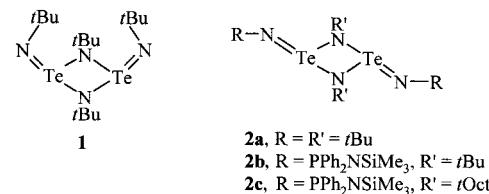
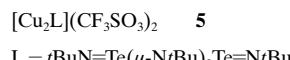


- [12] Über Einzelheiten zu diesen Reaktionen wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [13] a) P. M. M. Nossin, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3289–3292; b) P. M. M. Nossin, J. A. M. Hamersma, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3807–3810; c) P. M. M. Nossin, Dissertation, Universität Amsterdam, Niederlande, **1983**. Für intermolekulare Reaktionen von N-Acyliminiumen mit Allenen siehe: d) R. L. Danheiser, C. A. Kwasigroch, Y.-M. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7233–7235; e) J. S. Prasad, L. S. Liebeskind, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4257–4260; f) W. F. J. Karstens, F. P. J. T. Rutjes, H. Hiemstra, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6275–6278.
- [14] A. D. Brosius, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 440–441.
- [15] S. Cacchi, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1109–1112.
- [16] a) M. M. Abelman, T. Oh, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4130–4133; b) A. Madin, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4859–4862; c) A. Ashimori, B. Bachand, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6477–6487.
- [17] Die Konfiguration an C4 und C8 von **24** wurde eindeutig bestimmt. Zwischen den Protonen an C10 und C15 sowie zwischen denen an C8 und C9 traten ausgeprägte Kern-Overhauser-Effekte (NOEs) auf.
- [18] H. C. Brown, A. K. Mandal, S. U. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1392–1398.
- [19] D. A. Evans, S. L. Bender, J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2506–2526.
- [20] S. Nakatsuka, O. Asano, T. Goto, *Heterocycles* **1986**, 24, 2791–2792. Wir danken Professor C. Szántay von der Technischen Universität Budapest (Ungarn) für den Hinweis auf diese Veröffentlichung.
- [21] a) S.-I. Murahashi, T. Oda, T. Sugahara, Y. Masui, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1744–1749; b) M. Kitajima, H. Takayama, S. Sakai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1573–1578.
- [22] Professor H. Takayama von der Universität Chiba (Japan) danken wir besonders für die NMR-Spektren und eine Probe von (–)-Gelsedin.

*syn,syn-* oder *syn,anti*-Konformation vorliegen, sind die Tellurdiimide dimer und bilden im festen Zustand *cis*- oder *trans*-Isomere.<sup>[7–9]</sup> Das *cis*-Isomer **1** wird in einer *endo,endo*-Anordnung der terminalen *t*Bu-Gruppen erhalten,<sup>[8]</sup> während diese Gruppen in den *trans*-Isomeren **2b** und **2c** in bezug auf den Te<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring *exo*-Positionen einnehmen.<sup>[9]</sup> In Lösung wandeln sich **2b** und **2c** langsam in die entsprechenden *cis*-Isomere um.<sup>[9]</sup>



Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Koordinationschemie von dimeren Tellurdiimiden erschien uns die Herstellung eines Polymers, in dem Liganden vom Typ **2** durch Metallionen verbrückt werden, besonders reizvoll. Wir beschreiben hier die Synthese und die Kristallstrukturen der Verbindungen **3** und **4**, der ersten Metallkomplexe eines Tellurdiimid-Dimers. Der Ligand **1** zeigt ein auffallend unterschiedliches Koordinationsverhalten gegenüber Cu<sup>+</sup> und Ag<sup>+</sup>. So fördert Cu<sup>+</sup> die *cis* → *trans*-Isomerisierung (**1** → **2a**) bei der Bildung von **3**. In Gegenwart von Ag<sup>+</sup> entsteht dagegen der zweikernige Komplex **4** mit einer Metall-Metall-Wechselwirkung (d<sup>10</sup> – d<sup>10</sup>).



