Koordination von Silber(I) durch N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff in Lösung und in festem Zustand

R. Richter*, F. Dietze, Sylke Schmidt und E. Hoyer

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität

W. Poll und D. Mootz

Düsseldorf, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1996.

Professor Lothar Beyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Silber(I) bildet mit N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff HL in Dioxan/Wasser-Mischung, abhängig vom pH-Wert, dem molaren Verhältnis der Reaktanden und ihren Konzentrationen, kationische, neutrale und anionische Komplexe, in denen der Ligand in unterschiedlicher Weise

koordiniert. Für diese Komplexe wurden pAg- und pH-potentiometrisch Stabilitätskonstanten bestimmt. Repräsentative Komplexe konnten in festem Zustand isoliert werden, darunter ein cyclischer Komplex [AgL]₄, dessen Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt wurde.

Coordination of Silver(I) by N,N-Diethyl-N'-benzoyl Thiourea in Solution and in the Solid State

Abstract. Silver(I) reacts in dioxane/water solution with N,Ndiethyl-N'-benzoyl thiourea HL to give cationic, neutral, and anionic complexes depending on the pH value, the molar ratio of the reactants and their concentrations. The ligand in these complexes coordinates in various ways. Complex stability constants have been determined by pAg and pH potentiometry. Representative complexes have been isolated in the solid state. One of them is a cyclic tetramer $[AgL]_4$ the structure of which has been determined by X-ray diffraction.

Keywords: Ag^I complexes; N-acyl thiourea complexes; potentiometry; stability constants; X-ray structure

Einleitung

N,N-Dialkyl-N'-acylthioharnstoffe HL

 $\begin{array}{cccc} R_2 N & & R & = Alkyl \\ \| & \| & R' & R' \\ S & O \end{array} \text{ sind eine hinsichtlich}$

ihres Komplexbildungsverhaltens sehr intensiv unter-

PD Dr. R. Richter Universität Leipzig Fakultät für Chemie und Mineralogie Institut für Anorganische Chemie Linnéstr. 3 D-04103 Leipzig suchte Ligandengruppe [1, 2]. Sie bilden mit vielen Metallionen (Cu^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Ru^{III}, Rh^{III}) unter Deprotonierung Chelatkomplexe [ML₂] bzw. [ML₃] mit S,O-Koordination der Liganden [3–10]. Davon abweichendes Verhalten wurde bisher lediglich bei den Hg^{II}-, Ag^I- und Au^I-Komplexen nachgewiesen und für Cu^I- und Pt^{II}-Komplexe vermutet.

Im untersuchten Hg^{II} -Komplex $[HgL_2]$ koordinieren die deprotonierten Liganden über die S-Atome, während die O-Atome nur noch schwache Wechselwirkungen zu Hg zeigen [11].

Im untersuchten Ag^I-Komplex [Ag(HL)₃SH] koordinieren die Liganden als Neutralliganden ausschließlich über die S-Atome mit Ladungsausgleich durch ein koordinierendes Hydrogensulfid-Ion [12].

Ähnliches Verhalten wird auch im Au^I-Komplex

^{*} Korrespondenzadresse:

[Au(HL)Cl] beobachtet, wo ebenfalls der Neutralligand nur über das S-Atom koordiniert mit Ladungsausgleich durch ein koordinierendes Chlorid-Ion [13].

$$\begin{array}{cccc} H_{2}N & & M = Cull; Nill; Pdll; Ptll (n = 2) \\ & & & \\ & &$$

Dieses gegenüber den zuerst genannten Metallionen abweichende Koordinationsverhalten sollte seine Ursache darin haben, daß die d¹⁰-Ionen Hg^{II}, Cu^I, Ag^I und Au^I deutlich thiophiler sind als andere Metallionen, so daß in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen hier die Koordination der Liganden einerseits sowohl als Chelatliganden als auch nur über die S-Atome der Thioharnstoffgruppen und andererseits sowohl deprotoniert wie auch als Neutralliganden denkbar erscheint.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, dieser Fragestellung nach differenziertem Koordinationsverhalten der N,N-Dialkyl-N'-acylthioharnstoffe gegenüber d¹⁰-Ionen am Beispiel von Silber(I) sowohl durch Untersuchungen in Lösung als auch durch weitere Strukturuntersuchungen in festem Zustand nachzugehen.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Variation der Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Gesamtkonzentration von Metallion und Ligand sowie deren molares Verhältnis zueinander) konnten in Lösung verschiedene Typen von Silber(I)-Komplexen mit N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff HL (R = Et, R' = Ph) nachgewiesen werden.

