

# Bipy, Phen und $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ in der Synthese kationischer Silber(I)-Komplexe; die Festkörperstrukturen von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]AgOTf$ und $[Ag(phen)_2]OTf$

M. Leschke, G. Rheinwald und H. Lang\*

Chemnitz, Technische Universität, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 2002.

*Professor Dieter Fenske zum 60. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Die Reaktion von  $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]AgX$  (**1a**, X = OTf; **1b**, X =  $OCIO_3$ ) mit äquimolaren Mengen an  $L^{\wedge}L$  (**2a**,  $L^{\wedge}L$  = 2,2'-Bipyridin, bipy; **2b**,  $L^{\wedge}L$  = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, bipy'; **2c**,  $L^{\wedge}L$  = 1,10-Phenanthrolin, phen) führt zu den kationischen Komplexen  $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Ag(L^{\wedge}L)\}^+X^-$  ( $L^{\wedge}L$  = bipy: **3a**, X = OTf; **3b**, X =  $ClO_4$ ;  $L^{\wedge}L$  = bipy': **3c**, X = OTf; **3d**, X =  $ClO_4$ ;  $L^{\wedge}L$  = phen: **3e**, X = OTf; **3f**, X =  $ClO_4$ ), in denen die Bausteine  $L^{\wedge}L$  und  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  als zweizählige Chelatliganden an das Silberatom koordinativ gebunden sind. Laut spektroskopischen Befunden zeigt die Phosphangruppe  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  in Lösung dynamisches Verhalten, wobei auf der NMR-Zeitskala ein schneller Austausch der  $Me_2NCH_2$ -Seitenarme stattfindet.

Während **3e** im Festkörper beständig ist, beobachtet man für Lösungen von **3e**, dass diese sich beim Erwärmen oder unter Einwirkung von Licht zersetzen. Unter Abscheidung von kolloidalem Silber läßt sich nach entsprechender Aufarbeitung neben dem Phosphan  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  (**5**) der Komplex  $[Ag(phen)_2]OTf$  (**4**) isolieren.

Die Kristallstrukturen der neutralen bzw. kationischen Komplexe **1a** und **4** werden beschrieben. Einkerniges **1a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellparametern  $a = 16.7763(2)$ ,  $b = 14.7892(2)$ ,  $c = 25.44130(10)$  Å,  $\beta = 106.1260(10)$ ,  $V = 6063.83(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  mit 8132 beobachteten unabhängigen Reflexen ( $R_1 = 0.0712$ ), während **4** in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit den Zellparametern  $a = 26.749(3)$ ,  $b = 7.1550(10)$ ,  $c = 26.077(3)$  Å,  $\beta = 113.503(2)$ ,  $V = 4576.8(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  mit 6209 beobachteten unabhängigen Reflexen ( $R_1 = 0.0481$ ) kristallisiert.

Die Elementarzelle von **1a** enthält zwei unabhängige Moleküle. In beiden Molekülen weist das Silberatom eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf und es liegt eine wannenförmige Konformation für die sechsgliedrigen  $AgPNCH_2C_2/Phenyl$ -Ringe vor.

In **4** hat das Silberatom, wie in **1a**, die Koordinationszahl 4. Die beiden phen-Liganden sind um 40.63° zueinander verdreht. Der OTf-Rest liegt als nicht-koordinierendes Anion vor.

## Bipy, Phen, and $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ in the Synthesis of Cationic Silver(I) Complexes; the Solid-State Structures of $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]AgOTf$ and $[Ag(phen)_2]OTf$

**Abstract.** The reaction of  $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]AgX$  (**1a**, X = OTf; **1b**, X =  $OCIO_3$ ) with equimolar amounts of  $L^{\wedge}L$  (**2a**,  $L^{\wedge}L$  = 2,2'-bipyridine, bipy; **2b**,  $L^{\wedge}L$  = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, bipy'; **2c**,  $L^{\wedge}L$  = 1,10-phenanthroline, phen) leads to the formation of the cationic complexes  $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Ag(L^{\wedge}L)\}^+X^-$  ( $L^{\wedge}L$  = bipy: **3a**, X = OTf; **3b**, X =  $ClO_4$ ;  $L^{\wedge}L$  = bipy': **3c**, X = OTf; **3d**, X =  $ClO_4$ ;  $L^{\wedge}L$  = phen: **3e**, X = OTf; **3f**, X =  $ClO_4$ ) in which the building blocks  $L^{\wedge}L$  and  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  act as bidentate chelating ligands and are datively-bound to the silver atom. Spectroscopic studies reveal that on the NMR time-scale the phosphane group is dynamic with exchanging the respective  $Me_2NCH_2$  built-in arms.

While complex **3e** is stable in the solid-state, it appeared that solutions of **3e** start to decompose upon precipitation of colloidal silver when they are heated or irradiated with light, respectively. Appropriate work-up of the reaction mixture allows the isolation of the phosphane  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  (**5**) along with  $[Ag(phen)_2]OTf$  (**4**).

The solid-state structures of neutral **1a** and cationic **4** are reported. Mononuclear **1a** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with the cell parameters  $a = 16.7763(2)$ ,  $b = 14.7892(2)$ ,  $c = 25.44130(10)$  Å,  $\beta = 106.1260(10)$ ,  $V = 6063.83(11)$  Å<sup>3</sup> and  $Z = 4$  with 8132 observed unique reflections ( $R_1 = 0.0712$ ), while **4** crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  with the cell parameters  $a = 26.749(3)$ ,  $b = 7.1550(10)$ ,  $c = 26.077(3)$  Å,  $\beta = 113.503(2)$ ,  $V = 4576.8(10)$  Å<sup>3</sup> and  $Z = 4$  with 6209 observed unique reflections ( $R_1 = 0.0481$ ).

The unit cell of **1a** consists of two independent molecules. In both molecules the silver atom possesses a distorted tetrahedral coordination sphere and a boat-like conformation for the six-membered  $AgPNCH_2C_2/phenyl$  cycles is found.

In **4**, as typical for **1a**, the silver atom possesses the coordination number 4. The two phen ligands are tilted by 40.63°. The OTf group is acting as *non*-coordinating counter ion.