Der Komplex **3** wurde in einem zweistufigen Prozeß erhalten, in dem zunächst stöchiometrische Mengen Kupfer(i)-trifluormethansulfonat und **1** zu **5** umgesetzt wurden. Anschließend wurde **5** in Toluol mit zwei Äquivalenten **1** versetzt, wobei **3** · 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> in sehr guter Ausbeute entstand.<sup>[10]</sup> Eine Röntgenstrukturanalyse von **3** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[11]</sup> ergab eine zentrosymmetrische Kettenstruktur, in der zwei Cu<sup>+</sup>-Ionen lineare Brücken (N-Cu-N 177.9(8) $^{\circ}$ ) zwischen den drei dimeren Tellurdiimid-Liganden bilden (Abbildung 1). Dabei sind zwei Eigenschaften der Ligandengeometrie bemerkenswert: Erstens führt die Koordination von Cu<sup>+</sup> zur *cis* → *trans*-Isomerisierung des zentralen Liganden, und zweitens nehmen die exocyclischen *t*Bu-Gruppen der terminalen Liganden eine *endo,exo*-Anordnung ein. Dies ist vermutlich eine Folge der leichten Rotation um die dipolaren Te<sup>+</sup>–N<sup>–</sup>–*t*Bu-Bindungen an den nichtkoordinierten Stickstoffatomen.<sup>[13]</sup>

An der Koordination des Tellurdiimid-Liganden durch Cu<sup>+</sup> ist wahrscheinlich eher das HOMO – 2-Orbital (ein freies σ-Elektronenpaar in der Ebene an den exocyclischen Stickstoffatomen) beteiligt als das HOMO-Orbital, das ein vorwiegend an den exocyclischen Stickstoffatomen lokalisiertes π-Orbital ist.<sup>[9]</sup> Dementsprechend sind die Abstände von den Telluratomen zu den exocyclischen koordinierten Stickstoff-

## Komplexe eines Tellurdiimids mit Münzmetallen: *cis* → *trans*-Isomerisierung und Metall-Metall-Wechselwirkungen\*\*

Tristram Chivers,\* Masood Parvez und Gabriele Schatte

Die besonderen Eigenschaften von anorganischen Polymeren, insbesondere solchen mit Metallatomen im Gerüst, sind eine Herausforderung zur Erforschung neuartiger Systeme.<sup>[1]</sup> Das vielseitige Koordinationsverhalten von Schwefel(iv)-diimiden manifestiert sich in einer Vielzahl möglicher Bindungsarten wie σ(N)-, σ(N,N')- und, weniger häufig, σ(S)- und π(N,S)-Koordination.<sup>[2]</sup> In dem einzigen bekannten Komplex eines Selen(iv)-diimids, SnCl<sub>4</sub>(*t*BuN=Se=N*t*Bu), bildet der Ligand ein σ(N,N')-Chelat.<sup>[3]</sup> Im Unterschied zu den leichteren Analogverbindungen RN=E=NR (E = S, Se), die im festen Zustand<sup>[4, 5]</sup> und in der Gasphase<sup>[6]</sup> monomer mit

[\*] Prof. Dr. T. Chivers, Dr. M. Parvez, Dr. G. Schatte  
Department of Chemistry  
University of Calgary  
Calgary, AB T2N 1N4 (Kanada)  
Fax: (+1) 403-289-9488  
E-mail: chivers@ucalgary.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.

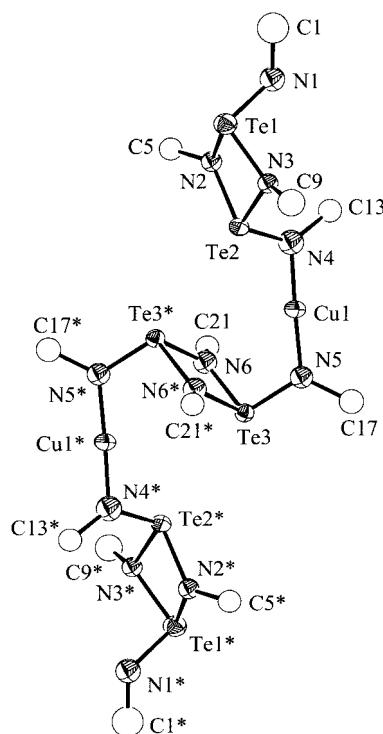


Abbildung 1. Struktur des Kations in **3** im Kristall. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind nur die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen dargestellt. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Te1-N1 1.87(2), Te1-N2 2.023(18), Te1-N3 2.009(17), Te2-N2 1.997(17), Te2-N3 2.045(18), Te2-N4 1.915(19), Te3-N5 1.868(18), Te3-N6 1.983(19), Te3-N6\* 2.025(19), Cu1-N4 1.87(2), Cu1-N5 1.895(19). Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome (mit Stern gekennzeichnet):  $x+2, -y, -z+2$ .

