

längerung der In-Te-Bindungen mit zunehmender Koordinationszahl des Te-Atoms findet man auch bei verwandten Verbindungen. Der „InTe₄“-Tetraeder ist zum Beispiel in Na₅InTe₄^[25] enthalten; die InTe_{term}-Abstände liegen dort in einem Bereich von 2.758(2) bis 2.811(2) Å, und die Te-In-Te-Winkel entsprechen alle fast dem Tetraederwinkel. Die In-(μ₂-Te)-Bindungslängen in [NBu₄]₂[In₂Te₄]^[26] und in Na₅In₂Te₆^[25] liegen zwischen 2.786(2) und 2.814(2) Å bzw. zwischen 2.818(5) und 2.836(5) Å. Das „In₄Te₄“-Cubangerüst findet man in [Cp(CO)₃Mo]₄In₄Te₄^[27]; in dieser Verbindung liegen die In-(μ₃-Te)-Abstände zwischen 2.839(1) und 2.989(1) Å.

Experimentelles

Ga₂Te₃ und In₂Te₃ wurden durch Verschmelzen der Elemente im entsprechenden Molverhältnis unter Inertgas hergestellt und vor der Verwendung fein gemahlen.

1: NH₃ (ca. 60 mL) wurde in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben kondensiert, der [18]Krone-6 (528 mg, 2.0 mmol) und K (80 mg, 2.0 mmol) enthielt, und die resultierende blaue Lösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt. Ga₂Te₃ (522 mg, 1 mmol) wurde dann in den Kolben gegeben, und das Gemisch wurde 2 d gerührt, was eine hellbraune Lösung ergab. NH₃ wurde bei Raumtemperatur verdampft und CH₃CN (30 mL) zum Rückstand gegeben. Die resultierende Lösung wurde filtriert. Das Filtrat wurde mit Et₂O (80 mL) überschichtet, und nach 5 d erhielt man gelbe Plättchen von **1** (110 mg, 10% Ausbeute bezogen auf Te).

Röntgenstrukturanalyse: C₂₈H₅₄GaK₃N₇O₁₂Te₃; Kristallabmessungen 0.04 × 0.16 × 0.23 mm; monoklin C_{2/m}; *a* = 24.469(5), *b* = 14.073(3), *c* = 12.875(3) Å, β = 97.47(3)°, *V* = 4369(2) Å³; *T* = 113 K; *Z* = 4; ρ_{ber.} = 1.784 g cm⁻³; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; 2θ_{max} = 120.6°; CuKα; λ(Kα₁) = 1.540562 Å; ω-2θ-Scan; 11 538 gemessene Reflexe, 3342 unabhängige Reflexe, die alle für die Verfeinerung verwendet wurden; Lorentz-Polarisationskorrektur und Absorptionskorrektur (analytisches Verfahren), μ = 192 cm⁻¹, min./max. Transm. = 0.065/0.446; Lösung durch Direkte Methoden [28], Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen *F*² mit voller Matrix [29], 228 Parameter, anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome; Wasserstoffatome wurden vor dem letzten Verfeinerungszyklus an berechneten Positionen eingefügt; eines der CH₃CN-Solvensmoleküle ist fehlgeordnet; seine Elektronendichte wurde durch Verwendung der SQUEEZE-Subroutine [30] des PLATON-Softwarepakets [31] berücksichtigt; *R*₁ = 0.080; *wR*₂ = 0.177; maximale Restelektronendichte = 1.03 e Å⁻³.

2: NH₃ (ca. 60 mL) wurde in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben kondensiert, der [2.2.2]Cryptand (753 mg, 2 mmol) und K (80 mg, 2.0 mmol) enthielt, und die resultierende blaue Lösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt. In₂Te₃-Pulver (613 mg, 1.0 mmol) wurde dann in den Kolben gegeben, und das Gemisch wurde 2 d gerührt, was eine rotbraune Lösung ergab. NH₃ wurde bei Raumtemperatur verdampft und CH₃CN (15 mL) zum Rückstand gegeben. Die resultierende Lösung wurde filtriert, und NET₄Br (473 mg, 2.5 mmol) in CH₃CN (15 mL) wurde zu dem Filtrat gegeben. Die Lösung wurde mit Et₂O (90 mL) überschichtet, und man erhielt orangefarbene Nadeln von **1** (180 mg, 22% Ausbeute bezogen auf Te).

