

Synthese und Struktur der Silber-Komplexe $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]\cdot 2\text{THF}$ und $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ und über die Reaktion der Komplexe $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ und $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ mit Iod

Carlos F. Barboza da Silva, Simon Schwarz, Montserrat Galceran Mestres und Joachim Strähle*

Tübingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 2004.

Professor Martin Jansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Der Silber-Triazenido-Komplex, $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**), entsteht bei der Umsetzung von Silber-bis(*p*-chlorphenyl)triazenid mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ in THF. Er kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten $a = 2816,9(3)$; $b = 946,67(7)$; $c = 2552,4(3)$ pm; $\beta = 90,22(1)^\circ$ und $Z = 4$. Im zentrosymmetrischen Anion von **1** bilden die vier Ag-Atome zusammen mit zwei Cl-Atomen ein verzerrtes Oktaeder. Die äquatorial angeordneten Ag-Atome werden von weiteren zwei Cl-Atomen und zwei Triazenidoliganden überbrückt. Die Reaktion von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ mit Silber-bis(*p*-tolyl)pentaazadienid in THF ergibt den Komplex $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**). Die analoge Verbindung, $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2b**) wird auch bei der Umsetzung von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ mit Silber-bis(*p*-tolyl)pentaazadienid in THF bei Verwendung eines dreifachen Überschusses des Pentaazadienids erhalten. Wenn gleiche Anteile an $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ und Silber-pentaazadienid eingesetzt werden, entsteht jedoch der Komplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**). Von **2a** werden trikline Kristalle der Zusam-

mensetzung **2a**·2THF mit der Raumgruppe $\bar{P}1$ und $a = 1303,6(3)$; $b = 1471,3(4)$; $c = 1811,6(2)$ pm; $\alpha = 98,51(2)^\circ$; $\beta = 93,33(2)^\circ$; $\gamma = 112,50(2)^\circ$ und $Z = 2$ erhalten. Im Anion der Verbindungen **2a** und **2b** verbrücken drei Pentaazadienidoliganden mit ihren Atomen N1 und N3 zwei Ag-Atome. Ein Ag-Atom wird zusätzlich von den Atomen N5 zweier Liganden koordiniert, so daß sich für die Ag-Atome eine unterschiedliche Koordination in Form einer trigonal-planaren bzw. einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Anordnung ergibt. **3** bildet orthorhombische Kristalle mit der Raumgruppe Pca2₁ und $a = 1675,0(6)$; $b = 1698,8(2)$; $c = 2612,8(5)$ pm und $Z = 4$. Das Anion $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ wird von drei über gemeinsame Flächen verknüpften AgI_4 -Tetraedern gebildet. Bei der Umsetzung der Silbertriazenido- und -pentaazadienido-Komplexe $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ und $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ mit I_2 werden diese zu den Azoverbindungen, $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}]$ (**4**) und $[\text{tolyl-N}=\text{N-tolyl}]$ (**5**) sowie N_2 oxidiert.

Synthesis and Crystal Structure of the Silver Complexes $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]\cdot 2\text{THF}$ and $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ and about the reaction of $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ and $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ with Iodine

Abstract. The silver triazenido complex $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**) is formed by the reaction of silver bis(*p*-chlorophenyl)triazenide with $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ in THF. It crystallizes in the monoclinic space group C2/c with $a = 2816.9(3)$, $b = 946.67(7)$, $c = 2552.4(3)$ pm, $\beta = 90.22(1)^\circ$ and $Z = 4$. In the centrosymmetric anion of **1** the four Ag atoms together with two Cl atoms form a distorted octahedron. The Ag atoms are in equatorial positions. They are bridged by two Cl atoms and two triazenido ligands. The reaction of $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ with silver bis(*p*-tolyl)pentaazadienid in THF yields $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**). An analogous compound, $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2b**) is obtained by the reaction of $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ with silver bis(*p*-tolyl)pentaazadienid in THF, when a threefold excess of the pentaazadienid is used. If both educts are used in equal amounts then $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**) is formed. **2a** crystallizes as **2a**·2THF in the triclinic space group $\bar{P}1$ and $a = 1303.6(3)$, $b = 1471.3(4)$, $c = 1811.6(2)$ pm, $\alpha = 98.51(2)^\circ$, $\beta =$

