

Synthese und Struktur von 1,3-Bis(4-trifluormethylphenyl)triazenido-Komplexen des Kupfer(I) und Silber(I)

Synthesis and Structure of

1,3-Bis(4-trifluormethylphenyl)triazenido Complexes of Copper(I) and Silver(I)

Edmund Hartmann und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **43b**, 818–824 (1988); eingegangen am 29. Februar 1988

1,3-Bis(4-trifluormethylphenyl)triazenido Copper(I), 1,3-Bis(4-trifluormethylphenyl)triazenido Silver(I), Synthesis, Properties, Crystal Structure

$[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Cu]_4$ (**1**) and $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Ag]_n$ (**2**) are obtained by the addition of a solution of CuCl or AgNO₃ in CH₃CN to a solution of Na(F₃CC₆H₄NNNC₆H₄CF₃) in THF. Recrystallization of **1** in toluene/*n*-hexane yields air-stable orange crystals (tetragonal space group P4₂/c, lattice constants $a = 1527.7(5)$, $c = 1281.3(4)$ pm, $Z = 2$). Complex **1** forms tetrameric units of symmetry S₄ with the four Cu atoms forming a slightly folded rhombus. The triazenido ligands bridge the Cu atoms alternately above and below the rhombic Cu₄ ring resulting in short Cu–Cu interactions of 257.9 pm. Complex **2** crystallizes from pyridine/methanol in form of yellow, air-stable crystals exhibiting a weak temperature independent paramagnetism of 0.64 B.M. per Ag atom at room temperature. The lattice constants are $a = 2943(2)$, $b = 475.8(5)$, $c = 2280(1)$ pm, $\beta = 111.99(6)^\circ$, $Z = 8$ for the monoclinic space group P2₁/c. The Ag atoms form zigzag chains with short Ag–Ag distances of 283.4 and 284.0 pm and angles Ag–Ag–Ag of 113.7 and 114.1°. The bridging triazenide ligands are arranged alternately above and below the Ag–Ag chain. Two symmetry independent zigzag chains are found in the unit cell.

Triazenidoliganden sind wegen ihrer kurzen Spannweite N1–N3 = 223 pm geeignete Brückenliganden zur Erzeugung kurzer Metall–Metall-Abstände. Dies ist auch bei Komplexen der d¹⁰-Ionen Cu⁺, Ag⁺ und Au⁺ der Fall. Die hier beobachteten ungewöhnlich kurzen Abstände müssen trotz der d¹⁰-Konfiguration mit bindenden Metall–Metall-Wechselwirkungen interpretiert werden. In den dimeren Komplexen [(PhNNNPh)Cu]₂ [1] und [(PhNNNPh)Ag]₂ [2] werden Abstände Cu–Cu = 245 pm und Ag–Ag = 266,9 pm gefunden. Neben dimeren kennt man auch tetramere Komplexe der einwertigen Münzmetalle und zwar [(MeNNNMe)Cu]₄ [3] mit Cu–Cu = 266 pm und [(PhNNNPh)Au]₄ [4] mit Au–Au = 285 pm. Der beträchtliche Unterschied in den Cu–Cu-Abständen von 245 pm beim Diphenyltriazenid- und von 266 pm beim Dimethyltriazenid-Komplex kann als Hinweis gewertet werden, daß der elektronische Einfluß der Substituenten am Triazenidoliganden den Metall–Metall-Abstand beeinflusst. Wir wollten klären, ob stark elektronenziehende

Substituenten in der Lage sind, die Metall–Metall-Bindung zu verstärken und haben daher *p*-Trifluormethylphenyl als Substituenten am Triazenidion eingeführt. Im folgenden berichten wir über tetrameres $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Cu]_4$ (**1**) und polymeres $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Ag]_n$ (**2**).