**Keywords:** Bipyridine; Chelate; Crystal structure; Phenanthroline; Phosphane; Silver.

## 1 Einleitung

$P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  läßt sich als di-, tri- oder tetrapodaler Ligand in der Synthese von ein- bzw. zweikernigen Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Art  $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]MX/MX_2$  oder  $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]M_2X_2$  ( $X$  = anorganischer Rest wie Halogenid, Pseudohalogenid, ...;  $M$  = Cu, Ag, ...) einsetzen [1–4]. In diesen Systemen weist das Zentralmetallatom  $M$ , in Abhängigkeit der Reste  $X$ , die Koordinationszahl 3 bzw. 4 auf. Die gebildeten Koordinationspolyeder leiten sich dabei von einer trigonalen Bipyramide ab, in der eine bzw. zwei Koordinationsstellen nicht besetzt sind.

Während Kupfer(I)-Komplexe mit dem Phosphanliganden  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  in der Regel eine trigonal-planare Anordnung aufweisen, findet man für Silber(I)-Komplexe gleicher Zusammensetzung als am meisten bevorzugte Koordinationsform die T-Form. [3,4] Im Vergleich dazu ist über  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ -stabilisierte Gruppe-11 Metallkomplexe mit der Koordinationszahl 4 nur wenig bekannt [5].

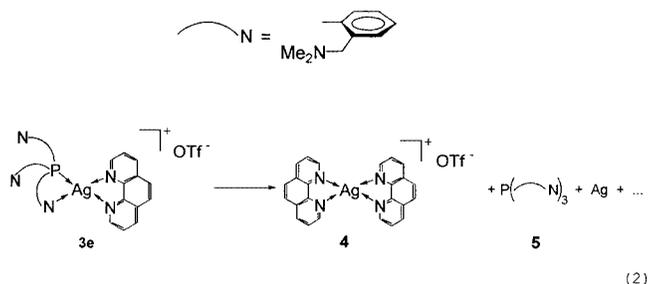
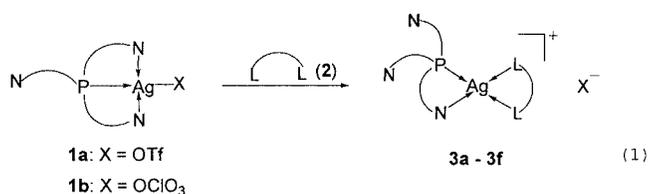
Wir berichten hier über das Reaktionsverhalten von verzerrt tetraedrisch gebauten  $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]AgX$ -Komplexen ( $X = OTf, OClO_3$ ) gegenüber unterschiedlichen zweizähligen organischen Chelatliganden.

## 2 Resultate und Diskussion

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese der Komplexe  $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Ag(L^{\wedge}L)]^+X^-\}$  (**3a–3f**) (Tab. 1) wurden die einkernigen neutralen Silber(I)-Phosphate  $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]AgX$  (**1a**,  $X = OTf$ ; **1b**,  $X = OClO_3$ ) eingesetzt, die durch die Umsetzung von äquimolaren Mengen  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  (**5**) mit den entsprechenden Silber(I)-Salzen  $AgX$  ( $X = OTf, ClO_4$ ) in einfacher Reaktion zugänglich sind [5].

Bringt man äquimolare Mengen an **1a** bzw. **1b** mit den zweizähligen Molekülen  $L^{\wedge}L$  (**2a**,  $L^{\wedge}L = 2,2'$ -Bipyridin, bipy; **2b**,  $L^{\wedge}L = 4,4'$ -Dimethyl-2,2'-bipyridin, bipy'; **2c**,  $L^{\wedge}L = 1,10$ -Phenanthrolin, phen) in Methylenechlorid bei 25 °C unter Lichtausschluß zur Reaktion, so lassen sich nach entsprechender Aufarbeitung die einkernigen Komplexe **3a–3f** als beigefarbene Feststoffe in ausgezeichneter Ausbeute isolieren (Tab. 1, Reaktion (1)).

Während einkerniges **3a–3f** im Feststoff unter Lichtausschluß über Monate stabil ist, beobachtet man, daß sich Lösungen dieser Komplexe langsam zersetzen. Unter Lichteinwirkung oder durch Erwärmen solcher Lösungen wird dieser Vorgang beschleunigt. Detailliert wurde dies für den Komplex **3e** untersucht. Nach wenigen Minuten (Erwärmen auf 60 °C) bzw. mehreren Stunden (Licht) beginnt sich aus



**Tabelle 1** Synthese von  $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Ag(L^{\wedge}L)]^+X^-\}$  (**3a–3f**).

Komplex	$L^{\wedge}L$	X	Ausb. <sup>a)</sup> %
<b>3a</b>	bipy <sup>b)</sup>	OTf	95
<b>3b</b>	bipy <sup>b)</sup>	$ClO_4$	93
<b>3c</b>	bipy <sup>c)</sup>	OTf	95
<b>3d</b>	bipy <sup>c)</sup>	$ClO_4$	94
<b>3e</b>	phen <sup>d)</sup>	OTf	91
<b>3f</b>	phen <sup>d)</sup>	$ClO_4$	92

<sup>a)</sup> Bezogen auf eingesetztes **1a** bzw. **1b** [1,2]; <sup>b)</sup> 2,2'-Bipyridin; <sup>c)</sup> 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin; <sup>d)</sup> 1,10-Phenanthrolin.

z. B. Tetrahydrofuran-Lösungen, die **3e** enthalten, kolloidales Silber abzuscheiden. Nach Filtration und Einengen des Filtrats kristallisiert  $[Ag(phen)_2]OTf$  (**4**) bei –30 °C (Reaktion (2)). In Lösung kann NMR-spektroskopisch freies  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  (**5**) nachgewiesen werden, welches nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff anfällt (Reaktion (2)).

Wie die Komplexe **3a–3f** löst sich **4** sehr gut in polaren organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Methylenechlorid oder Diethylether; in n-Pentan bzw. Toluol ist **4** dagegen unlöslich.

Die neu dargestellten Komplexe **3a–3f** wurden vollständig durch die Elementaranalyse und spektroskopisch (IR-,  $^1H$ -,  $^{13}C\{^1H\}$ - und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR) charakterisiert.

Während in **1b** die  $ClO_4$ -Gruppe als einzähliger Ligand an das Zentralmetall Silber  $\sigma$ -gebunden ist und sich im IR-Spektrum mit zwei charakteristischen Valenzschwingungen bei 1092 und 1121  $cm^{-1}$  zu erkennen gibt [6], findet man im Vergleich dazu für die Komplexe **3b**, **3d** und **3f** nur eine  $\nu_{Cl-O}$ -Absorptionsbande starker Intensität bei ca. 1090  $cm^{-1}$ . Dies belegt, dass  $ClO_4$  in **3b**, **3d** und **3f** als nichtkoordinierende Einheit vorliegt.

