

Abb. 2. Modell der stereoselektiven Bindung von D-Glucose mit und ohne Acetylgruppen an einer glatten Oberfläche an Con A mit zweidimensional verteilten Bindungsstellen (schraffierte Oberfläche um 90° gekippt).

was mit der beobachteten Abnahme der Bindungsenergien und Gleichgewichtskonstanten in Einklang wäre^[8, 10].

Eingegangen am 24. November 1989,
veränderte Fassung am 20. Februar 1990 [Z 3650]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 101009-69-2; 1b, 127062-38-8; 1c, 127062-39-9; 1d, 127062-40-2; 1e, 101009-70-5; 1f, 126979-69-9; 1g, 126979-70-2; 1h, 126979-71-3; ConA, 11028-71-0.

- [1] L. Bhattacharyya, C. F. Brewer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 137 (1986) 670–674.
- [2] H. Bader, K. Dorn, B. Hupfer, H. Ringsdorf, *Adv. Polym. Sci.* 64 (1985) 1.
- [3] J. P. Carver, A. E. Mackenzie, K. D. Hardman, *Biopolymers* 24 (1985) 49–63.
- [4] J. W. Becker, G. N. Reeke, B. A. Cunningham, G. M. Edelman, *Nature (London)* 259 (1976) 406–409.
- [5] I. J. Goldstein, C. E. Hayers, *Adv. Carbohydr. Chem.* 35 (1978) 128–316.
- [6] Z. Derewenda, J. Yariv, J. R. Helliwell, A. J. Kalb, E. J. Dodson, M. Z. Papiz, T. Wan, J. Campbell, *EMBO J.* 8 (1989) 2189–2193.
- [7] J. H. Fuhrhop, H. H. David, J. Mathieu, U. Liman, H. J. Winter, E. Boekema, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1785–1791.
- [8] Con A, Grade IV, Sigma, salzfrei; genaue Bedingungen in R. D. Brown III, C. F. Brewer, S. H. Koenig, *Biochemistry* 16 (1977) 3883–3896. 1 mg Con A pro mL ergab vollkommene Stereoselektivität; mit 25 mg Con A pro mL wurde nichtselektive Fällung aller Vesikelarten beobachtet.
- [9] T. G. I. Ling, B. Mattiason in T. C. Bøg-Hansen, E. van Driesche (Hrsg.): *Lectins. Vol. 2*, de Gruyter, Berlin 1982, S. 563–571.
- [10] Aus dem Modell für Punktdipole:

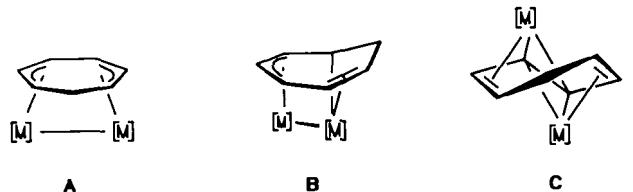
$$E_{\text{Dipole}} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \times \frac{2 \mu_{\text{OH}}^2}{r^3} N_A \times 6$$

Dicobaltkomplexe mit syn- und anti-koordinierten Cycloheptatrien-Brücken**

Von Hubert Wadeohl*, Wolfgang Galm und Hans Pritzkow
Professor Günter Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

In zweikernigen Komplexen kann Cycloheptatrien als Sechselektronenligand auf verschiedene Arten an die Metallatome gebunden sein. Neben der symmetrischen syn-

Koordination A ($\eta^3:\eta^3$; Beispiele: $[(\text{CO})_3\text{M}]_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_8)$, M = Fe 1^[1], M = Ru 2^[2]) ist eine unsymmetrische syn-Anbindung B des Cycloheptatriens an das $(\text{L}_n\text{M})_2$ -Gerüst bekannt (σ^1 , $\eta^2:\eta^3$; Beispiel: $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_8)]$ 3^[3]). Wir berichten hier über Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten von syn- $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_8)]$ 6a und anti- $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_8)]$ 6b ($\text{Cp} = \eta\text{-Cyclopentadienyl}$, $\text{Cp}^* = \eta\text{-Penta-methylcyclopentadienyl}$). In 6b ist erstmals eine anti-gebundene Cycloheptatrien-Brücke C ($\eta^4:\eta^4$) verwirklicht.

