Alabama Supercomputer Network gefördert.