Silberkomplexe des Typs $[Ag(HL)_n]^+$

Beim Zusammengeben der Lösungen von Silber(I)-Salzen und dem Liganden HL in wäßrig-organischer Lösung bilden sich bei pH ≤ 2 kationische Komplexe des Typs $[Ag(HL)_n]^+$, in denen das Silber(I)-Ion über das Schwefelatom der Thiocarbonylgruppe gebunden wird. Durch pAg-Potentiometrie lassen sich Stabilitätskonstanten der Spezies $[Ag(HL)]^+$ und $[Ag(HL)_2]^+$ sicher bestimmen. Mit anderen vergleichbar substituierten Liganden, z. B. Piperidino(1)-thiocarbonyl-benzamid HL', konnte auch der Komplextyp $[Ag(HL')_3]^+$ zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Stabilitätskonstanten sind in der Tabelle 1 aufgeführt, wobei zum Vergleich auch die der Ag^I-Komplexe mit unsubstituiertem Thioharnstoff [14] aufgenommen wurden.

Tabelle 1Stabilitätskonstanten kationischer Silber(I)-Komplexe mit neutralem N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoffHL und Piperidino(1)-thiocarbonyl-benzamid HL' in 75 Vol.-%Dioxan/Wasser-Mischung (T = 25 °C, I = 0,1 M [(CH₃)₄N]NO₃),Fehler = $\pm 0,1$ bzw. mit Thioharnstoff tu [14] in Wasser(T = 25 °C, I = 1,0 M HClO₄)

Ligand	lg β_1	lg β_2	lg β_3	lg β_4
HL	4,2	8,1	_	
HL′	4,5	8,3	10,7	-
tu	6,05	10,71	12,56	13,95

Als Vertreter dieses Komplextyps $[Ag(HL)_n]^+$ konnte der Komplex $[Ag(HL)_3SH]$ kristallin isoliert werden. Seine Darstellung gelingt in Lösung aus Silbernitrat und dem Liganden HL in Gegenwart von Natriumacetat bei ca. 50 °C. Über seine Synthese und Struktur wurde bereits berichtet [12].

Silberkomplexe des Typs [AgL] und $[Ag(HL)_nL]$

Wird der pH-Wert einer anfänglich sauren Lösung, die Silber(I)-Ionen und Ligand HL im Molverhältnis 1:1 enthält, erhöht, so beobachtet man bei pH ≈ 3 die Abspaltung eines Äquivalents Protonen aus [Ag(HL)]⁺ und somit den Übergang zum Neutralkomplex [AgL]. Der hohe Betrag der Stabilitätskonstante (lg β_1 = 10,75) spricht für einen bidentat koordinierenden Liganden, da Komplexe monodentater Thiole mit Silber(I) in der Regel nur Stabilitätskonstanten lg β_1 von 4 bis 7 aufweisen [15, 16].

Auch in einer Lösung mit dem größeren Molverhältnis Silber(I): HL = 5:1 läßt sich nur der Komplex [AgL] (lg $\beta_1 = 10,65$) nachweisen.

Bei der Isolierung dieses Komplexes aus Lösungen der Partner im Molverhältnis 1:1 und einem Äquivalent KOH fielen in getrennten Experimenten zwei Produkte der Zusammensetzung 1:1 mit den Schmelzpunkten 81 °C bzw. 137–138 °C an. Von der höherschmelzenden Verbindung **1** konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die einen tetrameren Komplex der Zusammensetzung [AgL]₄ ergab. Details dieser Strukturbestimmung werden weiter unten diskutiert.