Experimenteller Teil

Synthesen

Synthese von $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Cu]_4$ (**1**)

0,15 g (6,5 mmol) Na werden in 100 ml über Na/K-Legierung getrocknetem und frisch destilliertem THF suspendiert. Hierzu gibt man 1,5 g (4,5 mmol) 1,3-Bis(4-trifluormethylphenyl)triazen [5]. Nach dem Abklingen der H₂-Entwicklung wird noch 30 min am Rückfluß erhitzt und anschließend das überschüssige Na abgetrennt. Es verbleibt eine rote Lösung des Natriumtriazenids, die man mit einer Suspension von 0,45 g (4,5 mmol) CuCl in wenigen ml CH₃CN vereinigt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 50 °C gerührt, dann wird vom ausgefallenen NaCl abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält **1** als orangebraunes Rohprodukt, das zur Reinigung und Kristallisation in Toluol gelöst wird. Nach vorsichtigem Überschichten mit

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

n-Hexan kristallisiert **1** als orange Kristalle in 20% Ausbeute.

Analyse für $C_{14}H_8N_3F_6Cu$ (395,77)

Ber. C 42,48 H 2,04 N 10,62 F 28,80,

Gef. C 43,12 H 2,21 N 10,47 F 27,29.

Synthese von $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Ag]_n$ (**2**)

Die Darstellung der Natriumtriazenidlösung erfolgt wie bei der Synthese von **1**. Zur so erhaltenen Lösung tropft man unter Eiskühlung eine Lösung der äquimolaren Menge entsprechend 0,75 g (4,5 mmol) $AgNO_3$ in wenigen ml CH_3CN . Das ausgefallene $NaNO_3$ wird abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Zum Umkristallisieren wird der gelbbraune Rückstand in warmem Pyridin gelöst. Nach vorsichtigem Überschichten der roten Pyridinlösung mit Methanol erhält man **2** in Form gelber Kristalle in 50% Ausbeute.

Analyse für $C_{14}H_8N_3F_6Ag$ (440,10)

Ber. C 38,20 H 1,84 N 9,55,

Gef. C 38,40 H 1,76 N 9,57.

Bestimmung der Struktur von $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Cu]_4$

Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde ein Einkristall der Größe $0,6 \times 0,4 \times 0,2$ mm ausgewählt. Die Kristallsymmetrie und die groben Gitter-

konstanten ergaben sich aus Buerger-Präzessionsaufnahmen. Die genauen Gitterkonstanten wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer [6] mit monochromatischer CuK_{α} -Strahlung anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt (Tab. I). Die Intensitätsmessung erfolgte im Bereich von $\theta = 3-65^\circ$. Von den 2885 erfaßten Reflexen verblieben nach der Mittelung 1455 mit $I > 3\sigma(I)$. Das Strukturmodell wurde mit direkten Methoden [7] und nachfolgenden Differenzfouriersynthesen bestimmt und mit isotropen Temperaturparametern bis zu $R = 0,159$ verfeinert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur [8] lag R bei 0,131. Schließlich wurden für alle Atome anisotrope Temperaturparameter eingeführt und auch der Extinktionskoeffizient mit verfeinert. Der endgültige R -Wert ergab sich bei Berücksichtigung der berechneten Lagen der H-Atome in der Strukturfaktorrechnung zu 0,066. In Tab. II sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome aufgeführt*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52961, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	1	2
Formel	$[CuC_{14}H_8N_3F_6]_4$	$[AgC_{14}H_8N_3F_6]$
Molmasse	1583,08	440,10
Gitterkonstanten [pm bzw. Grad]	$a = 1527,7(4)$ $b = 1527,7(4)$ $c = 1281,3(4)$ $\beta = 90^\circ$	2943(2) 475,8(5) 2280(1) 111,99(6)°
Zellvolumen [pm ³]	$V = 2990,3 \cdot 10^6$	$2959,6 \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 2$	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	$\rho_x = 1,758$	1,975
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P4_2/c$	$P2_1/c$
Strahlung	CuK_{α}	MoK_{α}
Meßtemperatur	18°	18°
Meßmethode	ω/θ -scan	ω/θ -scan
Beugungswinkelbereich	3–65°	3–22°
Anzahl gemessener Reflexe	2885	4207
Anzahl unabhängiger Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1455	2243
Verfeinerte Parameter	218	293
Linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	$\mu = 27,121$	14,149
Sekundärer Extinktionskoeffizient	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$2,22 \cdot 10^{-9}$
R -Werte	$R = 0,066$ $R_w = 0,061$	0,100 0,116

Tab. I. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **1** und **2**.