$93.33(2)^\circ$, $\gamma = 112.50(2)^\circ$ and $Z = 2$. The two Ag atoms in the anions of **2a** and **2b** are bridged by three pentaazadienido ligands with their atoms N1 and N3. One of the Ag atoms is in addition coordinated by the atoms N5 of two of the ligands, resulting in different coordinations for the two Ag atoms in form of a trigonal planar for one and a distorted square pyramidal arrangement for the other. **3** forms orthorhombic crystals with the space group Pca2₁ and $a = 1675.0(6)$, $b = 1698.8(2)$, $c = 2612.8(5)$ pm and $Z = 4$. The anion $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ is built up by three AgI_4 tetrahedra sharing common faces. The silver triazenido and pentaazadienido complexes, $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ and $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ are oxidized by I_2 to form the azo compounds $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}]$ (**4**) and $[\text{tolyl-N}=\text{N-tolyl}]$ (**5**) as well as N_2 .

Keywords: Silver; Triazenido complexes; Pentaazadienido complexes; Silver iodo complexes; Crystal structures; I. r. spectroscopy

Einleitung

Triazenid- und Pentaazadienid-Ionen sind sehr vielseitige Liganden, die sowohl einzähnig als auch verbrückend oder chelatisierend koordinieren können [1,2]. Im Fall der d^{10} -Ionen Cu^+ , Ag^+ und Au^+ können sie als Brückenliganden sehr kurze Metall-Metall-Abstände bewirken. So werden im Kupfer[1,5-di(*p*-tolyl)pentaazadienid], $[\text{Cu}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ Werte von 234,8 pm [3] und im Silber[1,3-di(phenyl)triazenid], $[\text{Ag}(\text{PhN}_3\text{Ph})_2]$ ein Ag-Ag-Abstand von 266,9 pm [4] gefunden. Im tetrameren Gold[1,3-di(phenyl)triazenid], $[\text{Au}(\text{PhN}_3\text{Ph})_4]$ beträgt der kürzeste Au-Au-Abstand 284,2 pm [5]. Wir haben nun weitere Silber-Komplexe mit Triazenido- und Pentaazadienidoliganden dargestellt und berichten hier über $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**) und $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2b**), sowie über den mehrkernigen Silber(I)-Komplex $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**). Beim Versuch, Iodoniumkomplexe durch Umsetzung von Silbertriazenid- und -pentaazadienid mit Iod zu synthetisieren, wurden diese zu den Azoverbindungen oxidiert, über die wir ebenfalls berichten.

Experimenteller Teil

Synthesen

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. 1,3-Di-(*p*-chlorphenyl)triazen [6] und 1,5-Di(*p*-tolyl)pentaazadien [7] sowie Silber-1,3-di(*p*-chlorphenyl)triazenid [8] und Silber-1,5-di(*p*-tolyl)pentaazadienid [9] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

$[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**)

30 mg $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (0,040 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und unter Rühren mit 31 mg $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (0,083 mmol) vereinigt. Die Lösung wird 2h am Rückfluß erhitzt. Dabei färbt sich die zunächst gelbe Lösung gelbgrün. Nach Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan bilden sich an Luft stabile, hellgelbe Kristalle von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ in etwa 50 % Ausbeute.

IR [KBr]: 1350 cm^{-1} (m, $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$), 1204 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$), 1107 (st, $\nu(\text{C-Cl})$).

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**)

Zu 30 mg $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ (0,042 mmol), aufgeschlämmt in 10 ml THF, werden unter Rühren 17 mg $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ (0,083 mmol) zugegeben. Innerhalb von 2 h erhält man eine klare Lösung und einen gelblichen Niederschlag von AgBr , der abfiltriert wird. Nachdem die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet wurde, bilden sich in wenigen Tagen orange Kristalle von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]\cdot 2\text{THF}$ in 40% Ausbeute.

IR [KBr]: 1416 cm^{-1} (s, $\nu(\text{N=N})$), 1117 cm^{-1} (st, $\nu(\text{N-N})$).

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2b**)

Zu 722 mg $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ (1,002 mmol), aufgeschlämmt in 20 ml THF, werden unter Rühren 247 mg $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ (0,668 mmol) zugefügt. Innerhalb von 2h bildet sich eine intensiv orangefarbene Lösung und ein gelber Niederschlag von AgI , der abgetrennt wird. Danach wird die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Es bilden sich orange Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]\cdot 4\text{THF}$ in etwa 60% Ausbeute.