atomen nicht wesentlich länger als die zu den nichtkoordinierten Stickstoffatomen. Die mittlere Länge der Te-N-Brücke ist mit 2.014(18)  $\text{\AA}$  in **3** jedoch geringfügig kürzer als die in **1** (2.081(8)  $\text{\AA}$ ).<sup>[8]</sup> Durch die Isomerisierung wird im zentralen  $\text{Te}_2\text{N}_2$ -Ring von **2** eine planare Geometrie erzwungen, während die terminalen  $\text{Te}_2\text{N}_2$ -Ringe in der gefalteten Konformation der freien Liganden verbleiben (die N-Te-N-Te-Torsionswinkel betragen  $-14.4(7)$  bzw.  $14.6(4)^\circ$ ; zum Vergleich:  $19.8(5)^\circ$  in **1b**).<sup>[8]</sup> Zwischen dem Kation von **3** und den  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anionen bestehen keine Wechselwirkungen. Die Cu-N-Abstände ähneln denen von  $[(t\text{BuN})\text{Re}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{L}]$  ( $t\text{BuN}$ ) $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]_2$  (1.860(7) und 1.871(7)  $\text{\AA}$ ).<sup>[14]</sup>

Der Silber(I)-Komplex **4** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Reaktion von gleichen Stoffmengen Silbertrifluormethansulfonat und **1** in Toluol hergestellt. Sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **4** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  erscheinen die Signale der verbrückenden und der terminalen *NtBu*-Gruppen mit gleicher Intensität. Diese Spektren sind im Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3**, in dem die *NtBu*-Gruppen als Multiplets erscheinen, so einfach, daß aus ihnen auf eine wesentlich andere Struktur für **4** geschlossen werden kann.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **4**<sup>[15]</sup> zeigte, daß die  $\text{Ag}^+$ -Ionen in diesem Komplex zwei Tellurdiimid-Dimere verbrücken (Abbildung 2). Die beiden Liganden **1** behalten ihre *cis*-Konfiguration bei, doch die beiden exocyclischen *t*Bu-Gruppen nehmen *exo*-Positionen ein, so daß die  $\text{Ag}_2^{2+}$ -Gruppierung chelatisiert werden kann. Die  $\text{Te}_2\text{N}_2$ -Ringe sind um  $90^\circ$

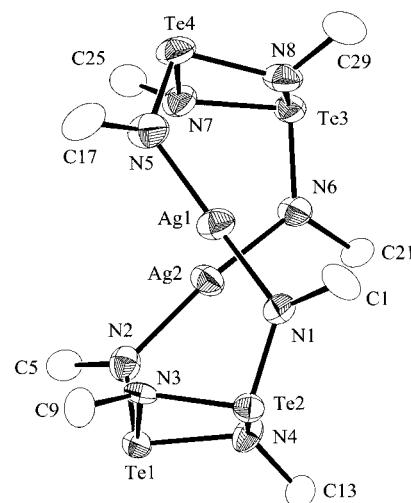


Abbildung 2. Struktur des Kations in **4** im Kristall. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind nur die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen dargestellt. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Te-N<sub>exo</sub> 1.898(12), Te-N<sub>endo</sub> 2.036(12), Ag-N 2.132(12); N-Ag-Ag 94.0(3)–101.8(3) (Mittelwert 98.2(3)), Te-N-Ag 122.6–125.0(5) (Mittelwert 123.9(6)).