Für das OTf-Fragment in **1a**, **3a**, **3c** und **3e** findet man insgesamt drei Valenzschwingungen mit starker Intensität, wobei die  $\nu_{S-O}$ -Schwingungen beim Wechsel von **1** nach **3**, wenngleich geringfügig, langwellig verschoben werden [**1a**:  $\nu_{S-O} = 1033$  (sym.),  $\nu_{S-O} = 1230$  (asym.),  $\nu_{C-F} = 1290$ ; **3a**,

\* Prof. H. Lang  
 Lehrstuhl Anorganische Chemie  
 Straße der Nationen 62  
 D-09111 Chemnitz  
 E-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de

**3c**, **3f**:  $\nu_{S-O} = 1029$  (sym.),  $\nu_{S-O} = 1220$  (asym.),  $\nu_{C-F} = 1290$  [7].

Die Koordination des Phosphans  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  (**5**) über das Phosphor- und zwei Stickstoffatome (Komplexe **1a** und **1b**) bzw. das Phosphoratom und ein Stickstoffatom (Komplexe **3a–3f**) an das Silber(I)-Zentrum führt im Resultat dazu, daß in den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren dieser Spezies eine zunehmende Tieffeldverschiebung von  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$  (**5**) nach **1** bzw. **3** stattfindet. Während **5** bei  $-37.2$  ppm in Resonanz tritt, werden die entsprechenden Resonanzsignale der neutralen Phosphankomplexe **1a** und **1b** bei  $-33.8$  (**1a**) bzw.  $-32.7$  ppm (**1b**) beobachtet [8]. Die Komplexe **3a–3f** erfahren demgegenüber eine noch stärkere Verschiebung zu tieferem Feld ( $-25$  bis  $-27$  ppm). Dies ist für einen Wechsel von freien nach koordinativ gebundenen Phosphanen kennzeichnend. Für die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Aufnahmen sind zudem die  $^{1}J_{^{107}Ag-^{31}P}$ - sowie  $^{1}J_{^{109}Ag-^{31}P}$ -Kopplungen für die Phosphoratom mit den beiden Silberisotopen unverkennbar. Die Kopplungskonstanten zu  $^{107}Ag$  liegen im Bereich von  $500–600$  Hz, wohingegen sie für die entsprechenden  $^{109}Ag$ -Isotope Werte zwischen  $620–690$  Hz annehmen (Exp. Teil).

Wie für **1a** und **1b** typisch ist [1,2], findet man auch für die Komplexe **3a–3f** im  $^1H$ -NMR-Spektrum Signalmuster, die zeigen, daß in Lösung Austauschprozesse zwischen den  $Me_2NCH_2$ -Seitenarmen des Phosphanbausteins stattfinden. Dieser dynamische Prozeß führt im Resultat dazu, daß die im freien Phosphan **5** äquivalenten Protonen der Methylgruppierungen in den einkernigen, neutralen Koordinationskomplexen **1a** und **1b** durch die koordinative Bindung der  $Me_2NCH_2$ -Einheiten an die Silber(I)-Zentren diastereotop (AB-Muster) werden [1,2], während für die Komplexe **3a–3f** strukturlose, breite Resonanzsignale auftreten.

Die stickstoffgebundenen Methylgruppen treten sowohl in **1a** und **1b** als auch in **3a–3f** als Singulett bei ca.  $2.0$  ppm in Resonanz.

Darüber hinaus ist für **1a**, **1b** und **3a–3f** das Auftreten eines Pseudotripletts für die zum Phosphorkern ortho-ständigen aromatischen Wasserstoffatome charakteristisch. Die anderen Wasserstoffatome des  $C_6H_4$ -Bausteins treten im Bereich von  $7.1–7.5$  ppm als Multipletts in Resonanz.

Durch die Ausbildung von  $[Ag(L^{\wedge}L)]^+$ -Teilstrukturen in **3a–3f** beobachtet man im  $^1H$ -NMR-Spektrum für die zweizähligen Chelatliganden  $L^{\wedge}L$  eine geringfügige, dennoch aussagekräftige Tieffeldverschiebung mit dem für diese Einheiten typischen Kopplungsmuster, wenn man von freien nach bidentat gebundenen  $L^{\wedge}L$ -Einheiten wechselt [9,10].

Ein ähnliches Verhalten wird für die Komplexe **1a**, **1b** und **3a–3f** in den  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren gefunden. Typisch für diese Komplexe ist das Auftreten von Dubletts für die Kohlenstoffkerne der  $CH_2$ -Einheiten bei ca.  $65$  ppm sowie für die aromatischen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome [phosphorständiges  $C_1$ : ca.  $131$  ppm, ortho-ständige C-Atome  $C_2$ : ca.  $142$  ppm und  $C_6$ : ca.  $132$  ppm] mit  $^3J_{PC} = 9$  Hz ( $CH_2$ -Gruppe) bzw.  $^2J_{PC} = 5–7$  Hz ( $C_6$ ) und  $15$  Hz ( $C_2$ ) sowie  $^1J_{PC} = 25$  Hz ( $C_1$ ).

Die  $L^{\wedge}L$ -Bausteine ergeben sich ebenfalls in den  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Aufnahmen der Verbindungen **3a–3f** mit Resonanzsignalen zwischen  $120–160$  ppm eindeutig zu erkennen, wobei auch hier, wie schon in der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie aufgeführt, die entsprechenden Resonanzsignale eine geringfügige Verschiebung zu tieferem Feld erkennen lassen, wenn sie an das Silberatom koordinativ gebunden sind [9,10].

