Thiakronenether-Metallkomplexe: Komplexe von Silber(I) und Quecksilber(II) mit Tetrathia-12-krone-4, Silber(I) und Cadmium(II) mit Hexathia-18-krone-6 und Silber(I) mit 3,6,9,14-Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11-13-dien

Thia Crown Ether Metal Complexes: Complexes of Silver(I) and Mercury(II) with Tetrathia-12-crown-4, Silver(I), and Cadmium(II) with Hexathia-18-crown-6, and Silver(I) with 3,6,9,14-Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11-13-diene

Joachim Pickardt, Lars von Chrzanowski, Ralf Steudel und Marina Borowski

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt. E-mail: pickardt@wap0201.chem.tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **59b,** 1077 – 1082 (2004); eingegangen am 6. Juli 2004

Crystals of 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane silver(I) trifluoromethanesulfonate, $Ag(C_8H_{16}S_4)(CF_3SO_3)$, 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane iodo mercury(II) hexaiododimercurate(II)methylene chloride $[HgI(C_8H_{16}S_4)][Hg_2I_6] \cdot CH_2Cl_2$, 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane silver(I) trifluoromethanesulfonate $[Ag(C_{12}H_{24}S_6)](CF_3SO_3)$, 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane diiodocadmium, $[Cd(C_{12}H_{24}S_6)I_2]$, and bis-3,6,9,14-tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11-13-diene silver(I) trifluoromethanesulfonate $[Ag(C_{10}H_{14}S_4)_2](CF_3SO_3)$ were obtained by reaction of solutions of the ligands and the appropriate metal salts and their X-ray crystal structures determined.

Key words: Thia Crown Ether Complexes, Mercuric Iodide, Cadmium Iodide, Silver(I) Complexes

Einleitung

Im Rahmen von Arbeiten über Reaktionen von Kronenethern und Kryptanden mit Verbindungen der Metalle der 1. und 2. Nebengruppen, insbes. der Halogenide und Pseudohalogenide, haben wir uns bisher überwiegend mit Sauerstoff- und Stickstoffhaltigen Liganden beschäftigt, zahlreiche Komplexe in kristalliner Form hergestellt und ihre Strukturen untersucht. An schwefelhaltigen cyclischen Liganden haben wir bisher nur 1,3,5-Trithian sowie 1,4,7-Trithiacyclononan eingesetzt, mit denen wir Komplexe mit Kupfer(II)chlorid darstellten [1]. Wir haben unsere Untersuchungen nun auch auf größere schwefelhaltige Coronanden ausgedehnt. So konnten wir mit 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan („12S4“) und Silber(I)trifluoromethansulfonat einen Komplex $[Ag(12S4)](CF_3SO_3)$ (**1**) erhalten, mit HgI_2 ein Produkt der Formel $[HgI(12S4)][Hg_2I_6]\cdot CH_2Cl_2$ (**2**), mit 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan („18S6“) und $AgCF_3SO_3$ den Komplex $[Ag(18S6)](CF_3SO_3)$ (**3**), mit CdI_2 entsprechend $[Cd(18S6)I_2]$ (**4**) und mit 3,6,9,14–Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca–11-13-dien („14S4“) und $AgCF_3SO_3$ schließlich $[Ag(14S4)](CF_3SO_3)$ (**5**). Die Strukturen der Komplexe wurden durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt.

Experimenteller Teil

Kristalle der Verbindungen wurden durch Eindunsten von Gemischen der Lösungen der Metallsalze und der Liganden erhalten (Konzentrationen jeweils 5 mmol/l); für **1** 12S4 und $Ag(CF_3SO_3)$ in CH_2Cl_2; für **2** 12S4 in CH_2Cl_2, HgI_2 in CH_3OH; für **3** 18S4 und $Ag(CF_3SO_3)$ in CH_3OH; für **4** 18S4 in CS_2, CdI_2 in CH_3OH, für **5** $Ag(CF_3SO_3)$ (c = 2,5 mmol/l) und 14S4 (c = 5 mmol/l) in CH_3OH. Die Zusammensetzung der Verbindungen ergab sich aus den Röntgenstrukturanalysen. Diese wurden unter Verwendung eines Diffraktometers Siemens SMART CCD mit Mo-K_α Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Die vorläufige Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus 45 „Frames“ (Schrittweite 0,3° in ω); die endgültigen Konstanten wurden durch Verfeinerung der Reflexe, die aus der Integration aller Frame-Daten erhalten wurde, ermittelt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Schrittweite von 0,3° in ω, einer Zählzeit von 5 s pro Frame und einem Kristall-Detektor-Abstand von 3 cm unter Verwendung des Messprogramms SMART [2]. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Programms SAINT [3]. Es wurden

