

Decaisopropylbarocen wird aus zwei Äquivalenten des Cyclopentadienylradikals  $C_5R_5$  ( $R = CHMe_2$ ) und elementarem Barium erhalten.

Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

Das schaufelradartige, axialsymmetrische Metallocen weist den größten Abstand zwischen benachbarten parallelen Ringen einer Sandwichverbindung auf.

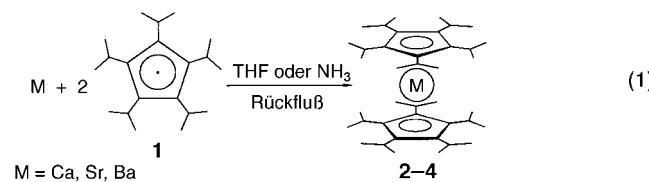
## Synthese symmetrischer Metallocene aus Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikalen und metallischem Calcium, Strontium oder Barium\*\*

Helmut Sitzmann,\* Thomas Dezember und Michael Ruck

Professor Otto J. Scherer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die gewinkelte Struktur von Metallocenen der schweren Erdalkalimetalle ist intensiv untersucht worden und Gegenstand zahlreicher Übersichtsartikel<sup>[1]</sup> sowie theoretischer Arbeiten.<sup>[2]</sup> Um eine symmetrische Sandwichstruktur zu erzielen, muß der eingesetzte Cyclopentadienyl-Ligand offensichtlich axialsymmetrisch und hinreichend sperrig sein. Da der Pentaphenylcyclopentadienyl-Ligand nicht das gewünschte Decaphenylbarocenderivat lieferte,<sup>[3]</sup> verblieb zur Herstellung symmetrischer Metallocene des Calciums, Strontiums und Bariums nur der Pentaisopropylcyclopentadienyl-Ligand als geeignetes Edukt. Mit dem stabilen und einfach zugänglichen Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal **1**<sup>[4]</sup> als Ausgangsverbindung eröffnet sich darüber hinaus ein neuer Zugang zu Metallocenen.

Die Reaktion von metallischem Calcium, Strontium oder Barium mit zwei Äquivalenten **1** in THF verläuft glatt und liefert Decaisopropylcalcocen **2**, -strontocen **3** bzw. -barocen **4** in guten Ausbeuten [Gl. (1)]; Ultraschallbehandlung be-



schleunigt die Reaktion zwar, ist aber nicht von entscheidender Bedeutung. Auch in flüssigem Ammoniak gelöst, können die schweren Erdalkalimetalle mit **1** zu **2–4** umgesetzt werden. Wie bei Decaisopropylstannocen<sup>[5]</sup> und -plumbocen<sup>[6]</sup> ist die Löslichkeit der drei Metallocene in Pentan und Toluol bei Raumtemperatur gering bis mäßig, kann aber durch Erwärmen erhöht werden, und beim Abkühlen warmer Lösungen kristallisieren die Verbindungen spontan in Form farbloser Kristalle. Die kristallinen Calcocen- und Strontocenderivate können in Luft einige Wochen ohne sichtbare

[\*] Prof. Dr. H. Sitzmann, Dr. T. Dezember  
FB Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Fax: (+49) 631-205-2187  
E-mail: sitzmann@hrk.uni-kl.de  
<http://www.uni-kl.de/FB-Chemie/Sitzmann/index.html>

Priv.-Doz. Dr. M. Ruck  
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe  
[\*\*] Synthesen mit freien Cyclopentadienyl-Radikalen, 2. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Si 366/7-1). Wir danken Prof. Dr. O. J. Scherer für seine großzügige Unterstützung, Dr. G. Hornung für die Aufnahme von Massenspektren und F. Weber für die Unterstützung bei den Synthesen. – 1. Mitteilung: H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, Z. Naturforsch. B **1995**, 50, 750.

Veränderungen aufbewahrt werden – an einigen Kristallen des Barocenderivats wurde dagegen eine hellgelbliche Verfärbung beobachtet, die auf eine sehr langsame Zersetzung in Luft hindeutet.