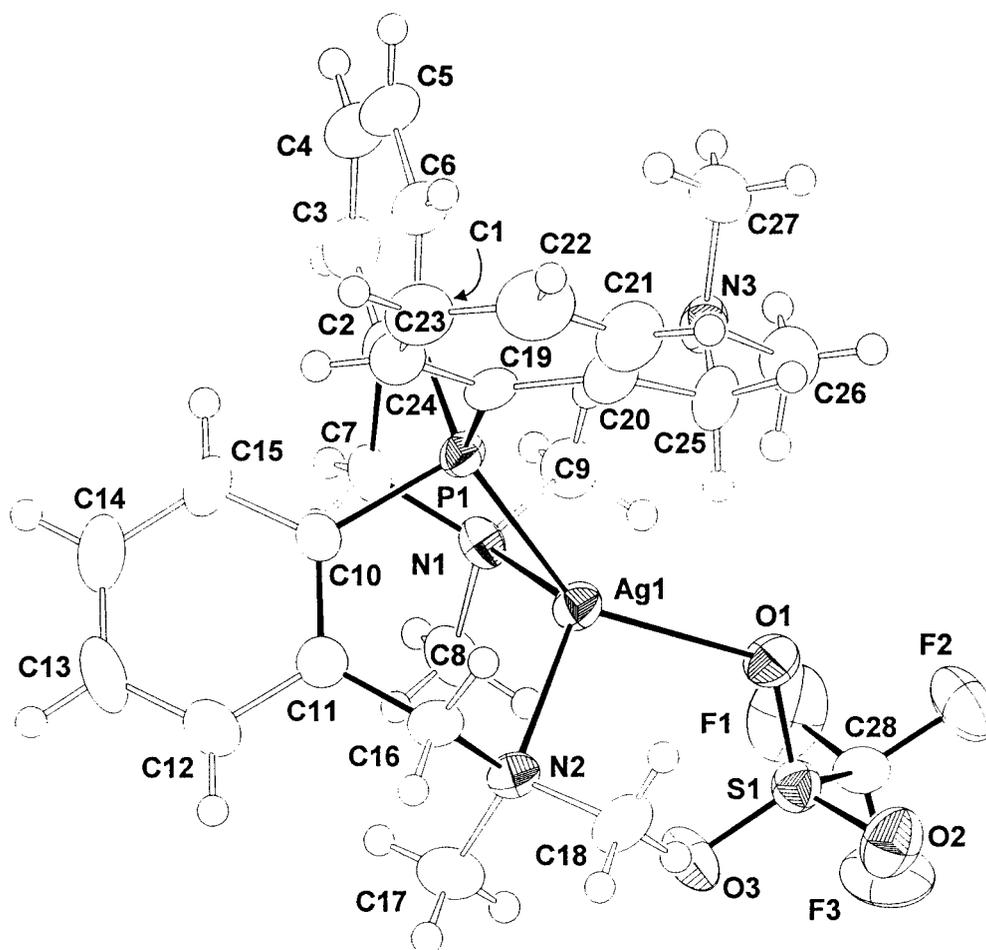
Von **1a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abbildungen 1 und 2). Versuche, von den Koordinationskomplexen **3a–3f** geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse zu erhalten, scheiterten, da diese sich in Lösung selbst bei tiefen Temperaturen stets unter Abscheidung von Silber zersetzten (vide supra). Aus solch einem Ansatz (Komplex **3e**) konnte als eines der Zersetzungsprodukte der Komplex **4** röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen werden (Abb. 3).

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung dieser Komplexe sind der Tabelle 2 zu entnehmen (Exp. Teil). Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in den Legenden zu den Abbildungen 1–3 aufgeführt.

$[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]AgOSO_2CF_3$  (**1a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , ist monomer gebaut und repräsentiert damit die einfachste mögliche Struktur eines Silber(I)-Systems. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle liegen zwei Moleküle **1a** [Molekül A (Abb. 1) und Molekül B (Abb. 2)] nebeneinander vor. Im Molekül B ist der TfO-Ligand in einem Verhältnis der Besetzungsfaktoren von  $0.4$  zu  $0.6$  fehlgeordnet (Abb. 2) entspricht aber in seiner strukturellen Bauweise demjenigen von Molekül A (Abb. 1).

Aufgrund dieser Gegebenheit wird nur Molekül A diskutiert. In **1a** (Molekül A) liegt eine 4-fach Koordination des Silberatoms  $Ag1$ , vorgegeben durch die Atome  $P1$ ,  $O1$ ,  $N1$  und  $N2$  vor, wobei eine stark verzerrt tetraedrische Anordnung ausgebildet wird. Durch die koordinative Bindung der Stickstoffatome  $N1$  und  $N2$  an  $Ag1$  werden sechsgliedrige Ringe, bestehend aus den drei Kohlenstoff-Atomen  $C1$ ,  $C2$  und  $C7$  bzw.  $C10$ ,  $C11$  und  $C16$  sowie den  $Ag1$ -,  $N1$ - bzw.  $N2$ - und  $P1$ -Atomen gebildet (Abb. 1). In diesen Bausteinen spannen  $C1$ ,  $C2$ ,  $Ag1$  und  $N1$  sowie  $C10$ ,  $C11$ ,  $Ag1$  und  $N2$  eine Ebene auf (die Abweichung von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene beträgt im Mittel  $0.026$  bzw.  $0.052$  Å). Die weiteren ringkonstituierenden Atome  $P1$  und  $C7$  liegen mit  $0.559$  bzw.  $0.675$  Å auf der gleichen Seite der planaren  $Ag1-N1-C1-C2$ -Einheit. Im Vergleich dazu liegen  $P1$  und  $C16$  im anderen sechsgliedrigen Ring mit  $0.966$  bzw.  $0.678$  Å außerhalb der  $Ag1-N2-C10-C11$ -Ebene. Durch diese Festlegung wird eine wannenförmige Konformation erhalten.

In **1a** koordinieren zwei  $Me_2NCH_2$ -Fragmente ( $C7-N1$  und  $C16-N2$ ) der  $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ -Einheit an das Zentralmetall  $Ag1$ ; der andere  $Me_2NCH_2$ -Seitenarm ( $C25-N3$ ) weist keine Koordination zu  $Ag1$  auf. Dies unterscheidet sich signifikant von der Molekülstruktur des Komplexes



**Abb. 1** Molekülstruktur von **1a** (Molekül A) im Kristall. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Bindungswinkel/°: Ag1-P1 = 2.4447(14), Ag1-O1 = 2.410(4), Ag1-N1 = 2.387(5), Ag1-N2 = 2.398(4); P1-Ag1-O1 = 145.77(11), N1-Ag1-P1 = 91.01(12), N2-Ag1-P1 = 93.78(11), N1-Ag1-N2 = 125.00(15), N1-Ag1-O1 = 98.96(16), N2-Ag1-O1 = 106.55(15).

**1a** in Lösung, in welcher die  $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ -Ligandenarme schnelle Austauschprozesse eingehen (vide supra) [1,2].