0932–0776 / 04 / 1000–1077 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallstrukturdaten.

	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Formel	$Ag(C_8H_{16}S_4)$-(CF_3SO_3)	$[HgI(C_8H_{16}S_4)]_2$-Hg_2I_6 $2CH_2Cl_2$	$[Ag(C_{12}H_{24}S_6)]$-(CF_3SO_3)	$CdI_2(C_{12}H_{24}S_6)$	$[Ag(C_{10}H_{14}S_4)_2]$-(CF_3SO_3)
M_r [g/mol]	497,39	2468,31	617,61	726,87	781,84
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [pm]	1117,76(5)	920,44(2)	1000,15(2)	766,070(10)	952,820(10)
b [pm]	1297,90(6)	1970,66(4)	1118,69(2)	833,590(10)	1948,98(3)
c [pm]	1727,49(8)	1371,83(2)	1173,390(10)	1735,560(10)	1666,86(3)
α [°]	89,9030(10)	90	114,9580(10)	90	90
β [°]	88,0580(10)	90,5140(10)	107,429(10)	97,9950(10)	101,099(10)
γ [°]	87,023(2)	90	93,6630(10)	90	90
V [10^6 pm^3]	2501,3(2)	2488,23(8)	1107,80(3)	1097,54(2)	1125,55(5)
Z	6	2	2	2	4
D_{ber} [g/cm^3]	1,98	3,29	1,85	2,20	1,71
Kristallgröße [mm]	$0,26 \times 0,16 \times 0,05$	$0,24 \times 0,26 \times 0,32$	$0,08 \times 0,16 \times 0,18$	$0,16 \times 0,32 \times 0,80$	$0,24 \times 0,25 \times 0,55$
$2\theta_{max}$	50°	50°	50°	55°	50°
Reflexzahl (alle)	8475	4319	3878	2492	5330
Lin. Absorpt.-Koeff. [mm^{-1}]	1,87	17,83	1,607	4,371	1,325
Parameterzahl	466	190	244	97	334
$R[I > 2\sigma(I)]$	0,0866	0,0503	0,0507	0,0353	0,0411
Reflexzahl $[I > 2\sigma(I)]$	2939	2584	3325	2203	4330
$R_w[I > 2\sigma(I)]$	0,1497	0,0921	0,1275	0,0828	0,1058
Restelektronendichte, max./min. [e·pm^{-3} · 10^{-6}]	0,995 / −0,845	1,671 / −1,258	0,946 / −1,117	0,757 / −1,348	0,533 / −0,712

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[Ag(C_8H_{16}S_4)](CF_3SO_3)$ (**1**).