Röntgenstrukturanalyse: C₄₂H₁₀₅In₃N₃O₆Te₇; 0.58 × 0.12 × 0.049 mm; monoklin *P*2₁/*n*, *a* = 12.419(6), *b* = 23.005(9), *c* = 24.171(10) Å, β = 104.210(14)°, *V* = 6694(5) Å³; *T* = 113 K; *Z* = 4; ρ_{ber.} = 1.911 g cm⁻³; Picker-Diffraktometer; 2θ_{max} = 49.5°; MoKα; λ(Kα₁) = 0.7093 Å; θ-2θ-Scan; 13 584 gemessene Reflexe, 11 544 unabhängige Reflexe, von denen 11 540 für die Verfeinerung verwendet wurden; Lorentz-Polarisationskorrektur und Absorptionskorrektur (analytisches Verfahren), μ = 40.4 cm⁻¹, min./max. Transm. = 0.604/0.779; Lösung durch Direkte Methoden [28], Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen *F*² mit voller Matrix [29], 244 Parameter, 21 Restriktionen, anisotrope Verfeinerung der In- und Te-Atome, isotrope Verfeinerung der anderen Nichtwasserstoffatome; *R*₁ = 0.083; *wR*₂ = 0.180; maximale Restelektronendichte = 2.27 e Å⁻³. Von den fünf unabhängigen NET₄⁺-Ionen ist nur N(1)Et₄⁺ wohldefiniert; für dieses Kation wurden Wasserstoffatome an berechneten Positionen eingefügt. Die N-Atome und die vier α-C-Atome der vier anderen Kationen wurden als starre Tetraeder mit N-C-Bindungslängen von 1.50 Å und C-N-C-Winkeln von 109.45° modelliert; die Lagen der β-C-Atome, die sich lokalisieren ließen, wurden so verfeinert, daß die α-C-β-C-Bindungslängen auf 1.50(3) Å festgelegt waren. Die Zahl der für die N(n)Et₄⁺-Ionen gefundenen β-C-Atome beträgt vier für *n* = 2, wobei jedoch zwei über zwei Lagen fehlgeordnet sind, vier für *n* = 3, keines für *n* = 4 und drei für *n* = 5. Einige der resultierenden Temperaturfaktoren sind übermäßig groß, wahrscheinlich weil das Modell isotrop schwingender starrer Gruppen unzutreffend ist. Ein Et₂O-Kristallsolvensmolekül ist um den Ursprung herum fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 29. März 1995 [Z 7839]

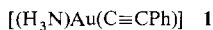
Stichworte: Galliumverbindungen · Indiumverbindungen · Metallate · Tellurverbindungen · Zintl-Phasen

- [1] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1646.
- [2] B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1693.
- [3] C. J. Warren, D. M. Ho, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6416.
- [4] C. J. Warren, S. S. Dhingra, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2709.
- [5] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 780.
- [6] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 361.
- [7] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4433.
- [8] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2735.
- [9] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 105.
- [10] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 98.
- [11] W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 23.
- [12] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 535, 179.
- [13] J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 431.
- [14] H. M. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, 175.
- [15] W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 990.
- [16] C. Stergiou, P. J. Rentzeperis, *Z. Kristallogr.* **1985**, 172, 111.
- [17] J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1001.
- [18] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 243.
- [19] C.-W. Park, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Can. J. Chem.* **1995**, im Druck.
- [20] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1079.
- [21] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [22] F. Alapini, J. Flahaut, M. Guittard, S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, *J. Solid State Chem.* **1979**, 28, 309.
- [23] B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 145.
- [24] B. Krebs, W. Hamann, *J. Less-Common Metals* **1988**, 137, 143.
- [25] B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 8.
- [26] C. J. Warren, S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 340.
- [27] K. Merzweiler, F. Rudolph, L. Brands, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 470.
- [28] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University, London, **1985**, S. 175–189.
- [29] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, im Druck.
- [30] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194.
- [31] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C34.