Zum Nachweis der Existenz dieses tetrameren Komplexes in den Titrationslösungen und zur Bestimmung seiner Stabilitätskonstante wurden Serien unterschiedlicher Konzentrationen von Silber(I) und Ligand HL bei fixiertem Molverhältnis von 1:1 untersucht, wobei die Konzentrationen der Partner bis zum 20fachen (ca. 0,01 M) des sonst üblichen Ansatzes für Titrationen gesteigert wurden. Mit den bei der Synthese angewandten Konzentrationen von 0,125 M (250faches des üblichen Ansatzes) konnte jedoch meßtechnisch nicht gearbeitet werden. Bei der rechnerischen Bearbeitung der Meßdaten zeigt sich, daß in Komplexierungsmodellen mit zwei oder mehr Spezies ausschließlich die Spezies mit dem jeweils niedrigsten Oligomerisierungsgrad akzeptiert wird. Rechnungen mit nur einer Spezies im Modell liefern unabhängig von deren Oligomerisierungsgrad vergleichbar gute Signifikanzkriterien für die Existenz sowohl des Monomeren [AgL] (lg $\beta_{\text{Monomer}} = 10,75 \pm 0,05$) als auch der Oligomeren bis zum Tetrameren [AgL]₄ (lg $\beta_{\text{Dimer}} = 23,24 \pm 0,05;$ lg $\beta_{\text{Tetramer}} = 48,8 \pm 0,1$).

In Lösungen mit kleineren Molverhältnissen Silber(I): HL als 1:1 werden während der alkalimetrischen Titration unter Abgabe eines Äquivalents Protonen aus den kationischen Komplexen $[Ag(HL)_2]^+$ bzw. $[Ag(HL)_3]^+$ Komplexe mit "gemischter" Koordination $[Ag(HL)_nL]$ gebildet. Auch Flüssig-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen [2] mit Silber(I) und N,N-Di-n-butyl-N'-benzoylthioharnstoff lassen klar die Bildung und Extraktion des Komplextyps $[Ag(HL)_nL]$ erkennen.

Die aus Messungen in Lösungen mit kleinerem Molverhältnis als 1:1 berechnete Komplexstabilitätskonstante von [AgL] zeigt deutliche Abhängigkeit vom jeweils gewählten Molverhältnis. In einer systematischen pH-potentiometrischen Untersuchung wurde dieses von 1:1 bis 1:50 variiert. Die zugehörigen Stabilitätskonstanten lg β_1 sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2 Veränderung der Stabilitätskonstanten für die Komplexe $[AgL_n]^{(n-1)-}$ (n = 1-4) mit N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff HL (pK = 10,87 [2]) in Lösungen mit abnehmendem Molverhältnis Ag^I: HL (c_{Ag} = 5 · 10⁻⁴ M, 75 Vol.-% Dioxan/Wasser, T = 25 °C, I = 0,1 M [(CH₃)₄N]NO₃), Fehler = ±0,05

<u> </u>	1:1	1:2	1:4	1:8	1:25	1:50
$lg \beta_1$	10,75	9,84	8,99	8,49	7,54	7,27
$\lg \beta_2$	-	15,32	13,95	13,43	11,97	11,38
$\lg \beta_3$	-	_		16,96	15,04	14,11
$\lg \beta_4$	-	-		-	_	16,84

Die unerwartete Inkonstanz der Zahlenwerte erklärt sich wie folgt:

Bei fallendem Molverhältnis Silber(I): HL koordiniert vor Titrationsbeginn in saurer Lösung ein zweiter, gegebenenfalls auch dritter Ligand wie bereits beschrieben im monodentaten Thioharnstoffmodus. Nach der Deprotonierung eines der Liganden während der Titration findet der nun anionische Ligand wegen der Besetzung von Koordinationsstellen durch den monodentaten zweiten und evtl. dritten Liganden eine zunehmend ungünstigere Situation für bidentate Koordination vor. Die Stabilitätskonstante des Komplexes sinkt, über das gesamte Konzentrationsintervall sogar um fast 4 Einheiten. Steigende Konzentration freier Ligandmoleküle in der Lösung erhöht den Konkurrenzdruck um die Koordinationsstellen am Silber(I)-Ion. Deshalb verringert sich die Stabilitätskonstante für [AgL] kontinuierlich. Insgesamt verschiebt die Konzentrationszunahme der freien Ligandmoleküle die Komplexbildung des als Anion gebundenen Liganden von bidentat in Richtung monodentat.