Analysen für $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_{16}\text{Ag}_2$ (1215,09): C 53,28 (ber. 57,33); H 4,43 (6,47); N 15,52 (18,44)%

IR [KBr]: 1416 cm^{-1} (s, $\nu(\text{N=N})$), 1119 cm^{-1} (st, $\nu(\text{N-N})$).

$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**)

Zu 30 mg $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ (0,042 mmol), gelöst in 10 ml THF, werden unter Rühren 30 mg $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ (0,081 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung färbt sich dabei schnell rot-braun. Nach kurzem Rühren wird die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen erhält man farblose, an Luft weitgehend stabile Kristalle von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ in etwa 30% Ausbeute.

Analysen für $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{I}_6\text{Ag}_3$ (1812,38): C 32,64 (ber. 31,81); H 4,87 (6,00); N 2,27 (2,32)%

IR [KBr]: 2959 cm^{-1} (st, $\nu(\text{CH})$), 2873 cm^{-1} (m, $\nu(\text{CH})$), 1482 cm^{-1} (st, $\delta(\text{CH})$), 1380 cm^{-1} (m, $\delta(\text{CH})$).

$[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}]$ (**4**)

Man löst 66 mg $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (0,088 mmol) in 10 ml THF und gibt unter Rühren 25 mg I_2 (0,1 mmol) hinzu. Die zunächst orange Lösung färbt sich dabei intensiv rotbraun und es bildet sich ein gelber Niederschlag von AgI , der abfiltriert wird. Anschließend wird das Lösungsmittel langsam teilweise abgedampft. Innerhalb weniger Tage fallen orange Kristalle von *p,p'*-Dichlorazobenzol in etwa 15 % Ausbeute aus.

IR [KBr]: 1402 cm^{-1} ($\nu(\text{N=N})$), 1261 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$).

$[\text{tolyl-N}=\text{N-tolyl}]$ (**5**)

72 mg $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ (0,1 mmol) gelöst in 10 ml THF werden unter Rühren mit 25 mg I_2 (0,1 mmol) vereinigt. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rotbraun und es fällt ein gelber Niederschlag von AgI aus, der abfiltriert wird. Nach dem langsamen Einengen des Lösungsmittels bilden sich innerhalb weniger Tage orange Kristalle von *p,p'*-Azotoluol in etwa 15 % Ausbeute.

IR [KBr]: 1412 cm^{-1} ($\nu(\text{N=N})$), 1261 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$).

Bestimmung der Kristallstrukturen

Die Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit $\text{MoK}\alpha$ -(**2a**, **3**) bzw. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (**1**) anhand genau gemessener Reflexlagen mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden und anschließenden Differenzfunktionsanalysen (SHELXS-97 [10]). Die Position der H-Atome wurde für ideale Lagen berechnet. Bei den Intensitätsdaten wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS (**1**) bzw. der ψ -Scan-Methode (**2a**, **3**) durchgeführt [11]. Zu den Strukturverfeinerungen gegen F^2 wurde das Programm SHELXL-97 [12] verwendet.

*Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle
Institut für Anorganische Chemie
Universität Tübingen
D-72076 Tübingen
Email: joachim.straehle@uni-tuebingen.de

Tabelle 1 Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3] \cdot 2\text{THF}$ (**2a**·2THF) und $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**). Standardabweichungen in Klammern.