Ein Gold(I)-[2]Catenan**

D. Michael P. Mingos*, John Yau, Stephan Menzer und David J. Williams

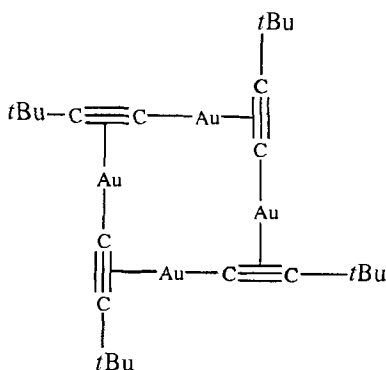
Kürzlich haben wir einige lineare Gold(I)-Komplexe mit Stickstoff-Donor-Liganden^[1–3] vorgestellt, die sehr labil und damit ideale Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Goldkomplexe und Organogoldverbindungen sind. Wird [Au(NH₃)₂]⁺^[2] mit PhC≡CH umgesetzt, so erhält man in ausgezeichneter Ausbeute die farblose kristalline Verbindung **1**, die



durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Wird die Reaktion mit *t*BuC≡CH durchgeführt, erhält man eine gelbe Verbindung, und die Elementaranalyse zeigt, daß die Amminliganden nicht mehr an das Gold koordiniert sind. Diese Verbindung läßt sich am besten als [Au(C≡C*t*Bu)]_n,

[*] Prof. D. M. P. Mingos, Dr. S. Menzer, J. Yau, Dr. D. J. Williams
Chemistry Department
Imperial College of Science, Technology and Medicine
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)
Telefax: Int. +171/594-5804

[**] Diese Arbeit wurde von British Petroleum und dem Engineering and Physical Science Research Council gefördert.



Schema 1. Mögliche Struktur eines $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CtBu})]$ -Oligomers.

nen. Die gelbe Farbe der Kristalle ist ebenso ungewöhnlich für lineare Gold(I)-Ethyneverbindungen wie drei $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Streckschwingungen bei 2002, 1983 und 1964 cm^{-1} , was auf inäquivalente Umgebungen von Dreifachbindungseinheiten hindeutet.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Oligomers^[5] (Abb. 1) hat gezeigt, daß hier eine neuartige Catenanstruktur

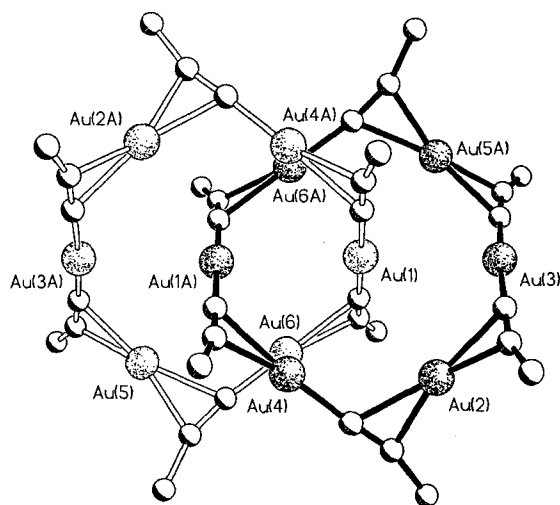


Abb. 1. Struktur des [2]Catenans im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Methylgruppen nicht dargestellt. Eine kristallographische C_2 -Achse verläuft senkrecht zur Papierebene und durch den Mittelpunkt des $\text{Au}(1)\text{-Au}(1\text{A})$ -Vektors.

vorliegt, die aus zwei ineinander verschlungenen Ringen mit jeweils sechs Goldatomen aufgebaut ist, das Oligomer also die Formel **2** hat. Eine kristallographische C_2 -Achse verläuft durch