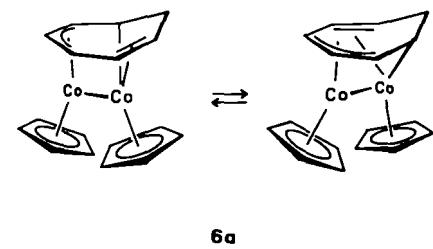


[M] = Fe(CO)₃, Ru(CO)₃

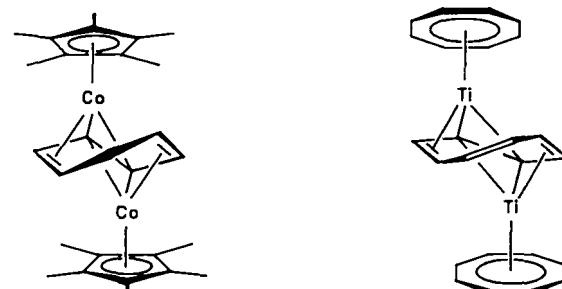
[M] = CoCp, RhCp

[M] = CoCp*

Durch Umsetzung von $[\text{CpCo}(1\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_8)]$ 4a^[4] mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ 5a^[5] erhält man in guten Ausbeuten den syn-Zweikernkomplex 6a. Aus $[\text{Cp}^*\text{Co}(1\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_8)]$ 4b und $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ 5b^[6] bildet sich dagegen ausschließlich der anti-Zweikernkomplex 6b. Die Ethenkomplexe 5 greifen wahrscheinlich an der unkomplexierten C-C-Doppelbindung des η^4 -gebundenen Cycloheptatrien-Liganden von 4 an. Zwei sterisch anspruchsvolle Cp^*Co -Gruppen verhindern die Bildung einer Co-Co-Bindung, die zum syn-Zweikernkomplex führt, und erzwingen die anti-Koordination. Die hohe Stabilität von 4b verhindert die Bildung „gemischter“ Cp^*/Cp -Derivate von 6. So reagiert 4b weder mit 5a noch mit $[\text{CpCo}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ ^[5], die beide Quellen für das CpCo-Fragment sind. Aus 4a oder $[\text{CpRh}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ ^[3, 7] bildet sich mit 5b durch Ligandaustausch nur 4b.



6a



6b

7

Die syn-Stellung der CpCo -Gruppen in 6a lässt sich aus dem Auftreten von fünf $^1\text{H-NMR}$ -Signalen im Intensitätsverhältnis 2:2:1:2:1 für den Brückenzentranten ableiten. Wie 3 ist auch 6a in Lösung nicht starr. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren^[8] deuten auf zwei dynamische Prozesse

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Wadeohl, W. Galm, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 247 der Universität Heidelberg gefördert.

mit unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren hin^[9]. Bei tiefen Temperaturen sind die Daten mit einer dynamischen Struktur im Einklang, bei der sich die beiden Valenztautome-re mit μ -1- σ ,5-6- η :2-4- η -Cycloheptatrien-Brücke schnell ineinander umlagern. Durch die Hochfeldverschiebung des gemittelten ^{13}C -NMR-Signals von C-1 und C-6 ($\delta = 2.6$) wird die Co—C- σ -Bindung belegt. Die Koaleszenz der Cp-Protonenresonanzen bei 313 K ($\Delta G^* (313 \text{ K}) = 67.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist durch eine symmetrische η^3 : η^3 -Anbindung des Cycloheptatriens an das $(\text{CpCo})_2$ -Gerüst oder durch eine ungehinderte Rotation des Cycloheptatrien-Liganden erklärbar.

Ganz andere Bindungsverhältnisse liegen in **6b** vor. Die symmetrische *anti*-Koordination des Brückenliganden zeigt sich im temperaturunabhängigen ^1H -NMR-Spektrum^[10] durch vier Multipletts (Intensitätsverhältnis 2:2:2:2) für die Cycloheptatrien-Brücke. **6b** hat auch im Kristall C_2 -Molekülsymmetrie (Abb. 1)^[11]. Jedes Cp^*Co -Fragment ist an vier Kohlenstoffatome des verdrillten Cycloheptatriens gebunden; C1 und C1' haben dabei je eine längere und eine kürzere Bindung an beide Cobaltatome. Die zweifach metallkoordinierte Bindung C1-C1' ist mit 1.516(6) Å stark aufgeweitet^[12].