Der Silber-Phosphor-Abstand Ag1-P1 beträgt 2.447(14) Å und entspricht damit den Bindungslängen, welche für Silber-Phosphan-Komplexe typisch sind [11–14]. Ähnliches gilt für die Ag1-O1-, Ag1-N1- und Ag1-N2-Abstände, wobei eine der beiden Silber-Stickstoff-Bindungslängen etwas kürzer ist (Abb. 1) [15–20].

Der monomere Bau des Komplexes **1a** kann auf den Chelateffekt von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$  zurückgeführt werden, wobei zwei  $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ -Seitenarme an das Silberatom koordinieren.

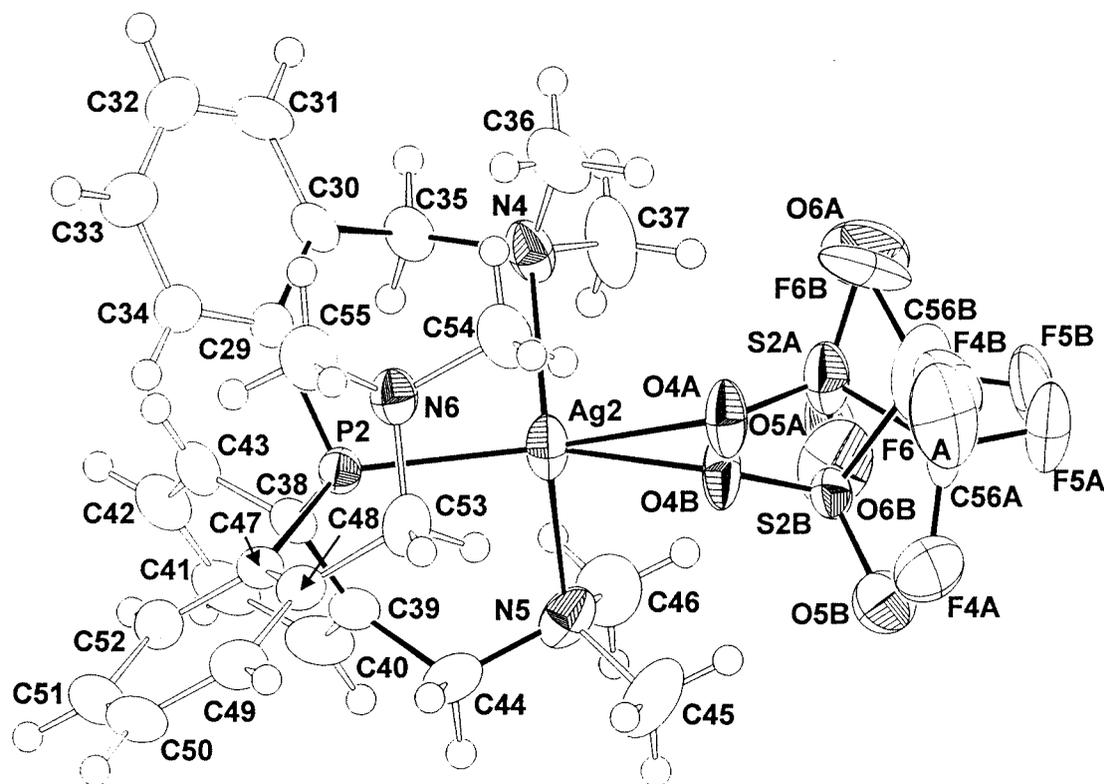
Der kationische Komplex **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c.

Komplex **4** ist, wie **1a**, monomer gebaut und weist die Koordinationszahl 4 am Silberatom auf, wobei die Koordinationssphäre durch die beiden chelatgebundenen phen-Reste aufgebaut wird. Die beiden phen-Liganden stehen dabei um ca. 40° verdreht zueinander. Die Silber-Stickstoff-Abstände Ag1-N1–Ag1-N4 mit Werten zwischen 2.313(3)–2.360(3) Å entsprechen dabei Werten, wie sie cha-

rakteristisch für derartige Komplexe sind. [21] Analoges gilt für die entsprechenden N-Ag-N-Winkel (Abb. 3) [21].

### 3 Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) ( $\text{O}_2$ -Entfernung: CuO-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen;  $\text{H}_2\text{O}$ -Entfernung: Molekularsieb 4 Å, Fa. Roth) in wasserfreien frisch destillierten Lösungsmitteln (Toluol, Tetrahydrofuran, Diethylether, Petrolether: Natrium; Methylchlorid:  $\text{CaH}_2$ ) durchgeführt. Das zur Filtration verwendete Kieselgur wurde bei 25 °C und  $10^{-2}$  mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrometer (Typ Spectrum 1000) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 250) aufgenommen:  $^1\text{H}$ -NMR (250.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  = 7.27 relativ  $\text{SiMe}_4$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  = 77.0 relativ  $\text{SiMe}_4$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz), relativ 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$   $\delta$  = 139.0, Standard extern. Die Elementaranalysen wurden an einem C,H,N-Analysator der Fa. Foss Heraeus Vario EL an der Professur Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz



**Abb. 2** Molekülstruktur von **1a** (Molekül B) im Kristall (fehlgeordnete TfO-Reste mit Besetzungsfaktoren 0.4–0.6). Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Bindungswinkel/°:

Ag2-P2 = 2.4092(15), Ag2-O4A = 2.343(18), Ag2-O4B = 2.29(4), Ag2-N4 = 2.406(5), Ag2-N5 = 2.430(6); P2-Ag2-O4A = 147.4(5), P2-Ag2-O4B = 144.4(9), N4-Ag2-P2 = 92.68(12), N5-Ag2-P2 = 93.65(13), N4-Ag2-N5 = 120.74 (18), N4-Ag2-O4A = 97.1(3), N4-Ag2-O4B = 111.1(6), N5-Ag2-O4A = 107.5(4), N5-Ag2-O4B = 96.1(8).

bestimmt. Fluorhaltige Verbindungen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Heidelberg an einem C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus vermessen. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) ermittelt. Die Komplexe **1a** und **1b** wurden nach bekannten Literaturverfahren synthetisiert. [1,2]

### 3.1 Synthese von 3

Zu  $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]AgX$  (**1a**: X = OTf, 635 mg, 0.92 mmol; **1b**: X = OClO<sub>4</sub>, 590 mg, 0.92 mmol) in Tetrahydrofuran (50 mL) gibt man unter Lichtausschluss bei 25 °C in einer Portion äquimolare Mengen an L<sup>∞</sup>L (**2a**: L<sup>∞</sup>L = 2,2'-Bipyridin 144 mg, 0.92 mmol; **2b**: L<sup>∞</sup>L = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin 170 mg, 0.92 mmol; **2c**: L<sup>∞</sup>L = 1,10-Phenanthrolin 166 mg, 0.92 mmol). Man rührt 2 h bei 25 °C und filtriert mit Tetrahydrofuran durch Kieselgur. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der resultierende Feststoff zweimal mit je 10 mL Petrolether (Siedebereich 40 – 60 °C) gewaschen. Man erhält die Komplexe **3a–3f** als beigefarbene, lichtempfindliche Feststoffe.