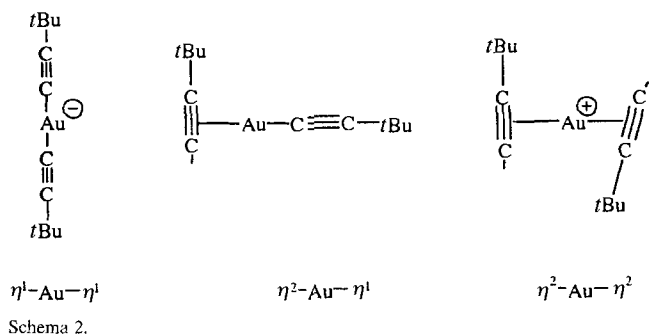


den Mittelpunkt des $\text{Au}(1)\text{-Au}(1\text{A})$ -Vektors. Die Ethynyl-Liganden in **2** sind sowohl η^1 - als auch η^2 -gebunden, was für Ethynyl-Komplexe von Elementen der Gruppe 11 noch nicht beobachtet wurde^[6]. Die Catenan-Bausteine mit ihren verschiedenen Bindungsformen und die sich daraus ergebenden Formelladungen sind in Schema 2 abgebildet; die Anordnung dieser Bausteine innerhalb der Ringe ist in Schema 3 gezeigt.

In jedem Ring spannen die Goldatome ein annähernd reguläres Sechseck auf (Au-Au -Kontakte zwischen $3.304(2)$ – $3.361(2)\text{ Å}$) und liegen in einer Ebene (maximale Abweichung 0.1 Å). Die beiden ineinander verschlungenen Ringe bilden ei-

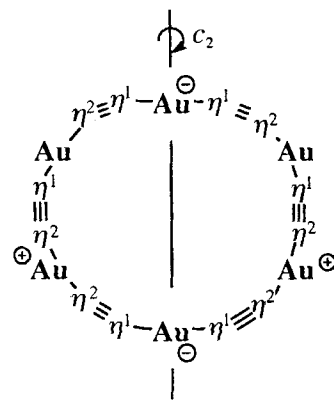
beschreiben. Coates und Parkin^[4] haben über ein identisches Produkt berichtet, das vermutlich ein Oligomer ist und schlugen als mutmaßliche Struktur das im Schema 1 gezeigte Tetramer vor.

Einkristalle von $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CtBu})]_n$ können nach der oben beschriebenen Synthese, ausgehend von $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ aus EtOH erhalten wer-



Schema 2.

nen Winkel von 64.5° ; die Gold-Gold-Abstände zwischen zwei Ringen betragen $3.215(2)$ – $3.351(2)\text{ Å}$, was zu einer symmetrischen [2]Catenan-Struktur führt. Als Konsequenz aus den zuvor beschriebenen Anordnungen der Ethynyl-Liganden weisen die individuellen Ringe annähernd C_2 -Symmetrie auf. Für den zentralen Au_{12} -Kern ergibt sich unter Vernachlässigung der Liganden näherungsweise D_2 -Symmetrie.



Schema 3.

Durch die bisher in der Chemie von Gold(I) noch nicht beobachtete η^1 - η^2 -Koordination sind die Ethynyl-Liganden beinahe rechtwinklig angeordnet, wie etwa in $[\text{Pt}^0(\text{Ethin})_2]$ ^[7]. Die Benutzung orthogonaler $(\text{C}\equiv\text{C})$ - π -Orbitale wird auch aus den η^1 - η^1 - und η^1 - η^2 -Koordinationen deutlich (Abb. 1).

Die Gold-Gold-Abstände innerhalb und zwischen den Ringen sind zwar signifikant länger als in elementarem Gold (2.88 Å), liegen aber dennoch in einem Bereich, in dem schwache „aurophile“ Wechselwirkungen auftreten können^[8]. Der enge Bereich der Au-Au -Kontakte und die symmetrische Struktur legen nahe, daß diese „aurophilen“ Wechselwirkungen wesentlich zur Selbstorganisation des Catenans beitragen.

