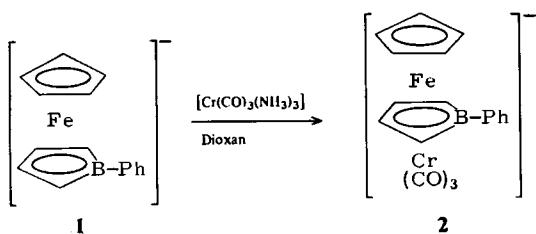


2^[6]; die Phenyl-Gruppe wird dabei nicht angegriffen. **2** ist im Gegensatz zu **1** in wäßriger Lösung existenzfähig und wurde als purpurrotes, luftempfindliches $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salz isoliert^[6].



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 $[(\mu\text{-2-EtC}_4\text{H}_3\text{BPh})\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]$ gefunden worden^[1].

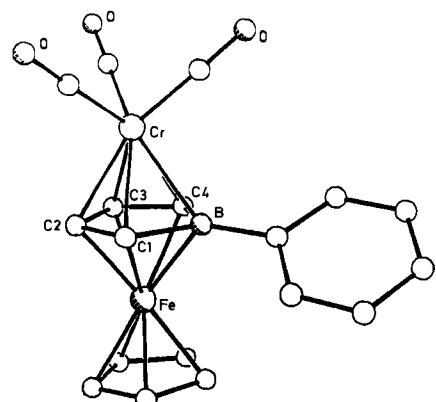


Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall seines $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salzes. Ausgewählte Abstände [pm]: Cp-Fe 165.4, C₄B-Fe 163.9, C₄B-Cr 186.5; Fe-B 215.3(3), Fe-C(C₄B) 205.6 (Mittelwert), Cr-B 232.0(3), Cr-C(C₄B) 224.3 (Mittelwert), B-C1 156.5(4), B-C4 156.5(4), C1-C2 144.7(4), C3-C4 144.3(4), C2-C3 146.2.

Die Abstände Cr-CO (Mittel 180.8 pm) sind nicht signifikant länger als in $[\text{NMe}_4][\text{CpCr}(\text{CO})_3]$ (Mittel 180 pm^[18]); die Ladungsverteilungen in der $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Gruppe von **2** und von $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]^-$ sind demnach sehr ähnlich. In Übereinstimmung damit zeigen die $\nu(\text{CO})$ -Daten des $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salzes von **2** $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$: 1895 (s), 1779 (s), 1764 (s) cm^{-1} und von $[\text{NMe}_3\text{Ph}][\text{CpCr}(\text{CO})_3]^-$ $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$: 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. $[\text{CoL}_2]^-$, $[\text{RhL}_2]^-$ und $[\text{LMn}(\text{CO})_3]^-$ (L = C₄H₄BMe und C₄H₄BPh), liefern mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$ ebenfalls die entsprechenden anionischen 30e-Tripeldecker-Komplexe^[9].

Ein 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. Wadebold, 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. Lüthe, 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) $[\text{CpFeH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]$, photochemisch aus $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]$ [5] und C₄H₄, 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) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$ und erhitzt 4 h auf 100°C. Abziehen des Solvens, Fällung aus 20 mL H₂O mit 232 mg (0.88 mmol) $[\text{NMe}_3\text{Ph}]$ in 10 mL H₂O und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O ergeben 220 mg (0.41 mmol, 47%) tiefrote, luftempfindliche Nadeln des $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salzes von **2**, analysenrein, $\text{Fp} = 138^\circ\text{C}$ (Zers.). – ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 8.04$, 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.): $\delta = 9.4$.

