

Ag(I)-, Hg(II)- und Pt(II)-Komplexe von Maleonitril-thiakronenethern

Ag(I), Hg(II) and Pt(II) Complexes with Maleonitrile-thiacrown Ethers

Holger Müller, Alexandra Kelling, Uwe Schilde und Hans-Jürgen Holdt

Universität Potsdam, Institut für Chemie, Karl-Liebknecht-Straße 24–25, 14476 Golm, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. H.-J. Holdt. Fax: +49 (0) 331 977 5055.
E-mail: holdt@chem.uni-potsdam.de

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 1003–1015; received June 4, 2009

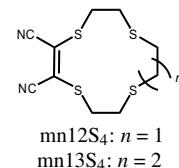
The synthesis and single crystal X-ray structures of eight Ag^I, Hg^{II}, and Pt^{II} complexes with the thiacrown ethers maleonitrile-tetrathia-12-crown-4 (mn12S₄), maleonitrile-tetrathia-13-crown-4 (mn13S₄), and maleonitrile-pentathia-15-crown-5 (mn15S₅) (**1**) are reported. The ligand mn15S₅ was synthesized for the first time and characterized by X-ray diffraction. With silver(I) perchlorate and silver(I) tetrafluoroborate it forms the chiral complexes [Ag(mn15S₅)]ClO₄·CH₃NO₂ (**2**) and [Ag(mn15S₅)]BF₄·CH₃NO₂·0.25H₂O (**3**) with half-sandwich moieties. Ag^I is located in a distorted tetrahedral coordination environment, involving three sulfur atoms of the crown cycle and a fourth one of the adjacent half-sandwich moiety, forming a helical structure. The reaction of Hg(ClO₄)₂ with mn13S₄ yielded the dinuclear complex [Hg₂(mn13S₄)₃](ClO₄)₄ (**4**) containing two half-sandwich moieties with a third ligand molecule as a bridging unit. Mercury(II) chloride and mercury(II) iodide react with mn12S₄ and mn13S₄ to form complexes of the general composition [HgX₂(L)] (X = Cl, I; L = mn12S₄, mn13S₄): [HgCl₂(mn12S₄)] (**5**), [HgI₂(mn12S₄)] (**6**), [HgCl₂(mn13S₄)] (**7**) or [HgX₂(L)₂] (X = I; L = mn13S₄): [HgI₂(mn13S₄)₂] (**8**). Only one or two sulfur atoms of the ligand are involved in the complexation, and chain or ribbon structures are formed. In these compounds the HgX₂ units (X = Cl, I) are preserved, coordinated by sulfur atoms of bridging mn12S₄ or mn13S₄ ligands. In all complexes of this type, the metal atoms are not coordinated inside the cavity, but in an exocyclic mode, because the diameter of the macrocycle is too small.

Additionally, the PtCl₂ complex of mn12S₄ was investigated, where Pt^{II} is coordinated in an exocyclic mode forming the complex [PtCl₂(mn12S₄)] (**9**). Two of the four sulfur atoms of the macrocycle are bonded to the metal giving together with both chlorine atoms a square-planar coordination geometry. Together with a long-range interaction with a further sulfur atom of the macrocycle a square-pyramidal coordination environment is formed.

Key words: Silver Complexes, Mercury Complexes, Platinum Complex, Pentathiacrown Ether, Tetrathiacrown Ether, Maleonitrile, Crystal Structure

Einleitung

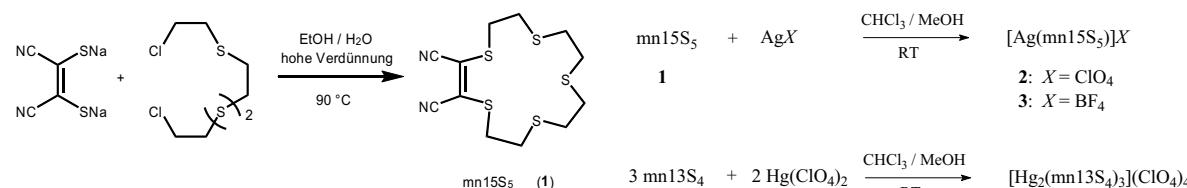
Im Rahmen unserer Untersuchungen mit Tetrathiacronenethern berichteten wir bereits über Silber(I)-Komplexe mit der Maleonitril-tetrathia-12-krone-4 (mn12S₄) und der Maleonitril-tetrathia-13-krone-4 (mn13S₄), bei denen in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis endocyclische Sandwich- und Halbsandwichstrukturen gefunden wurden ([Ag(mn12S₄)₂]⁺: erster Sandwichkomplex mit abgeschlossener Octa(thioether)-Koordinationssphäre, CSD-Code: DEKFUV; [Ag(mn13S₄)₂]⁺: Halbsandwichkomplex, bei dem ein Ligandmolekül über alle vier S-Atome und ein zweites nur über ein S-Atom koordiniert ist, CSD-Code: DEKGAC;



Schema 1. Maleonitril-tetrathiacronenether (mn12S₄ und mn13S₄).

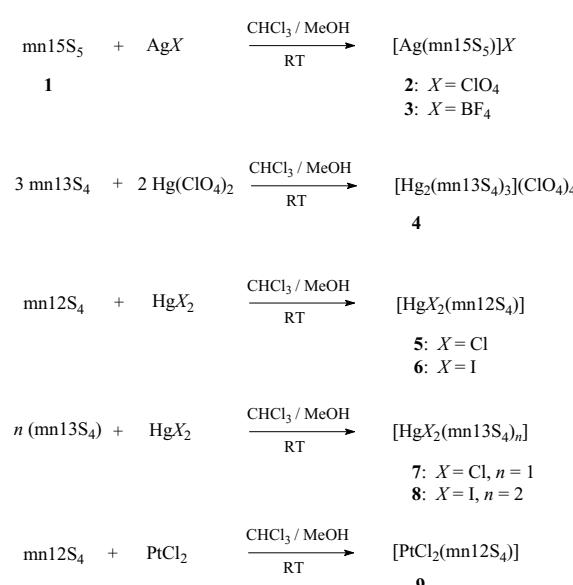
[Ag₂(mn13S₄)₃]²⁺: zwei Halbsandwicheinheiten sind über einen dritten Liganden verbrückt, CSD-Code: DEKGEG [1].

In Fortführung dieser Arbeiten haben wir mit der Synthese der pentathiaanalogen Maleonitril-pentathia-15-krone-5 den Hohlraumdurchmesser noch einmal vergrößert und das komplexchemische Verhalten des



Schema 2. Synthese der Maleonitril-pentathia-15-krone-5 (mn15S₅).

neuen Liganden gegenüber AgClO_4 und AgBF_4 untersucht. Außerdem wollten wir der Frage nachgehen, ob sich bei der Reaktion von mn12S_4 und mn13S_4 mit Quecksilber(II) auch Sandwichkomplexe bilden. Ergänzend wurde mn12S_4 auch mit PtCl_2 umgesetzt. Der Einsatz maleonitrilhaltiger Thiakronenether ist vor allem deshalb von Interesse, weil sich mit diesen mitunter endocyclische Komplexierungen erzwingen lassen. So konnte durch die Einführung der starren ungesättigten Maleonitril-Einheit (mn) zwischen den beiden S-Atomen in der 1,4-Dithia-18-krone-6 ($18\text{S}_2\text{O}_4$) mit der resultierenden Maleonitril-dithia-18-krone-6 ($\text{mn18S}_2\text{O}_4$) bei der Reaktion mit HgCl_2 die Bildung eines „in-cavity“-Komplexes der Zusammensetzung $[\text{HgCl}_2(\text{mn18S}_2\text{O}_4)]$ beobachtet werden [2, 3] (CSD-Codes: WICWOU/WICWOU01), während mit dem gesättigten Pendant $18\text{S}_2\text{O}_4$ die endocyclische Komplexierung unterbleibt [4, 5] (CSD-Codes: BARGUW, ZITSOK). In Abhängigkeit vom Metallion konnten sowohl mit $\text{mn18S}_2\text{O}_4$ als auch mit maleonitrilhaltigen 1,4-Dithiakronenethern kleinerer Ringgröße ($\text{mn15S}_2\text{O}_3$ und $\text{mn12S}_2\text{O}_2$) sowohl endocyclische $\{[\text{Tl}(\text{mn18S}_2\text{O}_4)]\text{PF}_6$ [3] (CSD-Code: RILGIC), $[\text{Ag}(\text{mn15S}_2\text{O}_3)]\text{ClO}_4$ [6, 7] (CSD-Codes: DAQYUP, HIJLAN), als auch Halbsandwichkomplexe $\{[\text{M}(\text{mn15S}_2\text{O}_3)]\text{Cl}_3$; $\text{M} = \text{Sb}$ [2, 8] (CSD-Codes: RILCOE, GOTHEC), $\text{M} = \text{Bi}$ [8] (CSD-Code: RILCEU); $[\text{Tl}(\text{mn15S}_2\text{O}_3)]\text{ClO}_4$ [3] (CSD-Code: RILFAT) } oder Sandwichkomplexe $\{[\text{Ag}(\text{mn12S}_2\text{O}_2)]X; X = \text{PF}_6$ [7] (CSD-Code: HIJKOA), $X = \text{ClO}_4$ [3] (CSD-Code: RILDAR); $[\text{Ag}(\text{mn15S}_2\text{O}_3)_2]\text{PF}_6$ [7] (CSD-Code: HIJKUG) } erhalten werden. Kürzlich berichteten wir über Quecksilber(II)-chlorid- und -iodid-Komplexe mit ungesättigten Dithia- und Tetraathiakronenethern der Ringgliedzahlen 30, 21, 18 und 12, bei denen ab Ringgliedzahl 18 „in-cavity“-Komplexe – im Falle der 30-gliedrigen Dichinoxalin-tetrathia-30-krone-10 mit zwei Molekülen HgCl_2 im Hohlraum [CSD-Code: DEBWAJ] – gebildet werden [9]. Bei der Reaktion von HgI_2 mit der kleineren zwölfgliedrigen