Vergleichende Messungen mit Nickel(II) im gleichen Intervall der Molverhältnisse (mit Ausnahme von 1:1) zeigen dagegen für den Komplextyp [NiL₂] eine völlige Konstanz der Stabilitätskonstante $\lg \beta_2$, da beide Liganden hier durchweg bidentat fungieren [4].

Bei Zusatz von auf Silber(I) bezogen 2 Äquivalenten KOH zu einer Lösung von Silber(I) und HL im Verhältnis 1:2 isolierten wir nicht wie erwartet eine Verbindung mit dem Anion $[AgL_2]^-$, sondern einen neutralen Zweikernkomplex **2**. Ihm kommt nach Elementaranalyse, pH-potentiometrischer Prüfung und wegen der Existenz einer IR-Schwingung bei 1674 cm⁻¹ (entspricht der koordinativ nicht beanspruchten C=O-Gruppe eines Liganden) die Zusammensetzung $[Ag_2(HL)L_2]$ zu. Seine Kristallqualität war jedoch für Röntgenstrukturuntersuchungen nicht geeignet.

Silberkomplexe des Typs $[AgL_2]^{-}$ und $[Ag(HL)_nL_2]^{-}$

Die Zugabe eines zweiten Äquivalents Lauge zu Lösungen von [Ag(HL)_nL] bewirkt die Abgabe eines zweiten Äquivalents Protonen bei pH \approx 9. Es entstehen monoanionische Bisligandkomplexe [AgL₂]⁻, gegebenenfalls auch weitere Komplexe mit "gemischter" Koordination [Ag(HL)_nL₂]⁻. Komplexe mit höherer Anionladung, etwa [AgL₃]²⁻, lassen sich erst ab Molverhältnissen Silber(I):HL = 1:8 und kleiner nachweisen.

Der deprotonierte zweite Ligand kann nach Ausweis der betreffenden successiven Komplexstabilitätskonstante $\lg \beta_2 - \lg \beta_1$ nur monodentat gebunden sein. Auch diese Stabilitätskonstante verringert sich mit zunehmender Konzentration der freien Liganden in der Lösung, allerdings nur um etwa eine Einheit (Tabelle 2). Die Abstufung zwischen erster und zweiter successiver Stabilitätskonstante mit mindestens $\Delta \log K = 3$ ist wesentlich größer als die rein statistische Betrachtung für einen als tetraedrisch angenommenen Komplex mit bidentaten Liganden voraussagt $(\Delta \lg K = 1,1)$. Der deprotonierte dritte und auch vierte Ligand muß ebenfalls als monodentat gebunden angesehen werden.

Die Isolierung einer Verbindung mit dem komplexen Anion $[AgL_2]^-$ bzw. $[Ag(HL)_nL_2]^-$ gelang jedoch nicht.

Struktur von Tetrakis[N,N-diethyl-N'-benzoylthioureato-silber(I)], 1

Der isolierte Silber(I)-Komplex 1 mit dem Liganden HL (R = Et, R' = Ph) hat die Konstitution [AgL]₄.

Seine Molekülstruktur ist in Abb. 1 zu finden. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die nahezu quadratisch angeordneten vier Ag-Atome des zentrosymmetrischen Moleküls sind durch S-Brücken miteinander verknüpft, so daß ein Achtring aus alternierenden Ag- und S-Atomen entsteht. Die



Abb. 1 Molekülstruktur von Tetrakis[N,N-diethyl-N'-benzoylthioureato-silber(I)], 1

