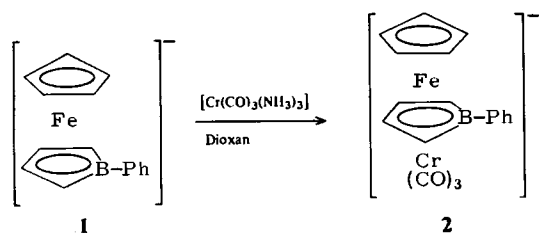


2^[6]; die Phenyl-Gruppe wird dabei nicht angegriffen. 2 ist im Gegensatz zu 1 in wässriger Lösung existenzfähig und wurde als purpurrotes, luftempfindliches [NMe₃Ph]⁺-Salz isoliert^[6].



Das Anion 2 hat eine typische Tripeldecker-Struktur (Abb. 1)^[7]. Die Ringliganden sind fast eben (Abweichungen <0.5 pm) und coplanar (Abweichung 1.9°)^[7]. Eine CO-Gruppe steht nahezu auf Deckung mit dem B-Atom (Abweichung 11.1°); die gleiche Konformation ist auch in [(μ-2-EtC₄H₃BPh){Mn(CO)₃}]₂ gefunden worden^[11].

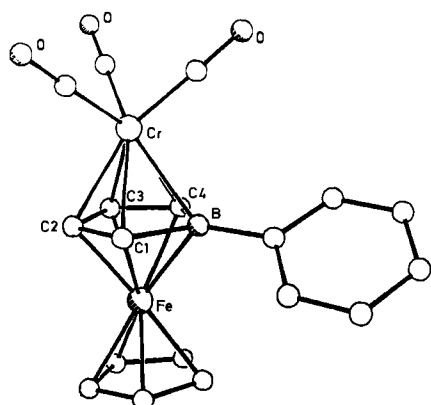


Abb. 1. Struktur des Anions 2 im Kristall seines [NMe₃Ph]⁺-Salzes. Ausgewählte Abstände [pm]: Cp-Fe 165.4, C₄B-Fe 163.9, C₄B-Cr 186.5; Fe-B 215.3(3), Fe-C(C₄B) 205.6 (Mittelwert), Cr-B 232.0(3), Cr-C(C₄B) 224.3 (Mittelwert), B-C1 156.5(4), B-C4 156.5(4), C1-C2 144.7(4), C3-C4 144.3(4), C2-C3 146.2.

Die Abstände Cr-CO (Mittel 180.8 pm) sind nicht signifikant länger als in [NMe₄][CpCr(CO)₃] (Mittel 180 pm^[8]); die Ladungsverteilungen in der Cr(CO)₃-Gruppe von 2 und von [CpCr(CO)₃]⁻ sind demnach sehr ähnlich. In Übereinstimmung damit zeigen die ν(CO)-Daten des [NMe₃Ph]⁺-Salzes von 2 [(CH₂Cl)₂]: 1895 (s), 1779 (s), 1764 (s) cm⁻¹ und von [NMe₃Ph][CpCr(CO)₃] [(CH₂Cl)₂]: 1888 (s), 1773 (s), 1756 (s, sh) cm⁻¹, daß das Donorvermögen von 1 nur wenig schwächer als das von Cp⁻ ist.

Andere 18e-Anionen mit Borol-Liganden, z. B. [CoL₂]⁻, [RhL₂]⁻ und [LMn(CO)₃]⁻ (L=C₄H₄BMe und C₄H₄BPh), liefern mit [Cr(CO)₃(NH₃)₃] ebenfalls die entsprechenden anionischen 30e-Tripeldecker-Komplexe^[9].

Eingegangen am 4. Oktober 1985 [Z 1483]

- [1] G. E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 141.
[2] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
[3] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582; G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 381; W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301.