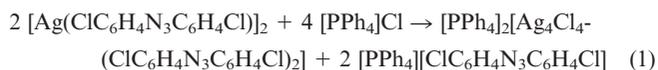
Verbindung	1	2a·2THF	3
Formel	$\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{Cl}_8\text{N}_6\text{P}_2\text{Ag}_4$	$\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_{16}\text{O}_2\text{Ag}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{I}_6\text{Ag}_3$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1782,25	1247,10	1812,38
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	Pca2 ₁ (Nr. 29)
Gitterkonstanten / pm,			
Grad	a = 2816,9(3) b = 946,67(7) c = 2552,4(3) $\alpha =$ $\beta = 90,22(1)$ $\gamma =$	1303,6(3) 1471,3(4) 1811,6(2) 98,51(2) 93,33(2) 112,50(2)	1675,0(6) 1698,8(2) 2612,8(5)
Zellvolumen / pm^3	V = 6806,6(12)·10 ⁶	3149,8(12)·10 ⁶	7435(3)·10 ⁶
Formeleinheiten	Z = 4	2	4
Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_x = 1,739$	1,315	1,619
F(000)	3536	1296	3504
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	$\mu = 12,813$	0,674	3,300
Strahlung	CuK α	MoK α	MoK α
Meßtemperatur /K	223	223	223
Kristallgröße / mm^3	0,35 × 0,15 × 0,10	0,70 × 0,50 × 0,50	0,85 × 0,60 × 0,50
Kristallhabitus	hellgelbe Blöckchen	orangerote Blöckchen	farblose Blöckchen
Diffraktometer	CAD4	CAD4	CAD4
Meßmethode	ω -Scans	ω -Scans	ω -Scans
Meßbereich	$\theta_{\text{max.}} = 64,94^\circ$ hkl $-1 \rightarrow 32, -1 \rightarrow 9, -29 \rightarrow 29$	28,11° $-1 \rightarrow 17, -19 \rightarrow 18, -23 \rightarrow 23$	27,98 $-1 \rightarrow 22, -1 \rightarrow 22, -34 \rightarrow 34$
Anzahl gemessener Reflexe	6778	17164	20318
Anzahl unabh. Reflexe; R(int)	5596; 0,0464	15204; 0,0228	17904; 0,0398
Anzahl beob. Reflexe, $I \geq 2\sigma(I)$	3582	8649	10683
Verfeinerte Parameter	415	758	517
R-Werte	R ₁ = 0,0588 wR ₂ = 0,1422	0,0649 0,1873	0,0642 0,1473
Goof	1,047	1,239	1,016
Gewichtsschema	w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0640P)^2 + 66,4613P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1000P)^2]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0937P)^2]$
P = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
Absorptionskorrektur	DIFABS[11]	ψ -Scans	ψ -Scans
T _{min} , T _{max}	0,117; 0,585	0,902; 0,958	0,759 0,966
Strukturlösung	Direkte Methoden [10]	Direkte Methoden [10]	Direkte Methoden [10]
Verfeinerung	gegen F ² [12]	gegen F ² [12]	gegen F ² [12]
H-Atomlagen	berechnet	berechnet	berechnet
Hinterlegungsnummer ^{a)}	CCDC 241990	CCDC 241991	CCDC 241992

^{a)} Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der Hinterlegungsnummern, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

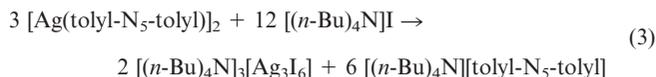
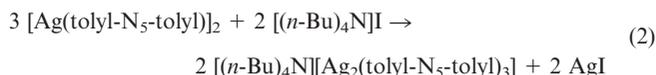
*Synthese und Eigenschaften von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**), $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2b**), $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**), $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]$ (**4**) und $[\text{tolyl-N}_2\text{-tolyl}]$ (**5**)*

Dimeres Silber-bis(*p*-chlorphenyl)triazenid, $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ [8] reagiert mit Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Abspaltung von AgCl, das teilweise unter Koordination durch das Triazenidion zum Anion $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]^{2-}$ komplexiert wird (Gl. (1)):



Im IR-Spektrum von **1** findet man die Valenzschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ in weitgehender Übereinstimmung zu den entsprechenden Werten in $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (1368 und 1212 cm^{-1} [8]) bei 1350 bzw. 1204 cm^{-1} . Für die C-Cl-Schwingung kann eine Bande bei 1107 cm^{-1} zugeordnet werden.

Die Umsetzung von $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ führt zur partiellen Ausfällung der Silberkationen als AgBr und zur Bildung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**). Bei der Reaktion von $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ mit $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{I}$ entsteht die analoge Verbindung $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2b**), wenn die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 eingesetzt werden (Gl. (2)). Bei der Verwendung äquimolarer Mengen bildet sich hingegen $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**) (Gl. (3)).

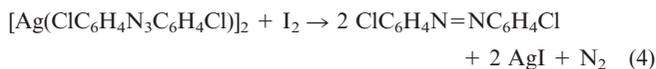


Die Verbindungen **2a** und **2b** kristallisieren aus THF als solvathaltige Kristalle, **2a**·2THF bzw. **2b**·4THF, die an Luft unter Abgabe der Solvatmoleküle rasch zerfallen. **2b** ist erwartungsgemäß diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{\text{mol}} = -8,748 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei 295 K. **2b**·4THF bildet monokline Kristalle mit der Raumgruppe C2/c und a =

2214,4(3); $b = 1184,70(9)$; $c = 5984,5(9)$ pm; $\beta = 98,22(5)^\circ$ und $Z = 4$.