gegeneinander verdreht; damit entsteht eine Helix-Struktur, in der keine Wechselwirkungen zwischen dem Dikation und den  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Ionen auftreten. Im Unterschied dazu chelatisiert der verwandte Rhodiumligand  $(t\text{BuN})_2\text{Re}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2$  nur ein  $\text{Ag}^+$ -Ion, und die  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Ionen verbrücken in einer dimeren Struktur zwei  $\text{Ag}^+$ -Ionen.<sup>[14]</sup> Das auffälligste Merkmal an der Struktur von **4** ist der Ag-Ag-Abstand von 2.888(2)  $\text{\AA}$ . Es ist umstritten, ob in  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Systemen, in denen die Metallatome geringere Abstände als in metallischem Kupfer oder Silber haben, tatsächlich eine Metall-Metall-Bindung vorliegt.<sup>[16, 17]</sup> Zum Vergleich mit **4** eignen sich ionische Komplexe von  $\text{Ag}^+$  mit neutralen Liganden am besten; so beträgt der Ag-Ag-Abstand in  $[\text{Ag}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2][\text{ClO}_4]_2$  2.9501(8)  $\text{\AA}$ <sup>[17]</sup> und in  $[\text{Ag}(\mu\text{-L})(\text{O}_3\text{SCF}_3)]_2$  ( $\text{L} = 1\text{-[Diphenylphosphanyl)methyl]-4-(2-pyridyl)piperazin}$ ) 3.033(1)  $\text{\AA}$ .<sup>[18]</sup> In jüngerer Zeit durchgeführte Ab-initio-Rechnungen (MP2/II-Niveau) an dem Modellsystem  $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{SH})_2]^{2+}$  deuten darauf hin, daß eine metallophile Anziehung als Korrelationseffekt vorliegt.<sup>[17]</sup> Die geometrischen Parameter in **4** liefern einen deutlichen Hinweis auf eine bindende Ag…Ag-Wechselwirkung. So weicht der mittlere N-Ag-N-Winkel mit  $163.3(5)^\circ$  stark von der linearen Geometrie für die Koordination des  $\text{Cu}^+$ -Zentrums in **3** ab. Außerdem sind die N-Te- $\mu$ -N-Bindungswinkel des komplexierten Liganden mit im Durchschnitt 99.1(5) (Wertebereich 95.9(5)–102.0(5) $^\circ$ ) wesentlich kleiner als die des freien Liganden **1** (Mittelwert 113.4(5) $^\circ$ ).<sup>[8]</sup> Die mittlere Ag-N-Bindungslänge ist mit 2.132(12)  $\text{\AA}$  in **4** kürzer als in verwandten  $\text{Ag}^+$ -Komplexen (2.274(7)–2.457(8)  $\text{\AA}$ ).<sup>[14, 18]</sup>

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die fundamentalen Unterschiede im Koordinationsverhalten von **1** gegenüber verschiedenen Münzmetallen eine faszinierende und unvorhersehbare Koordinationschemie für Tellurdiimid-Dimere erwarten läßt. Die anfängliche Komplexierung von **1** mit  $\text{Cu}^+$  führt zur *cis*→*trans*-Isomerisierung des Liganden.<sup>[10]</sup> Der Komplex **3** kann als Fragment eines metallverbrückten

Polymers mit alternierenden *cis*- und *trans*-Liganden **1** und **2a** angesehen werden. Der 1:1-Komplex  $\{[\text{CuL}] \text{CF}_3\text{SO}_3\}_n$ , das stöchiometrische Äquivalent zu **4**, hat möglicherweise eine Polymerstruktur, doch die Herstellung von Kristallen dieser Substanz ist bislang nicht gelungen.

### Experimentelles

**3:** Die Reaktion von äquimolaren Mengen  $\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  und frisch sublimiertem **1** in Toluol führte zu **5** (gelbbrauner Feststoff, Ausbeute 97%, korrekte C,H,N-Analyse). Eine Lösung von **1** (0.34 g, 0.62 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer gerührten Aufschämmung von **5** (0.30 g, 0.31 mmol) in Toluol (10 mL) getropft. Nach 20 h Rühren bei  $23^\circ\text{C}$  wurde das Lösungsmittel entfernt, dabei blieb **3**  $\cdot$   $2\text{C}_7\text{H}_8$  (0.61 g, 0.31 mmol, 88%) als dunkelroter Feststoff zurück.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.32 - 1.68$  (m).

**4:** Eine Lösung von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (0.24 g, 0.93 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung von frisch sublimiertem **1** (0.60 g, 0.93 g) in Toluol (10 mL) getropft. Nach 3 h Rühren bei  $23^\circ\text{C}$  wurde das Lösungsmittel entfernt, dabei blieb **4** (0.67 g, 0.42 mmol, 92%, korrekte C,H,N-Analyse) als orangefarbener Feststoff zurück;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.44$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.40 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 62.46$ , 59.88 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.01, 36.79 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

Eingegangen am 27. Januar 1999 [Z12969]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2217 – 2219