Bestimmung der Struktur von
 $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Ag]_n$ (2)

Die Strukturbestimmung von **2** erfolgte analog dem Vorgehen bei **1**. Ein Einkristall der Größe $1,2 \times 0,1 \times 0,3$ mm wurde zunächst mit der Buerger-Präzessionstechnik und danach auf dem Einkristalldiffraktometer [6] untersucht. In Tab. I sind die Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturanalyse angegeben. Das Strukturmodell wurde mit 2243 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ durch direkte Methoden [7] und Differenzfouriersynthesen abgeleitet und mit isotropen Temperaturparametern bis $R = 0,173$ verfeinert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur [8] und Mittelung der symmetrieäquivalenten Intensitätswerte lag R bei 0,124. Die Einführung anisotroper Temperaturparameter für die Ag-, F- und N-Atome und Berücksichtigung der berechneten H-Atomlagen führte auf den endgültigen Gütefaktor von $R = 0,100$. In Tab. III sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome angegeben*.

Tab. II. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in **1**. Für anisotrop verfeinerte Atome ist der äquivalente isotrope Temperaturparameter angegeben gemäß: $B_{eq} = 4/3[a^2 \cdot B_{11} + b^2 \cdot B_{22} + c^2 \cdot B_{33}]$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$B_{eq}(10^4 \cdot pm^2)$
Cu	0,09802(8)	0,06487(8)	0,01734(9)	4,16(2)
F17	0,4662(5)	0,0895(7)	-0,3709(6)	12,0(3)
F18	0,4805(5)	0,2090(5)	-0,300(1)	16,7(3)
F19	0,5169(4)	0,0938(6)	-0,2262(6)	9,6(2)
F37	-0,3427(6)	0,0603(7)	-0,4746(8)	18,7(3)
F38	-0,2726(5)	0,149(1)	-0,5545(6)	19,1(4)
F39	-0,3577(6)	0,1813(8)	-0,4458(8)	16,0(4)
N1	0,1105(5)	0,0990(5)	-0,1231(5)	4,1(1)
N2	0,0498(4)	0,1087(5)	-0,1926(5)	4,0(1)
N3	-0,0297(4)	0,1038(5)	-0,1580(5)	3,9(1)
C11	0,1969(6)	0,1085(6)	-0,1666(7)	4,2(2)
C12	0,2123(7)	0,1325(8)	-0,2671(9)	6,9(3)
C13	0,2989(7)	0,1399(8)	-0,3028(9)	7,2(3)
C14	0,3665(6)	0,1229(6)	-0,2410(8)	5,2(2)
C15	0,3520(6)	0,1007(8)	-0,1389(9)	6,6(3)
C16	0,2679(7)	0,0923(9)	-0,1037(8)	6,7(3)
C17	0,4572(7)	0,1338(7)	-0,280(1)	7,6(3)
C31	-0,0920(6)	0,1082(6)	-0,2381(6)	4,1(2)
C32	-0,0724(7)	0,1050(9)	-0,3419(7)	6,7(3)
C33	-0,1373(7)	0,111(1)	-0,4141(7)	7,5(3)
C34	-0,2244(6)	0,1202(7)	-0,3887(8)	5,4(2)
C35	-0,2440(7)	0,1207(8)	-0,2832(8)	5,8(3)
C36	-0,1800(6)	0,1139(7)	-0,2110(7)	5,2(2)
C37	-0,2937(6)	0,1269(9)	-0,469(1)	8,0(3)

Tab. III. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in **2**. Für anisotrop verfeinerte Atome ist der äquivalente isotrope Temperaturparameter angegeben gemäß:

$B_{eq} = 4/3[a^2 \cdot B_{11} + b^2 \cdot B_{22} + c^2 \cdot B_{33} + ac(\cos\beta)B_{13}]$. Mit * gekennzeichnete Atome wurden nur isotrop verfeinert. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$B_{eq}(10^4 \cdot pm^2)$
Ag1	0,51269(7)	0,1817(5)	0,22591(9)	3,28(5)
Ag2	0,01231(7)	0,2333(5)	0,78672(9)	3,80(5)
F117	0,7648(7)	-0,541(6)	0,353(1)	10,2(8)
F118	0,7732(7)	-0,229(6)	0,293(1)	11,7(7)
F119	0,7283(8)	-0,605(5)	0,255(1)	10,7(7)
F137	0,6378(6)	1,302(5)	0,6033(8)	8,4(6)
F138	0,5853(7)	1,037(4)	0,6173(8)	7,1(5)
F139	0,5636(7)	1,422(4)	0,5716(8)	6,6(5)
F217	0,2655(9)	-0,499(6)	0,909(1)	11,1(9)
F218	0,2308(8)	-0,632(6)	0,972(1)	11,7(9)
F219	0,2744(9)	-0,196(6)	0,976(1)	15,0(9)
F237	0,1415(7)	1,338(5)	0,5313(8)	8,2(6)
F238	0,0892(8)	1,070(4)	0,4671(8)	7,7(6)
F239	0,0678(7)	1,457(4)	0,4912(9)	7,0(6)
N11	0,5807(7)	0,285(5)	0,2984(8)	3,2(5)
N12	0,5895(6)	0,418(4)	0,3484(9)	2,3(4)
N13	0,5544(7)	0,596(4)	0,3483(8)	2,7(5)
N21	0,0798(7)	0,273(5)	0,7796(8)	3,2(5)
N22	0,0909(8)	0,471(5)	0,7400(9)	4,4(6)
N23	0,0540(7)	0,628(5)	0,7035(8)	3,5(5)
C111	0,6219(9)	0,092(6)	0,304(1)	3,3(6)*
C112	0,6190(9)	-0,038(6)	0,248(1)	3,9(6)*
C113	0,658(1)	-0,223(7)	0,249(1)	4,8(7)*
C114	0,6977(8)	-0,251(6)	0,302(1)	3,1(5)*
C115	0,701(1)	-0,117(7)	0,358(1)	4,7(7)*
C116	0,6630(9)	0,063(6)	0,357(1)	3,6(6)*
C117	0,738(1)	-0,408(8)	0,297(2)	6,6(9)*
C131	0,5673(9)	0,733(6)	0,405(1)	3,6(6)*
C132	0,6120(9)	0,729(6)	0,457(1)	3,6(6)*
C133	0,618(1)	0,875(6)	0,511(1)	4,2(6)*
C134	0,583(1)	1,069(7)	0,515(1)	4,7(7)*
C135	0,542(1)	1,088(6)	0,464(1)	4,2(6)*
C136	0,533(1)	0,944(7)	0,408(1)	4,7(7)*
C137	0,5926(9)	1,214(6)	0,575(1)	4,0(6)*
C211	0,1196(9)	0,145(6)	0,815(1)	3,7(6)*
C212	0,164(1)	0,099(6)	0,804(1)	4,3(6)*
C213	0,202(1)	-0,055(8)	0,842(1)	5,8(8)*
C214	0,1977(9)	-0,193(6)	0,894(1)	3,5(5)*
C215	0,158(1)	-0,171(7)	0,908(1)	4,8(7)*
C216	0,119(1)	-0,009(7)	0,867(1)	5,1(7)*
C217	0,243(1)	-0,32(1)	0,939(2)	8(1)*
C231	0,0684(8)	0,802(6)	0,660(1)	3,0(5)*
C232	0,0334(8)	0,968(5)	0,621(1)	2,8(5)*
C233	0,043(1)	1,117(8)	0,573(2)	6,3(8)*
C234	0,0872(9)	1,084(6)	0,569(1)	3,4(6)*
C235	0,122(1)	0,923(7)	0,608(1)	4,5(7)*
C236	0,1137(9)	0,765(6)	0,655(1)	3,5(6)*
C237	0,098(1)	1,253(8)	0,516(1)	5,9(8)*

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $[Cu(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)]_4$ (**1**) und $[Ag(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)]_n$ (**2**)

Die Komplexe **1** und **2** entstehen beim Vereinigen des Natriumtriazenids $Na(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)$ mit der äquimolaren Menge an $CuCl$ bzw. $AgNO_3$ in Form luftstabiler Verbindungen. **1** bildet orange Kristalle, die sich erst oberhalb $250^\circ C$ zersetzen und sich in Toluol und anderen aromatischen Solvenzien gut lösen. **1** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ und mit den in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten.

