

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Essentielle und toxische Metalle	1
1.2	Organoquecksilberverbindungen	2
1.3	Biologische Thiole	11
1.4	Makrocyclische Thioether als Liganden	14
1.5	Zielsetzung	19
2	Neue Liponsäurederivate und der erste Protonkomplex dieser Ligandklasse	21
2.1	Synthese von Liponsäureamiden und ihren Reduktionsprodukten	22
2.1.1	Spektroskopische Charakterisierung der Liponsäureamide 1–5 sowie ihrer Reduktionsprodukte 6–13	25
2.2	Das Amid-Hemihydrochlorid $[H(adalip)_2]Cl \cdot x CHCl_3$ (14)	28
2.2.1	Synthese der Verbindung $[H(adalip)_2]Cl \cdot x CHCl_3$ (14)	28
2.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von $[H(adalip)_2]Cl \cdot x CHCl_3$ (14)	29
2.2.3	Festkörperstruktur der Verbindung $[H(adalip)_2]Cl \cdot 2 CHCl_3$ (14)	33
2.2.4	Quantenmechanische Berechnungen zu den strukturellen und energetischen Verhältnissen in den $O \cdots H^+ \cdots O$ -Wasserstoffbrücken von $[H(Amid)_2]^+$ -Dimeren	37
3	Modellreaktionen zum biologischen Abbau von Diorganoquecksilberverbindungen durch Thiole	41
3.1	Vorbemerkungen	41
3.2	Umsetzung von Dihydroliponsäurederivaten mit $HgPh_2$ und $PhHgOH$	42
3.2.1	Synthese der Verbindung $[(PhHg)_2Hg(ipalipS_2)_2]$ (15)	42
3.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von $[(PhHg)_2Hg(ipalipS_2)_2]$ (15)	43
3.2.3	Festkörperstruktur der Verbindung $[(PhHg)_2Hg(HlipS_2)_2] \cdot THF$	46
3.3	Umsetzung von N-Acetylcysteamin mit $HgPh_2$ und $PhHgOH$	49
3.3.1	Synthese der Verbindungen $[PhHg(accy)]$ (19) und $[Hg(accy)_2]$ (20)	49
3.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von $[PhHg(accy)]$ (19) und $[Hg(accy)_2]$ (20)	50

3.4	Umsetzung von Dihydroliponsäurederivaten mit HgMe ₂ und MeHgCl	53
3.4.1	Abbau von HgMe ₂ durch N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-dihydroliponsäureamid	53
3.4.2	Synthese der Verbindungen [(MeHg) ₂ (ipalipS ₂)] (16), [(MeHg) ₂ (butalipS ₂)] (17) und [(MeHg) ₂ (adalipS ₂)] (18)	53
3.4.3	Spektroskopische Charakterisierung von [(MeHg) ₂ (ipalipS ₂)] (16), [(MeHg) ₂ (butalipS ₂)] (17) und [(MeHg) ₂ (adalipS ₂)] (18)	54
3.5	Umsetzung von N-Acetylcysteamin mit MeHgCl	58
3.5.1	Synthese der Verbindung [MeHg(acy)] (21)	58
3.5.2	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindung [MeHg(acy)] (21)	58
3.5.3	Zur Möglichkeit des Abbaus von MeHg ⁺ -Thiolaten durch Thiole	59
3.6	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	60
4	Modellreaktionen zum Abbau von Diorganoquecksilberverbindungen durch den Magensaft	61
4.1	Experimentelle Durchführung	61
4.1.1	Diskussion der Versuchsergebnisse	63
4.1.2	Festkörperstruktur von PhHgCl	65
5	Quecksilber- und Organoquecksilber-Thioetherkomplexe	69
5.1	Vorbemerkungen	69
5.2	MeHg ⁺ -Verbindungen der makrocyclischen Thioether [9]aneS ₃ , [10]aneS ₃ , [12]aneS ₃ und [14]aneS ₄	73
5.2.1	Synthese der Komplexverbindungen [MeHg([9]aneS ₃)](BF ₄) (22) und [MeHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (23)	74
5.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von [MeHg([9]aneS ₃)](BF ₄) (22) und [MeHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (23)	75
5.2.3	Festkörperstrukturen von [MeHg([9]aneS ₃)](BF ₄) (22) und [MeHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (23)	84
5.2.4	Synthese der Komplexverbindungen [MeHg([12]aneS ₃)](BF ₄) (24) und [(MeHg) ₂ ([14]aneS ₄)](BF ₄) ₂ (25)	93
5.2.5	Spektroskopische Charakterisierung von [MeHg([12]aneS ₃)](BF ₄) (24) und [(MeHg) ₂ ([14]aneS ₄)](BF ₄) ₂ (25)	94
5.2.6	Festkörperstrukturen von [MeHg([12]aneS ₃)](BF ₄) (24) und [(MeHg) ₂ ([14]aneS ₄)](BF ₄) ₂ (25)	99

5.2.7	Verhalten von MeHg ⁺ -Thioetherkomplexen in Lösung	106
5.3	PhHg ⁺ -Verbindungen der makrocyclischen Thioether [9]aneS ₃ , [10]aneS ₃ und [12]aneS ₃	121
5.3.1	Synthese der Verbindungen [PhHg([9]aneS ₃)](BF ₄) (26), [PhHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (27) und [PhHg([12]aneS ₃)](BF ₄) (28)	122
5.3.2	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen [PhHg([9]aneS ₃)](BF ₄) (26), [PhHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (27) und [PhHg([12]aneS ₃)](BF ₄) (28)	125
5.3.3	Verhalten von PhHg ⁺ -Thioetherkomplexen in DMSO	131
5.3.4	Festkörperstrukturen der Verbindungen [PhHg([9]aneS ₃)](BF ₄) (26) und [PhHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (27)	133
5.4	Hg ²⁺ -Verbindungen der makrocyclischen Thioether [9]aneS ₃ und [10]aneS ₃	140
5.4.1	Synthese der Komplexverbindungen [Hg([9]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ • 2 CH ₃ CN (29), [Hg([9]aneS ₃) ₂][HgCl ₄] (30) und [Hg([10]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ • 2 CH ₃ NO ₂ (31)	140
5.4.2	Spektroskopische Untersuchungen an [Hg([9]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ • 2 CH ₃ CN (29), [Hg([9]aneS ₃) ₂][HgCl ₄] (30) und [Hg([10]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ • 2 CH ₃ NO ₂ (31)	143
5.4.3	Festkörperstrukturen von [Hg([9]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ • 2 CH ₃ CN (29), [Hg([9]aneS ₃) ₂][HgCl ₄] (30) und [Hg([10]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ • 2 CH ₃ NO ₂ (31)	151
5.5	Quecksilber- und Organoquecksilberverbindungen des N,S-Makrocyclus Ts[9]aneNS ₂	160
5.5.1	Synthese der Komplexverbindungen [MeHg(Ts[9]aneNS ₂)](BF ₄) (32), [PhHg(Ts[9]aneNS ₂)](BF ₄) (33) und [Hg(Ts[9]aneNS ₂) ₂](BF ₄) ₂ • x CH ₃ CN (34)	161
5.5.2	Spektroskopische Charakterisierung von [MeHg(Ts[9]aneNS ₂)](BF ₄) (32), [PhHg(Ts[9]aneNS ₂)](BF ₄) (33) und [Hg(Ts[9]aneNS ₂) ₂](BF ₄) ₂ • x CH ₃ CN (34)	162
5.5.3	Festkörperstrukturen der Verbindungen [MeHg(Ts[9]aneNS ₂)](BF ₄) (32), [PhHg(Ts[9]aneNS ₂)](BF ₄) (33), [Hg(Ts[9]aneNS ₂) ₂](BF ₄) ₂ • 4 CH ₃ CN (34) und Ts[9]aneNS ₂	172
6	Zusammenfassung	185

7	Experimenteller Teil	195
7.1	Physikalische Methoden	195
7.1.1	Standardverfahren zur Charakterisierung der Verbindungen	195
7.1.2	Röntgenstrukturanalysen	196
7.2	Präparativer Teil	197
7.2.1	Allgemeine Arbeitstechnik	197
7.2.2	Ausgangsverbindungen	198
7.2.3	Synthese neuer Liponsäure- und Dihydroliponsäurederivate	199
7.2.4	Synthese des Amid-Hemihydrochlorids $[H(\text{adalip})_2]Cl \cdot x CHCl_3$ (14)	207
7.2.5	Quecksilberverbindungen von Dihydroliponsäureamiden	208
7.2.6	Quecksilberverbindungen des N-Acetylcysteamins (Haccy)	211
7.2.7	Synthese von $MeHg^+$ -Thioetherverbindungen	214
7.2.8	Synthese von $PhHg^+$ -Thioetherverbindungen	218
7.2.9	Synthese von Hg^{2+} -Thioetherverbindungen	221
7.2.10	Synthese von $MeHg^+$ -, $PhHg^+$ - und Hg^{2+} -Thioether-Sulfonamidverbindungen	224
8	Anhang	228
8.1	Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse	228
8.2	Toxikologie und Entsorgung	257
8.3	Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Verbindungen	259
8.3.1	Liponsäurederivate, ihre Reduktionsprodukte sowie der Protonkomplex in 14	259
8.3.2	Quecksilber- und Organoquecksilberthiolate	260
8.3.3	Quecksilber- und Organoquecksilber-Thioetherverbindungen	260
8.3.4	Quecksilber- und Organoquecksilber-Thioether-Sulfonamidverbindungen	261
9	Literaturverzeichnis	262

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Ac	Acetyl
Haccy	N-Acetylcysteamin
adalip	N-(1-Adamantyl)-DL-lipoamid
butalip	N-(<i>tert.</i> -Butyl)-DL-lipoamid
CI	Chemische Ionisation
COSY	Correlated Spectroscopy
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante (ϵ/ϵ_0)
ipalip	N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-lipoamid
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
I	Kernspin-Quantenzahl
J	NMR: Kopplungskonstante
M	Molmasse
m/z	Ionenmasse / Ionenladung
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, kernmagnetische Resonanz
p. a.	pro analysis
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Solv.	Lösungsmittel
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
tetcted	1,4,8,11- T etrathiacyclotetradecan ([14]aneS ₄)
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
Ts	Tosyl (<i>p</i> -Toluolsulfonyl)
TsNdtcn	7-(Toluolsulfonyl)-7- aza -1,4- dithi acyclononan (Ts[9]aneNS ₂)
ttcd	1,4,7- Trithi acyclodecan ([10]aneS ₃)
ttcdd	1,5,9- Trithi acyclododecan ([12]aneS ₃)
ttcn	1,4,7- Trithi acyclononan ([9]aneS ₃)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
δ	IR: Deformationsschwingung NMR: chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
ν	IR: Valenzschwingung

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Essentielle und toxische Metalle

Zahlreiche Haupt- und Nebengruppenmetalle sind für Organismen lebensnotwendig. Neben einigen Alkali- und Erdalkalitionen zählen zu diesen essentiellen Metallen im wesentlichen die Elemente Eisen, Kupfer, Zink und in kleineren Mengen Cobalt, Mangan sowie Molybdän. Die biologische Bedeutung dieser Metallionen basiert u. a. auf ihrer Funktion als Katalysatoren beim Auf- und Abbau organischer Verbindungen, als Elektronen- und Informationsüberträger, als Aktivatoren kleiner hochsymmetrischer Moleküle (z. B. O_2 , N_2) oder als Hilfsreagenzien zur leichteren Erzeugung von Radikalen für die rasche Umlagerung von Substratmolekülen. Einige Metallionen sind an der Bildung und Stabilisierung biologischer Strukturen beteiligt; hier sind als Beispiele die Biomineralisation und die räumliche Faltung von Proteinen zu nennen.¹

Während eine unzureichende Versorgung mit essentiellen Metallionen zu Mangelerscheinungen führt, können erhöhte Konzentrationen derselben Metallionen Vergiftungen verursachen.² Für manche Schwermetallionen wie Cd^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ oder $Pb^{2+/4+}$ wird allerdings eine toxische Wirkung schon bei vergleichsweise niedrigen Konzentrationen beobachtet. Sie kann u. a. auf dem Ersatz essentieller Metalle, der Veränderung aktiver Zentren von Enzymen oder einer Schädigung der Zellmembranen beruhen. In manchen Fällen geht eine noch höhere Giftwirkung von den Organoelementverbindungen aus. Dies gilt insbesondere für Alkylquecksilberverbindungen des Typs HgR_2 oder $RHgX$, die wegen ihres lipophilen Charakters biologische Membranen leichter durchdringen als Hg^{2+} und deren Wirkung auf das Zentralnervensystem direkter und länger anhaltend ist. Wegen der hohen „Thiophilie“ von Quecksilber(II) ist anzunehmen, daß die Toxizität dieser Verbindungen hauptsächlich auf der Blockierung enzymatischer Thiolgruppen basiert. Die Reaktivität von Organoquecksilberverbindungen gegenüber schwefelhaltigen Molekülen ist somit von großem Interesse und wurde als Hauptthema der vorliegenden Arbeit sowohl aus bioanorganischer als auch aus koordinationschemischer Sicht untersucht.

1.2 Organoquecksilberverbindungen

Bereits im Jahre 1865 – kurz nach der Synthese der ersten Organoquecksilberverbindungen wie MeHgI (1852, Frankland) und HgMe₂ (1858, Buckton) – wurden erste Hinweise auf deren Toxizität formuliert.³ Dennoch führten die Entwicklungen auf diesem Gebiet schon 1915 zur kommerziellen Nutzung von Organoquecksilberverbindungen als Fungizide und später als Bakterizide, Diuretika oder Saatbeizmittel. Die verheerenden Massenvergiftungen durch den Verzehr von alkylquecksilberhaltigen Nahrungsmitteln in Minamata (Japan, 1953–1960, belasteter Fisch)⁴ und dem Irak (1970/1971, gebeiztes Saatgut)⁵ ließen den Einsatz dieser Verbindungsklasse jedoch langsam rückläufig werden und intensivierten die Forschungen zur Toxizität der Organoquecksilber- und insbesondere der Methylquecksilberverbindungen.

Daß auch weiterhin solche Forschungsarbeiten dringend notwendig sind, wurde erst vor wenigen Monaten im Zusammenhang mit dem immer noch hohen anthropogenen Quecksilbereintrag in die Natur (z. B. durch Hg-emittierende Kohle-Kraftwerke) diskutiert und durch eine alarmierende Studie der „National Academy of Sciences“ (USA) verdeutlicht.⁶ Danach vermutet man, daß in den USA – als Folge der (Methyl-)Quecksilberbelastung ihrer Mütter – allein in diesem Jahr bis zu 60 000 Kinder mit neurologischen Schäden geboren werden!

Biomethylierung

Schon früh konnte gezeigt werden, daß Methylquecksilberverbindungen neben ihrem anthropogenen Ursprung auch durch Biomethylierung anorganischer Hg(II)-Verbindungen in Mikroorganismen entstehen.⁷ Die vielfach wasserlöslichen Verbindungen werden so in der Umwelt verbreitet und in der Nahrungskette angereichert.



Bei der biologischen Methylierung von Hg²⁺-Ionen zu MeHg⁺ dürfte das Methylcobalamin (CH₃-[Co^{III}]) von zentraler Bedeutung sein (Gl. 1).⁸ Diese Verbindung ist als einziger Naturstoff in der Lage, die Methylgruppe als Carbanion zu übertragen, wie es für die Reaktion

mit dem elektronisch weichen Element Hg vermutlich erforderlich ist. Diese Reaktion, die den Mikroorganismen wahrscheinlich zur Entgiftung dient, führt zu flüchtigen oder gut wasserlöslichen MeHg^+ -Verbindungen, die für den Menschen ungleich giftiger als Hg^{2+} sind, und damit zu einer verstärkten Mobilisierung der natürlich vorliegenden oder anthropogen eingebrachten Hg^{2+} -Ionen aus Sedimenten.

Strukturelle Aspekte – Bindungsmodelle

Wie derzeit mehr als 400 röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Organoquecksilberkomplexe mit überwiegend O-, N-, S- oder P-Donor-Liganden zeigen,⁹ bevorzugt das Hg-Atom ausgeprägt eine lineare Zweifach-Koordination. Eine am Quecksilber verbleibende Lewis-Acidität bewirkt, daß neben zwei starken („primären“) Bindungen zusätzliche schwache („sekundäre“) Bindungen zu weiteren Donoratomen beobachtet werden. Die Zahl der starken Bindungen ist dabei gleich der „charakteristischen“ Koordinationszahl, wohingegen die „effektive“ Koordinationszahl der Gesamtzahl aller Bindungen entspricht, deren Längen kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome sind.¹⁰ Die zusätzlichen sekundären Wechselwirkungen führen in der Regel zu leichten Abweichungen von der Linearität, die aber im Mittel nicht mehr als 10° betragen.¹¹ Der dabei zur Ermittlung bindender Wechselwirkungen für Hg(II) als unterer Grenzwert akzeptierte van-der-Waals-Radius von 1.73 \AA ¹² wurde erst kürzlich von Pyykkö et al. theoretisch untermauert.¹³

Die im Vergleich zu den leichteren Homologen Cadmium und Zink ausgeprägtere Tendenz des Quecksilbers, lineare Strukturen zu bilden, läßt sich als Folge relativistischer Effekte erklären. Diese führen für Hg zu einer energetischen Absenkung des 6s- und des $6p_{1/2}$ -Orbitals, welches aus der relativistischen Spin-Bahn-Kopplung resultiert. Dadurch kommt es zu einer größeren 6s- $6p_{3/2}$ -Separierung, wodurch eine $sp_{1/2}$ -Hybridisierung favorisiert wird.¹⁴ Gleichzeitig bedingt aber die relativistische Absenkung der beschriebenen Orbitale auch eine Expansion und damit energetische Anhebung der 5d-Orbitale. Eine dadurch ebenfalls erleichterte sd-Hybridisierung bildet die Grundlage für ein in jüngster Zeit diskutiertes, überwiegend elektrostatisches Bindungsmodell (S. 5). Innerhalb des klassischen Bindungsmodells werden die primären Bindungen jedoch durch sp-Hybridorbitale gebildet, wohingegen die sekundären Kontakte aus der Wechselwirkung der Donororbitale der Liganden mit unbesetzten p-Orbitalen des Quecksilbers resultieren.

In der überwiegenden Zahl der Fälle wird das lineare Strukturmotiv auch beibehalten, wenn chelatisierende Liganden koordiniert sind. So erfolgt die Komplexierung des PhHg^+ -Kations durch Chinolin-8-olat unter Ausbildung einer kurzen Hg–O- und einer längeren Hg–N-Bindung (Abb. 1-1a, Kristalle aus CCl_4).¹⁵ Der sekundäre Kontakt führt dabei zu einer T-förmigen [2+1]-Koordination des Quecksilbers, wobei der C–Hg–O-Bindungswinkel mit 175.0° nur wenig von der Linearität abweicht. Eine in Kristallen, die aus MeOH isoliert wurden, beobachtete Koordinationsform zeigt jedoch eine sehr viel gleichmäßigere Wechselwirkung des Quecksilbers mit beiden Donoratomen des Chelatliganden (Abb. 1-1b). Sie äußert sich in einer Aufweitung der Hg–O- und einer Verkürzung der Hg–N-Bindung sowie in einer Stauchung des C–Hg–O-Bindungswinkels auf 142° . Obwohl diese seltenere pseudo-trigonal-planare Geometrie eine sp^2 -Hybridisierung des Quecksilbers nahelegt, deuten die Existenz beider Grenzstrukturen (a und b) sowie das Vorliegen einer Zwischenform (im Kristall aus MeOH) darauf hin, daß für alle Koordinationsformen sinnvoller eine Wechselwirkung beider Donoratome (N, O) mit nur einem sp-Hybridorbital des Quecksilbers angenommen werden sollte.

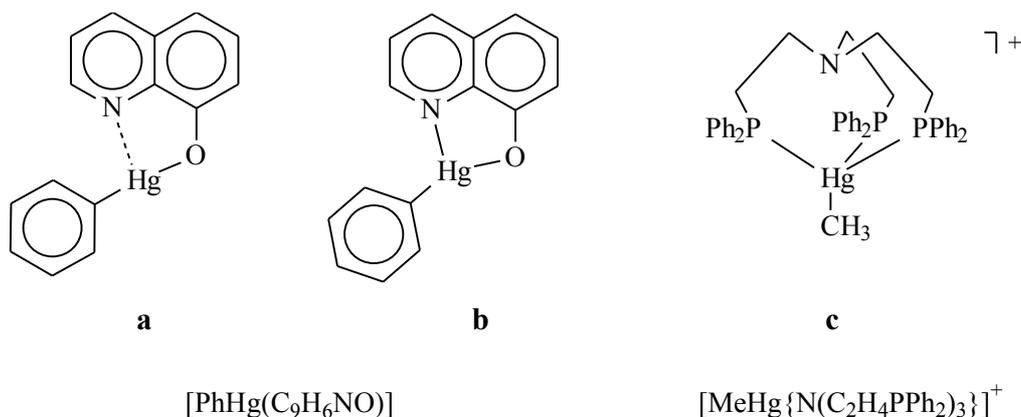


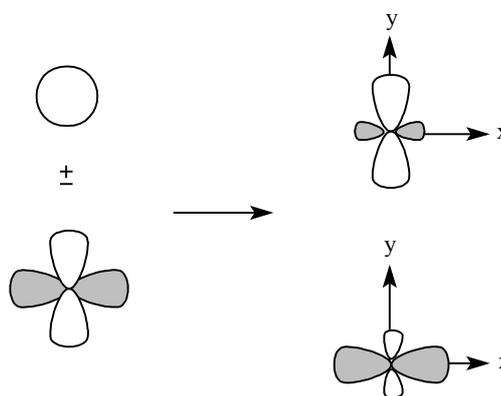
Abb. 1-1: Beispiele einer chelatartigen Koordination mit (a) T-förmiger, (b) pseudo-trigonal-planarer und (c) pseudo-tetraedrischer Umgebung des Hg-Atoms.

Ähnliches könnte auch für die von Barbaro et al. 1994 synthetisierte Verbindung $[\text{MeHg}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ gelten. Ihr Komplekxkation fand als erstes Beispiel für die – bis heute äußerst seltenen – Organoquecksilberspezies mit der charakteristischen Koordinationszahl 4 besondere Beachtung (Abb. 1-1c).¹⁶ Aus der verzerrt-tetraedrischen Umgebung auf eine sp^3 -Hybridisierung des Quecksilbers zu schließen, stellt aber möglicherweise auch hier eine Simplifizierung der derzeit noch unverstandenen Bindungsverhältnisse dar.

Obwohl sich die Bindungssituation in den meisten Organoquecksilberkomplexen unter Annahme einer sp -Hybridisierung des Hg-Atoms zufriedenstellend beschreiben läßt, weisen Berechnungen an HgX_2 ($X = \text{Halogen, H}$)¹⁷ und HgR_2 ($R = \text{Me, Ph}$)¹⁸ darauf hin, daß dort die Beteiligung von p - (und d -)Orbitalen an der Bindung zu den Liganden gering ist.

Daneben favorisieren Frenking et al. für das lineare Quecksilber-Carbonyl $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ eine $6s-5d_\sigma$ -Hybridisierung des Quecksilbers.¹⁹ Sie führt zu einer überwiegend elektrostatischen Bindung beider CO-Liganden über ein sd -Orbital. Dabei besetzen die zuvor in Richtung der Bindungsachse positionierten d -Elektronen des Metalls das zweite, zum ersten senkrecht stehende Hybridorbital. Dadurch wird die Wechselwirkung der Atome entlang der Bindungsachse x erleichtert (Abb. 1-2).

Abb. 1-2: Schematische Darstellung einer sd_σ -Hybridisierung, die zu einer Ladungspolarisation am d^{10} -Metallzentrum führt und dadurch die Annäherung eines Liganden entlang der x -Achse begünstigt.



Berücksichtigt man weiterhin, daß auch bei alleiniger Beteiligung eines reinen $6s$ -Orbitals die Anordnung von zwei oder vier Liganden aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Donoren linear bzw. tetraedrisch erfolgen würde, wäre auch ein solches überwiegend ionisches Bindungsmodell insbesondere für höherkoordinierte Hg-Komplexe denkbar.

Koordinationschemie des Methylquecksilberkations

Die Koordinationschemie von Organoquecksilberverbindungen des Typs RHgX spiegelt sich weitgehend in der besonders umfangreich untersuchten Chemie des Methylquecksilberkations in wässriger Lösung wider. Das MeHg^+ -Kation bildet als *weiche* Säure im Sinne des HSAB-Konzeptes bevorzugt Komplexe mit Liganden, die große, polarisierbare Donoratome wie I, Se, S, oder P (*weiche* Basen) enthalten. Dabei erweist sich die im Sinne der Ladungsverteilung $\text{Hg}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ gering bis mäßig polarisierte, kovalente Hg-C-Bindung der MeHgX -Verbindungen als überaus stabil. Dies gilt auch im Vergleich zu den analogen Phenylverbindungen. Deshalb und wegen der bevorzugten Reaktionsweise als einbindiges

Kation lassen sich Ligandaustauschgleichgewichte einfach behandeln, so daß MeHg^+ zur praktischen Ermittlung der *Härte* unterschiedlichster Liganden herangezogen wird.

Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen zahlreicher MeHg^+ -Komplexe lassen sich einige wichtige Zusammenhänge hinsichtlich ihrer Koordinationschemie ableiten, die nur auf den ersten Blick „einfach“ erscheint. Hier sind insbesondere

- ^{199}Hg -NMR-Verschiebungen
- ^{13}C -NMR-Verschiebungen
- $^2\text{J}(\text{}^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten

hilfreich; sie erlauben häufig eine erste Deutung konstitutioneller Gegebenheiten in neuen Organoquecksilberverbindungen. Dies soll am Beispiel einiger in Tab. 1-1 aufgeführter Verbindungen im folgenden kurz erläutert werden.

Tab. 1-1: Chemische Verschiebungen (ppm, bezogen auf TMS [^{13}C] bzw. reines HgMe_2 [^{199}Hg]) und Kopplungskonstanten (Hz) ausgewählter MeHgX -Verbindungen.²⁰

X	Solvent	Donor	δ (^{13}C)	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$	$^2\text{J}(\text{}^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$	δ (^{199}Hg)
DMSO	DMSO-d ₆	O	1.4	1936.9	260.6	-
H ₂ O	D ₂ O, pH ~ 0	O	0.3	1764	260	- 1150 ²¹
Cl ⁻ ^{22, 23}	CD ₂ Cl ₂	Cl	8.6	1431	205	- 814
	CD ₂ Cl ₂	2 Cl	-		216	- 702
Br ⁻ ^{22, 23}	CD ₂ Cl ₂	Br	12.8	1394	199.8	- 915
	CD ₂ Cl ₂	2 Br	-	-	212.8	-782
I ⁻ ^{22, 23}	CD ₂ Cl ₂	I	18.8	1301	188.8	- 1097
	CD ₂ Cl ₂	2 I	-	-	200.9	- 989
PMe ₃ ²⁴	D ₂ O	P	8.0	1256	167	- 655
(Ph ₂ PC ₂ H ₄ PPh ₂) ²⁵	CD ₂ Cl ₂	P	13.5	-	183	- 500
N(C ₂ H ₄ PPh ₂) ₃ ¹⁶	CD ₂ Cl ₂	3 P	1.28	-	174	+ 165
DL-Cystein	D ₂ O, pH 7.8	S	9.8	1256.8	174	-
DL-Methionin	D ₂ O, pH 0.29	S	5.8	1601.1	223 ²⁶	-
Me	DMSO-d ₆	C	23.1	725.6	105.1	-108.2 ²⁷

Die in den letzten Jahren verstärkt zum Einsatz kommende $^{199}\text{Hg-NMR-Spektroskopie}$ stellt eine sehr empfindliche Methode zur Untersuchung von Quecksilberverbindungen dar. Im wesentlichen ist dies auf die relativ hohe natürliche Häufigkeit des ^{199}Hg -Isotops (16.84 %), dessen günstigen Kernspin ($I = 1/2$) sowie den großen Bereich, den die chemischen Verschiebungen überstreichen (von +1700 bis -3500 ppm), zurückzuführen.

Die Deutung der chemischen Verschiebungen erfolgt unter besonderer Berücksichtigung des für schwere Kerne dominierenden paramagnetischen Abschirmungsterms (σ_p). Dieser ist der diamagnetischen Abschirmung – Rumpfelektronen induzieren ein magnetisches Gegenfeld – entgegengerichtet und läßt sich stark vereinfacht durch Gleichung 2 beschreiben.²⁸

$$\sigma_p = -A \cdot \Delta E^{-1} \cdot r^{-3} \cdot P_u \quad (2)$$

Dabei stellt A eine Konstante und ΔE die mittlere elektronische Anregungsenergie (s. S. 8) dar. r läßt sich als mittlerer Abstand zwischen den 6p-Elektronen und dem Kern des Hg-Atoms, d. h. als mittlere radiale Ausdehnung der p-Orbitale, deuten. P_u wird durch die Zahl an Valenzelektronen in p-Orbitalen sowie durch den Besetzungszustand dieser Orbitale beeinflusst. Der numerische Wert dieses Terms hängt dadurch stark von der Koordinationszahl des Hg-Atoms, der Hybridisierung bindender Orbitale und der Ionizität der Bindungen ab.

So resultiert beispielsweise die Hochfeldverschiebung des ^{199}Hg -Signals, die man beim Übergang von leichteren zu schwereren Halogeniden für lineare MeHgX -Verbindungen beobachtet (vgl. Tab. 1-1), aus der sinkenden effektiven Kernladung des Hg-Atoms. Letztere hat eine Expansion der p-Orbitale zur Folge, vergrößert damit den Wert von r in Gl. 2 und vermindert somit die paramagnetische „Entschirmung“ (σ_p). Die Bindung elektropositiver Alkyl- und insbesondere Silylgruppen führt hingegen – trotz niedriger Kernladung – zu einer Entschirmung des Quecksilbers. Für Verbindungen wie HgMe_2 [$\delta_{\text{Hg}}(\text{C}_6\text{D}_6) = -50$ ppm] oder $\text{Hg}(\text{SiH}_3)_2$ [$\delta_{\text{Hg}}(\text{C}_6\text{D}_6) = +196$ ppm] kann diese Beobachtung durch einen übergeordneten Einfluß der hier kleinen ΔE -Werte auf den Abschirmungsterm erklärt werden.²⁹ Elektronenspektren von Silylquecksilberverbindungen im UV-Bereich bestätigen diesen Zusammenhang.³⁰

Weiterhin erfährt das Quecksilberatom bei Erhöhung der Koordinationszahl eine sehr deutliche Entschirmung, welche auf eine Erhöhung des P_u -wertes und damit von σ_p in Gl. 2 zurückzuführen ist. Für das dreifach-kordinierte Quecksilber in $[\text{MeHgX}_2]^-$ (Tab. 1-1:

X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) verschiebt die Wechselwirkung des zweiten Halogenids mit einem weiteren p-Orbital des Hg-Atoms das ¹⁹⁹Hg-Signal um ca. 100 ppm zu tieferem Feld. Ein Wechsel der Koordinationszahl von 2 auf 4, wie er z. B. beim Übergang von [MeHg(PMe₃)]⁺ oder [(MeHg)₂(Ph₂PC₂H₄PPh₂)]²⁺ zu [MeHg{N(C₂H₄PPh₂)₃}]⁺ auftritt, ist sogar mit einer Tieffeldverschiebung von 700–800 ppm verbunden.

Abschließend muß bei der Deutung von Quecksilber-NMR-Verschiebungen immer auch deren Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit berücksichtigt werden. Letztere kann beim Übergang zu polarerer Lösungsmitteln allein aufgrund elektrostatischer Effekte zu Hochfeldverschiebungen von bis zu 150 ppm führen.

Untersuchungen von Moore et al. zufolge stellt die ¹³C-NMR-Verschiebung der MeHg⁺-Gruppe in linearen MeHgX-Verbindungen einen brauchbaren Indikator für die Natur von X sowie dessen Bindungseigenschaften dar.²⁰ Beim Übergang zu elektropositiveren Gruppen X würde man als Konsequenz der reduzierten effektiven Kernladung des Quecksilbers

- a) eine Abnahme des elektronenziehenden (-I)-Effektes des Hg-Atoms sowie
- b) eine durch die Expansion der Orbitale verminderte Kovalenz der Hg–C-Bindung und dadurch zunehmende negative Partialladung des Methyl-C-Atoms erwarten.

Beides sollte zu einer stärkeren Abschirmung des C-Atoms und damit zu einer Hochfeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals der Methylgruppe führen. Wie Tab. 1-1 jedoch zeigt, findet man experimentell einen umgekehrten Zusammenhang. So führt die eher ionische Wechselwirkung mit elektronegativen Donoren, z. B. harten Basen wie DMSO (O-gebunden), H₂O oder Cl⁻ zu einer Hochfeldverschiebung der Methylgruppe mit Signallagen im Bereich von -1 bis +8 ppm. Kovalenter gebundene, elektropositivere Donoren hingegen verschieben das Signal zu tieferem Feld (für weiche Basen wie SR⁻ < I⁻ < CH₃⁻: 10–24 ppm).

Einer theoretischen Erklärung sollte vorangestellt werden, daß die ¹³C-NMR-Verschiebungen von Organoquecksilberverbindungen vor allem durch den paramagnetischen Abschirmungsterm (σ_p , S. 7) bestimmt werden. Dieser wird besonders durch ΔE , die mittlere Anregungsenergie für magnetisch aktive Elektronenübergänge, beeinflusst. ΔE ist dem paramagnetischen Term umgekehrt proportional und kann für die MeHg⁺-Gruppe stark vereinfachend als $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Anregungsenergie der Hg–C-Bindung angesehen werden. Wie Dichtefunktional-Berechnungen von Kaupp und Malkina zeigen,³¹ vermindern elektropositivere

Substituenten X in *trans*-Stellung zur Methylgruppe diese Anregungsenergie. Die resultierende Vergrößerung des paramagnetischen Terms, der dem diamagnetischen entgegengerichtet ist, führt somit zu der beobachteten stärkeren Entschirmung der Methylgruppe.

Weiterhin lassen sich für MeHgX-Verbindungen wichtige Rückschlüsse auf die Art und das Ausmaß der zur Bindung benutzten Orbitale aus **Kopplungen des Quecksilbers** mit benachbarten Kernen ziehen. So führt die thermodynamisch weniger stabile Bindung elektronegativer Liganden X sowohl zu einem Anstieg der $^1J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ - als auch, annähernd proportional dazu, der $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstante (vgl. Tab. 1-1).

Diese Beobachtung läßt sich unter der Annahme erklären, daß die relativen Werte dieser Kopplungskonstanten zumindest teilweise auf Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen zurückzuführen sind und somit ein Maß für die Verteilung des Hg-6s-Orbitals auf die Hg-C-Bindung darstellen.^{32, 33} (Insgesamt zeigt der große Bereich von mehr als 3000 Hz, den die $^1J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ -Werte in Hg-Verbindungen überstreichen, daß diese Kopplung zusätzlich durch andere (relativistische) Effekte beeinflusst wird.) Die für MeHgX gefundenen Kopplungskonstanten legen daher nahe, daß es mit steigender Elektronegativität von X zu einem Anstieg des „s-Charakters“ der Hg-C-Bindung kommt, was im Einklang mit Bent's Isovalent-Modell steht,³⁴ wonach der elektropositivere Ligand zweier, *trans*-ständiger Donoren über ein Hybridorbital mit höherem „s-Charakter“ gebunden wird.

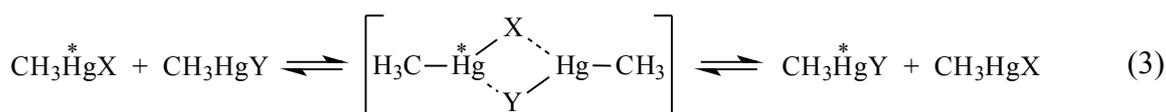
Interessanterweise fand Rabenstein für eine Vielzahl linearer MeHgX-Verbindungen in wässriger Lösung eine Abnahme der $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Werte mit steigender Stabilitätskonstante und leitete daraus die Beziehung $\log K = 48.92 - 0.196 \cdot ^2J$ ab, die eine Abschätzung der Stabilität einer Verbindung aus ihrer $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Konstante erlaubt.³⁵ Kleine $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten stellen somit einen Indikator für thermodynamisch stabile Hg-X-Bindungen dar; die $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Werte der sehr stabilen, biorelevanten MeHg(SR)-Komplexe liegen beispielsweise im Bereich von 150-170 Hz.³⁶

Als wichtige Beobachtung erweist sich der leichte Anstieg des $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Wertes beim Übergang von z. B. $[\text{MeHg}(\text{Pyridin})]^+$ zu $[\text{MeHg}(2,2\text{'-Bipyridin})]^+$ ($\Delta^2J = 9.2 \text{ Hz}$, **a**)³⁷ oder von $[\text{MeHg}(\text{SCN})]$ zu $[\text{MeHg}(\text{SCN})_3]^{2-}$ ($\Delta^2J = 10.3 \text{ Hz}$, **b**)²², der aus der Erhöhung der Koordinationszahl des Quecksilbers resultiert (vgl. auch Tab. 1-1: X = Cl⁻, Br⁻, I⁻). Dieses stellt einen weiteren Hinweis auf den – bereits auf S. 4 beschriebenen – Erhalt der sp-Hybridisierung des Quecksilbers auch bei höheren Koordinationszahlen dar. Eine Umhybridisierung

von sp zu sp^2 (**a**) bzw. sp^3 (**b**) sollte nämlich den „s-Charakter“ der Hg–C-Bindung vermindern und somit zu kleineren 2J -Werten führen. Dieses Modell wird durch IR- und Raman-Untersuchungen an $[\text{MeHgX}_2]^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gestützt, die auf eine sehr viel schwächere Bindung des zweiten Halogenids hinweisen, wobei gleichzeitig eine Schwächung der Hg–C-Bindung beobachtet wird.²² Somit liefert der Vergleich mit $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Werten einzähniger Liganden wichtige Hinweise auf eine mögliche Mehrfachkoordination eines potentiell chelatisierenden Liganden in Lösung.

Der Schlüssel zur Erklärung der hohen Bioverfügbarkeit von MeHg^+ liegt in der Labilität („kinetischen Instabilität“) vieler Hg–X-Bindungen. Der für MeHgX -Verbindungen charakteristische **Ligandaustausch** verläuft bei Raumtemperatur in den meisten Fällen auf der NMR-Zeitskala so schnell, daß für $\text{MeHgX}/\text{MeHgY}$ -Gemische nur ein gemittelttes Signal der MeHg^+ -Gruppen und keine Kopplung des Quecksilbers mit Protonen des Liganden detektiert werden kann.

Wie mechanistische Studien ergaben, ist der Ligandwechsel häufig bimolekular und läßt sich u. a. unter Ausbildung eines viergliedrigen Übergangszustandes (Gl. 3) oder über einen nukleophilen Angriff von Y^- an MeHgX beschreiben, wobei entweder ein direkter Austausch oder die Bildung eines komplex-ionischen Zwischenproduktes erfolgt (Gl. 4).



Interessanterweise zeigen gerade die thermodynamisch sehr stabilen MeHg^+ -Thiolatkomplexe die höchsten Austauschgeschwindigkeiten, was nach Bach und Weibel auf die ausgeprägte Fähigkeit der Thiolate zurückzuführen ist, in der nach Gl. 3 ablaufenden Reaktion als verbrückende Liganden zu fungieren.³⁶ Selbstaustauschprozesse ($X = Y$) können in MeHg^+ -Lösungen ebenfalls identifiziert werden, und zwar durch das Fehlen von Quecksilberkopplungen mit Ligandprotonen (Gl. 3) oder – bei einem Überschuß an Ligand – durch gemittelte Ligand-NMR-Signale (Gl. 4).

1.3 Biologische Thiole

Ionen der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe wie z. B. Cd^{2+} und Hg^{2+} , die sich für biologische Systeme bereits in geringen Konzentrationen als toxisch erweisen, zeichnen sich in der Regel durch eine hohe Affinität zu Thiolgruppen aus. Darum und aufgrund der intrazellulären Häufigkeit biologischer Thiole werden letztere als die wichtigsten Reaktionspartner toxischer Schwermetallionen vermutet. Zu den wichtigsten Vertretern der biologischen Thiole gehören das Glutathion sowie das Coenzym A (CoA) und die Liponsäure.

Die Liponsäure ist ein im Tier- und Pflanzenreich weitverbreitetes Coenzym und tritt dort als Bestandteil von Multienzymkomplexen wie z. B. der Pyruvat-Dehydrogenase auf.^{38, 39} Letztere ist für die Funktion des Citronensäure-Cyclus entscheidend. In Enzymen ist die Liponsäure amidartig an die ϵ -Aminogruppe eines Lysinrestes gebunden. Auf diese Weise entsteht eine 1.4 nm lange, bewegliche Kette, die als „swinging arm“ bezeichnet wird und die Liponsäure dazu befähigt, funktionelle Gruppen zwischen den aktiven Zentren des Enzymkomplexes zu übertragen (Abb. 1-3).⁴⁰ Innerhalb des Pyruvat-Dehydrogenase-Komplexes transferiert die Liponsäure eine Acetylgruppe auf die Thiolfunktion des Coenzym A. Da stets mehrere redoxaktive Lipoyleinheiten nebeneinander vorliegen, entsteht ein Netzwerk, das als Acetylgruppen- und Elektronenpaar-Übertragungssystem fungiert.⁴¹

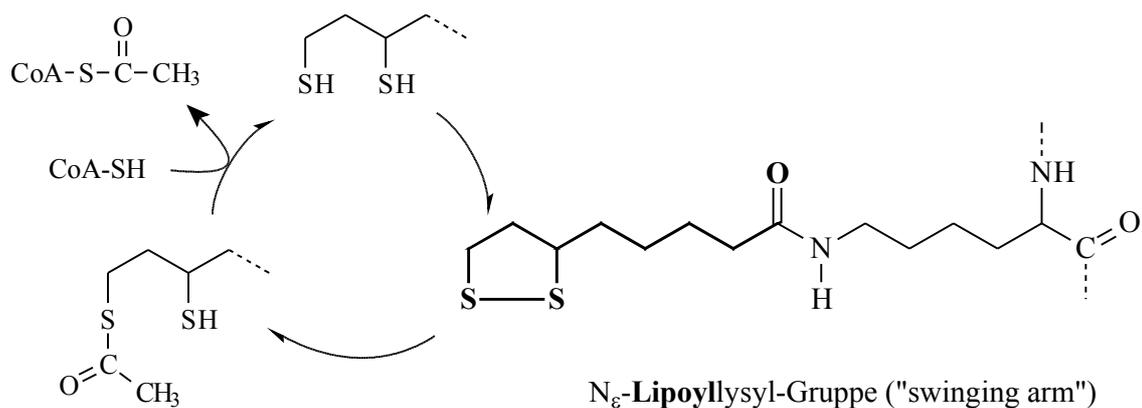


Abb. 1-3: Kovalente Anbindung der Liponsäure in Enzymen und schematische Darstellung der im Katalysezyklus der Pyruvat-Dehydrogenase auftretenden Liponsäurederivate.

Im Pyruvat-Dehydrogenase-Komplex durchläuft die Liponsäure dabei die drei in Abb. 1-3 dargestellten Formen: die *oxidierte*, die *gruppenübertragende* (hier acetylierte, in anderen Multienzymkomplexen succinylierte oder aminomethylierte) sowie die *reduzierte* Form.

Es ist bekannt, daß liponsäurehaltige Enzyme bereits durch äußerst geringe Konzentrationen bestimmter Schwer- und Halbmetalle (z. B. Cd(II)^{42} und As(III)^{43}) inhibiert werden. Als Ursache dieser Hemmung wird die Bildung von 1,3-Dithiolatkomplexen angenommen, in denen die Metallionen durch die reduzierte Form der Liponsäure (Dihydroliponsäure) chelatartig komplexiert werden.

Das Coenzym A (CoA oder CoA-SH) ist ein Thiol mit zentraler Bedeutung, da es an zahlreichen biochemischen Prozessen beteiligt ist. Wie Abb. 1-4 veranschaulicht, sind im CoA ein Adenosin-3'-phosphat-5'-diphosphat über eine Phosphorsäureesterfunktion und eine Pantoinsäure- sowie eine β -Alanin-Einheit amidartig mit dem jeweils folgenden Baustein verknüpft.⁴⁴ Der überwiegende Teil des Moleküls ist jedoch nicht an den eigentlichen Reaktionen beteiligt, sondern ermöglicht die meist sehr spezifische Erkennung und Bindung durch das jeweilige Enzym. Als reaktive Gruppe fungiert die Thiolfunktion des Cysteaminrestes, die zur Bildung energiereicher Thioester befähigt ist. Insbesondere als Acetylgruppen-Donor (Acetyl-CoA) nimmt dieses Coenzym eine zentrale Stellung im Stoffwechsel ein.⁴⁵

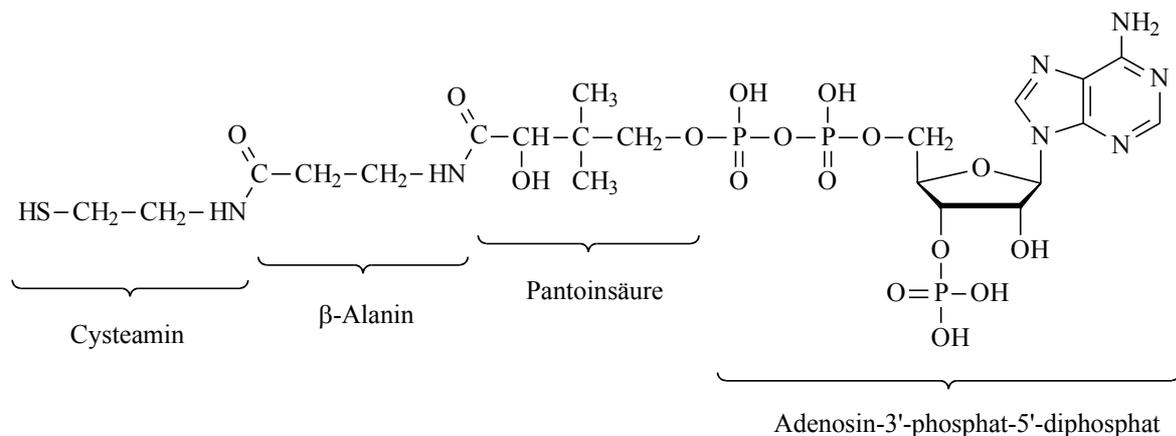


Abb. 1-4: Aufbau des Coenzym A.

Als Modell, in dem das Coenzym A auf sein reaktives Zentrum reduziert ist, kann die Verbindung N-Acetylcysteamin ($\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-HN-COCH}_3$) dienen, z. B. wenn es in bioanorganischen Untersuchungen darum geht, Näheres über das Koordinationsverhalten der Thiolverbindung des CoA zu erfahren. Diese Verbindung, die auch in der vorliegenden Arbeit genutzt wurde, ist gleichzeitig ein Modell für das Glutathion, in dem eine ähnliche Baueinheit vorliegt.