- [4] a) G. E. Herberich, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 143; b) M. F. Hawthorne, H. W. Ruhle, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 176.
[5] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; vgl. G. E. Herberich, B. Heßner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive, L. Zelenka, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 996; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1503.
[6] *Arbeitsvorschrift*: 230 mg (0.88 mmol) [CpFeH(C₄H₄BPh)], photochemisch aus [Fe(CO)₅(C₄H₄BPh)] [5] und C₆H₆ hergestellt, werden in 20 mL Dioxan mit NaH umgesetzt. Nach Ende der Gasentwicklung dekantiert man, versetzt die orangefarbene Lösung mit 165 mg (0.88 mmol) [Cr(CO)₃(NH₃)₃] und erhitzt 4 h auf 100°C. Abziehen des Solvens, Fällung aus 20 mL H₂O mit 232 mg (0.88 mmol) [NMe₃Ph]⁺ in 10 mL H₂O und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O ergeben 220 mg (0.41 mmol, 47%) tiefrote, luftempfindliche Nadeln des [NMe₃Ph]⁺-Salzes von 2, analysenrein, Fp = 138°C (Zers.). - ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): δ = 8.04, 7.70, 7.19, 7.04 (4 m, 2 H, 5 H, 2 H, 1 H; 2 Ph), 4.11 (m, 3-/4-H), 3.86 (s, Cp), 3.85 (s, 3 Me), 2.53 (m, 2-/5-H). - ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton, BF₃·OEt₂ ext.): δ = 9.4.
[7] Nicolet P3m, MoKα-Strahlung, 220 K. [NMe₃Ph]⁺-Salz von 2: P₂/c, a = 1334.6(10), b = 635.1(2), c = 2940(2) pm; β = 97.05(6)°; V = 2.473(3) nm³; Z = 4; ρ_{ber.} = 1.432 g cm⁻³; 3727 unabhängige Reflexe mit I > 3.5 σ(I), R = 0.0340, R_w = 0.0355, w⁻¹ = σ²(F_o) + 0.00035|F_o|². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51654, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[8] R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 442 (1978) 173.
[9] G. E. Herberich, B. Heßner, D. P. J. Köffer, R. Saive, unveröffentlicht.

Die dreidimensionale, nichtmolekulare, polyadamantanartige Struktur von Cd(SPh)₂**

Von Don Craig, Ian G. Dance* und Robert Garbutt

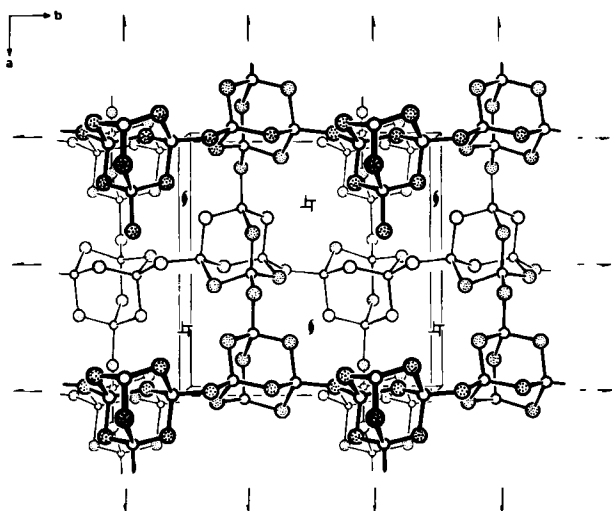
Eine charakteristische Eigenschaft der lange bekannten Verbindungen M(SPh)₂ ist ihre schlechte Löslichkeit in inerten Solventien, die der nichtmolekularen Kristallstruktur zugeschrieben wurde. Wenn M tetraedrisch koordiniert ist, sind bei den möglichen nichtmolekularen Strukturen auch eindimensional kantenverknüpfte Tetraeder ∞^1 [M(μ-SPh)_{4/2}] sowie zweidimensional eckenverknüpfte Tetraeder ∞^2 [M(μ-SPh)_{4/2}] zu berücksichtigen. Die gesicherte Struktur von [Zn₄(SPh)₈(MeOH)]^[1] legte für M(SPh)₂ eine nichtmolekulare Struktur aus zweidimensional verknüpften adamantanartigen Käfigen ∞^2 [(μ-SPh)₆M₄(μ-SPh)_{4/2}] nahe^[2]. Nichtmolekulare Strukturen mit dreidimensionaler Verknüpfung sind für homoeptische Metallthiolate bis jetzt weder nachgewiesen noch vorgeschlagen worden.