Ag1–Ag2	3,121(1)	Ag1–Ag2′	3,024(1)
Ag1-S1	2,415(1)	Ag2–S2	2,479(1)
Ag1–S2	2,386(1)	Ag2-S1'	2,384(1)
Ag1-O1	2,406(3)	Ag2–O2	2,320(4)
S1-C1	1,780(4)	S2-C13	1,771(4)
O1–C2	1,242(5)	O2C14	1,253(5)
N1-C1	1,301(5)	N3-C13	1,303(5)
N1-C2	1,324(5)	N3-C14	1,346(5)
N2-C1	1,335(5)	N4-C13	1,346(5)
C2–C3	1,516(6)	C14-C15	1,484(7)
Ag2-Ag1-Ag2'	87,79(2)	Ag1-Ag2-Ag1'	92,21(2)
S1-Ag1-S2	162,7(1)	S1'-Ag2-S2	133,5(1)
S1-Ag1-O1	87,6(1)	S2-Ag2-O2	89,9(1)
S2-Ag1-O1	109,0(1)	S1'-Ag2O2	136,6(1)
Ag1–S1–Ag2′	78,1(1)	Ag1–S2–Ag2	79,8(1)
Ag1-S1-C1	99,6(1)	Ag2-S2-C13	97,4(1)
Ag2'-S1-C1	111,5(1)	Ag1-S2-C13	105,5(1)
Ag1O1C2	124,1(3)	Ag2-O2-C14	121,0(3)
C1-N1-C2	129,1(3)	C13-N3-C14	128,9(4)
S1-C1-N1	127,5(3)	S2-C13-N3	126,2(3)
S1C1N2	114,2(3)	S2-C13-N4	114,9(3)
N1C1N2	118,2(4)	N3-C13-N4	118,7(4)
O1-C2-N1	127,3(4)	O2-C14-N3	124,8(4)
O1-C2-C3	117,8(4)	O2C14C15	119,8(4)
N1-C2-C3	114,6(3)	N3-C14-C15	115,2(4)

 Tabelle 3
 Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in 1

verknüpfenden S-Atome liegen dabei oberhalb und unterhalb der Ebene durch die vier Ag-Atome. Die Ag-Ag-Abstände betragen 3,024 und 3,121 Å und sind damit deutlich länger als im metallischen Silber (2,889 Å).

Jedes Ag-Atom ist durch zwei S-Atome und ein O-Atom koordiniert, so daß für Ag die Koordinationszahl 3 vorliegt. Die Koordinationsgeometrie ist stark verzerrt trigonal planar. Ag1 liegt 0,087 Å außerhalb der Ebene S1S2O1, Ag2 nur 0,003 Å außerhalb der Ebene S2O2S1'. Die drei Winkel an Ag1 betragen 162,7°, 109,0° und 87,6°, die an Ag2 133,5°, 136,6° und 89,9°.

Die Liganden koordinieren unter Deprotonierung monoanionisch und bidentat. Sie liegen in einer deutlich von der Planarität abweichenden Z,Z'-Konfiguration vor (Torsionswinkel $S-C_S-N-C_O$ 31,9(6)° und -31,7(7)°; $O-C_O-N-C_S$ 22,2(7)° und -34,3(7)°). Die Abstände Ag–S liegen im Bereich der von Thioharnstoff-Komplexen bekannten Abstände von Ag–S (2,45–2,54 Å) [17]. Sie sind innerhalb der Chelatringe verschieden (2,415; 2,479 Å) und deutlich länger als außerhalb der Chelatringe (2,386; 2,384 Å). Auch die beiden Abstände Ag–O in den Chelatringen unterscheiden sich merklich (2,406; 2,320 Å).

Innerhalb der Chelatringe liegt nur teilweiser Bindungsausgleich vor. Zwar liegen alle C-S-, C-O- und C-N-Bindungslängen zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindung, jedoch sind die C-S-Bindungslängen (1,780; 1,771 Å) ungewöhnlich lang. Auch die Abstände N-C zeigen nicht die sonst in den Chelatkomplexen üblicherweise beobachtete Gleichheit. Sie sind auf der Acylseite (1,324; 1,346 Å) signifikant länger als auf der Thioharnstoffseite (1,301; 1,303 Å). Die gefundenen C-O-Bindungslängen (1,242; 1,253 Å) sind Ausdruck der Koordination der O-Atome.

Die C-N-Bindungen zwischen Chelatring und Aminogruppe (1,335; 1,346 Å) zeigen wie in allen N,N-Dialkyl-N'-acylthioharnstoffen und ihren Komplexen partiellen Doppelbindungscharakter.

Die Phenylringe sind gegenüber den Ebenen durch O1N1C2 bzw. O2N3C14 um $19,9(6)^{\circ}$ bzw. $11,2(7)^{\circ}$ verdreht.

In der Kristallstruktur existieren keine die Summe der van-der-Waals-Radien unterschreitenden intermolekularen Kontakte.