Schema 3. Darstellung der Komplexe **2–9**.

ungesättigten Dithiakrone 4-Methyl-benzo-dithia-12-krone-4 ($\text{meb}12\text{S}_2\text{O}_2$) wurde die Bildung eines Halbsandwichkomplexes der Zusammensetzung $[\text{HgI}(\text{meb}12\text{S}_2\text{O}_2)]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ [CSD-Code: DEBWIR] beobachtet. Im Falle von $\text{mn}12\text{S}_4$ und $\text{mn}13\text{S}_4$ war aufgrund des geringen Hohlraumdurchmessers mit der Entstehung endocyclischer Hg^{II} -Komplexe nicht zu rechnen. Für Tetraathiakronenether sollte die Ringgliedzahl mindestens 16 betragen [10]. Die Schemata 1, 2 und 3 zeigen die verwendeten Liganden, die Synthese der Maleonitril-pentathia-15-krone-5 ($\text{mn}15\text{S}_5$) und die Synthesewege zur Herstellung der Komplexe. Bei Raumtemperatur bildeten sich in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ -Lösungen feinkristalline, gelbe Niederschläge der Metallkomplexe, die isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Struktur der Liganden

Die Liganden $\text{mn}12\text{S}_4$ und $\text{mn}13\text{S}_4$ wurden nach einer von uns publizierten Vorschrift durch Makrocyclisierung des Dinatriummaleonitrildithiolates [11] mit 1,8-Dichlor-3,5-dithia-octan und 1,9-Dichlor-3,7-dithia-nonan in Ethanol/Wasser-Gemischen unter der Bedingung einer hohen Verdünnung gewonnen. Auf analogem Wege und durch die Verwendung von 1,11-Dichlor-3,6,9-trithia-undecan gelang erstmalig die Synthese der Maleonitril-pentathia-15-krone-5 ($\text{mn}15\text{S}_5$) (Schema 2).

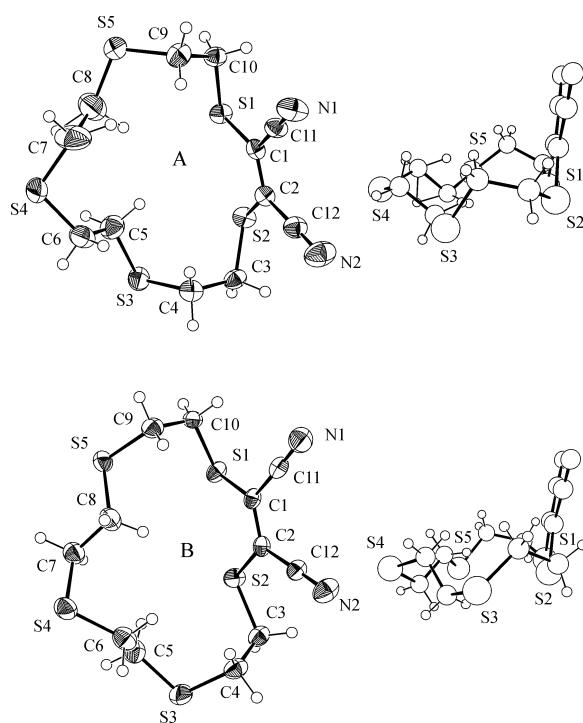


Abb. 1. Molekülstrukturen des Maleonitril-Pentathiakronenethers $\text{mn}15\text{S}_5$ (**1**) in der Auf- und Seitenansicht. Im Kristall befinden sich zwei unabhängige Moleküle, die sich in den Konformationen unterscheiden. Ausgewählte Torsionswinkel A/B [$^{\circ}$]: S₂—C₃—C₄—S₃ 70,1(2)/79,5(2), S₃—C₅—C₆—S₄ -159,2(2)/-163,03(15), S₄—C₇—C₈—S₅ 177,1(2)/-164,2(2), S₅—C₉—C₁₀—S₁ -81,4(2)/-56,2(2), S₁—C₁—C₂—S₂ 3,2(3)/-2,8(3).

Die Verbindungen $\text{mn}12\text{S}_4$ und $\text{mn}13\text{S}_4$ wurden bereits früher von uns röntgenkristallographisch charakterisiert [1] (CSD-Codes: DEKFIJ, DEKFOP). Von der erstmalig synthetisierten Maleonitril-pentathiacyclic-krone-5 ($\text{mn}15\text{S}_5$) konnte ebenfalls eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die Molekülstruktur von $\text{mn}15\text{S}_5$ (**1**) ist in der Abbildung 1 in der Auf- und Seitenansicht dargestellt.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, die sich in ihren Konformationen geringfügig unterscheiden. In dem einen Molekül (A) findet man annähernd C_s -Symmetrie. Die Spiegelebene verläuft durch das Atom S_{4A} und die Mittelsenkrechte zur C_{1A}—C_{2A}-Bindung. In beiden Molekülen sind die Schwefelatome S₃, S₄ und S₅ exodontat, die an der starren Maleonitrileinheit gebundenen Schwefelatome endodontat (S_{1A}, S_{1B}, S_{2B}) oder halb endo-/halb exodontat (S_{2A}) orientiert. Die Hälfte der vier S—CH₂—CH₂—S-Gruppen liegt in antiperiplanaren Konforma-

tionen vor. Dagegen besitzen die Untereinheiten S₁—C₁₀—C₉—S₅ und S₂—C₃—C₄—S₃ bereits eine für die endocyclische Komplexbildung günstige *g*-Konformation. In der gesättigten Pentathia-15-krone-5 liegt dagegen nur eine der fünf S—CH₂—CH₂—S-Gruppen in einer *g*-Konformation vor [12] (CSD-Code: FOPCES). Der für Maleonitrilkronenether typische Knickwinkel, der hier von der durch die Ringatome S₁, C₁₀ ... S₂, C₂ definierten Ausgleichsebene und der Dicyandithio-ethen-Einheit gebildet wird, beträgt 72,94(6) $^{\circ}$ (Molekül A) bzw. 66,43(6) $^{\circ}$ (Molekül B). In der dithiaanalogen Krone $\text{mn}15\text{S}_2\text{O}_3$ beträgt er dagegen nur 60,9 $^{\circ}$ [13] (CSD-Code: JUDRIJ).

Strukturen der Silber(I)-Komplexe

Bei der Reaktion von $\text{mn}15\text{S}_5$ mit Silber(I)-perchlorat bzw. -tetrafluoroborat (AgY ; $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^-) bilden sich Halbsandwichkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{mn}15\text{S}_5)]\text{Y}$.

$[\text{Ag}(\text{mn}15\text{S}_5)]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ (2)

Die Koordination des halbsandwichartigen Komplexations $[\text{Ag}(\text{mn}15\text{S}_5)]^+$ und die Anordnung im Kristall zeigt die Abbildung 2.

Das Silberion ist verzerrt tetraedrisch koordiniert unter Beteiligung der makrocyclischen Donoratome S₂, S₃ und S₅ und einem weiteren Schwefelatom (S_{4'}) aus einer benachbarten Halbsandwicheinheit. Von der starren Dithiomaleonitril-Einheit kann nur ein Schwefelatom (S₂) koordinieren. Die Ag—S-Bindungslängen liegen im Bereich von 2,541(1) bis 2,799(1) Å. Die S—Ag—S-Winkel variieren von 79,14(3) $^{\circ}$ bis 126,79(3) $^{\circ}$. Dem idealen Tetraederwinkel am nächsten liegen die unter Beteiligung des benachbarten Schwefelatoms S_{4'} gebildeten Bindungswinkel (102,66(3) $^{\circ}$ bis 110,84(3) $^{\circ}$). Das Silberatom befindet sich jeweils 0,7725(6) Å über der von den Ringatomen S₂, S₃ und S₅ erzeugten Ebene. Im Vergleich zum freien Liganden verändern sich die S—CH₂—CH₂—S-Torsionswinkel bei der Komplexbildung deutlich, und auch die im freien Liganden antiperiplanar angeordneten Schwefelatome in S₃—C₅—C₆—S₄ und S₄—C₇—C₈—S₅ liegen nunmehr in einer *g*-Konformation vor (siehe Legenden zu den Abbildungen 1 und 2). Unter dem Einfluss des Zentralions haben die Donoratome S₃ und S₅ nunmehr einen drastisch geringeren Abstand (4,564 Å; zum Vergleich: S₃...S₅ (Ligand A/B) 6,894/7,056 Å). Ebenso wie der freie Ligand A zeigt der Komplex die bereits oben beschriebene Pseudo- C_s -Symmetrie, wobei sich