Das Tripeptid Glutathion (γ -L-Glutamyl-L-cysteinylglycin, GSH, Abb. 1-5) kann durch reversible Oxidation in die entsprechende Disulfidverbindung übergehen und stellt dadurch ein Puffersystem für den Redox-Zustand der Zelle dar. Essentielle Thiolgruppen von Proteinen werden so durch GSH geschützt oder gegebenenfalls wieder in den reduzierten Zustand zurückversetzt.⁴⁶

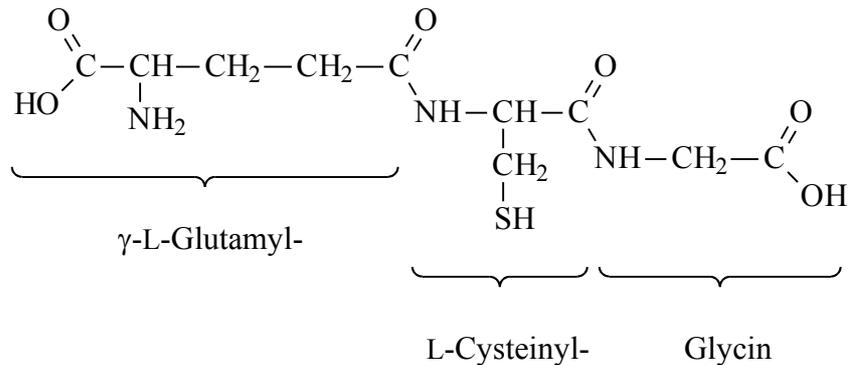


Abb. 1-5: Das Tripeptid Glutathion (γ -L-Glutamyl-L-cysteinylglycin).

Daneben besitzt das Glutathion noch verschiedene andere Funktionen. U. a. dient es als Ausgangsverbindung in der Biosynthese von Phytochelativen. Phytochelatine sind cysteinreiche Peptide, die vermehrt gebildet und aktiv werden, sobald toxische Metallionen in das Cytoplasma einer Pflanzenzelle eindringen.⁴⁷ Durch Komplexierung vermindern sie die Giftwirkung der Metallionen und können somit als Funktionsanaloga der Metallothioneine der Säugetiere angesehen werden.⁴⁸ Phytochelatine binden jedoch auch essentielle Schwermetalle wie Zink, Kupfer oder Nickel und übertragen sie bei Bedarf auf Enzyme, die diese Metalle als Cofaktoren benötigen.⁴⁹

1.4 Makrocyclische Thioether als Liganden

Bindungseigenschaften

Entsprechend ihrer Einstufung als *weiche Basen* im Sinne des HSAB-Konzeptes bilden Thioether bevorzugt Komplexe mit großen, leicht polarisierbaren und niedrig geladenen Metallionen (*weichen Säuren*). Prinzipiell sollten Thioether dabei sowohl als σ -Donoren (Abb. 1-6: terminal (a) oder verbrückend (b)) wie auch als π -Donoren (Abb. 1-6c) fungieren können. Zusätzlich verfügt der S-Donor über unbesetzte d-Orbitale, die bei passender Symmetrie und Energie als π -Akzeptor-Orbitale agieren könnten (Abb. 1-6d).

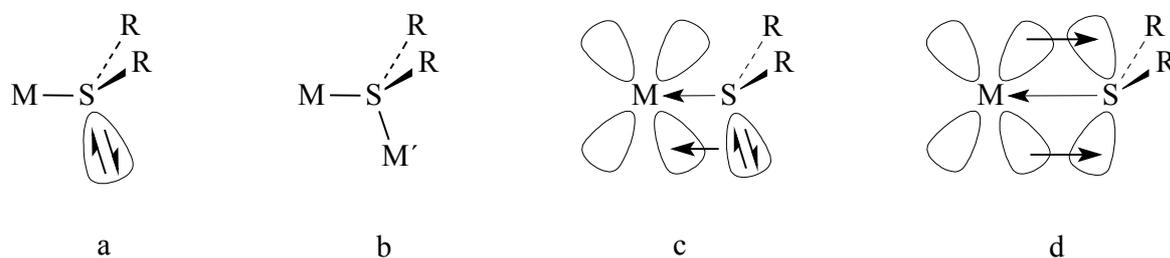


Abb. 1-6: Metall-Thioether-Bindungsmodelle unter Annahme einer sp^3 -Hybridisierung des S-Atoms.

Der erste Übersichtsartikel über die Koordinationschemie von Thioethern in Übergangsmetallkomplexen wurde 1981 von Murray und Hartley veröffentlicht und beschrieb etwa 60 bis dahin strukturell charakterisierte Komplexe, von denen lediglich zwei homoleptisch waren, d. h. eine reine Thioether-Umgebung des Metalls aufwiesen.⁵⁰ Die (auch heute noch) vergleichsweise kleine Zahl bekannter Thioetherkomplexe resultiert u. a. aus der geringen Stabilität dieser Verbindungen und erschwerte damals allgemeine Aussagen über die Bindungseigenschaften von Thioethern.

Dennoch zeigte der Vergleich von Komplexstabilitäten schon zu diesem Zeitpunkt, daß die σ -Donorfähigkeit der Thioether zwischen denen der Phosphane (PR_3) und der Amine (NR_3) einzuordnen ist. Daß die Thioether schwächere σ -Donoren sind als Phosphane, wird z. T. auf eine abstoßende Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Schwefelatom mit Elektronen des Metalls zurückgeführt, welche in Phosphankomplexen nicht auftreten kann. Erst mit der Verwendung cyclischer Polythioether, insbesondere von 1,4,7-Trithiacyclononan ($[9]aneS_3$), konnte in den letzten zwanzig Jahren eine größere Zahl stabiler hetero- sowie homoleptischer Metallkomplexe synthetisiert werden.⁵¹

Anhand magnetischer und elektrochemischer Untersuchungen homoleptischer Komplexe konnte nun auch erstmals gezeigt werden, daß Thioether aufgrund ihrer π -Akzeptor-Eigenschaften in der Lage sind, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen oder low-spin-Zuständen zu stabilisieren.^{52–54} In Anlehnung an ein für Phosphankomplexe bereits bestätigtes Modell zur Beschreibung der Rückbindung⁵⁵ geht man davon aus, daß nicht die energetisch hoch liegenden d-Orbitale des Schwefels, sondern antibindende $\sigma^*(\text{C-S})$ -Orbitale den Hauptbeitrag zum π -Akzeptorvermögen der Thioether liefern. Eine von Blower und Mitarbeitern an mehr als 30 Komplexen des Typs $[\text{M}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2]^{n+}$ durchgeführte Untersuchung der C–S-Bindungslängen untermauert dieses Modell (M = Metall der Gruppen 7–12 und der ersten bis dritten Periode der Nebengruppenelemente, $n = 1–3$; Abb. 1-7).⁵⁶ IR-Untersuchungen an Metallcarbonyl-Thioetherverbindungen ordnen die Thioether hinsichtlich ihrer π -Akzeptorfähigkeit wiederum zwischen der von Phosphanen und Aminen ein.^{50, 57, 58}

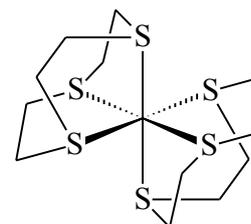


Abb. 1-7: Idealisierte Darstellung oktaedrischer $[\text{M}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2]^{n+}$ -Komplexe.

Die Koordinationschemie der Thioether ist somit entscheidend durch ihre nicht besonders hohe σ -Donorfähigkeit geprägt. Dies und das Fehlen von negativer Ladung führen dazu, daß die positive Ladung von Metallkationen nur in geringem Ausmaß neutralisiert werden kann. Hohe Redoxpotentiale der Komplexe sowie die in Lösung oder im Festkörper beobachteten ionischen Wechselwirkungen der Metallzentren mit vermeintlich nichtkoordinierenden Anionen wie BF_4^- , ClO_4^- oder CF_3SO_3^- spiegeln diese wichtige Bindungseigenschaft der Thioether wider.

Konformationen cyclischer Thioether

Die deutlich höhere Stabilität der zahlreichen [9]aneS₃-Metallkomplexe im Vergleich zu analogen Metallkomplexen mit offenkettigen Polythioethern wird auf den makrocyclischen Effekt zurückgeführt.⁵⁹ Geeignete Voraussetzungen für diese Art von thermodynamischer Stabilisierung finden sich jedoch nur in wenigen cyclischen Polythioethern. Der Grund liegt darin, daß größere Ringe häufig eine Gesamtkonformation bevorzugen, in welcher die freien Elektronenpaare der Schwefelatome so orientiert sind, daß sie aus dem Ring herausweisen („exodentate“-Konformation, Abb. 1-9: [14]aneS₄).

Die chelartartige Komplexierung eines Metalls erfordert jedoch eine „endodontate“-Konformation (Abb. 1-9: [9]aneS₃), in der alle Schwefelatome zur Ringmitte ausgerichtet sind. Wird die Energie der Konformationsumwandlung nicht durch den „makrocyclischen“ Energiegewinn überkompensiert, so verhalten sich diese cyclischen Thioether als einzählige Liganden. Dabei können sie auch Metallkationen über unterschiedliche S-Atome verbrücken.

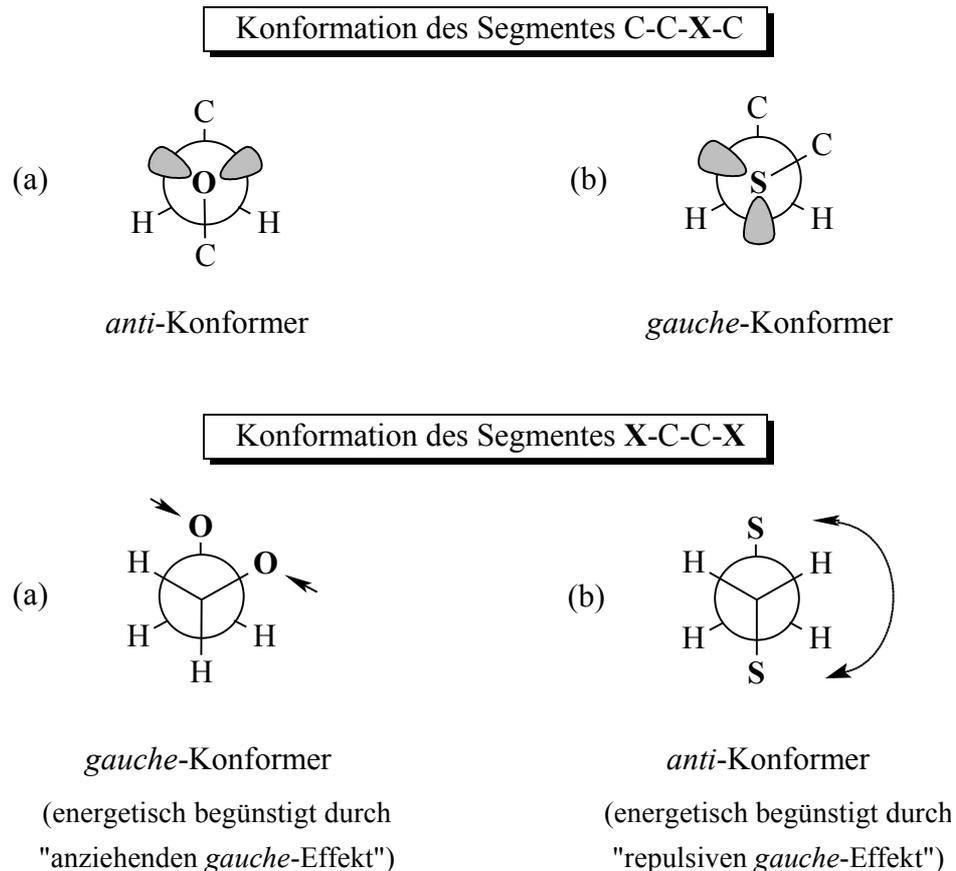


Abb. 1-8: Bevorzugte Konformationen an den C–X- und C–C-Bindungen in Oxa- und Thiakronenethern (X = O, S).

Die energetisch günstigste Konformation wird in allen Heterocyclen entscheidend durch sterische 1,4-Wechselwirkungen beeinflusst. So findet man in Oxo- und Azakronenethern, welche durchgängig eine „endodontate“-Orientierung der Heteroatome aufweisen, eine Bevorzugung der *anti*-Konformation bezüglich der C–O- und der *gauche*-Konformation bezüglich der C–C-Bindungen (Abb. 1-8a). Dabei wird die *gauche*-Konformation eines X–C–C–X-Segmentes mit Elementen der ersten Periode (X = O, N oder F) insbesondere durch Dispersionskräfte zwischen den Heteroatomen stabilisiert („anziehender *gauche*-Effekt“).⁶⁰

In Thiakronenether beobachtet man jedoch das Gegenteil. Aufgrund der längeren C–S-Bindungen (im Vergleich C–O) und der dadurch verminderten Abstoßung der „endständigen“ Methylengruppen wird hier eine *gauche*-Konformation bezüglich der C–S-Bindung energetisch günstig. Eine *gauche*-Einstellung der Atome bezüglich der C–C-Bindung hingegen würde aufgrund der größeren Ausdehnung der S-Atome und der deshalb stärkeren Elektron-Elektron-Abstoßung destabilisierend wirken („repulsiver *gauche*-Effekt“).⁶⁰ Deshalb werden die S-Atome Ethylen-verbrückter Thiakronenether bevorzugt in *anti*-Stellung beobachtet (Abb. 1-8b).

In Ethylen-verbrückten Thiakronenethern, *cyclo*-(SCH₂CH₂)_n, mit $n > 3$ führt diese konformative Bevorzugung zur Ausbildung sog. „bracket“-Einheiten (S–C–C–S–C–C–S), in denen das zentrale S-Atom eine Ecke des Moleküls besetzt. Diese „bracket“-Einheiten stellen den grundlegenden Baustein Ethylen- und z. T. auch Ethylen-Propylen-verbrückter Thiakronenether dar (Abb. 1-9: [14]aneS₄).

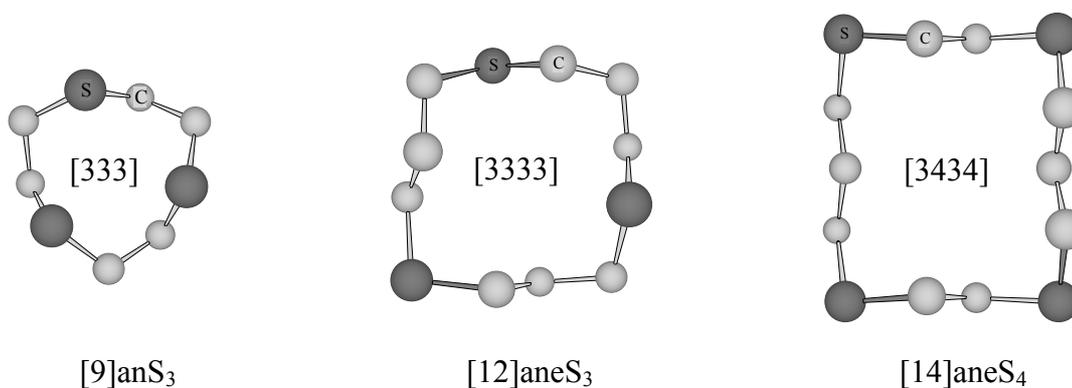


Abb. 1-9: Festkörperstrukturen der Thioether [9]aneS₃⁶¹, [12]aneS₃⁶² und [14]aneS₄⁶³. Die Angaben in den Ringmitten sind die Konformationsbezeichnungen nach Dale⁶⁴ (s. Lit. 65).

Obwohl für Thioether mit verbrückenden Propylengruppen grundsätzlich die gleichen konformativen Präferenzen gelten, sind hier die Verhältnisse weniger eindeutig, da zusätzlich die konformative Anordnung der C–C–C–S-Einheiten zu berücksichtigen ist. Letztlich führt dieser Konflikt dazu, daß in ausschließlich Propylen-verbrückten Thioethern die starke *anti*-Bevorzugung bezüglich der C–C-Bindung einer häufiger beobachteten *gauche*-Anordnung weicht (Abb. 1-9: [12]aneS₃).

Wie Dale durch Konformationsuntersuchungen an cyclischen Kohlenwasserstoffen zeigen konnte, stellt eine „Viereck“-Anordnung für Ringe mit gerader Anzahl von Atomen eine günstige Gesamtkonformation dar.⁶⁴ Betrachtet man das Molekül in einer Projektion auf die Molekülebene, so ergibt sich diese Anordnung durch eine rechtwinkelige Ausrichtung von vier Atomketten mit *all-anti*-Konformation. Entlang der Bindungen, die von „Eckatomen“ ausgehen, sind die Atome dabei jeweils *gauche* angeordnet.

Aufgrund der bevorzugten *gauche*-Konformation an C–S-Bindungen sind in Thioethern die Eckpositionen solcher „Viereck“-Konformationen häufig mit S-Atomen besetzt (Abb. 1-9: [14]aneS₄). Wie die Analyse der [3434]-Festkörperkonformation von [14]aneS₄ zeigt, liegen an allen C–C-Bindungen *anti*- und an allen C–S-Bindungen *gauche*-Orientierungen vor; [14]aneS₄ stellt somit ein Beispiel einer konformativ optimalen Atomanordnung in Thioethern dar.

Von [12]aneS₃ wird die „Viereck“-[3333]-Konformation trotz *anti*-Stellung an zwei C–S-Bindungen eingenommen. Modelluntersuchungen lassen vermuten, daß eine Konformation, die an allen C–S-Bindungen eine *gauche*-Orientierung aufweist, aufgrund starker H··H-Wechselwirkungen energetisch ungünstiger ist.⁶²

[9]aneS₃ nimmt hingegen eine für cyclische Verbindungen mit ungerader Atomzahl günstige „Dreieck“-[333]-Anordnung ein. Da in der Festkörperstruktur von [9]aneS₃ an allen C–C- und an drei C–S-Bindungen die *gauche*-Konformation vorliegt, werden hier die Eckpositionen mit C-Atomen besetzt, die jeweils zwei *gauche*-konformierte Bindungen aufweisen. Obwohl an den meisten Bindungen in [9]aneS₃ ungünstige Konformationen vorliegen, stellt diese Verbindung aufgrund der „endo“-Vororientierung aller S-Atome einen der koordinationschemisch wertvollsten Thioetherliganden dar.

1.5 Zielsetzung

Vor dem Hintergrund der hohen Toxizität von Diorgano- und Organoquecksilberverbindungen sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber schwefelhaltigen organischen Molekülen, speziell gegenüber Thiolen und Thioethern, untersucht werden. Dabei sollten unterschiedliche Aspekte bearbeitet werden, die sowohl aus bioanorganischer als auch aus koordinations- und strukturemischer Sicht von Interesse sind.

Im Bereich der Bioanorganischen Chemie bestand Interesse an dem noch wenig verstandenen biologischen Abbau von Organoquecksilberverbindungen, der offensichtlich in direktem Zusammenhang mit der hohen Giftwirkung dieser Verbindungen steht. Der Hypothese folgend, daß dieser Abbau protonolytisch und zwar durch biologische Thiole erfolgen könnte, sollten erstmals entsprechende Modelluntersuchungen sowohl mit dem Monothiol N-Acetylcysteamin als auch mit geeigneten Dihydroliponsäurederivaten (1,3-Dithiolen) durchgeführt werden. Letztere mußten den Anspruch erfüllen, daß in ihnen die Carboxylatfunktion der freien Liponsäure blockiert ist und sie außerdem den protein-gebundenen Cofaktor gut nachbilden. Zu diesem Zweck war die Synthese neuer Liponsäureamide und ihrer Reduktionsprodukte geplant. Im Anschluß sollte untersucht werden, welche Produkte in den Reaktionen dieser Thiole mit HgR_2 - und RHg^+ -Verbindungen gebildet werden. Die entstehenden Komplexe sollten umfassend, nach Möglichkeit auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden, da gleichzeitig Hinweise auf Enzymhemmungen durch Quecksilberspezies erwartet wurden. Zusätzlich wurde angestrebt, durch weitere Experimente den Bildungsmechanismus näher zu untersuchen, nach dem die Protonolyseprodukte entstehen.

Eine weitere Aufgabe auf bioanorganischem Gebiet bestand in der Durchführung von Modelluntersuchungen zum protonolytischen Abbau von oral aufgenommenen Organoquecksilberverbindungen. Unter annähernd physiologischen Bedingungen war hier die NMR-spektroskopische Untersuchung DCI-haltiger Reaktionssysteme (als Modelle für den Magensaft) geplant.

Koordinationschemisches Interesse stand im Vordergrund, als die Synthese neuer Quecksilber- und insbesondere Organoquecksilber-Thioetherverbindungen als ein weiteres Ziel definiert wurde. Da die Literaturdaten der wenigen bis dahin bekannten MeHg^+ -

Thioetherkomplexe auf geringe thermodynamische Stabilitäten hindeuteten, sollten die Synthesen zunächst mit dem cyclischen Polythioether 1,4,7-Trithiacyclononan ([9]aneS₃) versucht werden. Dieser Ligand bildet vergleichsweise stabile Metallkomplexe, die in der Regel ein gutes Kristallisationsverhalten zeigen. Seine Eigenschaften erschienen als wichtige Voraussetzung für die angestrebte erstmalige strukturelle Charakterisierung eines RHg⁺-Thioetherkomplexes. Größere und damit flexiblere cyclische Polythioether sollten ebenfalls als Liganden erprobt werden, da als Folge ihrer konformativen Gegebenheiten ein verändertes Koordinationsverhalten erwartet werden konnte. Den Synthesen der Quecksilber- und Organoquecksilber-Thioetherkomplexe sollten Untersuchungen ihrer Festkörperstrukturen sowie ihrer Konstitutionen, Stabilitäten und Reaktivitäten in Lösung folgen. Dazu waren u. a. umfassende ¹H-, ¹³C- und auch ¹⁹⁹Hg-NMR-Experimente geplant.

2 Neue Liponsäurederivate und der erste Protonkomplex dieser Ligandklasse

Liponsäurehaltige Multienzymkomplexe können u. a. wegen ihrer Größe nur schwer spektroskopisch und kristallographisch untersucht werden. Deshalb bietet es sich an, modellhaft mit dem isolierten Coenzym zu arbeiten. Als Modellverbindungen finden häufig die kommerziell erhältlichen Formen des Coenzym Anwendung, zu denen neben der freien Liponsäure das primäre Lipoamid zählt. Ebenso wird der präparativ leicht zugängliche Liponsäuremethylester eingesetzt. Diese Verbindungen besitzen jedoch nur sehr begrenzt Modellcharakter, da die Liponsäure in Enzymen amidartig an die ϵ -Aminogruppe eines Lysinrestes des Apoproteins gebunden ist (S. 11). Deshalb sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit neue sekundäre Liponsäureamide synthetisiert werden. Dabei wurden vorzugsweise Feststoffe angestrebt, um so die Ringöffnungspolymerisation zu unterdrücken, zu der 1,2-Dithiolane als Öle oder in konzentrierter Lösung neigen. Unabhängig von dem bioanorganischen Bezug war außerdem die Derivatisierung der Liponsäure mit 1-Azazakronenethern beabsichtigt. Dadurch sollten Verbindungen erhalten werden, die anschließend zu Liganden transformiert werden können, die zwei sehr unterschiedliche Reaktionszentren aufweisen: eine 1,2-Dithiolan- oder eine 1,3-Dimercaptogruppe neben einem N-alkylierten Azakronenether-Ring.

Die Synthese von Carbonsäureamiden kann im allgemeinen nicht durch die direkte Umsetzung einer vergleichsweise unreaktiven Carbonsäure mit einem Amin erfolgen. Sie erfordert daher den Umweg über reaktivere Ausgangsstoffe wie beispielsweise Carbonsäureanhydride oder -chloride. Eine vorteilhafte Alternative für die Derivatisierung stellt die Azolid-Methode dar,⁶⁶ die in der vorliegenden Arbeit zur Synthese von Liponsäureamiden genutzt wurde. Ganz allgemein führt dabei die Reaktion einer Carbonsäure mit z. B. N,N-Carbonyldiimidazol unter CO_2 -Entwicklung schnell und häufig quantitativ zum entsprechenden heterocyclischen Säureamid (Imidazolid, Abb. 2-1). Die im Vergleich zu normalen Amiden erheblich höhere Reaktivität der Imidazolide erklärt sich aus der Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Amid-Stickstoffatoms in das cyclische π -Elektronensystem. Dadurch werden das Stickstoffatom und infolgedessen auch das Carbonylkohlenstoffatom positiviert, was den Angriff eines nukleophilen Reagenzes (Amine, Alkohole usw.) im zweiten Schritt begünstigt. Ein Vorteil der Azolid-Methode besteht darin, daß eine

Abtrennung des im ersten Schritt entstandenen Imidazols und eine Isolierung des Imidazolid nicht notwendig sind. Das gewünschte Säurederivat kann somit im Eintopfverfahren gewonnen werden.

2.1 Synthese von Liponsäureamiden und ihren Reduktionsprodukten

Die nachfolgend beschriebene Synthese von Liponsäureamiden führte zu den Verbindungen N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-lipoamid (**1**, *ipalip*), N-(*tert*-Butyl)-DL-lipoamid (**2**, *butalip*), N-(1-Adamantyl)-DL-lipoamid (**3**, *adalip*), 1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan (**4**, *15lipad*) und 1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan (**5**, *18lipad*). Die Darstellung dieser Verbindungen ist in dem Reaktionsschema der Abb. 2-1 zusammengefaßt.

Zur Darstellung von Liponsäureamiden nach der Azolid-Methode werden äquimolare Mengen DL-Liponsäure und N,N'-Carbonyldiimidazol in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Im Anschluß wird der Lösung des entstandenen Liponsäure-Imidazolid die äquimolare Menge oder ein einfacher Überschuß des jeweiligen primären Amins oder des Azakronenethers zugesetzt und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt (24–48 h). Bevor man die Reaktionslösung aufarbeitet, sollte sie auf nicht umgesetztes Liponsäure-Imidazolid geprüft werden (DC-Kontrolle). Fällt die Kontrolle positiv aus wird mit einem Überschuß an Ethanol versetzt. Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, daß das verbliebene Imidazolid weitgehend zum Liponsäureethylester abreagiert. Letzterer läßt sich aufgrund der unterschiedlichen R_F -Werte von Liponsäureestern und -amiden deutlich einfacher säulenchromatographisch abtrennen als das Imidazolid. Nach beendeter Reaktion wird dann nahezu vollständig eingeeengt und das gewonnene gelbe Öl säulenchromatographisch aufgearbeitet. Die Verbindungen **1–5** können so in guten Ausbeuten als gelbe Öle isoliert werden, welche im Fall der Amide **1–3** in Form hellgelber Nadeln kristallisieren.

Die weitgehend wasserunlöslichen Verbindungen **1–5** zeigen eine gute Löslichkeit in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN , Alkoholen (MeOH, EtOH) und auch Ethern (Et_2O , THF, Dioxan). Zur Vermeidung einer Ringöffnungspolymerisation (s. o.) sollten die als Öle anfallenden Verbindungen **4** und **5** in Form von Lösungen in CH_2Cl_2 oder THF gelagert werden.

Die Liponsäureamide lassen sich bei Raumtemperatur in einem Ethanol/Wasser-Gemisch mit einem Überschuß an NaBH₄ zu den entsprechenden Dihydroliponsäureamiden reduzieren (Abb. 2-1). Aus der sauer aufgearbeiteten Reaktionslösung können die Verbindungen

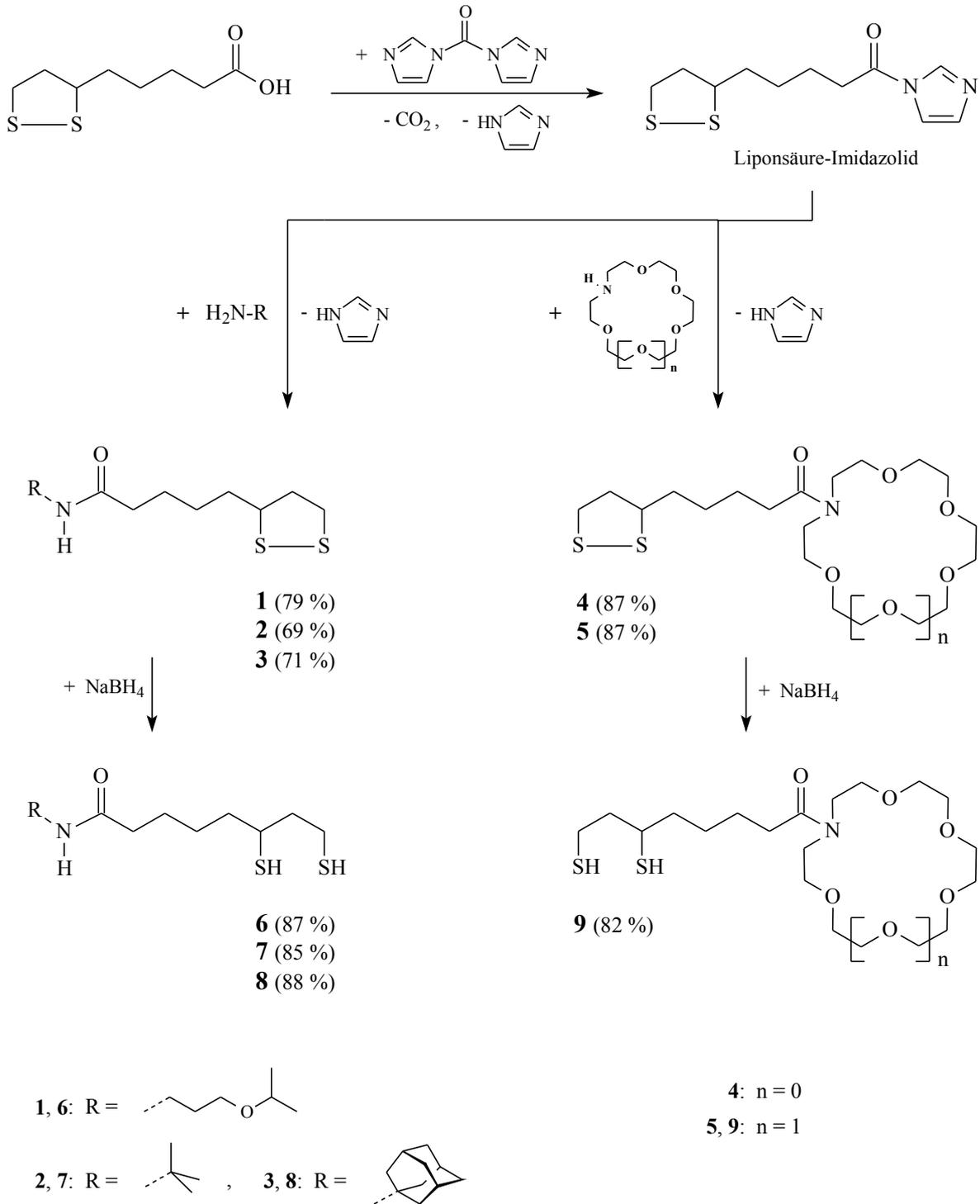
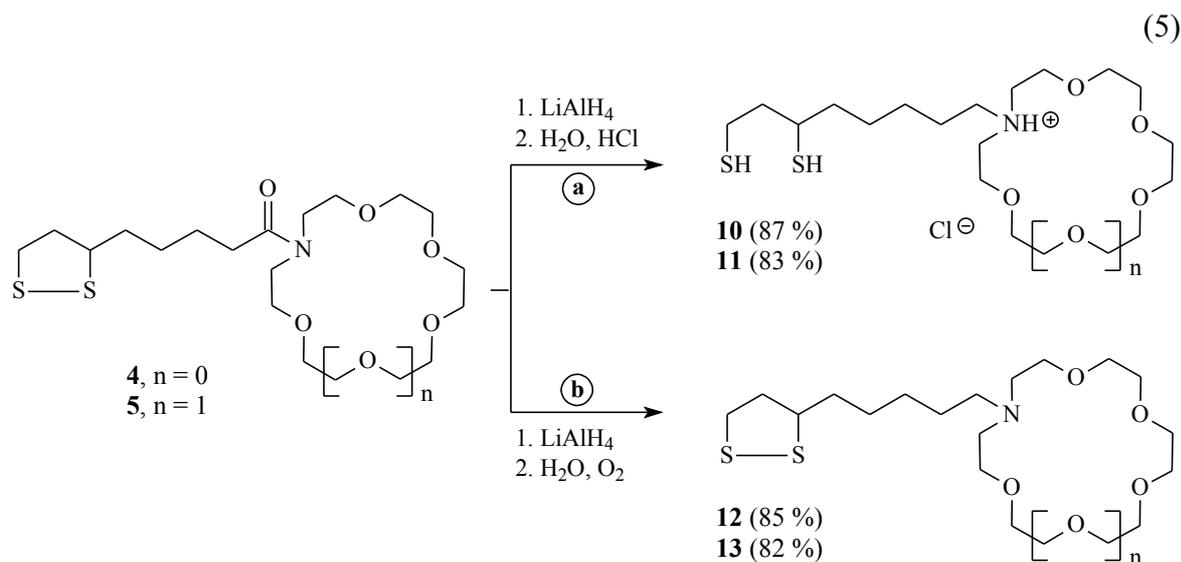


Abb. 2-1: Reaktionsschema zur Darstellung der Liponsäureamide **1–5** nach der Azolid-Methode und deren NaBH₄-Reduktion zu den entsprechenden Dihydroliponsäureamiden **6–9**. In Klammern sind die jeweiligen Ausbeuten angegeben.

ipalip(SH)₂ (**6**), *butalip(SH)₂* (**7**), *adalip(SH)₂* (**8**) und *18lipad(SH)₂* (**9**) in Form farbloser Öle in sehr guten Ausbeuten gewonnen werden. Verbindung **8** kristallisiert nach einigen Tagen zu einer farblosen, wachsartigen Masse. Wie die meisten Thiole sind diese Verbindungen mäßig oxidationsempfindlich und müssen daher unter Schutzgas gelagert werden. Ihre Löslichkeiten sind mit denen der Liponsäureamide vergleichbar.

Setzt man die Liponsäureamide mit dem stärkeren Reduktionsmittel LiAlH_4 um, so wird nicht nur der 1,2-Dithiolan-Ring in eine Dimercaptofunktion, sondern gleichzeitig auch die Amidgruppe in das entsprechenden Amin überführt. Diese Vorgehensweise bietet sich insbesondere für die Liponsäurederivate **4** und **5** an, in denen das freie Elektronenpaar des Amid-Stickstoffatoms teilweise in die Bindung zum Carbonylkohlenstoffatom einbezogen ist, weshalb das N-Atom nur in geringem Maße zur Koordination eines Metallions befähigt sein sollte. Durch die Reduktion zum Amin werden somit Verbindungen erhalten, die zwei potentielle und zudem sehr unterschiedliche Koordinationszentren aufweisen. Dabei sollten die überwiegend harten σ -Donoren der Azakronenether-Einheit harte Metallionen binden, die Thiolatschwefelatome oder auch die Disulfidgruppe dagegen weiche Metallionen bevorzugen.



10, 12: $n = 0$; **11, 13:** $n = 1$

Die Reduktion der Verbindungen **4** und **5** mit LiAlH_4 in THF führt in Abhängigkeit von den nachfolgenden Reaktionsschritten zu unterschiedlichen Produkten. Säuert man das Reaktionsgemisch nach der Hydrolyse mit HCl an, so lassen sich die (6,8-Dimercaptooctyl)amine in Form ihrer Hydrochloride gewinnen (Gl. 5a). Die Verbindungen **10**

(*15lipan*(SH)₂ · HCl) und **11** (*18lipan*(SH)₂ · HCl) fallen dabei als farblose Öle in sehr guten Ausbeute an. Andererseits können die alkalischen Bedingungen, die nach der Hydrolyse vorliegen, zur Reoxidation der Dimercapto-Einheit genutzt werden (Gl. 5b). Dabei ist der Reaktionsfortschritt in der an der Luft gerührten Suspension anhand ihrer zunehmenden Gelbfärbung erkennbar. Nach Aufarbeitung erhält man so die [5-(1,2-Dithiolan-3-yl)pentyl]amine **12** (*15lipan*) und **13** (*18lipan*) in sehr guten Ausbeuten als gelbe Öle. Ähnlich wie die Ausgangskomponenten sind auch die Verbindungen **10–13** in polaren organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl, CHCl₃, Alkoholen und Ethern löslich. Die Dimercaptoverbindungen **10** und **11** erwiesen sich als oxidationsempfindlich und wurden deshalb unter Schutzgas gelagert.

2.1.1 Spektroskopische Charakterisierung der Liponsäureamide 1–5 sowie ihrer Reduktionsprodukte 6–13

Die Liponsäureamide **1–5** konnten ebenso wie ihre Reduktionsprodukte **6–13** anhand von IR-, NMR- und Massenspektren umfassend charakterisiert werden. Ergänzend wurde die Zusammensetzung der Verbindungen **1–5** elementaranalytisch gesichert.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren der Liponsäureamide **1–5** äußert sich die amidartige Anbindung des Amins an die DL-Liponsäure im Fehlen der breiten O–H-Absorptionsbanden sowie im Auftreten charakteristischer Banden der Amidgruppe. So wird die C=O-Valenzschwingungsbande sowohl für die sekundären Amide (**1–3**) als auch für die tertiären (**4** und **5**) in einem Bereich von 1636–1647 cm⁻¹ detektiert. Sie ist damit im Vergleich zur entsprechenden Bande der DL-Liponsäure um bis zu 54 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Absorptionen, die den N–H-Valenz- und N–H-Deformationsschwingungen der sekundären Amide zuzuordnen sind, werden bei 3268 bzw. 1551 cm⁻¹ (**1**), 3310 bzw. 1551 cm⁻¹ (**2**) und 3291 bzw. 1547 cm⁻¹ (**3**) beobachtet. Diese Bandenlagen sprechen in allen Fällen für eine intermolekulare Assoziation über NH ··· OC-Wasserstoffbrücken, die für sekundäre Amide typisch ist. Dabei sind die organischen Reste der Amidgruppe zueinander *trans*-ständig angeordnet.⁶⁷ In den Spektren von **1** und insbesondere von **4** und **5** treten darüber hinaus starke C–O–C-Valenzschwingungsbanden auf, die auf Absorptionen des angeknüpften Amins zurückzuführen sind.

In den IR-Spektren der Dihydroliponsäureamide **6–9** wird die Reduktion der Disulfidgruppe durch das Auftreten einer charakteristischen S–H-Valenzschwingungsbande bei 2542 (**6**), 2544 (**7**), 2552 (**8**) bzw. 2542 cm^{-1} (**9**) deutlich. Die weiteren Absorptionsbanden werden nicht signifikant beeinflusst und ähneln in Lage und Intensität weitgehend denen der Edukte. Die S–H-Valenzschwingungsbande kann in den IR-Spektren der LiAlH_4 -Reduktionsprodukte **10** ($15\text{lipan}(\text{SH})_2 \cdot \text{HCl}$) und **11** ($18\text{lipan}(\text{SH})_2 \cdot \text{HCl}$) hingegen nicht sicher zugeordnet werden, da sie durch eine extrem breite Absorptionsbande im Bereich von 2700–2000 cm^{-1} überlagert wird. Letztere wird von dem C_3NH^+ -Segment verursacht und ist typisch für protonierte tertiäre Amine.⁶⁸ Die Reduktion der Amidgruppe wird hier wie auch in den Spektren der Verbindungen **12** (15lipan) und **13** (18lipan) durch das Fehlen einer C=O-Valenzschwingungsbande belegt.

In den Massenspektren der Amide **1–9**, der Amine **12** und **13** sowie der Hydrochloride **10** und **11** wird unter CI-Bedingungen der mit Abstand intensivitätsstärkste Peak durch das jeweilige Molekülkation ($[\text{M} + \text{H}]^+$ bzw. $[\text{M} - \text{Cl}]^+$) hervorgerufen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den ^1H -NMR-Spektren der Liponsäureamide **1–5** werden die Signale des Lipoylrestes bei nahezu gleichen chemischen Verschiebungen detektiert wie diejenigen der DL-Liponsäure.⁶⁹ Zusätzlich wird das Signal des N-gebundenen Protons des sekundären Amids bei 6.37 (**1**), 5.36 (**2**) bzw. 5.37 ppm (**3**) beobachtet. Das Carbonylkohlenstoffatom weist in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen eine chemische Verschiebung von 172.3 (**1**), 171.9 (**2**), 171.6 (**3**), 173.0 (**4**) bzw. 172.8 ppm (**5**) auf und ist damit im Vergleich zu dem entsprechenden Signal der DL-Liponsäure um max. 8.4 ppm zu höherem Feld verschoben. Ebenfalls veränderte Signallagen findet man für die ersten beiden Methylen-C-Atome der Lipoylkette vom Carbonylende aus gerechnet. Hier treten gegenüber der Liponsäure Verschiebungen von -1 bis +4 ppm auf. Alle anderen C-Atome dieser Kette bleiben von den elektronischen Änderungen an der Carbonylgruppe jedoch praktisch unbeeinflusst. Die jeweils zwei N-gebundenen Methylen-C-Atome der tertiären Amide **4** und **5** weisen unterschiedliche ^{13}C -NMR-Signallagen von 49.12 und 50.24 ppm (**4**) bzw. 46.71 und 48.83 ppm (**5**) auf. Ursache hierfür ist die unterschiedliche chemische Umgebung der Atome, die sich aus der bei Raumtemperatur stark eingeschränkten Rotation um die RCO–N-Bindung erklärt und für Säureamide häufig beobachtet wird. Die Rotationsbarriere ist auf eine teilweise Einbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms in die Bindung zum

Carbonylkohlenstoffatom zurückzuführen. Der resultierende partielle C–N-Doppelbindungscharakter bedingt, daß die Atome des CCO–NC₂-Segmentes annähernd in einer Ebene liegen (vgl. S. 28, Gl. 6a). Dabei findet man für das N-gebundene C-Atom, das zur Carbonylgruppe *cis*-ständig angeordnet ist, stets eine stärkere Abschirmung als für das C-Atom in *trans*-Position.⁷⁰

Die Reduktion der Disulfidgruppe äußert sich erwartungsgemäß lediglich in veränderten Signallagen der Atome in Nachbarschaft zu den Schwefelatomen. So ermittelt man aus den ¹H-NMR-Daten der Dithiole **6–11** für die Protonen des ehemaligen 1,2-Dithiolanrings Hochfeldverschiebungen von 0.4–0.7 ppm. Zusätzlich werden die SH-Protonen im Bereich von 1.25–1.30 ppm detektiert. Die ¹³C-NMR-Signale des ehemaligen 1,2-Dithiolanrings werden um 16 ppm zu höherem (CHS, CH₂S) bzw. um 2.6 ppm zu tieferem Feld (SCH₂–CH₂) verschoben. Auch die Signallagen der beiden an den ehemaligen 1,2-Dithiolanring angrenzenden Methylen-C-Atome werden jeweils noch beeinflusst ($\Delta\delta$: 4 bzw. -2 ppm).

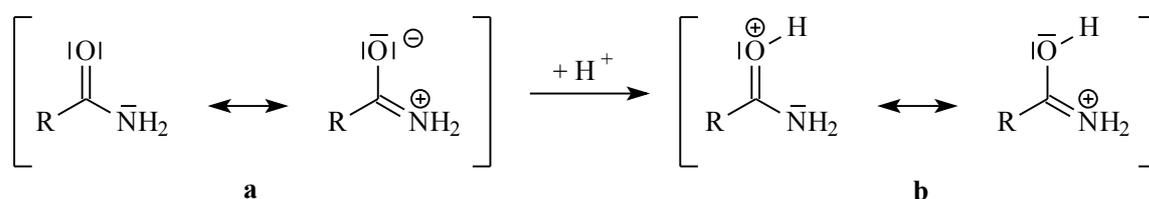
Die Reduktion zum Amin zeigt sich in den ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **12** und **13** in einer chemischen Verschiebung von 56.34 bzw. 55.50 ppm für das N-gebundene Methylen-C-Atom des acyclischen Restes. In den Hydrochloriden **10** und **11** findet man für diese C-Atome leicht hochfeldverschobene Signale bei 54.04 bzw. 54.24 ppm. Das HN⁺-Signal wird in den ¹H-NMR-Spektren von **10** und **11** bei 11.62 bzw. 11.84 ppm detektiert. Sämtliche Verschiebungen liegen dabei in Bereichen, die auch für andere tertiäre Amine bzw. deren Hydrochloride gefunden wurden.⁷¹

Die 1-Azakronenether-Derivate der Liponsäure **4** und **5** sowie deren Folgeprodukte **9–13** wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit in ersten, vororientierenden Versuchen auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber Metallkationen untersucht. Danach reagieren diese Verbindungen infolge ihrer beiden deutlich unterschiedlichen Koordinationszentren erwartungsgemäß sowohl mit elektronisch *weichen* Metallionen (z. B. Hg²⁺) als auch mit „*border-line*“ (z. B. Zn²⁺, Cd²⁺) oder *harten* Metallionen (z. B. Na⁺, K⁺). Das Kristallisationsverhalten der entstandenen Komplexe ist dabei jedoch als eher schlecht einzustufen. So fielen die Produkte in der Regel entweder als Öle oder als mikrokristalline Feststoffe an. Einige Umsetzungen der übrigen Liponsäureamide **1–3** und deren Reduktionsprodukte **6–8** werden im folgenden Abschnitt sowie im Kapitel 3 vorgestellt.

2.2 Das Amid-Hemihydrochlorid $[H(\text{adalip})_2]Cl \cdot x CHCl_3$ (14)

Im Gegensatz zu Aminen sind Carbonsäureamide nur sehr schwache Basen. Die Ursache dafür ist in der Mesomeriestabilisierung durch eine polare Grenzstruktur und der daraus resultierenden verminderten Elektronendichte am Amid-Stickstoffatom zu sehen (Gl. 6a). So kann eine Salzbildung nur mit sehr starken Brønsted-Säuren beobachtet werden. Die Protonierung erfolgt dabei in fast allen Fällen am Carbonylsauerstoffatom, da das entstehende Kation dann wiederum mesomeriestabilisiert ist (Gl. 6b).

(6)



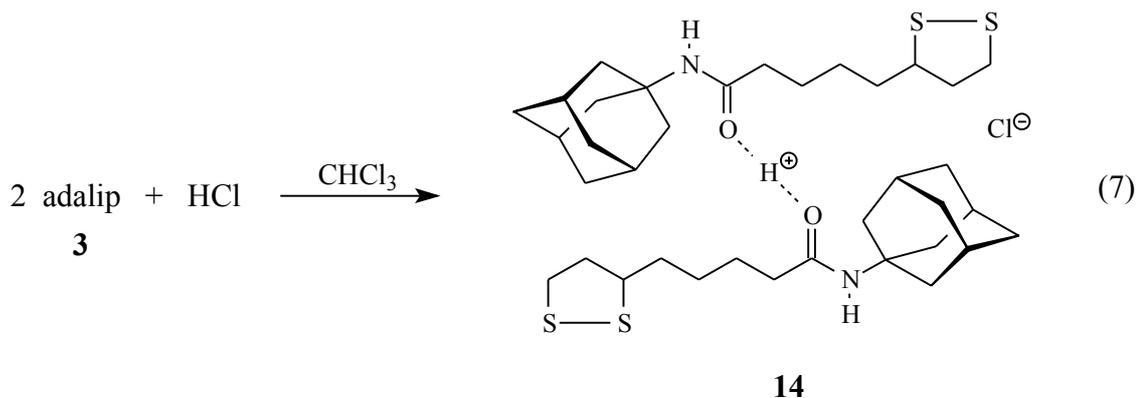
Hydrochloride von Carbonsäureamiden wurden sowohl mit einem HCl:Amid-Verhältnis von 1:1 (Monohydrochloride) als auch mit einem Verhältnis von 1:2 (Hemihydrochloride) isoliert. Wie die Festkörperstrukturen von Verbindungen des Typs $[H(\text{Amid})_2]^+X^-$ zeigen, weisen die Kationen stets dasselbe Strukturmotiv auf: Unter Ausbildung einer starken, häufig als symmetrisch beschriebenen $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke werden die beiden Carbonylsauerstoffatome über ein Proton verknüpft.⁷²⁻⁷⁴ Zusätzlich weisen die spektroskopischen Daten derartiger Verbindungen darauf hin, daß diese Wasserstoffbrücke auch in Lösung erhalten bleibt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte erstmals das Hemihydrochlorid eines Liponsäureamids (*adalip*, **3**) isoliert werden, dessen Darstellung, Charakterisierung und Festkörperstruktur im folgenden diskutiert wird.