**3a**: Ausbeute: 740 mg (0.87 mmol, 95 % bezogen auf eingesetztes **1a**). Fp.: 168 °C (Zers.).

**Analysen**: Ber. für C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>AgF<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>PS (847.667): C, 53.90; H, 5.24; N, 8.27. Gef.: C, 54.19; H, 5.65; N, 8.11 %.

**IR** (KBr)/cm<sup>-1</sup>: ν<sub>SO</sub>(asym.) = 1221 (vs), ν<sub>SO</sub>(sym.) = 1031 (s), ν<sub>C-F</sub> = 1290 (vs). <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub> [δ]: 1.94 (s, 18 H, NMe<sub>2</sub>), 3.59 (bs, 6 H, CH<sub>2</sub>), 6.97

(pt, J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.2–7.4 (m, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.4–7.6 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und 2,2'-bipy), 8.05 (pt, J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, 2,2'-bipy), 8.36 (bs, 2 H, 2,2'-bipy), 8.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, 2,2'-bipy). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 45.7 (CH<sub>3</sub>), 63.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 122.9 (2,2'-bipy), 125.4 (2,2'-bipy), 128.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.4 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 25.1 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 139.3 (bipy), 141.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 16.4 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 149.8 (2,2'-bipy), 155.5 (2,2'-bipy); das Signal des Kohlenstoffatoms der OTf-Gruppe konnte unter den angewandten Meßbedingungen nicht beobachtet werden. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: -27.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>107</sub>Ag<sup>31</sup>P = 499 Hz, <sup>1</sup>J<sub>109</sub>Ag<sup>31</sup>P = 618 Hz).

**3b**: Ausbeute: 680 mg (0.85 mmol, 93 % bezogen auf eingesetztes **1b**). Fp.: 185 °C (Zers.).

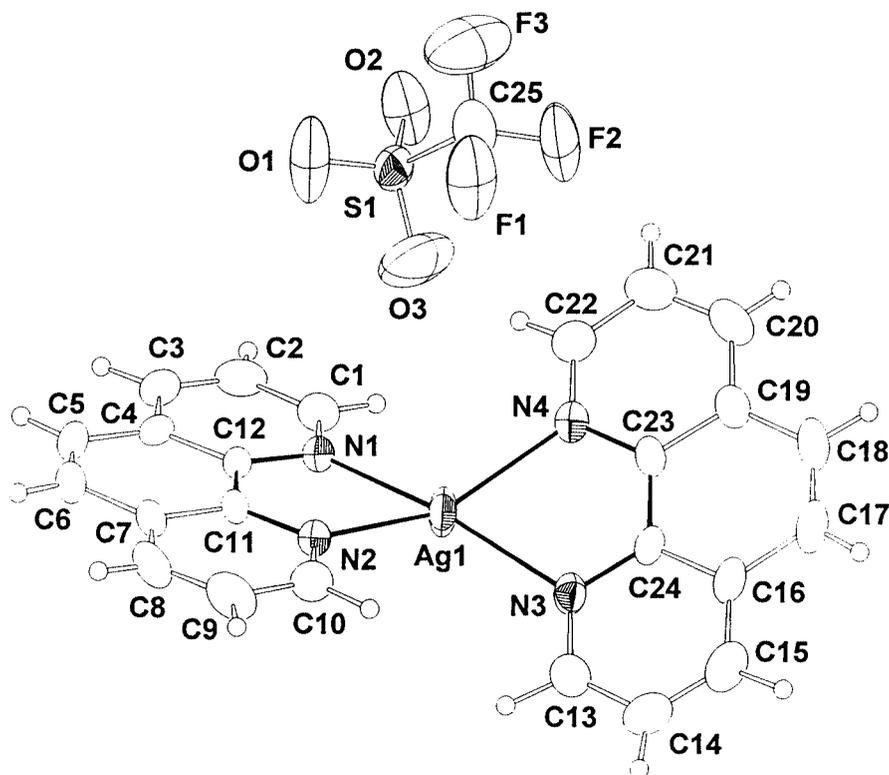
**Analysen**: Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>AgClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P (797.043): C, 55.75; H, 5.56; N, 8.97. Gef.: C, 56.06; H, 5.66; N, 8.06 %.

**IR** (KBr)/cm<sup>-1</sup>: ν<sub>Cl-O</sub> = 1092 (vs). <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 2.00 (s, 18 H, NMe<sub>2</sub>), 3.64 (bs, 6 H, CH<sub>2</sub>), 7.00 (pt, J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.2–7.4 (m, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.5–7.6 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und 2,2'-bipy), 8.10 (pt, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, 2,2'-bipy), 8.4 (bs, 2 H, 2,2'-bipy), 8.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2 H, 2,2'-bipy). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 46.3 (CH<sub>3</sub>), 66.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 122.5 (2,2'-bipy), 124.7 (2,2'-bipy), 128.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 22.6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.2 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.3 (2,2'-bipy), 142.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 151.1 (2,2'-bipy), 156.9 (2,2'-bipy). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: -27.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>107</sub>Ag<sup>31</sup>P = 455 Hz, <sup>1</sup>J<sub>109</sub>Ag<sup>31</sup>P = 666 Hz).

**3c**: Ausbeute: 760 mg (0.87 mmol, 95 % bezogen auf eingesetztes **1a**). Fp.: 190 °C (Zers.).

**Analysen**: Ber. für C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>AgF<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>PS (874.719): C, 54.92; H, 5.53; N, 8.01. Gef.: C, 54.48; H, 5.23; N, 8.02 %.

