

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Ag}(\text{dotete})]^+$ im Kristall, thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1-N1 2.562(8), Ag1-N2 2.547(7), Ag1-N3 2.553(7), Ag1-N4 2.470(7), Ag1-S1 2.704(3), Ag1-S3 2.744(3), Ag1...S2 5.91, Ag1...S4 5.10; N1-Ag1-N2 72.0(2), N1-Ag1-N3 115.4(3), N1-Ag1-S1 76.4(2), N1-Ag1-S3 168.7(2), S1-Ag1-S3 92.52(10).

dinierenden Schwefelatome sind >5.0 Å vom Ag^+ -Ion entfernt. Die Struktur des freien protonierten Liganden ist in Abbildung 2 gezeigt. Seine Präorganisation ist auch im Kristall offensichtlich: Auch hier sind die Stickstoffatome nahezu coplanar (maximale Abweichung aus der Ebene 0.055 Å), und die Seitenketten sind alle *syn* zur N_4 -Ebene angeordnet.

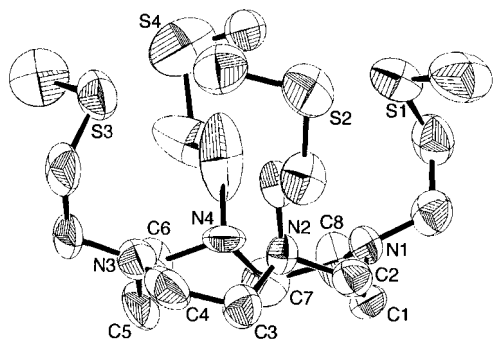


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von Hdotete^+ im Kristall, thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C1 1.428(13), N1-C8 1.450(2), N4-C6 1.540(2), N4-C7 1.478(14); C1-N1-C8 114.7(10), C3-N2-C2 111.1(9), C5-N3-C4 112.0(11), C7-N4-C6 109.5(9).

Um die Art der Ag-Koordination in Lösung zu untersuchen und die hohe Stabilität von **2** in Lösung zu verstehen, wurden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen in Aceton durchgeführt. Aus den Spektren bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln geht die Äquivalenz der vier Seitenketten hervor; die Spektren enthalten vier Signale bei $\delta = 53.69$ (C), 50.99 (A,B), 32.65 (D) und 16.32 (E; zur Zuordnung siehe Formelbild von **1** sowie Schema 1). In Anbetracht der Hexakoordination im Festkörper mit zwei transanularen, an Ag^+ gebundenen Schwefelatomen ist dies überraschend. Alle vier Seitenketten scheinen in Lösung äquivalent zu sein, d.h., entweder sind alle Schwefeldonoratome an Ag^+ gebunden, oder es besteht bei Raumtemperatur, bezogen auf die NMR-Zeitskala, ein schneller Wechsel von gebundenen und ungebundenen Zuständen. Die Äquivalenz der ^{13}C -NMR-Signale der Kohlenstoffatome C, D und E (101 MHz) besteht bis 183 K, der tiefsten Temperatur, die wir erreichen konnten. Das Signal der Ringkohlenstoffatome A

und B, bei Raumtemperatur ein Singulett bei $\delta = 51$ (Abb. 3), verbreitert sich bei tiefer Temperatur und spaltet unterhalb von 253 K in ein Dublett auf. Dies deutet auf Nichtäquivalenz