Die gefundenen Bindungslängen zeigen, daß der Bindungszustand der Liganden im untersuchten Ag^I-Komplex **1** zwischen dem Bindungszustand in den Bisund Trischelatkomplexen [3–10] mit weitgehendem Bindungsausgleich im Chelatring und dem Bindungszustand im mercaptidischen Hg^{II}-Komplex [11] ohne Bindungsausgleich liegt. Dieser bisher in der Reihe der N-Acyl-thioharnstoff-Komplexe noch nicht beobachtete Strukturtyp unterscheidet sich damit deutlich von der Struktur des bereits bekannten Silber(I)-Komplexes [Ag(HL)₃SH] [12], wo die Liganden nur einzähnig als Neutralliganden unter Bildung eines verzerrt tetraedrischen Komplexes mit gegenüber dem freien Liganden unveränderten Bindungslängen koordinieren.

Experimenteller Teil

Synthese der Verbindungen

N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff HL. Die Darstellung erfolgte nach Literaturangaben [18].

Tetrakis[N,N-diethyl-N'-benzoylthioureato-silber(I)], 1. 1,18 g (5 mmol) HL werden in 30 ml Methanol gelöst. Bei Raumtemperatur tropft man unter Rühren zuerst die Lösung von 0,85 g (5 mmol) AgNO₃ in 10 ml Wasser zu, anschließend langsam die Lösung von 0,28 g (5 mmol) KOH in 12 ml Methanol. Man wartet nach jeder Teilzugabe das Verschwinden der auftretenden Trübung ab. Nach Beendigung der KOH-Zugabe bildet sich ein sandfarbener Niederschlag. Man läßt 1 h im Kühlschrank stehen, saugt ab und löst bei höchstens 50 °C in Ethanol. Innerhalb einer Woche bilden sich sandfarbene Kristalle. Alle Operationen sind lichtgeschützt durchzuführen.

 $C_{48}H_{60}Ag_4N_8O_4S_4$ (M = 1372,7 g/mol); ber.: C: 42,0 H: 4,4 Ag: 31,4 N: 8,2 S: 9,3; gef.: C: 41,5 H: 4,5 Ag: 31,3 N: 8,3 S: 9,3%.

Ausbeute: 1,0 g, 58% d. Th., Schmp.: 137–138 °C (Ethanol), sandfarbene Plättchen, IR (KBr) ν [cm⁻¹]: 3060 (w, C₆H₅); 2980, 2940 (w, C₂H₅); 1510 (s, C=O)

UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{max} = 245 \text{ nm}$, lg $\varepsilon = 4,18$

(N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff)-bis(N,N-diethyl-N'-

benzoylthioureato)disilber(I), 2. In eine Lösung von 0,95 g (4 mmol) HL in 30 ml Methanol werden unter Rühren zunächst 0,34 g (2 mmol) AgNO3 in 5 ml Wasser, dann anschließend langsam 0,22 g (4 mmol) KOH in 10 ml Methanol zugetropft. Es fällt ein sandfarbener Niederschlag, der nach 1 h abgesaugt und aus Ethanol bei möglichst niedriger Temperatur umkristallisiert wird. Alle Operationen sind lichtgeschützt durchzuführen.

 $C_{36}H_{46}Ag_2N_6O_3S_3$ (M = 922,7 g/mol), ber.: C: 46,9 H: 5,0 Ag: 23,4 N: 9,1 S: 10,4; gef.: C: 46,9 H: 5,1 Ag: 22,1 N: 9,6 S: 10,2%.

Ausbeute: 0,45 g, 49% d. Th., Schmp.: 123-126 °C (Ethanol), sandfarbene Kristalle, IR (KBr) ν [cm⁻¹]: 1674 (s, C=O)

Potentiometrische Messungen

Alle Messungen wurden unter Argon als Schutzgas in 75 Vol.-% Dioxan/Wasser-Mischung bei 25 °C, Ionenstärke 0,1 M [(CH₃)₄N]NO₃ mit einer online PC-gesteuerten Titrationsapparatur, bestehend aus den Geräten PHM84 und ABU80 (Radiometer, Kopenhagen), durchgeführt.

Zur pAg-Potentiometrie wurde die Elektrodenkombination F3012 (aktive Substanz S41915)/K701, zur pH-Potentiometrie die Kombination G202B/K701 (alle Elektroden von Radiometer) benutzt.