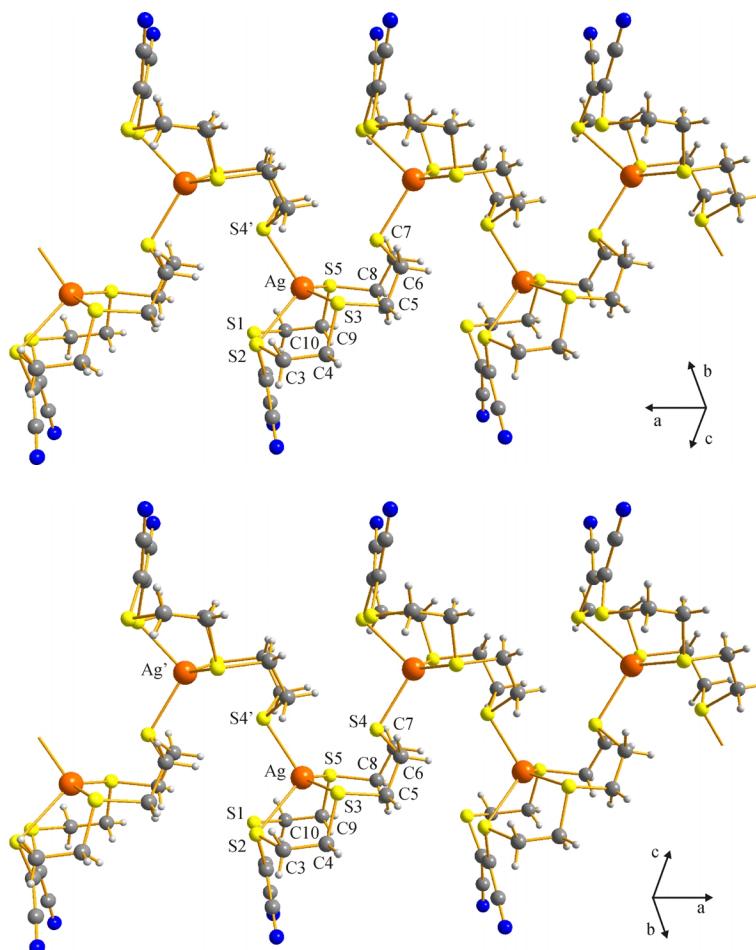


Abb. 2. Kristallstruktur des Komplexkations $[\text{Ag}(\text{mn15S}_5)]^+$ in (2). Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$]: Ag–S2 2,799(1), Ag–S3 2,580(1), Ag–S5 2,541(1), Ag–S4' 2,6205(9); S2–Ag–S3 79,14(3), S2–Ag–S4' 102,66(3), S3–Ag–S4' 106,05(3), S5–Ag–S4' 110,84(3), S3–Ag–S5 126,07(3), S2–Ag–S5 126,79(3), S2–C3–C4–S3 64,4(3), S3–C5–C6–S4 –63,2(4), S4–C7–C8–S5 54,2(4), S5–C9–C10–S1 –63,9(3), S1–C1–C2–S2 –2,1(5). Symmetrieeoperator: ' 0,5 + x, 1,5 – y, –z.

das Silberion zusätzlich auf der Spiegelebene befindet. Vergleicht man die Abstände des Silberions zu den Schwefelatomen der Maleonitrileinheit, so findet man zum koordinierten Donoratom S2 naturgemäß einen geringeren Abstand als zum nicht in die Koordination einbezogenen Schwefelatom S1.

Die Halbsandwich-Einheiten sind über die Schwefelatome S4 schraubenartig entlang der kristallographischen *a*-Achse verknüpft, wobei sich eine polymere Kettenstruktur in Form einer Helix ausbildet. Die Maleonitrileinheiten weisen dabei doppelt sägezahnartig nach außen. Die Verbindung kristallisiert in einer chiralen Raumgruppe ($P2_12_12_1$). Dies bedeutet, dass in einem Einkristall immer nur Helices gleicher Händigkeit vorliegen. Im für die Kristallstrukturanalyse ausgewählten Einkristall liegt eine rechtsdrehende Helix vor, d. h. das Δ -Enantiomere. Die absolute Struktur konnte mit Hilfe des Flack-

Parameters eindeutig bestimmt werden [14]. Neben dem Perchloraat-Ion wird als Lösungsmittelmolekül Nitromethan in die Struktur eingebaut.

$[\text{Ag}(\text{mn15S}_5)]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (3)

Wird Silbertetrafluoroborat anstelle von Silberperchlorat eingesetzt, ändern sich die Struktur des komplexen Kations $[\text{Ag}(\text{mn15S}_5)]^+$ sowie die schraubenförmige Anordnung in der Struktur kaum, wie aus der Abbildung 3 hervorgeht. Die Struktur ist ebenfalls helical. Im Gegensatz zur oben beschriebenen Verbindung mit dem Perchloraat-Anion fand man hier im gewählten Einkristall das Λ -Enantiomere. Außerdem wird neben Nitromethan auch Wasser als Lösungsmittel eingebaut. Ansonsten ist die Verbindung der oben beschriebenen ähnlich. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel sowie Torsionswinkel können der Legende entnommen werden.

Abb. 3. Kristallstruktur des Komplexkations $[\text{Ag}(\text{mn15S}_5)]^+$ in (3). Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$]: Ag–S2 2,8019(8), Ag–S3 2,5751(8), Ag–S5 2,5381(7), Ag–S4' 2,6122(7); S2–Ag–S3 79,07(2), S2–Ag–S4' 102,48(2), S3–Ag–S4' 106,62(2), S5–Ag–S4' 110,85(2), S3–Ag–S5 125,13(3), S2–Ag–S5 127,50(2), S2–C3–C4–S3 –65,6(3), S3–C5–C6–S4 63,1(3), S4–C7–C8–S5 –53,9(3), S5–C9–C10–S1 63,4(3), S1–C1–C2–S2 1,8(4). Symmetrieeoperator: ' x – 0,5, 0,5 – y, 2 – z.

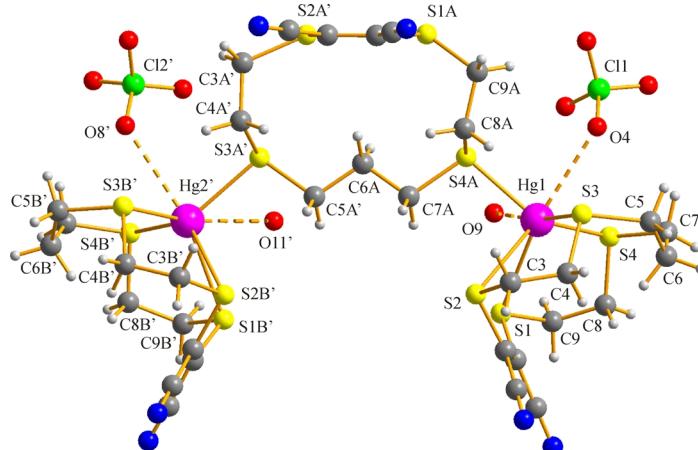


Abb. 4. Molekülstruktur des Komplexes $[Hg_2(mn13S_4)_3](ClO_4)_4$ (4). Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$]: Hg1–S1 2,903(2), Hg1–S2 3,121(2), Hg1–S3 2,604(2), Hg1–S4 2,516(2), Hg1–S4A 2,486(2), Hg2–S1B 2,920(2), Hg2–S2B 3,043(2), Hg2–S3B 2,609(2), Hg2–S4B 2,529(2), Hg2–S3A 2,513(1); S1–Hg1–S2 64,26(5), S1–Hg1–S3 125,55(5), S1–Hg1–S4 79,74(5), S1–Hg1–S4A 107,19(5), S2–Hg1–S3 74,61(5), S2–Hg1–S4 92,89(5), S3–Hg1–S4 104,66(6), S3–Hg1–S4A 109,04(6), S1B–Hg2–S2B 65,23(5), S1B–Hg2–S3B 126,35(6), S1B–Hg2–S4B 78,86(6), S1B–Hg2–S3A 111,84(5), S2B–Hg2–S3B 76,27(5), S2B–Hg2–S3A 96,74(5), S3B–Hg2–S4B 103,51(6), S3B–Hg2–S3A 108,34(6), S4B–Hg2–S3A 127,02(5); S2–C3–C4–S3 66,5(7), S4–C8–C9–S1 –64,9(7), S1–C1–C2–S2 1,7(7), S2A–C3A–C4A–S3A 71,6(6), S4A–C8A–C9A–S1A 68,3(7), S1A'–C1A–C2A–S2A –1,4(8), S2B–C3B–C4B–S3B 65,7(7), S4B–C8B–C9B–S1B –65,9(6), S1B–C1B–C2B–S2B 0,3(8). Symmetriegerator: ' $1,5 - x, 0,5 - y, 1 - z$.

Strukturen der Quecksilber(II)-Komplexe

Bei der Reaktion von Quecksilber(II)-perchlorat mit Maleonitril-tetrathia-13-krone-4 bildet sich ein Zweikernkomplex der Zusammensetzung $[Hg_2(mn13S_4)]_3(ClO_4)_4$. Werden Quecksilber(II)-chlorid bzw. -iodid eingesetzt, so entstehen Komplexe der Zusammensetzung $[HgX_2(L)]$ ($X = \text{Cl}, \text{I}; L = \text{mn}12\text{S}_4, \text{mn}13\text{S}_4$) oder $[HgX_2(L)_2]$ ($X = \text{I}; L = \text{mn}13\text{S}_4$).

$[Hg_2(mn13S_4)_3](ClO_4)_4$ (4)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 4 dargestellt. Die beiden nahezu identischen Halbsandwichfragmente $[Hg_1(\text{mn}13\text{S}_4)]^+$ und $[Hg_2(\text{mn}13\text{S}_4(B))]^+$ sind über ein drittes Ligandmolekül $\text{mn}13\text{S}_4(A)$ über die Atome S4A und S3A' exocyclisch verbrückt. Das Koordinationspolyeder lässt sich am besten als verzerrte quadratische Pyramide beschreiben. Hg(II) befindet sich 1,062(1) (Hg_1) bzw. 1,0571(1) \AA (Hg_2) über den von jeweils vier S-Atomen der vierfach koordinierten $\text{mn}13\text{S}_4$ -Moleküle gebildeten besten Ebenen. Alle vier Thioether-Schwefelatome sind synclinal angeordnet. Das Quecksilberatom taucht merklich in den Makrocyclenhohlräum ein, wodurch mehr als die Hälfte seiner Koordinationssphäre abgeschirmt wird. Dadurch

wird das zweite Ligandmolekül nur noch exodontat wirksam.