Ag(1)-S(1)	271,9(6)	Ag(1)-S(2)	282,6(5)
Ag(1)-S(3)	263,6(5)	Ag(1)-S(4)	274,6(6)
Ag(1)-S(5)	256,4(4)	Ag(2)-S(5)	289,5(5)
Ag(2)-S(6)	271,2(5)	Ag(2)-S(7)	265,6(4)
Ag(2)-S(8)	269,9(5)	Ag(2)-S(9)	253,8(4)
Ag(3)-S(6)'	256,0(5)	Ag(3)-S(9)	281,1(5)
Ag(3)-S(10)	260,4(5)	Ag(3)-S(11)	281,8(5)
Ag(3)-S(12)	262,4(5)		
S(1)-Ag(1)-S(2)	77,53(15)	S(1)-Ag(1)-S(3)	80,50(17)
S(1)-Ag(1)-S(4)	128,77(16)	S(1)-Ag(1)-S(5)	109,32(16)
S(2)-Ag(1)-S(3)	128,11(15)	S(2)-Ag(1)-S(4)	77,16(16)
S(2)-Ag(1)-S(5)	99,67(14)	S(3)-Ag(1)-S(4)	81,31(17)
S(3)-Ag(1)-S(5)	131,99(15)	S(4)-Ag(1)-S(5)	118,37(16)
S(5)-Ag(2)-S(6)	76,39(13)	S(5)-Ag(2)-S(7)	127,68(14)
S(5)-Ag(2)-S(8)	77,05(15)	S(5)-Ag(2)-S(9)	115,77(15)
S(6)-Ag(2)-S(7)	80,74(15)	S(6)-Ag(2)-S(8)	126,82(14)
S(6)-Ag(2)-S(9)	129,46(15)	S(7)-Ag(2)-S(8)	80,41(15)
S(7)-Ag(2)-S(9)	115,16(16)	S(8)-Ag(2)-S(9)	103,55(15)
S(6)'-Ag(3)-S(9)	126,41(14)	S(6)'-Ag(3)-S(10)	110,31(15)
S(6)'-Ag(3)-S(11)	103,91(16)	S(6)'-Ag(3)-S(12)	120,49(17)
S(9)-Ag(3)-S(11)	129,55(16)	S(9)-Ag(3)-S(10)	78,72(15)
S(9)-Ag(3)-S(12)	79,30(16)	S(10)-Ag(3)-S(11)	80,94(16)
S(10)-Ag(3)-S(12)	128,23(18)	S(11)-Ag(3)-S(12)	78,16(17)

Symmetriecode: ' = $1-x$, $1-y$, $-z$.

empirische Absorptionskorrekturen (SADABS [4]) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97 [5]), die Verfeinerung mit SHELXTL [6].

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[HgI(C_8H_{16}S_4)]_2Hg_2I_6$ $2CH_2Cl_2$ (**2**).

Hg(1)-S(1)	273,2(5)	Hg(1)-S(2)	261,5(4)
Hg(1)-S(3)	282,1(5)	Hg(1)-S(4)	270,3(4)
Hg(1)-I(1)	263,51(11)	Hg(2)-I(2)	267,74(13)
Hg(2)-I(3)	283,11(11)	Hg(2)-I(4)	268,70(12)
Hg(2)-I(3)'	315,93(15)		
S(1)-Hg(1)-S(2)	78,95(18)	S(1)-Hg(1)-S(3)	127,24(14)
S(1)-Hg(1)-S(4)	80,18(17)	S(2)-Hg(1)-S(3)	79,72(16)
S(2)-Hg(1)-S(4)	127,67(13)	S(3)-Hg(1)-S(4)	75,97(16)
I(1)-Hg(1)-S(1)	118,73(10)	I(1)-Hg(1)-S(2)	123,36(11)
I(1)-Hg(1)-S(3)	113,37(11)	I(1)-Hg(1)-S(4)	108,79(10)
I(2)-Hg(2)-I(3)	116,04(4)	I(2)-Hg(2)-I(3)'	103,13(5)
I(2)-Hg(2)-I(4)	123,86(4)	I(3)-Hg(2)-I(3)'	92,36(4)
I(3)-Hg(2)-I(4)	112,10(4)	I(3)'-Hg(2)-I(4)	101,99(4)
Hg(2)-I(3)-Hg(2)'	87,64(4)		

Symmetriecode: ' = $1-x$, $1-y$, $1-z$.

Die Positionen der Wasserstoffatome an den Liganden wurden berechnet. Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND [7] erstellt. Die wichtigsten Kristallstrukturdaten sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 – 6 zusammengestellt.*

*Die kristallographischen Daten zu den Strukturbestimmungen wurden beim Cambridge Data Center unter den Nummern CCDC-242791 (**1**), -242792 (**2**) -242793 (**3**), -242794 (**4**) bzw. -242795 (**5**) hinterlegt und können kostenlos angefordert werden vom CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK; (Fax: int. Code + (1223)336-033, e-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[Ag(C_{12}H_{24}S_6)](CF_3SO_3)$ (**3**).