Zur Kalibrierung der silberionensensitiven Elektrode wurde eine AgNO3-Lösung mit KBr titriert. Die Kalibrierung der pH-Elektrode erfolgte in -lg[H⁺]-Einheiten durch Titration von HNO3 mit carbonatfreier KOH im Dioxan/WasserGemisch unter Bezug auf das Ionenprodukt des Wassers $pK_w = 16,74$ [19]. Die Stabilitätskonstanten wurden mit dem Programm MINIQUAD 75A/B berechnet [20].

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Tabelle 4 enthält die Kristalldaten von 1 und einige Details der Strukturbestimmung¹). Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 4	Kristalldaten	und	einige	Details	der	Strukturbe-
stimmung	von 1					

Summenformel	$C_{48}H_{60}Ag_4N_8O_4S_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 12,183(2)Å
	b = 11,870(2) Å
	c = 19,011(4) Å
	$\beta = 91,05(2)^{\circ}$
Zellvolumen	$V = 2748.8(9) \text{ Å}^3$
Z	2
Röntgenogr. Dichte [g/cm ³]	1,659
Kristallform, Kristallfarbe	Plättchen, sandfarben
Diffraktometer	Siemens/Stoe AED2
Röntgenstrahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Monochromator	Graphit
Kristallgröße [mm ³]	$0,4 \times 0,4 \times 0,2$
Lin. Absorptionskoeffizient μ	
[mm ⁻¹]	1,604
Meßbereich 2θ [°]	3–55
Abtastart	ω - θ -scan
Anzahl der gemessenen Reflexe	6308
Symmetrieunabhängige Reflexe	6308
davon beobachtet $(I \ge 2\sigma(I))$	3684
Lösungsverfahren	Patterson-Methode
0	(SHELXS-86 [21])
Parameterverfeinerung	Anisotr. LS-Verfein.,
	H-Atome geometrisch
	erzeugt (Riding)
	(SHELXL-93 [22])
Anzahl der verfeinerten Parameter	311
$wR_2 = {\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_0^2)^2]}^{1/2}$	0,123 für 6308 symme-
	trieunabhängige Reflexe
$\mathbf{R}_1 = \boldsymbol{\Sigma} \mathbf{F}_0 - \mathbf{F}_0 / \boldsymbol{\Sigma} \mathbf{F}_0 $	0,041 für 3684 beobach-
	tete Reflexe
Wichtungsfaktor w	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0754 P)^2]$
6	mit
	$P = [max(F_{0}^{2}, 0) + 2F_{c}^{2}]/3$
Restelektronendichte [e/Å ³]	0,89/-1,13

Die Ethylgruppe C11/C12 zeichnet sich durch hohe anisotrope thermische Parameter aus, was auf eine mögliche Fehlordnung dieser Gruppe hinweist, erkennbar auch am zu kurzen Abstand C11-C12 (1,325(13) Å).

¹) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405839 angefordert werden.