Die N-N-Valenzschwingungen des Pentaazadienido-Liganden von **2a** werden bei 1117 cm^{-1} ($\nu(\text{N-N})$) und 1416 cm^{-1} ($\nu(\text{N=N})$) gefunden. Die entsprechenden Werte von **2b** liegen bei 1119 cm^{-1} und 1416 cm^{-1} . Sie sind in guter Übereinstimmung mit den Frequenzwerten des Edukts $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$, die bei 1132 und 1413 cm^{-1} auftreten.

Beim Versuch, durch Umsetzung von $[\text{Ag}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ und $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ mit I_2 Iodoniumkomplexe der Triazenido- und Pentaazadienidoliganden darzustellen, wurden die Liganden zu den entsprechenden Azo-Verbindungen *p,p'*-Dichlorazobenzol und *p,p'*-Azotoluol oxidiert (Gl. (4),(5)).



Diese Verbindungen wurden durch Kristallstrukturanalysen identifiziert:

$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}$: $P2_1/c$; $a = 980,6(1)$; $b = 468,6(4)$; $c = 1155,8(1)$ pm; $\beta = 91,27(1)^\circ$; $Z = 4$.

$\text{Tolyl-N}=\text{N-tolyl}$: $P2_1/c$; $a = 966,7(1)$; $b = 481,8(3)$; $c = 1190,1(1)$ pm; $\beta = 90,22(1)^\circ$; $Z = 4$.

Da die Verbindungen bereits vorher aus den entsprechenden Arylamino- bzw. Arylnitroverbindungen synthetisiert [13,14] und bezüglich ihrer Kristallstrukturen [15,16] aufgeklärt wurden, sollen sie hier nicht weiter diskutiert werden.

Diskussion der Strukturen von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**) und $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**)

Im Anion von **1** (Abb. 1) bilden die vier Ag-Atome zusammen mit zwei Cl-Atomen ein verzerrtes Oktaeder mit den Cl-Atomen in *trans*-Anordnung. Zwei gegenüberliegende Kanten der von den Ag-Atomen gebildeten Oktaederbasis

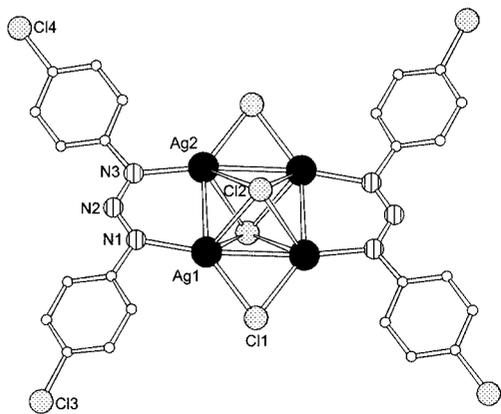


Abb. 1 Struktur des Anions von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**) [23]

sind von weiteren zwei Cl-Atomen überbrückt. Die beiden anderen Kanten der Basis werden von zwei Triazenidoliganden mit ihren Atomen N1 und N3 überbrückt. Die Anionen besetzen in der monoklinen Struktur mit der Raumgruppe $C2/c$ ein Symmetriezentrum, so daß ihnen die Punktsymmetrie C_i zukommt.

Erwartungsgemäß sind die Ag-Cl-Abstände (Tab. 2) zu den μ_4 -verbrückenden Atomen Cl(2) mit $279,0(2) - 293,0(2)$ pm deutlich länger als die Abstände zu den μ_2 -verbrückenden Atomen Cl(1), die $254,5(2)$ bzw. $258,5(2)$ pm betragen. In beiden Fällen sind die Abstände aufgrund der Brückenfunktion der Cl-Atome länger als der Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung, der nach *L. Pauling* [17] mit 233 pm angegeben wird.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ (**1**). Standardabweichungen in Klammern.