Ag-S(1)	267,96(13)	Ag-S(2)	279,82(14)
Ag-S(3)	268,86(14)	Ag-S(4)	274,66(13)
Ag-S(5)	269,51(13)	Ag-S(6)	280,43(15)
S(1)-Ag-S(2)	79,67(4)	S(1)-Ag-S(3)	99,32(5)
S(1)-Ag-S(4)	173,65(4)	S(1)-Ag-S(5)	106,21(4)
S(2)-Ag-S(6)	78,44(4)	S(2)-Ag-S(3)	79,39(4)
S(2)-Ag-S(4)	93,97(4)	S(2)-Ag-S(5)	173,73(4)
S(2)-Ag-S(6)	99,56(5)	S(3)-Ag-S(4)	79,53(4)
S(3)-Ag-S(5)	101,45(4)	S(3)-Ag-S(6)	177,69(4)
S(4)-Ag-S(5)	80,13(4)	S(4)-Ag-S(6)	102,64(4)
S(5)-Ag-S(6)	79,82(4)		

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $CdI_2(C_{12}H_{24}S_6)$ (**4**).

Cd-S(1)	277,20(10)	Cd-S(3)	268,24(10)
Cd-I	290,90(2)		
S(1)-Cd-S(3)	97.96(3)	S(1)-Cd-S(3)'	82.04(3)
S(1)-Cd-I	85,65(2)	S(1)-Cd-I'	94,36(2)
S(3)-Cd-I	94.55(2)	S(3)-Cd-I'	85.45(2)

Symmetriecode: ' = $1-x$, $1-y$, $-z$.

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[Ag(C_{10}H_{14}S_4)_2](CF_3SO_3)$ (**5**).

Ag-S(1)	266,82(10)	Ag-S(2)	252,65(10)
Ag-S(5)	260,56(9)	Ag-S(6)	255,82(10)
S(1)-Ag-S(2)	86,16(4)	S(1)-Ag-S(5)	109,88(3)
S(1)-Ag-S(6)	101,57(3)	S(2)-Ag-S(5)	110,31(3)
S(2)-Ag-S(6)	158,30(3)	S(5)-Ag-S(6)	86,32(3)

Das Laser-Raman-Spektrum von **4** wurde mit einem Spektrometer Bruker RFS100 (Anregungswellenlänge 1064 nm) bei einer Probentemperatur von 25 °C aufgenommen: $\tilde{\nu} = 113$ (Cd-I); 162 (Cd-S); 209 (Cd-S); 644; 712; 738; 771; 1293; 1402; 2900; 2913; 2938; 2950 cm^{-1}.

Ergebnisse

1 kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit 6 Formeleinheiten $[Ag(12S4)](CF_3SO_3)$ pro Elementarzelle. Die Ag-Ionen sind von 5 S-Atomen pentakoordiniert (vgl. Abb. 1), die Koordinationspolyeder lassen sich als verzerrte tetragonale Pyramiden beschreiben. Jedes Ag-Ion bildet vier Bindungen zu den S-Atomen eines 12S4-Liganden aus, die Ag-Ionen liegen außerhalb der Ringe um im Mittel 119 pm oberhalb der Ausgleichsebenen durch die vier Schwefelatome. Jedes Ag-Ion ist ferner an ein Schwefelatom eines benachbarten Rings gebunden. Dabei treten zentrosymmetrische achtgliedrige Schwefel-Silber-Ringe auf (–Ag2–S9–Ag3–S6'–Ag2'–S9'–Ag3'–S6–, vgl. Abb. 1), an