Bis(benzolthiolato)cadmium(II) 1, das nach Standardmethoden aus Benzolthiol, Triethylamin und Cadmiumnitrat in Ethanol hergestellt und aus Dimethylformamid (DMF) durch Zugabe von Alkoholen, Aceton oder Acetonitril kristallin erhalten wurde, hat eine dreidimensionale, polyadamantanartige Struktur ∞^3 [(μ-SPh)₆Cd₄(SPh)_{4/2}] (Abb. 1)^[3]. Jeder Käfig ist durch seine vier terminalen PhS⁻-Liganden mit vier umgebenden Käfigen verknüpft. Die Käfige bilden Zickzackketten (entlang 2₁-Achsen) parallel a und b; in der dritten, orthogonalen Richtung sind die Käfige jedoch um Pseudo-4₁- (genau 2₁-)Schraubenachsen angeordnet (in Abb. 1 markiert)^[4].

Bei einer anderen Beschreibung der Struktur von 1 wird der Cd₄S₁₀-Adamantanoid-Käfig als großes, kantenverknüpftes Tetraeder aus vier eckenverknüpften CdS₄-Koordinations-tetraedern angesehen. Ähnliche Eckenverknüpfungsmuster findet man in α-Cristobalit und vielen ver-

[*] Prof. Dr. I. G. Dance, D. Craig, R. Garbutt
School of Chemistry, University of New South Wales
PO Box 1, Kensington, NSW 2033 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Grants Scheme gefördert.

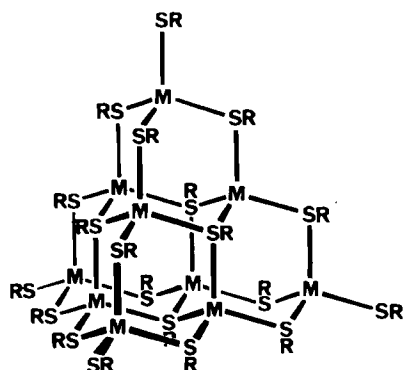


$3[(\mu\text{-SPh})_6\text{Cd}_4(\mu\text{-SPh})_{4/2}] \cdot 1$

Abb. 1. Polyadamantanartiges Gerüst von kristallinem $\text{Cd}(\text{SPh})_2$ **1** (ohne Phenylgruppen). Graue Kreise: S, weiße Kreise: Cd. Die Blickrichtung weicht um 3° von der Richtung der c-Achse ab. Mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (S-Brücken in den Käfigen: S^b , zwischen den Käfigen: S^a): Cd-S^b 2.543, Cd-S^a 2.530; S^b-Cd-S^b 109.2, S^b-Cd-S^a 109.6, Cd-S^b-Cd 108.8, Cd-S^a-Cd 136.0.

wandten Verbindungen^[5]. Die Struktur von **1** ist jedoch bei Komplexen mit organischen Liganden ohne Beispiel; die Phenylgruppen zwischen den Käfigen bewirken die „Offenheit“ der Struktur und die Größe der Translation entlang der c-Achse (fast 21 Å). Zweidimensionale, nicht-molekulare, polyadamantanartige Strukturen kommen auch in den Metallchalkogeniden KInSe_2 , TiGaSe_2 und $\text{Ag}_3\text{B}_5\text{S}_9$ vor^[6].

Obwohl **1** erst bei 340°C schmilzt, löst es sich sehr gut in DMF (etwa 1.3 g/mL bei Raumtemperatur). Das ^{113}Cd -NMR-Spektrum (66.6 MHz, natürliche Isotopenhäufigkeit, Standard 0.1 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) von **1** in DMF zeigt ein temperaturabhängiges Signal; bei $T = 220, 240, 260\text{ K}$ wurden $\delta(^{113}\text{Cd}) = 593, 588, 578$ und $\nu_{1/2} = 150, 275, 1350\text{ Hz}$ gemessen. Das Signal verbreitert sich mit steigender Temperatur und ist oberhalb 300 K nicht mehr erkennbar. Die chemische Verschiebung der Spezies, die bei diesen tiefen Temperaturen in einem sich langsam einstellenden Gleichgewicht überwiegt, ähnelt der des adamantanartigen Käfigs $[\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ ($\delta = 586$ bei 260 K)^[7,8] und ist damit konsistent, daß Cd^{2+} in **1** nur von PhS^- koordiniert ist^[9].



tetrahedro-($\mu_3\text{-SPh}$)₄-octahedro- Cd_6 -pseudo-icosahedro-($\mu\text{-SPh}$)₁₂-tetrahedro-(CdSPh)₄ **2**

Abb. 2. Strukturvorschlag für $\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{20}$ **2**, das beim Lösen von **1** in DMF entsteht.