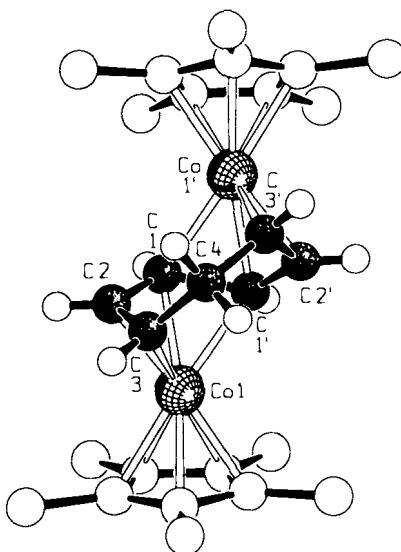


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall (SCHAKAL[20]). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: C1-C1' 1.516(6), C1-C2 1.418(5), C2-C3 1.394(5), C3-C4 1.497(4), Co-C1 2.039(3), Co-C1' 2.103(3), Co-C2 1.920(3), Co-C3 2.012(4), Co-C(Cp*) 1.987(7)–2.172(4); C1'-C1-C2 121.5(5), C1-C2-C3 117.3(3), C2-C3-C4 123.3(3), C3-C4-C3' 116.7(4); Torsionswinkel: C2C1C1'C2' – 64.6°, C1'C1C2C3 15.9°.

In **6a** liefert der Brückenligand formal drei Elektronen für jedes CpCo -Fragment. Durch eine Metall-Metall-Bindung wird die Zahl der Valenzelektronen (VE) auf 18 pro Cobaltatom vervollständigt. Auch in **6b** ist Cycloheptatrien ein Sechselektronenligand. Der große Co-Co-Abstand (3.707 Å) schließt hier eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung aus. Ähnlich wie in Tripeldecker-Sandwichkomplexen^[13] sind die beiden Metallatome aber über die Bindungen zum Brückenliganden elektronisch gekoppelt, so daß mit 34 VE eine geschlossene Elektronenschale vorliegt.

Zu den Komplexen vom Typ **B** und **C** analoge Strukturen, bei denen formal die CH_2 -Gruppe des Siebenrings in **6** durch eine nicht an der Metallkoordination beteiligte $\text{HC}=\text{CH}$ -Gruppe ersetzt ist, finden sich unter den Zweikernkomplexen des Cyclooctatetraens (cot). Allerdings haben von den mit 34 VE zu **6** isovalenzelektronischen Kom-

plexen $\{(\text{CO})_3\text{Ru}\}_2(\mu\text{-cot})$ ^[14], *syn*- $\{(\text{CpRh})_2(\mu\text{-cot})\}$ ^[15], $\{(\text{CpRh})_2(\mu\text{-cot})\}^2$ ^[16] und $\{(\text{CpFe})_2(\mu\text{-cot})\}$ ^[17] nur die beiden erstgenannten die *syn*-Koordination (μ - σ^1 , η^2 : η^3) der cot-Brücke (entsprechend **B**); in den beiden letztgenannten liegt eine *anti*- μ - η^5 : η^5 -Struktur vor. Im Dititankomplex $\{(\eta\text{-cot})\text{Ti}\}_2(\mu\text{-cot})$ ^[18] (30 VE, paramagnetisch^[19]) ist die *anti*-cot-Brücke (μ - η^4 : η^4) ähnlich **C** gebunden. Die C-C-Bindungen im metallkoordinierten Teil des Brückenliganden weisen aber ein anderes Abstandsmuster als in **6b** auf^[18b].