2.2.1 Synthese der Verbindung $[H(\text{adalip})_2]Cl \cdot x CHCl_3$ (14)

Die Darstellung der Verbindung **14** erfolgt bei Raumtemperatur durch die Umsetzung von *adalip* (**3**) mit einer überstöchiometrischen Menge HCl (ca. einfacher Überschuß), das in Form einer gesättigten Lösung in $CHCl_3$ eingesetzt wird (Gl. 7). Engt man die Reaktionslösung vollständig ein, so erhält man zunächst ein gelbes Öl, welches aber in wenigen Tagen durchkristallisiert. Im Anschluß entzieht man dem hellgelben Feststoff im Vakuum

überschüssige HCl, die teilweise ins Kristallgitter einbaut wird. **14** läßt sich so mit einem wechselnden Lösungsmittelanteil in der Zusammensetzung $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot x \text{CHCl}_3$ ($x = 1/3\text{--}2$) mit nahezu quantitativer Ausbeute isolieren.



Es ist jedoch zu beachten, daß das Chloroform der Verbindung **14** nicht *vollständig* entzogen werden darf, da dies unter HCl-Abgabe zur Ausgangsverbindung **3** führt. Es war nicht möglich, Verbindung **14** aus CHCl_3 unter Verwendung einer konzentrierten wässrigen Lösung von HCl zu gewinnen. **14** ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich.

2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot x \text{CHCl}_3$ (**14**)

Neben der elementaranalytischen Absicherung ihrer Zusammensetzung wurde Verbindung **14** außerdem IR-, massen- und NMR-spektroskopisch untersucht. Ergänzend konnte die Festkörperkonstitution mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

Obwohl das IR-Spektrum der Verbindung **14** auf den ersten Blick dem Spektrum des nichtprotonierten Amids **3** sehr ähnlich ist, sind doch einige charakteristische Veränderungen zu beobachten. So fehlt die im Spektrum von **3** bei 3291 cm^{-1} detektierte starke N–H-Valenzschwingungsbande ganz und anstatt der starken C=O-Valenz- und N–H-Deformationsschwingungsbanden von **3** (1636 bzw. 1547 cm^{-1}) treten im Spektrum von **14** zwei breitere und deutlich intensitätsschwächere Absorptionsbanden bei 1653 und 1543 cm^{-1} auf. Auffällig ist im Vergleich zu **3**, daß in einem Bereich von etwa $1300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ die Basislinie des Spektrums deutlich zu niedrigeren Transmissionen verschoben ist. Das Auftreten eines solchen breiten Bereiches stärkerer Absorptionen ist charakteristisch für Verbindungen mit

sehr starken Wasserstoffbrücken und wurde beispielsweise auch für die Verbindung $[\text{H}(\text{DMF})_2]_2[\text{TeBr}_6]$ beobachtet.⁷⁴ Ähnliches wurde für Carbonsäure-Carboxylat-Dimere des Typs $[\text{H}(\text{RCOO})_2]^-$ gefunden, wobei hier die entsprechenden Banden mit Maxima bei etwa $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ auf die Anregung der asymmetrischen OHO-Valenzschwingung zurückgeführt wurden.⁷⁵ Im Spektrum von **14** ist jedoch eine eindeutige Interpretation des betreffenden Bereiches im Sinne einer OH-Valenzschwingung nicht möglich.

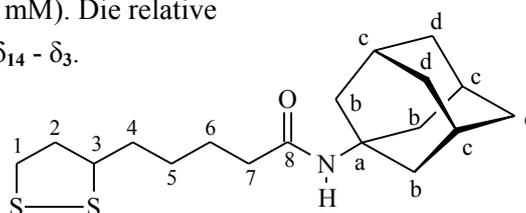
Im Massenspektrum von **14** wird unter CI-Bedingungen neben dem intensitätsschwachen Peak des Komplexkations $[\text{H}(\text{adalip})_2]^+$ (m/z 679) der intensivste Peak bei m/z 340 beobachtet, der dem Liponsäureamid *adalip* zugeordnet werden kann.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **14** (25 mM, CDCl_3) werden zwei getrennte Signale für die NH-Wasserstoffatome (7.72 ppm) und für das acide Proton (11.0 ppm) detektiert, die ein Integrationsverhältnis von 2:1 aufweisen. Eine Protonierung des Stickstoffatoms kann somit ausgeschlossen werden. Wie die in Tab. 2-1 aufgeführten relativen ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **14** belegen, ist auch eine Wechselwirkung des Protons mit der Disulfidgruppe in diesem Reaktionssystem im wesentlichen auszuschließen. Für liponsäurehaltige Enzyme wird demgegenüber eine Protonierung der Disulfid-Einheit als einleitender Schritt bei der Acylierung der Lipoylseitenkette und damit ihrer Überführung in den gruppenübertragenden Zustand diskutiert.⁷⁶

Tab. 2-1: Relative chemische Verschiebungen von **14** (25 mM) bezogen auf die absoluten Verschiebungen des freien Amids **3** (50 mM). Die relative Verschiebung (in ppm) ist definiert als $\delta_{14} - \delta_3$.

Meßfrequenzen: 300 (^1H) bzw.
75.7 MHz (^{13}C). Lösungsmittel: CDCl_3 .



	1	2	3	4	5	6	7	8	NH	a	b	c	d
^1H	-0.01	0.01	0.01	0.02	0.07	0.02	0.45	–	2.64	–	0.09	0.00	0.02
^{13}C	0.07	0.03	-0.16	-0.19	-0.26	0.86	-2.01	3.85	–	2.81	-0.69	-0.13	-0.29

Die relativen Verschiebungen von **14** zeigen, daß durch die Protonierung nur die Atome in unmittelbarer Nähe zur Carbonylgruppe beeinflußt werden. Die Bindung des Protons muß daher – ähnlich wie im Festkörper (s. u.) – an dem Carbonylsauerstoffatom erfolgen. Dabei erfahren lediglich die NH- und die H₇-Protonen eine signifikante Tieffeldverschiebung. Auch die direkt an das Stickstoffatom gebundenen Atome C₈ und C_a werden infolge der O-Protonierung deutlich entschirmt. Im Gegensatz dazu sind die Signale von C₇ und C_b, die diesen Atomen benachbart sind, zu höherem Feld verschoben. Sehr ähnliche relative ¹³C-NMR-Verschiebungen wurden beispielsweise auch für eine gesättigte Lösung der Verbindung [H(N,N-Dimethylacetamid)₂Br]₃ in CHCl₃ gefunden.⁷²

Das Signal des aciden Protons von **14** wird in einer vergleichsweise gering konzentrierten Lösung (25 mM, CDCl₃) bei 11.0 ppm detektiert. Es liegt damit interessanterweise bei deutlich höherem Feld als für eine 1 M Lösung von [H(N,N-Diethylacetamid)₂Br]₃ (15.8 ppm) oder für gesättigte Lösungen analoger Kationen des Typs [H(Amid)₂]⁺ im gleichen Lösungsmittel (ca. 17 ppm).⁷² Dieser Vergleich legt eine Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen von **14** nahe, die durch entsprechende NMR-Untersuchungen experimentell bestätigt werden konnte. Wie Abb. 2-2 zeigt, findet man für die am stärksten beeinflussten Protonen (H⁺, NH, H₇) eine mit steigender Konzentration zunehmende Tieffeldverschiebung, die für das acide Proton (H⁺) bis zu 3 ppm beträgt.

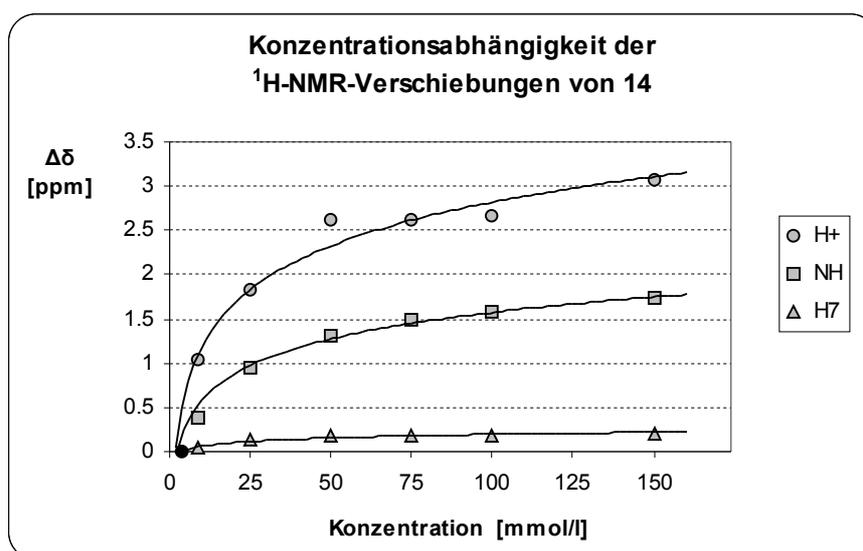


Abb. 2-2: Konzentrationsabhängigkeit der ¹H-NMR-Signallagen von [H(adalip)₂Cl] · x CHCl₃ (**14**). Dargestellt sind die relativen Verschiebungen Δδ unterschiedlich konzentrierter Lösungen gegenüber den absoluten Verschiebungen einer 6 mM Lösung (Δδ = δ₁₄(X mM) - δ₁₄(6 mM)). Meßfrequenz: 300 MHz. Lösungsmittel: CDCl₃.

Ähnlich werden auch die ^{13}C -NMR-Signale von **14** durch die Konzentrationsänderungen beeinflusst (Abb. 2-3). Dabei sind die stärksten relativen Hoch- oder Tieffeldverschiebungen für die Atome C_8 , C_7 und C_a zu beobachten, die erwartungsgemäß am stärksten von elektronischen Änderungen am Amid-Segment betroffen sein sollten.

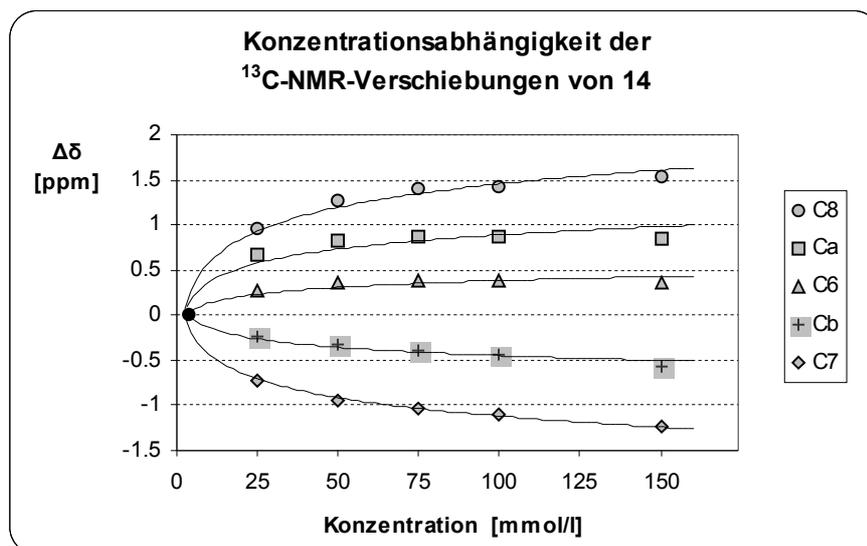
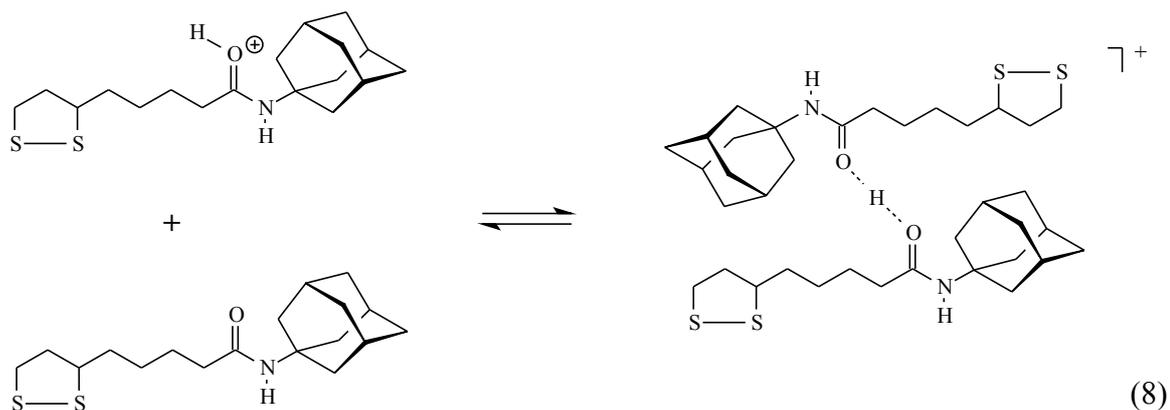


Abb. 2-3: Konzentrationsabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Signallagen von $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot x \text{CHCl}_3$ (**14**). Dargestellt sind die relativen Verschiebungen $\Delta\delta$ unterschiedlich konzentrierter Lösungen gegenüber den absoluten Verschiebungen einer 6 mM Lösung ($\Delta\delta = \delta_{14}(\text{X mM}) - \delta_{14}(6 \text{ mM})$). Meßfrequenz: 75.5 MHz. Lösungsmittel: CDCl_3 .

Da bekannt ist, daß die gleichzeitige Wechselwirkung eines Protons mit zwei Sauerstoffatomen in Form einer starken $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke (im Vergleich zu $\text{O}-\text{H}$ oder schwachen $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Brücken) zu einer starken Entschirmung des Protons führt,⁷⁵ deutet die mit steigender Konzentration zunehmende Tieffeldverschiebung des aciden Protons in **14** auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht hin (Gl. 8). Hohe Konzentrationen verschieben dieses Gleichgewicht somit erwartungsgemäß auf die Seite des Dimeren.

Es gibt Hinweise darauf, daß ein derartiges Gleichgewicht für die wenigen diesbezüglich untersuchten Protonkomplexe des Typs $[\text{H}(\text{Amid})_2]^+$ nicht beobachtet wurde.⁷⁴ In diesen Komplexen trägt die Amid-Einheit jedoch in der Regel sterisch anspruchslose Substituenten, so daß die Dimerenbildung im Falle von **14** möglicherweise durch den räumlichen Anspruch des Adamantylrestes erschwert ist.

Da die eingeschränkte Löslichkeit von **14** die Untersuchung deutlich höher konzentrierter Lösungen nicht zuließ, muß offen bleiben, ob sich die chemische Verschiebung des aciden Protons weiter dem Bereich von 16–17 ppm annähert, der bei vollständiger Dimerisierung erwartet werden kann (s. o.). Chemische Verschiebungen, die auch bei hohen Konzentrationen unterhalb dieses Bereiches bleiben, würden für das Vorliegen einer schwächeren, deutlich asymmetrischen O–H···O-Wasserstoffbrücke in Lösung sprechen.⁷⁵



2.2.3 Festkörperstruktur der Verbindung $[H(adalip)_2]Cl \cdot 2 CHCl_3$ (**14**)

Ein Einkristall der Verbindung $[H(adalip)_2]Cl \cdot 2 CHCl_3$ (**14**), dessen Qualität für die Röntgenstrukturanalyse ausreichend war, wurde aus einer bei Raumtemperatur langsam eindampfenden Lösung von N-(1-Adamantyl)-DL-lipoamid (**3**, *adalip*) und HCl in $CHCl_3$ gewonnen. Nach einigen Tagen wurde so ein gelber, hochviskoser Rückstand erhalten, der einige schwach gelbe Kristalle der Verbindung **14** enthielt. **14** kristallisiert als Solvat mit zwei Molekülen $CHCl_3$ pro Formeleinheit monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$). Kristalldaten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie eine Liste der Atomkoordinaten (ohne H-Atome) sind den Tabellen 8-1(a–b) des Anhangs zu entnehmen. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in der Tabelle 2-3 dieses Abschnitts angegeben.

In Kristallen der Verbindung **14** besetzen sowohl das $[H(adalip)_2]^+$ -Kation als auch das Cl^- -Gegenion allgemeine Punktlagen. Wie Abb. 2-4 zeigt, werden im Kation zwei *adalip*-Liganden über ein Proton verknüpft. Dies geschieht unter Ausbildung einer starken, annähernd linearen O···H⁺···O-Wasserstoffbrücke zwischen den Carbonylsauerstoffatomen

der beiden Amidmoleküle. Jedes $[\text{H}(\text{adalip})_2]^+$ -Kation bildet weiterhin zwei $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken zu Gegenionen aus, die in Abb. 2-4 jedoch zunächst nur angedeutet sind (s. dazu Abb. 2-5).

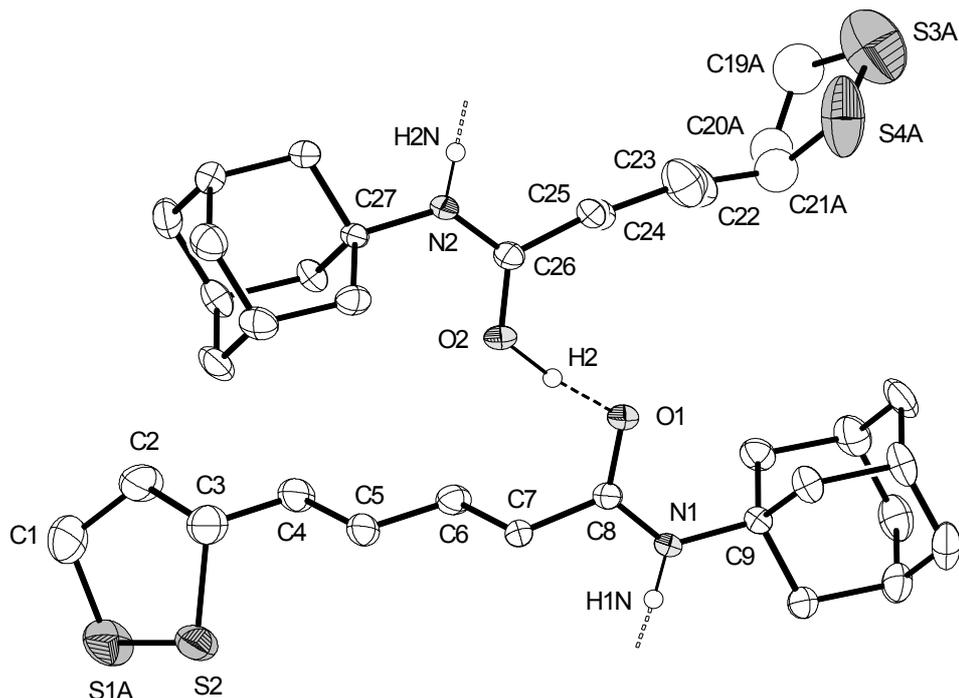
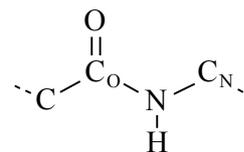


Abb. 2-4: Festkörperstruktur des Kations der Verbindung $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (**14**, Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Nur H-Atome in Wasserstoffbrücken sind dargestellt (gestrichelte Linien).

Das wichtigste Strukturelement dieser Verbindung – die $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke zwischen den Carbonylsauerstoffatomen – kann lediglich indirekt identifiziert werden, da das Proton durch ein Röntgenbeugungsexperiment prinzipiell nicht zu lokalisieren ist (s. dazu S. 37 und zur Verfeinerung des Protons S. 39). Dennoch wird die Existenz dieses Strukturelementes eindeutig durch den äußerst geringen $\text{O}(1) \cdots \text{O}(2)$ -Abstand von 2.440(4) Å belegt. Er liegt 0.64 Å unter dem van-der-Waals-Abstand und wurde sehr ähnlich in den analog aufgebauten Kationen $[\text{H}(\text{DMF})_2]^+$ (2.413⁷⁷ bzw. 2.44 Å⁷⁴), $[\text{H}(\text{Acetamid})_2]^+$ (2.438(5) Å)⁷⁸ und $[\text{H}(\text{N-Methylacetamid})_2]^+$ (2.429(3) Å)⁷⁹ beobachtet. Da die $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände wasserstoffverbrückter Systeme ganz allgemein einen Bereich von 2.40 bis etwa 2.90 Å überstreichen (S. 39), spricht der für **14** gefundene Abstand für das Vorliegen einer sehr starken Wasserstoffbrücke. Genauere Aussagen darüber, ob es sich in **14** um eine symmetrische oder eine asymmetrische Wasserstoffbrücke handelt, ließen sich aus theoretischen Berechnungen ableiten und werden im Anschluß diskutiert (Abschnitt 2.2.4).

Die Wasserstoffbrücke wirkt sich erwartungsgemäß auch auf die strukturellen Gegebenheiten der involvierten Amid-Segmente aus. Als Vergleichsdaten werden die gemittelten Strukturparameter von unprotonierten, sekundären Amiden (46 Einzelverbindungen) herangezogen, die in Tab. 2-2 aufgeführt sind.⁸⁰

Tab. 2-2: Ausgewählte mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in sekundären Amiden (Atombezeichnungen gemäß der nebenstehenden Abbildung).⁸⁰



O–C _O	1.230 (± 0.013)	O–C _O –N	123.1 (± 1.3)
N–C _O	1.331 (± 0.016)	O–C _O –C	120.9 (± 1.6)
N–C _N	1.453 (± 0.014)	N–C _O –C	116.0 (± 1.2)
C–C _O	1.515 (± 0.021)	C _O –N–C _N	122.5 (± 2.0)

Der Vergleich zeigt für **14** eine Aufweitung der O(1)–C(8)- und O(2)–C(26)-Bindungen um 0.04–0.05 Å, wohingegen die N(1)–C(8)- und N(2)–C(26)-Bindungen leicht verkürzt sind (um 0.02 Å). Gleichzeitig werden die Bindungswinkel O(1)–C(8)–N(1) und O(2)–C(26)–N(2) um etwa 2.5° gestaucht und die Winkel N(1)–C(8)–C(7) und N(2)–C(26)–C(25) um den entsprechenden Wert aufgeweitet.

Tab. 2-3: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] für [H(adalip)₂]Cl · 2 CHCl₃

O(1)··O(2)	2.440(4)	O(1)··H(2)–O(2)	172
O(2)–H(2)	1.100(1)	H(2)–O(2)–C(26)	121(2)
O(1)··H(2)	1.346(8)	H(2)··O(1)–C(8)	112
O(1)–C(8)	1.273(5)	O(1)–C(8)–N(1)	120.7(4)
N(1)–C(8)	1.313(5)	C(8)–N(1)–C(9)	127.6(3)
N(1)–C(9)	1.490(5)	O(1)–C(8)–C(7)	120.7(4)
C(7)–C(8)	1.500(5)	N(1)–C(8)–C(7)	118.6(3)
O(2)–C(26)	1.281(5)	O(2)–C(26)–N(2)	120.1(4)
N(2)–C(26)	1.310(5)	C(26)–N(2)–C(27)	127.5(3)
N(2)–C(27)	1.488(5)	O(2)–C(26)–C(25)	120.6(4)
C(25)–C(26)	1.493(6)	N(2)–C(26)–C(25)	119.2(4)
N(1)··Cl(1)	3.222(3)	N(1)··Cl(1)··N(2)#1	160.0(1)
Cl(1)··N(2)#1	3.229(3)	N(1)–H(1N)··Cl(1)	175
		N(2)#1–H(2N)#1··Cl(1)	177
Cl(1)··C(1S)#2	3.360(6)	C(1S)#2··Cl(1)··C(2S)#3	162.3(2)
Cl(1)··C(2S)#3	3.387(7)	C(1S)#2–H(1S)#2··Cl(1)	171
		C(2S)#3–H(2S)#3··Cl(1)	170

Symmetrieoperationen: #1: -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2; #2: -x + 1, -y + 1, -z; #3: -x + 1, -y + 1, -z + 1

Sowohl die protonierten Amid-Einheiten in **14** als auch diejenigen nichtprotonierter Amide (Tab. 2-2) weisen dabei um das Carbonylkohlenstoffatom eine Winkelsumme von 360° auf. In diesen planaren Aufbau sind in **14** auch die Atome C(9) bzw. C(27) der Adamantylreste weitgehend einbezogen. Dabei weichen die beteiligten Atome um maximal 0.06 \AA von der jeweils besten CCONC-Ebene ab, die gegeneinander um 12.5° verdreht sind. Dieser Drehwinkel der besten CCONC-Ebene variiert in Carbonsäureamid-Hemihydrochloriden und weist in der Verbindung $[\text{H}(\text{N-Methylacetamid})_2]\text{Cl}$ beispielsweise einen Wert von 62.4° auf. Alle weiteren diskutierten Strukturparameter werden hingegen sehr ähnlich auch für andere Protonkomplexe des Typs $[\text{H}(\text{Amid})_2]^+$ beobachtet.^{78, 79}

Die im Vergleich zu nichtprotonierten Amid-Strukturen beschriebenen Änderungen der Bindungslängen und -winkel in **14** erklären sich zwanglos anhand der mesomeren Grenzstrukturen des protonierten Amid-Segmentes (S. 28, Gl. 6b). Danach führt die Protonierung des Carbonylsauerstoffatoms zu einem verstärkten Doppelbindungscharakter der C–N-Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Carbonylkohlenstoffatom. Dies äußert sich in einer verkürzten C_O–N- und einer verlängerten C_O–O-Bindung. Aus den gleichen Gründen läßt sich auch ein weitgehend planarer Aufbau des CCONC-Segmentes erwarten. Die für **14** zu beobachtende Aufweitung der N(1)–C(9)- und N(2)–C(27)-Bindungen sowie der C(8)–N(1)–C(9)- und C(26)–N(1)–C(27)-Bindungswinkel sollte dagegen überwiegend auf Besonderheiten des Adamantylrestes, u. a. auf seinen hohen Raumanpruch, zurückzuführen sein.

Neben der $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ -Brücke des Kations kommt es in Kristallen der Verbindung **14** zur Ausbildung weiterer Wasserstoffbrücken, in denen die Chlorid-Ionen als H-Akzeptoren fungieren (Abb. 2-5). Dabei sind zunächst die $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zu nennen, von denen jedes Chlorid-Ion zwei, und zwar mit NH-Gruppen unterschiedlicher Kationen, ausbildet. Die $\text{Cl}^- \cdots \text{N}$ -Abstände innerhalb dieser Brücken liegen mit $3.222(3)$ und $3.229(3) \text{ \AA}$ etwas über dem Mittelwert von $3.181(6) \text{ \AA}$, der aus zahlreichen Strukturdaten vergleichbarer Verbindungen ermittelt wurde.⁸¹ Die leichte Aufweitung dieser Abstände resultiert vermutlich aus dem Umstand, daß jedes Chlorid-Ion an insgesamt vier Wasserstoffbrücken beteiligt ist (s. u.). Durch die beschriebenen $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrücken werden die Kationen von **14** zu Ketten verknüpft ($\text{N}(1) \cdots \text{Cl}(1) \cdots \text{N}(2)$ $160.0(1)^\circ$), die den Festkörper in kristallographischer *b*-Richtung durchlaufen. Eine solche eindimensional-polymere Anordnung wurde beispielsweise auch für die Verbindung $[\text{H}(\text{N-Methylacetamid})_2]\text{Cl}$ beobachtet.⁷⁹

Interessanterweise bildet jedes Chlorid-Ion zusätzlich zwei $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Wasserstoffbrücken zu zwei unterschiedlichen CHCl_3 -Molekülen aus, die in das Kristallgitter von **14** eingebaut sind (Abb. 2-5, $\text{C}(1\text{S})^{\text{II}}-\text{Cl}(1)-\text{C}(2\text{S})^{\text{III}}$ $162.3(2)^\circ$). Die $\text{Cl}^- \cdots \text{C}$ -Abstände liegen mit $3.360(6)$ und $3.387(7)$ Å etwas unter dem Mittelwert von $3.42(2)$ Å, der für Verbindungen mit vergleichbaren Kontakten ermittelt wurde.⁸¹ Hier wie auch bei den $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrücken sprechen die gefundenen $\text{Cl}^- \cdots \text{C}$ - bzw. $\text{Cl}^- \cdots \text{N}$ -Abstände für das Vorliegen stark asymmetrischer Wasserstoffbrücken.

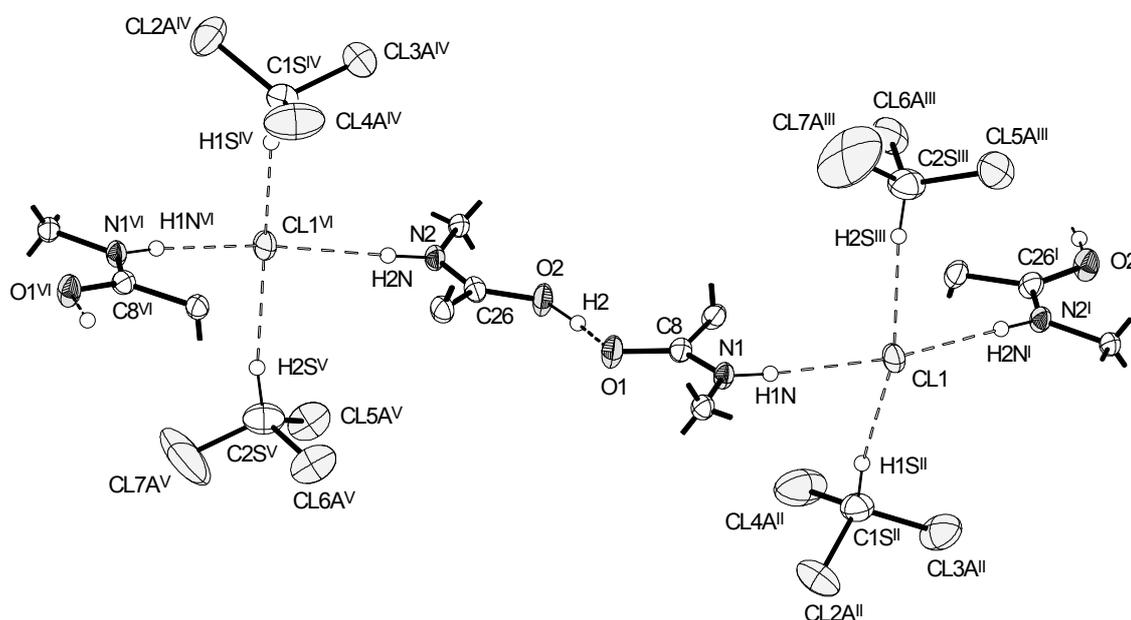


Abb. 2-5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (**14**, Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Nur H-Atome in Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) sind dargestellt. Zur besseren Übersicht sind nur die Amid-Segmente der $[\text{H}(\text{adalip})_2]^+$ -Kationen gezeigt.

2.2.4 Quantenmechanische Berechnungen zu den strukturellen und energetischen Verhältnissen in den $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken von $[\text{H}(\text{Amid})_2]^+$ -Dimeren

Wie bereits beschrieben, konnte das Proton der $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ -Brücke in **14** aus prinzipiellen Gründen nicht lokalisiert werden. Die röntgenographisch bestimmten Bindungslängen zu H-Atomen sind stets deutlich kürzer als die Kern-Kern-Abstände, die mit anderen Methoden wie z. B. der Neutronenbeugung ermittelt werden.⁸² Anders als bei der Beugung von Neutronenstrahlen an Atomkernen wird ein Röntgenstrahl an den Elektronen gestreut, so

daß durch Röntgenbeugung nicht Atomkern-Positionen, sondern Positionen einzelner Elektronendichtemaxima bestimmt werden. Das Elektronendichtemaximum ist im Falle des einzigen Elektrons eines H-Atoms natürlich in Richtung seiner Bindung verschoben, so daß anhand von Röntgenbeugungsdaten nicht auf die genaue Lage des Protons geschlossen werden kann. Diese Situation wird extrem, wenn es um die Positionsbestimmung des „nackten“ Protons in ionischen Wasserstoffbrücken des Typs $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ geht.

Genauere Aussagen über die Lage des Protons zwischen den Carbonylsauerstoffatomen in **14** konnten jedoch aus quantenmechanischen Berechnungen an dem Modellkation $[\text{H}(\text{N-Methylacetamid})_2]^+$ abgeleitet werden, die von R. Koch (Universität Oldenburg) durchgeführt wurden. Dabei erfolgte die Optimierung der Struktur mit jeweils gleichem Basissatz (6-31++G(d,p)) sowohl auf Becke3LYP-⁸³ als auch auf MP2-Niveau⁸⁴ unter Verwendung des Programmpaketes Gaussian 98.⁸⁵ Die hohe Übereinstimmung der Optimierungsergebnisse rechtfertigte es, daß alle nachfolgenden Berechnungen mit dem Dichtefunktionalverfahren Becke3LYP durchgeführt wurden, welches geringere Rechnerkapazitäten benötigt.

Auf diesem Niveau resultiert aus der Optimierung lediglich *eine* Struktur, in der das Proton symmetrisch zwischen beiden Carbonylsauerstoffatomen positioniert ist ($\text{O} \cdots \text{O}$: 2.402 Å, O-H : 1.201 Å). Die MP2-Rechnungen finden hingegen *zwei* Strukturen, die jedoch nahezu energiegleich sind. Dabei liegt der O-H -Abstand der symmetrischen Form bei 1.198 Å, während die O-H -Abstände der asymmetrischen Struktur Werte von 1.16 und 1.23 Å aufweisen. Insgesamt deutet dieses Ergebnis auf eine sehr leichte Beweglichkeit des Protons im zentralen Bereich zwischen den beiden Sauerstoffatomen hin.

Um diesen Befund weiter abzusichern, wurden auf dem DFT-Niveau die O-H - und $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände berechnet, die sich für den Fall ergeben, daß einer der beiden O-H -Abstände fixiert ist. Trägt man die O-H -Abstände gegen die dafür ermittelten $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände auf, so ergibt sich eine parabelähnliche Kurve, die in Abb. 2-6 dargestellt ist. Diese Auftragung verdeutlicht, daß eine symmetrische Wasserstoffbrücke nur für den kürzesten $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand von 2.402 Å gefunden wird. Wachsende Abstände zwischen den O-Atomen führen hingegen zu einer zunehmenden Asymmetrie der Wasserstoffbrücke, d. h. zu stärker unterschiedlichen O-H -Abständen. Ein nahezu identischer parabelähnlicher Verlauf wurde bei der entsprechenden Auftragung experimenteller Strukturdaten von $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -verbrückten Verbindungen erhalten, die aus Neutronenbeugungsexperimenten gewonnen wurden.⁸⁶

Interessanterweise fand man dabei für sehr unterschiedliche H-Donor/H-Akzeptor-Kombinationen stets dieselbe Abhängigkeit der kürzeren O–H- von der längeren H··O-Bindung, also dieselbe $O-H = f(H \cdots O)$ Beziehung. Insgesamt bestätigt die hohe Übereinstimmung zwischen den berechneten und den durch Neutronenbeugung ermittelten Strukturparametern die Güte der Berechnungen.

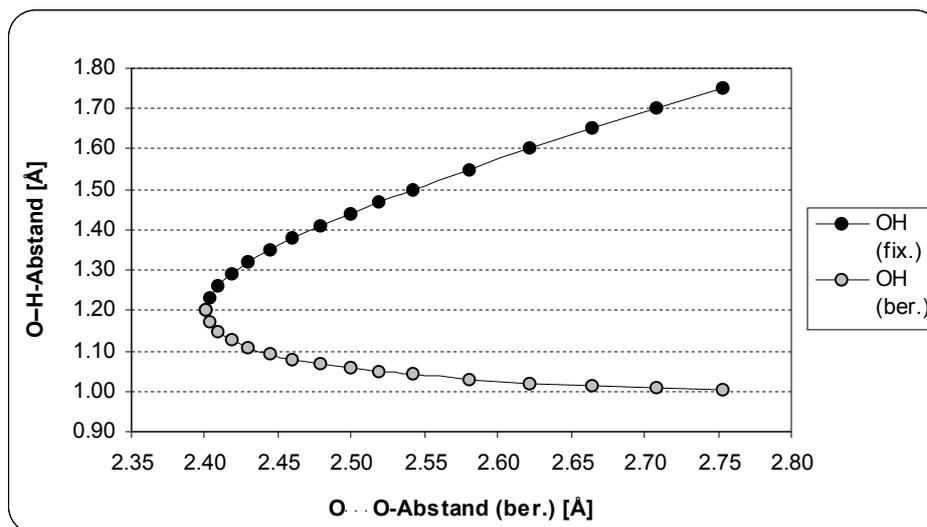


Abb. 2-6: Auftragung des bei der Berechnung fixierten und des daraus resultierenden (ber.) O–H-Abstandes gegen den resultierenden (ber.) O··O-Abstand.

Für den in der Festkörperstruktur von **14** beobachteten O··O-Abstand von 2.440(4) Å können aus den theoretischen Daten somit O–H-Abstände von etwa 1.10 und 1.34 Å abgeleitet werden (Abb. 2-6). Aufgrund dessen erfolgte bei der Kristallstrukturanalyse von **14** die Verfeinerung des entsprechenden Wasserstoffatoms mit *einer* fixierten O–H-Bindungslänge von 1.100(1) Å (DFIX-Anweisung), woraus sich im Verlauf der Verfeinerung für die zweite O–H-Bindung eine Länge von 1.346(8) Å ergab, während der O··O-Abstand gleich blieb. Allerdings zeigte sich, daß es den O··O-Abstand ebenfalls nicht signifikant beeinflusst, wenn das H-Atom versuchsweise auf einer fixierten, symmetrischen Position verfeinert wird.

Zunächst deuten also sowohl der Vergleich mit Neutronenbeugungsdaten ähnlicher Verbindungen als auch die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen auf das Vorliegen einer asymmetrischen Wasserstoffbrücke in **14** hin. Dabei ist jedoch ein weiteres Resultat der Modellrechnungen noch nicht berücksichtigt: Wie nämlich Abb. 2-7 verdeutlicht, ändern sich die relativen Energien beim Übergang von der symmetrischen zu asym-

metrischen Strukturen zunächst kaum. In dem für **14** relevanten Bereich, also bei O–H-Abständen zwischen 1.10 und 1.35 Å, werden lediglich äußerst geringe Energieunterschiede von maximal 0.5 kJ/mol gefunden.

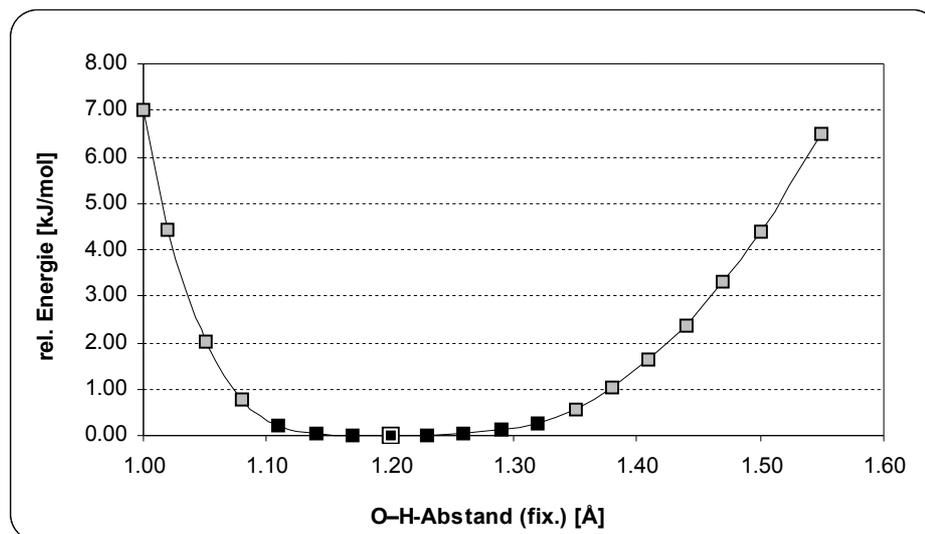


Abb. 2-7: Relative Energien* unterschiedlicher Geometrien in Abhängigkeit von dem bei der Berechnung fixierten O–H-Abstand (* bezogen auf die Energie der symmetrischen Struktur).

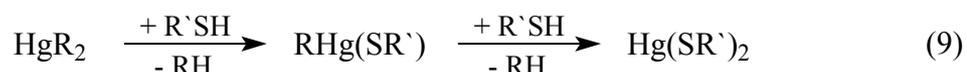
Dieser Befund bestätigt die aus den Geometrieoptimierungen abgeleitete Erwartung, daß sich das Proton in einem relativ großen Bereich mit O–H-Abständen von 1.10 bis 1.35 Å frei bewegen kann. Aus theoretischer Sicht könnte die hohe Beweglichkeit des Protons in diesem Bereich somit ebenfalls für eine im zeitlichen Mittel symmetrische Wasserstoffbrücke sprechen. Aufgrund der sehr geringen Energieunterschiede kann weiterhin angenommen werden, daß im Bereich der korrespondierenden O · · O-Abstände (2.40–2.45 Å, vgl. Abb. 2-6) nur Packungseffekte über experimentell ermittelte O · · O-Abstände entscheiden.

3 Modellreaktionen zum biologischen Abbau von Diorganoquecksilberverbindungen durch Thiole

3.1 Vorbemerkungen

Die einfachste Diorganoquecksilberverbindung, das Dimethylquecksilber (HgMe_2), wird als „Supergift“ eingestuft.^{87, 88} Bereits wenige Tropfen, die auf die Haut gelangen, sind für einen Erwachsenen tödlich. Bemerkenswert ist, daß nach der Exposition zunächst einige Monate vergehen, bis erste charakteristische Symptome schwere Schädigungen des Zentralnervensystems (ZNS) erkennen lassen. Schnell und mit anderen Symptomen tritt dagegen die Giftwirkung des Diphenylquecksilbers (HgPh_2) ein, die der anorganischer Hg(II)-Salze ähnelt (s. dazu auch S. 257).⁸⁹

Auf molekularer Ebene lassen sich diese Befunde bisher nur ansatzweise erklären. Dennoch dürften das Ausmaß und die Geschwindigkeit des Abbaus der HgR_2 -Verbindungen zu RHg^+ und schließlich Hg^{2+} eine zentrale Rolle spielen.⁹⁰ Die Annahme, daß es sich bei diesen Abbaureaktionen um protonolytische Spaltungen der Hg–C-Bindungen handelt, basiert vor allem auf dem polaren Charakter dieser Bindungen ($\text{Hg}^{\delta+}\text{--C}^{\delta-}$), der unter anderem durch quantenmechanische Rechnungen an HgMe_2 und HgPh_2 bestätigt wurde.¹⁸ Dieser Befund legt besonders mit Blick auf die protischen Bedingungen, die in den meisten biologischen Kompartimenten herrschen, eine Reaktion mit Brønsted-Säuren nahe. Wegen ihrer Acidität, ihrer intrazellulären Häufigkeit und insbesondere wegen der hohen thermodynamischen Stabilität der Hg–S-Bindung („Thiophilie“ von Hg(II)) werden biologische Thiole als wichtigste Reaktionspartner vermutet. Grundsätzlich sollten Diorganoquecksilberverbindungen mit Thiolen zunächst unter Abspaltung nur einer organischen Gruppe reagieren; letztlich sollten sie aber durch Thiole auch vollständig dearyliert oder dealkyliert werden können (Gl. 9).



Aus früheren Untersuchungen im Arbeitskreis Strasdeit ist bekannt, daß sich bei der Umsetzung des Dithiols DL-Dihydroliponsäure mit HgPh_2 , PhHgOH oder PhHgAc unabhängig von den stöchiometrischen Verhältnissen der dreikernige Quecksilber-Thiolatkomplex

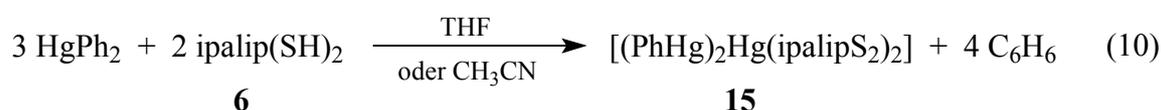
$[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ bildet (s. S. 46).⁹¹ Interessanterweise findet man als kationische Komponenten dieses Komplexes somit beide Dearylierungsstufen des HgPh_2 . Um auszuschließen, daß der bisher nicht untersuchte Bildungsmechanismus dieser Verbindung durch das Proton der Carboxylgruppe des Liganden bestimmt wird, wurden in der vorliegenden Arbeit analoge Umsetzungen mit einem Dihydroliponsäureamid durchgeführt (Abschnitt 3.2). In gleicher Weise wurden entsprechende Reaktionssysteme mit dem Monothiol N-Acetylcysteamin untersucht (Abschnitt 3.3), was vergleichende Aussagen über den Abbau von Organoquecksilberverbindungen durch Mono- und Dithiole erlaubt. Die eingesetzten Thiole fungieren als Modelle für komplexere biologische Thiole, N-Acetylcysteamin beispielsweise für Glutathion und Coenzym A (s. S. 12). In den Abschnitten 3.4 und 3.5 werden Ergebnisse diskutiert, die aus den Umsetzungen der beschriebenen Thiole mit den Methylquecksilberverbindungen HgMe_2 und MeHgCl gewonnen wurden.

Neben ersten Hinweisen auf den jeweiligen Reaktionsmechanismus wird schließlich noch die Neubestimmung der Kristallstruktur von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ vorgestellt, für die bei der Erstbestimmung nur ein schwacher Datensatz gewonnen werden konnte.

3.2 Umsetzung von Dihydroliponsäurederivaten mit HgPh_2 und PhHgOH

3.2.1 Synthese der Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{ipalipS}_2)_2]$ (**15**)

Die Umsetzung von HgPh_2 mit N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-dihydroliponsäureamid (**6**, $\text{ipalip}(\text{SH})_2$) nach Gl. 10 führt bei Raumtemperatur in THF oder CH_3CN zur Bildung der Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{ipalipS}_2)_2]$ (**15**).



Aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung kristallisiert **15** nach einigen Tagen als farbloser, mikrokristalliner Feststoff in einer Gesamtausbeute von 73 %. Die Bildung von **15** wird auch bei anderen Verhältnissen von HgPh_2 zu **6** beobachtet und ist von diesen somit

unabhängig. Ebenso wie $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ ist **15** in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und entzieht sich damit einer NMR-spektroskopischen Untersuchung. Die Charakterisierung von **15** erfolgte deshalb elementaranalytisch sowie anhand von IR- und Massenspektren.

3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{ipalipS}_2)_2]$ (**15**)

Die Zusammensetzung von **15** wurde elementaranalytisch gesichert. Die Analysendaten weisen auf dasselbe $\text{PhHg}^+:\text{Hg}^{2+}:\text{Ligand}$ -Verhältnis wie in der analog darstellbaren Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ hin. Dieser Befund verdeutlicht, daß die Bildung von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ offenbar nicht von dem Vorliegen des Carbonsäureprotons der Dihydroliponsäure abhängt.