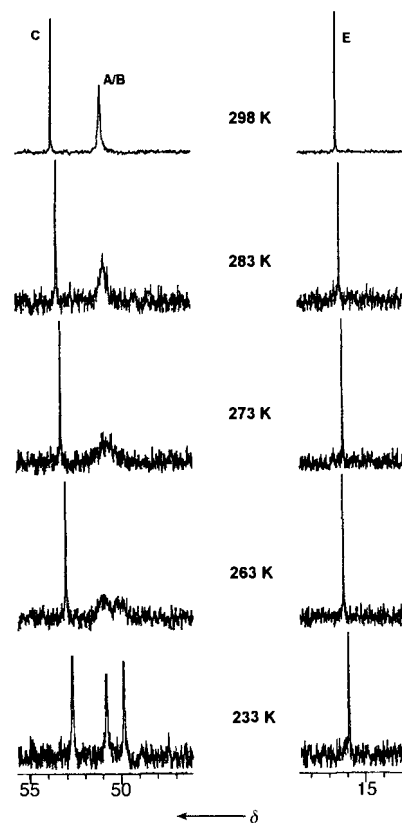
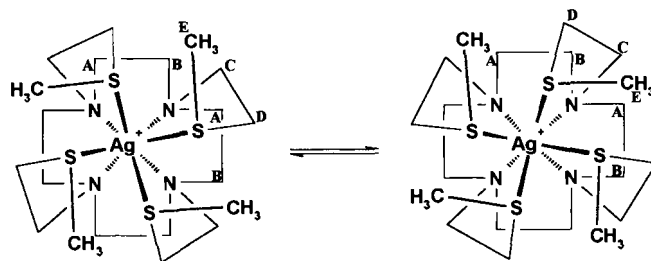


Abb. 3. Teilbereiche ^1H -entkoppelter ^{13}C -NMR-Spektren (101 MHz) einer 4×10^{-2} M Lösung von $[\text{Ag}(\text{dotete})]\text{PF}_6$ in Aceton bei verschiedenen Temperaturen. Zur Zuordnung siehe Formelbild von dotete **1** sowie Schema 1.

der Ringkohlenstoffatome bei tiefer Temperatur hin und wurde bei anderen Cyclenderivaten mit Seitenketten als Liganden in oktakoordinierten Komplexen ebenfalls festgestellt, z. B. bei $[\text{M}(\text{dotam})]^{2+}$ (dotam = 1,4,7,10-Tetrakis(acetamido)-1,4,7,10-cyclododecan; $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). Wahrscheinlich klappen die helical angeordneten Seitenketten des quadratisch-antiprismatisch koordinierten Komplexes schnell um, wie dies in Schema 1 veranschaulicht wird.^[9,12] Die Umlagerungsgeschwindigkeit und die Gibbs-Aktivierungsenergie dieses Prozesses bei der Koaleszenztemperatur von 270 K wurden zu 240 s^{-1} bzw. $\Delta G^\ddagger = 53.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt.

Unsere mit dotete erhaltenen Resultate könnten als Richtlinie für das Design bifunktioneller Liganden dienen, indem



Schema 1. Umkappen der Seitenketten von $[\text{Ag}(\text{dotete})]^+$, das zur Äquivalenz der Ringkohlenstoffatome A und B relativ zur NMR-Zeitskala führt.

das Kohlenstoffgerüst des Makrocyclen, wie in der Literatur beschrieben, funktionalisiert wird.^[4a,4b,5a] Anscheinend bevorzugt das weiche Ag^+ -Ion trotz der ausgeprägten Präorganisation von dotete die tertiären Stickstoffdonoratome gegenüber den weichen Schwefeldonoratomen. Dennoch verdeutlichen unsere Daten, daß alle vier Schwefeldonoratome zur hohen (der höchsten bekannten) Stabilität des Silber(I)-Komplexes in Lösung beitragen. Zudem stellten wir mit $\lg K_{\text{Ag}} - \lg K_{\text{Pb}} \geq 10^{10.8}$, dem höchsten publizierten Wert, eine sehr hohe Diskriminierung von Blei(II) zugunsten von Silber(I) fest.^[13]