Die Schwefelatome S3A' und S4A vervollständigen die Koordinationspolyeder. Die Hg–S-Abstände variieren von 2,486(2) bis 3,121(2) \AA (um 27 % verkürzt im Vergleich zur Summe der van-der-Waals-Radien), wobei an einem Hg(II)-Zentrum jeweils drei kurze und zwei lange Hg–S-Abstände beobachtet werden (s. Legende zur Abb. 4). Letztere treten stets zwischen Hg und den zur Dithioethen-Einheit gehörenden S-Atomen auf. Durchweg lange Hg–S-Bindungen ($> 3,10 \text{\AA}$) wurden auch bei $Hg_2L_2Cl_2$ ($L = 1,4,7,10,13,16$ -Hexathiacyclo-octadeca-2,5,8,11,14,17-hexaen) [15] (CSD-Code: TACSUM) gefunden. Wird dagegen die analoge gesättigte Krone 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan als Ligand eingesetzt, so treten nur kurze Hg–S-Bindungen auf, infolge der hohen Symmetrie dieses Komplexes alle in einer Länge von 2,689 \AA [16] (CSD-Code: LATMID). In dem von uns untersuchten Komplex stehen die Zentralatome noch mit jeweils einem O-Atom von vier Perchlorat-Anionen in van-der-Waals-Kontakt ($Hg_1 \cdots O_4 = 2,904(5)$, $Hg_1 \cdots O_9 = 3,051(6)$, $Hg_2 \cdots O_8 = 2,979(8)$ und $Hg_2 \cdots O_{11} = 3,202(6) \text{\AA}$). In die Struktur wird außerdem fehlgeordnetes Nitromethan als Lösungsmittel eingebaut.

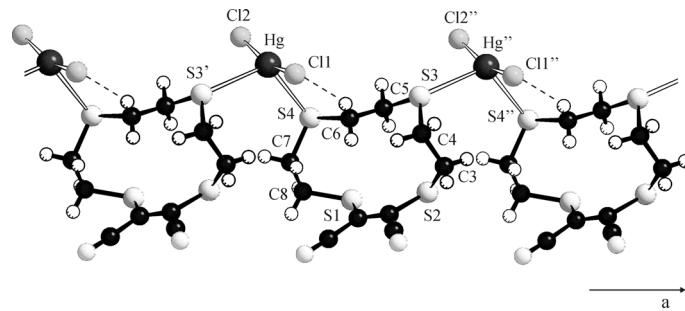


Abb. 5. Kristallstruktur des Komplexes $[HgCl_2(mn12S_4)]$ (5). Die Ketten verlaufen entlang der kristallographischen a -Achse. Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$]: Hg–Cl1 2,359(1), Hg–Cl2 2,314(1), Hg–S4 2,871(1), Hg–S3' 2,922(1); Cl1–Hg–Cl2 161,65(6), S3'–Hg–S4 113,06(4); S2–C3–C4–S3 66,2(5), S3–C5–C6–S4 –164,4(3), S4–C7–C8–S1 –60,4(5), S1–C1–C2–S2 3,5(7). Wasserstoffbrücken: C6–H6A…Cl1 2,83(6), 3,569(6) \AA , 148(5) $^\circ$; C8–H8A…Cl1'' 2,77(5), 3,651(6) \AA , 147(5) $^\circ$; C7–H7A…Cl2''' 2,64(6), 3,496(6) \AA , 147(5) $^\circ$. Symmetrieeoperatoren: ' $1 - x, y, z$; '' $1 + x, y, z$; ''' $1 - x, 2 - y, 1 - z$.

Ein Quecksilber(II)-Komplex mit penta(thioether)-koordiniertem Metallzentrum wurde bisher nur bei $[HgI]PF_6$ (L = Pentathia-15-krone-5), in dem Hg(II) aufgrund der größeren Ringgröße endocyclisch gebunden wird, beschrieben [17] (CSD-Code: VUGHEK).

$[HgCl_2(mn12S_4)]$ (5)

Quecksilber(II)chlorid bildet mit der Maleonitril-tetrathia-12-krone-4 eine Kettenstruktur. Sie ist in der Abbildung 5, zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln, dargestellt.

Der Ligand verknüpft als bidentater S_2 -Ligand jeweils zwei $HgCl_2$ -Einheiten, und es bildet sich ein eindimensionales Koordinationspolymer, dessen Stränge entlang der kristallographischen a -Achse ausgerichtet sind. Gemäß dem entsprechenden Gittervektor ergibt sich ein Hg…Hg-Abstand von 8,9070(7) \AA . Darüber hinaus findet man nichtklassische C–H…Cl-Wasserstoffbrückenbindungen, die einerseits der Stabilisierung innerhalb der Kette dienen, andererseits aber auch die Ketten untereinander verknüpfen. Sie werden durch folgende Parameter charakterisiert: C6–H6A…Cl1 2,83(6) und 3,569(6) \AA , 148(5) $^\circ$ (innerhalb der Kette); C8–H8A…Cl1'' 2,77(5) und 3,651(6) \AA , 147(5) $^\circ$; C7–H7A…Cl2''' 2,64(6) und 3,496(6) \AA , 147(5) $^\circ$ (zwischen den Ketten; Symmetrieeoperatoren für Cl1'': $x, 1 + y, z$; für Cl2'''': $1 - x, 2 - y, 1 - z$). Die Entfernung der Hg-Atome zwischen den Strängen beträgt 4,3614(5) \AA . Im Vergleich zur Kristallstruktur von $HgCl_2$ [18] sind folgende signifikante Unterschiede festzustellen: Die Hg–Cl-Bindungslängen sind im vorliegenden Komplex mit 2,3145(14) bzw. 2,3591(13) \AA deutlich größer ($HgCl_2$: 2,272 \AA).

Dagegen verkleinert sich der Winkel Cl1–Hg–Cl2 auf 161,65(6) $^\circ$ ($HgCl_2$: 177,80 $^\circ$). Die beiden Hg–S(Thioether)-Abstände sind relativ groß, unterscheiden sich aber signifikant (Hg–S4: 2,8707(14) \AA ; Hg–S3': 2,9219(13) \AA). Sie deuten auf schwache Bindungen hin. Der von den Atomen S3'–Hg–S4 gebildete Brückenwinkel kommt mit 113,06(4) $^\circ$ dem Tetraederwinkel schon recht nahe. Eine wesentliche Änderung der Konformation des Tetrathiacoronanden in $[HgCl_2(mn12S_4)]$ im Vergleich zum freien Liganden tritt nicht auf.

$[HgI_2(mn12S_4)]$ (6)

Bei der Reaktion von Quecksilber(II)-iodid mit der Maleonitril-tetrathia-12-krone-4 entsteht ebenfalls ein Komplex mit 1:1-Stöchiometrie. Wie aus der Abbildung 6a hervorgeht, tritt in diesem zentrosymmetrischen Komplex die auch in anderen Quecksilber-Iod-Verbindungen anzutreffende Tetraiododiquecksilber(II)-Baugruppe auf [CSD (Version 5.30): 47 Einträge]. Diese Hg_2I_4 -Einheit ist durch zwei Moleküle $mn12S_4$ über jeweils ein Schwefelatom koordiniert. Die Hg1A–S4A-Bindungslänge beträgt 2,8928(14) \AA . Das Quecksilberatom befindet sich in einer stark verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung. Die entsprechenden Winkel variieren von 92,29(2) $^\circ$ bis 148,47(2) $^\circ$ (siehe Legende zur Abb. 6a). Der Hg…Hg-Abstand beträgt 3,9570(4) \AA . Im Vergleich zur Festkörperstruktur des roten Quecksilber(II)-iodids, in dem über Tetraederecken verknüpfte Einheiten vorliegen, sind bei den Hg–I-Bindungslängen im vorliegenden Komplex drastische Unterschiede zu beobachten. So sind die Bindungen zum terminal gebundenen Iodatom I2A

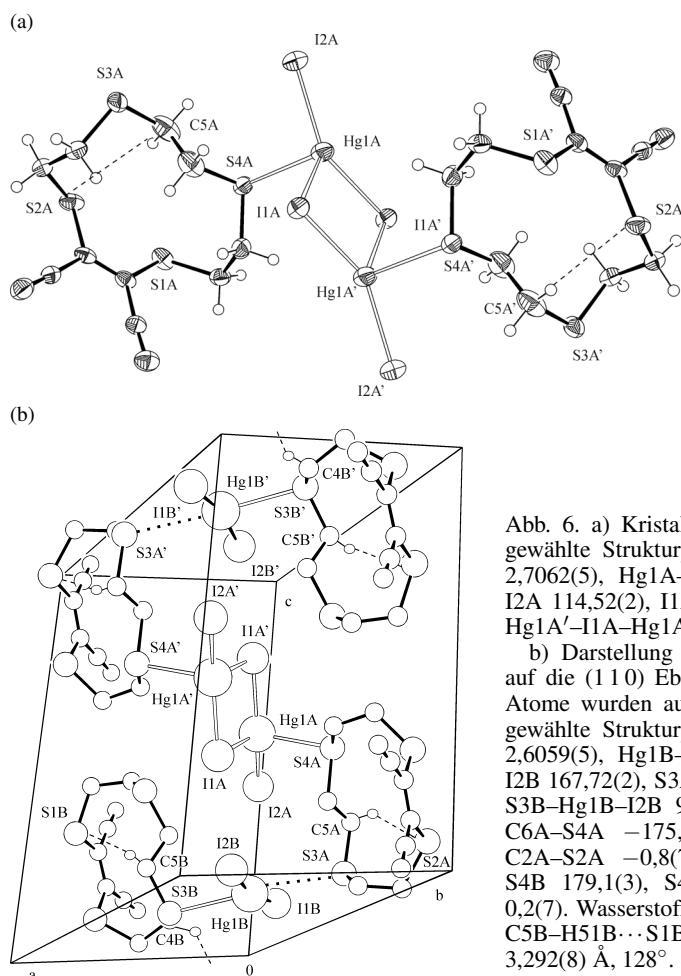


Abb. 6. a) Kristallstruktur des Komplexes $[\text{HgI}_2(\text{mn}12\text{S}_4)]$ (6). Ausgewählte Strukturparameter [\AA , °]: Hg1A–I1A 2,9973(5), Hg1A–I1A' 2,7062(5), Hg1A–I2A 2,6314(5), Hg1A–S4A 2,830(1); I1A–Hg1A–I2A 114,52(2), I1A'–Hg1A–I2A 148,47(2), S4A–Hg1A–I2A 95,39(3), Hg1A'–I1A–Hg1A 87,71(2). Symmetrieeoperator: ' $1-x, 1-y, 1-z$.