Die Bildung der Verbindung **15** zeigt sich im IR-Spektrum am Fehlen einer S–H-Valenzschwingungsbande sowie am Auftreten charakteristischer C–H- und C–C-Deformationsschwingungsbanden der Phenylgruppen bei 727 bzw. 696 cm^{-1} . Die zugehörigen C–C-Valenzschwingungsbanden, die typischerweise im Bereich um 1600 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} gefunden werden, können hingegen nicht eindeutig zugeordnet werden. Weiterhin läßt sich eine Absorptionsbande bei 448 cm^{-1} auf die Anregung der „out-of-plane“-Deformationsschwingung der PhHg^+ -Gruppen zurückführen.

Ähnlich wie für $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ werden auch im Spektrum von **15** zwei Hg–S-Valenzschwingungsbanden bei 357 und 326 cm^{-1} detektiert. Für Quecksilberthiolate des 2,3-Dimercapto-1-propanol (*British Anti Lewisite*, BAL) wurden Banden bei 348 cm^{-1} ($[\text{Hg}(\text{BAL}_{-2\text{H}})]$) bzw. 335 cm^{-1} ($[(\text{PhHg})_2(\text{BAL}_{-2\text{H}})]$) gefunden.⁹² Der Vergleich legt nahe, daß in **15** sowohl die Hg^{2+} - als auch die PhHg^+ -Kationen thiolatkoordiniert vorliegen. Neben der stimmigen Elementaranalyse und dem im Vergleich zu $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ sehr ähnlichen Löslichkeitsverhalten macht insbesondere dieser Befund wahrscheinlich, daß **15** einen analogen Aufbau in Form eines dreikernigen Quecksilber-Thiolatkomplexes besitzt (s. S. 46).

Absorptionsbanden, die auf die Anregung der N–H-Valenz- und N–H-Deformationsschwingungen des Liganden zurückzuführen sind, werden bei 3347 bzw. 1528 cm^{-1} detektiert. Sie sind gegenüber denen von *ipalip(SH)*₂ (**6**) um 49 cm^{-1} erhöht bzw. um 23 cm^{-1}

erniedrigt. Diese Bandenlagen belegen neben der nur wenig verschobenen C=O-Valenzschwingungsbande (1649 cm^{-1}), daß die Amid-Einheiten in **15** mit zueinander *trans*-ständigen organischen Resten vorliegen und auch die Verknüpfung unterschiedlicher Amidgruppen über Wasserstoffbrücken offenbar ähnlich wie in *ipalip* (SH)₂ (**6**) oder kristallinem *ipalip* (**1**) erfolgt (S. 25).

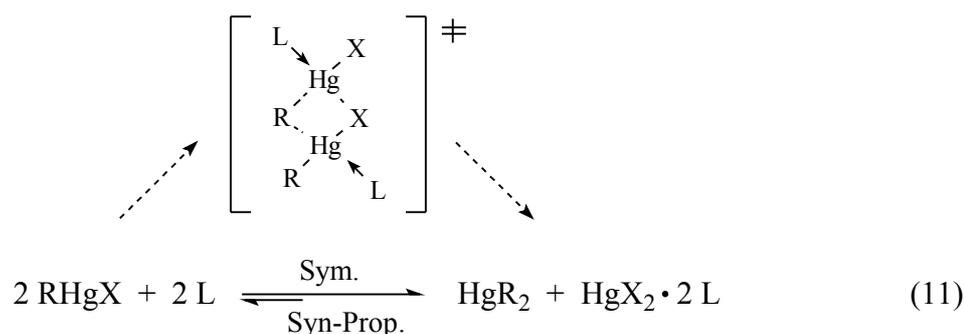
In den Massenspektren von [(PhHg)₂Hg(ipalipS₂)₂] (**15**) können weder unter CI- noch unter EI-Bedingungen Peaks beobachtet werden, die dem Molekülkation zuzuordnen wären. So findet man im CI-Spektrum den weitaus intensivsten Massenpeak bei m/z 306. Er wird von dem oxidierten Liganden *ipalip* hervorgerufen. Demgegenüber werden im EI-Spektrum neben dem [HgPh₂]⁺-Kation lediglich Fragment-Ionen detektiert, die auf dessen Abbau zurückzuführen sind (z. B. [PhHg]⁺, [Hg]⁺ oder [Ph]⁺). Ein nahezu gleiches massenspektroskopisches Verhalten zeigt auch [(PhHg)₂Hg(HlipS₂)₂], der analoge Komplex der Dihydroliponsäure.

Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von [(PhHg)₂Hg(ipalipS₂)₂] (**15**)

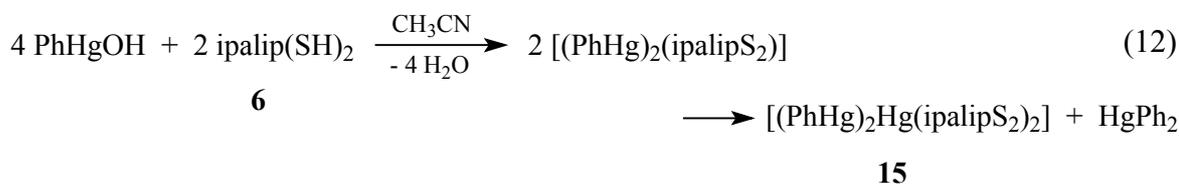
Wie die Untersuchungen zum Abbau von HgPh₂ durch HCl zeigen (S. 63), erfolgt die protonolytische Abspaltung der ersten Phenylgruppe relativ leicht. Die Dearylierung des entstandenen PhHg⁺ erfordert hingegen in der Regel drastischere Bindungen (lange Reaktionszeiten, höhere Temperaturen und/oder Säurestärken). Deshalb stellt sich die Frage, ob die Bildung der Hg²⁺-Ionen in **15** tatsächlich aus der Dearylierung einer bereits thiolatkoordinierten PhHg⁺-Gruppe resultiert. Diese Dearylierung könnte hier durch die unmittelbare Nachbarschaft der zweiten SH-Gruppe des Dithiols begünstigt werden. Es ist jedoch ebenfalls denkbar, daß die Hg²⁺-Ionen im Verlauf einer sogenannten Symmetrisierungsreaktion entstehen.

Unter „Symmetrisierung“ versteht man die auch präparativ genutzte Umwandlung von RHgX-Verbindungen zu HgR₂ und HgX₂, die dabei in äquimolaren Mengen entstehen (Gl. 11).⁹³ Es handelt sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion, die in Abwesenheit von zusätzlichen Liganden (L) fast immer auf der Seite der unsymmetrischen Verbindung RHgX liegt. Tatsächlich wird die Umkehrung der Symmetrisierung, die in der Literatur – nicht ganz konsequent – als „Syn-Proportionierung“ bezeichnet wird,⁹⁴ zur Darstellung von RHgX-Verbindungen genutzt. Das Gleichgewicht kann jedoch durch geeignete Liganden L, die das entstehende HgX₂-Salz komplexieren oder ausfällen, vollständig auf die Seite

der symmetrischen Diorganoquecksilberverbindung gedrängt werden. Gleichzeitig kann der Ligand den Prozeß der Symmetrisierung, der vermutlich über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft (Gl. 11),⁹⁵ durch eine Donoraktivierung der RHgX-Verbindung begünstigen. Als stark komplexierende Liganden L kommen sowohl Anionen wie Iodid oder Cyanid als auch Neutralliganden wie Phosphane zum Einsatz. Allgemein läßt sich die stark lösungsmittelabhängige Symmetrisierung für PhHg⁺-Verbindungen deutlich leichter induzieren als für die analogen MeHg⁺-Verbindungen.



Bekanntermaßen stellen auch Thiolate starke σ -Donoren dar, so daß Symmetrisierungsreaktionen insbesondere für Phenylquecksilberthiolate, PhHg(SR), wahrscheinlich sind. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Dithiolatverbindung isoliert werden konnte, in der beide Schwefelatome jeweils eine PhHg⁺-Gruppe tragen, konnte eine mögliche Symmetrisierung nur indirekt nachgewiesen werden. Dazu wurde PhHgOH mit *ipalip*(SH)₂ (**6**) im Verhältnis 2:1 in CH₃CN umgesetzt, was ebenfalls zur Kristallisation des dreikernigen Thiolatkomplexes **15** führt. Er wird hier bereits innerhalb eines Tages mit einer sehr hohen Ausbeute von 93 % isoliert.



Durch vollständiges Einengen des Filtrates wurde anschließend ein farbloser Feststoff erhalten. Wie die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, handelt es sich dabei nicht etwa um überschüssiges PhHgOH, sondern ausschließlich um HgPh₂. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Bildung von **15** über die nicht isolierbare Verbindung [(PhHg)₂(ipalipS₂)] verläuft, die in einer Symmetrisierungsreaktion zum dreikernigen Quecksilber-Thiolatkomplex abreagiert (Gl. 12). Die Symmetrisierung wird sicherlich durch die schlechte

Löslichkeit von **15** begünstigt, die die Entfernung dieses Komplexes aus dem Gleichgewicht zur Folge hat. Die Fällung des dreikernigen Thiolatkomplexes ist offenbar auch der Grund dafür, warum eine weitergehende Symmetrisierung zum reinen Hg^{2+} -Thiolatkomplex nicht beobachtet wird.

Dieser Befund wird durch Untersuchungen von Canty und Kishimoto gestützt, die zeigen konnten, daß die Umsetzung von PhHgAc mit dem Dithiol 2,3-Dimercapto-1-propanol (*British Anti Lewisite*, BAL) bei Raumtemperatur in zahlreichen organischen Lösungsmitteln lediglich zu unlöslichen „Produktgemischen“ führt.⁹² Die Elementaranalysen dieser Gemische legten jedoch in vielen Fällen nahe, daß $[(\text{PhHg})_2(\text{BAL}_{-2\text{H}})]$ und $[\text{Hg}(\text{BAL}_{-2\text{H}})]$ in einem Verhältnis von annähernd 1:1 entstanden waren. Deshalb hielten die Autoren die Bildung eines dreikernigen Quecksilber-Thiolatkomplexes für möglich. Die Existenz eines derartigen Komplextyps konnte jedoch erstmals durch die Bestimmung der Festkörperstruktur von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ bestätigt werden.⁹⁶ Die Verbindung $[(\text{PhHg})_2(\text{BAL}_{-2\text{H}})]$ konnte von Canty und Kishimoto nur aus wässriger Lösung isoliert werden. Ihr Reaktionsverhalten in organischen Lösungsmitteln wies darauf hin, daß eine Symmetrisierung an der Entstehung der beschriebenen „Produktgemische“ beteiligt sein dürfte: In Abhängigkeit von der Reaktionszeit sowie dem gewählten Lösungsmittel reagiert $[(\text{PhHg})_2(\text{BAL}_{-2\text{H}})]$ unter gleichzeitiger Bildung von HgPh_2 (!) zum „Produktgemisch“ oder zu $[\text{Hg}(\text{BAL}_{-2\text{H}})]$ ab.

Die im Abschnitt 3.3 beschriebenen Umsetzungen von HgPh_2 und PhHgOH mit N-Acetylcysteamin werden verdeutlichen, daß das Mitwirken einer Symmetrisierung auch für den vollständigen Abbau von Diorganoquecksilberverbindungen durch Monothiole angenommen werden kann.

3.2.3 Festkörperstruktur der Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2] \cdot \text{THF}$

Kristalle der Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2] \cdot \text{THF}$, die für eine Neubestimmung der Festkörperstruktur geeignet waren, wurden durch Unterschichten einer Lösung von HgPh_2 und Dihydroliponsäure in THF (Molverhältnis 3:2) mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnen. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je einem Molekül $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ und THF pro Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und eine Liste der Atomkoordinaten (ohne H-Atome) sind den Tabellen 8-2(a–b) im Anhang zu entnehmen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. 3-1 dieses Abschnitts aufgeführt.

In der Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2] \cdot \text{THF}$ liegen im Kristall diskrete Thiolatkomplexe vor, die C_i -Symmetrie aufweisen. Wie Abb. 3-1 zeigt, bindet jeder der beiden Liganden über das „endständige“ Thiolat-Schwefelatom S(1) bzw. S(1)' eine PhHg^+ -Gruppe. An das zentrale Hg^{2+} -Ion sind hingegen beide Liganden über das jeweils „innere“ Thiolat-Schwefelatom S(2) bzw. S(2)' gebunden, so daß ein dreikerniger Quecksilber-Thiolatkomplex gebildet wird.

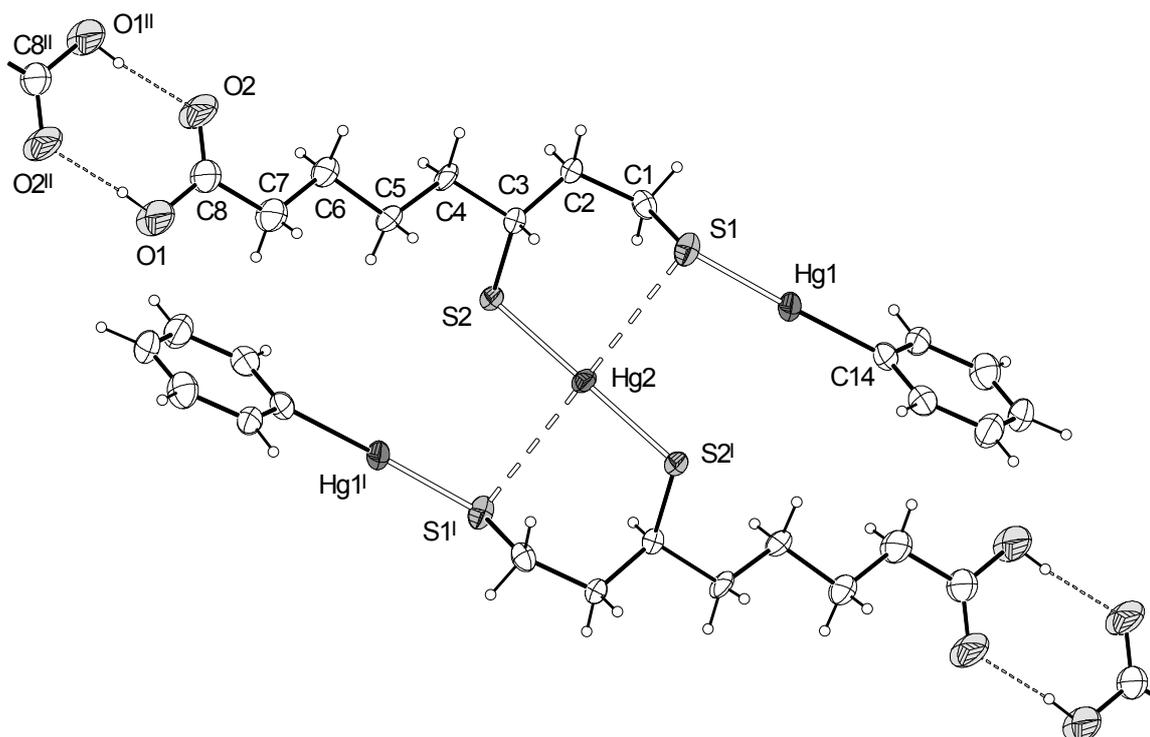


Abb. 3-1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2] \cdot \text{THF}$. Schwächere, „sekundäre“ Hg–S-Bindungen und intermolekulare O–H···O-Wasserstoffbrücken sind mit gestrichelten Linien dargestellt.

Da die Hg^{2+} -Ionen spezielle Punktlagen auf kristallographischen Inversionszentren besetzen, erfolgt ihre primäre Koordination durch die Atome S(2) und S(2)' exakt linear. Dabei liegt die $\text{Hg}(2)\text{--S}(2)/\text{S}(2)'$ -Bindungslänge von 2.328(2) Å in einem Bereich, der auch für vergleichbare Quecksilber-Thiolatverbindungen gefunden wird.⁹⁷ Zusätzlich werden zwei weitere $\text{Hg}(2)\text{--S}$ -Kontakte zu den Atomen S(1) und S(1)' beobachtet, die mit einem interatomaren Abstand von 3.259(2) Å unter der Summe der van-der-Waals-Radien (3.54 Å, s. S. 84) liegen. Anders als bei der erstmaligen Beschreibung der Struktur durch v. Döllen⁹¹ werden diese Kontakte deshalb als „sekundäre“ Hg–S-Bindungen eingestuft. Hg(2) weist daher die „effektive“ Koordinationszahl 4 auf und kann als planar [2 + 2]-koordiniert beschrieben werden.

Im Gegensatz dazu wird die koordinative Umgebung der Atome Hg(1) und Hg(1)' lediglich durch jeweils ein C-Atom der Phenylgruppe und ein Thiolat-Schwefelatom des Liganden gebildet. Dabei stimmen sowohl die Hg(1)–C(14)- als auch die Hg(1)–S(1)-Bindungslänge (2.068(7) bzw. 2.357(2) Å) mit den Werten überein, die üblicherweise für Phenylquecksilber-Thiolatverbindungen beobachtet werden.¹¹

Der S(1)–Hg(1)–C(14)-Winkel zeigt mit 172.7(2)° eine leichte Abweichung von der Linearität, die offenbar auf Packungseffekten beruht. Wie beispielsweise die spätere Diskussion der MeHg⁺-Thioetherverbindung **24** verdeutlichen wird, resultieren derartige Abweichungen von der Linearität häufig aus zusätzlichen, „sekundären“ Bindungen des Quecksilbers. Weitere Hg–S-Kontakte, die deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien liegen, werden für das Hg(1)-Atom in [(PhHg)₂Hg(HlipS₂)₂] · THF jedoch nicht beobachtet.

Tab. 3-1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [(PhHg)₂Hg(HlipS₂)₂] · THF.

Hg(1)–C(14)	2.068(7)	C(14)–Hg(1)–S(1)	172.7(2)
Hg(1)–S(1)	2.357(2)	S(1)–Hg(2)–S(2)	89.80(5)
Hg(2)–S(2)	2.328(2)	S(1)–Hg(2)–S(2)#1	90.20(5)
Hg(2)–S(1)	3.259(2)	S(1)–Hg(2)–S(1)#1	180.0
		S(2)–Hg(2)–S(2)#1	180.0

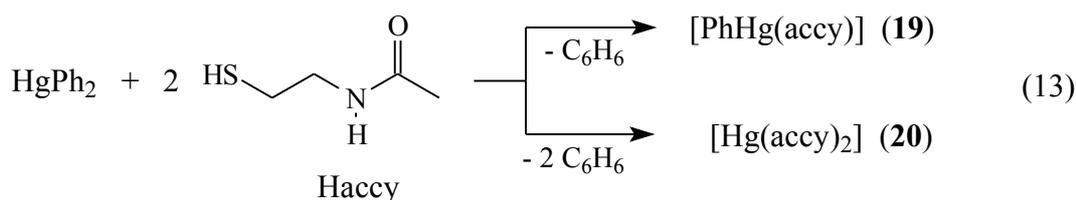
Symmetrieoperation: #1: -x + 1, -y, -z + 1

Zwischen jeweils zwei Carboxylgruppen unterschiedlicher [(PhHg)₂Hg(HlipS₂)₂]-Moleküle wird eine inversionssymmetrische Wasserstoffbrücke ausgebildet, die zu einer kettenartigen Verknüpfung der Moleküle führt (Abb. 3-1). Die O(1)··O(2)^{II}- und O(2)··O(1)^{II}-Abstände liegen mit 2.627 Å im Bereich mittelstarker O–H··O-Wasserstoffbrücken. Das Strukturmotiv der über Wasserstoffbrücken dimerisierten Carboxylgruppen ist weit verbreitet und wird in den meisten Festkörperstrukturen von Monocarbonsäuren gefunden.⁹⁸ Die Wasserstoffbrücken lassen sich auch im IR-Spektrum von [(PhHg)₂Hg(HlipS₂)₂] · THF identifizieren. Sie äußern sich durch das Auftreten einer relativ breiten (O–H··O)-Deformationsschwingungsbande („out-of-plane“) des Brückenkomplexes bei 930 cm⁻¹, die ein ziemlich sicheres Indiz für die Dimerisierung von Carbonsäuren darstellt.⁹⁹

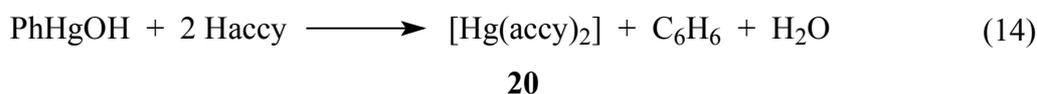
3.3 Umsetzung von N-Acetylcysteamin mit HgPh_2 und PhHgOH

3.3.1 Synthese der Verbindungen $[\text{PhHg}(\text{accy})]$ (**19**) und $[\text{Hg}(\text{accy})_2]$ (**20**)

Aus der Umsetzung von Diphenylquecksilber mit zwei Äquivalenten N-Acetylcysteamin (Haccy) in THF können nacheinander $[\text{PhHg}(\text{accy})]$ (**19**) und die literaturbekannte¹⁰⁰ Verbindung $[\text{Hg}(\text{accy})_2]$ (**20**) gewonnen werden (Gl. 13). Aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung kristallisiert nach einigen Tagen zunächst **19** in Form farbloser Nadeln mit einer Ausbeute von 31 %. Engt man anschließend das Filtrat vollständig ein, wodurch entstandenes Benzol dem Gleichgewicht entzogen wird, und nimmt den Rückstand erneut in wenig THF auf, so kristallisiert **20** nach einigen Tagen in Form eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffes. Auch alle weiteren Produktfraktionen enthalten ausschließlich diese Verbindung. Die Ausbeuten und Reinheiten, mit denen **19** und **20** gewonnen werden, hängen jedoch stark von der Konzentration sowie von der Reaktionszeit ab. Ähnliches gilt auch für Umsetzungen mit einem HgPh_2 :Haccy-Verhältnis von 1:1; beispielsweise konnte **19** hier nur ausnahmsweise in reiner Form isoliert werden.



Eindeutiger verläuft hingegen die Reaktion von PhHgOH mit zwei Äquivalenten N-Acetylcysteamin in THF. Bereits nach 2 h beginnt hier die Kristallisation von **20**, das sich so als einziges Reaktionsprodukt mit einer Ausbeute von 74 % isolieren läßt (Gl. 14). **20** erhält man auch dann als Hauptprodukt, wenn die Edukte in einem Verhältnis von 1:1 zur Reaktion gebracht werden.



Die Verbindungen **19** und **20** sind in CHCl_3 und THF schwerlöslich. Sie lösen sich dagegen mäßig in DMF (**19** unter langsamer Zersetzung, s. u.), weshalb die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in diesem Lösungsmittel erfolgten.

3.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von [PhHg(acy)] (**19**) und [Hg(acy)₂] (**20**)

Die Thiolatverbindungen **19** und **20** konnten anhand von IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert werden. Außerdem wurde die Zusammensetzung von **20** elementaranalytisch gesichert.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

Die Thiolatkoordination äußert sich in den IR-Spektren beider Verbindungen am Fehlen einer S–H-Valenzschwingungsbande sowie für **19** am Auftreten charakteristischer Absorptionsbanden der PhHg⁺-Gruppe. So wird die „out-of-plane“-Deformationsschwingung dieser Gruppe bei einer für PhHg⁺-Thiolatverbindungen typischen Wellenzahl von 449 cm⁻¹ angeregt. Auch die C–C- und C–H-Deformationsschwingungsbanden der Phenylgruppe weisen mit 727 bzw. 698 cm⁻¹ Werte auf, die für vergleichbare Verbindungen beobachtet werden. Die zugehörigen C–C-Valenzschwingungsbanden können hingegen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Absorptionen, die auf die Anregung von Hg–S-Valenzschwingungen zurückzuführen sind, werden bei 341 cm⁻¹ (**19**) bzw. 357 cm⁻¹ (**20**) detektiert. Wie Zuppiroli et al. aus kombinierten IR- und Raman-Untersuchungen ableiten konnten, ist das Hg-Atom in **20** linear koordiniert; sie hatten die Verbindung durch Umsetzung des Thiols mit HgCl₂ synthetisiert.¹⁰⁰ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden jedoch teilweise auch Fraktionen von **20** isoliert, in denen die Hg–S-Valenzschwingungsbande nach 366 cm⁻¹ verschoben war. Da die Elementaranalyse auch in diesen Fällen das Vorliegen von **20** bestätigte, handelt es sich hier offenbar um eine zweite, bislang unbekannte Modifikation dieser Verbindung.

Die C=O-Valenzschwingung des Liganden wird in beiden Verbindungen bei sehr ähnlichen Wellenzahlen von 1643 cm⁻¹ (**19**) bzw. 1645 cm⁻¹ (**20**) angeregt. Die Bandenlagen der N–H-Valenz- und N–H-Deformationsschwingungen variieren hingegen jeweils geringfügig (**19**: 3298 bzw. 1543 cm⁻¹, **20**: 3285 bzw. 1557 cm⁻¹). Diese Werte sprechen für eine intermolekulare Assoziation über NH· · ·OC-Wasserstoffbrücken, wobei die organischen Reste einer jeden Amidgruppe zueinander *trans*-ständig angeordnet sind. Aus den IR- und Raman-Daten des Proliganden (Haccy) wurde von Zuppiroli et al. auf eine ähnliche Verbrückung geschlossen.¹⁰¹

Im Massenspektrum von [PhHg(acy)] (**19**) detektiert man unter EI-Bedingungen den intensitätsschwachen Peak des Molekülkations (m/z 397, 3 %). Außerdem findet man das intensitätsstarke Signal eines Fragmentes (m/z 338, 56 %), das aus dem Molekülkation durch eine α -Eliminierung des Acetamid-Segmentes entsteht. Für **20** werden unter gleichen Bedingungen keine analogen Fragmente beobachtet; neben $[\text{Hg}]^+$ findet man hier lediglich Massenpeaks, die dem Liganden sowie seinen Zerfallsprodukten zuzuordnen sind. Obwohl diese Fragment-Ionen auch für **19** registriert werden, wird dort das Spektrum deutlicher durch die Umwandlungsprodukte der bei m/z 279 detektierten $[\text{PhHg}]^+$ -Kationen geprägt (z. B. $[\text{HgPh}_2]^+$, $[\text{Ph}]^+$).

NMR-spektroskopische Untersuchungen

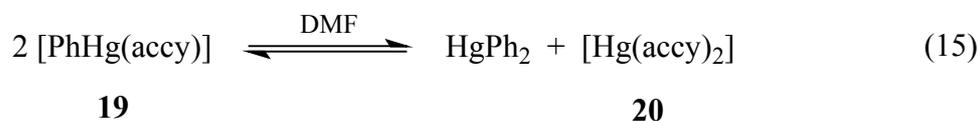
Die Komplexierung der elektronenziehenden Quecksilberkomponente äußert sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **19** und **20** erwartungsgemäß in einer Entschirmung der Ligandatome, die dem Koordinationszentrum benachbart sind. Im Vergleich zum Proliganden (Haccy) werden die Protonen der schwefelgebundenen Methylengruppe (SCH_2) um 0.5 ppm und das C-Atom dieser Gruppe um etwa 3 ppm (**19**) bzw. 5 ppm (**20**) zu tieferem Feld verschoben. Außerdem wird für beide Verbindungen eine Tieffeldverschiebung des N-gebundenen Methylen-C-Atoms (NCH_2) beobachtet ($\Delta\delta \approx 2$ ppm). Die chemischen Verschiebungen der anderen Ligandatome werden durch die Koordination nur unwesentlich beeinflusst.

Da die Phenylprotonen in PhHgX-Verbindungen stets nur wenig durch die Natur des Substituenten X beeinflusst werden, treten ihre Signale auch im ^1H -NMR-Spektrum von **19** in dem üblichen Bereich von 7.1–7.8 ppm auf. Das von den elektronischen Veränderungen am Quecksilber naturgemäß sehr viel stärker betroffene *ipso*-C-Atom weist in **19** eine chemische Verschiebung von 164.35 ppm auf. Ähnliche Werte werden auch für andere PhHg^+ -Thiolate beobachtet.¹⁰² Im Vergleich zu dem entsprechenden Signal von HgPh_2 erfährt das *ipso*-C-Atom in **19** damit eine Hochfeldverschiebung von 7.5 ppm (s. dazu S. 130).

Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von [Hg(acy)₂] (**20**)

Wie bereits beschrieben, führt auch die Umsetzung von PhHgOH mit Haccy im Verhältnis 1:1 nach einigen Tagen zur Kristallisation von **20**. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der in der Reaktionslösung verbleibenden Substanzen zeigt, daß die Edukte

vollständig abreagiert haben, neben [PhHg(acy)] (**19**) jedoch zusätzlich HgPh₂ gebildet wurde. Die Entstehung von HgPh₂ ist in diesem Reaktionssystem auf eine Symmetrisierung des PhHg⁺-Thiolates zurückzuführen (Gl. 15). Die NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von **19** in DMF-d₇ belegt dies. So detektiert man in der frisch zubereiteten Lösung zunächst nur die charakteristischen Signale von **19**, nach einiger Zeit jedoch auch die Peaks von HgPh₂. Aus dem Größenverhältnis der Signale der *ipso*-C-Atome läßt sich abschätzen, daß nach 4 h noch etwa 80 % und im Gleichgewicht etwa 70 % der PhHg⁺-Verbindung **19** vorliegen. HgPh₂ und **20** liegen somit im Gleichgewicht zu jeweils ca. 15 % vor. Die Umsetzung von HgPh₂ mit **20** (1:1) führt in umgekehrter Reaktionsrichtung (Gl. 15) zu einer ähnlichen Gleichgewichtsverteilung von **19** (~60 %) und HgPh₂/**20** (jeweils ~20 %).



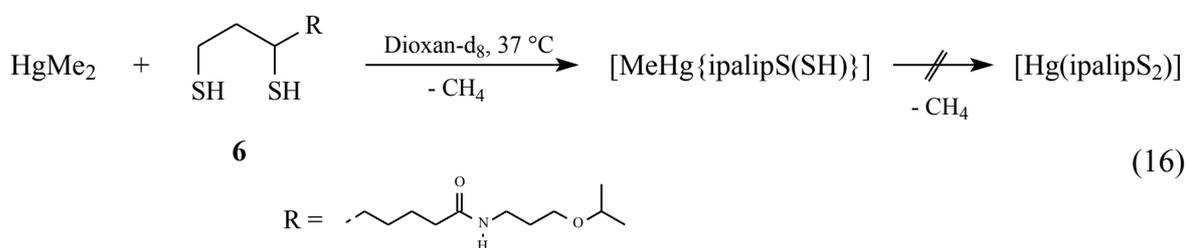
Diese Befunde legen nahe, daß auch das in der 1:2-Reaktion von HgPh₂ und Haccy (Gl. 13) gebildete [Hg(acy)₂] nicht notwendigerweise durch den direkten Angriff von Haccy an **19** entsteht. Alternativ könnte Haccy ausschließlich mit HgPh₂ reagieren, zunächst mit dem ursprünglich vorhandenen und später mit dem durch Symmetrisierung (Gl. 15) nachgelieferten.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, daß HgPh₂ durch ein geeignetes Monothiol schon unter milden Bedingungen vollständig dearyliert werden kann. Im Falle des Dithiols *ipalip*(SH)₂ ist deshalb anzunehmen, daß der vollständige Abbau offenbar nur durch die Schwerlöslichkeit der entstehenden [(PhHg)₂Hg(*ipalip*S₂)₂] (**15**) verhindert wird.

3.4 Umsetzung von Dihydroliponsäurederivaten mit HgMe_2 und MeHgCl

3.4.1 Abbau von HgMe_2 durch N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-dihydroliponsäureamid

Der Abbau von Dimethylquecksilber durch N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-dihydroliponsäureamid (*ipalip(SH)*₂, **6**) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch über einen Zeitraum von 7 Wochen untersucht. Dazu wurde eine Lösung äquimolarer Mengen (0.2 mmol) beider Substanzen in 0.7 ml Dioxan-d₈ hergestellt, die zwischen den Messungen bei 37 °C (physiologische Temperatur) gelagert wurde. In diesem Reaktionssystem war nach zwei Wochen erstmals $[\text{MeHg}\{\text{ipalipS}(\text{SH})\}]$ nachweisbar, wobei jedoch innerhalb von sieben Wochen insgesamt nur 2 % des HgMe_2 zu MeHg^+ umgesetzt wurden (Gl. 16). Es gab keine Hinweise darauf, daß auch die zweite Methylgruppe abgespalten wurde.

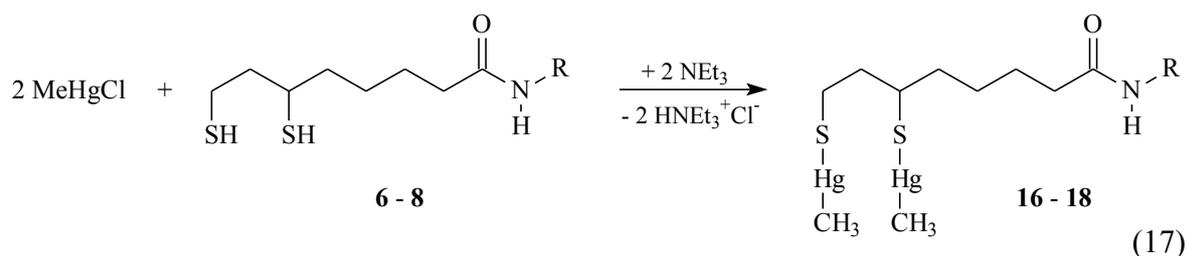


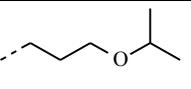
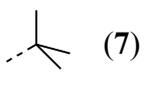
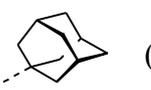
Im Vergleich zum Abbau von HgPh_2 durch das Dithiol **6** verläuft die Demethylierung von HgMe_2 somit extrem langsam und weniger vollständig. Um Vergleichsdaten für das nur in äußerst geringem Umfang gebildete Reaktionsprodukt zu erhalten und gleichzeitig das Verhalten thiolatkoordinierter MeHg^+ -Gruppen näher untersuchen zu können, wurden MeHg^+ -Thiolatverbindungen von Dihydroliponsäurederivaten und von N-Acetylcysteamin synthetisiert, die im folgenden beschrieben werden.

3.4.2 Synthese der Verbindungen $[(\text{MeHg})_2(\text{ipalipS}_2)]$ (**16**), $[(\text{MeHg})_2(\text{butalipS}_2)]$ (**17**) und $[(\text{MeHg})_2(\text{adalipS}_2)]$ (**18**)

Die Darstellung der Verbindungen **16–18** erfolgt in THF durch Umsetzung von zwei Äquivalenten MeHgCl mit dem jeweiligen DL-Dihydroliponsäureamid in Gegenwart von Triethylamin (Gl. 17). Engt man die Reaktionslösung nach Abtrennen des Nebenproduktes

($\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$) vollständig ein, so fallen die Verbindungen zunächst als farblose Öle an. Sie kristallisieren anschließend in wenigen Tagen in Form mikrokristalliner Feststoffe.



R =	Produkt	Ausbeute
 (6)	$[(\text{MeHg})_2(\text{ipalipS}_2)]$ (16)	77 %
 (7)	$[(\text{MeHg})_2(\text{butalipS}_2)]$ (17)	71 %
 (8)	$[(\text{MeHg})_2(\text{adalipS}_2)]$ (18)	69 %

Während die Verbindungen **16–18** in Form ihrer Öle z. B. in CHCl_3 , THF oder CH_3CN gelöst werden können, sind sie dort in kristalliner Form unlöslich. Die Feststoffe lösen sich jedoch in DMSO. An der Luft und gegenüber Licht zeigten sich die kristallinen Substanzen zumindest über mehrere Monate stabil.

3.4.3 Spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{MeHg})_2(\text{ipalipS}_2)]$ (16), $[(\text{MeHg})_2(\text{butalipS}_2)]$ (17) und $[(\text{MeHg})_2(\text{adalipS}_2)]$ (18)

Die Zusammensetzungen der Verbindungen **16–18** wurden elementaranalytisch gesichert und ihre Konstitutionen anhand von IR-, Massen- und NMR-Spektren aufgeklärt. Geeignete Kristalle, die eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung ermöglicht hätten, konnten von keiner dieser Verbindungen erhalten werden.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren der MeHg^+ -Thiolate **16**, **17** und **18** wird die Koordination der Organoquecksilberkomponente durch das Fehlen einer S–H-Valenzschwingungsbande sowie durch das Auftreten einer charakteristischen „rocking“-Deformationsschwingungs-

bande der MeHg^+ -Gruppen bei 774, 772 bzw. 760 cm^{-1} deutlich. Die zugehörigen C–H-Valenzschwingungsbanden bei etwa 2960 und 2870 cm^{-1} werden hingegen von den entsprechenden Absorptionen der Methylgruppe oder der Methylengruppen des Liganden überlagert.

Absorptionsbanden, die auf die Anregung von Hg–C-Valenzschwingungen zurückgeführt werden können, finden sich für **16**, **17** und **18** bei 536, 532 bzw. 529 cm^{-1} . Sie sind damit dem Wert von 530 cm^{-1} sehr nahe, der für die MeHg^+ -Gruppen beobachtet wurde, die an die Thiolat-Schwefelatome des 2,3-Dimercapto-1-propanols (*British Anti Lewisite*, BAL) gebunden sind.⁹² Für die BAL-Verbindung findet man die Hg–S-Valenzschwingungsbande bei 328 cm^{-1} und damit in einem Bereich, der auch für andere Organoquecksilberthiolate ermittelt wurde. Obwohl eine Überlagerung mit Schwingungsbanden des jeweiligen Liganden nicht ausgeschlossen werden kann, könnten die für **16** und **18** gefundenen Absorptionen bei 326 bzw. 328 cm^{-1} somit ebenfalls aus der Anregung der Hg–S-Valenzschwingung resultieren. Entsprechendes könnte für eine im Spektrum von **17** beobachtete Bande bei 351 cm^{-1} gelten.

Die N–H-Valenzschwingungen der Liganden liegen in den MeHg^+ -Verbindungen **16–18** in einem Bereich von 3281–3297 cm^{-1} . Sie sind damit im Vergleich zu den jeweiligen Dihydroliponsäureamiden um etwa 15 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die zugehörigen N–H-Deformationsschwingungen werden in **16–18** hingegen bei etwas höheren Wellenzahlen (1547–1562 cm^{-1}) detektiert. Diese Werte legen zueinander *trans*-ständige organische Reste in den Amid-Einheit nahe, d. h. dieselbe Konformation wie in den Dihydroliponsäure- und den Liponsäureamiden (s. S. 25). Auch die Verknüpfung benachbarter Amid-Einheiten über $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -Wasserstoffbrücken ist offenbar sehr ähnlich. Dafür sprechen insbesondere die Lagen der C=O-Valenzschwingungsbanden (**16**: 1636, **17**: 1649, **18**: 1640 cm^{-1}), die im Vergleich zu denen der Edukte nahezu unverändert sind.

In den CI-Massenspektren von **16** und **18** werden neben den Peaks der Molekülkationen (m/z 738 bzw. 771) die quecksilberhaltigen Fragment-Ionen $[\text{M} + \text{MeHg}]^+$ und $[\text{M} - \text{MeHg}]^+$ beobachtet. Die intensivsten Peaks bei m/z 306 und 340 können den oxidierten Liganden *ipalip* bzw. *adalip* zugeordnet werden. Mit schwacher Intensität werden außerdem die Kationen der Dimerisierungsprodukte dieser Liganden, $[(\text{ipalip})_2 + \text{H}]^+$ bzw. $[(\text{adalip})_2 + \text{H}]^+$, detektiert.

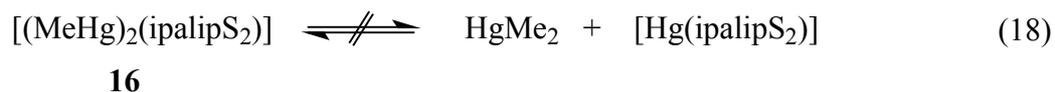
Unter EI-Bedingungen wird im Massenspektrum der Verbindung **17** kein Peak registriert, der dem Molekülkation zugeordnet werden kann. Statt dessen beobachtet man bei m/z 478 das aus dem Abbau des Molekülkations resultierende Fragment $[M - \text{MeHg}]^+$ mit sehr hoher Intensität (81 %). Bei m/z 232 und 202 auftretende Massenpeaks sind den Fragment-Ionen $[\text{HgMe}_2]^+$ bzw. $[\text{Hg}]^+$ zuzuordnen, die Umwandlungsprodukte der $[\text{MeHg}]^+$ -Kationen (m/z 217) sind. Zusätzlich werden die Peaks des oxidierten Liganden *butalip* (m/z 261) und eines daraus resultierenden Abbauproduktes (m/z 155) detektiert. Aus der Häufigkeit und der Intensität, mit der Fragment-Ionen mit thiolatgebundenen MeHg^+ -Gruppen in den Massenspektren von **16–18** auftreten, kann zusammenfassend auf das Vorliegen von vergleichsweise stabilen Hg–S-Bindungen geschlossen werden (vgl. MeHg^+ -Thioetherverbindungen, Abschnitt 5.2).

NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **16**, **17** und **18** wird jeweils ein gemittelt Signal beider MeHg^+ -Gruppen bei $\delta = 0.81$, 0.83 bzw. 0.78 ppm detektiert. Das Auftreten gemittelter MeHg^+ -Signale resultiert aus einem bei Raumtemperatur schnellen Ligandenaustausch, der für Organoquecksilberverbindungen häufig beobachtet wird (s. S. 10). Die $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten weisen Werte von 161.6 Hz (**16**), 153.9 Hz (**17**) sowie 155.2 Hz (**18**) auf und liegen damit in einem Bereich, der auch für vergleichbare MeHg^+ -Thiolatverbindungen gefunden wird.³⁶ Das gemittelte ^{13}C -NMR-Signal der MeHg^+ -Gruppen wird im Vergleich zu dem entsprechenden Signal der Verbindung MeHgCl durch die Thiolatkoordination um etwa 6 ppm zu tieferem Feld verschoben. Es wird bei 13.69 ppm (**16**), 14.73 ppm (**17**) bzw. 14.58 ppm (**18**) detektiert (vgl. auch S. 8).

Im Vergleich zum jeweiligen Dihydroliponsäureamid äußert sich die Metallkoordination erwartungsgemäß in einer Tieffeldverschiebung der Ligandprotonen in unmittelbarer Nähe zu den Koordinationszentren ($\Delta\delta \approx 0.6$ (CH_2S) bzw. $0.8\text{--}0.9$ ppm (CHS)). Ebenso werden die ^{13}C -NMR-Signale der entsprechenden Atome C_8 und C_6 um etwa 3.35 (CH_2S) bzw. 2.5 ppm (CHS) zu tieferem Feld verschoben. Der Elektronenzug des Quecksilbers bewirkt weiterhin eine Entschirmung der Kohlenstoffatome, die an C_6 gebunden sind ($\Delta\delta = 1.5\text{--}1.9$ (C_7) bzw. $3.5\text{--}3.75$ ppm (C_5)). Die chemischen Verschiebungen der übrigen Ligandatome werden dagegen durch die Metallkoordination nicht mehr signifikant beeinflusst.

Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von [(MeHg)₂(ipalipS₂)] (**16**) in CDCl₃ und Dioxan-d₈ zeigen, wird eine Symmetrisierung der Verbindung nach Gl. 18 in diesen Lösungsmitteln nicht beobachtet. Die Untersuchungen wurden über einen Zeitraum von 4 Wochen durchgeführt.



Neben der reinen Hg²⁺-Thiolatverbindung [Hg(ipalipS₂)], für die wegen der bevorzugt linearen Hg²⁺-Koordination ein oligomerer oder polymerer Aufbau wahrscheinlich ist, ist analog zu [(PhHg)₂Hg(ipalipS₂)₂] auch ein dreikerniger Quecksilber-Thiolatkomplex denkbar. Für beide Thiolatverbindungen, die aus **16** entstehen könnten, ist eine nur geringe Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln zu erwarten. Ihre Entstehung sollte daher den Ablauf der Symmetrisierung in ähnlicher Weise begünstigen wie die der schwerlöslichen Verbindungen [(PhHg)₂Hg(ipalipS₂)] (**15**) oder [Hg(acy)₂] (**20**). Das Ausbleiben einer Symmetrisierungsreaktion resultiert somit offenbar daraus, daß die Hg–C_{Me}-Bindung stabiler ist als die Hg–C_{Ph}-Bindung in analogen PhHg⁺-Verbindungen.

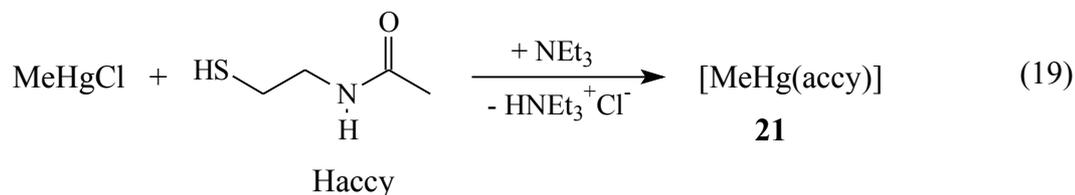
Daraus sollte jedoch nicht geschlossen werden, daß Symmetrisierungsreaktionen für den Abbau von MeHg⁺- zu Hg²⁺-Thiolaten in biologischen Systemen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dagegen spricht, daß eine Donoraktivierung durch Neutralliganden oder Anionen, die auch die protonolytische Spaltung der Hg–C-Bindung begünstigen kann, Symmetrisierungsgleichgewichte stark beeinflusst (S. 45). Eine derartige Aktivierung wird beispielsweise bei der Hg–C-Bindungsspaltung durch das bakterielle Enzym Organoquecksilber-Lyase vermutet (s. dazu auch S. 119).¹⁰³

3.5 Umsetzung von N-Acetylcysteamin mit MeHgCl

Um der Frage nachzugehen, ob die für [PhHg(acy)] (**19**) nachgewiesene Symmetrisierung auch bei der analogen MeHg⁺-Verbindung [MeHg(acy)] auftritt, wurde diese Verbindung synthetisiert, charakterisiert und NMR-spektroskopisch in Gegenwart eines Thiolüberschusses untersucht.

3.5.1 Synthese der Verbindung [MeHg(acy)] (**21**)

In Analogie zur Synthese der MeHg⁺-Thiolate **16–18** erfolgt die Darstellung von **21** durch die Umsetzung äquimolarer Mengen MeHgCl und N-Acetylcysteamin (Haccy) in Gegenwart von Triethylamin (Gl. 19). Im Unterschied zu **16–18** kristallisiert **21** jedoch nach einigen Tagen aus der aufgearbeiteten und eingedampften Reaktionslösung (THF) in Form von farblosen Nadeln. Die Verbindung kann so in einer Ausbeute von 69 % gewonnen werden.



In kristalliner Form ist **21** in THF, Dioxan und DMF kaum löslich. Gewinnt man **21** jedoch als farbloses Öl, indem man das aus der Reaktionslösung ausfallende HNEt₃⁺Cl⁻ abfiltriert und das Filtrat vollständig einengt, so läßt sich dieses Öl in den genannten Lösungsmitteln vollständig lösen. Nach einigen Tagen kristallisiert **21** jedoch auch aus diesen Lösungen. Dennoch war so die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung möglich, die durch IR- und massenspektroskopische Untersuchungen ergänzt wurde.