Experimentelles

Synthese von dotete 1: Die Reaktion von Cyclen (1.00 g, 5.8 mmol) mit 5 Äquiv. 2-(Chlorethyl)methylsulfid (2.95 mL, 29.0 mmol) in Acetonitril und einem Überschuß an K_2CO_3 bei 40 °C während 24 h lieferte dotete in 72 % Ausbeute (1.72 g). Fast-atom-bombardment (FAB)-MS: m/z : 469.0 [MH^+]; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , 25 °C): δ = 2.12 (s, 12H), 2.54–2.71 (m, 32H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3OD , 25 °C): δ = 15.80, 32.48, 53.07, 56.47. Hdotete $^+\text{BF}_4^-$ wurde durch die Zugabe von HBF_4 in Diethylether zu dotete in CHCl_3 erhalten. Nach 4 h bei Raumtemperatur wurde die erhaltene klebrige Masse verrieben, abfiltriert und 24 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 94 %. Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{S}_4$: C 36.98, H 7.14, B 3.33, F 23.41, N 8.63; gef. C 36.28, H 7.00, B 3.32, F 23.77, N 8.51. Zur Kristallisation hat sich das PF_6^- -Salz als vorteilhafter erwiesen.

Synthese von 2: dotete (149.2 mg, 0.318 mmol) wurde in 4 mL CH_2Cl_2 gelöst, und eine Lösung von AgNO_3 (54 mg, 0.318 mmol) in 4 mL CH_3CN wurde zugegeben. Die farblose Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Wiederauflösen in CH_3OH ergab nach Zugabe von NH_4PF_6 (51.8 mg, 0.317 mmol) farblose Kristalle von 2. Ausbeute 54.2 mg (23.6 %). MS (EI): m/z : 575.3/577.3 ($^{107,109}\text{Ag}(\text{dotete})^+$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , 25 °C): δ = 2.21 (d, 12H), 2.48–2.85 (br. m, 32H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3OD , 25 °C): δ = 15.80, 32.48, 53.07, 56.47; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{AgF}_6\text{N}_4\text{PS}_4$: C 34.17, H 6.44, Ag 14.50, N 7.66; gef. C 33.29, H 6.15, Ag 14.95, N 7.76.

pH- und argentometrische Titrations: Wegen der geringen Löslichkeit von dotete in Wasser bei pH > 10 wurden die Titrations mit einer 50proz. wäßrigen Methanolösung durchgeführt ($I = 0.1$ (KNO_3), 2.1×10^{-3} M dotete, 2.05×10^{-3} M Ag^+ , 0.5 M (CH_3) $_4\text{NOH}$). Es wurde ein automatisches Titrationssystem verwendet, bestehend aus einem Metrohm-654-Potentiometer und einem Metrohm-665-Dosimaten mit einer Metrohm-6.0726.100-pH-Elektrode (gesättigte KCl-Lösung als innerer Elektrolyt und 0.1 M KNO_3 in 50proz. wäßrigem Methanol als äußerer Elektrolyt). Die Daten wurden mit einem PC mit dem Auswertungsprogramm TITFIT bearbeitet [14]. Die Konzentration des freien Ag^+ -Ions wurde mit einer Silberelektrode mit Ag/AgCl -Referenzelektrode (Metrohm 6.0133.100) bestimmt, die an sechs Ag^+ -Lösungen bekannter Konzentration (10^{-3} – 10^{-6} M) geeicht wurde.

Eingegangen am 3. Juli 1997 [Z 10631]