Experimentelles

4b: 0.70 g (2.8 mmol) **5b** werden mit 0.48 g (5.2 mmol) Cycloheptatrien in ca. 15 mL Petrolether (Siedebereich 30–60 °C) 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt kann nach Abziehen aller bei Raumtemperatur im Vakuum flüchtigen Bestandteile (bis zur Massenkonstanz) direkt weiter umgesetzt werden. Zur Reinigung wird an silaniertem Kieselgel (Merck RP60, ca. 3 × 2.5 cm) mit Petrolether chromatographiert. Rotes **4b** (0.20 g, 25%) kristallisiert aus dem eingeengten Eluat bei –80 °C. $\text{Fp} = 68$ °C. ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.8$ (m, 1 H, H-6), 5.2 (m, 1 H, H-5) 4.3 (m, 1 H, H-3), 4.1 (m, 1 H, H-2), 2.5 (m, 1 H, H-1), 2.3 (m, 1 H, H-4), 2.0 (m, 1 H, CH_2), 1.69 (s, 15 H, Cp^*), 0.9 (m, 1 H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 130.0$ (CH, C-5 oder C-6), 123.6 (CH, C-6 oder C-5), 89.4 (C, C_5Me_5), 88.7 (CH, C-2 oder C-3), 82.4 (CH, C-3 oder C-2), 54.6 (CH, C-1 oder C-4), 51.1 (CH, C-4 oder C-1), 30.9 (CH_2), 9.9 (C_5Me_5). MS (EI, 70 eV): m/z 286 (M^+ , 100%), 271 ($[M - \text{CH}_3]^+$, 54), 206 (46), 194 ($[\text{Cp}^*\text{Co}]^+$, 48), 133 ($[\text{Cp}^* - 2\text{H}]^+$, 56), 119 (65), 91 ($[\text{C}, \text{H}_7]^+$, 50), 59 (Co^+ , 17). Korrekte C,H-Analyse.

6a: 1.0 g (4.6 mmol) **4a** werden mit 0.90 g (5.0 mmol) **5a** in 100 mL Petrolether 1 h auf 50–60 °C erwärmt. Dabei bildet sich ein dunkler Niederschlag. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus Toluol umkristallisiert. Bei –20 °C erhält man 0.73 g (46%) **6a** (dunkelbraune Mikrokristalle, Sublimation ab 180 °C). MS (EI, 70 eV): m/z 340 (M^+ , 77%), 274 ($[M - \text{C}_5\text{H}_8]^+$, 100), 216 ($[M - \text{CpCo}]^+$, 13), 196 (9), 189 ($[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$, 85), 124 ($[\text{CpCo}]^+$, 22), 91 ($[\text{C}_5\text{H}_7]^+$, 9), 59 (Co^+ , 9). Korrekte C,H-Analyse.

6b: 0.81 g (2.8 mmol) **4b** werden mit 0.71 g (2.8 mmol) **5b** in ca. 20 mL Toluol 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in ca. 10 mL Petrolether aufgenommen. Bei –20 °C erhält man **6b** (0.76 g, 56%) als dunkelbraune, verwachsene Einkristalle, Zers. ab 170 °C. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 88.6$ (C_5Me_5), 75.5 (CH, 44.3 (CH), 38.6 (CH), 29.7 (CH_2), 9.9 (C_5Me_5). MS (EI, 70 eV): m/z 480 (M^+ , 5%), 286 ($[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8)]^+$, 100), 271 ($[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8) - \text{CH}_3]^+$, 54), 206 (44), 192 ($[\text{Cp}^*\text{Co} - 2\text{H}]^+$, 48), 133 ($[\text{Cp}^* - 2\text{H}]^+$, 54), 91 ($[\text{C}, \text{H}_7]^+$, 37), 59 (Co^+ , 18). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 22. Januar 1990 [Z 3750]