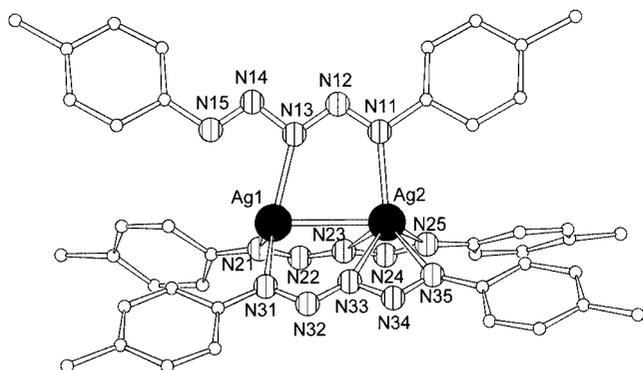
Ag(1)–Cl(1)	254,5(2)	Ag(2)–Cl(1')	258,5(2)
Ag(1)–Cl(2)	280,6(2)	Ag(2)–Cl(2')	279,0(2)
Ag(1)–Cl(2')	293,0(2)	Ag(2)–Cl(2)	282,8(2)
Ag(1)–N(1)	219,4(8)	Ag(2)–N(3)	222,1(8)
Ag(1)–Ag(2')	303,6(1)	Ag(1)–Ag(2)	280,9(1)
N(1)–N(2)	130,3(10)	C(1)–N(1)	141,5(11)
N(2)–N(3)	128,6(10)	C(7)–N(3)	141,1(11)
<hr/>			
N(1)–N(2)–N(3)	117,7(8)		

Die Ag-N-Abstände, $\text{Ag}(1) - \text{N}(1) = 219,4(8)$ pm und $\text{Ag}(2) - \text{N}(3) = 222,1(8)$ pm sind geringfügig länger als in anderen dimeren Silbertriazenido-Komplexen. So findet man im $[\text{Ag}(\text{PhN}_3\text{Ph})_2]$ Werte von $214,4(4)$ und $215,5(3)$ pm [4], im $[\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2]$ Abstände zwischen $210,8(5)$ und $215,7(4)$ pm [18] und im $[\text{Ag}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{py})_2]$ Abstände von $217,6(5)$ und $218,5(5)$ pm [19]. Die N-N-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang und betragen im Mittel $129,5$ pm (Tab. 2). Sie stimmen gut mit den Werten in den anderen Silbertriazenido-Komplexen [4,18,19] überein und entsprechen etwas verlängerten Doppelbindungen [17].

Die beiden von einem Cl-Atom überbrückten Silberatome weisen einen Abstand von $\text{Ag}(1) - \text{Ag}(2') = 303,6(1)$ pm auf. Der Triazenidoligand bewirkt hingegen einen kürzeren Abstand von $\text{Ag}(1) - \text{Ag}(2) = 280,9(1)$ pm, der für schwach bindende sekundäre Wechselwirkungen zwischen den d^{10} -Ionen spricht. Noch kürzere Ag-Ag-Abstände im Bereich zwischen $266,86(1)$ pm und $272,6(1)$ pm werden in den zweikernigen Triazenidokomplexen $[\text{Ag}(\text{PhN}_3\text{Ph})_2]$ [4], $[\text{Ag}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2]$ [18] und $[\text{Ag}(\text{EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{py})_2]$ [19] gefunden.

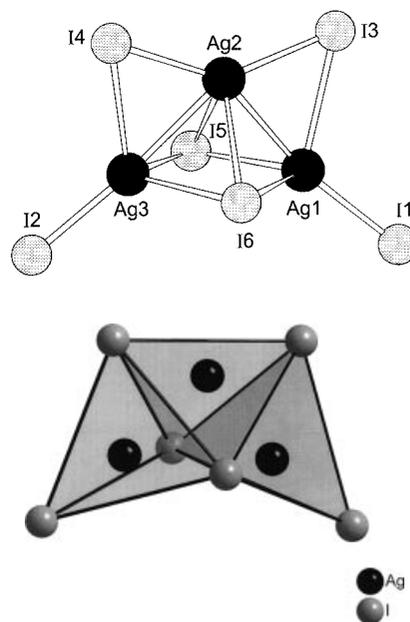
Die Strukturanalysen von **2a**·2THF und **2b**·4THF zeigen, daß ihre Komplexanionen analog aufgebaut sind. Da die Struktur von **2b**·4THF jedoch nicht ausreichend genau verfeinert werden konnte, sollen hier nur die Daten der genaueren Strukturanalyse von **2a** diskutiert werden.