b) Darstellung der Elementarzelle von $[\text{HgI}_2(\text{mn}12\text{S}_4)]$ (6). Blick auf die (110) Ebene. Die nicht an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$]: $\text{Hg1B}-\text{I1B}$ 2,5929(5), $\text{Hg1B}-\text{I2B}$ 2,6059(5), $\text{Hg1B}-\text{S3B}$ 2,976(2), $\text{Hg1B}\cdots\text{S3A}$ 3,430(2); $\text{I1B}-\text{Hg1B}-\text{I2B}$ 167,72(2), $\text{S3A}-\text{Hg1B}\cdots\text{S3B}$ 178,26(4), $\text{S3B}-\text{Hg1B}-\text{I1B}$ 98,90(3), $\text{S3B}-\text{Hg1B}-\text{I2B}$ 90,41(3); $\text{S2A}-\text{C3A}-\text{C4A}-\text{S3A}$ 73,4(5), $\text{S3A}-\text{C5A}-\text{C6A}-\text{S4A}$ -175,3(3), $\text{S4A}-\text{C7A}-\text{C8A}-\text{S1A}$ -54,7(6), $\text{S1A}-\text{C1A}-\text{C2A}-\text{S2A}$ -0,8(7), $\text{S2B}-\text{C3B}-\text{C4B}-\text{S3B}$ 75,4(5), $\text{S3B}-\text{C5B}-\text{C6B}-\text{S4B}$ 179,1(3), $\text{S4B}-\text{C7B}-\text{C8B}-\text{S1B}$ -66,2(5), $\text{S1B}-\text{C1B}-\text{C2B}-\text{S2B}$ 0,2(7). Wasserstoffbrücken: $\text{C5A}-\text{H51A}\cdots\text{S2A}$ 2,85, 3,500(8) \AA , 125° ; $\text{C5B}-\text{H51B}\cdots\text{S1B}$ 2,83, 3,680(6) \AA , 146° ; $\text{C4B}-\text{H42B}\cdots\text{N2A''}$ 2,60, 3,292(8) \AA , 128° . Symmetrieeoperator: " $x, y - 1, z$.

mit 2,6314(5) Å sowie zu einem der beiden verbrückenden Iodatome (I1A') mit 2,7062(5) Å deutlich kürzer, dagegen zum zweiten Brücken-Iodatom (I1A) mit 2,9973(5) Å erheblich länger als im HgI_2 (2,774 Å). Das arithmetische Mittel dieser drei Hg–I-Bindungslängen beträgt 2,778 Å und stimmt mit der im HgI_2 beobachteten Bindungslänge interessanterweise gut überein.

Betrachtet man die gesamte Elementarzelle (Abb. 6b), so ist erkennbar, dass die beiden an der Hg_2I_4 -Einheit koordinierten $\text{mn}12\text{S}_4$ -Moleküle zusätzlich über jeweils ein Schwefelatom in long-range Wechselwirkung mit zwei weiteren HgI_2 ($\text{mn}13\text{S}_4$)-Einheiten (B) stehen. Der entsprechende $\text{Hg}1\text{B}\cdots\text{S}3\text{A}$ -Kontaktabstand beträgt 3,4301(19) Å (20 % verkürzt im Vergleich zur Summe der van-der-Waals-Radien). Die $\text{Hg}1\text{B}-\text{S}3\text{B}$ -Bindungslänge ist mit 2,9759(15) Å deutlich größer als die zwischen

den in die Verbrückung einbezogenen Schwefelatomen (S_4A/S_4A') und den Quecksilberatomen (Hg_1A/Hg_1A') der verbrückenden Hg_2I_4 -Einheit (s. o.). Weitere, allerdings schwache, intramolekulare $C-H\cdots S$ - und $C-H\cdots N$ -kontakte treten ebenfalls auf. Die entsprechenden Parameter können der Legende entnommen werden. Die bei der Komplexbildung im Liganden auftretenden Konformationsänderungen sind relativ gering, und die Konformation, in der die vier Schwefelatome die Ecken eines Quadrates bilden und exodontat orientiert sind [9, 19, 20], bleibt in den Komplexen in allen entsprechenden Molekülteilen der Coronanden erhalten (s. Legende). Zur Bildung eines Halbsandwichkomplexes wie bei der Reaktion von HgI_2 mit 4-Methyl-benzo-dithia-12-krone-4 (meb) zu $[HgI(mebl2S_2O_2)]^+$, mit Hexaiodomercurat(II) als Anion, kommt es also nicht [9] (CSD-Code: DEBWIR).

[HgCl₂(mn13S₄)] (7)

Quecksilber(II)-chlorid bildet mit der Maleonitriltetrathia-13-krone-4 ein polymeres Band entlang der kristallographischen *b*-Achse, das in der Abbildung 7 dargestellt ist. In diesem zentrosymmetrischen Koordinationspolymer werden die Hg₂Cl₄-Einheiten durch jeweils zwei Moleküle mn13S₄ miteinander verknüpft, wobei sich eine verzerrt trigonal-bipyramidal Anordnung um das Hg-Atom ergibt. Der Hg···Hg-Abstand innerhalb dieser Einheit beträgt 3,86 Å. Die apikalen Positionen werden von den Atomen Cl1 und S3' besetzt, die – das Koordinationszentrum einschließend – einen Winkel von 168,364(4)° bilden. Die verbleibenden drei Haftatome Cl1'', Cl2 und S4 bilden zusammen mit dem Zentralatom Winkel von 101,240(4), 95,603(5) und 159,569(5)°. Die Bindung zwischen dem Hg-Atom und dem terminal gebundenen Cl2 ist mit 2,4180(19) Å deutlich kürzer im Vergleich zu den brückenbildenden Hg–Cl-Bindungen, deren Länge 2,7544(19) bzw. 2,695(2) Å beträgt. Alle Bindungen

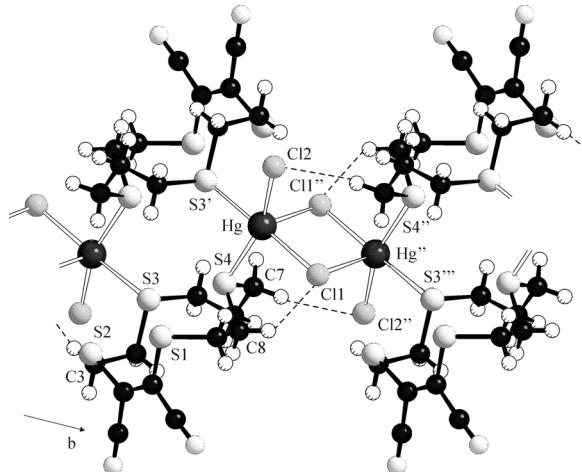


Abb. 7. Kristallstruktur des Komplexes [HgCl₂(mn13S₄)] (7). Die Kette verläuft entlang der kristallographischen *b*-Achse. Ausgewählte Strukturparameter [Å, °]: Hg–Cl1 2,695(2), Hg–Cl1'' 2,754(2), Hg–Cl2 2,418(2), Hg–S4 2,5233(2), Hg–S3' 3,012(2); Cl1–Hg···S3' 168,363(4), Cl1–Hg–Cl2 95,750(4), Cl1–Hg–Cl1'' 98,810(3), Cl1–Hg–S4 95,786(5), S4–Hg–Cl2 159,569(5), Cl1''–Hg–Cl2 95,603(5); S1–C3–C4–S3 57,7(7), S3–C5–C6–C7 83,0(8), C5–C6–C7–S4 –77,1(8), C6–C7–S4–C8 –78,1(6), C7–S4–C8–C9 176,7(5), S4–C8–C9–S1 –57,7(7), S1–C1–C2–S2 0,3(10). Wasserstoffbrücken: C8–H8A···Cl1 2,83, 3,532(8) Å, 130°; C9–H9B···Cl2''' 2,68, 3,418(10) Å, 133°; C7–H7A···Cl2'' 2,78, 3,746(8) Å, 171°; C5–H5B···Cl1''' 2,77, 3,726(8) Å, 167°; C3–H3A···Cl1'''' 2,73, 3,525(10) Å, 140°. Symmetrioperatoren: ' –x, 2 –y, 1 –z; '' 1 –x, 1 –y, 1 –z; ''' x, 1 +y, z; '''' x –1, 1 +y, z; ''''' –x, 1 –y, 1 –z.

sind damit erwartungsgemäß drastisch länger als im HgCl₂ (2,23 bzw. 2,27 Å).

Zwischen Hg und S4 wird eine starke Bindung (*d* = 2,52332(18) Å), zwischen Hg und S3' dagegen eine schwache Bindung (*d* = 3,0125(19) Å) gefunden. Die Struktur wird durch intra- und intermolekulare C–H···Cl-Wasserstoffbrücken stabilisiert (siehe Legende zur Abb. 7). Im vorliegenden Komplex ist im Unterschied zum Hg-Komplex mit der Maleonitril-12-krone-4 die annähernd lineare HgCl₂-Einheit nicht mehr vorhanden. Bei der Komplexbildung kommt es im Vergleich zum freien Liganden zu größeren konformativen Änderungen. Daraus resultiert, dass die beiden Schwefeldonoratome S3 und S4 eines verbrückenden mn13S₄-Moleküls enger zusammenrücken, und der Abstand zwischen beiden Atomen dann nur noch 3,504 Å beträgt, während sie im freien Liganden 4,907 Å voneinander entfernt sind.

[HgI₂(mn13S₄)₂] (8)

Bei der Reaktion von Quecksilber(II)-iodid mit der Maleonitriltetrathia-13-krone-4 bleibt die HgI₂-Einheit erhalten. Die Struktur des Komplexes ist in der Abbildung 8 dargestellt.