3.5.2 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindung [MeHg(acy)] (**21**)

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum von **21** kann eine Absorptionsbande bei 754 cm⁻¹ der „rocking“-Deformationsschwingung der MeHg⁺-Gruppe zugeordnet werden. Das Auftreten dieser Bande belegt neben dem Fehlen einer S–H-Valenzschwingungsbande die Thiolat-

koordination der Organoquecksilbergruppe. Außerdem werden bei 532 und 332 cm^{-1} die Hg–C- bzw. die Hg–S-Valenzschwingungsbande beobachtet. Diese Werte sind den entsprechenden Bandenlagen der MeHg^+ -Thiolatverbindungen **16–18** vergleichbar. Absorptionsbanden, die durch den Liganden hervorgerufen werden, treten im Spektrum von **21** bei nahezu denselben Wellenzahlen auf wie bei der analogen PhHg^+ -Verbindung **19**. Ihre Diskussion kann daher den Ausführungen auf S. 50 entnommen werden.

Auch das massenspektroskopische Fragmentierungsverhalten von **21** ist dem von **19** sehr ähnlich. So werden im EI-Massenspektrum der Peak des Molekülkations und die Peaks zweier – unter Erhalt der Hg–S-Bindung – daraus hervorgehender Fragment-Ionen beobachtet. Auch die Signale des $[\text{MeHg}]^+$ -Kations und daraus entstandener Produkte werden registriert.

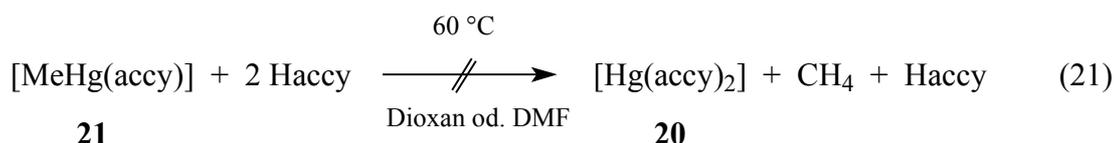
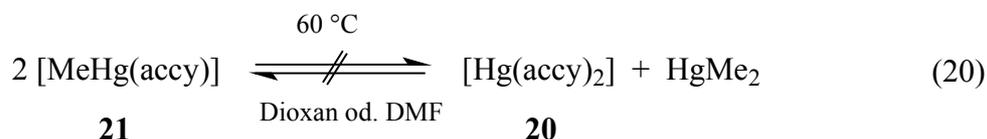
NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im ^1H -NMR-Spektrum von **21** wird das Signal der MeHg^+ -Gruppe bei 0.65 ppm gefunden und weist eine $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstante von 162.7 Hz auf. Diese Daten sind denen der MeHg^+ -Thiolatverbindungen **16–18** ähnlich. Im Gegensatz dazu ist das ^{13}C -NMR-Signal der Organoquecksilbergruppe in **21** durch die Thiolatkoordination etwas weniger stark tieffeldverschoben und wird bei 11.76 ppm beobachtet. Die Ligandatome werden durch die Koordination in demselben Maße beeinflusst wie diejenigen der analogen PhHg^+ -Verbindung **19** (s. S. 51), weshalb an dieser Stelle auf eine Diskussion verzichtet wird.

3.5.3 Zur Möglichkeit des Abbaus von MeHg^+ -Thiolaten durch Thiole

Aufgrund des beschriebenen Lösungsverhaltens lassen sich NMR-spektroskopische Untersuchungen an **21** lediglich über einen Zeitraum von maximal 2–4 Tagen durchführen. Innerhalb dieses Zeitfensters konnte eine Symmetrisierung der Verbindung zu HgMe_2 und $[\text{Hg}(\text{accy})_2]$ weder in Dioxan- d_8 noch in DMF- d_7 beobachtet werden – selbst dann nicht, wenn die Lösungen zwischen den Messungen bei +60 °C gelagert wurden (Gl. 20).

Unter denselben Bedingungen wurden NMR-Experimente zum möglichen Abbau von **21** durch Thiole durchgeführt (Gl. 21). Dabei zeigte sich jedoch, daß auch die Verwendung von zwei Äquivalenten Haccy in diesen Reaktionssystemen nicht zu einer protonolytischen Spaltung der Hg–C-Bindung und damit zur Bildung von $[\text{Hg}(\text{accy})_2]$ führt.



Obwohl die Untersuchungen bei höherer Temperatur und in Lösungsmitteln durchgeführt wurden, in denen Thiole eine höhere Säurestärke aufweisen sollten als in wässrigen Systemen, darf aus den Ergebnissen nicht auf das völlige Ausbleiben einer Reaktion geschlossen werden. Möglicherweise ist die Umsetzung so langsam, daß sie in dem verfügbaren, relativ kurzen Zeitraum noch nicht zu beobachten war.

3.6 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die geringe Wasserlöslichkeit von HgMe_2 und HgPh_2 machte es nötig, organische Lösungsmittel einzusetzen. Außerdem waren die verwendeten Konzentrationen der Quecksilberkomponenten vergleichsweise hoch. Obwohl die Versuchsergebnisse daher nur eingeschränkt auf biologische Systeme übertragbar sind, stützen sie doch die Hypothese, daß der intrazelluläre Abbau von Diorganoquecksilberverbindungen im menschlichen Körper primär durch Thiole erfolgen könnte. Sowohl die erste Phase der langen Latenzzeit bei HgMe_2 -Vergiftungen (langsamer Abbau zu $\text{MeHg}(\text{SR})$) als auch die Ähnlichkeit der Giftwirkung von HgPh_2 mit der anorganischer $\text{Hg}(\text{II})$ -Salze (schneller Abbau zu $\text{Hg}(\text{SR})_2$) werden damit verständlich. Auf eine Beteiligung biologischer Thiole an der Demethylierung von MeHg^+ , z. B. im ZNS,⁹⁰ geben die Untersuchungsergebnisse keinen Hinweis. Aufgrund dieser Befunde allein sollte aber nicht ausgeschlossen werden, daß MeHg^+ unter physiologischen Bedingungen ebenfalls langsam von Thiolen gespalten werden kann, insbesondere wenn man Einflüsse zusätzlicher Donoren berücksichtigt.

4 Modellreaktionen zum Abbau von Diorganoquecksilberverbindungen durch den Magensaft

In biologischen Systemen sind für HgR_2 -Verbindungen neben dem Abbau durch intrazelluläre Thiole auch Reaktionen mit anderen Brønsted-Säuren denkbar. In diesem Zusammenhang stellt sich die interessante Frage, wie Organoquecksilberverbindungen unmittelbar nach oraler Aufnahme im menschlichen Organismus abgebaut werden.

Wird eine HgR_2 -Verbindung oral aufgenommen, ist davon auszugehen, daß sie zunächst maximal 1–3 Stunden im Magen verbleibt, bevor sie über die Blutbahn in die Körperzellen gelangen kann. Während dieser Zeit ist die Verbindung dem Magensaft ausgesetzt, der typischerweise etwa 120 mM Salzsäure enthält.¹⁰⁴

Um eine eventuelle Abbaureaktion auch zeitlich verfolgen zu können, wurden entsprechenden Modelluntersuchungen in Form von NMR-Experimenten durchgeführt. Dabei machte die geringe Wasserlöslichkeit von HgMe_2 und HgPh_2 den Einsatz eines organischen Lösungsmittels unumgänglich. Deshalb wurden die „Magensaft“-Bedingungen durch ein Reaktionssystem simuliert, das neben DCl und D_2O zu 80 % aus Dioxan- d_8 bestand (s. u.). Durch Vergleich mit früheren Protonolyseexperimenten z. B. an HgPh_2 , die jedoch nicht vor einem biologischen Hintergrund durchgeführt wurden, läßt sich abschätzen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten im vorliegenden dioxanhaltigen System nicht mehr als eine Größenordnung höher sein sollten als in einer rein wässrigen Lösung.^{105, 106} Der Ersatz von HCl durch DCl sollte einen nur geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.¹⁰⁶

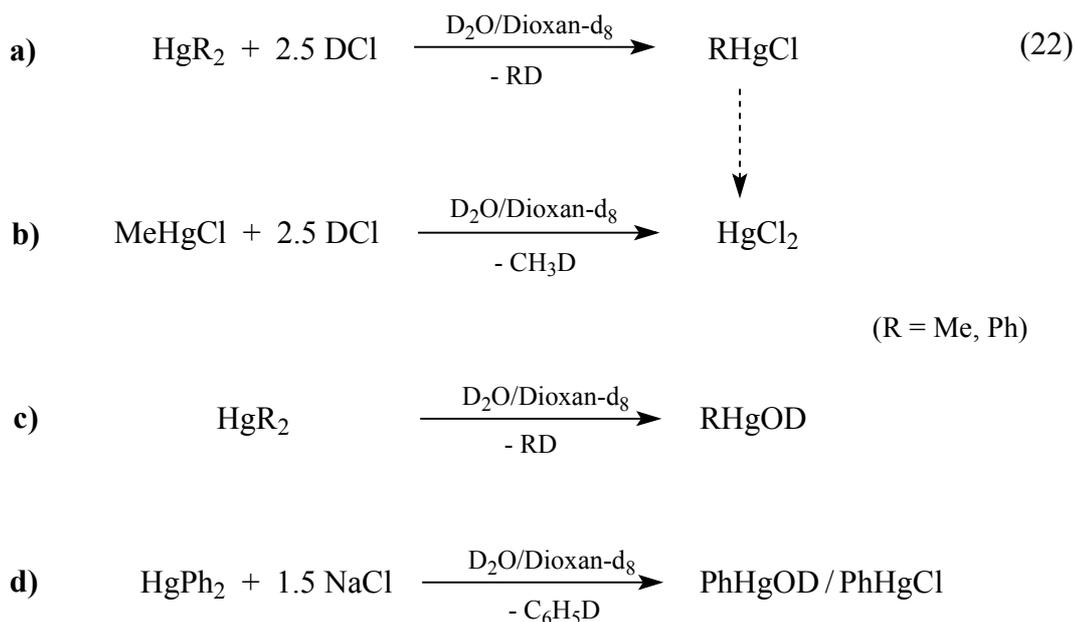
4.1 Experimentelle Durchführung

Der zeitliche Verlauf der Reaktion von Diorganoquecksilberverbindungen mit DCl wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurden 0.125 mmol der jeweiligen Quecksilberverbindung (10 μl HgMe_2 , 44 mg HgPh_2 oder 31 mg MeHgCl) in einem NMR-Röhrchen zunächst in 1.00 ml Dioxan- d_8 gelöst. Anschließend wurden dieser Lösung 0.20 ml D_2O zugesetzt. Unmittelbar vor der Aufnahme des ersten NMR-Spektrums erfolgte die Zugabe von 48.8 μl (\approx 0.314 mmol DCl) einer 20 %-igen Lösung von DCl in D_2O . Somit betrug

die anfängliche DCl-Konzentration in diesen Untersuchungen ca. 250 mmol/l und war damit etwa doppelt so hoch wie die typische Konzentration von HCl im menschlichen Magensaft.

Obwohl eine Reaktion der HgR₂-Verbindungen ausschließlich mit D₂O als Deuteriumionen-Lieferant nicht zu erwarten war, konnte sie als Folge einer möglichen Donoraktivierung durch das Dioxan nicht völlig ausgeschlossen werden. Deshalb wurden entsprechende Kontroll-Experimente in Abwesenheit von DCl unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt.

Gleichzeitig sollte ein weiteres Experiment zeigen, ob in einem solchen DCl-freien System eine Donoraktivierung von Chlorid-Ionen ausgehen könnte. Eine entsprechende HgPh₂-Lösung wurde daher statt mit DCl mit 11 mg (0.19 mmol) NaCl versetzt und untersucht. Die gewählte Cl⁻-Konzentration von ca. 150 mmol/l lag somit etwas über der Konzentration, die im Blutplasma gefunden wird (101–111 mmol/l).¹⁰⁷ Lösungen, die keinen oder nur einen langsamen Reaktionsfortschritt zeigten, wurden zwischen den NMR-Messungen bei 37 °C (physiologischer Temperatur) gelagert. Die Gleichungen 22(a–d) zeigen die untersuchten Reaktionen im Überblick.



Die relativen Konzentrationen von HgMe₂ und MeHgCl wurden anhand der Integralintensitäten der jeweiligen ¹H-NMR-Signale der Methylgruppen ermittelt (Meßtemperatur 27 °C; HgMe₂: δ = 0.18 ppm (s, ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 104.5 Hz); MeHgCl: δ = 0.89 ppm (s,

$^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 213.4 \text{ Hz}$). Im Gegensatz dazu konnten die relativen Konzentrationen von HgPh_2 und PhHgCl lediglich aus ^{13}C -NMR-Daten (Meßtemperatur 37°C) bestimmt werden und wurden dort aus den Peakhöhen der *ortho*-C-Atome abgeschätzt (HgPh_2 : $\delta = 128.36$ (*p*-C), 128.91 (*m*-C), 138.44 (*o*-C), 171.54 ppm (*ipso*-C); PhHgCl : $\delta = 129.35$ (*p*-C), 129.49 (*m*-C), 137.24 (*o*-C), 150.74 ppm (*ipso*-C)).

4.1.1 Diskussion der Versuchsergebnisse

Zunächst ist festzustellen, daß in einem System, das lediglich D_2O und Dioxan- d_8 enthält (Kontroll-Experiment, Gl. 22c), weder HgMe_2 noch HgPh_2 in einem Zeitraum von 70 Tagen eine wie auch immer geartete Reaktion zeigen. Eine Koordination durch Dioxanmoleküle ist somit entweder zu schwach, um eine protonolytische Spaltung der Hg–C-Bindung durch D_2O zu unterstützen, oder liegt überhaupt nicht vor. Letzteres ist wahrscheinlich, da die geringe Neigung zur Addukt-Bildung mit Neutralliganden von beiden Diorganoquecksilberverbindungen bekannt ist. Daraus wurde auf eine nur geringe Lewis-Restacidität dieser Verbindungen geschlossen.¹⁰⁸ Ebenfalls keine Umsetzung war innerhalb von 30 Tagen in einem Reaktionssystem nach Gl. 22d zu beobachten, so daß festzustellen ist, daß Cl^- -Ionen den Abbau der HgR_2 -Verbindungen ebenso wenig fördern wie Dioxan.

Im Gegensatz dazu findet in den DCl -haltigen Systemen (Gl. 22a) ein Abbau der HgR_2 -Verbindungen statt, wobei sich jedoch die Bildungsgeschwindigkeiten von MeHgCl und PhHgCl stark unterscheiden. So werden in den ersten 24 h nur etwa 6 % HgMe_2 zu MeHgCl umgesetzt, wohingegen der Umsatz von HgPh_2 unter denselben Bedingungen bereits nach 30 min mehr als 90 % beträgt.

Obwohl die DCl -Menge so gewählt war, daß nach der Abspaltung der ersten organischen Gruppe auch die Spaltung der zweiten Hg–C-Bindung möglich gewesen wäre, wurde eine Weiterreaktion des entstandenen RHgCl zu HgCl_2 in beiden Fällen nicht beobachtet. Dieser Befund läßt sich aus den Elementaranalysen der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte ableiten. Dazu wurde das HgPh_2 -System, nachdem HgPh_2 NMR-spektroskopisch dort nicht mehr nachweisbar war, 14 Tage nach Reaktionsbeginn vollständig eingeeengt und der so erhaltene, weiße Feststoff der Analyse zugeführt (s. Tab. 4-1).

Ob entstehendes MeHgCl mit DCl zu HgCl₂ abreagiert kann, wurde in einem gesonderten Experiment (Gl. 22b) überprüft. Nach 30 Tagen, in denen NMR-spektroskopisch keine signifikante Änderung der MeHgCl-Konzentration nachweisbar war, wurden auch hier die nichtflüchtigen Bestandteile isoliert und analysiert (s. Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Elementaranalytisch ermittelte Chlorid-Gehalte der Feststoffe, die aus den angegebenen Ansätzen isoliert wurden, und berechnete Cl⁻-Gehalte möglicher Reaktionsprodukte.

Gefunden für die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte von		Berechnet für		
HgPh ₂ + 2.5 DCl	MeHgCl + 2.5 DCl	PhHgCl	MeHgCl	HgCl ₂
10.9 %	13.9 %	11.3 %	14.1 %	26.1 %

Um die relativ schnelle Protonolyse von HgPh₂ zeitlich genauer verfolgen zu können, wurde ein analoges Experiment mit lediglich der halben DCl-Menge, also mit 24.4 µl (± 0.157 mmol DCl) einer 20 %-igen Lösung von DCl in D₂O, durchgeführt. Die vorliegende Säurekonzentration (ca. 125 mM) entspricht damit etwa der im menschlichen Magensaft. Abb. 4-1 zeigt die zeitliche Änderung der Stoffmengen von HgPh₂ und PhHgCl, die für dieses Reaktionssystem bei 37 °C in einem Zeitraum von 3 Stunden ermittelt wurde.

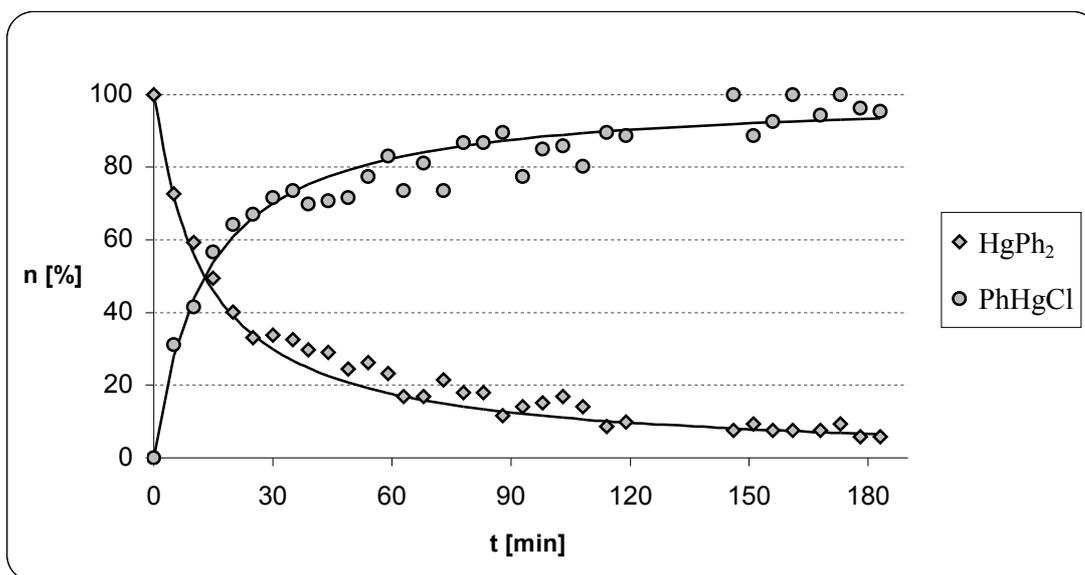


Abb. 4-1: Zeitliche Änderung der Stoffmengen n von HgPh₂ und PhHgCl im Verlauf der Reaktion von HgPh₂ (ca. 100 mM) mit DCl (ca. 125 mM). Die eingezeichneten Linien dienen der Verdeutlichung.

Man erkennt, daß innerhalb der ersten 30 min bereits 50 % des HgPh_2 in PhHgCl überführt wurden; 80 % hatten nach 60 min und 90 % nach 120 min abreagiert. Bei der Interpretation dieser Daten ist zu berücksichtigen, daß die anfängliche DCI -Konzentration von ca. 125 mM auf 80 mM (40 mM) abgesunken war, als 50 % (90 %) des HgPh_2 abgebaut waren. Anders als bei der annähernd konstanten Säurekonzentration im Magen kommt es hier als Folge der sinkenden Konzentrationen *beider* Reaktionspartner zu einer stärkeren Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus der Startphase der Reaktion läßt sich grob eine Halbwertszeit von ca. 10 min abschätzen. Dieser Wert ist demjenigen sehr ähnlich, der für die Halbwertszeit der Protonolyse von HgPh_2 mit Perchlorsäure (Wasser, pH 1, 25 °C) gefunden wurde.¹⁰⁹

Zusammenfassend läßt sich aus dem Experiment schließen, daß oral aufgenommenes HgPh_2 im Magen in den ersten 30 min zu mindestens 20 % und zu maximal 90 % in PhHgCl überführt wird. Dabei ist u. a. der Einfluß des Dioxans auf die Reaktionsgeschwindigkeit (s. o.) berücksichtigt. Ein signifikanter Abbau von HgMe_2 ist unter diesen Bedingungen hingegen nicht zu erwarten. Schließlich soll noch auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß HgR_2 - und RHgCl -Verbindungen auch mit anderen Inhaltsstoffen des Magens reagieren können.

Ergänzend kann im folgenden die Festkörperstruktur der Verbindung PhHgCl vorgestellt werden, deren röntgenstrukturanalytisch geeigneten Kristalle überraschenderweise aus einem völlig anderen Reaktionssystem isoliert werden konnten.

4.1.2 Festkörperstruktur von PhHgCl

Kristalle der Verbindung PhHgCl , die von ausreichender Qualität für Beugungsuntersuchungen waren, wurden unerwartet in einem Experiment erhalten, bei dem Einkristalle der Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ gezüchtet werden sollten (S. 46). Dazu wurde unter Inertgas eine Lösung von HgPh_2 und Dihydroliponsäure in THF hergestellt und in einem Reagenzglas mit Tetrachlorkohlenstoff unterschichtet. Das mit einem Gummistopfen verschlossene Reagenzglas wurde dann an der Luft gelagert. Nach einigen Monaten, in denen der größte Teil des Lösungsmittels verdunstet war, wurde so ein gelber Rückstand gewonnen, der farblose Kristalle enthielt. Bei einigen dieser Kristalle handelte es sich um PhHgCl , was massenspektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Dieser

Nachweis war für die Interpretation der kristallographischen Ergebnisse unerlässlich, da damit das Vorliegen von PhHg(SH) sicher ausgeschlossen werden konnte. Bekanntermaßen ist eine Unterscheidung zwischen SH und Cl anhand von Röntgenbeugungsdaten äußerst schwierig, wenn nicht gar unmöglich.

Wie sich PhHgCl unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bildet ist unklar. In diesem Zusammenhang könnte eine Beobachtung von Razuvaev et al. von Bedeutung sein. Sie konnten zeigen, daß PhHgCl als Hauptprodukt entsteht, wenn HgPh₂ mit Tetrachlorkohlenstoff bei 100 °C in THF umgesetzt wird.¹¹⁰ Mögliche organische Reaktionsprodukte, wie z. B. PhCCl₃, oder daraus entstehende Verbindungen konnten im vorliegenden Fall jedoch nicht nachgewiesen werden.

Obwohl PhHgCl bereits seit 1869 bekannt ist und zufriedenstellende Methoden zur Darstellung und Kristallisation dieser Verbindung entwickelt wurden,^{111, 112} gelang die Züchtung von Einkristallen für Röntgenbeugungsexperimente bisher nicht. In der Literatur werden zwei Versuche beschrieben, die Festkörperstruktur von PhHgCl anhand von Pulverdaten zu ermitteln. Danach ist PhHgCl als tetragonal (Raumgruppe P4/nmm; a = 4.76, c = 14.32 Å)¹¹³ bzw. als monoklin (Raumgruppe P2/n; a = b = 4.89, c = 14.46 Å; β = 90.0°)¹¹⁴ zu beschreiben. Im Zusammenhang mit der monoklinen Strukturbeschreibung wurde erwähnt, daß eine Verfeinerung auch in der orthorhombischen Raumgruppe Cmma mit Gitterkonstanten von a = b = 6.92 und c = 14.46 Å möglich sein sollte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte auf der Basis von Einkristalldaten die Kristallstruktur von PhHgCl tatsächlich erfolgreich in der orthorhombischen Raumgruppe Cmma mit Z = 4 verfeinert werden (für alle Daten: R1 = 0.0178, wR2 = 0.0439). Obwohl hier der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten a und b lediglich 0.4 % beträgt, ist er auf die Standardabweichungen bezogen durchaus signifikant. Angaben über die Messung der Reflexintensitäten sowie eine Liste der Atomkoordinaten (ohne H-Atome) finden sich für diese Verbindung in den Tabellen 8-3(a–b) des Anhangs. Der Tabelle 4-2 dieses Abschnitts können ausgewählte Bindungslängen und -winkel entnommen werden.

Die PhHgCl-Moleküle besetzen kristallographische mm-Positionen und weisen eine Fehlordnung des Phenylrings auf. Dieser liegt in zwei gleichbesetzten Orientierungen vor, die in Abb.4-2 gezeigt sind. Dabei sind die beiden Ringebenen um 86.7(3)° gegeneinander verdreht.

Die orthorhombische Zelle kann in eine tetragonale Zelle mit $a = 4.857(1)$ und $c = 14.309(2)$ Å transformiert werden, wenn eine signifikante Winkelabweichung ($\gamma = 89.79(2)^\circ$) vernachlässigt wird. Die Verfeinerung in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ führt dann ebenfalls zu sehr guten R-Werten (für alle Daten: $R1 = 0.0175$, $wR2 = 0.0441$). Dabei wird der Phenylgruppe jedoch eine zusätzliche Fehlordnung aufgezwungen, da die PhHgCl -Moleküle nun kristallographische $4mm$ -Positionen besetzen. Aufgrund der Tatsache, daß die beiden Ringorientierungen nicht exakt senkrecht aufeinander stehen (s. o.), liegt jede von ihnen nun auf zwei Alternativpositionen vor. Wenn man all dies berücksichtigt, kann die Struktur nur als pseudotetragonal angesehen werden, so daß eine Beschreibung in der Raumgruppe $Cmma$ geeigneter erscheint.

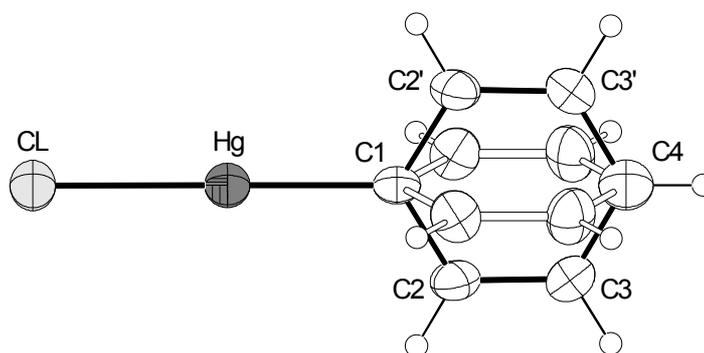


Abb. 4-2: Molekülstruktur von PhHgCl . Für die Phenylgruppe sind beide alternativen Orientierungen dargestellt.

Die Festkörperstruktur von PhHgCl zeigt keine Besonderheiten. Das Quecksilber wird durch das C-Atom der Phenylgruppe und das Chloratom exakt linear koordiniert. Dabei ist die Hg-Cl -Bindung mit $2.345(2)$ Å nur wenig länger (0.01 Å) als die längsten Hg-Cl -Bindungen, die in vergleichbaren Aryl- Hg-Cl -Verbindungen beobachtet wurden.¹¹⁵ Demgegenüber liegt der Hg-C(1) -Abstand von $2.044(9)$ Å am unteren Ende des Bereiches, der üblicherweise für Hg-C_{ar} -Bindungen gefunden wird.¹¹

Tab. 4-2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für PhHgCl .

Hg–C(1)	2.044(9)	C(1)–Hg–Cl	180.0
Hg–Cl	2.345(2)	C(2)–C(1)–C(2)#1	119.4(10)
C(1)–C(2)	1.396(9)	C(2)–C(1)–Hg	120.3(5)
C(2)–C(3)	1.395(12)	C(1)–C(2)–C(3)	119.4(8)
C(3)–C(4)	1.359(9)	C(2)–C(3)–C(4)	120.3(7)
		C(3)–C(4)–C(3)#1	121.2(8)

Symmetrieoperation: #1: $-x, -y + 1/2, z$

Die Anordnung der PhHgCl-Moleküle erfolgt im Kristall so, daß parallel zur a,b-Ebene Doppelschichten mit einem polaren Innenbereich vorliegen, aus denen die unpolaren Phenylgruppen zu beiden Seiten herausragen (Abb. 4-3). Innerhalb des polaren Bereiches sind die Hg- und Cl-Atome alternierend angeordnet, wobei jedes Hg-Atom von vier weiter entfernten Cl-Atomen benachbarter PhHgCl-Moleküle umgeben ist. Dadurch weist umgekehrt jedes Cl-Atom eine annähernd quadratisch planare Hg₄-Umgebung auf, die durch die Hg-Atome der Nachbarmoleküle gebildet wird. Die zugehörigen Hg···Cl-Abstände entsprechen mit 3.43 und 3.45 Å etwa der Summe der van-der-Waals-Radien (3.41 Å, S. 85). Die Wechselwirkungen sind als schwach einzustufen.

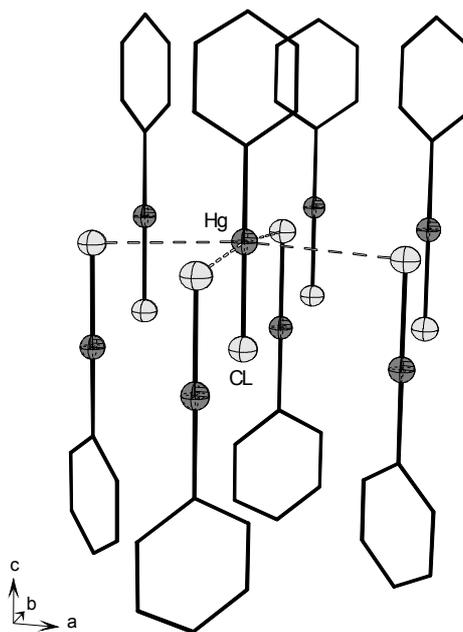


Abb. 4-3: Perspektivischer Blick auf einen Ausschnitt aus einer PhHgCl-Doppelschicht. Gestrichelte Linien zeigen die kürzesten Hg···Cl-Kontakte eines Hg-Atoms.

Innerhalb einer einzelnen Schicht aus Phenylringen ist nur eine sogenannte „edge-to-face“-Anordnung möglich, d. h. unmittelbar benachbarte Ringe müssen stets um etwa 90° gegeneinander verdreht sein. Im unteren Teil der Abb. 4-3 ist diese alternierende Orientierung der aromatischen Ringe, die auch in der Festkörperstruktur von Benzol beobachtet wird,¹¹⁶ gut zu erkennen. Der Grund für diese Anordnung ist einfach: Jede Phenylgruppe, die die „falsche“ Fehlordnung position einnehmen würde, hätte vier intermolekulare H···H-Kontakte von weniger als 1.0 Å!

Somit kann die beobachtete Fehlordnung der Ringe nicht innerhalb einer Einzelschicht aus Phenylgruppen auftreten, sondern nur daraus resultieren, daß die Phenylgruppen einer anderen Schicht durchgängig die jeweils alternative Orientierung einnehmen. Es gibt keinen Hinweis darauf, daß diese Fehlordnung nicht statistischer Natur ist und eine Überstruktur bedingt.

5 Quecksilber- und Organoquecksilber-Thioetherkomplexe

5.1 Vorbemerkungen

Die auch in der belebten Natur vorkommende Thioetherfunktion stellt bekanntermaßen eine potentielle Bindungsstelle für Metallionen dar.¹¹⁷ Als wichtige Träger einer solchen Thioetherfunktion sind die natürlich vorkommenden α -Aminosäuren L-Methionin und S-Methyl-L-Cystein sowie das Vitamin und Coenzym D-Biotin, das eine Tetrahydrothiophen-Einheit aufweist zu nennen. Die Beteiligung der Methionin-Thioethergruppe an der Bindung unterschiedlicher Metalle konnte z. B. im „blauen Kupfer-Protein“ Plastocyanin, im Cytochrom c und auch im Cobalto-Cytochrom c nachgewiesen werden.^{118–120} Neben der nativen Cu(II)-Form des Plastocyanins wurde beispielsweise auch die Hg(II)-substituierte Form des Metalloenzym strukturell charakterisiert. Wie Abb. 5-1 zeigt, findet man hier für beide Metallionen eine weitgehend gleiche koordinative Umgebung.¹²¹

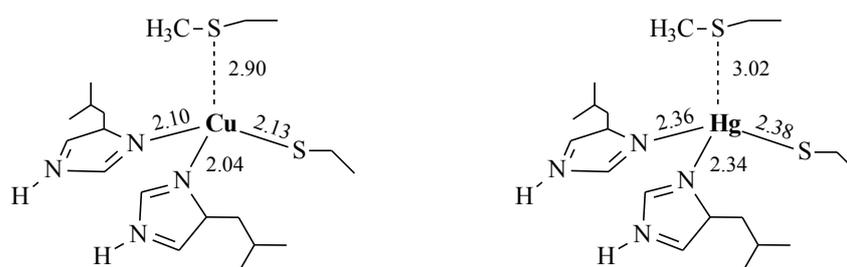


Abb. 5-1: Schematische Darstellung der koordinativen Umgebung in nativem und Hg(II)-substituiertem Plastocyanin (Bindungslängen in Å).

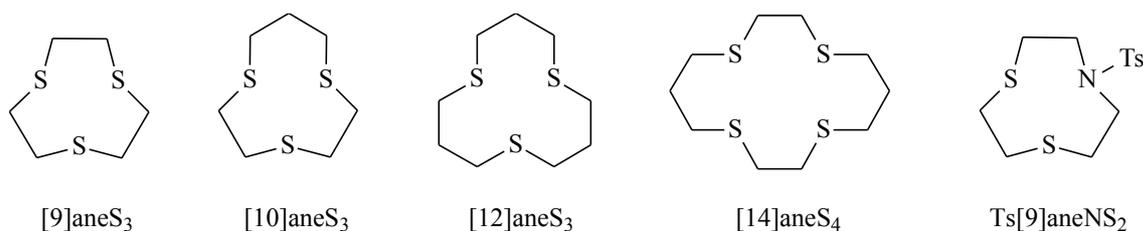
Dennoch läßt die vergleichsweise geringe Stabilität der Metall-Thioether-Bindung vermuten, daß in biologischen Systemen eine alleinige Koordination eines Metallions durch Thioetherliganden nur in Ausnahmefällen erfolgen wird. Auf der anderen Seite ist eine derartige Bindung aber für elektronisch weiche Metallionen nicht völlig auszuschließen und könnte somit z. B. für Organoquecksilberverbindungen, insbesondere mit Blick auf ihren nur wenig verstandenen biologischen Abbau sowie ihre hohe Toxizität, relevant sein.

Überraschenderweise findet man aber in der Literatur über die intensiv erforschte Koordinationschemie des MeHg^+ -Kations (siehe S. 5) nur sehr wenige Hinweise auf dessen Komplexierung durch Thioether. Die geringe Stabilität derartiger Verbindungen, wie sie sich

z. B. in der sehr kleinen Bildungskonstanten des MeHg^+ -Methionin-Komplexes zeigt ($\log K = 1.94$)²⁶, dürfte der Grund dafür sein, warum unter den derzeit mehr als 400 strukturell charakterisierten Organoquecksilberverbindungen kein einziger Thioetherkomplex beschrieben wird!

Demgegenüber sind in der CSD-Datenbank bisher 55 Strukturen der stabileren Thioetherkomplexen des Hg^{2+} -Ions hinterlegt, wobei lediglich fünf dieser Komplexe (alle mit cyclischen Polythioethern) homoleptisch sind.¹¹⁵ Wie vergleichende Stabilitätsuntersuchungen mit Hg(II) -Komplexen offenkettiger Polythioether jedoch zeigen, wurden die meisten dieser homoleptischen Komplexe mit cyclischen Polythioethern nicht etwa aufgrund einer höheren Stabilität einer strukturellen Charakterisierung zugänglich.¹²² Deshalb ist der Grund vermutlich in einem besseren Kristallisationsverhalten zu sehen.

Um diesen möglichen Sachverhalt zur Komplexierung von Organoquecksilberkationen auszunutzen, wurden auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit cyclische Polythioether wie die im folgenden dargestellten Verbindungen [9]aneS₃, [10]aneS₃, [12]aneS₃ und [14]aneS₄ sowie der tosylierte N,S-Makrocyclus Ts[9]aneNS₂ eingesetzt.



Ihre Verwendung sollte nicht nur dem vorrangigen Ziel der erstmaligen strukturellen Charakterisierung von RHg^+ -Komplexen mit Thioetherliganden dienen, sondern gleichzeitig Untersuchungen zu der Frage ermöglichen, inwieweit sich cyclische Thioether gegenüber RHg^+ -Kationen chelatisierend verhalten.

Wie schon auf S. 15 diskutiert wurde, zeigen cyclische Thioether infolge ihrer konformativen Gegebenheiten ein besonderes Koordinationsverhalten. So bildet der „endodontate“-vororientierte Ligand [9]aneS₃ unter Ausnutzung des makrocyclischen Effektes stabile Komplexe mit facial-koodinierten Metallionen (Abb. 5-2: I). Von diesem Bindungsschema abweichend wird ein Metallion durch diesen Ligand nur selten zusätzlich einzähnig wie z. B. im Komplexkation $[\text{Cu}_2([\text{9]aneS}_3)_3]^{2+}$ oder vorwiegend zweizähnig wie in der Verbindung $[\text{Pd}([\text{9]aneS}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ gebunden.^{123, 124}

Aufgrund seiner energetisch bevorzugten „exodontate“-Konformation fungiert [12]aneS₃ hingegen häufig als einzähniger Ligand (Abb. 5-2: IIa) und kann Metallionen nur dann facial koordinieren, wenn der Energiegewinn der Komplexbildung ausreicht, um den Energiebedarf der konformativen Umwandlung zu kompensieren (Abb. 5-2: IIb).

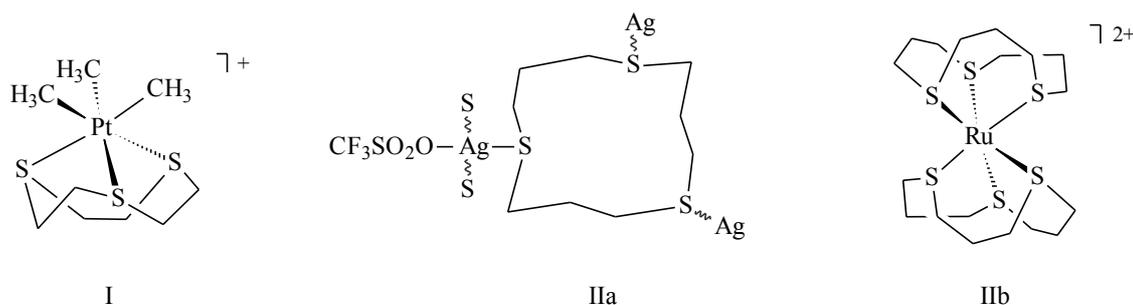


Abb. 5-2: Schematische Darstellung der Koordinationsformen von [9]aneS₃ und [12]aneS₃ in [PtMe₃([9]aneS₃)]Cl¹²⁵, [Ag([12]aneS₃)](CF₃SO₃)¹²⁶ und [Ru([12]aneS₃)₂](BF₄)₂.¹²⁷

Obwohl das für [12]aneS₃ Gesagte ebenfalls für den Liganden [14]aneS₄ gilt, führt hier die höhere Flexibilität des größeren Makrocyclus neben der einzähnigen Koordination häufig auch zu einer mehrzähnigen Bindung von Metallionen. Abb. 5-3 verdeutlicht am Beispiel verschiedener [14]aneS₄-Verbindungen mit Hg²⁺-Ionen einige der sehr unterschiedlichen Koordinationsformen des Liganden, die hier in erster Linie vom gewählten Anion beeinflusst werden.

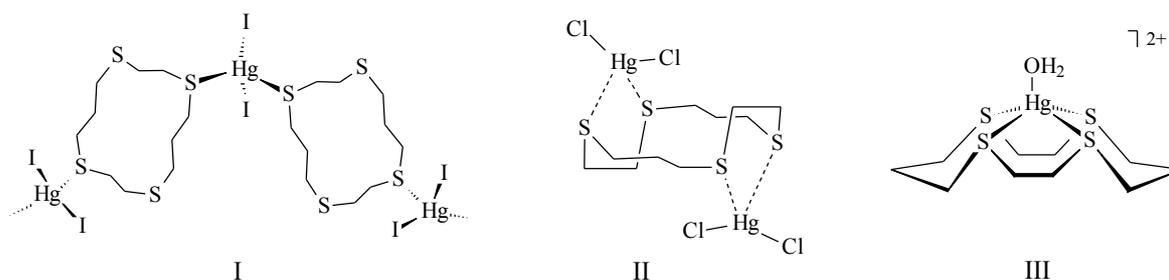


Abb. 5-3: Schematische Darstellung der Koordinationsformen von [14]aneS₄ in [(HgI₂)-([14]aneS₄)]¹²⁸, [(HgCl₂)₂([14]aneS₄)]¹²⁹ und [Hg([14]aneS₄)(OH₂)](ClO₄)₂.¹³⁰

Insbesondere der Ligand [9]aneS₃ sollte aufgrund seiner hervorstechenden Eigenschaft befähigt sein, vergleichsweise stabile Komplexe auch mit Organoquecksilberkationen zu bilden. Gleichzeitig könnte die räumliche Nähe der Ligand-S-Atome eine ungewöhnlich

hohe Koordinationszahl der RHg^+ -Gruppe erzwingen. Mit Blick auf die in Abb. 5-3 dargestellte Verbindung III erscheint ähnliches auch für die Komplexierung von RHg^+ durch $[\text{14}]_{\text{ane}}\text{S}_4$ denkbar.

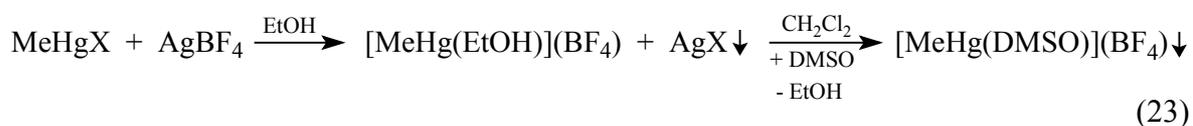
Komplexe mit solchen Koordinationsverhältnissen wären potentielle Modelle für das bakterielle Enzym Organoquecksilber-Lyase. Das Enzym katalysiert den Abbau von Organoquecksilberverbindungen wahrscheinlich über eine Aktivierung des RHg^+ -Substrats durch Mehrfachkoordination.

5.2 MeHg⁺-Verbindungen der makrocyclischen Thioether [9]aneS₃, [10]aneS₃, [12]aneS₃ und [14]aneS₄

Als lediglich mäßige σ -Donoren sind Thioether häufig nicht in der Lage, Anionen oder Lösungsmittelmoleküle mit guten Donoreigenschaften aus der Koordinationssphäre eines Metallions zu verdrängen. Die meisten Synthesen von Thioetherkomplexen gehen daher von Metall-Solvato-Komplexen wie z. B. [Ru(DMSO)₆]²⁺ und [Ni(EtOH)₆]²⁺ mit schlecht koordinierenden Gegenionen, z. B. CF₃SO₃⁻ oder BF₄⁻ aus und werden in Lösungsmitteln wie Nitromethan, Acetonitril, Aceton oder Ethanol durchgeführt.¹³⁰ Bei der Verwendung von ClO₄⁻ als Anion sollte ein mögliches Explosionsrisiko beachtet werden, insbesondere auch, weil Thioether bekanntermaßen durch starke Oxidationsmittel (z. B. MnO₄⁻, H₂O₂, HNO₃) in Sulfoxide, Sulfone oder höhere Oxidationsprodukte überführt werden.

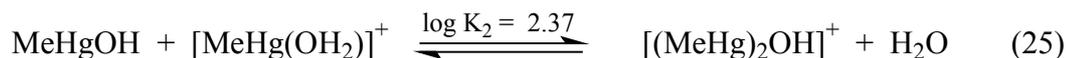
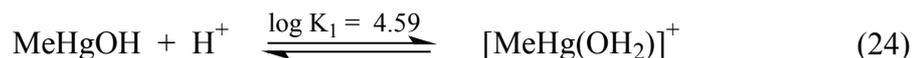
Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Organoquecksilber-Thioetherkomplexen erwiesen sich die Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran, Acetonitril oder Nitromethan als besonders geeignet; sie erlauben ein vollständiges Lösen der Edukte, ohne durch eine zu starke Koordination an das Quecksilber dessen Reaktion mit Thioethern zu erschweren. Als schwach koordinierendes Anion wurde durchgängig BF₄⁻ benutzt, da in seiner Gegenwart das Kristallisationsverhalten der Quecksilber-Thioetherkomplexe deutlich besser ist als mit ClO₄⁻ oder CF₃SO₃⁻.

Als potentielle Ausgangsverbindungen lassen sich MeHgBF₄-Solvato-Komplexe mit beispielsweise Alkoholen oder DMSO nach Gleichung 23 durch Umsalzen von MeHgX (X = Cl, Br, I) mit Silbertetrafluoroborat gewinnen:



Da sich jedoch die Abtrennung der Silberhalogenide als präparativ aufwendig und nicht immer vollständig erwies, wurde in dieser Arbeit ein leichter zugängliches Edukt eingesetzt, welches näherungsweise als Monohydrat des MeHgBF₄ beschrieben werden kann. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch direkte Umsetzung einer 1 M wässrigen Lösung von MeHgOH mit konzentrierter Tetrafluorborsäure. Durch vollständiges Einengen der Lösung erhält man ein farbloses Öl, dessen genaue Zusammensetzung nicht

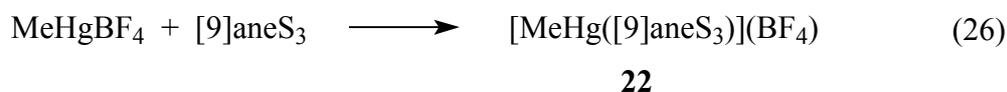
bekannt ist. Untersuchung von Schwarzenbach und Schellenberg¹³¹ zufolge wird die Spezies-Verteilung beim Ansäuern einer wässrigen MeHgOH-Lösung durch folgende Gleichgewichte dominiert (Gl. 24 und 25):



Die durchweg hohen Ausbeuten in nachfolgenden Umsetzungen mit Thioethern (70–90 %) lassen jedoch vermuten, daß MeHg^+ und BF_4^- im isolierten Öl in einem Verhältnis von annähernd 1:1 vorliegen. Somit sollte dieses Öl überwiegend $[\text{MeHg}(\text{OH}_2)](\text{BF}_4)$ und – wenn überhaupt – nur in geringer Konzentration $[(\text{MeHg})_2\text{OH}](\text{BF}_4)$ enthalten. Aus diesem Grund wird im folgenden die zur Darstellung von Thioetherkomplexen eingesetzte MeHg^+ -Ausgangsverbindung vereinfachend als „ MeHgBF_4 “ bezeichnet.

5.2.1 Synthese der Komplexverbindungen $[\text{MeHg}([9]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (22) und $[\text{MeHg}([10]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (23)

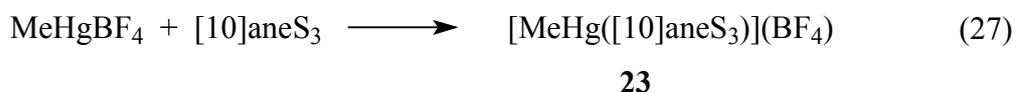
Die Umsetzung äquimolarer Mengen MeHgBF_4 und $[9]\text{aneS}_3$ bei Raumtemperatur führt sowohl in THF als auch in MeOH oder CH_3CN zur Bildung der Verbindung $[\text{MeHg}([9]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (Gl. 26).



Aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit in THF kristallisiert **22** bei Vereinigung der Eduktlösungen spontan als weißer, feinkristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 85 %. Aus relativ hochkonzentrierter, methanolischer Lösung kann diese Verbindung hingegen erst nach einigen Tagen bei -18 °C in Form großer Nadelplatten isoliert werden (Ausbeute: 77 %). Auch in CH_3CN wird die Kristallisation von **22** erst nach mehreren Tagen durch eindiffundierenden Diethylether initiiert. $[\text{MeHg}([9]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ ist luft- sowie lichtstabil und zeigt auch nach mehreren Monaten weder als Feststoff noch in Lösung Anzeichen von Zersetzung. In Lösungsmitteln wie THF, Et_2O und CHCl_3 ist der Komplex schwerlöslich,

zeigt aber sehr gute Löslichkeit in DMSO, DMF, CH₃NO₂, CH₃CN, Aceton, Alkoholen (MeOH, EtOH) sowie in Wasser.

[MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**) wird analog zu **22** durch Umsetzung von MeHgBF₄ mit [10]aneS₃ in CH₃CN bei Raumtemperatur erhalten (Gl. 27). Läßt man in diese Lösung Diethylether über die Gasphase eindiffundieren, so kristallisiert **23** innerhalb einer Woche als farbloser Feststoff (verästelte Nadeln) und kann so in einer Ausbeute von 69 % gewonnen werden. Umsetzungen in THF und MeOH laufen aufgrund der schlechten Löslichkeit von [10]aneS₃ in diesen Lösungsmitteln nur unvollständig ab.



Die Löslichkeit von [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) in CH₃CN und H₂O ist der von **22** vergleichbar. Auch in DMSO löst sich **23** sehr gut, wobei sich der Komplex jedoch teilweise zersetzt (s. S. 111). [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) ist als Feststoff und in gelöster Form (CH₃CN, H₂O) stabil gegenüber Sauerstoff und Licht.

5.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (**22**) und [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**)

Nach elementaranalytischer Absicherung der Zusammensetzung konnten für die Verbindungen **22** und **23** aus IR- und Massenspektren Hinweise auf die Festkörperkonstitution gewonnen werden. Eindeutige Klärung brachte für beide Verbindungen letztlich die Röntgenstrukturanalyse. Weiterhin konnten durch umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen an [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) und [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) interessante Erkenntnisse über ihre Konstitution in Lösung sowie ihre Stabilität gegenüber Lösungsmitteln bzw. Anionen mit unterschiedlicher Donorstärke gewonnen werden.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren beider Komplexe werden durch eine breite, leicht aufgesplante und sehr starke B–F-Valenzschwingungsbande bei 1047, 1036 cm⁻¹ (**22**) und 1053 cm⁻¹ (mit Schulter) (**23**) dominiert. Die Aufspaltung dieser Bande wird vermutlich durch Abweichungen

der BF_4^- -Ionen von der idealen Tetraeder-Symmetrie (Symmetrierniedrigung) hervorgerufen.¹³² Weiterhin weisen beide Komplexe die zugehörige (F–B–F)-Deformationsschwingungsbande bei 521 cm^{-1} auf.

Eine durch die Hg–S-Valenzschwingung verursachte Absorption kann – möglicherweise aufgrund zu geringer Intensität – weder im Spektrum von $[\text{MeHg}([9]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ noch von $[\text{MeHg}([10]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ beobachtet werden. Für thiolatkoordinierte MeHg^+ -Gruppen wird diese Valenzschwingung typischerweise im Bereich von $350\text{--}320\text{ cm}^{-1}$ gefunden.⁹² Die schwächere Hg–S-Bindung in Thioetherkomplexen sollte zu Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen führen. Folgerichtig detektierten Goggin et al. die Hg–S-Valenzschwingung in der Verbindung $[\text{MeHg}(\text{SMe}_2)](\text{NO}_3)$, deren Hg-Atom vermutlich linear koordiniert ist, bei 302 cm^{-1} .¹³³ Eine zusätzliche Verschiebung dieser Bande zu kleineren Wellenzahlen sollte bei Erhöhung der Koordinationszahl zu erwarten sein, die typischerweise mit einer Bindungsaufweitung einhergeht. Somit erscheint es ebenfalls möglich, daß die Hg–S-Valenzschwingungsbanden in **22** und **23** außerhalb des eindeutig beobachtbaren Bereiches ($< \sim 300\text{ cm}^{-1}$, KBr-Preßling) liegen.

Auch eine Hg–C-Valenzschwingungsbande – von Goggin et al. für $[\text{MeHg}(\text{SMe}_2)](\text{NO}_3)$ bei 553 cm^{-1} bestimmt – ist für **22** und **23** nicht zuzuordnen. Da eine Überlagerung dieser Absorption durch die Deformationsschwingungsbande des BF_4^- -Ions (521 cm^{-1}) durch Vergleich mit der eigens synthetisierten Verbindung $[\text{MeHg}([9]\text{aneS}_3)](\text{ClO}_4)$ ausgeschlossen werden konnte, scheint diese Bande eine nur geringe Intensität aufzuweisen. Letztlich kann die MeHg^+ -Gruppe jedoch durch ihre C–H-Valenzschwingungsbande bei 3003 cm^{-1} (**22**) bzw. 2998 cm^{-1} (**23**) und durch die sehr charakteristische „rocking“-Deformationsbande bei 783 cm^{-1} (**22**) bzw. 785 cm^{-1} (**23**) identifiziert werden.

Für $[\text{MeHg}([9]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ wirkt sich die Koordination des Liganden insbesondere auf die C–H-Deformationsbanden der Ethylengruppen bei 1449 cm^{-1} und 1287 cm^{-1} sowie auf die Ring-Deformationsbanden bei 889 cm^{-1} und 816 cm^{-1} aus. Ihre Lage wird im Vergleich zum freien $[9]\text{aneS}_3$ um bis zu 11 cm^{-1} verschoben, und zwar sowohl zu größeren als auch zu kleineren Wellenzahlen. Ein ähnliches Aufspaltungsmuster der Banden im Bereich von $930\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ wird auch in Metallkomplexen des 1,2-Di(methylthio)ethans ($\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCH}_3$) gefunden und durch CH_2 -„rocking“-Deformationsschwingungen der *gauche*-konformierten Ethylengruppe erzeugt.¹³⁴ Im Festkörper liegt die Ethylengruppe des freien 1,2-Di(methylthio)ethans in einer *trans*-Konformation vor und zeigt im IR-Spektrum nur

eine Absorptionsbande bei 735 cm^{-1} . Wegen des Aufspaltungsmusters und der nur sehr geringen Unterschiede zwischen den Bandenlagen von **22** und **23** in diesen Bereich erscheint eine ähnliche Gesamtkonformation der beiden koordinierten Liganden mit *gauche*-konformierten Ethylengruppen wahrscheinlich.

Im Massenspektrum von $[\text{MeHg}([\text{9}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**) wird lediglich unter chemischer Ionisation ein intensitätsschwacher Peak des Komplexkations bei m/z 397 registriert. Da keine weiteren Fragment-Ionen gefunden werden, die neben Hg- auch S-Atome enthalten, verläuft der Hauptfragmentierungsweg offensichtlich über den Bruch der Hg–S-Bindungen. Die intensivitätsstärksten Peaks können dem Liganden (CI) bzw. aus ihm hervorgehenden Fragment-Ionen (EI) zugeordnet werden. Letztere entstehen hauptsächlich durch Abbau des 9-Rings unter Verlust von SC_nH_{2n} -Segmenten ($n = 2\text{--}4$). Weiterhin resultieren aus dem Zerfallsweg der MeHg^+ -Kationen (m/z 217) unter Elektronenbeschuss die zusätzlichen Massenpeaks von $[\text{HgMe}_2]^+$ (m/z 232) und $[\text{Hg}]^+$ (m/z 202).

Die Massenspektren von $[\text{MeHg}([\text{10}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) deuten hingegen auf einen Hauptfragmentierungsweg hin, der weniger bevorzugt über einen Hg–S-Bindungsbruch verläuft. So weist das CI-Spektrum einen relativ starken Komplexkationen-Peak bei m/z 411 auf, während im EI-Spektrum Fragment-Ionen wie $[(\text{MeHg})_2\text{S}]^+$ und $[\text{MeHgS}]^+$ registriert werden. Der Zerfall des Liganden sowie des MeHg^+ -Kations erfolgt hingegen analog zu dem für **22** beobachteten.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung aller in dieser Arbeit beschriebenen Thioetherkomplexe erfolgte zunächst in CD_3CN , da dort alle Verbindungen ohne Hinweis auf eine signifikante CD_3CN -Koordination des Hg-Atoms löslich sind. Im Abschnitt 5.2.7 werden dann weitere Ergebnisse zum Verhalten der Komplexe gegenüber anderen Lösungsmitteln und Anionen verschiedener Donorstärke vorgestellt. Einleitend sei auf die aus NMR-Daten ableitbaren Aussagen und Zusammenhänge hingewiesen, die bereits an anderer Stelle für MeHgX -Verbindungen beschrieben wurden (s. S. 6).

In den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{MeHg}([\text{9}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**) und $[\text{MeHg}([\text{10}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) werden aus dem Signal der MeHg^+ -Gruppe die vergleichsweise großen $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten von 237.4 Hz (**22**) und 236.1 Hz (**23**) ermittelt. Zum Vergleich: Für

die Verbindung $[\text{MeHg}(\text{SMe}_2)](\text{NO}_3)$ und die bei pH 0.5 über das S-Atom des Methionins koordinierte MeHg^+ -Gruppe wurden in wässriger Lösung $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Werte von 220.7^{133} bzw. 223 Hz^{26} gefunden.

Die deutlich höheren Werte dieser Kopplungskonstante für **22** und **23** sind ein Hinweis auf eine erhöhte Koordinationszahl des Quecksilberatoms. Etwas Analoges wurde beispielsweise bei der Komplexierung des MeHg^+ -Kations durch den chelatisierenden Liganden 2,2'-Bipyridin ($^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 238.8 \text{ Hz}$) im Vergleich zum einzähnig koordinierenden Pyridin ($^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 229.6 \text{ Hz}$) beobachtet.³⁷ Tatsächlich zeigen die Röntgenstrukturuntersuchungen (s. u.), daß in kristallinem **22** und **23** die Koordination des Quecksilbers tetraedrisch erfolgt. Aus dieser tetraedrischen Umgebung darf aber nicht zwangsläufig auf eine sp^3 -Hybridisierung des Quecksilbers geschlossen werden. Diesem Bindungsmodell widerspricht, daß eine Umhybridisierung des Hg-Atoms von sp zu sp^3 mit einer starken Abnahme des $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Wertes verbunden sein sollte (sinkender „s-Charakter“ der Hg–C-Bindung), die für **22** und **23** nicht beobachtet wird. Somit lassen sich aus den experimentellen Daten keine genaueren Aussagen über die elektronischen Verhältnisse in diesen tetraedrischen MeHg^+ -Komplexen ableiten und wohl auch zukünftig nur aus theoretischen Berechnungen gewinnen.

Die ^{13}C -NMR-Signale der MeHg^+ -Gruppen werden sowohl für **22** (0.67 ppm) als auch für **23** (unter dem CD_3CN -Signal von 0.4–2.2 ppm) bei relativ hohem Feld detektiert, was mit dem ebenfalls durch Mehrfachkoordination hochfeldverschobenen MeHg^+ -Signal (1.28 ppm) der Verbindung $[\text{MeHg}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (S. 6, Tab.1-1) vergleichbar ist. Im Gegensatz dazu findet man für linear koordinierte Thioether wie Methionin (S. 6) oder in den später zu diskutierenden Verbindungen $[\text{MeHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) und $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**) eine Tieffeldverschiebung dieses Signals mit Signallagen im Bereich von 6–9 ppm.

Da derartige Tieffeldverschiebungen in linearen MeHgX -Verbindungen auf eine kovalentere Bindung von X und dadurch sinkenden „s-Charakter“ der Hg–C-Bindung hindeuten, könnte man die Hochfeldverschiebung in **22** und **23** auf eine verstärkte Bindung der Methylgruppe über ein Orbital mit hohem s-Anteil zurückführen. Die Bildung der demnach weniger kovalenten Hg–S-Bindungen sollte somit unter Beteiligung von Orbitalen mit einem höheren p-Charakter erfolgen, was sowohl durch die Wechselwirkung der S-Donor-Orbitale mit einem sp - als auch mit reinen p-Orbitalen des Quecksilbers

beschrieben werden könnte. Obwohl auch für $[\text{MeHg}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ alle spektroskopischen Daten zwanglos mit diesem Bindungsmodell im Einklang stehen, deuten hier experimentelle Befunde wie auch theoretische Berechnungen darauf hin, daß die Mehrfachkoordination die Bindungspolarisation der Form $\text{Hg}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ verstärkt und dadurch z. B. die protonolytische Spaltung der Hg–C-Bindung erleichtert.¹⁶

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Thioetherkomplexe konnten weder aus IR- noch aus NMR-Daten sichere Hinweise auf die Hg–C-Bindungsstärke gewonnen werden. Die $^1\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante der Methylgruppe vermittelt jedoch einen Eindruck über die effektive Kernladung des Quecksilbers. Diese Kopplungskonstante weist beispielsweise für die Verbindungen $\text{CH}_3\text{–F}$ und $\text{CH}_3\text{–CH}_3$ Werte von 149.1 Hz bzw. 124.9 Hz auf.¹³⁵ Wie in diesen Verbindungen ist das Methyl-C-Atom der MeHg^+ -Gruppe sp^3 -hybridisiert und eine Umhybridisierung bei Koordination der Quecksilberkomponente nicht zu erwarten. Aus diesem Grund sollte die $^1\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ -Konstante der Methylgruppe auch in MeHgX -Verbindungen vornehmlich auf den Elektronenzug des Substituenten $\text{HgX}^{(+)}$ reagieren. So spiegelt sich die abnehmende effektive Kernladung des Quecksilbers in der Reihe der Verbindungen $[\text{MeHg}(\text{DMSO})](\text{BF}_4)$ ($^1\text{J} = 144.3$ Hz), **24** (MeHg^+ -Thioetherkomplex mit linear koordiniertem Hg, $^1\text{J} = 139.6$ Hz) und $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ ($^1\text{J} = 138.5$ Hz) in den abnehmenden Werten der $^1\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante wider. Dieser Befund deutet auf einen effektiveren Ladungsausgleich durch den η^3 -gebundenen Thioether hin, woraus sich eine schwächere Hg–C-Bindung in **22** ergeben könnte.

Der Ligand erzeugt bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ ein breites Singulett bei 3.08 ppm, welches gegenüber dem scharfen Singulett des freien $[\text{9}]\text{aneS}_3$ nicht verschoben ist. Dabei läßt sich die Signalform des nichtkoordinierten $[\text{9}]\text{aneS}_3$ durch eine schnelle Ringinversion in Lösung erklären, die im Zeitmittel zur chemischen Äquivalenz aller Methylenprotonen führt. Da diese Äquivalenz bei Raumtemperatur ebenfalls für den koordinierten Ligand beobachtet wird, muß auch ihm eine ausreichend schnelle Konformationsumwandlung möglich sein. Dieser Befund deutet deshalb auf einen für Hg(II)-Komplexe häufig gefundenen Ligandaustausch in Lösung hin (S. 10). Wie Abb. 5-4 zeigt, kann jedoch für **22** dieser Austausch, der bei Raumtemperatur bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala schnell ist, bei -30 °C eingefroren werden.

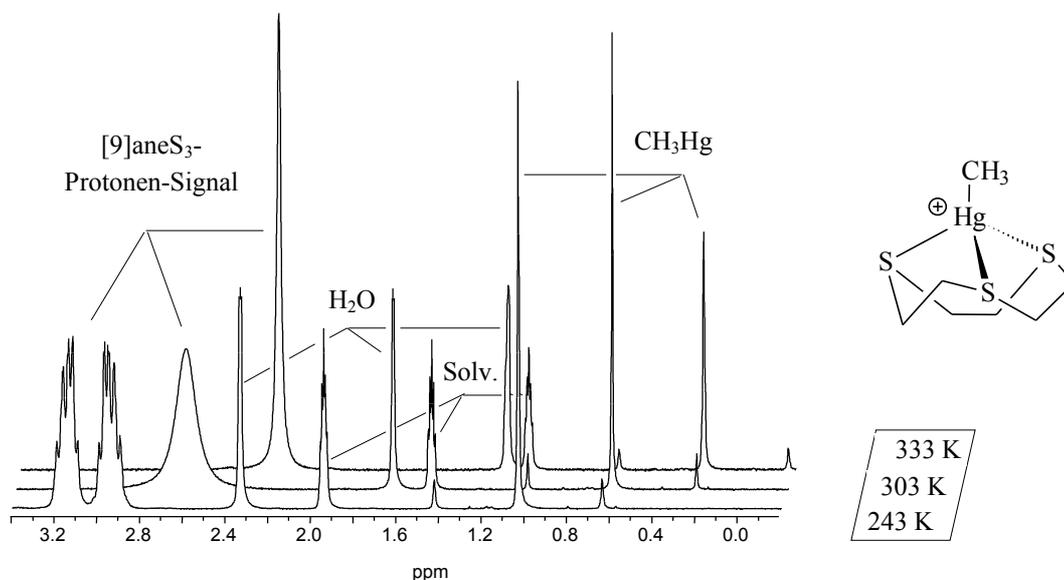


Abb. 5-4: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_3CN) von $[\text{MeHg}([\text{9]aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**) bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Das bei dieser Temperatur beobachtbare Kopplungsmuster ist für eine η^3 -Koordination von $[\text{9]aneS}_3$ typisch und wird häufig auf ein ABCD-Spin-System zurückgeführt, wobei die Beschreibung als $\text{AA}'\text{BB}'$ -System jedoch sinnvoller erscheint. Einer Erklärung dieser möglichen Spin-Systeme soll vorangestellt werden, daß die faciale Bindung dieses Liganden an ein Metallion grundsätzlich zur Ausbildung von drei $\overline{\text{M-S-C-C-S}}$ -Chelatringen führt, die im Festkörper entweder durchgehend ($\lambda\lambda\lambda$)- oder ($\delta\delta\delta$)-Konformation aufweisen.

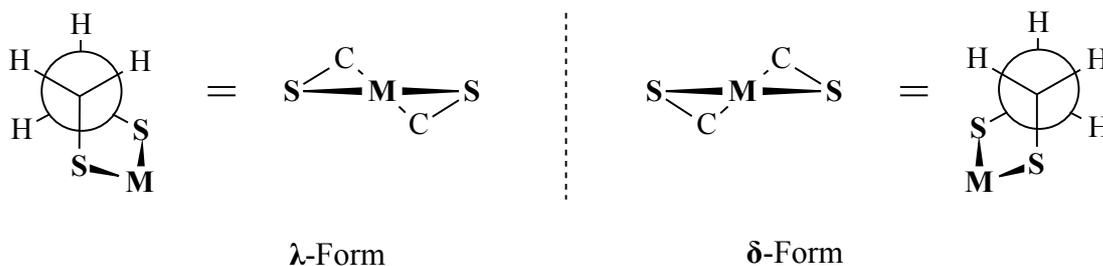


Abb. 5-5: λ/δ -Notation der enantiomeren Fünfring-Konformationen in $[\text{9]aneS}_3$ -Komplexen.

Wäre die gegenseitige Umwandlung der in Abb. 5-5 gezeigten λ - und δ -Form für **22** auch in Lösung „eingefroren“, müßte sich das Aufspaltungsmuster auf die Kopplungen der vier dann chemisch nichtäquivalenten Ethylenprotonen (ABCD-Spin-System) zurückführen lassen. Ein derartiges Spin-System erzeugt in der Regel jedoch ein unsymmetrisches Auf-

spaltungsmuster.¹³⁶ Weiterhin würde man bei eingefrorener λ/δ -Umwandlung die chemische Inäquivalenz der Methylen-C-Atome einer Ethylenbrücke und damit zwei ^{13}C -NMR-Signale erwarten. Für **22** findet man jedoch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nur *ein* entsprechendes ^{13}C -NMR-Signal.

Wahrscheinlicher ist deshalb, daß auch bei niedrigen Temperaturen eine noch schnelle λ/δ -Fluktuation der Ethylenbrücken in **22** stattfindet. Sie bedingt die paarweise chemische Äquivalenz der Methylenprotonen, die der koordinierenden Seite des Liganden zu- (H_A und H_A') bzw. abgewandt (H_B und H_B') sind. Abb. 5-6 verdeutlicht das dann vorliegende AA'BB'-Spin-System, welches immer zu einem symmetrischen Aufspaltungsmuster führt.

Letztlich werden genauere Aussagen über das für **22** beobachtete Kopplungsmuster nur durch eine Linienformanalyse mit Hilfe spezieller Computerprogramme ermöglicht, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

Ein schnellerer Ligandaustausch als in CD_3CN tritt für **22** in einigen anderen Lösungsmitteln auf. Darauf weist das bei Raumtemperatur beobachtete nur leicht verbreiterte (D_2O) bzw. scharfe Ligand-Singulett (DMF-d_7 , DMSO-d_6) hin. Es ist wahrscheinlich, daß die erhöhte Austauschgeschwindigkeit aus der teilweisen Zersetzung von **22** in diesen Lösungsmitteln resultiert, die zur Freisetzung von $[\text{9}]_2\text{aneS}_3$ führt (S. 111). So beobachtet man auch in CD_3CN für **22** ein scharfes Singulett bei Raumtemperatur, wenn man die Lösung mit einer äquimolaren Menge an $[\text{9}]_2\text{aneS}_3$ versetzt.

Auch die Signale im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MeHg}([\text{10}]_2\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) lassen sich nur unter der Annahme eines schnellen Ligandaustausches deuten, welcher im Zeitmittel die koordinationsbedingte chemische Inäquivalenz beider Protonen an einem C-Atom aufhebt. Dabei führt die Bindung der MeHg^+ -Gruppe offenbar zufällig zur Isochronie aller Protonen einer Ethylenbrücke, wobei ihr Signal als Singulett detektiert wird. Im Spektrum des freien Liganden beobachtet man hingegen zwei zum Multiplett aufgespaltene Signalsätze, die jeweils den chemisch, aber nicht magnetisch äquivalenten Protonen einer CH_2 -Gruppe der Ethylenbrücke ($\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{A}'$ – $\text{CH}_\text{B}\text{H}_\text{B}'$) zugeordnet werden können. Insgesamt bedingt die

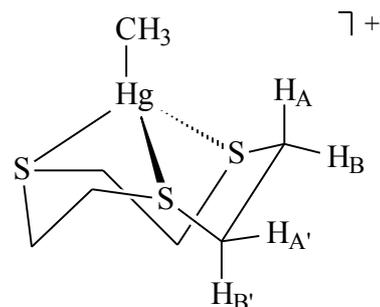


Abb. 5-6: Spin-System von **22** bei schneller Fluktuation der Ethylenbrücken.

Komplexbildung bei Raumtemperatur eine Tieffeldverschiebung der Ligandsignale um maximal 0.4 ppm; die Kopplungsmuster der Propylenprotonen werden zudem schlechter aufgelöst als im freien Ligand. Wie die in Abb. 5-7 dargestellten ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **23** zeigen, beobachtet man beim Übergang zu tieferen Temperaturen lediglich eine Verbreiterung der Ligandsignale. Somit kann der Ligandaustausch für diese Verbindung selbst bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nicht vollständig „eingefroren“ werden, woraus sich im Vergleich zu **22** auf eine labilere („kinetisch weniger stabile“) Bindung der MeHg^+ -Gruppe durch $[\text{10}]_{\text{ane}}\text{S}_3$ schließen läßt.

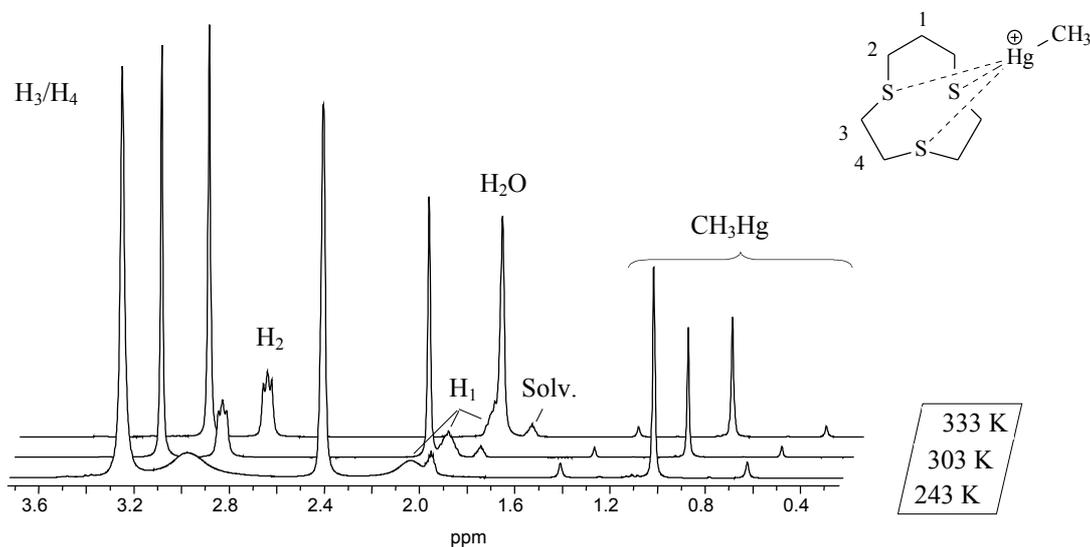


Abb. 5-7: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_3CN) von $[\text{MeHg}([\text{10}]_{\text{ane}}\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{MeHg}([\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**) zeigt ebenso wie das des freien Liganden nur ein gemittelttes Signal aller C-Atome. Dies gilt für Raumtemperatur, bei der es auf den bereits erwähnten Ligandaustausch zurückgeführt werden kann, ebenso wie für $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Bei dieser tiefen Temperatur resultiert das gemittelte Signal entweder aus einem auf der ^{13}C -NMR-Zeitskala möglicherweise noch schnellen Austausch oder bei „eingefrorenem“ Austausch aus einer schnellen λ/δ -Fluktuation der Ethylenbrücken (S. 81).

Unerwarteterweise wird das Signal des elektronendichteliefernden σ -Donor-Liganden $[\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3$ durch die Koordination um 5 ppm hochfeldverschoben! In $[\text{MeHg}([\text{10}]_{\text{ane}}\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) wird ein ähnlicher Hochfeldshift für die C-Atome der Ethylenbrücken beobachtet, wohingegen die Signale der Propylen-C-Atome durch die Koordination zu tieferem Feld verschoben werden.

Vorwegnehmend zeigt die Analyse der ^{13}C -NMR-Daten aller in dieser Arbeit noch zu diskutierenden Thioetherkomplexe, daß derartige Hochfeldverschiebungen offensichtlich an eine η^3 -Koordination des jeweiligen Thioetherliganden gebunden sind und insbesondere für C-Atome in Ethylenbrücken beobachtet werden. Dabei legt der im Abschnitt 5.4 diskutierte Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von Komplexen des Typs $[\text{M}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2]^{n+}$ die Vermutung nahe, daß möglicherweise sterische oder elektronische Wechselwirkungen die gefundene Abschirmung hervorrufen könnten. Hierbei sind insbesondere Wechselwirkungen der vollbesetzten d-Orbitale des elektronenreichen Hg-Atoms mit den Ligand-C-Atomen zu nennen. Durch diesen Effekt wird die Entschirmung, die wegen des Elektronenzugs des Quecksilbers erwartet wird, offenbar überkompensiert. Somit erscheinen z. B. auch für den Komplex $[\text{Me}_3\text{Pt}([\text{9}]ane\text{S}_3)]^+$ ¹²⁵, bei dem nur eine geringe Tieffeldverschiebung des Liganden ($\Delta\delta = 1$ ppm) beobachtet wird, gegenläufige Abschirmungseffekte nicht ausgeschlossen. Letztlich bleibt der genaue Ursprung dieser Hochfeldverschiebungen jedoch ungeklärt.

Bei der ^{199}Hg -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen $[\text{MeHg}([\text{9}]ane\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**) und $[\text{MeHg}([\text{10}]ane\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) konnte lediglich für **22** ein Signal in CD_3CN (jedoch nicht in DMSO-d_6) bei $\delta_{\text{Hg}} = -193.9$ ppm (290 K) detektiert werden. Verglichen mit der Verbindung **24**, in der das Quecksilberatom der MeHg^+ -Gruppe linear koordiniert ist, ist dieses Signal um fast 700 ppm zu tieferem Feld verschoben, was einen weiteren Hinweis auf die erhöhte Koordinationszahl (KZ 4) des Quecksilbers darstellt (vgl. S. 7). Eine sehr ähnliche Tieffeldverschiebung von 665 ppm beim Übergang der Koordinationszahl von 2 auf 4 wurde auch für die Komplexkationen $[(\text{MeHg})_2(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)]^{2+}$ und $[\text{MeHg}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}]^+$ gefunden (S. 8). Vergleicht man die absolute Signallage für letzteren Phosphankomplex ($\delta_{\text{Hg}} = +165$ ppm, Tab. 1-1) mit der von **22**, so führt die Wechselwirkung mit dem stärkeren σ -Donor (P) zu einer größeren Entschirmung des Quecksilbers.

Die genauen Gründe, warum – trotz zahlreicher Variationen der Meßbedingungen (Verzögerungszeit nach einem Impuls, Temperatur) – keine ^{199}Hg -Signale für **23** in CD_3CN und **22** in DMSO zu ermitteln waren, sind unbekannt. Eine denkbare Erklärung wäre jedoch, daß die Austauschprozesse, die in den ^1H -NMR-Spektren beobachtbar und möglicherweise für **22** und **23** unterschiedlich sind, eine so starke Verbreiterung der Signale bewirken, daß diese vom Grundrauschen überdeckt werden.

5.2.3 Festkörperstrukturen von $[\text{MeHg}(\text{[9]aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (22) und $[\text{MeHg}(\text{[10]aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (23)

Ermittlung bindender Wechselwirkungen in Organoquecksilberverbindungen aus interatomaren Abständen

Wie bereits auf S. 3 beschrieben, beobachtet man in den meisten RHg^+ -Verbindungen neben zwei kurzen Bindungen des Quecksilbers, die häufig zu zwei *trans*-ständigen Donoren ausgebildet werden, zusätzlich längere Hg-Bindungen zu weiteren Donoratomen. Diese Tatsache veranlaßte Grdenić bereits 1965 dazu, zwischen der „charakteristischen“ und der „effektiven“ Koordinationszahl des Quecksilbers zu unterscheiden (s. S. 3).¹⁰

Bis heute besteht in der Literatur jedoch Uneinigkeit über den van-der-Waals-Radius des Quecksilbers, der zur Ermittlung bindender Wechselwirkungen herangezogen werden sollte. So ermittelten Canty und Deacon als untere Grenze 1.73 Å, hielten aber auch Werte bis 2.0 Å für möglich.¹² Diese obere Grenze von 2.0 Å verwenden beispielsweise auch die Autoren des jüngsten Übersichtsartikels über Organoquecksilberverbindungen.⁹ Da aber kürzlich der Wert von 1.73 Å von Pyykkö theoretisch untermauert werden konnte,¹³ wird dieser van-der-Waals-Radius des Quecksilbers in der vorliegenden Arbeit benutzt. Für N-, O-, S-, F- und Cl-Atome wurde auf van-der-Waals-Radien zurückgegriffen, die von Nyburg und Faerman aus einer großen Zahl an Strukturdaten ermittelt wurden (Zeile **B** in Tab. 5-1).

Tab. 5-1: Van-der-Waals-Radien [Å] von Nichtmetallatomen. **A:** Sphärischer Radius nach Bondi,¹³⁷ **B:** Teilweise nichtsphärischer Radius nach Nyburg und Faerman.¹³⁸

	N	O	S	F	Cl
A	1.70	1.50	1.74	1.47	1.76
B	1.60	1.54	1.60–2.03	1.30–1.38	1.58–1.78

Im Vergleich zu den älteren, von Bondi publizierten Radien (**A**), für die er eine sphärische Ausdehnung annahm, zeigen die Untersuchungen von Nyburg und Faerman auch, daß manche Atome einen nichtsphärischen, anisotropen van-der-Waals-Radius aufweisen. In diesen Fällen wurde in der vorliegenden Arbeit der jeweilige Mittelwert des minimalen und maximalen Radius zur Ermittlung bindender Wechselwirkungen benutzt.

Die Strukturen von [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (**22**) und [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**)

Zunächst soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß in einigen Thioetherverbindungen dieser Arbeit eine starke Libration und/oder Rotationsfehlordnung der BF₄⁻-Anionen zu beobachten ist. Da derartige Effekte bei BF₄⁻-Ionen häufig gefunden werden und die Qualität ihrer metrischen Daten stark herabsetzen, wird auf die Strukturdiskussion dieser Anionen im folgenden verzichtet.

Kompakte, stark lichtbrechende Kristalle der Verbindungen **22** und **23** konnten bei Raumtemperatur aus verdünnten CH₃CN-Lösungen durch langsame Erhöhung des Diethylethergehaltes (Diffusion über die Gasphase) gewonnen werden. **22** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c, wobei die asymmetrische Einheit je zwei Komplexkationen und BF₄⁻-Anionen enthält (Z = 8). **23** kristallisiert indes triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit Z = 2. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sowie die Atomkoordinaten (ohne H-Atome) sind den Tabellen 8-4(a-b) und 8-5(a-b) im Anhang zu entnehmen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **22** und **23** sind in den Tab. 5-2 und Tab. 5-3 dieses Abschnitts aufgeführt.

In Kristallen der Verbindung **22** liegen diskrete einwertige Anionen und Komplexkationen vor. Dabei besetzen die beiden symmetrieunabhängigen Kationen allgemeine Punktlagen, besitzen aber näherungsweise C₃-Symmetrie. Wie Abb. 5-8 zeigt, werden die Quecksilberatome jeweils durch das C-Atom einer Methylgruppe sowie durch drei S-Atome eines [9]aneS₃-Moleküls trigonal-verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die ungewöhnlich hohe Koordinationszahl der MeHg⁺-Gruppe äußert sich jedoch nicht in einer Aufweitung der Hg-C-Bindung. Der Hg-C-Abstand stimmt mit 2.080(8) Å bzw. 2.075(8) Å gut mit dem aus Strukturdaten verschiedener MeHg⁺-Verbindungen berechneten Mittelwert von 2.07 Å überein.¹¹ Wie die nachfolgende Diskussion zeigen wird, bewegen sich die Hg-S-Bindungslängen in einem Bereich, der auch für höher koordinierte nicht-organometallische Hg²⁺-Thioetherverbindungen gefunden wurde.

Die in **22** gefundene Abweichung der Koordinationsgeometrie des Quecksilbers von der idealen Tetraeder-Symmetrie wird durch die Bindungswinkel an den Hg-Atomen verdeutlicht. So betragen die Mittelwerte der S-Hg-S-Winkel an Hg(1) 79.9° und an Hg(2) 80.2°, wohingegen die C-Hg-S-Bindungswinkel Mittelwerte von 131.6° (Hg(1)) bzw. 131.7° (Hg(2)) aufweisen. Die Verzerrung entlang der idealisierten C₃-Achse resultiert aus dem zu

kleinen „Biß“ des [9]aneS₃, der als dreizähliger Ligand nicht in der Lage ist, das große Quecksilberkation mit gleichzeitig optimalen Hg–S-Bindungslängen und idealen Tetraederwinkeln zu komplexieren.

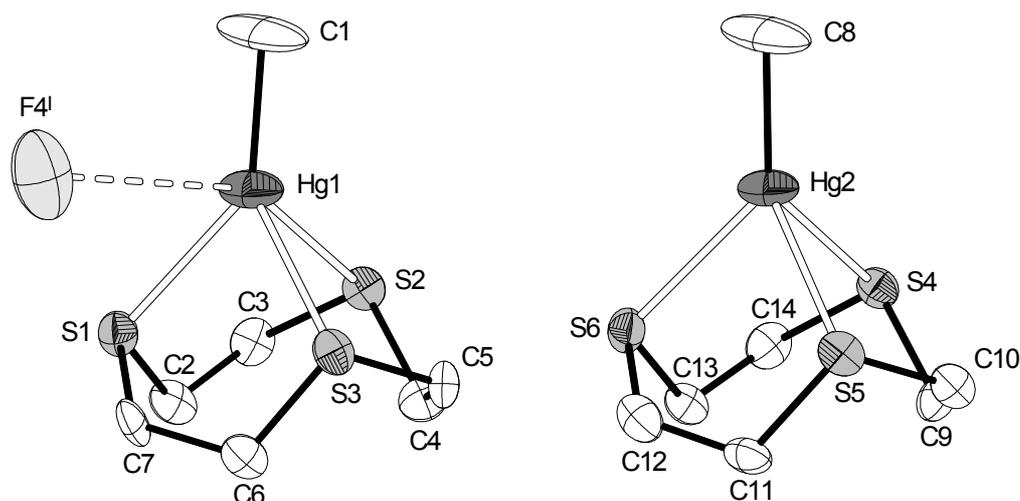


Abb. 5-8: Struktur der beiden symmetrieunabhängigen [MeHg([9]aneS₃)⁺]-Kationen der Verbindung **22** (ohne H-Atome). Die dargestellte Lage der Kationen zueinander wurde willkürlich gewählt und entspricht nicht ihrer Anordnung in der asymmetrischen Einheit. Ein zusätzlicher schwacher Hg···F-Kontakt ist gestrichelt dargestellt.

Überraschenderweise unterschreiten jedoch die S–Hg–S-Bindungswinkel in **22** um ca. 3° diejenigen des oktaedrischen Komplexes [Hg([9]aneS₃)₂]²⁺ im BF₄⁻-Salz **29**. Gleichzeitig sind die mittleren Hg–S-Bindungslängen in **22** mit 2.713 Å für Hg(1) und 2.710 Å für Hg(2) *größer* als in **29** (2.683 Å)! Dieser Befund überrascht insofern, als daß man für die höher koordinierte Verbindung **29** eine Aufweitung der Hg–S-Bindungslängen und daraus resultierend, etwas kleinere S–Hg–S-Bindungswinkel erwarten würde. Erwartungsgemäß sind dagegen in [MeHg([12]aneS₃)⁺] (in **24**, KZ 2), in [(HgCl₂)([14]aneS₄)] (KZ 4) und in [Hg([14]aneS₄)(OH₂)²⁺] (KZ 5) die mittleren Hg–S-Bindungslängen mit 2.441(4), 2.64 bzw. 2.60 Å kürzer als in **29**.¹²⁹ Ebenfalls folgerichtig findet man in der Verbindung [AgCl([9]aneS₃)], die einen ähnlichen, verzerrt-tetraedrischen Aufbau zeigt wie **22**, etwas kürzere mittlere Ag–S-Bindungen (2.61 Å) und etwas größere mittlere S–Ag–S-Bindungswinkel (84°) als in der Verbindung [Ag([9]aneS₃)₂](CF₃SO₃) (2.72 Å, 80°) mit oktaedrisch koordiniertem Ag-Atom.¹²⁶ Da in der Festkörperstruktur von **22** lediglich für das Hg(1)-Atom eine zusätzliche Hg···F-Wechselwirkung beobachtet wird, die zudem nur sehr schwach ist (s. u.), ist der Grund für die gefundene Hg–S-Bindungsaufweitung unklar.

Weiterhin verdeutlichen die C–Hg–S-Bindungswinkel in **22**, die einen Bereich von 124.9(3)–142.7(4)° für Hg(1) und 126.6(4)–136.4(4)° für Hg(2) überstreichen, daß die MeHg⁺-Gruppe nicht lotrecht zur S₃-Ebene des Liganden angeordnet ist. Die unterschiedlichen Bindungswinkel korrelieren mit den ebenfalls ungleichen Hg–S-Bindungslängen. So existieren jeweils eine etwas kürzere (Hg(1): 2.611(2) Å, Hg(2): 2.677(2) Å) und zwei etwas längere Hg–S-Bindungen (Hg(1): 2.760(2), 2.768(2) Å, Hg(2): 2.720(2), 2.732(2) Å), wobei die kurzen Hg–S-Bindungen stets Bestandteil der größten C–Hg–S-Winkel sind. Wie der Vergleich dieser Bindungslängen und -winkel für die beiden symmetrieunabhängigen Kationen zeigt, erfolgt die Bindung des Hg(2)-Atom durch die drei S-Donoren etwas gleichmäßiger.

Tab. 5-2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung [MeHg₄([9]aneS₃)](BF₄) (**22**).

Hg(1)–C(1)	2.080(8)	Hg(2)–C(8)	2.075(8)
Hg(1)–S(1)	2.611(2)	Hg(2)–S(6)	2.677(2)
Hg(1)–S(3)	2.760(2)	Hg(2)–S(4)	2.720(2)
Hg(1)–S(2)	2.768(2)	Hg(2)–S(5)	2.732(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.713</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>2.710</u>
Hg(1)···F(4) ⁱ	3.318(5)		
C(1)–Hg(1)–F(4) ⁱ	82.9(5)		
C(1)–Hg(1)–S(1)	142.7(4)	C(8)–Hg(2)–S(6)	136.4(4)
C(1)–Hg(1)–S(3)	127.3(4)	C(8)–Hg(2)–S(4)	132.2(3)
C(1)–Hg(1)–S(2)	124.9(3)	C(8)–Hg(2)–S(5)	126.6(4)
<u>Mittelwert:</u>	<u>131.6</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>131.7</u>
S(1)–Hg(1)–S(3)	79.6(1)	S(6)–Hg(2)–S(4)	80.4(1)
S(1)–Hg(1)–S(2)	81.1(1)	S(6)–Hg(2)–S(5)	80.4(1)
S(3)–Hg(1)–S(2)	79.0(1)	S(4)–Hg(2)–S(5)	79.9(1)
<u>Mittelwert:</u>	<u>79.9</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>80.2</u>
S(1)–C(2)–C(3)–S(2)	55.5(8)	S(4)–C(9)–C(10)–S(5)	55.6(8)
S(2)–C(4)–C(5)–S(3)	57.8(9)	S(5)–C(11)–C(12)–S(6)	57.9(8)
S(3)–C(6)–C(7)–S(1)	54.1(7)	S(6)–C(13)–C(14)–S(4)	55.2(8)
<u>Mittelwert:</u>	<u>55.8</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>56.2</u>

Anscheinend wird die weniger symmetrische Bindung des Hg(1)-Atoms durch eine zusätzliche Hg···F-Wechselwirkung hervorgerufen oder stabilisiert (Abb. 5-8). Und das, obwohl der zugehörige Hg(1)···F(4)ⁱ-Abstand um 0.25 Å über der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.07 Å liegt und damit für eine sehr schwache, elektrostatische Wechselwirkung spricht. Diese Beobachtung, die ähnlich auch für weitere RHg⁺-Verbindungen

dieser Arbeit gemacht wurde, verdeutlicht, daß hier ein auffallend empfindliches Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen, strukturbestimmenden Faktoren vorliegt. Insgesamt läßt sich das gefundene Strukturmotiv als Kompromiß interpretieren zwischen der Tendenz des Quecksilbers, eine lineare Koordination auszubilden, und der bevorzugten η^3 -Bindung des Liganden [9]aneS₃, wobei letzteres in **22** eindeutig dominiert.

Die S–C-, C–C- und die transannularen S··S-Abstände sowie die zugehörigen Bindungswinkel des freien Liganden ändern sich durch die Koordination der MeHg⁺-Gruppe nur wenig. Dennoch belegen die mittleren S–C–S-Torsionswinkel von 55.8° (Hg(1)) und 56.2° (Hg(2)) im Vergleich zum entsprechenden Winkel des freien [9]aneS₃ (58.5°)⁶¹ eine leichte Veränderung der [333]-Ligandkonformation (S. 17). In der Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ (**29**) findet man für diesen Winkel z. B. einen Wert von 60.4°.

Beide Komplexkationen der asymmetrischen Einheit in **22** weisen eine identische Gesamtkonformation mit durchgängiger ($\delta\delta\delta$)-Anordnung der fünfgliedrigen Chelatringe auf (s. S. 80), d. h. sie liegen in derselben enantiomeren Form vor. Dieser Sachverhalt verhindert, daß die beiden Kationen durch das vorliegende Pseudo-Inversionszentrum ineinander überführbar sind. Die ($\lambda\lambda\lambda$)-konformierten Antipoden werden natürlich durch die Gleitspiegelebene *c* sowie das Inversionszentrum *i*, die neben der Schraubenachse 2_1 die Symmetrieelemente der Raumgruppe P2₁/c darstellen, im Kristall erzeugt.

Ähnlich wie in **22** wird das Quecksilberatom auch in [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**) trigonal-verzerrt tetraedrisch durch das C-Atom der Methylgruppe sowie durch die drei S-Atome des Thioetherliganden [10]aneS₃ koordiniert (Abb. 5-9). Dabei liegen die Hg–C-Bindungslängen in einem Bereich, der auch für **22** beobachtet wurde. Die Hg–S-Bindungslängen unterscheiden sich hingegen stark, wobei sowohl längere als auch kürzere Abstände als in **22** gefunden werden. Die kürzeste Bindung ist Hg(1B)–S(2) mit 2.468(2) Å. Dieser Wert kommt denen nahe, die in MeHg⁺-Thioetherverbindungen mit linear koordinierten Hg-Atomen beobachtet werden (**24**: 2.441(4) Å, **25**: 2.425(2) Å).

Einer genaueren Diskussion der Koordinationsverhältnisse muß jedoch die Beschreibung eines Problems vorangestellt werden, das bei der Verfeinerung dieser Struktur auftrat. So scheiterte der Versuch, die Elektronendichte im Bereich der vermutlichen Quecksilberposition als vollbesetztes Hg-Atom zu verfeinern. Sowohl bei der isotropen als auch bei

der anisotropen Beschreibung dieses Atoms wurden zu hohe Restelektronendichten gefunden. Deshalb wurde auf ein Splitatom-Modell zurückgegriffen, innerhalb dessen das Hg-Atom auf drei gleichbesetzten Positionen isotrop verfeinert werden konnte (Abb. 5-9). Obwohl die Elektronendichteverteilung so ohne übermäßige Korrelationen beschrieben werden konnte, lassen die relativ geringen Abstände der Splitatom-Positionen zueinander (0.366–0.518 Å) vermuten, daß dieses Modell die tatsächlichen Verhältnisse nur näherungsweise beschreibt. D. h. die Elektronendichte des Quecksilbers ist zwar im Vergleich zu **22** offensichtlich stärker „verschmiert“, das Ausmaß dürfte jedoch methodisch bedingt im Splitatom-Modell überinterpretiert sein. Die drei Splitatom-Positionen könnten somit zu weit auseinander liegen. Diese Interpretation könnte auch erklären, warum das C-Atom der Methylgruppe mit „normalen“ anisotropen Auslenkungsparametern auf einer Position vollbesetzt zu verfeinern war und somit keinerlei Beeinflussung durch die Fehlordnung des Hg-Atoms erkennen ließ.