**Stichwörter:** Brückenliganden • Kupfer • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Silber • Tellur

- [1] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602.
- [2] Übersicht: A. F. Hill, *Adv. Organometal. Chem.* **1994**, *36*, 159.
- [3] H. W. Roesky, K. L. Weber, U. Seseke, W. Pinkert, M. Noltemeyer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 565.
- [4] a) I. Yu. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.* **1994**, 136; b) I. Yu. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.* **1994**, 167; c) G. Leandri, V. Busetti, G. Valle, M. Mammi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 413; d) V. Busetti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 665; e) J. Leitch, S. C. Nyburg, D. A. Armitage, M. J. Clark, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1973**, *3*, 337; f) F. P. Olsen, J. C. Barrick, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1353.
- [5] Es liegen keine Festkörperstrukturen von Selen(iv)-diimiden vor, Mehrkern-NMR-Untersuchungen weisen allerdings auf eine monomere (*syn,anti*)-Struktur in Lösung hin: B. Wrackmeyer, B. Distler, S. Gerstmann, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1307.
- [6] a) J. Kuyper, P. H. Isselmann, F. C. Mijlhoff, A. Spelbos, G. Renes, *J. Mol. Struct.* **1975**, *29*, 247; b) D. G. Anderson, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 859.
- [7] a) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2149; b) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 9.
- [8] T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2359.
- [9] N. Sandblom, T. Ziegler, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 354.
- [10] Der feuchtigkeitsempfindliche Komplex **5** wird leicht hydrolysiert zu  $[\text{tBuN}(\mu-\text{NtBu})_2\text{TeNtBu}][\{\text{Cu}(\text{tBuNH}_2)\}_2](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ , in dem der Tellurdiimid-Ligand in *trans*-Konfiguration vorliegt (Röntgenkristallographie).
- [11] a) Dunkelrote Prismen von **3**  $\cdot$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden nach einem bereits beschriebenen Verfahren<sup>[12]</sup> nach 24 h aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan erhalten. Kristallstrukturdaten von **3**  $\cdot$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $C_{52}\text{H}_{112}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_2\text{Te}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{Cl}_4$ ,  $M_r = 2214.14$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 14.007(4)$ ,  $b = 17.646(4)$ ,  $c = 17.383(4)$  Å,  $\beta = 103.07(2)^\circ$ ,  $V = 4185(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.757$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 27.96$  cm $^{-1}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $T = -103^\circ\text{C}$ ,  $F(000) = 2160$ . Die Daten wurden mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem mit Paratone-8277-Öl benetzten gelben Plättchen ( $0.35 \times 0.40 \times 0.13$  mm), das auf einer Glasfaser montiert war, gesammelt. 9674 Reflexe wurden gemessen, und für 5204 Reflexe war  $I > 2.00 \sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92), durch Fourier-Synthese vervollständigt (DIRDIF94) und mit der vollen Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert:  $R = 0.0497$ ,  $R_w = 0.1273$ .<sup>[11b]</sup>
- [12] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 213.
- [13] Neuere Ab-initio-Rechnungen für Iminopnictorane  $\text{H}_3\text{E}^+ - \text{N} - \text{H}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) liefern Werte von  $2 - 3$  kcal mol $^{-1}$  für die Barriere der internen Rotation um die  $\text{E} = \text{N}$ -Bindung: J. Koketsu, Y. Ninomiya, Y. Suzuki, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 694.
- [14] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2995.
- [15] Kristalle von **4** wurden aus einer Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $-15^\circ\text{C}$  erhalten (vier Wochen). Kristallstrukturdaten von **4**:  $C_{34}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ag}_2\text{F}_6\text{S}_2\text{Te}_4$ ,  $M_r = 1593.24$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 20.342(4)$ ,  $b = 11.409(5)$ ,  $c = 24.512(5)$  Å,  $\beta = 106.26(2)^\circ$ ,  $V = 5461(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.938$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 29.48$  cm $^{-1}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $T = -103^\circ\text{C}$ ,  $F(000) = 3072$ . Die Daten wurden mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer an einem mit Paratone-8277-Öl benetzten gelben Plättchen ( $0.35 \times 0.40 \times 0.13$  mm), das auf einer Glasfaser montiert war, gesammelt. 9674 Reflexe wurden gemessen, und für 5204 Reflexe war  $I > 2.00 \sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92), durch Fourier-Synthese vervollständigt (DIRDIF94) und mit der vollen Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert:  $R = 0.0497$ ,  $R_w = 0.1273$ .<sup>[11b]</sup>
- [16] a) K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120; b) F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077; c) C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536.
- [17] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Gespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6002.
- [18] S.-M. Kuang, Z.-Z. Zhang, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6090.