Wir nehmen an, daß beim Auflösen von **1** in DMF die molekulare Spezies $\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{20}$ **2** mit tetraadamantanoider Struktur entsteht (Abb. 2).

Die Struktur von **2** ist bereits anhand der Struktur von $[\text{S}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{10}]^{4-}$ ^[10] postuliert worden; Störungen durch die großen Phenylgruppen sind nicht zu befürchten. Die Linienbreite im ^{113}Cd -NMR-Spektrum von **2** bei 220 K ist zu groß, um die unterschiedlich koordinierten Cd-Atome $[(\mu_3\text{-SPh})_2(\mu\text{-SPh})_2\text{Cd}]$ und $(\mu\text{-SPh})_3\text{CdSPh}$ unterscheiden zu können oder eine skalare Cd-Cd-Kopplung zu erkennen^[7,8]. Die einfache Aggregation der Käfige in **1** unter Bildung von 2-Molekülen kann jedoch nicht ausreichen, um die Löslichkeit von **1** in inerten Solventien zu erklären; andere Spezies im Gleichgewicht enthalten vermutlich koordiniertes DMF und ergeben ^{113}Cd -NMR-Signale bei viel höherem Feld.

Eingegangen am 9. Oktober,
veränderte Fassung am 22. November 1985 [Z 1490]

- [1] I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3445.
- [2] I. G. Dance, *Polyhedron*, im Druck.
- [3] Farblose Kristalle, $\text{P}2_12_1$, $a = 15.490(2)$, $b = 15.626(2)$, $c = 20.803(3)\text{ Å}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 20.13\text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{gef.}} = 1.77$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.74\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, 3475 Reflexe von 4884 gemessenen beobachtet, $R = 0.03$, $R_w = 0.035$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [4] Ohne Berücksichtigung der Phenylsubstituenten ist die Kristallstruktur pseudo-tetragonal ($\text{P}4_22_2$).
- [5] M. O'Keefe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr. B* **32** (1976) 2923.
- [6] B. Krebs, *Angew. Chem.* **95** (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 113.
- [7] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6436.
- [8] I. G. Dance, J. K. Saunders, *Inorg. Chim. Acta* **96** (1985) L71.
- [9] Die bisher einzigen Liganden, bei denen $\delta(^{113}\text{Cd}) > 580$ ist, sind S^{2-} [8] und Alkanthiolat: G. K. Carson, P. A. W. Dean, M. J. Stillman, *Inorg. Chim. Acta* **56** (1981) 59. Zusatz kleiner Anteile Cl^- zu **1** gibt Spezies mit $(\mu\text{-SPh})_3\text{CdCl}$ -Koordination und Signalen bei $\delta = 563$ (260 K).
- [10] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6285.

Ferrocen-modifizierte Polypyrrolfilme durch elektrochemische Copolymerisation**

Von Alfred Haimerl und Andreas Merz*

Polypyrrol läßt sich leicht durch anodische Oxidation von Pyrrol als Film auf geeigneten Elektroden darstellen^[1]. Seine Eigenschaften – es läßt sich reversibel mit ca. einer Elementarladung pro 3–4 Monomereinheiten oxidativ aufladen und ist im Potentialbereich von ca. -0.2 bis $+1.0\text{ V}$ ^[2] elektrisch leitfähig – machen es wie Polyacetylen zu einem technologisch interessanten Material^[3]. Wir beschäftigen uns mit seinem Einsatz zur Modifizierung von Elektroden für die organische Elektrochemie.

Die Struktur des Polymers ist noch nicht befriedigend geklärt. Da sich aber auch am N-Atom^[4] und in 3,4-Stellung^[5] substituierte Pyrrole polymerisieren lassen, muß man annehmen, daß die Pyrroleinheiten über die 2,2'-Positionen verknüpft werden und daß dem Polymer somit zumindest Teilstrukturen der Formel **1a** zukommen müssen^[6].

Die Struktur **1a** legt nahe, die Eigenschaften des Polypyrrolfilms durch Substitution am N-Atom zu beeinflus-

[*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. A. Haimerl
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.