- [7] Nicolet P3m, Mo_{Kα}-Strahlung, 220 K. $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salz von **2**: P2₁/c, $a = 1334.6(10)$, $b = 635.1(2)$, $c = 2940(2)$ pm; $\beta = 97.05(6)^\circ$; $V = 2.473(3)$ nm³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.432$ g cm⁻³; 3727 unabhängige Reflexe mit $I > 3.5\sigma(I)$, $R = 0.0340$, $R_{\text{w}} = 0.0355$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00035|F_0|^2$. 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 $\text{Cd}(\text{SPh})_2^{**}$

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

Eine charakteristische Eigenschaft der lange bekannten Verbindungen $\text{M}(\text{SPh})_2$ 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 $\text{M}(\mu\text{-SPh})_{4/2}$ sowie zweidimensional eckenverknüpfte Tetraeder $\text{M}(\mu\text{-SPh})_{4/2}$ zu berücksichtigen. Die gesicherte Struktur von $[\text{Zn}_4(\text{SPh})_8(\text{MeOH})]^{11}$ legte für $\text{M}(\text{SPh})_2$ eine nichtmolekulare Struktur aus zweidimensional verknüpften adamantanartigen Käfigen $\text{M}(\mu\text{-SPh})_6\text{M}_4(\mu\text{-SPh})_{4/2}$ nahe^[2]. Nichtmolekulare Strukturen mit dreidimensionaler Verknüpfung sind für homoleptische 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 $\text{M}(\mu\text{-SPh})_6\text{Cd}_4(\text{SPh})_{4/2}$ (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, kantenzentriertes Tetraeder aus vier eckenverknüpften CdS₄-Koordinationstetraedern 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.

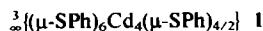
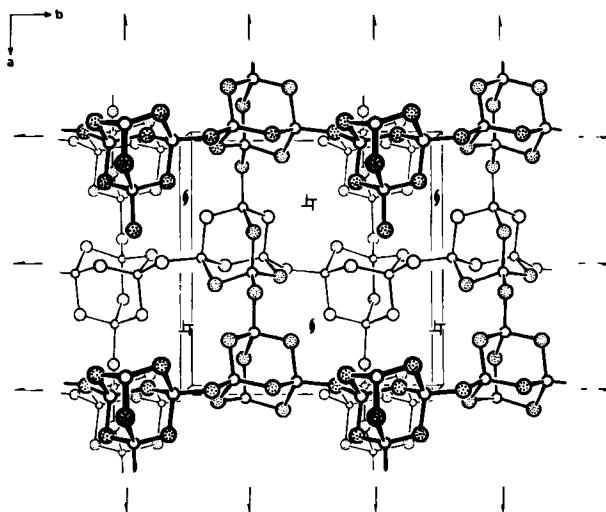
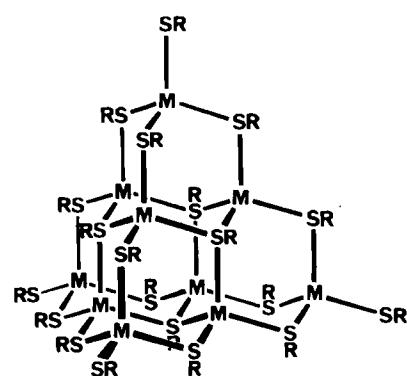


Abb. 1. Polyadamantanartiges Gerüst von kristallinem $\text{Cd}(\text{SPh})_2$ (ohne Phenylgruppen). Graue Kreise: S, weiße Kreise: Cd. Die Blickrichtung weicht um 3° von der Richtung der c -Achse ab. Mittlere Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (S-Brücken in den Käfigen: S^b ; zwischen den Käfigen: S^a): Cd-S^a 2.543, Cd-S^b 2.530; $S^b\text{-Cd-S}^b$ 109.2, $S^b\text{-Cd-S}^a$ 109.6, $\text{Cd-S}^b\text{-Cd-S}^a$ 108.8, $\text{Cd-S}^a\text{-Cd}$ 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 \AA). Zweidimensionale, nichtmolekulare, 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- $(\mu\text{-SPh})_{12}$ -tridimensional- $(\text{CdSPh})_4$ **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 tetraadamantoider 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, $P2_12_12_1$, $a = 15.490(2)$, $b = 15.626(2)$, $c = 20.803(3)$ \AA , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 20.13\text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ref.}} = 1.77$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.74\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, 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 ($P4_22_2$).
- [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 einzige 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^[11]. 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 $+1.0\text{ V}^{[12]}$ elektrisch leitfähig – machen es wie Polyacetylen zu einem technologisch interessanten Material^[13]. 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^[14] und in 3,4-Stellung^[15] 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.