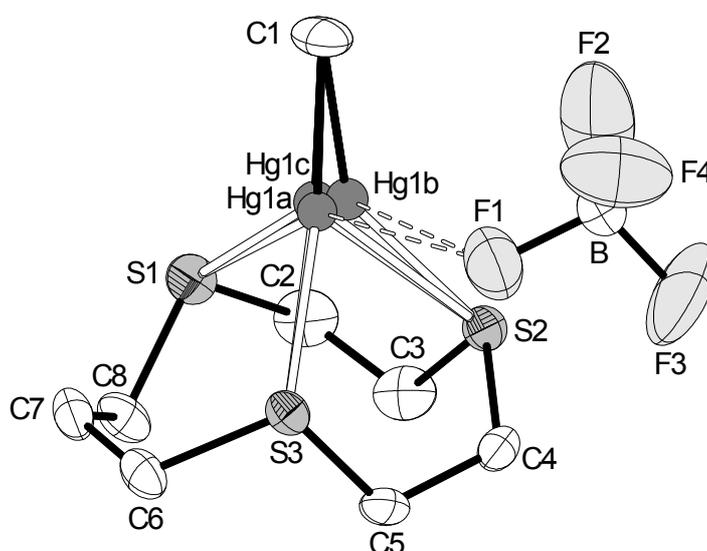


Abb. 5-9: Struktur der Verbindung $[\text{MeHg}([\text{10]aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) (ohne H-Atome). Schwache Hg \cdots F-Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

Läßt man die Fehlordnung des Quecksilberatoms zunächst außer Acht, indem man die für den Schwerpunkt der Splitatom-Positionen $[\text{Ct}(\text{Hg})]$ in Tab. 5-3 angegebenen Strukturdaten betrachtet, zeigt sich für **23** ein nahezu identisches Strukturmotiv wie für **22**. Die Komplexierung der MeHg^+ -Gruppe erfolgt auch hier mit einer kürzeren und zwei etwas längeren $\text{Ct}(\text{Hg})\text{-S}$ -Bindungen, wobei die mittlere Bindungslänge von 2.709 Å der in **22** gefundenen entspricht. Der in **23** mit 81.2° etwas größere mittlere $\text{S-Ct}(\text{Hg})\text{-S}$ -Bindungs-

winkel in den fünfgliedrigen Chelatringen verdeutlicht neben dem naturgemäß größeren Winkel in dem sechsgliedrigen Chelating, daß das Hg-Atom näher an die S₃-Ebene heranrückt und so die gleichen Hg–S-Bindungslängen wie mit [9]aneS₃ ausbildet. Das ist auch einer der Gründe dafür, warum die trigonale Verzerrung in **23** etwas weniger stark ausgeprägt zu sein scheint: Der mittlere C–Ct(Hg)–S-Winkel beträgt 129.5° im Vergleich zu 131.7° in **22**.

Tab. 5-3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**).

Hg(1A)–C(1)	2.071(7)	C(1)–Hg(1A)–S(3)	142.9(2)
		C(1)–Hg(1A)–S(2)	125.3(2)
		C(1)–Hg(1A)–S(1)	118.2(2)
Hg(1A)–S(3)	2.540(2)	S(3)–Hg(1A)–S(2)	82.5(1)
Hg(1A)–S(2)	2.806(2)	S(3)–Hg(1A)–S(1)	90.3(1)
Hg(1A)–S(1)	2.863(2)	S(2)–Hg(1A)–S(1)	75.7(1)
Hg(1A)··F(1)	3.063(7)		
Hg(1B)–C(1)	2.073(7)	C(1)–Hg(1B)–S(2)	146.0(2)
		C(1)–Hg(1B)–S(3)	122.9(2)
		C(1)–Hg(1B)–S(1)	119.8(2)
Hg(1B)–S(2)	2.468(2)	S(2)–Hg(1B)–S(1)	82.0(1)
Hg(1B)–S(1)	2.822(2)	S(2)–Hg(1B)–S(3)	82.1(1)
Hg(1B)–S(3)	2.885(2)	S(1)–Hg(1B)–S(3)	84.5(1)
Hg(1B)··F(1)	3.173(7)		
Hg(1C)–C(1)	2.095(7)	C(1)–Hg(1C)–S(1)	130.5(2)
		C(1)–Hg(1C)–S(2)	130.2(2)
		C(1)–Hg(1C)–S(3)	125.6(2)
Hg(1C)–S(1)	2.582(2)	S(1)–Hg(1C)–S(2)	82.7(1)
Hg(1C)–S(2)	2.686(2)	S(1)–Hg(1C)–S(3)	90.9(1)
Hg(1C)–S(3)	2.801(2)	S(2)–Hg(1C)–S(3)	80.0(1)
Ct(Hg)–C(1)	2.065	C(1)–Ct(Hg)–S(1)	123.6
		C(1)–Ct(Hg)–S(2)	130.8
		C(1)–Ct(Hg)–S(3)	134.2
		<u>Mittelwert:</u>	<u>129.5</u>
Ct(Hg)–S(1)	2.747	S(1)–Ct(Hg)–S(2)	80.3
Ct(Hg)–S(2)	2.645	S(2)–Ct(Hg)–S(3)	82.0
Ct(Hg)–S(3)	2.734	<u>Mittelwert:</u>	<u>81.2</u>
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.709</u>	S(1)–Ct(Hg)–S(3)	88.9
S(1)–C(2)–C(3)–S(2)	-59.5(7)	S(2)–C(4)–C(5)–S(3)	-64.6(7)

Andererseits findet man einen noch kleineren mittleren C–Hg–S-Winkel für das [10]aneS₃-koordinierte PhHg⁺-Kation der Verbindung **27**, welches deutlich unsymmetrisch gebunden ist und keine Fehlordnung des Hg-Atoms aufweist (s. S. 133). Somit scheint sich eine

weniger symmetrische Bindung in einem tendenziell kleineren mittleren C–Hg–S-Winkel zu äußern. Dieser Befund stützt das Fehlordnungmodell für **23** und deutet damit auf eine etwas weniger symmetrische Bindung des MeHg^+ -Kations durch $[\text{10}]_{\text{ane}}\text{S}_3$ als durch $[\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3$ in **22**. In **23** findet man den größten Unterschied zwischen der kürzesten und der längsten der drei Hg–S-Bindungen mit 0.417 Å für Hg(1B). Die Abweichungen für Hg(1A) und Hg(1C) betragen 0.323 Å bzw. 0.219 Å. Wie aber insbesondere der zur kürzesten Hg–S-Bindung (2.468(2) Å) gehörende C(1)–Hg(1B)–S(2)-Bindungswinkel von „nur“ $146.0(2)^\circ$ vermuten läßt, werden durch das Fehlordnungmodell die kurzen Hg–S-Bindungen zu kurz und entsprechend die langen zu lang beschrieben. Diese Annahme basiert auf dem Befund, daß für die eindeutig unsymmetrisch gebundenen PhHg^+ -Kationen der Verbindungen $[\text{PhHg}([\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**) und $[\text{PhHg}([\text{10}]_{\text{ane}}\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**) bei vergleichbar kurzen Hg–S-Bindungen von 2.495(1) Å bzw. 2.468(4) Å zugehörige C–Hg–S-Bindungswinkel von $157.8(2)^\circ$ bzw. $161.1(4)^\circ$ gefunden werden (s. S. 133).

Obwohl somit in **23** die Tendenz des Quecksilbers zur Ausbildung einer linearen Koordination etwas deutlicher hervortritt als in **22**, unterscheidet sich die Bindung der MeHg^+ -Gruppe in beiden Verbindungen dennoch nicht stark. Denn – wie der größte C–Hg–S-Bindungswinkel von $146.0(2)^\circ$ zeigt – ist das Quecksilber in **23** immer noch weit von einer linearen Koordination entfernt, und daher sinnvoller als verzerrt tetraedrisch koordiniert zu beschreiben. Diese Interpretation wird auch durch das sehr ähnlich hochfeldverschobene ^{13}C -NMR-Signal der MeHg^+ -Gruppen in **22** und **23** gestützt, da sich eine lineare Koordination in einer deutlichen Tieffeldverschiebung dieses Signals äußern würde. Wie die auf S. 114 beschriebenen Stabilitätsuntersuchungen zeigen, findet man aber trotz der ähnlichen Bindungssituation in **22** und **23** eine deutlich schwächere Koordination der MeHg^+ -Gruppe durch $[\text{10}]_{\text{ane}}\text{S}_3$, obwohl die mittleren Hg–S-Bindungslängen beider Verbindungen identisch sind. Die Anbindung der MeHg^+ -Gruppe an den Thioetherliganden ist in **23** jedoch deutlich stärker als in der Verbindung $[\text{MeHg}([\text{12}]_{\text{ane}}\text{S}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**), in der das Quecksilber über nur eine Thioetherfunktion gebunden wird.

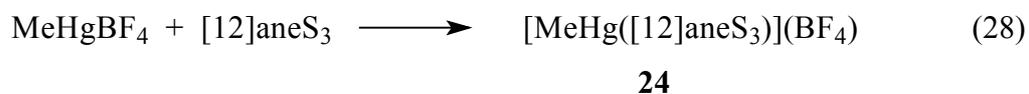
In Kristallen von **23** beobachtet man weiterhin eine schwache Wechselwirkung des Quecksilbers mit dem F(1)-Atom des BF_4^- -Anions. Die gefundenen Abstände $\text{Hg}(1\text{A}) \cdots \text{F}(1)$ und $\text{Hg}(1\text{B}) \cdots \text{F}(1)$ liegen mit 3.063(7) bzw. 3.173(7) Å nahe der Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome (3.07 Å, s. S. 84). Wegen der Fehlordnung des Quecksilberatoms läßt sich jedoch ein möglicher Einfluß dieses ionischen Kontaktes auf die Bindungssituation der MeHg^+ -Gruppe nicht sinnvoll diskutieren.

Die beiden fünfgliedrigen Chelatringe des Kations liegen λ -konformiert vor; die Anordnung des sechsgliedrigen Chelatrings läßt sich annähernd als Wannens-(twist-)Form beschreiben. Infolge des Inversionszentrum der vorliegenden Raumgruppe ist selbstverständlich auch der optische Antipode des beschriebenen Enantiomers in gleicher Menge im Kristall vorhanden.

Ein Vergleich mit der Konformation des freien Liganden [10]aneS₃ muß ausbleiben, da sie bislang noch nicht röntgenstrukturanalytisch abgesichert werden konnte. Theoretischen MM2-Berechnungen von Setzer et al. zufolge ist jedoch eine [1333]-Konformation, in der nur zwei der S-Atome auf einer Molekülseite positioniert sind, die energetisch günstigste.¹³⁹ Demnach erfordert die η^3 -Koordination an ein Metall in jedem Falle eine konformative Änderung des Liganden. Die in **23** gefundene Konformation ist ebenfalls vom [1333]-Typ, stellt aber eine energetisch ungünstigere dar, bei der alle Schwefelatome „endodontate“-orientiert sind. Diese Ligandkonformation wurde beispielsweise auch in der Verbindung [Mo(CO)₃([10]aneS₃)] beobachtet.⁵⁸

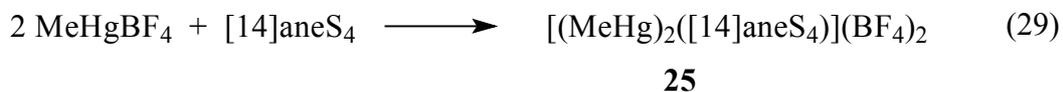
5.2.4 Synthese der Komplexverbindungen [MeHg([12]aneS₃)](BF₄) (**24**) und [(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ (**25**)

Setzt man MeHgBF₄ im Verhältnis 1:1 mit [12]aneS₃ in CH₃CN um und läßt in die Lösung bei Raumtemperatur Diethylether über die Gasphase eindiffundieren, so kristallisiert [MeHg([12]aneS₃)](BF₄) nach einigen Tagen als farbloser Feststoff (Ausbeute: 68 %; Gl. 28). Der Einsatz von 3 Äquivalenten MeHgBF₄ (3:1) führt indessen – sowohl in CH₃CN als auch in CH₃NO₂ – mit steigendem Gehalt an eindiffundiertem Diethylether lediglich zur Abscheidung eines farblosen Öles.



Verbindung **24** ist in CH₃CN, CH₃NO₂ und DMSO gut löslich; in letzterem allerdings nur unter Zersetzung (s. S. 113). Die Lösung der Verbindung in H₂O hingegen erfolgt nur langsam und führt gleichzeitig zur Abscheidung des freien Liganden in Form eines farblosen, flockigen Niederschlags. Weiterhin zeigt [MeHg([12]aneS₃)](BF₄) auch nach Wochen weder in Lösung (CH₃CN) noch als Feststoff Hinweise auf Zersetzung durch Sauerstoff oder Licht.

Die Verbindung [(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ wird durch Reaktion von MeHgBF₄ mit [14]aneS₄ in CH₃CN bei Raumtemperatur erhalten. Sie bildet sich auch, wenn das Metall/Ligand-Verhältnis kleiner als 2:1 ist. Nach Gleichung 29 erhält man **25** nach wenigen Tagen in Form farbloser Plättchen in einer Ausbeute von 92 %, wenn man Diethylether über die Gasphase in die Lösung eindiffundieren läßt.



[(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ löst sich langsam, aber vollständig in CH₃CN und – unter Zersetzung (s. S. 113) – in DMSO. Ebenso wie bei **24** kommt es auch beim Lösen der Verbindung **25** in H₂O zur Abscheidung eines farblosen Niederschlags. Gegenüber Sauerstoff und Licht ist [(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ im Feststoff und in gelöster Form (CH₃CN) stabil.

5.2.5 Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{MeHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) und $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**)

Die Zusammensetzungen von **24** und **25** wurden elementaranalytisch gesichert und die Verbindungen sowohl durch IR-, Massen- und NMR-Spektren als auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren beider Verbindungen werden aufgespaltene B–F-Valenzschwingungsbanden bei 1049, 1030 cm^{-1} (**24**) und bei 1084, 1051, 1036 cm^{-1} (**25**) beobachtet. Die stärkere Aufspaltung bei $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ könnte auf eine andere Art der Symmetrierniedrigung der BF_4^- -Ionen hindeuten, welche möglicherweise auf eine Wechselwirkungen mit den Quecksilberkationen zurückzuführen ist. Eine weitere Absorption bei 519 cm^{-1} (**24**) und 521 cm^{-1} (**25**) wird durch Deformationsschwingungen des Anions hervorgerufen.

Absorptionen, die eindeutig Hg–S-Valenzschwingungen (typischerweise im Bereich um 300 cm^{-1}) oder Hg–C-Valenzschwingungen (550–530 cm^{-1}) zuzuordnen wären, finden sich weder im Spektrum von $[\text{MeHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ noch von $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$. Die Anwesenheit der MeHg^+ -Gruppe wird jedoch durch C–H-Valenzschwingungsbanden bei 3015 cm^{-1} (**25**) sowie die sehr charakteristische „rocking“-Deformationsschwingung bei 793 cm^{-1} (**24**) und 789 cm^{-1} (**25**) deutlich.

Vergleichende Betrachtungen der Bandenlagen der freien und koordinierten Liganden, besonders im Bereich der C–H-Deformationsschwingungen bei 1449, 1431, 1416, 1285 cm^{-1} (**24**) bzw. 1445, 1287 cm^{-1} (**25**), zeigen für $[\text{MeHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ nur sehr geringe Abweichungen. Im $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ hingegen sind diese Absorptionen gegenüber dem freien $[\text{14}] \text{aneS}_4$ um 16 bzw. 18 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Um nur 5 cm^{-1} erhöht findet sich die CH_2 -„rocking“-Deformationsschwingung bei 721 cm^{-1} . Die Lage dieser Bande und das Fehlen einer Aufspaltung (wie sie für Thioether mit *gauche*-konformierten Ethylenbrücken gefunden wird, S. 76) zeigt, daß an den Ethylengruppen des koordinierten wie des freien Liganden *trans*-Konformation vorliegt. Insgesamt kann aus dem Vergleich der Bandenlagen sowohl für **24** als auch für **25** geschlossen werden, daß die Konformation der Liganden durch die Komplexbildung weitgehend unbeeinflusst bleibt.

Die CI- und EI-Massenspektren von **24** werden weitgehend durch Peaks des Liganden sowie der aus ihm hervorgehenden Fragment-Ionen (sukzessiver Ringabbau) dominiert. Zusätzlich kann ein schwaches Signal im CI-Spektrum bei m/z 439 dem Molekülkation zugeordnet werden. Unter Elektronenbeschuss werden weiterhin schwache Peaks der Ionen $[\text{MeHg}]^+$ und $[\text{Hg}]^+$ (m/z 217 bzw. 202) gefunden. Das beobachtete Fragmentierungsverhalten legt somit einen bevorzugten Bruch der Hg–S-Bindung nahe.

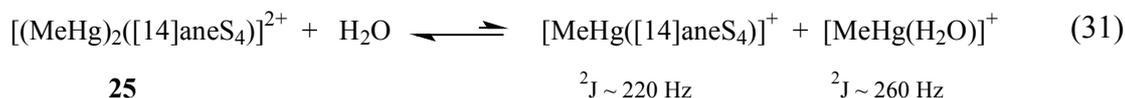
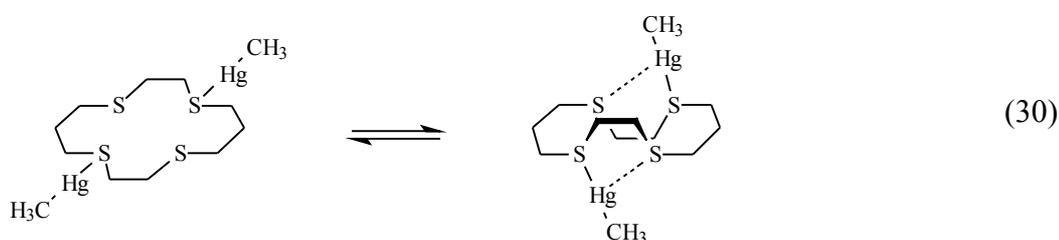
Im CI-Spektrum von **25** können hingegen gleich mehrere Massenpeaks Fragment-Ionen zugeordnet werden, in denen neben Hg- auch S-Atome vorliegen. So konnte ein Fragment mit m/z 485 identifiziert werden, in dem der Ligand nur eine MeHg^+ -Gruppe koordiniert. Wie der Vergleich von Isotopenmustern zeigt, wird ein Massenpeak bei m/z 351 nicht durch das Komplex-Dikation $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)]^{2+}$ verursacht. Hierbei handelt es sich statt dessen um ein durch Ringabbau entstandenes Fragment-Ion, das noch eine koordinierte MeHg^+ -Gruppe enthält. Weiterhin entsteht durch chemische Ionisation $[(\text{MeHg})_2\text{S} + \text{H}]^+$ (m/z 465). Für die Fragmentierung des Liganden unter CI-Bedingungen läßt sich aus den gefundenen Massenpeaks folgern, daß der Zerfall bevorzugt über den Verlust von $\text{S}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}$ -Segmenten erfolgt. Das EI-Spektrum wird hingegen durch den Abbau der MeHg^+ -Gruppen dominiert und zeigt starke Massenpeaks, die den Ionen $[\text{HgMe}_2]^+$, $[\text{MeHg}]^+$ und $[\text{Hg}]^+$ zugeordnet werden können.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{MeHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) und $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**) ermittelten $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten von 223.4 Hz (**24**) und 231.1 Hz (**25**) belegen insbesondere für **24** eine lineare Zweifach-Koordination des Quecksilbers (s. die Diskussion auf S. 78). Dabei sind auch schwächere intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen des Quecksilbers mit Thioetherfunktionen des gleichen bzw. eines anderen Ligandmoleküls in Lösung ziemlich sicher auszuschließen. Intermolekulare Hg–S-Kontakte führen im Festkörper von **24** zur einer räumlichen Vernetzung der Komplexkationen (S. 101).

Der 2J -Wert von **25** liegt allerdings im Grenzbereich zu dem Wert, der für **22**, also einem MeHg^+ -Thioetherkomplexe mit der Koordinationszahl 4, gefunden wurde (237.4 Hz). Er könnte damit auf eine partiell chelatartige Bindung des Quecksilbers hindeuten. Ähnlich wie es in der Festkörperstruktur von $[(\text{HgCl}_2)_2([\text{14}] \text{aneS}_4)]$ beobachtet wurde (s. S. 71),

könnte eine derartige Koordination unter Ausbildung stabiler Fünfringe erfolgen (Gl. 30). Überprüft wurde die alternative Erklärung, daß eine teilweise Dissoziation des Komplexes stattfindet, bei der Spuren von Wasser – die Komplexe wurden an der Luft gehandhabt – zur Bildung H₂O-kordinierter MeHg⁺-Gruppen führen könnten. Die H₂O-Koordination bringt eine ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg)-Kopplungskonstante von 260 Hz mit sich und sollte daher eine Erhöhung der gemittelten Konstante (schneller Ligandaustausch) bedingen (Gl. 31). Wie die experimentelle Untersuchung jedoch zeigt, wird ihr Wert selbst durch einen überstöchiometrischen Wassergehalt nur in äußerst geringem Maße beeinflusst, so daß eine derartige Dissoziation kaum oder gar nicht abläuft.



Als zusätzlicher Hinweis auf ein Bindungsgleichgewicht nach Gl. 30, könnte auch der starke Anstieg der ²J-Konstante von **25** mit steigender Temperatur gewertet werden, da höhere Temperaturen energetisch ungünstigere Konformationen des Liganden begünstigen. Im Umkehrschluß deutet die kaum temperaturabhängige ²J-Konstante der Verbindung **24** darauf hin, daß dort eine chelatartige Koordination auch bei höherer Temperatur die für eine Konformationsumwandlung nötige Energie nicht aufbringen kann.

Vergleicht man mit den Werten der ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg)-Kopplungskonstante linearer MeHg⁺-Komplexe von Phosphanen (²J = 160–180 Hz)¹⁴⁰ oder Thiolaten (²J = 150–170 Hz)³⁶, so weisen die deutlich höheren ²J-Werte von **24** und **25** auf einen größeren „s-Charakter“ der Hg–C-Bindung und daraus abgeleitet auf eine geringere Kovalenz der Hg–S-Bindung in Thioetherkomplexen hin (s. die Diskussion auf S. 9).

Die ¹³C-Signale der Methylgruppen von **24** (8.9 ppm) und **25** (7.6 ppm) sind gegenüber denen der tetraedrisch koordinierten MeHg⁺-Gruppen in **22** und **23** um ca. 8 ppm tieffeldverschoben. Sie geben damit einen ergänzenden Hinweis auf die lineare Koordination des

Quecksilbers, die auch für den Methionin-Komplex ($\delta_{\text{Me}} = 5.8 \text{ ppm}$)²⁶ gefunden wurde. Für **25** läßt sich dieser Befund hinsichtlich einer teilweise chelatartigen Koordination so deuten, daß diese unsymmetrisch – unter Ausbildung einer kurzen Hg–S-Bindung (C–Hg–S-Bindungswinkel nahe 180°) und eines längeren Hg–S-Kontaktes – erfolgt (Gl. 30). Weiterhin lassen die etwas höheren $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der linearen Komplexe in **24** und **25** die Vermutung zu, daß hier im Vergleich zu **22** etwas stabilere Hg–C-Bindungen vorliegen könnten (s. S. 79).

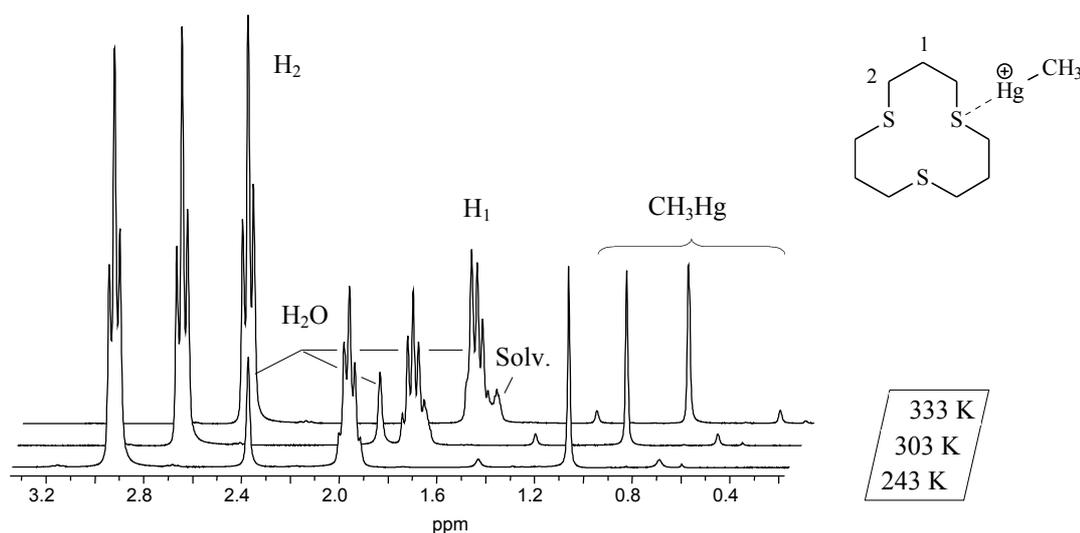


Abb. 5-10: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_3CN) von $[\text{MeHg}([\text{12}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Die Protonensignale der Liganden in $[\text{MeHg}([\text{12}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ und $[(\text{MeHg})_2([\text{14}]\text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ erfahren durch die Koordination zwar eine geringe Tieffeldverschiebung von 0.1–0.5 ppm, Anzahl und Multiplizität der Signale bleiben aber völlig unbeeinflusst. Dieser Befund läßt sich für beide Komplexe durch die Annahme eines schnellen Ligandaustausches erklären, der sich jedoch im Gegensatz zu **22** auch bei -30°C nicht einfrieren läßt. In Abb. 5-10 ist dies exemplarisch für **24** gezeigt. Man kann daraus schließen, daß die Hg–S-Bindungen in linearen MeHg^+ -Thioetherkomplexen offenbar labiler sind als in Komplexen, in denen die MeHg^+ -Gruppe durch drei Thioether-Schwefelatome gebunden wird.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{MeHg}([\text{12}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ werden statt der fünf Signale des Liganden, die man bei einer linearen Koordination der MeHg^+ -Gruppe erwartet, lediglich zwei detektiert. Wenngleich ein solcher Signalsatz auch bei einer sym-

metrischen Koordination des Quecksilbers durch alle S-Atome gefunden werden sollte, kann er bei der hier zweifelsfrei vorliegenden linearen Koordination nur durch den beschriebenen Ligandaustausch erklärt werden. Für das C₂-Atom (CH₂S) beobachtet man die für eine Metall-Koordination an einen σ -Donor erwartete Tieffeldverschiebung, während das Signal des C₁-Atoms (CH₂CH₂S) geringfügig zu höherem Feld verschoben wird. Möglicherweise läßt sich diese Hochfeldverschiebung in Anlehnung an die häufig abschirmende 1,4-Wechselwirkung in substituierten Cyclohexanen oder heteroatomsubstituierten Heterocyclen als „ γ -Effekt“ der MeHg⁺-Gruppe beschreiben.¹⁴¹ Andererseits sind Konformationsänderungen des Liganden gegenüber der freien Form nicht ausgeschlossen und könnten daher partiell die NMR-Verschiebungen beeinflussen.

Der für [(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtete Signalsatz mit drei nichtäquivalenten C-Atomen des Liganden entspricht dem des freien [14]aneS₄ und wird auch hier durch den oben diskutierten Ligandaustausch hervorgerufen. Die C-Atome in den Ethylenbrücken sind dabei etwas weniger tieffeldverschoben als diejenigen der äußeren C-Atome in den Propylenbrücken; wie in **24** sind die Signale der zentralen Propylen-C-Atome zu höherem Feld verschoben. Vergleicht man **24** und **25**, so läßt sich feststellen, daß das Ausmaß der koordinationsbedingten Verschiebungen mit der Anzahl der komplexierten MeHg⁺-Gruppen steigt.

Bei ¹⁹⁹Hg-NMR-Messungen an **25** konnte kein Signal detektiert werden. Die Ursache dafür ist unklar. Für **24** wurde hingegen ein ¹⁹⁹Hg-Signal bei $\delta_{\text{Hg}} = -886.2$ ppm ermittelt, was einer Hochfeldverschiebung von ca. 700 ppm gegenüber **22** (mit tetraedrisch koordiniertem Hg-Atom) entspricht. Verglichen mit den δ_{Hg} -Werten anderer linearer MeHgX-Verbindungen liegt die Abschirmung des Quecksilbers in **24** in einem Bereich, der auch für X = Cl⁻, Br⁻, I⁻ (-800 bis -1100 ppm) gefunden wird. Sie ist damit höher als die in Verbindungen mit Thiolaten [X = SPh (-553 ppm), Glutathion (-587 ppm)]²⁹ oder Phosphanen (vgl. S. 6, Tab.1-1) beobachtete Abschirmung.

5.2.6 Festkörperstrukturen von $[\text{MeHg}([12]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) und $[(\text{MeHg})_2([14]\text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**)

Diffractionstaugliche Einkristalle der Verbindungen **24** und **25** wurden bei Raumtemperatur aus Lösungen in CH_3CN erhalten, in die Diethylether über die Gasphase eindiffundiert war. Beide Verbindungen kristallisieren monoklin, und zwar in der polaren Raumgruppe Cc mit $Z = 4$ (**24**) bzw. in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$ (**25**). Weitere Angaben über die Kristalldaten, die Messung der Reflexintensitäten und die Strukturverfeinerung sowie eine Liste der Atomkoordinaten (ohne H-Atome) finden sich für diese Verbindungen in den Tabellen 8-6(a–b) und 8-7(a–b) des Anhangs. Den Tab. 5-4 und Tab. 5-5 dieses Abschnittes können ausgewählte Bindungslängen und -winkel entnommen werden.

In Kristallen der Verbindung **24** besetzen sowohl die $[\text{MeHg}([12]\text{aneS}_3)]^+$ - als auch die BF_4^- -Ionen allgemeine Punktlagen. Wie Abb. 5-11 verdeutlicht, weist das Quecksilber die „charakteristische“ Koordinationszahl 2 auf und wird linear durch ein C-Atom der Methylgruppe und ein S-Atom des Thioetherliganden gebunden. Darüber hinaus liegen weitere Kontakte des Quecksilberatoms zu zwei F-Atomen sowie zu zwei S-Atomen unterschiedlicher Liganden vor. Daraus resultiert eine „effektive“ Koordinationszahl von 6 oder 4, abhängig davon, ob man die $\text{Hg} \cdots \text{F}$ -Kontakte einbezieht oder nicht. Für $\text{KZ} = 6$ ist diese effektive Koordinationssphäre des Quecksilbers als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben.

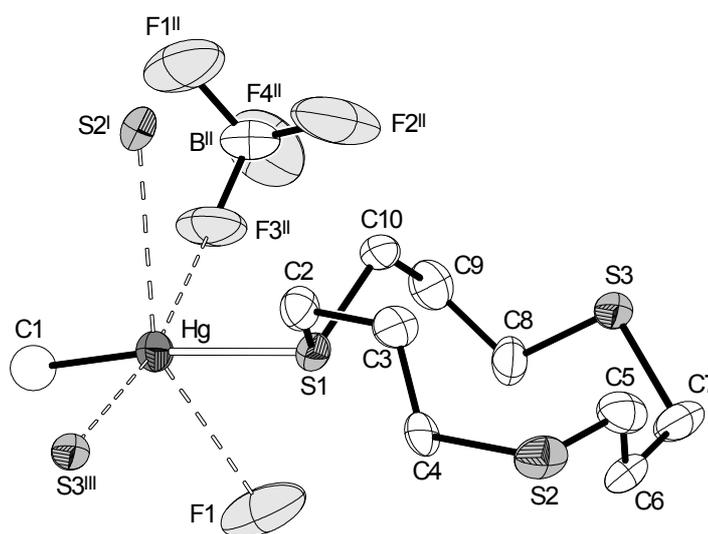


Abb. 5-11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{MeHg}([12]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) (ohne H-Atome). Gestrichelte Linien stehen für schwächere, teilweise rein ionische Wechselwirkungen des Quecksilbers mit weiteren Atomen.

Das C(1)-Atom der Methylgruppe ergab bei anisotroper Verfeinerung unrealistische Auslenkungsparameter und wurde deshalb isotrop verfeinert; ein Splitatom-Modell führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Hg–C-Bindungslänge von 2.11(2) Å stimmt aber im Rahmen der etwas größeren Standardabweichung mit den Werten überein, die für verschiedene andere MeHg⁺-Verbindungen gefunden wurden.¹¹ Damit ist diese Bindung auch im Vergleich zu den MeHg⁺-Thioetherkomplexen **22** oder **23**, in denen die Hg-Atome höher koordiniert sind, nicht verkürzt.

Im Gegensatz dazu beobachtet man in **24** eine Hg–S-Bindungslänge von nur 2.441(4) Å, die damit um 0.272 Å kürzer ist als die mittlere Hg–S-Bindungslänge in **22**. Interessant ist der Vergleich mit Hg–S-Abständen in MeHg⁺-Thiolatverbindungen, in denen Hg-Atome ebenfalls linear koordiniert sind, beispielsweise mit dem L-Cystein- (2.35(1) Å)¹⁴² oder DL-Penicillamin-Komplex (2.38(1) Å)¹⁴³. Dabei zeigt sich, daß die entsprechenden Bindungslängen in MeHg⁺-Thioetherverbindungen mit linearer Hg-Koordination offenbar nur wenig länger sind. Für **24** läßt sich daraus schließen, daß auch der neutrale Thioether, wie Thiolate, überwiegend kovalent gebunden wird.

Tab. 5-4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [MeHg([12]aneS₃)](BF₄) (**24**).

Hg–C(1)	2.11(2)		
Hg–S(1)	2.441(4)	C(1)–Hg–S(1)	168.1(6)
Hg–S(2)#1	3.176(4)	C(1)–Hg–S(2)#1	101.4(6)
Hg–S(3)#3	3.256(4)	C(1)–Hg–S(3)#3	100.4(5)
Hg···F(1)	2.97(1)	C(1)–Hg–F(1)	92.0(7)
Hg···F(3)#2	3.18(1)	C(1)–Hg–F(3)#2	76.4(6)
S(1)–Hg–F(1)	76.6(4)	F(1)–Hg–S(2)#1	149.1(3)
S(1)–Hg–S(2)#1	87.2(1)	F(1)–Hg–F(3)#2	84.5(4)
S(1)–Hg–S(3)#3	85.9(1)	F(1)–Hg–S(3)#3	104.4(3)
S(1)–Hg–F(3)#2	98.9(3)	F(3)#2–Hg–S(3)#3	170.7(3)
S(2)#1–Hg–S(3)#3	100.3(1)		
S(2)#1–Hg–F(3)#2	72.1(2)		

Symmetrieoperationen: #1: $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$; #2: $x, -y, z + 1/2$; #3: $x + 1/2, y + 1/2, z$

Mit einem Wert von 168.1(6)° weicht der C(1)–Hg–S(1)-Bindungswinkel merklich von der Linearität ab. Verantwortlich dafür sind insbesondere die schwächeren, intermolekularen Wechselwirkungen des Quecksilberatoms mit zwei S-Atomen benachbarter Komplexe. Obwohl die zugehörigen Bindungslängen von 3.176(4) Å [Hg–S(2)] und 3.256(4) Å [Hg–S(3)^{III}] deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.54 Å liegen, dürfte der kovalente Anteil dieser „sekundären“ Bindungen gering sein.

Wie Abb. 5-12 verdeutlicht, beeinflussen diese schwachen Hg–S-Bindungen den C(1)–Hg–S(1)-Bindungswinkel dennoch deutlicher als die Hg ··· F(1)- und Hg ··· F(3)^{II}-Kontakte, die mit 2.97(1) bzw. 3.18(1) Å nur wenig unter bzw. über der Summe der van-der-Waals-Radien (3.07 Å) liegen. Insgesamt führen diese schwachen Wechselwirkungen des Quecksilbers zu einer dreidimensionalen Vernetzung. Der in Abb. 5-13 dargestellte Packungsausschnitt aus dem Kristall veranschaulicht diese, im folgenden näher beschriebene Verknüpfung.

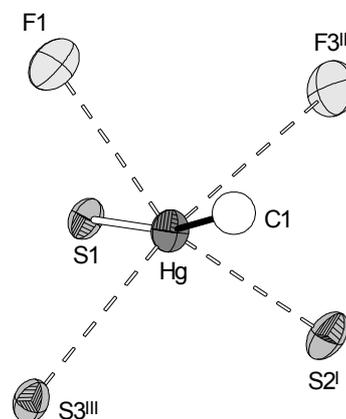


Abb. 5-12: Durch schwache Hg–S-Bindungen „gestauchter“ S(1)–Hg–C(1)-Winkel in **24**.

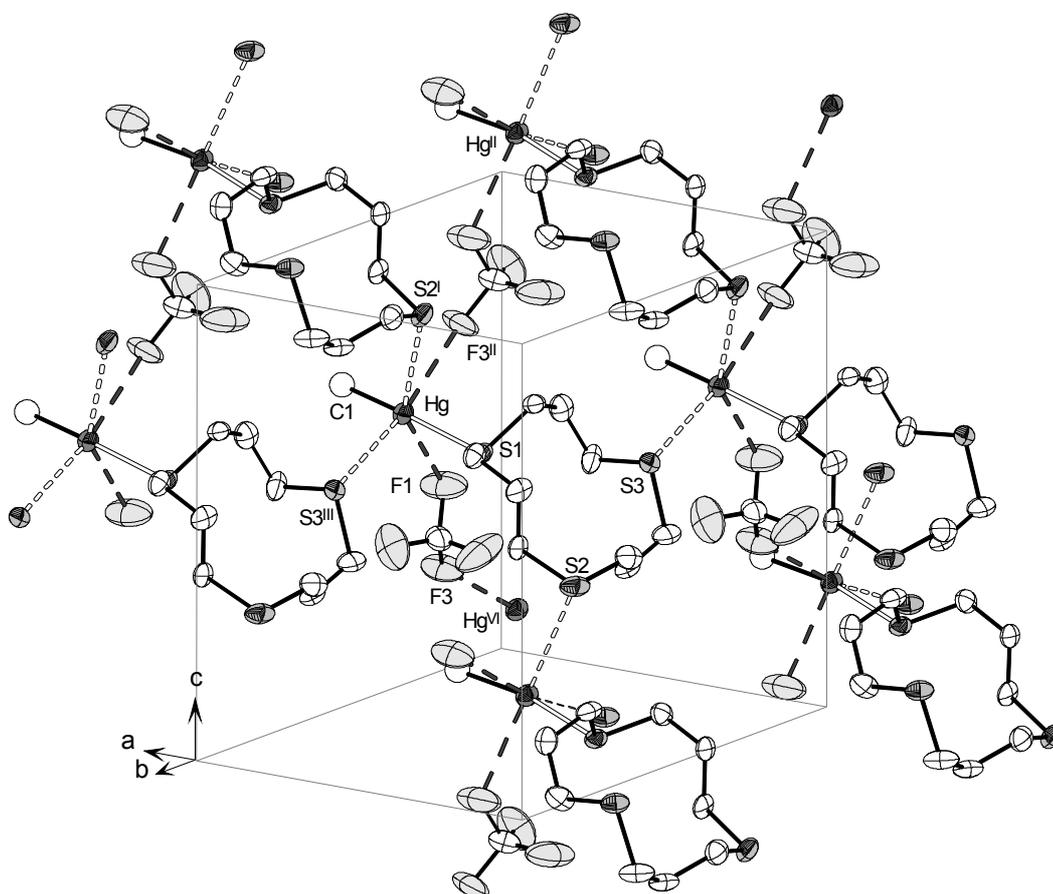


Abb. 5-13: Dreidimensionale Vernetzung im Festkörper von $[\text{MeHg}([12]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) (ohne H-Atome). Dunkelgrau gestrichelte Linien deuten die Verknüpfung der Hg-Atome durch BF_4^- -Ionen zu „Zick-Zack“-Ketten an, die parallel zur kristallographischen c-Achse verlaufen.

Die Hg-Atome besetzen Punktlagen in Ebenen parallel zur kristallographischen b,c-Ebene. Sie werden innerhalb einer jeden Ebene durch BF_4^- -Ionen zu „Zick-Zack“-Ketten verknüpft, die den Festkörper in kristallographischer c-Richtung durchlaufen. Alle MeHg^+ -Gruppen liegen dabei annähernd parallel zur a-Achse und weisen in dieselbe Richtung des Kristalls. Weiterhin werden die „Zick-Zack“-Ketten einer Schicht durch sekundäre Hg–S-Bindungen verknüpft, die aus Wechselwirkungen der beiden weiteren S-Donoren eines jeden Liganden mit Hg-Atomen unterschiedlicher Ketten resultieren. Da jeder Ligand neben diesen Wechselwirkungen *innerhalb* einer Schicht auch eine kovalente Hg–S-Bindung zu einem Hg-Atom der *nächsten* Schicht ausbildet, entsteht eine dreidimensionale Verknüpfung. Wie in der Mehrzahl seiner Verbindungen weist der Ligand [12]aneS₃ auch in **24** die nahezu unveränderte [3333]-Konformation der freien Form auf (S. 17).

In Kristallen der Verbindung **25** besetzen die Atome allgemeine Punktlagen derart, daß das Kation kristallographische C_i -Symmetrie aufweist. Anders als [12]aneS₃ in **24** bindet hier jeder [14]aneS₄-Ligand *zwei* MeHg^+ -Gruppen und zwar an einander gegenüberstehenden S-Atomen. Wie Abb. 5-14 zeigt, wird somit jedes Hg-Atom durch ein C-Atom der Methylgruppe und ein S-Atom des Thioetherliganden linear koordiniert. Durch zusätzliche Hg ··· F-Kontakte wird die „effektive“ Koordinationszahl des Quecksilbers auf 5 erhöht, wobei die resultierende Hg-Umgebung als verzerrt quadratisch-pyramidal beschrieben werden kann. F(1)^{II} besetzt dabei die apicale Position der quadratischen Pyramide.

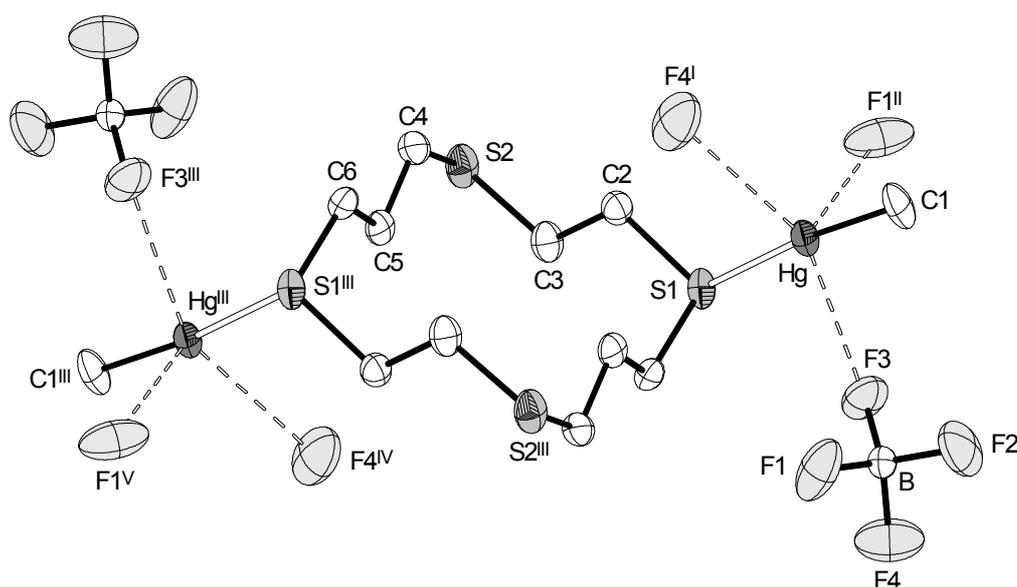


Abb. 5-14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $[(\text{MeHg})_2([\text{14}] \text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**) (ohne H-Atome). Gestrichelte Linien stehen für schwache Hg ··· F-Wechselwirkungen.

Die Hg–C-Bindung weist mit 2.068(7) Å eine nahezu gleiche Länge auf wie die der Verbindung **22**, in der das Quecksilber höher koordiniert ist. Daß diese Bindungslänge auch dem Mittelwert entspricht, der für MeHg⁺-Verbindungen mit verschiedenen anderen Donoren gefunden wurde,¹¹ verdeutlicht den insgesamt geringen Einfluß den die Koordinationszahl und die Art des Donors auf die Länge der Hg–C-Bindung haben.

Tab. 5-5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ (**25**).

Hg–C(1)	2.068(7)		
Hg–S(1)	2.425(2)	C(1)–Hg–S(1)	174.7(2)
Hg··F(4)#1	2.946(5)	C(1)–Hg–F(4)#1	93.2(3)
Hg··F(1)#2	2.947(5)	C(1)–Hg–F(1)#2	95.8(2)
Hg··F(3)	3.043(4)	C(1)–Hg–F(3)	108.0(2)
S(1)–Hg–F(4)#1	91.5(1)	F(4)#1–Hg–F(1)#2	103.7(1)
S(1)–Hg–F(1)#2	85.5(1)	F(4)#1–Hg–F(3)	155.1(2)
S(1)–Hg–F(3)	66.9(1)	F(1)#2–Hg–F(3)	87.4(1)

Symmetrieoperationen: #1: $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$; #2: $x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$

Mit 2.425(2) Å ist die Hg–S(1)-Bindung noch etwas kürzer als in **24**, wobei der C(1)–Hg–S(1)-Winkel mit 174.7(2)° vergleichsweise wenig von der Linearität abweicht, obwohl auch hier zusätzliche, schwache Wechselwirkungen des Quecksilbers beobachtet werden. Anders als in **24**, zeigt das Quecksilberatom in **25** derartige Wechselwirkungen nur mit Fluor-, nicht jedoch mit Schwefelatomen. Die gefunden Hg··F-Abstände von 2.946(5), 2.947(5) und 3.043(4) Å liegen geringfügig unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.07 Å. Berücksichtigt man außerdem den hohen Elektronegativitätsunterschied zwischen Quecksilber und Fluor, so kann man schließen, daß es sich hierbei um überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen handelt. Die beiden potentiellen Donoren S(2) und S(2)^{III} eines jeden Ligandmoleküls werden nicht für einen zusätzlichen Ladungsausgleich genutzt.

Wie für eine eher ionische Wechselwirkung zu erwarten und aus den C(1)–Hg–F- und S(1)–Hg–F-Bindungswinkeln abzulesen ist, stehen die Atome F(4)^I und F(1)^{II} annähernd rechtwinkelig auf der C(1)–Hg–S(1)-Achse. Das Atom F(3) ist hingegen deutlich in Richtung auf S(1) verschoben. Diese Anordnung und der unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.15 Å liegende F(3)··S(1)-Abstand von 3.057 Å weisen auf eine direkte Wechselwirkung auch dieser Atome hin. Die Positivierung des S(1)-Atoms durch

den Elektronenzug der MeHg^+ -Gruppe läßt diese elektrostatische $\text{S} \cdots \text{F}$ -Wechselwirkung sinnvoll erscheinen.

Ähnlich wie in **24** führen die schwachen $\text{Hg} \cdots \text{F}$ -Kontakte auch in **25** zu einer räumlichen Vernetzung der Hg-Atome, die in parallelen Schichten im Kristall angeordnet sind. Abb. 5-15 zeigt einen Ausschnitt aus einer derartigen Schicht in der Aufsicht. Innerhalb einer Schicht werden zunächst zwei Hg-Atome durch die Wechselwirkung mit jeweils zwei F-Atomen [F(1) und F(4)] zweier BF_4^- -Ionen verknüpft, wodurch ein 8-gliedriger Ring entsteht. Das dritte Fluoratom eines jeden Anions [F(3)] bildet dann einen etwas längeren $\text{Hg} \cdots \text{F}$ -Kontakt zu einem Hg-Atom eines benachbarten Rings aus. Dadurch kommt es zu einer zweidimensionalen Vernetzung.