In der Nähe des Koordinationszentrums findet man drei Schwefelatome von drei Ligandmolekülen. Eines davon ist über S3 fest, ein zweites über S3A schwächer koordiniert, wie aus den Bindungslängen von 2,8501(4) bzw. 3,1718(4) Å (letztere ist ein Mittelwert, da S3A mit S30A fehlgeordnet ist) hervorgeht. Dadurch bilden sich Paare über HgI₂ verknüpfter Liganden. Bezieht man auch das dritte Schwefelatom (S4'), über das ein weiteres Ligandmoleköl mit der HgI₂-Einheit in Kontakt steht (*d*_{Hg...S4'} = 3,4129(15) Å), in die Betrachtung ein, so lässt sich die Kristallstruktur auch als Kette beschreiben. Glieder der Kette, die entlang der kristallographischen *c*-Achse angeordnet ist, sind die HgI₂-Einheiten, die jeweils über zwei Schwefelatome eines mn13S₄-Moleküls verknüpft sind. Das Koordinationspolyeder wird dann durch das dritte Ligandmoleköl komplementiert, so dass sich um das Hg-Zentrum eine verzerrt trigonal-bipyramidal Anordnung ergibt. Die apikalen Positionen werden von S4 und S3A besetzt. Die Bindungslängen und -winkel sind in der Legende zur Abbildung 8 angegeben. Informationen über die Änderungen in der Konformation im Vergleich zum mn13S₄ können ebenfalls der Legende entnommen werden. Die durch die Maleonitrileinheit erzwunge-

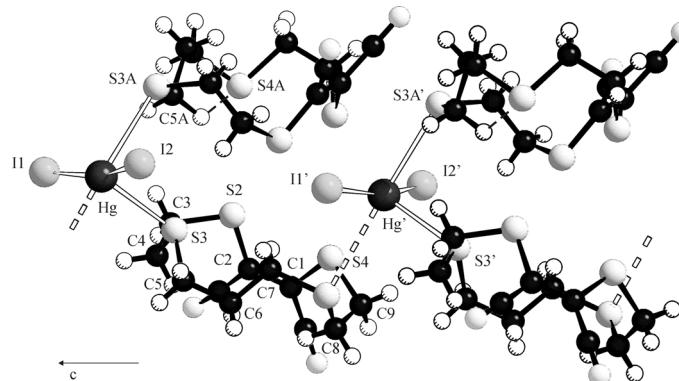


Abb. 8. Kristallstruktur des Komplexes $[HgI_2(mn13S_4)_2]$ (8). Die Kette verläuft entlang der kristallographischen *c*-Achse. Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$]: $Hg\cdots I1$ 2,6220(4), $Hg\cdots I2$ 2,6263(5), $Hg\cdots S3$ 2,8501(4), $Hg\cdots S3A/S30A$ (fehlgeordnet, Mittelwert) 3,172(4), $S4\cdots Hg'$ 3,4129(15); $I1\cdots Hg\cdots I2$ 162,34(2), $S4'\cdots Hg\cdots S3A'/S30A'$ (fehlgeordnet, Mittelwert) 163,72(8), $S4\cdots Hg\cdots I1'$ 82,30(3), $S4\cdots Hg\cdots I2'$ 99,67(3); $S2\cdots C3\cdots C4\cdots S3$ 64,6(5), $S4\cdots C8\cdots C9\cdots S1$ $-68,2(5)$, $S1\cdots C1\cdots C2\cdots S2$ 0,3(7), $S2A\cdots C3A\cdots C4A\cdots S3A/S30A$ (fehlgeordnet) 85,1(6)/66,4(4), $S4A\cdots C8A\cdots C9A\cdots S1A$ $-59,3(6)$, $S1A\cdots C1A\cdots C2A\cdots S2A$ $-2,9(7)$. Wasserstoffbrücken: $C5A\cdots H5A\cdots S4A$ 2,70(14), 3,368(15) \AA , $116(8)^\circ$; $C5\cdots H5\cdots N2''$ 2,58, 3,397(10) \AA , 142° . Symmetrieeoperatoren: ' $x, -y, z - 0,5$ '; '' $x, y - 1, z$ '.

ne exodenate Orientierung der Kronenschwefelatome bleibt auch hier erhalten.

Vergleicht man alle vier Quecksilber(II)-halogenidstrukturen, so kann man feststellen, dass die Maleonitriltetrathiakronenether $mn12S_4$ und $mn13S_4$ generell über die beiden Thioschwefelatome koordinieren, die jeweils an zwei gesättigte Kohlenstoffatome gebunden sind. Diese Thioetherschwefelatome sind elektronenreicher als die beiden Thioetherschwefelatome in Nachbarschaft zur elektronenziehenden Maleonitrileinheit.

Struktur von $[PtCl_2(mn12S_4)]$ (9)

Die Struktur des 1 : 1-Komplexes ist in Abbildung 9 dargestellt. Platin wird nur exocyclisch gebunden. Die Bindungslängen zu den beiden an gesättigte C-Atome gebundene Schwefelatomen S3 und S4 betragen 2,2619(13) bzw. 2,2311(13) \AA . Für das Platinatom ergibt sich eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie.

Die Planarität der $PtCl_2S_2$ -Einheit wird durch folgende Parameter belegt: Die maximale Abweichung von der durch die Atome S3, S4, Cl1, Cl2 gebildeten besten Ebene beträgt 0,0248(12) \AA (S4), der Pt-Abstand zu dieser Ebene 0,0912(2) \AA . Die $PtCl_2S_2$ -Einheit ist dabei zu den beiden Schwefelatomen der Dithioetheneinheit hin geneigt. Der Knickwinkel zwischen dieser Einheit und der von den Schwefelatomen gebildeten Ebene (maximale Abweichung von der besten Ebene: 0,0893(15) \AA) beträgt 59,40(5) $^\circ$.

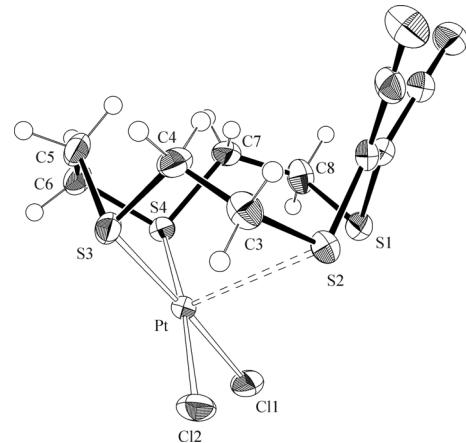


Abb. 9. Kristallstruktur des Komplexes $[PtCl_2(mn12S_4)]$ (9). Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$]: $Pt\cdots Cl1$ 2,327(1), $Pt\cdots Cl2$ 2,343(1), $Pt\cdots S3$ 2,262(1), $Pt\cdots S4$ 2,231(1); $Cl1\cdots Pt\cdots Cl2$ 91,56(5), $S3\cdots Pt\cdots Cl2$ 89,46(5), $S3\cdots Pt\cdots Cl1$ 176,44(5), $S4\cdots Pt\cdots Cl1$ 88,67(5), $S4\cdots Pt\cdots S3$ 89,97(5); $S2\cdots C3\cdots C4\cdots S3$ 71,8(5), $S3\cdots C5\cdots C6\cdots S4$ $-47,8(5)$, $S4\cdots C7\cdots C8\cdots S1$ $-74,8(5)$, $S1\cdots C1\cdots C2\cdots C12$ 178,7(4). Wasserstoffbrücken: $C3\cdots H32\cdots S4'$ 2,79, 3,713(6) \AA , 159° ; $C4\cdots H41\cdots Cl2''$ 2,70, 3,598(8) \AA , 155° ; $C5\cdots H52\cdots Cl2''$ 2,82, 3,785(6) \AA , 171° ; $C6\cdots H62\cdots N1'''$ 2,62, 3,40(1) \AA , 138° ; $C7\cdots H71\cdots Cl1''$ 2,66, 3,461(7) \AA , 140° . Symmetrieeoperatoren: ' $1 - x, 0,5 - y, 0,5 + z$ '; '' $x, 0,5 - y, z - 0,5$ '.

Dies spiegelt sich auch in den $Pt\cdots S1$ - und $Pt\cdots S2$ -Kontaktabständen (3,5637(15) bzw. 3,2031(15) \AA) wieder, die im Vergleich zu den van-der-Waals-Abständen deutlich (13 bzw. 22 %), wenngleich in unterschiedlichem Maße, verringert sind. Bezieht man

das Schwefelatom S2 mit in die Koordinationsphäre ein, so lässt sich diese auch als quadratisch-pyramidal beschreiben: Die beiden Chloratome sowie die Thioetheratome S3 und S4 bilden die Grundfläche, und das Schwefelatom S2 der Dithioetheneinheit ist apikal angeordnet. Eine vergleichbare Koordinationsgeometrie wurde auch in $[\text{PtCl}_2(10\text{S}_3)]$ {10S₃ = 1,4,7-trithiacyclodecan, [21], CSD-Code: NUMWIB} gefunden. Allerdings ist hier der entsprechende Pt···S Abstand mit 3,152 bzw. 3,121 Å (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit) im Pt(II)-Komplex etwas geringer als in unserem Komplex. Der S3-Pt-S4-Bisswinkel beträgt 89,97°. Bei der Komplexierung nähern sich die Schwefelatome S3 und S4 bis auf 3,176 Å (im freien Ligand: 4,442 Å), was durch Konformationsänderung möglich wird (siehe Torsionswinkel in der Legende zur Abb. 9). Intermolekular findet man nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen, die in der Legende aufgeführt sind. Mit der zu mn12S₄ analogen gesättigten Tetraethia-12-krone-4 gelang mit PtCl₂ die Darstellung eines endocyclischen Komplexes $[\text{Pt}(12\text{S}_4)]\text{Cl}_2$, in dem alle vier S-Atome der Tetraethiakrone an Pt(II) koordiniert sind [22] (CSD-Code: PIBVUR). Offensichtlich ist der Hohlraum der ungesättigten Tetraethiakrone mn12S₄ für eine endocyclische Komplexbildung von Platin(II) zu klein.

¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Komplexverbindungen **2–8** konnten in deuteriertem Nitromethan gelöst werden. Die erhaltenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigten die Signale der freien Liganden. Selbst im relativ schwach koordinierenden Lösungsmittel Nitromethan werden also nicht nur die polymeren Strukturen, sondern auch die monomeren Komplexe der Thiokronenether mit Silber(I), Quecksilber(II) und den Quecksilber(II)-Dihalogeniden zerlegt.

Experimenteller Teil

Synthesen

Liganden

Maleonitril-tetrathia-12-krone-4 (mn12S₄) und Maleonitril-tetrathia-13-krone-4 (mn13S₄) wurden, wie von uns in [1] beschrieben, synthetisiert.

*1,4,7,10,13-Pentathiacyclopentadec-2-en-2,3-dicarbonitril, mn15S₅ (**1**)*

Zu 9.2 g (33 mmol) 1,11-Dichloro-3,6,9-trithiaundecan, suspendiert in 1200 mL EtOH, wird eine Lösung von 6.1 g

(33 mmol) Dinatrium-(Z)-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolat in 800 mL Wasser gegeben und die Mischung 4 h am Rückfluss bei 90 °C erhitzt. Es entsteht ein hellgelbes Produkt. Nach weiterem Rühren (72 h) bildet sich eine rotbraune Lösung. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit MgSO₄ getrocknet. Der nach Eindampfen verbleibende dunkelbraune ölige Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Säule: Länge 40 cm, Durchmesser 4.5 cm, Eluent: CHCl₃) gereinigt. Aus einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch bilden sich gelbe Kristalle. Ausbeute: 860 mg (8%). Fp. 106–108 °C. – UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon_{\text{max}})$ = 280 sh, 349 nm (4.09). – IR (KBr): ν = 2223 m, 2209 m, 2202 m (C≡N); 1500 m (C=C) cm⁻¹. – ¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (m, 8 H, C₄H₂C₅H₂), 2.97 (m, 4 H, C₆H₂), 3.42 (m, 4 H, C₃H₂). – ¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 32.63 (C5), 33.21 (C6), 34.39 (C4), 36.97 (C3), 112.14 (C≡N), 122.17 (C=C). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 (100) [M]⁺. – C₁₂H₁₆N₂S₅ (348.6): ber. C 41.35, H 4.63, N 8.04, S 45.99; gef. C 40.98, H 4.60, N 8.08, S 46.05.

Komplexe

[Ag(mn15S₅)ClO₄·CH₃NO₂] (**2**)

Zu 34.9 mg (0.1 mmol) mn15S₅, gelöst in 4 mL CH₃NO₂, wird eine Lösung von 11.3 mg (0.05) mmol AgClO₄·H₂O in 2 mL CH₃NO₂ gegeben. Beim Verdampfen des Lösungsmittels werden farblose Kristalle erhalten. Ausbeute: 36.4 mg (59%). Fp. 186–188 °C. – IR (KBr): ν = 2225 m, 2211 m (C≡N); 1553 m (C=C); 622 m (ClO) cm⁻¹. – HRMS ((+)-ESI): m/z = 454.89860 (ber. 454.89680 für C₁₂H₁₆AgN₂S₅, [M-ClO₄]⁺).

[Ag(mn15S₅)BF₄·CH₃NO₂·0,25H₂O] (**3**)

Zu 34.9 mg (0.1 mmol) mn15S₅, gelöst in 4 mL CH₃NO₂, wird eine Lösung von 19.4 mg (0.1 mmol) AgBF₄ in 4 mL CH₃NO₂ gegeben. Beim Verdampfen des Lösungsmittels werden farblose Kristalle erhalten. Ausbeute: 38.2 mg (63%). Fp. 185–187 °C. – IR (KBr): ν = 2226 m, 2212 m (C≡N); 1554 m (C=C); 1062 s (B–F) cm⁻¹. – HRMS ((+)-ESI): m/z = 454.89590 (ber. 454.89680 für C₁₂H₁₆AgN₂S₅, [M-BF₄]⁺).

[Hg₂(mn13S₄)₃]ClO₄ (**4**)

Zu 30.2 mg (0.1 mmol) mn13S₄, gelöst in 4 mL CH₃NO₂, wird eine Lösung von 40 mg (0.1 mmol) Hg(ClO₄)₂ in 4 mL CH₃NO₂ gegeben. Beim Einengen des Lösungsmittels bilden sich gelbe Kristalle, die abfiltriert und getrocknet werden. Ausbeute: 50.1 mg (88%). Fp. 145–162 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr): ν = 2223 m, 2206 m (C≡N); 1517 m (C=C); 621 m (ClO) cm⁻¹. – HRMS ((+)-ESI): m/z = 602.92160 (ber. 602.92313 für C₁₁H₁₄ClHgN₂O₄S₄, [M-ClO₄]⁺).

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen der Verbindungen mn15S_5 (**1**), $[\text{Ag}(\text{mn15S}_5)\text{ClO}_4] \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**2**), $[\text{Ag}(\text{mn15S}_5)\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (**3**) und $[\text{Hg}_2(\text{mn13S}_4)_3](\text{ClO}_4)_4$ (**4**).

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|--|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_5$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{AgClN}_3\text{O}_6\text{S}_5$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{19,5}\text{AgBF}_4\text{N}_3\text{O}_{2,25}\text{S}_5$ | $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{N}_6\text{O}_{16}\text{S}_{12}$ |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 348,47 | 616,93 | 608,80 | 1706,43 |
| Kristallabmessungen [mm] | $0,50 \times 0,33 \times 0,19$ | $0,38 \times 0,22 \times 0,12$ | $1,25 \times 0,48 \times 0,09$ | $0,40 \times 0,34 \times 0,30$ |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $C2/c$ |
| <i>a</i> [pm] | 1019,25(17) | 829,83(5) | 831,21(4) | 2937,5(2) |
| <i>b</i> [pm] | 1184,30(18) | 1287,90(11) | 1273,95(8) | 1640,13(8) |
| <i>c</i> [pm] | 1427,4(2) | 2112,45(14) | 2095,16(10) | 3275,0(3) |
| α [$^\circ$] | 100,970(12) | 90 | 90 | 90 |
| β [$^\circ$] | 96,468(13) | 90 | 90 | 91,186(6) |
| γ [$^\circ$] | 99,195(13) | 90 | 90 | 90 |
| Zellvolumen [10^6 pm^3] | 1651,5(5) | 2257,7(3) | 2218,6(2) | 15775,5(19) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 8 |
| berechnete Dichte [g cm ⁻³] | 1,40 | 1,82 | 1,82 | 1,44 |
| μ [mm ⁻¹] | 0,7 | 1,5 | 1,4 | 4,4 |
| $2\theta_{\max}$ [$^\circ$] | 50,00 | 50,00 | 58,50 | 50,00 |
| gemessene Reflexe | 21120 | 14649 | 21498 | 50400 |
| unabhängige Reflexe | 5776 | 3962 | 6005 | 13873 |
| R_{int} | 0,0469 | 0,0719 | 0,0440 | 0,0712 |
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 4135 | 3724 | 5423 | 9755 |
| Parameter | 344 | 264 | 321 | 659 |
| Flack-Parameter | – | -0,04(3) | -0,03(2) | – |
| R_1/wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$] | 0,0351 / 0,0739 | 0,0309 / 0,0719 | 0,0282 / 0,0675 | 0,0423 / 0,1104 |
| R_1/wR_2 (alle Daten) | 0,0571 / 0,0784 | 0,0332 / 0,0730 | 0,0328 / 0,0687 | 0,0575 / 0,1140 |
| GooF | 0,0893 | 1,056 | 0,990 | 0,939 |
| min./max. $\Delta\rho$ [$10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$] | -0,364 / 0,950 | -0,586 / 1,016 | -0,610 / 0,807 | -1,188 / 1,090 |
| Hinterlegungsnummer | CCDC 734202 | CCDC 734203 | CCDC 734204 | CCDC 734205 |

Tabelle 2. Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen der Komplexe $[\text{HgCl}_2(\text{mn12S}_4)]$ (**5**), $[\text{HgI}_2(\text{mn12S}_4)]$ (**6**), $[\text{HgCl}_2(\text{mn13S}_4)]$ (**7**), $[\text{HgI}_2(\text{mn13S}_4)_2]$ (**8**) und $[\text{PtCl}_2(\text{mn12S}_4)]$ (**9**).

| | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|---|---|---|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{HgN}_2\text{S}_4$ | $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Hg}_2\text{I}_4\text{N}_4\text{S}_8$ | $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{HgN}_2\text{S}_4$ | $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{HgI}_2\text{N}_4\text{S}_8$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PtS}_4$ |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 559,95 | 1485,69 | 573,97 | 1059,35 | 554,45 |
| Kristallabmessungen [mm] | $0,27 \times 0,23 \times 0,16$ | $0,20 \times 0,17 \times 0,14$ | $0,52 \times 0,37 \times 0,19$ | $0,88 \times 0,61 \times 0,42$ | $0,70 \times 0,08 \times 0,04$ |
| Kristallsystem | triklin | triklin | triklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $C2/c$ | $P2_1/c$ |
| <i>a</i> [pm] | 809,70(7) | 874,22(6) | 737,28(8) | 4391,05(18) | 917,55(5) |
| <i>b</i> [pm] | 842,98(7) | 1311,68(9) | 1005,75(10) | 953,29(3) | 1431,30(10) |
| <i>c</i> [pm] | 1273,24(11) | 1640,91(12) | 1341,23(15) | 1648,50(7) | 1403,00(7) |
| α [$^\circ$] | 79,204(7) | 98,273(5) | 80,590(9) | 90 | 90 |
| β [$^\circ$] | 77,648(7) | 103,158(5) | 77,535(9) | 98,127(3) | 121,600(4) |
| γ [$^\circ$] | 74,832(7) | 100,088(5) | 71,389(8) | 90 | 90 |
| Zellvolumen [10^6 pm^3] | 811,38(12) | 1770,4(2) | 915,50(17) | 6831,2(5) | 1569,34(16) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 | 8 | 4 |
| berechnete Dichte [g cm ⁻³] | 2,29 | 2,79 | 2,08 | 2,06 | 2,35 |
| μ [mm ⁻¹] | 10,3 | 12,6 | 9,1 | 6,8 | 9,8 |
| $2\theta_{\max}$ [$^\circ$] | 50,00 | 50,00 | 49,98 | 50,00 | 50,00 |
| gemessene Reflexe | 8500 | 20530 | 7814 | 21456 | 2757 |
| unabhängige Reflexe | 2843 | 6240 | 3209 | 6022 | 2757 |
| R_{int} | 0,0691 | 0,0693 | 0,1282 | 0,1400 | 0 |
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 2690 | 5061 | 3001 | 5530 | 2245 |
| Parameter | 221 | 344 | 182 | 377 | 173 |
| R_1/wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$] | 0,0278 / 0,0679 | 0,0263 / 0,0559 | 0,0416 / 0,1216 | 0,0387 / 0,1015 | 0,0241 / 0,0572 |
| R_1/wR_2 (alle Daten) | 0,0298 / 0,0687 | 0,0362 / 0,0579 | 0,0436 / 0,1233 | 0,0428 / 0,1039 | 0,0292 / 0,0579 |
| GooF | 1,123 | 0,906 | 1,031 | 1,128 | 0,910 |
| min./max. $\Delta\rho$ [$10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$] | -1,556 / 2,788 | -1,611 / 2,250 | -2,038 / 3,270 | -1,505 / 2,030 | -1,477 / 1,832 |
| Hinterlegungsnummer | CCDC 734206 | CCDC 734207 | CCDC 734208 | CCDC 734209 | CCDC 734210 |

[HgCl₂(mn12S₄)] (5)

Zu einer Lösung von 28.8 mg (0.1 mmol) mn12S₄ in 2 mL CHCl₃ wird eine Lösung von 27.2 mg (0.1 mmol) HgCl₂ in 2 mL MeOH gegeben. Innerhalb von 24 h bilden sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert und getrocknet werden. Ausbeute: 46 mg (82 %). Fp. 140–163 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr): ν = 2222 m, 2209 m (C≡N); 1505 m (C=C) cm⁻¹. – HRMS ((+)-ESI): m/z = 524.92720 (ber. 524.92782 für C₁₀H₁₂ClHgN₂S₄, [M-Cl]⁺).

[HgI₂(mn12S₄)] (6)

Zu 28.8 mg (0.1 mmol) mn12S₄, gelöst in 2 mL CHCl₃, wird eine Lösung von 45.4 mg (0.1 mmol) HgI₂ in 2 mL MeOH gegeben. Innerhalb von 24 h bilden sich feine hellgelbe Kristalle, die abfiltriert und getrocknet werden. Ausbeute: 42 mg (57 %). Fp. 175–178 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr): ν = 2222 m, 2209 m (C≡N); 1505 m (C=C) cm⁻¹. – HRMS ((+)-ESI): m/z = 616.86530 (ber. 616.86345 für C₁₀H₁₂HgIN₂S₄, [M-I]⁺).

[HgCl₂(mn13S₄)] (7)

Zu einer Lösung von 30.2 mg (0.1 mmol) mn13S₄ in 2 mL CHCl₃ werden 27.2 mg (0.1 mmol) HgCl₂ in 2 mL MeOH gegeben. Innerhalb von 24 h bilden sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert und getrocknet werden. Ausbeute: 43 mg (75 %). Fp. 145–152 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr): ν = 2221 m, 2209 m (C≡N); 1505 m (C=C) cm⁻¹. – HRMS ((+)-ESI): m/z = 538.94220 (ber. 538.94347 für C₁₁H₁₄ClHgN₂S₄, [M-Cl]⁺).

[HgI₂(mn13S₄)₂] (8)

Zu einer Lösung von 30.2 mg (0.1 mmol) mn13S₄ in 2 mL CHCl₃ wird eine Lösung von 22.7 mg (0.05 mmol) HgI₂ in 2 mL MeOH gegeben. Innerhalb von 24 h bilden sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert und getrocknet werden. Ausbeute: 48 mg (90 %). Fp. 150–151 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr): ν = 2221 m, 2209 m (C≡N); 1503 m (C=C) cm⁻¹. – HRMS ((+)-ESI): m/z = 630.87960 (ber. 630.87910 für C₁₁H₁₄HgIN₂S₄, [M-mn13S₄]⁺).

[PtCl₂(mn12S₄)] (9)

Zu einer Lösung von 2.88 mg (0.01 mmol) mn12S₄ in 1 mL CD₃NO₂ werden 4.7 mg (0.01 mmol) [PtCl₂(C₆H₅CN)₂], gelöst in 2 mL CD₃NO₂, gegeben. Beim Einengen der Lösung bilden sich gelbe Kristalle. Fp. >

200 °C (unter Zersetzung). – IR (KBr): ν = 2216 m, 2205 m (C≡N); 1538 m (C=C).

Methoden

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Thermo NEXUS FTIR der Firma Nicolet aufgenommen. Die zu untersuchenden Komplexe wurden als Kaliumbromidpresslinge im Bereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ vermessen. Als Referenz diente ein reiner Kaliumbromidpressling. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Avance 300 Spektrometer (Bruker) verwendet. Die ESI-MS-Spektren wurden mit einem ESI-Q-TOF_{micro}-Spektrometer (Micromass) im positiven Ionisationsmodus registriert. Die Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL III Analyzer (Elementaranalysen GmbH) ausgeführt. Versuche zur Schmelzpunktbestimmung erfolgten mit einem Mikroheiztisch Boetius. Alle Komplexe wiesen keine scharfen Schmelzpunkte auf und zersetzen sich über einen breiten Temperaturbereich. Die Röntgendiffraktionsdaten wurden mit einem Imaging Plate Diffraction System IPDS-2 (Stoe) bei 210 K unter Verwendung von MoK_α-Strahlung (Graphitmonochromator) aufgenommen. Bei allen Verbindungen wurde eine sphärische Absorptionskorrektur mit dem Programm X-Area [23] durchgeführt. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS-97 [24] (Direkte Methoden) und zur Strukturverfeinerung SHELXL-97 [25] verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden entweder in den erwarteten Positionen berechnet und mit einem Reitermodell verfeinert oder aus der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Im Falle der Verbindung **4** erwiesen sich die Lösungsmittelmoleküle derart fehlgeordnet, dass kein plausibles Strukturmodell gefunden werden konnte. Deshalb wurde die den Solvensmolekülen entsprechende Elektronendichte vor der Endverfeinerung mit der SQUEEZE-Routine des Programms PLATON [26] aus dem Datensatz herausgerechnet. Zur Darstellung der Molekül- und Kristallstrukturen kamen die Programme ORTEP [27], DIAMOND [28] und SCHAKAL [29] zur Anwendung. Kristalldaten und weitere Details der Kristallstrukturbestimmungen sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

Weitere Einzelheiten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Hinterlegungsnummern: Siehe Tabellen 1 und 2.

-
- [1] H.-J. Holdt, H. Müller, M. Pötter, A. Kelling, U. Schilde, I. Starke, M. Heydenreich, E. Kleinpeter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2377–2384.
 - [2] J. W. Sibert, S. J. Lange, C. Stern, B. M. Hoffman, A. G. M. Barrett, *Chem. Commun.* **1994**, 1751–1752.
 - [3] H.-J. Drexler, Dissertation, Universität Rostock, Rostock **1997**.
 - [4] N. K. Dalley, S. B. Larson, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 2225–2227.
 - [5] A. J. Blake, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 21–24.

- [6] H.-J. Drexler, M. Grotjahn, E. Kleinpeter, H.-J. Holdt, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 305–308.
- [7] H.-J. Drexler, H. Reinke, H.-J. Holdt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 807–814.
- [8] H.-J. Drexler, I. Starke, M. Grotjahn, H. Reinke, E. Kleinpeter, H.-J. Holdt, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54B*, 799–806.
- [9] H.-J. Holdt, H. Müller, A. Kelling, H.-J. Drexler, T. Müller, T. Schwarze, U. Schilde, I. Starke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *631*, 114–122.
- [10] T. E. Jones, L. S. W. L. Sokol, D. B. Rorabacher, M. D. Glick, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 140–141.
- [11] G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **1957**, *88*, 438–443.
- [12] R. E. Wolf, Jr., J. A. R. Hartman, J. M. E. Storey, B. M. Foxman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4328–4335.
- [13] H. Hartung, R. Ahnert, D. Schollmeyer, H.-J. Holdt, J. Teller, *J. Prakt. Chem.* **1992**, *334*, 155–160.
- [14] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 876–881.
- [15] T. Tsuchiya, T. Shimizu, K. Hirabayashi, N. Kamigata, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3480–3485.
- [16] M. L. Helm, G. P. Helton, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5696–5705.
- [17] A. J. Blake, E. C. Pasteur, G. Reid, M. Schroeder, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1545–1548.
- [18] H. Braekken, W. Scholten, *Z. Kristallogr.* **1934**, *89*, 448–455.
- [19] R. E. DeSimone, M. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 762–767.
- [20] J. Dale, *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 3–11.
- [21] G.-H. Lee, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 906–909.
- [22] M. A. Watzky, D. Waknine, M. J. Heeg, J. F. Endicott, L. A. Ochrymowycz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4882–4888.
- [23] X-AREA, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **2004**.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**.
- [26] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Utrecht (Niederlande) **2000**. Siehe auch: A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [27] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III (Version 1.0.2), Rep. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (USA) **1996**. Windows-Version: L. J. Farrugia, University of Glasgow, Glasgow, Scotland (U.K.) **1999**. Siehe auch: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [28] K. Brandenburg, DIAMOND (Version 2.1), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn (Deutschland) **2005**.
- [29] E. Keller, SCHAKAL-99, Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Solid-state Structure Models, Universität Freiburg, Freiburg (Deutschland) **1999**.