2 wird in Form gelber Kristalle erhalten. Sie sind bis etwa $200^\circ C$ stabil und lösen sich nur in koordinierenden Lösungsmitteln wie Pyridin. **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Tab. I). Interessanterweise zeigt **2** einen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $1,75 \cdot 10^{-4}$ bis $1,72 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ zwischen 150 und 450 K. Das zugehörige magnetische Moment beträgt bei 150 K 0,46 B. M. und bei 450 K 0,78 B. M.

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß auch bei den Triazenido- und Pentaazadienido-komplexen der einwertigen Metalle Cu und Ag $[(PhNNNPh)Ag]_2$ [9], $[(tolN_5tol)Ag]_2$ [9] und $[(tolN_5tol)Cu]_3$ [10] schwach paramagnetisches Verhalten festgestellt wurde.

Obwohl **2** eine polymere Struktur mit Ag–Ag-Zickzackketten und kurzen Ag–Ag-Abständen ausbildet, wird keine elektrische Leitfähigkeit festgestellt. Der an einem Pulverpreßling gemessene Wert lag bei $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Auch ließ sich **2** nicht mit I_2 dotieren.

Diskussion der Strukturen von **1** und **2**

In den Komplexen **1** und **2** ist das 1,3-Bis(4-trifluormethylphenyl)triazenid-Anion über seine Atome N1 und N3 an benachbarte Metallatome gebunden und wirkt dabei als Brückenligand. Hieraus resultiert bei **1** ein tetramerer Komplex (Abb. 1), während im Fall von **2** eine polymere Struktur gebildet wird (Abb. 2). Die Koordination der Metallatome und die Anordnung der Liganden ist in beiden Kom-