Die NMR-Spektren im Bereich von 298 bis 373 K stimmen mit einer schaufelradähnlichen Konformation der beiden Pentaisopropylcyclopentadienyl-Ringe überein, wobei die beiden Cyclopentadienyl-Ringe gleich oder entgegengesetzt orientiert sein können.<sup>[7]</sup> Durch Rotation der Isopropylgruppen werden diese *rac*- und *meso*-Isomere ineinander übergeführt. Die Gibbs-Aktivierungsenthalpien für die Isomerisierung betragen 71.8(1.5)/72.0(1.5) (**2**), 72.5(1.5)/72.8(1.5) (**3**) und 74.0(1.5)/74.6(1.5) kJ mol<sup>-1</sup> (**4**) und stimmen gut mit den entsprechenden Werten für die Decaisopropylstannocen- (74.8/75.5 kJ mol<sup>-1</sup>) und -plumbocen-Isomere (73.0/73.7 kJ mol<sup>-1</sup>) sowie für das 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcobaltocen-Kation (71.3 kJ mol<sup>-1</sup>) überein.<sup>[8]</sup> Die bedeutend höhere Rotationsbarriere, die man beim Decaisopropylrhodocen-Kation festgestellt hat (85.5 kJ mol<sup>-1</sup>),<sup>[9]</sup> ist vermutlich auf einen relativ kleinen Abstand zwischen den Ringebenen zurückzuführen, bei dem abstoßende Kräfte zwischen benachbarten Ringen stark anwachsen.

Die Struktur von **4** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt. Obwohl die *meso*- und *rac*-Isomere im Verhältnis 1:1 zufällig im Kristall verteilt sind, konnte das Strukturmodell gut verfeinert werden.<sup>[10]</sup> Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **4** im Kristall. Das Molekül befindet sich auf einem Symmetriezentrum mit parallel sowie gestaffelt angeordneten Pentaisopropylcyclopentadienyl-Liganden.

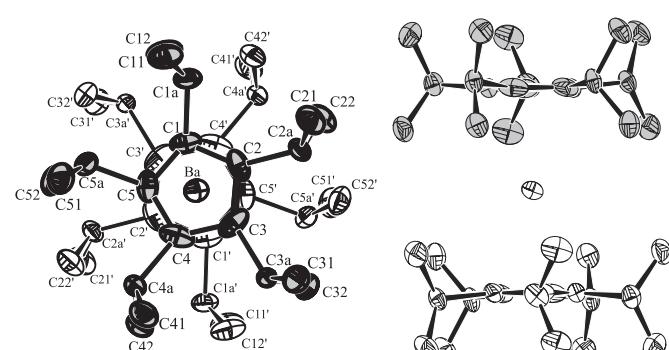


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ba-C1 2.981(2), Ba-C2 2.995(2), Ba-C3 3.014(2), Ba-C4 3.008(2), Ba-C5 2.989(2), C1-C2 1.402(3), C2-C3 1.407(3), C3-C4 1.413(3), C4-C5 1.401(3), C5-C1 1.405(3); Cp<sub>Zentrum</sub>-Ba 2.748(2), Cp<sub>Zentrum</sub>-Ba-Cp<sub>Zentrum</sub> 180. Der Übersichtlichkeit halber zeigt die Abbildung nur das *meso*-Isomer.

Der Abstand der Ringliganden im Barocen **4** ist mit 5.497(3) Å lediglich 5.6% kleiner als der im freien Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal **1**<sup>[4]</sup> (5.82 Å). Eine Sandwichverbindung mit einem größeren Abstand ist unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden.<sup>[11]</sup> Die an den Ring gebundenen Isopropyl-Methin-C-Atome weisen vom Zentralatom weg und sind durchschnittlich um 0.139 Å aus der Ringebene verschoben. Zwischen benachbarten Pentaisopropylcyclopentadienyl-Ringen verschiedener Moleküle beträgt der Ab-

stand 6.39 Å. Da die Isopropylgruppen abgewinkelt sind, ist ein Vergleich mit dem Wert für das freie Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal nicht sinnvoll. Die Barocenmoleküle sind in Richtung der kristallographischen *c*-Achse gestapelt und bilden mit ihr einen Winkel von etwa 11° (Abb. 2). Der Ba···Ba-Abstand innerhalb eines Stapels beträgt 12.123(2) Å. **4** bildet hexagonale Schichten parallel zur *a*,*b*-Ebene mit Ba···Ba-Abständen von 9.652(2) und 9.963(2) Å.