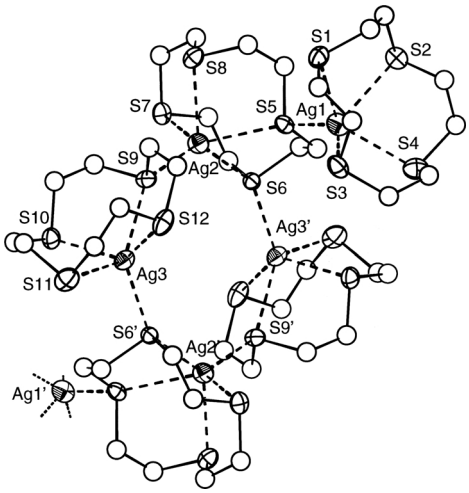

Abb. 1. $[Ag(C_8H_{16}S_4)](CF_3SO_3)$ (**1**). Die Anionen und die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Die Ellipsoide der Ag- und S-Atome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. (Symmetriecode: ' = $1-x$, $1-y$, $-z$).

die über verbrückende Schwefelatome S5 bzw. S5' zwei weitere, „endständige" Ag(12S4)-Kationen (mit Ag1 bzw. Ag1') angelagert sind, so dass $[Ag(12S4)]_6$-Einheiten gebildet werden.

Der zentrale Achtring ist nahezu planar, die maximale Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt *ca.* 8 pm für die Atome S10 bzw. S10', die Ag-S-Bindungslängen in diesem Ring alternieren, die Ag-S-Abstände zu den S-Atomen der Nachbarliganden sind kurz (254 pm für Ag1-S10', 255 pm für Ag3-S1), die zu den S-Atomen des koordinierenden Liganden lang (272 pm für Ag1-S1, 281 pm für Ag3-S10). Dies gilt auch für den Ag2-S4-Abstand der „terminalen" [Ag(12S4)]-Gruppe mit 257 pm, während die Bindung S4-Ag1 innerhalb der Komplexgruppe mit 289 pm sehr lang ist. Die Ag-S-Bindungslängen innerhalb der [Ag(12S4)]-Gruppen variieren stark, sie liegen zwischen 260 und 289 pm.

Ein zyklisches Tetramer findet sich auch in der Kristallstruktur des Silber-trithiacyclononan-Komplexes [8]. Hier sind die Ag-S-Bindungsabstände im Achtring mit 244 – 246 pm ebenfalls signifikant kürzer als die innerhalb der [Ag(trithiacyclononan)]-Komplexeinheiten (257 – 266 pm). Allerdings weisen die Ag-Atome hier nur die Koordinationszahl 4 auf. Die CF_3SO_3-Anionen sind in **1** nicht koordinativ an Ag-Atome gebunden, der kleinste Abstand zu Ag beträgt Ag···F 377 pm bzw. Ag···O 327 pm. Die Anionen

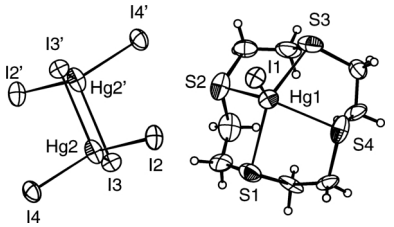

Abb. 2. $[HgI(C_8H_{16}S_4)]_2Hg_2I_6\,2CH_2Cl_2$ (**2**). Die CH_2Cl_2-Moleküle sind nicht eingezeichnet. Die Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

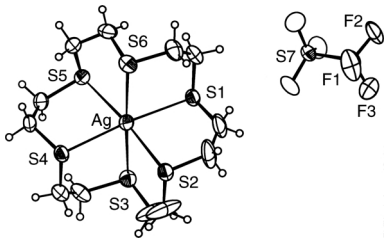

Abb. 3. $[Ag(C_{12}H_{24}S_6)](CF_3SO_3)$ (**3**). Die Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

zeigen eine leichte Rotationsfehlordnung, worauf wohl der vergleichsweise hohe R-Wert der Strukturbestimmung beruht. Sie wurden unter Verwendung von Constraints für die Bindungslängen mit isotropen Auslenkungsparameter für die C-, F- und O-Atome verfeinert.