Im Anion $[\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]^-$ der Verbindung **2a** werden, analog zum Anion von **2b**, zwei Silberatome von drei Pentaazadienidionen mit ihren Atomen N1 und N3 überbrückt. Zwei der Liganden bilden mit ihren Atomen N5


Abb. 2 Struktur des Anions von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**) [23]

noch eine etwas schwächere Bindung zum Atom Ag(2) aus, so daß sich für Ag(1) eine trigonal-planare und für Ag(2) eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination ergibt (Abb. 2). Der Abstand des Atoms N5 des dritten Pentaazadienido-Liganden zum Atom Ag(1), $\text{Ag}(1) - \text{N}(15) = 282,8 \text{ pm}$ ist bereits so groß, daß er nicht mehr mit einer bindenden Wechselwirkung interpretiert werden soll.

Die im Mittel kürzesten Ag-N-Abstände von 224,5(5) bis 230,4(4) pm werden zum trigonal-planar koordinierten Atom Ag(1) ausgebildet. Die Abstände zum quadratisch-pyramidal koordinierten Atom Ag(2) liegen zwischen 228,2(4) und 252,0(4) pm, mit dem kürzeren Abstand zur Pyramidenspitze (Tab. 3). Im zweikernigen Eduktkomplex $[\text{Ag}(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_2]$ haben die Ag-Atome die Koordinationszahl zwei und entsprechend kürzere Abstände von 216(1) und 218(1) pm [4]. Der Ag-Ag-Abstand in **2a** beträgt 288,5(1) pm und liegt noch im Bereich schwacher sekundärer Wechselwirkungen. In allen drei N_5 -Ketten sind die beiden äußeren N-N-Abstände mit 126,9(6) bis 127,8(7) pm etwas kürzer als die beiden inneren Abstände, die 132,8(7) bis 135,3(5) pm betragen. Die kürzeren Abstände kommen damit dem Erwartungswert für eine Doppelbindung (124 pm [17]) nahe, während die längeren Abstände einer aufgrund der Konjugation deutlich verkürzten Einfachbindung


Abb. 3 (top) Struktur des Anions von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (**3**) [23] (bottom) Darstellung der Tetraederverknüpfung im Anion $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ [24]

entsprechen. Diese Abstandssequenz entspricht der Beobachtung in den meisten Pentaazadienido-Komplexen [2].

Im Anion von **3**, $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ sind drei AgI_4 -Tetraeder über zwei gemeinsame Flächen zu einem dreikernigen Silberiodo-Komplex verknüpft (Abb. 3). Die Ag-I-Abstände liegen dabei in einem relativ breiten Bereich von 268,6(2) bis 318,6(2) pm (Tab. 4). Die kürzesten Abstände $\text{Ag}(1)\text{-I}(1) = 268,6(2)$ und $\text{Ag}(3)\text{-I}(2) = 270,8(1)$ pm werden naturgemäß zu den beiden terminal gebundenen Iodatomen ausgebildet. Ähnliche Abstände zwischen 279,8(4) und 312,6(4) pm treten im Anionkomplex $[\text{Ag}_4\text{I}_8]^{4-}$ [20] auf. Im Ag_4I_4 -Cluster, der in Sodalit-Hohlräumen gebildet wird, beträgt der Ag-I-Abstand 297(2) pm [21] und im AgI mit der Zinkblende-Struktur wird ein Abstand von 280,3 pm gefunden [22].

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{tolyl-N}_5\text{-tolyl})_3]$ (**2a**). Standardabweichungen in Klammern.