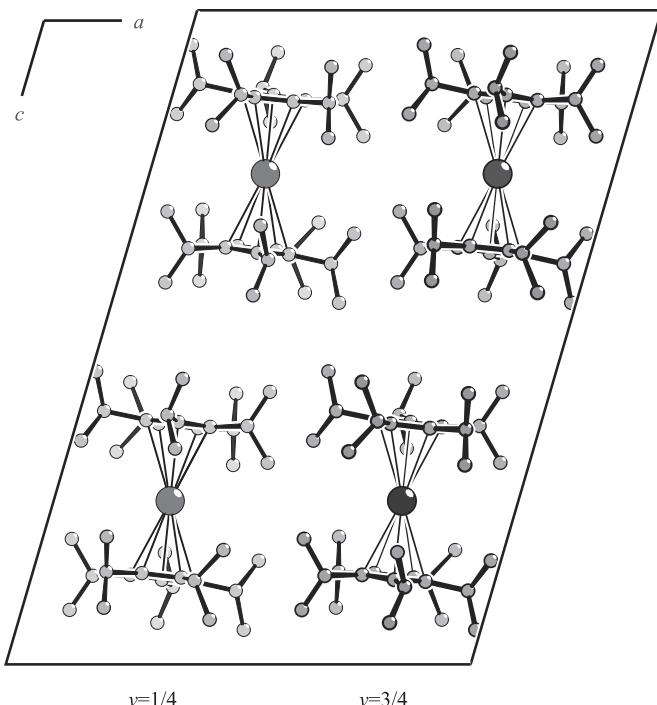


Abb. 2. Stapelung von **4** in der monoklinen Elementarzelle.

Soweit uns bekannt ist, wurden Cyclopentadienyl-Radikale zur Metallocensynthese bisher nur von Wilke et al. beschrieben, die Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und Zieglers Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal eingesetzt haben.<sup>[12]</sup> Formal ist die direkte Kombination eines Metallatoms mit zwei Cyclopentadienyl-Radikalen die einfachste Metallocensynthese. Mit der hier beschriebenen Umsetzung der schweren Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium mit freien Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikalen  $[C_5R_5]^\cdot$  ( $R = CHMe_2$ ) zu **2**–**4** konnte dieses Konzept erstmals verwirklicht werden.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 2.48 g (6.96 mmol) Pentaisopropylcyclopentadienyllithium-Diethylether-Addukt (nach Literaturangaben hergestellt<sup>[13]</sup>) in 50 mL Diethylether wurde mit 0.99 g (6.96 mmol) Silberchlorid versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Silberniederschlag wurde abzentrifugiert. Einengen der Lösung lieferte **1**, das bei –30°C aus Petrolether umkristallisiert wurde. Ausbeute: 1.45 g (5.27 mmol; 76%), hell-gelbgrüner Feststoff. (Zur Charakterisierung von **1** siehe Lit. [4a].)

Synthese von **4** (analog für **2** und **3**): 380 mg (2.76 mmol) Barium wurden in 150 mL flüssigem Ammoniak gelöst. 1.52 g (5.52 mmol) **1** in 15 mL Diethylether wurden tropfenweise innerhalb einiger Minuten zugegeben und das resultierende Gemisch 2 h unter Rückfluß gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand mit 50 mL Pentan bei 0°C

und mit 50 mL Toluol bei 60–70°C extrahiert. Der Rückstand des Pentan-Extrakts (340 mg) wurde bei 80°C (0.1 mbar) von flüchtigen Produkten (170 mg) befreit. Nach der Sublimation wurden 170 mg Produkt erhalten, die mit **4** aus der Hauptfraktion des Toluol-Extrakts vereinigt wurden. Ausbeute: 1.51 g (2.23 mmol; 81%). Umkristallisieren aus heißem Toluol lieferte analytisch reines, kristallines **4**.