2 kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nichtstandardaufstellung von $P2_1/c$, Nr. 14) mit 2 Formeleinheiten $[Hg(12S4)I]_2[Hg_2I_6]$ sowie 4 Lösungsmittelmolekülen CH_2Cl_2 in der Elementarzelle. Das $[Hg(12S4)I]^+$-Kation besitzt die Struktur eines „umgeklappten Regenschirms“ (s. Abb. 2). Ein vergleichbares Kation haben wir bereits bei der Reaktion von Diaza-15-krone-5 mit HgI_2 erhalten [9], bei der ebenfalls das Anion $[Hg_2I_6]^{2-}$ gebildet wird. Das Zentralatom der Komplexeinheit, Hg1, ist tetragonal-pyramidal pentakoordiniert vom Iodatom I1 und den vier Schwefelatomen des Liganden. Der Abstand Hg1-I1 beträgt 263,5 pm und entspricht damit gut dem Abstand im Diaza-15-krone-5-Komplex von 262,1 pm. Die vier Hg-S-Bindungen haben Abstände zwischen 261,5 und 282,1 pm. Im Komplex $[(HgBr_2)_2(18S6)]$, in dem zwei $HgBr_2$-Gruppen an einen Liganden über jeweils nur zwei S-Atome gebunden sind, finden sich vergleichbare Hg-S-Abstände von 267,8 und 286,6 pm [10]. Im verwandten Komplex $[HgI_2(14S4)]$ [11] verbrücken HgI_2-Einheiten die Liganden unter Ausbildung einer Kettenstruktur. Die 14S4-Ringe fungieren hier als zweifache, einzähnige Liganden, die Hg-Zentralatome sind tetraedrisch koordiniert und an zwei Iodatome mit Abständen von 265,3(2) und 266,9(2) pm und zwei S-Donoratome im Abstand von 275,2(3) pm gebunden.

Das $[Hg_2I_6]^{2-}$-Anion in **2** liegt mit seinem Schwerpunkt in einem Inversionszentrum, das Ion besitzt somit die Symmetrie C_i, die Hg-I-Abstände zu den terminalen I-Atomen liegen bei 268 pm, das Atom I3 bildet eine unsymmetrische Brücke mit zwei unterschiedlichen Bindungslängen von 283 und 316 pm. Diese Verbrückung ist deutlich unsymmetrischer als in anderen von uns untersuchten Verbindungen mit diesem Anion [9, 12].

3 kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten $[Ag(18S6)](CF_3SO_3)$ in der Elementarzelle. Im Kation ist das Silberion an die sechs S-Atome des Liganden gebunden (Abb. 3) mit Abständen zwischen 260 und 280 pm, wobei jeweils eine kurze und eine lange Bindung einander gegenüber liegen. Die Koordination des Ag-Ions ist verzerrt oktaedrisch. Bekannt sind bereits Ag(18S6)-Komplexe mit anderen Anionen, wie z.B. dem PF_6^--Anion [13]; im Gegensatz zu **3** kristallisiert dieser Komplex jedoch höher symmetrisch (monoklin, $I2/m$) und das Ag-Zentralion besetzt eine spezielle Lage im Ursprung der Zelle, der Komplex besitzt demnach die Symmetrie C_{2h} $(2/m)$, der Ligand hat also ebenfalls eine entsprechend hoch symmetrische Struktur. Es gibt daher dort nur zwei kurze Ag-S-Bindungen von 266,7 und vier längere von 278,1 pm. Einander gegenüber liegende Bindungen sind symmetriebedingt gleich lang.

In **3** besetzen das Silberion und die Ligandenatome jedoch allgemeine Lagen. Wir finden hier ein interessantes Beispiel für den Einfluss des Anions auf die Struktur des Komplexes, offenbar allein auf Grund von Packungseffekten, denn in beiden Fällen existieren nur elektrostatische, aber keine stärkeren koordinativen Wechselwirkungen zwischen den Ionen. In der Kristallstruktur von [AgBr(18S6)] [14] findet man völlig andere Bindungsverhältnisse, sie ähneln denen im Cd-Komplex **4** (s. u.): eine AgBr-Einheit verbrückt jeweils zwei benachbarte Liganden, wobei Ketten gebildet werden. Die Ag-Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert an das Br-Ion, zwei S-Atome des Liganden und ein weiteres S-Atom des Nachbarliganden. Die Ag-S-Bindungslängen liegen zwischen 251 und 264 pm. Strukturell eng verwandt mit diesem Kom-