Der Mechanismus, durch den die ringkonstituierende $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CtBu})]$ -Einheit ihre Koordinationssphäre umlagert und sich während der Oligomerisierung reorganisiert, um die beobachtete Festkörperstruktur zu bilden, ist unklar. IR-Untersuchungen am [2]Catenan in Lösung zeigen, daß die im Festkörper beobachteten drei $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Banden auch unter diesen Bedingungen vorliegen (IR (CCl_4): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2003, 1985, 1965\text{ cm}^{-1}$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden für die $t\text{Bu}$ -Gruppen zwei Resonanzsignale im Verhältnis von 2:1 beobachtet. Die Ergebnisse der IR- und NMR-Untersuchungen sind in Einklang mit der C_2 -Symmetrie der einzelnen Ringe und zeigen, daß dieser Strukturtyp auch in Lösung erhalten bleibt.

Eine derartige Catenanstruktur ist für einen so einfachen homoleptischen Organometallkomplex unerwartet und neuartig. In den bisher bekannten metallhaltigen [2]Catenanen sind die Metallatome in wesentlich kompliziertere polyaromatische Stickstoffliganden eingebunden^[9], und in einigen Fällen werden sogar zwei verschiedene Metall-Ionen zum Aufbau eines Catenans benötigt^[10]. Augenblicklich untersuchen wir an weiteren Verbindungen, inwieweit die „Aurophilie“ von Goldatomen zur spontanen Bildung des [2]Catenans beitragen.

Experimentelles

1: $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.025 mL, 0.228 mmol) wird tropfenweise zu einer Lösung von $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$ (0.065 g, 0.204 mmol) in wasserfreiem und entgastem Acetonitril (10 mL) gegeben. Die farblose Lösung wird 1 h gerührt. Nach etwa 10 min bildet sich ein weißer mikrokristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Acetonitril (3×5 mL) gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet wird. Ausbeute 94 %; Elementaranalyse für $\text{C}_8\text{H}_8\text{AuN}$: gef.: C 30.0, H 2.4, N 4.4; ber.: C 30.5, H 2.6, N 4.5; IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3318 und 3239 cm^{-1} , $\nu(\text{CH})$ bei 3078, 3050 und 3030 cm^{-1} und $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bei 2112 cm^{-1} .

2: $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ (0.06 mL, 0.487 mmol) wird tropfenweise zu einer Lösung von $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$ (0.065 g, 0.204 mmol) in wasserfreiem und entgastem Acetonitril (10 mL) gegeben. Der Ansatz färbt sich nach etwa 30 min gelblich. Nach weiteren 30 min Rühren wird die Lösung unter reduziertem Druck eingengt, bis ein dunkelgelber Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und in heißem EtOH gelöst wird. Die Lösung wird im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Fahlgelbe Kuben wachsen innerhalb von 2 d. Ausbeute 65 %, Elementaranalyse für $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Au})_6]_2$: gef.: C 25.6, H 2.4; ber.: C 25.9, H 3.2; IR (KBr): $\nu(\text{CH})$ bei 2966, 2945, 2922, 2895 und 2864 cm^{-1} und $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bei 2002, 1983 und 1964 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 1.2$ (s, 36H; 4*t*Bu), 0.5 (s, 18H, 2*t*Bu).

Eingegangen am 18. April 1995 [Z 7892]

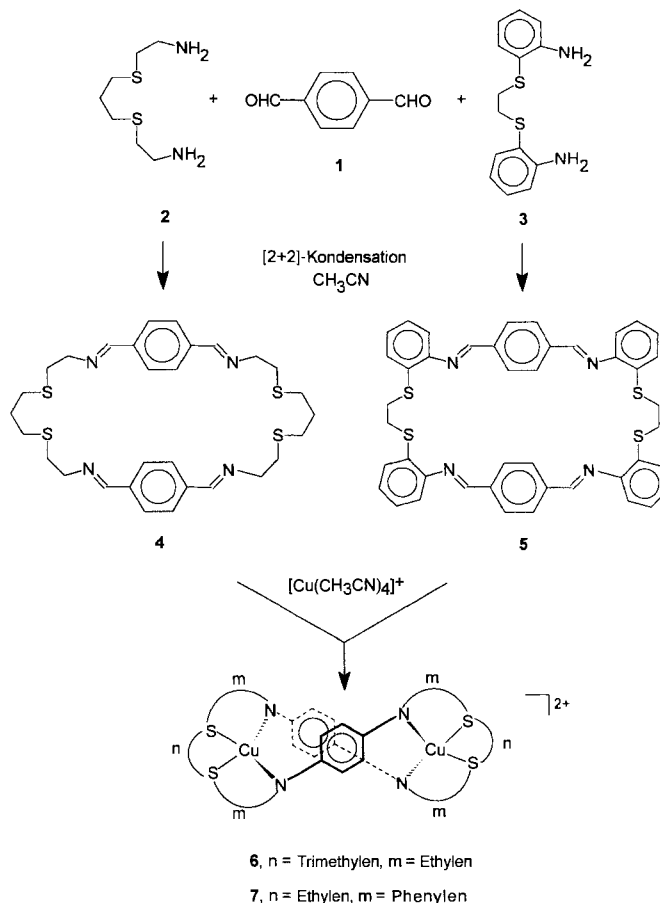
Stichworte: Aurophilie · Catenane · Goldverbindungen · Selbstorganisation