**IR** (KBr)/cm<sup>-1</sup>: ν<sub>SO</sub>(asym.) = 1221 (vs), ν<sub>SO</sub>(sym.) = 1031 (s), ν<sub>C-F</sub> = 1290 (vs). <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 1.90 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>/NMe<sub>2</sub>), 2.60 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>/



**Abb. 3** Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Bindungswinkel/°:

Ag1-N1 = 2.313(3), Ag1-N2 = 2.360(3), Ag1-N3 = 2.325(3), Ag1-N4 = 2.342(3), N4-C23 = 1.364(5), N3-C24 = 1.362(5), N1-C12 = 1.361(5), N2-C11 = 1.354(5), C11-C12 = 1.446(6), C23-C24 = 1.429(6); N1-Ag1-N2 = 72.23(12), N4-Ag1-N3 = 72.11(12), N1-Ag1-N3 = 166.91(13), N1-Ag1-N4 = 109.98(12), N3-Ag1-N2 = 113.09(12), N4-Ag1-N2 = 148.77(13).

bipy'), 3.40 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 6.80 (pt,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.1–7.3 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.4–7.6 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und bipy'), 8.20 (bs, 2 H, bipy'), 8.35 (s, 2 H, bipy'). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 22.8 (CH<sub>3</sub>/bipy'), 46.1 (CH<sub>3</sub>/NMe<sub>2</sub>), 64.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz, CH<sub>2</sub>), 123.9 (bipy'), 126.3 (bipy'), 128.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 25.9$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 141.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.9$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 150.0 (bipy'), 151.9 (bipy'), 152.4 (bipy'); das Signal des Kohlenstoffatoms der OTf-Gruppe konnte unter den angewandten Meßbedingungen nicht beobachtet werden. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: -26.0 (d,  $^1J_{107\text{Ag}^{31}\text{P}} = 504$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}^{31}\text{P}} = 669$  Hz).

**3d: Ausbeute:** 710 mg (0.86 mmol, 94 % bezogen auf eingesetztes **1b**). **Fp.:** 198 °C (Zers.).

**Analysen:** Ber. für C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>AgClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P (825.095): C, 56.77; H, 5.86; N, 8.49. Gef.: C, 56.38; H, 5.62; N, 8.13 %.

**IR** (KBr)/cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{Cl-O}} = 1092$  (vs). <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 1.80 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>/NMe<sub>2</sub>), 2.50 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>/bipy'), 3.60 (bs, 6 H, CH<sub>2</sub>), 6.90 (pt,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.2–7.3 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.4–7.5 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und bipy'), 8.12 (bs, 2 H, bipy'), 8.23 (s, 2 H, bipy'). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 21.8 (CH<sub>3</sub>/bipy'), 45.9 (CH<sub>3</sub>/NMe<sub>2</sub>), 63.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz, CH<sub>2</sub>), 124.4 (bipy'), 126.9 (bipy'), 128.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 27.9$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 142.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.6$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 150.0 (bipy'), 151.9 (bipy'), 152.3 (bipy'). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: -25.3 (d,  $^1J_{107\text{Ag}^{31}\text{P}} = 527$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}^{31}\text{P}} = 675$  Hz).

**3e: Ausbeute:** 725 mg (0.83 mmol, 91 % bezogen auf eingesetztes **1a**). **Fp.:** 226 °C (Zers.).

**Analysen:** Ber. für C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>AgF<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>PS (870.684): C, 55.18; H, 5.10; N, 8.04. Gef.: C, 55.70; H, 5.38; N, 8.20 %.

**IR** (KBr)/cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{SO}}(\text{asym.}) = 1222$  (vs),  $\nu_{\text{SO}}(\text{sym.}) = 1029$  (s),  $\nu_{\text{C-F}} = 1262$  (vs). <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 1.81 (s, 18 H, NMe<sub>2</sub>), 3.72 (bs, 6 H, CH<sub>2</sub>), 7.04 (pt,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.2–7.5 (m, 9 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.0 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz, 2 H, phen), 8.1 (s, 2 H, phen), 8.63 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2 H, phen), 8.68 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz, 2 H, phen). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 45.5 (CH<sub>3</sub>), 63.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz, CH<sub>2</sub>), 125.2 (phen), 127.7

(phen), 128.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.4$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.8 (phen), 130.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 15.5$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 139.1 (phen), 141.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12.5$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 145.7 (phen), 150.5 (phen); das Signal des Kohlenstoffatoms der OTf-Gruppe konnte unter den angewandten Meßbedingungen nicht beobachtet werden. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: -24.9 (d,  $^1J_{107\text{Ag}^{31}\text{P}} = 603$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}^{31}\text{P}} = 686$  Hz).

**3f: Ausbeute:** 695 mg (0.85 mmol, 92 % bezogen auf eingesetztes **1b**). **Fp.:** 198 °C (Zers.).

**Analysen:** Ber. für C<sub>39</sub>H<sub>44</sub>AgClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P (821.06): C, 57.05; H, 5.40; N, 8.53. Gef.: C, 56.61; H, 5.28; N, 8.17 %.

**IR** (KBr)/cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{Cl-O}} = 1093$  (vs). <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 1.84 (s, 18 H, NMe<sub>2</sub>), 3.76 (bs, 6 H, CH<sub>2</sub>), 7.11 (pt,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.3–7.5 (m, 9 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.0 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 4.6$  Hz, 2 H, phen), 8.1 (s, 2 H, phen), 8.6 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2 H, phen), 8.7 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz, 2 H, phen). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: 45.6 (CH<sub>3</sub>), 63.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7.5$  Hz, CH<sub>2</sub>), 125.2 (phen), 127.7 (phen), 128.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.7 (phen), 130.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 14.8$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 139.1 (phen), 141.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 16.8$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 146.8 (phen), 150.6 (phen). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR in CDCl<sub>3</sub>/δ: -27.0 (d,  $^1J_{107\text{Ag}^{31}\text{P}} = 602$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}^{31}\text{P}} = 686$  Hz).