Stichwörter: Makrocyclen • N-Liganden • Radionuclide • Silber • S-Liganden

- P. A. Schubiger, T. A. Kaden, M. Neuburger, M. Zehnder, A. Frey, U. Abram, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3420–3427.
- [7] K. R. Adam, D. S. Baldwin, A. Bashall, L. F. Lindoy, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 237–238.
- [8] J. Clarkson, R. Yagbasan, P. J. Blower, S. C. Rawle, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 950–951.
- [9] H. Maumela, R. D. Hancock, L. Carlton, J. H. Reibenspies, K. P. Wainwright, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6698–6707.
- [10] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Grundlagen der Anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 582 f.
- [11] a) A. J. Blake, R. O. Gould, G. Reid, M. Schröder, *Polyhedron* **1989**, 513–518; b) A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2563–2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2374–2376.
- [12] A. K. W. Stephens, R. S. Dhillon, S. E. Madbak, S. L. Whitbread, S. F. Lincoln, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2019–2024.
- [13] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1721–1735.
- [14] A. D. Zuberbühler, T. A. Kaden, *Talanta* **1982**, 29, 201–206.
- [15] Kristallstrukturanalysen. a) Allgemeines: Alle Messungen wurden auf einem Nicolet-P3-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100510“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk). b) Hdotete $^+\text{PF}_6^-$: $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_4\text{PS}_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.487$ (3), $b = 14.225$ (3), $c = 14.848$ (3) Å, $\beta = 95.81$ (3)°, $V = 3044.2$ (11) Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.339$ g cm⁻³, $T = 293$ K. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, fehlende Atome wurden durch Differenz-Fourier-Methoden bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F^2 unter Verwendung des Programmpakets SHELX-93 verfeinert [16]. Anisotrope Temperaturfaktoren und Bindungslängen wurden wegen der schwachen Reflexe mit Restraints verfeinert. 2390 gemessene (Maximum $2\theta = 35^\circ$), 1886 unabhängige Reflexe. Es wurden 317 Parameter mit 93 Restraints verfeinert, wobei 1457 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ kristallographische R -Werte von $R = 0.117$ und $R_w = 0.249$ ergaben. c) 2: $\text{C}_{40}\text{H}_{88}\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2\text{S}_8$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 14.330$ (4), $b = 25.350$ (5), $c = 17.932$ (3) Å, $\beta = 107.66$ (3)°, $V = 6207.1$ (24) Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.539$ g cm⁻³, $T = 293$ K. Die Struktur wurde unter Verwendung der Patterson-Methode (SHELX-93 [16]) gelöst, fehlende Atome durch Differenz-Fourier-Techniken bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F^2 unter Verwendung des Programmpakets SHELX-93 verfeinert [16]. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle. Die ungeordnete Seitenkette eines Moleküls wurde isotrop in zwei Konformationen verfeinert. Für die beteiligten Atome wurden keine Wasserstoffatompositionen berechnet und verfeinert. Alle anderen Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. 11351 gemessene (Maximum $2\theta = 50^\circ$), davon 10876 unabhängige Reflexe. 649 Parameter mit 4 Restraints wurden gegen 7701 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ verfeinert und ergaben kristallographische R -Werte von $R = 0.0558$ und $R_w = 0.1467$.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.

- [1] P. J. Sadler, R. E. Sue in *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Berthoin), Marcel Dekker, Basel, **1995**, S. 1039–1051.
- [2] R. Alberto, P. Bläuenstein, I. Novak-Hofer, A. Smith, P. A. Schubiger, *Appl. Radiat. Isot.* **1992**, 43, 869–872.
- [3] C. A. Hoefnagel, *Eur. J. Nucl. Med.* **1991**, 408–431.
- [4] a) C. F. Meares, M. K. Moi, M. J. McCall, W. C. Cole, S. J. DeNardo, *Anal. Biochem.* **1985**, 148, 249–253; b) J. R. Morphy, D. Parker, R. Katakay, A. Harrison, M. A. W. Eaton, A. Millican, A. Phipps, C. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 792–794; c) P. M. Smith-Jones, R. Fridrich, T. A. Kaden, I. Novak-Hofer, K. Siebold, D. Tschudin, H. R. Mäcke, *Bioconjugate Chem.* **1991**, 2, 415–421.
- [5] a) M. K. Moi, C. F. Meares, S. J. DeNardo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6266–6267; b) R. W. Kozak, A. Raubitschek, S. Mirzadeh, M. W. Brechbiel, R. Junghaus, O. A. Gansow, T. A. Waldmann, *Cancer Res.* **1989**, 49, 2639–2644.
- [6] a) A. S. Craig, R. Katakay, D. Parker, H. Adams, N. Bailey, H. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1870–1872; b) P. C. Riesen, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1325–1333; c) R. Alberto, W. Nef, A. Smith,