Alternative Synthese von **3**: (analog für **2** und **4**): 131 mg (1.50 mmol) Strontium, 827 mg (2.99 mmol) **1** und 15 mL THF wurden in einem Glasrohr eingeschmolzen und 12 h bei 60°C im Ultraschallbad behandelt. Nach Öffnen des Glasrohrs in einer Glovebox wurde die Suspension zur Trockne eingeengt, bei 60–70°C mit 40 mL Toluol extrahiert, über Celite filtriert und auf ca. 5 mL eingeengt. **3** fiel bei –30°C als mikrokristalliner, farbloser Feststoff aus, wurde zweimal mit je 5 mL Pentan bei 0°C gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.81 g (1.27 mmol; 84%).

**2:**  $^1H$ -NMR (400 MHz, 313 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.28$  (sept, 10 H;  $CHMe_2$ ), 1.56 (d,  $^3J(H,H) = 7.0$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (innen) eines Isomers), 1.54 (d,  $^3J(H,H) = 7.0$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (innen) des anderen Isomers), 1.24 (d,  $^3J(H,H) = 6.6$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (außen) beider Isomere); Schmp. 389°C (Zers.).

**3:**  $^1H$ -NMR (400 MHz, 313 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.25$  (sept, 10 H;  $CHMe_2$ ), 1.46 (d,  $^3J(H,H) = 7.2$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (innen) eines Isomers), 1.44 (d,  $^3J(H,H) = 7.2$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (innen) des anderen Isomers), 1.29 (d,  $^3J(H,H) = 6.8$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (außen) beider Isomere);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, 363 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 125.6$  (s, 10 C; Ring-C), 27.2 (s, 10 C;  $CHMe_2$ ), 24–26 (sehr breit, 20 C;  $CH_3$ ); CI-MS (Isobutan, 120 eV):  $m/z$  (%): 638.1 (16) [ $M^+$ ], 363.2 (6) [ $M^+ - C_5(CHMe_2)_5$ ], 107.1 (100) [ $C_5H_4(CHMe_2)_2^+$ ]; **3** zersetzt sich langsam oberhalb 400°C ohne zu schmelzen.

**4:**  $^1H$ -NMR (400 MHz, 313 K,  $C_7D_8$ ):  $\delta = 3.57$  (sept, 10 H;  $CHMe_2$ ), 1.58 (d,  $^3J(H,H) = 7.1$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (innen) eines Isomers), 1.56 (d,  $^3J(H,H) = 6.7$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (innen) des anderen Isomers), 1.47 (d,  $^3J(H,H) = 7.1$  Hz, 15 H;  $CH_3$  (außen) beider Isomere); CI-MS (Isobutan, 120 eV):  $m/z$  (%): 688.6 (2.4) [ $M^+$ ], 413.3 (100) [ $M^+ - C_5(CHMe_2)_5$ ], 275.4 (8.6) [ $C_5(CHMe_2)_5^+$ ], 233.3 (2.9) [ $C_5H(CHMe_2)_4^+$ ], 191.3 (11) [ $C_5H_2(CHMe_2)_3^+$ ], 149.2 (45) [ $C_5H_3(CHMe_2)_2^+$ ], 107.1 (95) [ $C_5H_4(CHMe_2)_2^+$ ]. **4** zersetzt sich langsam oberhalb 400°C ohne zu schmelzen.

Eingegangen am 23. Juli 1998 [Z 12196]

**Stichwörter:** Barium · Calcium · Erdalkalimetalle · Metallocene · Strontium

- [1] Neuere Übersichtsartikel: P. Jutzi, N. Burford in *Metallocenes* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), WILEY-VCH, 1998, S. 28 ff.; M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 117.
- [2] Theoretische Arbeiten: A. J. Bridgeman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2887; T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, 12, 3358; M. Kaupp, P. von R. Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8202; R. Blom, K. Faegri, Jr., H. V. Volden, *Organometallics* **1990**, 9, 372.
- [3] P. S. Tanner, T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1994**, 17, 2417.
- [4] H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 971; H. Sitzmann, H. Bock, T. Dezember, W. Kaim, M. Moschersch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12003.
- [5] H. Sitzmann, R. Boese, P. Stellberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 622, 751.
- [6] H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 553.
- [7] Für Einzelheiten hierzu siehe Lit. [5].
- [8] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4607.
- [9] D. Buchholz, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1637.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**: STOE-IPDS-Diffraktometer,  $MoK\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm,  $2\theta_{\max} = 51.5^\circ$ , 320 Aufnahmen mit  $0^\circ \leq \phi \leq 256^\circ$  und  $\Delta\phi = 0.8^\circ$ ,  $T = 200(2)$  K, Kristallgröße:  $0.46 \times 0.36 \times 0.17$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $I12/a1$  (Nr. 15),  $a = 16.535(3)$ ,  $b = 9.9626(11)$ ,  $c = 24.245(4)$  pm,  $\beta = 106.30(2)^\circ$ ,  $V = 3833 \text{ } 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.193 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(MoK\alpha) = 11 \text{ cm}^{-1}$ , analytische Absorptionskorrektur (ABSPSI), Transmissionsfaktoren 0.78–0.65, Strukturlösung:

Direkte Methoden (SIR97), Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F_o^2$  (SHELXL-97), 13536 Reflexe, davon 3656 symmetrisch unabhängig, 252 Parameter,  $RI$  (2814  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) = 0.022,  $wR2$  = 0.053, max./min. Restelektronendichte 1.10/–0.3510<sup>6</sup> e pm<sup>–3</sup> (Maximum 88 pm von Ba); die Isopropylgruppen sind fehlgeordnet, die CH- und CH<sub>3</sub>-Gruppen wurden als starre Gruppen mit variablen Torsionswinkeln verfeinert ( $d(C-H) = 96$  pm, C-C-H und H-C-H 109.5°). Graphische Darstellung: DIAMOND, CORELDRAW. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408943 angefordert werden.

- [11] 4.438 Å in  $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CMe}_3)_3\text{-}2,4,6]_2\text{Gd}$ : J. G. Brennan, F. G. N. Cloke, A. A. Sameh, A. Zalkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1668; 4.80 Å in  $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2]$ : M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4259; 4.98 Å in  $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{R}_5)_2]$  ( $\text{R} = \text{CHMe}_2$ ): siehe Lit. [5]; 5.052 Å zwischen den Ringen, die in  $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\mu, \eta^{8,8}\text{-C}_8\text{H}_8)\text{K}(\mu, \eta^{8,8}\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\mu, \eta^{8,8}\text{-C}_8\text{H}_8)\text{K}(\text{thf})_4]$  K und Er koordinieren: J. Xia, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1214.  
[12] A. Schott, H. Schott, G. Wilke, J. Brand, H. Hoberg, E. G. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 508.  
[13] T. Dezember, H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 911.

beiden neuen Doppelsalze  $3\text{AgCN}\cdot 2\text{AgF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **1** und  $\text{AgCN}\cdot 2\text{AgF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **2**, die neuartige Schichtstrukturen und eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Cyanidanion und benachbarten Silberionen aufweisen.

Die Koordinationsmöglichkeiten der Cyanidgruppe in Metallkomplexen sind sehr vielfältig (Abb. 1). Bei weitem

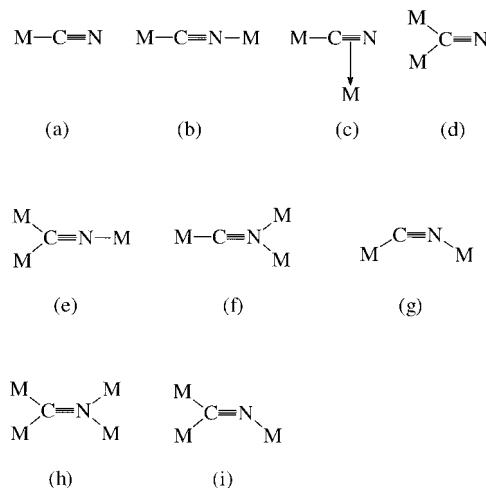


Abb. 1. Koordinationsarten des Cyanidions.