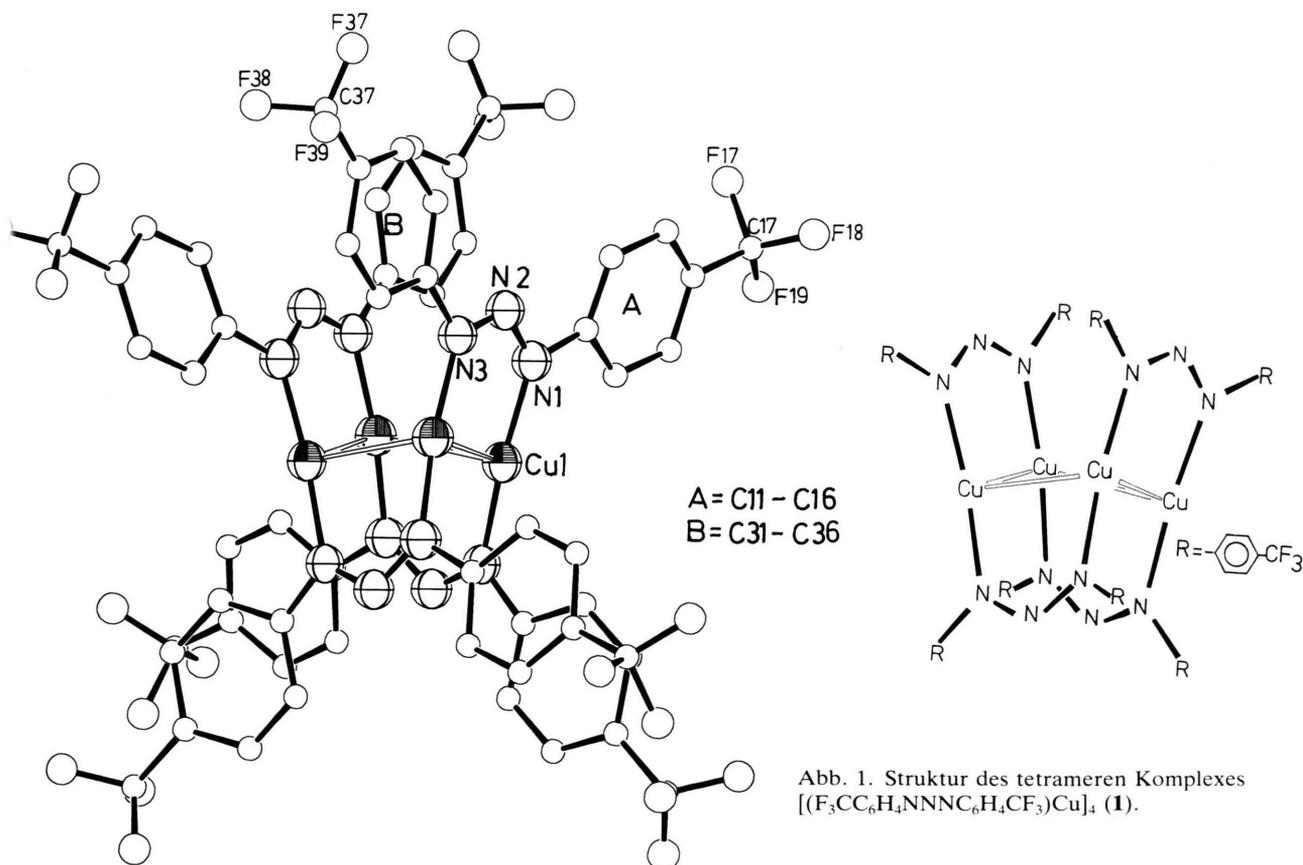


Abb. 1. Struktur des tetrameren Komplexes $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Cu]_4$ (**1**).

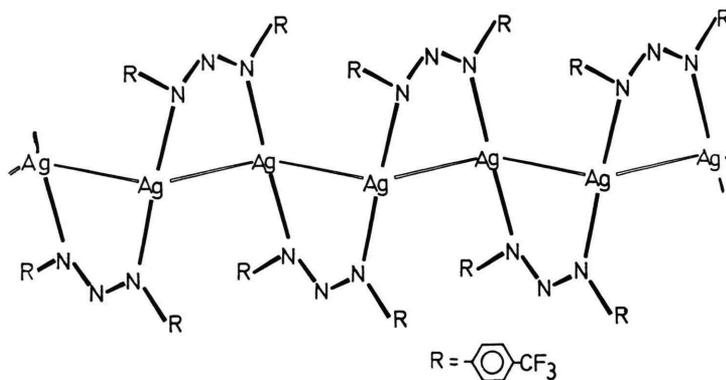
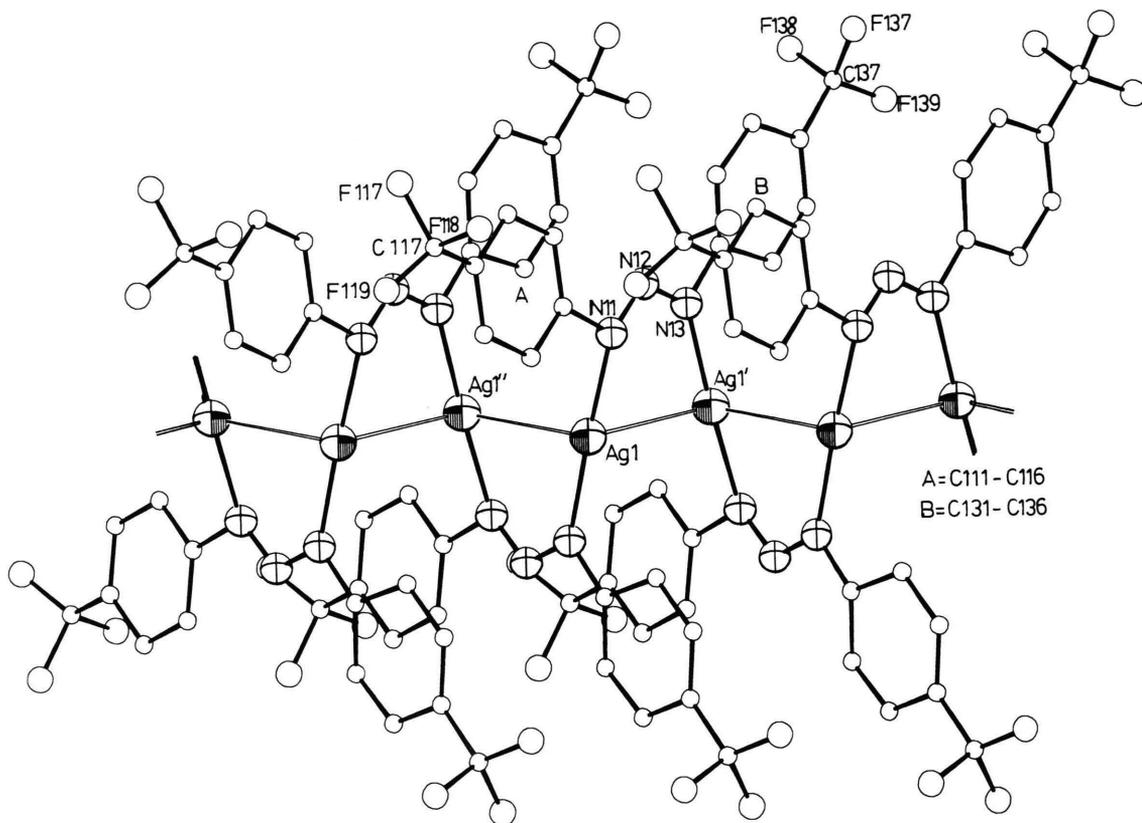