Tabelle 5 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von 1

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}(\text{\AA}^2)^a)$
Ag1	0,33125(3)	0,06198(3)	0,01751(2)	0,0639(1)
Ag2	0,56836(3)	0,16167(3)	0,02216(2)	0,0711(1)
S1	0,2717(1)	-0,0728(1)	-0,0703(1)	0,0649(3)
S2	0,3952(1)	0,2300(1)	0,0737(1)	0,0563(3)
01	0,2527(3)	-0,0597(3)	0,1044(2)	0,0686(8)
O2	0,5077(3)	0,2211(3)	-0,0881(2)	0,0722(9)
N 1	0,1416(3)	-0,1674(3)	0,0321(2)	0,0521(8)
N2	0,0610(3)	-0,1201(3)	-0,0719(2)	0,0644(10)
N3	0,3602(3)	0,3293(3)	-0,0554(2)	0,0608(9)
N4	0,3472(3)	0,4407(3)	0,0417(2)	0,0559(8)
C1	0,1503(3)	-0,1230(3)	-0,0301(2)	0,0517(9)
C2	0,1995(3)	-0,1463(3)	0,0902(2)	0,0502(9)
C3	0,1881(3)	-0,2340(3)	0,1476(2)	0,0497(9)
C4	0,2618(4)	-0,2369(4)	0,2036(2)	0,0666(12)
C5	0,2505(6)	-0,3149(5)	0,2565(3)	0,0852(17)
C6	0,1654(6)	-0,3922(5)	0,2538(3)	0,0897(17)
C7	0,0916(5)	-0,3896(5)	0,1992(3)	0,0821(15)
C8	0,1022(4)	-0,3108(4)	0,1459(3)	0,0637(11)
C9	-0,0451(4)	-0,1563(5)	-0,0437(3)	0,0805(15)
C10	-0,0667(5)	-0,2799(5)	-0,0540(4)	0,1133(23)
C11	0,0637(6)	-0,0953(7)	-0,1495(4)	0,1183(30)
C12	0,0488(9)	0,0142(11)	-0,1596(5)	0,1932(53)
C13	0,3685(3)	0,3398(3)	0,0127(2)	0,0479(9)
C14	0,4116(4)	0,2563(3)	-0,0978(2)	0,0562(10)
C15	0,3491(4)	0,2236(4)	-0,1623(2)	0,0683(12)
C16	0,2516(5)	0,2727(7)	-0,1815(3)	0,1086(23)
C17	0,1959(6)	0,2437(9)	-0,2409(4)	0,1556(40)
C18	0,2357(7)	0,1561(10)	-0,2824(5)	0,1749(50)
C19	0,3303(7)	0,1046(9)	-0,2621(5)	0,1498(37)
C20	0,3878(5)	0,1357(6)	-0,2031(3)	0,1014(21)
C21	0,3313(5)	0,5384(4)	-0,0041(3)	0,0755(14)
C22	0,2117(5)	0,5530(5)	-0,0278(3)	0,0950(18)
C23	0,3285(4)	0,4584(4)	0,1166(2)	0,0653(11)
C24	0,4310(5)	0,4847(5)	0,1581(3)	0,0945(18)

^a) U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ii} -Tensors.

Die Wasserstoffatome ließen sich mit Ausnahme derjenigen in der Ethylgruppe C11/C12 aus einer Differenzfouriersynthese entnehmen. Für die Verfeinerung wurden sie jedoch geometrisch berechnet.

Literatur

- L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher, H. Hartmann, Z. Chem. 1981, 21, 81.
- [2] P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, Z. Chem. 1986, 26, 81.
- [3] R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser, Z. Anorg. Allg. Chem. 1980, 461, 67.
- [4] P. Knuuttila, H. Knuuttila, H. Hennig, L. Beyer, Acta Chem. Scand. 1982, A 36, 541.
- [5] R. A. Bailey, K. L. Rothaupt, R. K. Kullnig, *Inorg. Chim. Acta* 1988, 147, 233.
- [6] G. Fitzl, L. Beyer, J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser, E. Hoyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1977, 433, 237.
- [7] K. R. Koch, A. Irving, M. Matoetoe, *Inorg. Chim. Acta* 1993, 206, 193.
- [8] K. R. Koch, J. du Toit, M. R. Caira, C. Sacht, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994, 785.
- [9] J. Sieler, R. Richter, E. Hoyer, L. Beyer, O. Lindqvist, L. Andersen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1990, 580, 167.
- [10] W. Bensch, M. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 615, 93.
- [11] R. Richter, J. Sieler, L. Beyer, O. Lindqvist, L. Andersen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1985, 522, 171.
- [12] U. Braun, R. Richter, J. Sieler, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, Z. Anorg. Allg. Chem. 1985, 529, 201.
- [13] W. Bensch, M. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 611, 99.
- [14] S. Krzewska, H. Podsiadly, Polyhedron 1986, 5, 937.
- [15] M. Wisniewski, Pol. J. Chem. 1989, 63, 3.
- [16] P. K. C. Tseng, W. F. Gutknecht, Anal. Chem. 1975, 47, 2316.
- [17] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989, S1.
- [18] H. Hartmann, I. Reuther, J. Prakt. Chem. 1973, 315, 144.
- [19] E. Uhlig, D. Linke, J. Prakt. Chem. 1972, 314, 570.
- [20] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, Inorg. Chim. Acta 1976, 18, 273.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. Göttingen, Germany 1986.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Univ. Göttingen, Germany 1993.