C(8)–N(11)	143,2(6)	C(15)–N(21)	139,4(7)	C(29)–N(31)	141,9(8)
N(11)–N(12)	127,2(5)	N(21)–N(22)	127,3(5)	N(31)–N(32)	126,9(6)
N(12)–N(13)	133,3(5)	N(22)–N(23)	134,8(6)	N(32)–N(33)	132,8(7)
N(13)–N(14)	135,3(5)	N(23)–N(24)	133,9(6)	N(33)–N(34)	134,3(6)
N(14)–N(15)	126,5(5)	N(24)–N(25)	127,3(6)	N(34)–N(35)	127,8(7)
C(1)–N(15)	141,8(6)	C(22)–N(25)	143,2(7)	C(36)–N(35)	142,6(7)
Ag(1)–N(13)	227,9(3)	Ag(2)–N(11)	228,2(4)	Ag(2)–N(33)	243,4(6)
Ag(1)–N(21)	230,4(4)	Ag(2)–N(23)	245,0(5)	Ag(2)–N(35)	250,1(4)
Ag(1)–N(31)	224,5(5)	Ag(2)–N(25)	252,0(4)	Ag(1)–Ag(2)	288,5(1)
C(8)–N(11)–N(12)	113,0(4)	C(15)–N(21)–N(22)	114,0(4)	C(29)–N(31)–N(32)	115,2(5)
N(11)–N(12)–N(13)	112,0(3)	N(21)–N(22)–N(23)	109,5(4)	N(31)–N(32)–N(33)	110,5(5)
N(12)–N(13)–N(14)	107,9(3)	N(22)–N(23)–N(24)	108,1(4)	N(32)–N(33)–N(34)	111,0(5)
N(13)–N(14)–N(15)	109,3(3)	N(23)–N(24)–N(25)	108,3(4)	N(33)–N(34)–N(35)	109,1(5)
N(14)–N(15)–C(1)	113,5(4)	N(24)–N(25)–C(22)	113,6(4)	N(34)–N(35)–C(36)	115,0(5)
N(13)–Ag(1)–N(21)	110,5(1)	N(13)–Ag(1)–N(31)	133,0(1)	N(21)–Ag(1)–N(31)	110,5(1)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in Grad in $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ (3). Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)–I(1)	268,6(2)	Ag(2)–I(3)	273,4(1)	Ag(3)–I(2)	270,8(1)
Ag(1)–I(3)	308,4(2)	Ag(2)–I(4)	272,9(2)	Ag(3)–I(4)	303,8(2)
Ag(1)–I(5)	289,1(2)	Ag(2)–I(5)	318,6(2)	Ag(3)–I(5)	292,1(2)
Ag(1)–I(6)	296,7(2)	Ag(2)–I(6)	301,3(2)	Ag(3)–I(6)	295,6(2)
Ag(1)–Ag(2)	286,4(2)	Ag(2)–Ag(3)	291,1(2)	Ag(1)–Ag(3)	391,8(3)
I(1)–Ag(1)–I(3)	115,54(5)	I(3)–Ag(2)–I(4)	141,77(5)	I(2)–Ag(3)–I(4)	119,62(5)
I(1)–Ag(1)–I(5)	127,38(5)	I(3)–Ag(2)–I(5)	97,75(5)	I(2)–Ag(3)–I(5)	117,70(5)
I(1)–Ag(1)–I(6)	114,34(5)	I(3)–Ag(2)–I(6)	110,27(5)	I(2)–Ag(3)–I(6)	120,59(5)
I(3)–Ag(1)–I(5)	96,78(5)	I(4)–Ag(2)–I(5)	103,27(5)	I(4)–Ag(3)–I(5)	102,49(5)
I(3)–Ag(1)–I(6)	102,44(4)	I(4)–Ag(2)–I(6)	101,65(5)	I(4)–Ag(3)–I(6)	96,03(5)
I(5)–Ag(1)–I(6)	96,07(4)	I(5)–Ag(2)–I(6)	89,24(4)	I(5)–Ag(3)–I(6)	95,68(4)

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] D. S. Moore, S. D. Robinson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 1.
- [2] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 896.
- [3] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409.
- [4] J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 4.
- [5] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 95.
- [6] C. Süling in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band X/3, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1965**, 695.
- [7] H. v. Pechmann, L. Frobenius, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 899.
- [8] E. Hartmann, Dissertation, Univ. Tübingen **1989**.
- [9] J. Beck, Dissertation, Univ. Tübingen **1986**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Univ. Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [11] A. L. Spek, PLATON, *Fortran-Programm zur Berechnung kristallographischer Daten*, Univ. Utrecht, Niederlande, **1996**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Fortran-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Univ. Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [13] S. Patel, B. K. Mishra, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1371.
- [14] F. A. Khan, J. Dash, Ch. Sudheer, R. K. Gupta, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7783.
- [15] H. Hope, D. Victor, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 1849.
- [16] V. M. Padmanabhan, J. Shankar, P. G. Khubchandani, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1958**, *47A*, 323.
- [17] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [18] E. Hartmann, R. Schmid, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 778.
- [19] E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 525.
- [20] J. Estienne, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1512.
- [21] N. H. Heo, H. S. Kim, W. T. Lim, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3168.
- [22] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, Volume 1*, **1963**, 110.
- [23] E. Keller, SCHAKAL'99, *Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen*, Univ. Freiburg, Deutschland, **1999**.
- [24] K. Brandenburg, Diamond, *Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 2.1e*, **2001**.