- [1] G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3590; F. A. Cotton, B. G. DeBoer, T. J. Marks, *ibid.* **93** (1971) 5069.
- [2] R. Bau, J. C. Burt, S. A. R. Knox, R. M. Laine, R. P. Phillips, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 726; J. C. Burt, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 731.
- [3] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. Watt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2368.
- [4] A. Salzer, P. Bigler, *Inorg. Chim. Acta* **48** (1981) 199.
- [5] K. Jonas, E. Duffeuse, D. Habermann, *Angew. Chem.* **95** (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.
- [6] a) U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **94** (1982) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 131; b) *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230; c) S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **23** (1985) 15.
- [7] Entgegen früherer Angaben [P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *Angew. Chem.* **89** (1977) 671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 648] kann $[\text{CpRh}(\text{C}_5\text{H}_8)]$ aus $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ durch dreistündiges Erhitzen in siedendem Cycloheptatrien dargestellt werden (40% Ausbeute).
- [8] **6a**: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , $T = 283$ K): $\delta = 4.77$ (s, 5 H, Cp), 4.69 (s, 5 H, Cp), 4.2 (m, 2 H, H-3, H-4), 3.6 (m, 2 H, H-2, H-5), 2.4 (m, 1 H, CH_2), 1.9 (m, 2 H, H-1, H-6), 1.2 (m, 1 H, CH_2); ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $T = 333$ K): $\delta = 4.75$ (s, 10 H, Cp), 4.3 (m, 2 H, H-3, H-4), 3.6 (m, 2 H, H-2, H-5), 2.3 (m, 1 H, CH_2), 1.9 (m, 2 H, H-1, H-6), 1.2 (m, 1 H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, C_6D_6 , 283 K): $\delta = 84.0$ (Cp), 80.4 (Cp), 60.0 (CH), 55.3 (CH), 35.1 (CH_2), 2.6 (CH, C-1, C-6); ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind zwischen 190 und 280 K temperaturinvariant.
- [9] Die Energiebarrieren sind bei **6a** niedriger als beim Dirhodiumkomplex **3**, bei dem die Struktur **B** unterhalb 200 K ausgefroren werden kann [3].
- [10] **6b**: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.6$ (m, 2 H, C_5H_8), 1.9 (m, 2 H, C_5H_8), 1.67 (s, 30 H, Cp^*), 1.1 (m, 2 H, C_5H_8), 1.0 (m, 2 H, C_5H_8).
- [11] Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 20.914(16)$, $b = 8.369(7)$, $c = 14.532(12)$ Å, $\beta = 106.71(6)$ °, $V = 2436$ Å³, $Z = 4$, Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, ω -Scan, empirische Absorptionskorrektur), 1930 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, alle Nicht-Wasser-

stoffatome anisotrop. Cp^* -Ringe fehlgeordnet (als zwei Fünfringe mit halber Besetzung verfeinert), alle H-Atome des Cycloheptatriens in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert, $R = 0.036$; $R_w = 0.034$, $w = 1/\sigma^2$ (F) (SHELX-76 [G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54480, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [12] Erklärbar durch die stark bindende Wechselwirkung des LUMOs des Brückengliedens (π -antibindend bezüglich C1-C1') mit den halbbesetzten e_1 -Orbitalen der Cp^*Co -Fragmente.
 - [13] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
 - [14] F. A. Cotton, W. T. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5412.
 - [15] J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* 5 (1986) 2413.
 - [16] J. Edwin, W. E. Geiger, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3052.
 - [17] C. Böhle, W. Siebert (Universität Heidelberg), persönliche Mitteilung 1980; Röntgenstrukturanalyse: C. Krüger, Mülheim a.d. Ruhr.
 - [18] a) H. Breil, G. Wilke, *Angew. Chem.* 78 (1966) 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 898; b) H. Dietrich, H. Diersk, *ibid.* 78 (1966) 943 bzw. 5 (1966) 899; *Acta Crystallogr. B24* (1968) 58.
 - [19] S. P. Kolesnikov, J. E. Dobson, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 999.
 - [20] E. Keller: *SCHAKAL 88, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg 1988.

Synthese, Struktur und Gasphasenthermolyse von $[Cd(EC_6H_2tBu_3)_2]_2$ (E = S, Se); erste Beispiele für niedrigkoordinierte, flüchtige Chalcogenolatocadmiumkomplexe **

Von *Manfred Bochmann**, *Kevin Webb*, *Mary Harman*
und *Michael B. Hursthouse*

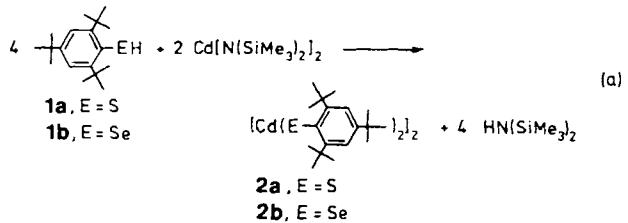
Bekanntlich sind die meisten Thiolato- und Selenolatokomplexe von Zink, Cadmium und Quecksilber nur in koordinierenden polaren Medien löslich und müssen als Koordinationspolymere mit einer unendlichen Gitterstruktur und verbrückenden Liganden beschrieben werden^[1]. Als typisches Beispiel für Cadmium sei $[\text{Cd}(\text{SPh})_2]_n$ mit einer polyadamtanartigen Struktur genannt^[2]. Es wurde zwar versucht, nichtflüchtige Thiolatokomplexe wie $[\text{M}(\text{SMe})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) als Quelle für Metallsulfidmaterialien zu verwenden^[3], doch sind solche polymeren Verbindungen zur Abscheidung von Metallchalcogeniden unter den üblichen MOCVD-Bedingungen^[4] wenig brauchbar. Mit sterisch anspruchsvollen Liganden lässt sich jedoch der Assoziationsgrad der Komplexe reduzieren und so deren Flüchtigkeit erhöhen. Nachdem wir die Gültigkeit dieses Prinzips kürzlich durch die Abscheidung von TiS -Filmen aus der Gasphase demonstriert haben^[5], berichten wir hier über die Synthese, Struktur und Gasphasenthermolyse von flüchtigen Thiolato- und Selenolatocadmiumkomplexen.