### 3.2 Kristallstrukturanalyse von **1a** und **4**

Einkristalle von **1a** wurden aus einer Methylenchlorid/Petrolether-Mischung im Verhältnis von 1:1 bei -30 °C erhalten; **4** kristallisiert aus einer gesättigten Tetrahydrofuran/ n-Pentan-Lösung von **3e** bei -30 °C. Zur Datensammlung kam ein CCD-Flächendetektor des Typs SMART 1K der Firma Bruker axs GmbH mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) zum Einsatz, wobei die Datensammlung bei einer Temperatur von 173 K erfolgte. Die Präparation der Einkristalle erfolgte zum Schutz ge-

**Tabelle 2** Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von **1a** und **4**.

	<b>1a</b>	<b>4</b>
Chemische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> AgF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> AgN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
Empirische Formel	C <sub>50</sub> H <sub>72</sub> Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>32</sub> Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse/g·mol <sup>-1</sup>	1381.00	1234.70
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
a/Å	16.7763(2)	26.749(3)
b/Å	14.7892(2)	7.1550(10)
c/Å	25.44130(10)	26.077(3)
β/°	106.1260(10)	113.503(2)
Zellvolumen V/Å <sup>3</sup>	6063.83(11)	4576.8(10)
Formeleinheiten Z	4	4
Kristalldimens./mm	0.4 x 0.2 x 0.2	0.3 x 0.25 x 0.05
Dichte (ber.)/g·cm <sup>-3</sup>	1.513	1.792
Diffraktometer	Siemens SMART CCD	Siemens SMART CCD
Strahlung/Å	Mo-Kα, λ = 0.71073	Mo-Kα, λ = 0.71073
Scan-Modus	ω-scan	ω-scan
Messbereich Θ/°	1.26 – 27.89	1.66 – 31.00
Indexbereich	–20 ≤ h ≤ 21 –12 ≤ k ≤ 18 –32 ≤ l ≤ 33	–27 ≤ h ≤ 37 –6 ≤ k ≤ 10 –32 ≤ l ≤ 37
Vollständigkeit/%	bis Θ = 27.89° 85.9	bis Θ = 31.00° 85.1
R(int)	0.0959	0.0504
F(000)	28323	2464
Temperatur/K	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	46068	11070
Zahl der unabh. Reflexe	12455	6209
Reflexe mit I > 2σ(I)	8132	3082
Verfeinerte Parameter	794	398
Goof (S) bas. auf F <sup>2 c)</sup>	1.128	0.929
Min/Max Restelektronendichte/eÅ <sup>-3</sup>	–0.922 / 0.541	–0.657 / 0.584
Linearer Absorptionskoeffizient/mm <sup>-1</sup>	0.839	1.035
R <sub>1</sub> : I ≥ 2σ(I)/all <sup>a)</sup>	0.0712 / 0.1307	0.0481 / 0.1298
R <sub>w</sub> : I ≥ 2σ(I)/all <sup>b)</sup>	0.1045 / 0.1195	0.1006 / 0.1276

$$^a) R_1 = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}|}{\sum F_{\text{calc}}}$$

$$^b) R_w = \frac{[\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)]^2}{[\sum w(F_{\text{obs}}^2)]^2}$$

$$^c) S = \frac{[\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)]}{(n-p)^{1/2}}, n = \text{Anzahl der Reflexe}, p = \text{verwendete Parameter.}$$

gen Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einem Perfluoropolyalkylether der Firma ABCR GmbH Co KG (Viskosität 1600 cSt.). Die Elementarzelle wurde mit dem Programm SMART [22] bestimmt. Zur Datenintegration und Verfeinerung der Elementarzelle wurde das Programm SAINT [22] verwendet. Die Raumgruppen wurden mit Hilfe der Programme XPREP [22] oder ABSEN [23] ermittelt. Die empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe des Programmes SADABS [24]. Zur Strukturlösung mittels direkter Methoden kam das Programm SHELX97 [25] zum Einsatz; die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F<sup>2</sup> mit SHELX97. Die Molekülbilder wurden mit Hilfe des Programmes ZORTEP [26] erstellt.

Die Lage fehlgeordneter und nicht verfeinerbarer Lösungsmittelmoleküle wurde mit Hilfe der in PLATON [27] integrierten SQUEEZE-Routine [28] bestimmt und die dazugehörige Elektronendichte vor der entgültigen Verfeinerung der Struktur herausgerechnet.

Alle Nichtwasserstoffatome wurden in ihren gefundenen Positionen verfeinert, die Wasserstoffatome wurden, soweit möglich, der Elektronendichtedifferenzkarte entnommen und in ihrer Position sowie den thermischen Parametern frei verfeinert. Konnten die Wasserstoffatome in der Elektronendichtedifferenzkarte nicht lokalisiert werden, wurden sie in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Position und thermischen Parametern als sogenanntes "riding model" verfeinert.

Die Zahl in Klammern hinter jedem errechneten Wert repräsentiert die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Freistaat Sachsen sind wir für ein Landesstipendium im Rahmen eines Graduiertenstudiums (M.L.) dankbar.

## Literatur

- [1] H. Lang, M. Leschke, H. A. Mayer, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, O. Walter, G. Huttner, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324/1-2, 266.
- [2] M. Leschke, H. Lang, M. Melter, G. Rheinwald, C. Weber, H. A. Mayer, H. Pritzkow, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 349.
- [3] H. Lang, M. Leschke, G. Rheinwald, M. Melter, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 254.
- [4] M. Leschke, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1199.
- [5] a) M. Leschke, M. Melter, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* (2002) im Druck. b) M. Leschke, Doktorarbeit, TU Chemnitz (2002).
- [6] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I-Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1981**.
- [7] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1989**, 86, 17.

- [8] C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Montforte, C. Rey , J.-P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1430.
- [9] C. Santini, C. Pettinari, G. G. Lobbia, D. Leonesi, G. Valle, S. Calogero, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3201.
- [10] J. M. Miller, K. Balasanmugam, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1496.
- [11] M. R. Churchill, J. Donahue, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2752.
- [12] B.-K. Teo, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 185.
- [13] B.-K. Teo, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2467.
- [14] M. R. Churchill, B. C. DeBoer, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2502.
- [15] A. E. Blakeslee, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *78*, 3029.
- [16] R. G. Griffin, J. D. Ellet Jr., M. Mehring, J. G. Bullitt, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2147.
- [17] P. Goggan, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 91.
- [18] H. Adams, N. A. Bailey, W. D. Carlisle, D. E. Fenton, G. Rossi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1271.
- [19] H. Plenio, R. Diodone, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1211.
- [20] H. Adams, N. A. Bailey, M. J. S. Dwyer, D. E. Fenton, P. C. Hellier, P. D. Jempstead, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1207.
- [21] Die Strukturdaten (ohne Strukturfaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 185492 (**1a**) und CCDC 185493 (**4**) unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, (UK); Fax: int. Code +(1223)336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.
- [22] Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **1998**.
- [23] McArdle, P., *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 306.
- [24] G. M. Sheldrick, Sadabs V2.01, *Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*. University of Göttingen, Germany, **2000**.
- [25] G. M. Sheldrick, Shelx97. *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [26] L. Zsolnai, G. Huttner, University of Heidelberg, Germany, **1994**.
- [27] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands **1999**.
- [28] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.