Abb. 2. Struktur einer der beiden symmetrieunabhängigen Polymerketten des Komplexes $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Ag]_n$ (2).

plexen analog. Man kann die polymere Struktur aus der tetrameren Einheit ableiten, indem man eine Metall–Stickstoff-Bindung öffnet und die Tetrameren nach Entfaltung polymerisiert.

Tetramere Komplexe wie sie bei 1 vorliegen, wurden auch schon beim Dithioacetatgold(I) [11], beim 1,3-Dimethyltriazenidokupfer(I) [3] und beim 1,3-Diphenyltriazenidogold(I) [4] gefunden. Im Unter-

schied zu diesen Komplexen, in denen die vier Metallatome eine ebene Anordnung bilden, sind beim Komplex **1** die vier Cu-Atome an den Ecken eines gefalteten Quadrats angeordnet (Abb. 1). Die Faltung von etwa $27,8^\circ$ wird durch Abstoßung der raumbeanspruchenden CF_3 -Substituenten bewirkt.

Die tetragonale Elementarzelle von **1** enthält zwei tetramere Komplexe, die mit ihrem Schwerpunkt die Zentren $\bar{4}$ in (0, 0, 0) und (1/2, 1/2, 1/2) besetzen. Die tetrameren Komplexe haben somit die Symmetrie S_4 . Die Triazenidoliganden sind alternierend oberhalb und unterhalb des Cu_4 -Rings angeordnet und koordinieren die Cu-Atome mit ihren Atomen N1 und N3 in nahezu linearer Anordnung (Tab. IV). Die Abstände $Cu-N = 188$ pm (Tab. IV) entsprechen kovalenten Einfachbindungen.

Wie auch in anderen Komplexen des einwertigen Kupfers werden kurze Cu–Cu-Abstände gefunden. Sie betragen 257,9 pm und können trotz der d^{10} -Konfiguration des einwertigen Kupfers mit bindenden Wechselwirkungen interpretiert werden. Interessant ist ein Vergleich mit dem ebenfalls tetrameren $[(MeNNNMe)Cu]_4$ [3], in dem die Cu–Cu-Abstände etwa 266 pm betragen. Daß der Abstand in **1** trotz gleichartiger Struktur deutlich kürzer ist, kann vermutlich durch den –I-Effekt der stärker elektronenziehenden $CF_3C_6H_4$ -Gruppen am Triazenidion erklärt werden. Hierdurch werden antibindende Elektronen von den Metallatomen abgezogen.

In der monoklinen Elementarzelle von **2** treten zwei symmetrieunabhängige Polymerketten $[(F_3CC_6H_4NNNC_6H_4CF_3)Ag]_n$ auf, die sich jedoch innerhalb der Fehlergrenzen nicht unterscheiden. In-

Tab. IV. Wichtige interatomare Abstände und Winkel in **1**. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Cu–Cu'	257,9(1)	N1–N2	129(1)
Cu–N1	188,2(7)	N2–N3	129,5(7)
Cu–N3	188,3(6)	N1–C11	144,1(8)
		N3–C31	140,2(9)
Winkel in Grad			
Cu–Cu'–Cu''	88,30(1)	Cu–N1–N2	128,1(6)
N1–Cu–N3	171,6(3)	Cu–N1–C11	119,4(5)
N1–N2–N3	115,4(9)	Cu–N3–N2	126,7(6)
C11–N1–N2	112,2(6)	Cu–N3–C31	120,6(5)
N2–N3–C31	112,6(7)		