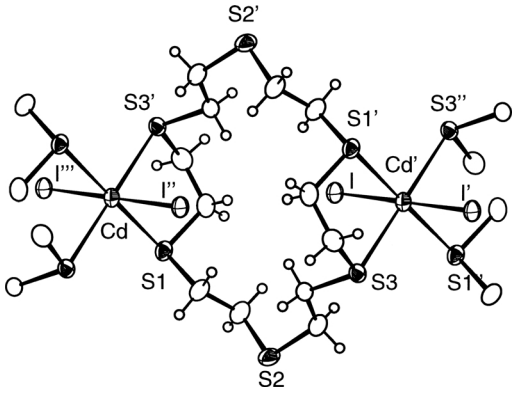

Abb. 4. $CdI_2(C_{12}H_{24}S_6)$ (**4**). Die Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. (Symmetriecode: ' = $1-x$, $1-y$, $-z$, '' = $1-x$, $2-y$, $-z$, ''' = x, $1+y$, z).

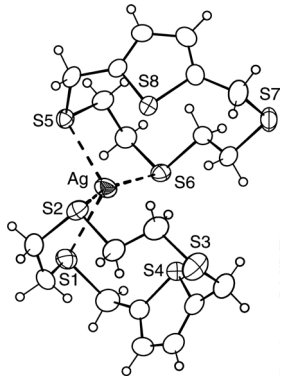

Abb. 5. $[Ag(C_{10}H_{14}S_4)_2](CF_3SO_3)$ (**5**). Die Rotationsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

plex ist $[Ag_2(pic)(18S6)](pic)$ (pic = Pikrat) [15], bei dem *zwei* Ag-Ionen an einen 18S6-Liganden, ebenfalls unter Kettenbildung, gebunden sind. Ein Ag-Ion ist verzerrt trigonal-bipyramidal pentakoordiniert und verbrückt über jeweils zwei S-Atome benachbarte Liganden und ist ferner an ein Pikrat-Ion koordiniert. Das andere Ag-Ion ist tetraedrisch koordiniert von jeweils drei S-Atomen des Liganden und einem S-Atom eines benachbarten Liganden. Dabei sind die Ag-S-Bindungslängen für das pentakoordinierte S-Atom sehr unterschiedlich, es gibt zwei kurze Bindungen von 254 und 256 pm und zwei lange von 278 und 301 pm. Für das tetrakoordinierte Ag-Ion sind die Ag-S-Bindungslängen erwartungsgemäß kürzer, sie liegen zwischen 244 und 267 pm.

In **4** ist der Ligand 18S6 zentrosymmetrisch. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten $[CdI_2(18S6)]$ in der Elementarzelle. Die Cadmiumionen besetzen Inversionszentren, desgleichen liegen die Schwerpunkte der 18S6-Moleküle in Inversionszentren. Die Cd-Atome sind oktaedrisch von zwei Iodidionen und zweimal je zwei S-Atomen benachbarter Ringe koordiniert (vgl. Abb. 4). Die sechs S-Atome des Liganden liegen annähernd in einer Ebene, die mittlere Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt 7,4 pm.

Durch die Bindung von CdI_2-Einheiten mit nur jeweils zwei S-Atomen der 18S6-Moleküle entstehen Ketten, in denen sich CdI_2- und 18S6-Gruppen abwechseln. Hier kommt der Unterschied der Konformation von Thiakronenethern gegenüber der von Oxakronenethern zum Tragen, der die Ausbildung von Bindungen zu allen sechs S-Atomen des Rings erschwert. Bei dem entsprechenden Komplex von CdI_2 mit dem Oxakronenether 18-Krone-6 koordinieren dagegen alle 6 O-Atome des Rings mit dem Cadmiumion, das sich im Ringzentrum befindet; die beiden I-Ionen liegen ober- bzw. unterhalb des Rings und vervollständigen die oktaedrische Koordinationssphäre [16].