- [*] Dr. M. Bochmann, K. Webb
 School of Chemical Sciences
 University of East Anglia
 GB-Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)
- Dr. M. Harman [*], Prof. M. B. Hursthouse
 Department of Chemistry
 Queen Mary and Westfield College
 Mile End Road, GB-London E1 4NS (Großbritannien)

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council und dem Royal Signals and Radar Establishment gefördert. Wir danken Dr. J. E. Hails für anregende Diskussionen.

Die Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Thiols **1a** mit $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Hexan bei Raumtemperatur ergibt **2a** in Form farbloser Kristalle [Gl. (a)]. Analog erhält man mit dem Selenol **1b** den hellgelben Komplex **2b**. Beide Verbindungen sind in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln mäßig löslich und können aus Toluol umkristallisiert werden.



Wie die Röntgenstrukturanalyse^[6] zeigt, liegt **2a** im festen Zustand dimer vor, mit zwei verbrückenden und zwei endständigen Thiolatliganden (Abb. 1). Jedes Metallzentrum ist trigonal-planar durch drei Schwefelatome koordiniert; enge Kontakte zwischen benachbarten Dimereinheiten sind

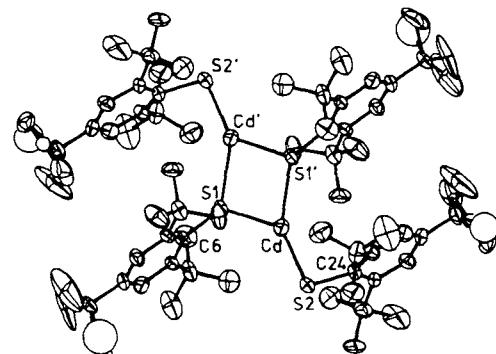
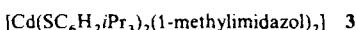


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Starke Fehlordnung einiger *tert*-Butylgruppen machte Modellrechnungen mit mehr als drei Kohlenstoffpositionen nötig. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cd-S 2.499(6), Cd-S1' 2.583(7), Cd-S2 2.377(6), Cd-Cd' 3.798(6); S1-Cd-S1' 83.3(2), Cd-S1-Cd' 96.8(2), S1-Cd-S2 133.4(1), Cd-S1-Cd' 115.3(6), Cd-S2-Cd' 24.97(9,6).

im Kristall nicht zu finden. Unseres Wissens ist eine solche Koordinationsgeometrie bei einem Cadmiumchalcogenidkomplex bisher nicht beobachtet worden^[8]. Im allgemeinen bevorzugen Cadmiumchalcogenide die Tetraederkoordination selbst in Gegenwart sperriger Liganden, z. B. in 3^1 ^[9].



Der Cd_2S_2 -Ring in **2a** ist ein Parallelogramm, in dem sich die beiden Cd-S-Abstände um fast 0.1 Å unterscheiden [2.499(6) bzw. 2.583(7) Å]; sie lassen sich in etwa mit den Cd-S-Abständen in $[\text{Cd}(\text{SPh})_2]_n$ vergleichen (2.543 und 2.530 Å)^[22]. Dagegen ist der Cd-S2-Abstand in **2a** bemerkenswert kurz [2.377(4) Å] – deutlich kürzer als die Cd-S-Abstände für ähnliche nicht-verbrückende Thiolatoliganden, z. B. in der monomeren tetraedrischen Verbindung **3** (im Mittel 2.46 Å)^[19], – und deutet auf eine Verstärkung der Cd-S-Bindung durch Wechselwirkung zwischen dem koordinativ ungesättigten Cadmium und einem nichtbindenden Elektronenpaar des Schwefels hin. Wie vorläufige Röntgenstrukturdaten bestätigen, hat **2b** eine zu **2a** analoge dimere Struktur^[10].