Tab. V. Wichtige interatomare Abstände und Winkel in **2**. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Ag1–Ag1'	283,4(1)	Ag2–Ag2'	284,0(1)
Ag1–N11	212,1(6)	Ag2–N21	207,0(7)
Ag1–N13'	210,4(7)	Ag2–N23'	210,3(7)
N11–N12	124,1(8)	N21–N22	141(1)
N12–N13	134,7(9)	N22–N23	133(1)
N11–C111	149(1)	N21–C211	132(1)
N13–C131	136(1)	N23–C231	146(1)
Winkel in Grad			
Ag1–Ag1'–Ag1''	114,07(5)	Ag2–Ag2'–Ag2''	113,67(5)
N11–Ag1–N13	177,2(3)	N21–Ag2–N23	172,2(3)
N11–N12–N13	115,7(7)	N21–N22–N23	116,1(7)
C111–N11–N12	110,7(6)	C211–N21–N22	110,6(7)
N12–N13–C131	111,7(7)	N22–N23–C231	111,5(7)
Ag1–N11–N12	129,8(5)	Ag2–N21–N22	126,7(6)
Ag1–N11–C111	115,4(5)	Ag2–N21–C211	122,7(6)
Ag1'–N13–N12	128,0(6)	Ag2'–N23–N22	129,2(6)
Ag1'–N13–C131	121,1(5)	Ag2'–N23–C231	117,1(6)

nerhalb jeder Kette bilden die Ag-Atome eine planare Zickzack-Kette mit Winkeln $Ag-Ag-Ag = 114^\circ$ und gleichlangen $Ag-Ag$ -Abständen von etwa 284 pm (Tab. V). Die einzelnen Ketten sind auf den Schraubenachsen zentriert und längs der kristallographischen b -Achse ausgerichtet, so daß sich eine Anordnung wie bei einer hexagonal dichtesten Stabpackung ergibt. Die Triazenidliganden koordinieren benachbarte Ag-Atome über ihre Atome N1 und N3 und sind abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ag-Kette angeordnet. Für die Ag-Atome ergibt sich dabei eine lineare Koordination durch zwei N-Atome. Die $Ag-N$ -Abstände betragen im Mittel 210 pm und entsprechen somit der Erwartung für kovalente Einfachbindungen.

Wie im Fall des Cu-Komplexes **1** liegen die Metall–Metall-Abstände in einem Bereich, für den Metall–Metall-Wechselwirkungen diskutiert werden müssen. M. Jansen hat in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel [12] dargelegt, daß sich die Ag-Atome in silberreichen Festkörperstrukturen häufig in Aggregaten ansammeln und untereinander kurze Abstände zwischen etwa 275 und 295 pm ausbilden. In Koordinationsverbindungen kann der $Ag-Ag$ -Abstand bis zu 267 pm erreichen, wie das Beispiel des $[(PhNNNPh)Ag]_2$ [2] zeigt.

Die N–N-Abstände in den Triazenidliganden der Komplexe **1** und **2** (Tab. IV und V) belegen den par-

tiellen N–N- π -Bindungsanteil. Sie liegen zwischen den Erwartungswerten von 145 pm für eine Einfachbindung und von 124 pm für eine Doppelbindung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

-
- [1] I. D. Brown und J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **14**, 480 (1961).
- [2] J. Beck und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **41b**, 4 (1986).
- [3] J. E. O'Connor, G. A. Janusonis und E. R. Corey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 445.
- [4] J. Beck und J. Strähle, *Angew. Chem.* **98**, 106 (1986).
- [5] T. W. Campbell und B. F. Day, *Chem. Rev.* **48**, 299 (1951).
- [6] Einkristalldiffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Delft.
- [7] B. A. Frenz (1978). The Enraf-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination. In *Computing in Crystallography*, edited by H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld and G. C. Bassi: Delft University Press. SDP-PLUS Version 1.1 (1984).
- [8] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 159 (1983).
- [9] J. Beck, persönliche Mitteilung.
- [10] J. Beck und J. Strähle, *Angew. Chem.* **97**, 419 (1985).
- [11] O. Piovesana und P. F. Zanazzi, *Angew. Chem.* **92**, 579 (1980) und B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli und P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **24**, 366 (1985).
- [12] M. Jansen, *Angew. Chem.* **99**, 1136 (1987).