## Neuartige Cyanid-Kordinationsmodelle in hydratisierten Doppelsalzen von AgCN und AgF mit Schichtstruktur\*\*

Guo-Cong Guo und Thomas C. W. Mak\*

Professor James Trotter zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie cyanidverbrückter Verbindungen hat in den letzten zehn Jahren recht beeindruckende Fortschritte gemacht, vor allem im Hinblick auf ein-, zwei- und dreidimensionale Komplexe mit ungewöhnlichen magnetischen und elektrischen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus haben mehrere Arbeitsgruppen intensiv die Synthese von mehrkernigen cyanidverbrückten Komplexen und die Untersuchung der elektronischen Wechselwirkungen zwischen ihren Metallzentren verfolgt.<sup>[2]</sup> Ein weiterer Anreiz zur Untersuchung von Dimetallcyanokomplexen ergab sich aus dem Befund, daß das Enzym Cytochrom-c-Oxidase durch Cyanid vergiftet wird.<sup>[3]</sup> Im Verlauf unserer derzeitigen Untersuchungen über die bindende Wechselwirkung zwischen dem Acetylendiidion,  $\text{C}_2^{2-}$ , und Silber(I)-Ionen in Doppelsalzen von Silberacetlylid mit anderen löslichen Silbersalzen<sup>[4]</sup> haben wir auch geprüft, ob die verwandte isoelektronische zweiatomige Spezies  $\text{CN}^-$  durch Koordination an mehrere Silber(I)-Atome in einem Kristall stabilisiert werden kann. Wir berichten hier über die

am häufigstenen findet man die Bindung über das C-Atom (a) und die linear verbrückende Anordnung (b), die auf die bekannte Tatsache zurückzuführen sind, daß das Cyanidion sowohl am C- als auch am N-Atom ein Donorelektronenpaar aufweist.<sup>[5]</sup> Die Koordinationsarten (c)–(g) sind wesentlich seltener,<sup>[6]</sup> und die Typen (h) und (i) wurden unseres Wissens zum ersten Mal bei **1** festgestellt.

Die Schichtstruktur von **1** kann als aus zwei Grundbausteinen zusammengesetzt betrachtet werden: einer nicht-linearen dimeren  $\text{Ag}_2\text{F}_2$ -Einheit und dem hier erstmals beschriebenen kantenverbrückten dreieckigen Silber(I)-Clusterkern  $[\text{Ag}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (Abb. 2). Die Ag-Ag-Abstände, die im  $\text{Ag}_3$ -Cluster zwischen 2.8110(8) und 2.9189(8) Å liegen, ähneln dem Atomabstand von 2.89 Å in metallischem Silber<sup>[7]</sup> und lassen daher auf das Vorliegen schwacher Wechselwirkungen in der gleichen Größenordnung schließen. Der Ag-Ag-Abstand in der  $\text{Ag}_2\text{F}_2$ -Einheit beträgt 2.7484(9) Å (Ag-F 2.316(4)–2.422(4) Å) und ist damit deutlich kürzer als im  $\text{Ag}_3$ -Cluster. Unseres Wissens waren sowohl der  $\mu_4\text{-}\eta^1\text{kC}\cdot\eta^1\text{kN}$ - als auch der gewinkelte  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{kC}\cdot\eta^1\text{kN}$ -Koordinationsstyp, die hier für die Cyanidgruppe festgestellt werden, bislang unbekannt. Jede der beiden unabhängigen  $\mu_3$ -Cyanidgruppen überbrückt in symmetrischer Weise mit dem N-Atom eine Kante des  $\text{Ag}_3$ -Dreiecks und ist zudem über das C-Atom an eines der Ag-Atome einer benachbarten  $\text{Ag}_2\text{F}_2$ -Einheit gebunden. Die  $\mu_4$ -Cyanidgruppe verbrückt mit ihrem N-Atom in asymmetrischer Weise eine Kante des  $\text{Ag}_3$ -Dreiecks; über das C-Atom ist sie dagegen symmetrisch an die beiden Metallatome der  $\text{Ag}_2\text{F}_2$ -Einheit gebunden. Wie Abbildung 2 zeigt, bilden die  $[\text{Ag}_3(\mu\text{-CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Cluster regelmäßiges Hexagoneinheiten, die auf unterschiedliche Weise durch die  $\text{Ag}_2\text{F}_2$ -Einheiten miteinander verknüpft sind. Hervorzuheben ist, daß alle Silberatome, verbrückenden

[\*] Prof. T. C. W. Mak, G.-C. Guo

Department of Chemistry  
The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, New Territories, Hong Kong (Volksrepublik China)  
Fax: (+359) 260-350-57  
E-mail: tcwmak@cuhk.edu.hk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Hong Kong Research Council (Council Earmarked Grant CUHK 4179/97P) und von der Chinese University of Hong Kong (Direct Grant A/C 2060129) gefördert.