Der Cd-S-Abstand in **4** beträgt 268,2 pm. Es gibt nur wenige Vergleichsstrukturen, in denen Cd-Ionen mit der Koordinationszahl 6 an Schwefel gebunden sind. Ein Beispiel ist $[\{Cd(OS_2CSC_6H_2Bu^t{}_3)_2(C_2H_5OH)\}_2]$, in dem die Cd-Ionen an 2 S- und 4 O-Atome gebunden sind; die Cd-S-Abstände liegen hier zwischen 258 und 262 pm [17].

Mit dem Thiopheno-Coronanden 3,6,9,14-Tetrathiabicyclo[9.2.1]tetradeca-11-13-dien („14S4") und Silber(I)trifluoromethansulfonat konnten wir den Komplex $[Ag(14S4)](CF_3SO_3)$ (**5**) erhalten (Abb. 5). Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Zelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen. Der Komplex ist sandwichartig gebaut. Die Ag-Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, ein Ag-Ion verknüpft über jeweils zwei S-Atome zwei Liganden. Dabei erfolgt die Bindung zu einem der S-Atome, die zur Thiophengruppe benachbart sind (S1 und S5) mit Ag-S-Abständen von 268,8(1) bzw. 260,6(1) pm, und dem der Thiophengruppe gegenüber liegenden S-Atom (S2 und S6) mit deutlich kürzeren Abständen von 252,7(1) bzw. 255,8(1) pm. Diese Bindungslängen sind auch kürzer als die in den Ag-Thiaether-Komplexen **1** und **3**. Die S-Atome der Thiophengruppen (S4 und S8) zeigen in Richtung der Ag-Ionen, ihre Abstände zum Ag-Ion betragen 337,7(1) bzw. 331,4(2) pm, was allenfalls auf

schwache Wechselwirkungen hin deutet. Die Atome S3 und S7, die zweiten zur Thiophengruppe benachbarten S-Atome, sind auf Grund der starren Geometrie des Thiophenrestes vom Ag-Ion weg orientiert, die Abstände sind mit 549,5(1) bzw. 547,4(1) pm sehr lang, so dass eine Wechselwirkung auszuschließen ist. Zwischen den Ag-Ionen und den Anionen bestehen keine koordinativen Bindungen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

[1] J. Shen, J. Pickardt, Z. Naturforsch. **47b**, 1736 (1992).
[2] SMART Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI) 1996.
[3] SAINT Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI) (1994; 1996).
[4] G. M. Sheldrick, SADABS, Empirical Absorption Correction Program, Göttingen (1996).
[5] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1997).
[6] G. M. Sheldrick, SHELXTL Reference Manual, Version 5.1, Bruker AXS, Madison (WI) (1994; 1997).
[7] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, M. Berndt, DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn (1996).
[8] T. Yamaguchi, F. Yamazaki, T. Ito, Acta Crystallogr. **C58**, m213 (2002).
[9] J. Pickardt, S. Wiese, Z. Naturforsch. **52b**, 847 (1997).
[10] M. Herceg, D. Matković-Čalogovic, Acta Crystallogr. **C48**, 1779 (1992).
[11] N. Galešić, M. Herceg, D. Sevdić, Acta Crystallogr. **C42**, 565 (1986).
[12] J. Pickardt, P. Wischlinski, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 1527 (1999).
[13] A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. Schröder, Polyhedron **4**, 513 (1989).
[14] P. J. Blower, J. A. Clarkson, S. C. Rawie, J. R. Hartman, R. E. Wolf (Jr.), R. Yagbasan, S. G. Bott, S. R. Cooper, Inorg. Chem. **28**, 4040 (1989).
[15] N. Galešić, M. Herceg, D. Sevdić, Acta Crystallogr. **C44**, 1405 (1988).
[16] A. Hazell, Acta Crystallogr. **C44**, 88 (1988).
[17] X. Jin, K. Tang, T. Xia, Y. Tang, J. Coord. Chem. **34**, 187 (1995).