- [1] D. M. P. Mingos, J. Yau, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, C16–C17.
 [2] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 319–320.
 [3] J. Yau, D. M. P. Mingos, H. Powell, *Polyhedron* **1995**, im Druck.
 [4] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3220–3226.
 [5] 2: Monoklin, $a = 29.378(4)$, $b = 13.112(2)$, $c = 25.805(3)$ Å, $\beta = 117.14(1)^\circ$; $V = 8846(2)$ Å³; Raumgruppe $\text{C}2/c$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.506\text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.847\text{ mm}^{-1}$; Siemens-P4/PC-Diffraktometer, ω -Scans, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, absorptionskorrigierte Daten. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst. Die sechs *tert*-Butylgruppen sind deutlich fehlgeordnet; lediglich drei dieser Gruppen konnten in Paare mit unterschiedlichen Orientierungen und reduzierter Besetzung aufgespalten werden. Sämtliche *tert*-Butylgruppen wurden unter Verwendung von C–C-Abstandsbeschränkungen verfeinert. Anisotrope Verfeinerung der Goldatome sowie isotrope Verfeinerung der verbleibenden Nichtwasserstoffatome gegen F^2 ergaben $R_1 = 0.0722$ und $wR_2 = 0.1879$ für 3350 unabhängige beobachtete Daten [$|F_o| > 4\sigma(F_o)$, $2\theta \leq 45^\circ$]. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 [6] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds-Transition Elements*, Vol. 2, 3. Aufl., Methuen, London, **1968**, S. 271–287.
 [7] N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170–2181.
 [8] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 32, 11–21.
 [9] C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 113–120; J. C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131–162.
 [10] C. Piquet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 618–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 582–584.

Doppelhelicale zweikernige Kupfer(I)-Komplexe mit makrocyclischen Bis(dithiadiimin)-Liganden**

Peter Comba*, Andreas Fath, Trevor W. Hambley und David T. Richens*

Mit einer [2+2]-Kondensation^[1] sind 32- und 34gliedrige makrocyclische Liganden mit $(\text{N}_2\text{S}_2)_2$ -Donoreinheiten synthetisiert worden (Schema 1). Imine und Thioether bevorzugen



Schema 1. Gegenion: ClO_4^- .

weiche Metallzentren und stabilisieren im Falle von Kupfer die Oxidationsstufe I, bei der eine tetraedrische Koordinationssphäre bevorzugt wird. Im Zusammenhang mit unserem Programm zur Bestimmung der Strukturen von Übergangsmetallverbindungen in Lösung^[2] waren die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen 6 und 7 von besonderem Interesse. Wir beschreiben hier die Synthese der

[*] Prof. Dr. P. Comba, Dipl.-Chem. A. Fath
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/563617
E-mail: comba@akcomba.oci.uni-heidelberg.de

Dr. T. W. Hambley
School of Chemistry, University of Sydney (Australien)

Dr. D. T. Richens
School of Chemistry, University of St. Andrews
The Purdie Building
GB-St. Andrews KY16 9ST (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Deutschen Akademischen Austauschdienst, vom Australian Research Council und von der britischen Regierung (ARC Project 484) gefördert.