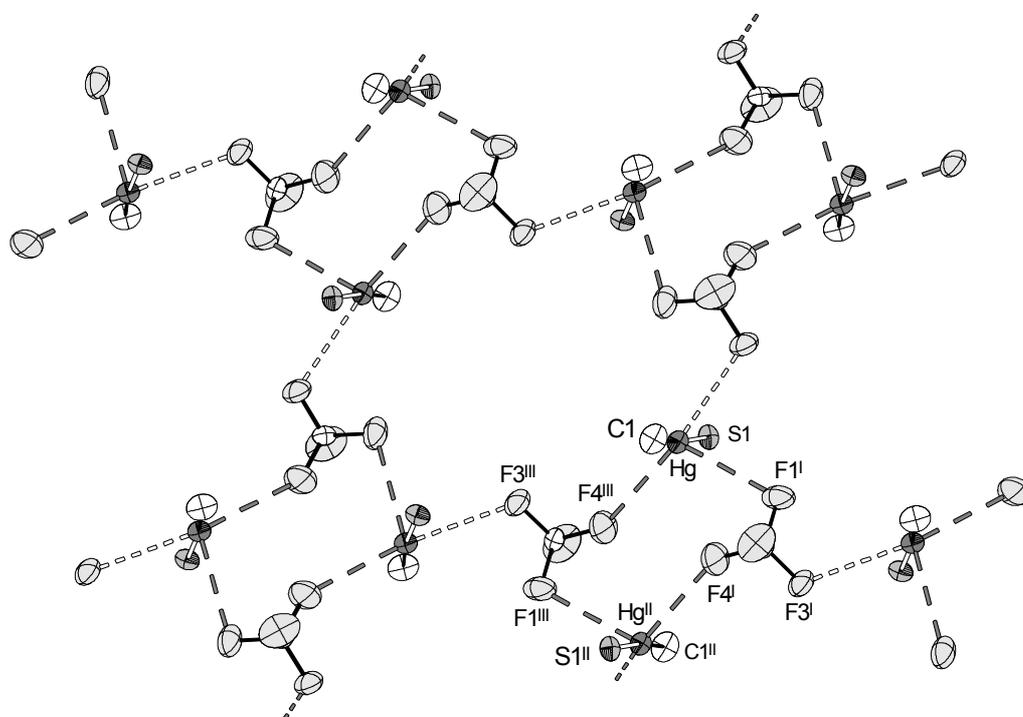


Abb. 5-15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **25**. Je zwei Hg-Atome werden durch kürzere $\text{Hg} \cdots \text{F}$ -Kontakte (dunkelgrau gestrichelt) verknüpft; längere $\text{Hg} \cdots \text{F}(3)$ -Kontakte bewirken die Vernetzung zu einer Schicht. Zur Vereinfachung wurde nur die „effektive“ Koordinationssphäre der Hg-Atome dargestellt.

Da jeder Thioetherligand zwei MeHg^+ -Gruppen koordiniert, deren Hg-Atome aber in benachbarten Schichten liegen, werden diese Schichten durch die Gerüst-atome des Liganden in der dritten Raumrichtung verknüpft. Wie die Abb. 5-16 zeigt, führt diese dreidimensionale Vernetzung zu einer alternierenden Anordnung polarer und unpolare Bereiche.

Diese offenbar recht effektive Packung der Komplexkationen und der BF_4^- -Anionen ist möglicherweise der Grund dafür, warum $[\text{14}] \text{aneS}_4$ die MeHg^+ -Gruppen nicht chelatartig koordiniert. Diese Überlegung ist insbesondere mit Blick auf die NMR-Daten der Verbindung **25** wichtig (S. 95), da diese auf ein chelatisierendes Verhalten des Liganden in Lösung hindeuten. Wie bereits an anderer Stelle beschrieben, findet man eine derartige Koordination des Quecksilbers durch zwei oder vier S-Donoren des Liganden in den kristallinen Verbindungen $[(\text{HgCl}_2)_2([\text{14}] \text{aneS}_4)]$ bzw. $[\text{Hg}([\text{14}] \text{aneS}_4)(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (s. S. 71).

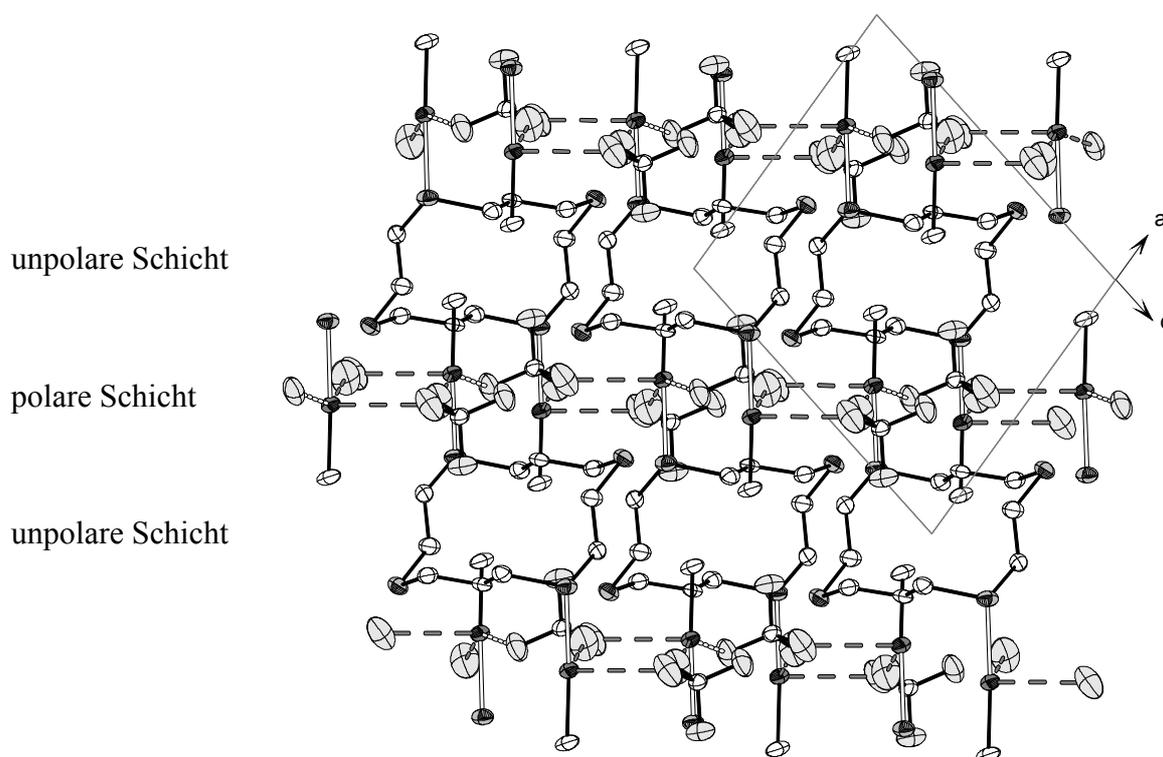


Abb. 5-16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **25** (ohne H-Atome). Man erkennt die alternierende Anordnung polarer und unpolarer Schichten.

Weiterhin läßt die Abb. 5-16 erkennen, daß der Thioetherligand in **25** in derselben [3434]-Konformation vorliegt, die auch für freies $[\text{14}] \text{aneS}_4$ gefunden wurde (S. 17). Dieser Ligand wird somit durch die Koordination der MeHg^+ -Gruppen strukturell kaum beeinflusst, was sich ebenfalls in den S–C- und C–C-Bindungslängen sowie in den zugehörigen Bindungswinkeln widerspiegelt.

5.2.7 Verhalten von MeHg^+ -Thioetherkomplexen in Lösung

Die Stabilität von MeHg^+ -Verbindungen ist in der Regel etwas geringer als die vergleichbarer Hg^{2+} -Komplexe. Der Unterschied zwischen den Komplexbildungskonstanten wächst dabei mit der *Weichheit* des Liganden, was nach Pearson als „antisymbiotischer Effekt“ zu verstehen ist.¹⁴⁴ Dabei verringert die weiche Base CH_3^- die Affinität des Quecksilbers gegenüber weiteren weichen Liganden. Obgleich die Stabilität vieler MeHgX -Komplexe in wässriger Lösung untersucht wurde, existieren nur sehr wenige Angaben über entsprechende Thioetherverbindungen. Danach weisen sie jedoch in wässriger Lösung außerordentlich kleine Bildungskonstanten auf, was sich sehr eindrucksvoll im Vergleich mit MeHg^+ -Thiolatkomplexen widerspiegelt, die bis zu 10^{16} -mal stabiler sind.¹²²

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten MeHg^+ -Thioetherkomplexe wurden in umfangreichen Versuchsreihen auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, Anionen, Neutralliganden oder Brønsted-Säuren untersucht. Aus den Ergebnissen lassen sich interessante Aussagen über die relativen Stabilitäten der Komplexe und über eine mögliche biologische Relevanz ableiten. Weiterhin wurden die Bildungsreaktionen der Komplexe in CD_3CN untersucht, um Details über die Gleichgewichtslage dieser Reaktionen und das Koordinationsverhalten unterschiedlicher Thioetherliganden zu ermitteln.

Reaktion cyclischer Thioether mit MeHgBF_4

Um Hinweise auf die Gleichgewichtslage der Reaktion von MeHg^+ mit den Thioethern [9]ane S_3 und [12]ane S_3 zu erhalten, wurden Lösungen der Liganden (L) in CD_3CN mit unterschiedlichen Mengen des H_2O -Adduktes von MeHgBF_4 versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Deutung der Meßdaten erfolgt unter Berücksichtigung des Ligandaustauschprozesses, der bereits bei der Charakterisierung der Komplexe näher beschrieben wurde. Er führt dazu, daß für chemische Verschiebungen und $^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten nur gemittelte Werte aller in Lösung vorliegenden Spezies erhalten werden. Kennt man die chemischen Verschiebungen oder ^2J -Werte der Ausgangsverbindungen („frei“) sowie der Produktkomplexe („K“), so läßt sich aus den experimentell ermittelten Werten („exp“) die nach der Gleichgewichtseinstellung (Gl. 32) vorliegende Spezies-Verteilung in Lösung berechnen.



Mit Hilfe der nachfolgenden Beziehungen kann dann aus der beobachteten ^{13}C -NMR-Verschiebung des Liganden der Anteil an komplexiertem Ligand (Gl. 33) oder aus der gemessenen ^2J -Kopplungskonstante der Anteil der MeHg^+ -Gruppen, die an den Ligand gebunden sind (Gl. 34), bestimmt werden.

$$\boxed{\delta_{\text{exp}} = y \cdot \delta_{\text{frei}} + z \cdot \delta_{\text{K}}} \quad \text{mit } y + z = 1 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{z = (\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{frei}}) \cdot (\delta_{\text{K}} - \delta_{\text{frei}})^{-1}} \quad (33)$$

$$\boxed{{}^2\text{J}_{\text{exp}} = x \cdot {}^2\text{J}_{\text{frei}} + z \cdot {}^2\text{J}_{\text{K}}} \quad \text{mit } x + z = 1 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{z = ({}^2\text{J}_{\text{exp}} - {}^2\text{J}_{\text{frei}}) \cdot ({}^2\text{J}_{\text{K}} - {}^2\text{J}_{\text{frei}})^{-1}} \quad (34)$$

Die für die **Umsetzung von [9]aneS₃ mit [MeHg(H₂O)](BF₄)** erhaltenen experimentellen Kopplungskonstanten sind neben den ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Liganden in Tab. 5-6 wiedergegeben. Zum Vergleich sind zusätzlich berechnete ^2J -Werte ($^2\text{J}_{\text{ber}}$) aufgeführt, die sich unter der Voraussetzung ergeben, daß der Ligand vollständig koordiniert ist ($^2\text{J}_{\text{K}} = 237.4 \text{ Hz}$) und überschüssiges MeHg^+ als H_2O -Addukt ($^2\text{J}_{\text{frei}} = 260 \text{ Hz}$) vorliegt.

Tab. 5-6: Experimentelle und berechnete Daten für verschiedene molare Verhältnisse von [9]aneS₃ und [MeHg(H₂O)](BF₄) ($^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{199}\text{Hg})$ in Hz, δ in ppm, 300 (^1H) bzw. 75.5 (^{13}C) MHz, CD₃CN).

MeHg ⁺ : [9]aneS ₃	$^2\text{J}_{\text{exp}}$	$^2\text{J}_{\text{ber}}$	$\delta_{\text{exp}}(^{13}\text{C}, \text{CH}_2)$
0.5 : 1	237.3		33.50 (br)
0.75 : 1	237.4		31.85 (br)
0.95 : 1	237.4		30.87
1.5 : 1	243.7	244.9	30.33
2.0 : 1	249.8	248.7	30.33
2.8 : 1	253.7	251.9	30.33
22	237.4 ($^2\text{J}_{\text{K}}$)		30.39 (δ_{K})
[9]aneS ₃			35.42 (δ_{frei})

Wie aus den Daten abzuleiten ist, werden bei einem Überschuß an [9]aneS₃ alle MeHg⁺-Gruppen komplexiert und zeigen bereits hier exakt die Kopplungskonstante der Verbindung [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (**22**). Umgekehrt führt ein Überschuß an MeHg⁺ zu keiner weiteren Koordination von [9]aneS₃, obwohl eine Wechselwirkung weiterer MeHg⁺-Gruppen mit verbleibenden, nichtbindenden Schwefelorbitalen des Komplexes denkbar wäre. Dies läßt sich aus dem ¹³C-NMR-Signal des Liganden schließen, das auch bei hohen MeHg⁺-Konzentrationen vollkommen unbeeinflusst bleibt. Außerdem kann der beobachtete Anstieg der ²J-Kopplung – wie die gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten zeigt – vollständig auf die Erhöhung des [MeHg(H₂O)]⁺-Anteils zurückgeführt werden. Da somit weder ein Überschuß an Ligand noch an MeHg⁺ einen Einfluß auf die Gleichgewichtslage der Reaktion hat, muß das Gleichgewicht auch bei einem Verhältnis von 1:1 vollständig auf der Seite des Komplexes liegen (Gl. 35).



Die zusätzliche Beobachtung, daß sich auch der ²J-Wert einer CD₃CN-Lösung der reinen Verbindung **22** in Anwesenheit eines doppelten Überschusses von [9]aneS₃ nicht verändert, untermauert diesen Befund. Gleichzeitig wird dadurch verdeutlicht, daß weder CD₃CN noch H₂O ausreichend starke Liganden sind, um die Komplexierung der MeHg⁺-Kationen durch [9]aneS₃ aufzubrechen.

Anders als [9]aneS₃ bindet [12]aneS₃ die MeHg⁺-Gruppe bevorzugt über nur eines der drei Schwefelatome und ist daher in Lage, auch mehrere Gruppen zu komplexieren. Weiterhin ist unter bestimmten Umständen auch eine chelatartige Koordination der Quecksilberkomponente nicht völlig auszuschließen (s. u.). Aus diesem Grund gestaltet sich die Deutung der in Tab. 5-7 aufgeführten Meßergebnisse der analogen **Reaktion von [12]aneS₃ mit [MeHg(H₂O)](BF₄)** erheblich komplizierter.

Bei einem MeHg⁺ : [12]aneS₃-Verhältnis von 0.5:1 ermittelt man eine etwas kleinere ²J_{exp}-Konstante als für ein Verhältnis von 1:1 oder für die reine Verbindung **24**. Somit liegt das Gleichgewicht der Reaktion (Gl. 36) bei einem Verhältnis von 1:1 zwar weit, aber nicht vollständig auf der Seite des Thioetherkomplexes.



Der für das Verhältnis von 0.5:1 ermittelte $^2J_{\text{exp}}$ -Wert von ca. 222 Hz kann näherungsweise als Grenzwert ($^2J_{\text{K}}$) bei vollständiger, linearer Komplexierung eines MeHg^+ -Kations angesehen werden und wurde daher zur Berechnung der theoretischen 2J -Werte benutzt. Diese erfolgte unter der vereinfachenden Annahme, daß sowohl eine ($^2J_{1\text{ber}}$), als auch zwei ($^2J_{2\text{ber}}$) oder drei ($^2J_{3\text{ber}}$) MeHg^+ -Gruppen mit einem 2J -Wert von 222 Hz an den Ligand gebunden sind und alle weiteren MeHg^+ -Kationen als H_2O -Addukt ($^2J = 260$ Hz) vorliegen.

Tab. 5-7: Experimentelle und berechnete Daten für verschiedene molare Verhältnisse von $[\text{12}] \text{aneS}_3$ und $[\text{MeHg}(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)$ ($^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ in Hz, δ in ppm, 300 (^1H) bzw. 75.5 (^{13}C) MHz, CD_3CN).

$\text{MeHg}^+ : [\text{12}] \text{aneS}_3$	$^2J_{\text{exp}}$	$^2J_{1\text{ber}}$	$^2J_{2\text{ber}}$	$^2J_{3\text{ber}}$	$\delta_{\text{exp}}(^{13}\text{C}, \text{SCH}_2)$	$\delta_{\text{exp}}(^{13}\text{C}, \text{MeHg})$
0.5 : 1	221.9				29.58	8.99
1.05 : 1	224.6	223.8			30.31	8.84
1.5 : 1	227.5	234.7			31.10	8.50
1.95 : 1	230.0	240.5			31.55	8.07
2.6 : 1	235.7	245.4	230.8		32.02	7.10
3.1 : 1	239.3	247.7	235.5	223.2	32.33	6.05
3.9 : 1	243.2	250.2	240.5	230.8	32.48	5.24
4.5 : 1	246.1	251.6	243.1	234.7	32.60	4.51
24	223.4				30.28	8.86
$[\text{12}] \text{aneS}_3$					28.85	

Die für einen zunehmenden Überschuß an MeHg^+ -Gruppen ermittelten, experimentellen 2J -Konstanten sind deutlich kleiner als die $^2J_{1\text{ber}}$ -Werte, welche unter der Annahme berechnet wurden, daß nur eine MeHg^+ -Gruppe koordiniert ist (Abb. 5-17). Sehr viel besser stimmen hingegen die $^2J_{2\text{ber}}$ -Werte mit den experimentellen Konstanten überein – insbesondere ab einem Verhältnis von 2.6:1. Es ist wahrscheinlich, daß die gleichbleibend höheren Werte von $^2J_{\text{exp}}$ gegenüber $^2J_{2\text{ber}}$ sowie die Hochfeldverschiebung der MeHg^+ -Gruppe überwiegend aus einem Anstieg der $[\text{MeHg}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Konzentration ($\delta_{\text{Me}} \approx 0$ ppm) resultieren. Aus der Verschiebung der MeHg^+ -Gruppe abgeleitet wäre bei einem molaren

Verhältnis von 2:1 und 4.5:1 etwa 90 % bzw. 50 % des Quecksilbers an den Thioether gebunden, was der Komplexierung von 1.8 bzw. 2.25 MeHg⁺-Gruppen pro Ligand entspricht. Demgegenüber ist die Änderung der Ligandsignale bis zu einem Verhältnis von 1.5:1 gleichmäßig und wird danach zunehmend kleiner; bleibt aber auch über ein Verhältnis von 3.1:1 hinaus bestehen. Somit könnte dieser Befund die partielle Bindungen einer dritten MeHg⁺-Gruppe andeuten.

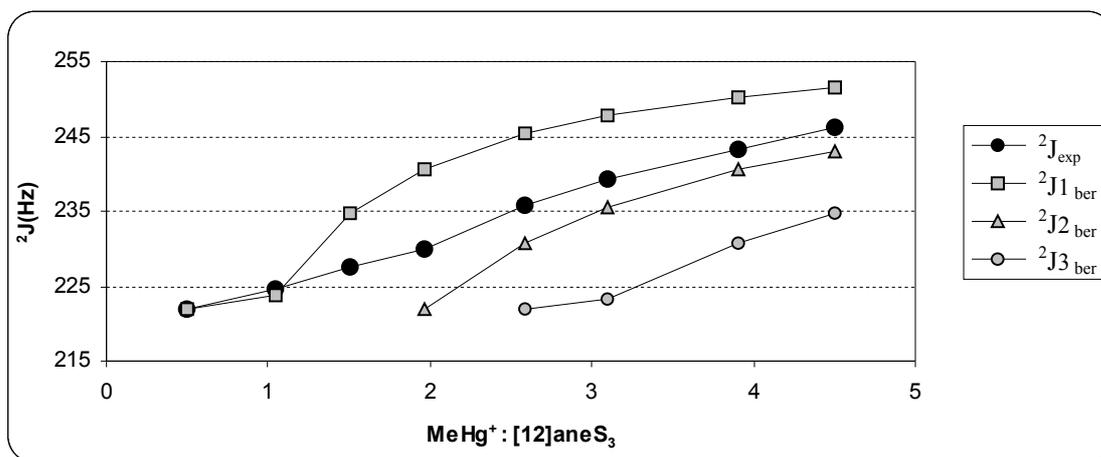
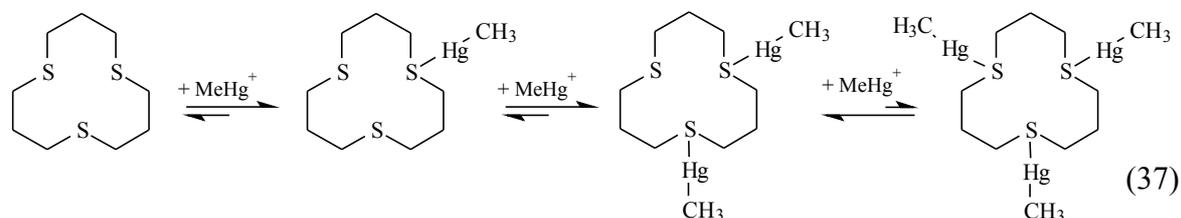


Abb. 5-17: Experimentelle und berechnete $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom MeHg⁺ : [12]aneS₃-Verhältnis.

Zusammenfassend läßt sich damit das Koordinationsverhalten von [12]aneS₃ in CD₃CN zumindest soweit beschreiben, daß eine erste und eine zweite MeHg⁺-Gruppe überwiegend, eine dritte aber nur in geringem Ausmaß komplexiert wird (Gl. 37).



Die erste MeHg⁺-Gruppe wird dabei ausschließlich linear gebunden, was jedoch nicht zwangsläufig auch für eine zweite Gruppe gelten muß. Computersimulationen des freien Liganden legen die Vermutung nahe, daß in Lösung relativ häufig Konformationen vorliegen, in denen jeweils zwei Schwefelatome auf einer Seite des Moleküls positioniert

sind.¹⁴⁵ Somit könnte die erste MeHg^+ -Gruppe durch das gegenüberliegende S-Atom bevorzugt linear gebunden und die Bindung der zweiten Gruppe durch zwei S-Atome dabei erzwungen werden. Die Untersuchungsergebnisse lassen jedoch keine sicheren Rückschlüsse auf das Auftreten einer chelatartigen Koordination der zweiten MeHg^+ -Gruppe zu.

Stabilität gegenüber Lösungsmitteln

Wie die Reaktion von $[\text{MeHg}(\text{H}_2\text{O})]^+$ mit [9]ane S_3 verdeutlicht (S. 108), zeigt sich die Verbindung $[\text{MeHg}([\text{9]aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**) sowohl gegen leicht überstöchiometrische Mengen an H_2O als auch gegen einen großen Überschuß an CD_3CN (Lösungsmittel) unempfindlich. Wie verhalten sich MeHg^+ -Thioetherkomplexe jedoch gegenüber einem extremen Überschuß an Wasser – was besonders aus bioanorganischer Sicht von Interesse ist – oder aber gegenüber Lösungsmitteln größerer Donorstärke wie z. B. DMSO?



Die Frage, ob eine MeHg^+ -Thioetherverbindung in einem bestimmten Lösungsmittel in den entsprechenden MeHg^+ -Solvato-Komplex und den freien Ligand (L) dissoziiert (Gl. 38), läßt sich anhand der ermittelten NMR-Daten auf unterschiedlichen Wegen beantworten. Ein direkter Vergleich von $^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten oder von absoluten chemischen Verschiebungen, die für eine MeHg^+ -Verbindung in unterschiedlichen Lösungsmitteln erhalten wurden, kann jedoch nicht erfolgen, da der unterschiedlich starke Einfluß des Lösungsmittel auf diese Werte nicht einzuschätzen ist.

Ob eine Verbindung überhaupt dissoziiert, kann durch die Zugabe eines Ligandüberschusses überprüft werden, der ein vorliegendes Gleichgewicht auf die Seite des MeHg^+ -Thioetherkomplexes verschiebt. Dies äußert sich in einer Abnahme des gemittelten ^2J -Wertes, da die Kopplungskonstanten der zurückgedrängten MeHg^+ -Solvato-Komplexe höhere Werte aufweisen (z. B. mit DMSO bzw. H_2O : $^2\text{J} = 260$ Hz). Nähert sich die ermittelte ^2J -Konstante bei weiterer Zugabe an Ligand einem Wert asymptotisch an, so stellt dieser den Grenzwert der vollständigen MeHg^+ -Thioetherkomplexierung ($^2\text{J}_K$) dar. Mit diesem Wert läßt sich dann nach Gl. 34 (S. 107) das Ausmaß der Dissoziation berechnen. Da sich dieser ^2J -Grenzwert nicht in allen Fällen bestimmen ließ, wurde der Dissoziationsgrad einer Verbindung auch über einen Vergleich der Verschiebungsdifferenz der

Ligandsignale ($\Delta\delta$) in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten. $\Delta\delta$ beschreibt dabei die Differenz zwischen den ^{13}C -NMR-Signalen des Liganden, die für eine MeHg^+ -Verbindung ermittelt wurden, und den Signalen des unkoordinierten Liganden im gleichen Lösungsmittel, also $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{frei}}$. Da alle MeHg^+ -Thioetherkomplexe in CD_3CN weitgehend unzerlegt vorliegen, kann die dort bestimmte Verschiebungsdifferenz als Maximalwert einer vollständigen Koordination von MeHg^+ durch den jeweiligen Thioetherliganden angesehen werden. Diese Vorgehensweise setzt jedoch voraus, daß der jeweils unkoordinierte Thioether in allen Lösungsmitteln dieselbe Konformation aufweist.

Betrachtet man zunächst die Verbindung $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$, so löst sie sich aufgrund ihres ionischen Charakters in den in Tab. 5-8 aufgeführten polaren Lösungsmitteln, die hohe relative Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_r > 20$) besitzen. In THF, Et_2O oder CHCl_3 ($\epsilon_r < 10$) ist sie dagegen unlöslich. Abgesehen von CD_3CN fungieren die in der Tabelle aufgeführten Lösungsmittel gegenüber Quecksilberverbindungen als Sauerstoff-Donoren. Für den potentiellen S-Donor DMSO verwundert dies zunächst, da das elektronisch weiche Quecksilber nach dem HSAB-Konzept bevorzugt kovalente Bindungen mit weichen Donoren eingehen sollte. Die Bindung des Quecksilbers über den Sauerstoff des DMSO, die in allen strukturell charakterisierten Verbindungen gefunden wird,¹¹⁵ zeigt, daß hier offenbar ionische Wechselwirkungen einen erheblichen Einfluß auf die Bindungsbildung ausüben.

Tab. 5-8: NMR-Daten von $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**) in Lösungsmitteln unterschiedlicher Donorzahl ($^2\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ in Hz; $\Delta\delta$, δ in ppm).

Solv. (Donorzahl) ¹⁴⁶	$\Delta\delta(^{13}\text{C}, \text{CH}_2)$	$\delta(^{13}\text{C}, \text{MeHg})$	$^2\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$
CD_3CN (14.7)	- 5.03	0.67	237.4
D_2O (18.0)	- 4.68	0.11	237.5
DMF-d_7 (24.0)	- 4.86	0.0	235.1
DMSO-d_6 (29.8)	- 4.43	1.37	236.1

In einer Lösung von **22** in DMSO, dem stärksten Donor, beobachtet man bei sukzessiver Zugabe von weiterem Liganden einen Abfall der ^2J -Konstante bis auf einen Grenzwert von ca. 232.8 Hz. Dieser Befund läßt sich nur durch ein Gleichgewicht erklären, daß zunächst nicht vollständig auf der Komplexseite liegt. Berechnet man mit diesem Grenzwert den Anteil an DMSO-koordinierten MeHg^+ -Gruppen in der Lösung der reinen Verbindung **22**,

so ergibt sich für den [9]aneS₃-Komplex eine Dissoziation von etwa 12 %. Diesen Wert erhält man ebenfalls aus dem Verhältnis der Verschiebungsdifferenzen des Liganden ($\Delta\delta$) in DMSO und in CD₃CN.

Für die Lösungen von **22** in den schwächeren Donoren D₂O und DMF ergibt sich auf ähnlichem Weg eine etwas geringere Dissoziation von max. 7 bzw. 3 %, die hier nicht streng mit der Donorstärke korreliert. Berücksichtigt man zusammenfassend den extremen Überschuß der Lösungsmittel, so zeigt sich Verbindung **22** auch bei hoher Donorstärke des Solvens erstaunlich stabil.

Im Gegensatz dazu findet man sowohl für die Verbindung [MeHg([10]aneS₃)](BF₄), in der das Quecksilber ebenfalls tetraedrisch koordiniert ist, als auch für [MeHg([12]aneS₃)](BF₄) und [(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ eine starke Erhöhung der ²J-Kopplungskonstante in DMSO-Lösung, die auf eine sehr viel stärkere Dissoziation der Komplexe hinweist (Tab. 5-9). Berechnet man wiederum aus den Verschiebungsdifferenzen der Liganden das Ausmaß dieser Dissoziation, so ergibt sich, daß **23** zu etwa 60 %, **24** zu 80 % und **25** zu 90 % in den freien Ligand und [MeHg(DMSO)]⁺ zerfällt.

Tab. 5-9: Experimentelle Werte der ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg)-Kopplungskonstante von MeHg⁺-Thioetherkomplexen in verschiedenen Lösungsmitteln (in Hz).

	CD ₃ CN	D ₂ O	DMSO-d ₆
[MeHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (23)	236.1	236.6	246.5
[MeHg([12]aneS ₃)](BF ₄) (24)	223.4	Zers.	252.0
[(MeHg) ₂ ([14]aneS ₄)](BF ₄) ₂ (25)	231.1	Zers.	255.2

Die daraus zurückgerechneten theoretischen Werte der Kopplungskonstante des nicht dissoziierten Komplexes liegen für alle Verbindungen bei ca. 222 Hz, was für **24** und **25** der Erwartung entspricht, für **23** jedoch in DMSO eine bevorzugt lineare Koordination der MeHg⁺-Gruppe bedeuten würde. Geht man umgekehrt davon aus, daß die in CD₃CN gefundenen ²J-Werte von **23** und **25** auch in DMSO die zu erwartenden Grenzwerte darstellen, berechnet sich ein um „nur“ 15 bzw. 10 %-Punkte geringerer Dissoziationsgrad.

In jedem Falle lassen sich die Ergebnisse so interpretieren, daß sich die linearen Komplexe **24** und **25** aufgrund ihrer schwächeren Hg–S-Bindungen gegenüber DMSO instabil zeigen, wohingegen die MeHg⁺-Gruppe in **23** durch drei S-Donoren stärker gebunden ist und der

Thioether daher in deutlich geringerem Maße von DMSO verdrängt wird. Die sehr geringe Dissoziationsneigung des Komplexes $[\text{MeHg}([\text{9}]aneS_3)]^+$ – auch im Vergleich zu **23** – dürfte letztlich auf die Ausbildung von drei stabilen Fünfringen, die nur mit $[\text{9}]aneS_3$ möglich ist, und auf den makrocyclischen Effekt zurückzuführen sein.

Tendenziell ähnliche Verhältnisse sind auch in den wässrigen Lösungen der Komplexe zu beobachten. Sie können jedoch für **23**, **24** und **25** aus folgenden Gründen nicht quantitativ erfasst werden. Alle untersuchten Thioetherliganden weisen in freier Form eine nur geringe Wasserlöslichkeit auf. Daher hat ihre Entfernung aus dem Gleichgewicht (Ausfällung), die mit einer merklichen Dissoziation der Komplexe (**24**, **25**) einhergeht, eine vollständige Zersetzung der Verbindungen zur Folge. Verbindung **23** entzieht sich einer quantitativen Erfassung des Dissoziationsgrades, da in D_2O größere $\Delta\delta$ -Werte der Ligand-C-Atome gefunden werden als in CD_3CN , was auf eine unterschiedliche Konformation des freien $[\text{10}]aneS_3$ in diesen Lösungsmitteln hindeuten könnte. Jedoch läßt die Beobachtung, daß in Lösungen von **23** in D_2O kein Ligand ausfällt, auf einen ähnlich geringen Dissoziationsgrad wie bei **22** schließen.

Zusammenfassend zeigen diese Untersuchungen, daß Thioether grundsätzlich auch in Lösungsmitteln mit höherer Donorstärke MeHg^+ -Gruppen komplexieren können. Das Ausmaß der Komplexierung hängt dabei von der Koordinationsgeometrie ab und ist bei einer linearen Zweifachkoordination des Quecksilbers am geringsten. Größer ist es hingegen für Koordinationsformen, in denen das Quecksilber – unter zusätzlicher Stabilisierung durch den Chelat- oder makrocyclischen Effekt – durch mehrere Thioether-Schwefelatome gebunden wird.

Um einen genaueren Einblick in diese Stabilitätsverhältnisse zu gewinnen, wurden weitere Untersuchungen in Form von „Konkurrenz-Experimenten“ zwischen Thioetherliganden durchgeführt. Ihre Ergebnisse werden im folgenden diskutiert.

Stabilität gegenüber anderen Thioethern

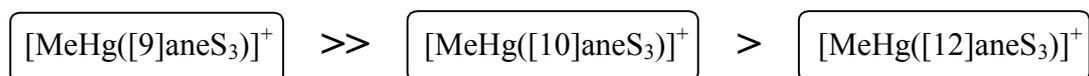
Ohne aufwendige Bestimmungen von Bildungskonstanten durchzuführen, ließen sich dennoch Hinweise auf die „relativen Stabilitäten“ der Komplexe $[\text{MeHg}([\text{9}]aneS_3)]^+$ (in **22**), $[\text{MeHg}([\text{10}]aneS_3)]^+$ (in **23**) und $[\text{MeHg}([\text{12}]aneS_3)]^+$ (in **24**) zueinander aus Konkurrenz-Experimenten erhalten. Dazu wurde beispielsweise eine Lösung der Verbindung **22** in

CD₃CN mit einer äquimolaren Menge des Thioetherliganden [10]aneS₃ oder [12]aneS₃ versetzt, nach der Gleichgewichtseinstellung NMR-spektroskopisch untersucht und die Produktverteilung mittels Gl. 33 (S. 107) aus den gemessenen ¹³C-NMR-Verschiebungen der Liganden berechnet.



In den Umsetzungen von **23** und **24** mit [9]aneS₃ erweist sich die Bildung des Komplexes [MeHg([9]aneS₃)]⁺ als so bevorzugt, daß die Thioether [10]aneS₃ bzw. [12]aneS₃ nach Gl. 39 vollständig aus ihren Komplexen verdrängt werden. Folgerichtig zeigt **22** in der umgekehrten Reaktion mit [10]aneS₃ oder [12]aneS₃ keinen Hinweis auf einen derartigen Ligandaustausch. Setzt man hingegen **23** mit [12]aneS₃ (oder umgekehrt **24** mit [10]aneS₃) um, so liegen im Gleichgewicht neben 85 % [MeHg([10]aneS₃)]⁺ nur 15 % [MeHg([12]aneS₃)]⁺ vor (Fehler: ca. ± 2 %).

Diese Ergebnisse verdeutlichen eindrucksvoll die Sonderstellung des Thioethers [9]aneS₃, der allgemein dafür bekannt ist, besonders stabile Komplexe zu bilden. Obwohl [10]aneS₃ die MeHg⁺-Gruppe ebenfalls über drei S-Atome bindet, ist der Komplex **23** gegenüber [9]aneS₃ so instabil, daß die Koexistenz von **22** und **23** nicht mehr quantifiziert werden kann. Auf der anderen Seite komplexiert [10]aneS₃ die Quecksilberkomponente immer noch deutlich stärker als der Ligand [12]aneS₃, der über nur ein Schwefelatom koordiniert ist. Zusammenfassend ergibt sich daher für die untersuchten Komplexe die nachstehende Abfolge der relativen Stabilitäten:

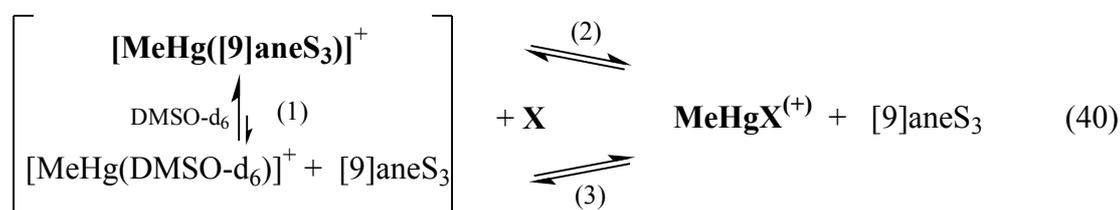


Stabilität gegenüber Anionen und Neutralkmolekülen

Auch mit Blick auf ihr Verhalten unter physiologischen Bedingungen stellt sich die interessante Frage nach der Reaktivität von Organoquecksilber-Thioetherkomplexen gegenüber Anionen oder Neutralliganden. Wichtige Aussagen wären in dieser Hinsicht sicherlich von Untersuchungen in wässriger Lösung zu erwarten, die jedoch wegen der geringen Wasserlöslichkeit der freien Liganden für eine Gleichgewichtsanalyse ausgeschlossen sind.

Da weiterhin für einige der möglichen Reaktionsprodukte (z. B. MeHg^+ -Halogenide) eine weniger gute Löslichkeit in CD_3CN bekannt ist, wurden die Untersuchungen in **DMSO als Lösungsmittel** durchgeführt.

Wie beschrieben, tritt in DMSO eine mehr oder weniger starke Zersetzung der Komplexe ein, weshalb für diese Versuchsreihe die Verbindung mit dem kleinsten Dissoziationsgrad, $[\text{MeHg}([\text{9}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**), ausgewählt wurde. Die Umsetzung von **22** mit äquimolaren Mengen verschiedener Neutalmoleküle und Anionen in Form ihrer Tetraethylammoniumsalze erfolgte unmittelbar im NMR-Röhrchen. Dabei bietet das organische Kation dieser gut löslichen, aber teilweise hygroskopischen Salze den Vorteil, daß das gewünschte Eduktverhältnis (1:1) mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ NMR-spektroskopisch kontrolliert und eingestellt werden kann.



In der gemäß Gl. 40 ablaufenden Umsetzung sollte der Anteil des nach Gleichgewicht (1) abreagierenden Komplexes (max. 12 %, s. o.) aufgrund des hohen DMSO-Überschusses während der gesamten Reaktion gleichbleiben. Durch die Zugabe des Reaktanden X kommt es dann zur Einstellung der Gleichgewichte (2) und (3). Die dabei entstehende Menge an $\text{MeHgX}^{(+)}$ entspricht naturgemäß der bei diesen Reaktionen *zusätzlich* freigesetzten Menge an $[\text{9}] \text{aneS}_3$. Näherungsweise wird dieser – durch die Gleichgewichte (2) und (3) erzeugte – Anteil an $[\text{9}] \text{aneS}_3$ nach Gleichung 33 (S. 107) erhalten, wenn als Verschiebung des Komplexes (δ_K) die mittlere Verschiebung des Liganden nach Einstellung des vorgeschalteten Gleichgewichtes (1) benutzt wird.

Wie in Tab. 5-10 zu sehen ist, sind die meisten der untersuchten Umsetzungen unmittelbar zu interpretieren, da entweder überhaupt keine oder eine vollständige Reaktion ($> 98\%$ freier Ligand) beobachtet wird. Lediglich in den Reaktionen mit Trifluoracetat und Triethylamin kommt es zur Einstellung eines Gleichgewichtes, wobei 30 bzw. 55 % des zuvor MeHg^+ -koordinierten Thioethers freigesetzt werden. Berücksichtigt man nun, daß maximal 12 % des verbleibenden Komplexes zu $[\text{MeHg}(\text{DMSO})]^+$ abreagieren, so läßt sich ab-

schätzen, daß nach Einstellung aller Gleichgewichte mindestens noch 62 % ($X = \text{F}_3\text{CCO}_2^-$) bzw. 40 % ($X = \text{NEt}_3$) des MeHg^+ als $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$ vorliegen.

Tab. 5-10: Beschreibende Übersicht über die Reaktionen von $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ mit verschiedenen Anionen und Neutramolekülen in DMSO-d_6 .

	<u>keine</u> Reaktion mit $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$	<u>teilweise</u> Reaktion mit $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$	<u>vollständige</u> Reaktion zu $\text{MeHgX}^{(+)}$
für $X =$	F_3CSO_3^- , $p\text{-TolSO}_3^-$, NO_3^-	F_3CCO_2^- , NEt_3	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H_3CCO_2^- , PPh_3

Einer Einordnung der Versuchsergebnisse sollte vorangestellt werden, daß sich die im Sinne des HSAB-Konzeptes benutzten Begriffe *hart* und *weich* auf die spezielle Stabilität der Wechselwirkung zwischen zwei harten oder weichen Partnern beziehen. Diese Begriffe müssen streng von der in wässriger Lösung den Partnern eigenen Säure- oder Base-Stärke unterschieden werden. So kann hier z. B. die *sehr starke, harte Base* OH^- die *schwächere, weiche Base* SO_3^{2-} von der *weichen Säure* MeHg^+ verdrängen (Gl. 41), selbst wenn dies dem HSAB-Prinzip zu widersprechen scheint.¹⁴⁷



Dieser für wässrige Medien geltende Zusammenhang kann natürlich nicht direkt auf die Verhältnisse in dem aprotischen Lösungsmittel DMSO übertragen werden, da Anionen hier unsolvatisiert vorliegen und deshalb eine größere Reaktivität aufweisen. In diesem Kontext ist aber erwähnenswert, daß auch in aprotischen Medien der Verlauf derartiger Reaktionen nicht ausschließlich durch die Härte oder Weichheit der Reaktionspartner, sondern u. a. durch die σ -Donorfähigkeit der Basen beeinflusst werden sollte. Aus diesem Grunde sei nochmals darauf hingewiesen, daß Thioether als weiche Basen gelten, deren relativ geringe σ -Donorfähigkeit zwischen der von Phosphanen und Aminen liegt (S. 14).

Die erwartungsgemäß ausbleibende Reaktion mit Trifluormethansulfonat, *p*-Toluolsulfonat und Nitrat läßt sich als Folge einer weitreichenden Delokalisation der negativen Ladung und damit einer geringeren Donorfähigkeit dieser bekanntlich wenig koordinierenden Anionen verstehen. Auch die vollständige Freisetzung von $[\text{9}]\text{aneS}_3$ durch I^- oder Br^- überrascht nicht, da für diese *weichen* Anionen eine starke, kovalente Bindung an das

MeHg⁺-Kation zu erwarten ist. Die ebenfalls vollständige Reaktion mit den schwächer polarisierbaren, *harten* Anionen Cl⁻ und insbesondere F⁻ entspricht dagegen weniger den Erwartungen. Offenbar resultiert hier eine Stabilisierung der stark polaren Hg-Halogenid-Bindungen aus einer zusätzlichen, ionischen Wechselwirkung. Ebenso ist auch das *harte* Acetat-Ion trotz seiner Mesomeriestabilisierung ein besserer Ligand als [9]aneS₃, das es vollständig aus dem Komplex freisetzt. Für das *härtere*, weniger basische Anion F₃CCO₂⁻ rückt dagegen die Bindungsstärke in einen der Thioether-Bindung vergleichbaren Bereich. Ähnliches beobachtet man beim Übergang von dem stärkeren σ-Donor PPh₃, der [9]aneS₃ vollständig freisetzt, zu NEt₃. Die relativ geringe Donorfähigkeit des NEt₃ reicht allerdings immer noch aus, den Thioether, der die MeHg⁺-Gruppe mit drei S-Donoren stärker als alle anderen untersuchten Thioether bindet, teilweise aus dem Komplex zu verdrängen.

Sehr ähnliche Verhältnisse lassen sich auch für die **analogen Reaktionen in CD₃CN** erwarten, da **22** z. B mit Trifluoressigsäure unter Freisetzung von 38 % des Thioethers, also im selben Ausmaß wie in DMSO abreagiert. Weiterhin führt die Reaktion von [MeHg-([10]aneS₃)](BF₄) mit F₃CCO₂⁻ in CD₃CN zur vollständigen Freisetzung des Liganden. Dadurch wird ein weiteres Mal deutlich, daß dieser Komplex trotz sehr ähnlicher Bindungsverhältnisse eine geringere Stabilität besitzt als **22**.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Umsetzungen von **22** in aprotischen Lösungsmitteln werden die **Reaktionen in D₂O** zum einen durch die stabilisierende Solvataion der Anionen und zum andern durch mögliche Säure-Base-Reaktionen zwischen den Anionen oder Neutralkmolekülen und dem Lösungsmittel beeinflusst. Die schlechte Löslichkeit von [9]aneS₃ erlaubt jedoch nur in solchen Fällen sichere Aussagen über die Produktverteilung, in denen kein oder nur wenig freier Ligand im Gleichgewicht vorliegt. Beispielsweise wird in der Umsetzung von **22** mit Trifluoressigsäure in D₂O, anders als in CD₃CN oder DMSO, überhaupt keine Freisetzung des Liganden beobachtet. Somit ist die geringe Basizität des Anions – Trifluoressigsäure besitzt etwa die Säurestärke von HNO₃ – hier nicht ausreichend, um [9]aneS₃ zu verdrängen. Demgegenüber führt die hohe Basizität von NEt₃ zunächst zur Bildung von Hydroxid-Ionen, die ihrerseits so basisch sind, daß sie mit **22** spontan zu MeHgOH abreagieren und damit die Ausfällung des Thioetherliganden bewirken. Interessanterweise erweist sich **22** in sehr verdünnter Lösung auch gegenüber Chlorid-Ionen als relativ stabil: nur etwa ein Viertel der eingewogenen Menge wird zu MeHgCl umgesetzt. Aufgrund dieser Stabilitätsverhältnisse beobachtet man auch in einer wässrigen Lösung von MeHgCl die Koordination von [9]aneS₃; fast die Hälfte des äqui-

molar eingewogenen Liganden wird dabei in Lösung gezogen. Zum Vergleich: In Lösungsmitteln wie CD_3CN , Dioxan- d_8 oder einem Dioxan- $d_8/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch (4:1, v/v) findet man keinen Hinweis auf eine Koordination des Liganden, der in diesen Systemen löslich ist.

Somit deuten die Versuchsergebnisse darauf hin, daß eine relativ starke Komplexierung von MeHg^+ -Kationen durch Thioether (bevorzugt durch mehrere Thioetherfunktionen mit günstiger räumlicher Anordnung) auch unter physiologischen Bedingungen möglich sein sollte, insbesondere in einem neutralen oder sauren pH-Bereich.

Stabilität gegenüber Brønsted-Säuren

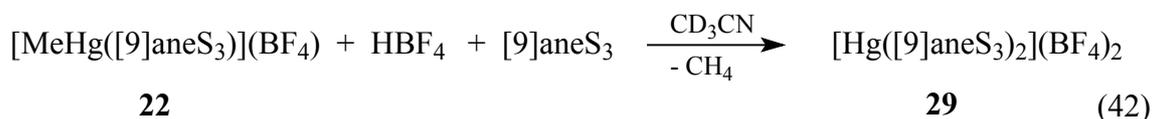
So wie es für Symmetrisierungsreaktionen von RHgX -Verbindungen seit langem bekannt ist, vermutete man auch eine leichtere Abspaltbarkeit des organischen Restes durch Brønsted-Säuren, sobald die äußerst protonolysestabile Hg-C -Bindung durch zusätzliche Donoren aktiviert wird. In dem bakteriellen Enzym Organoquecksilber-Lyase wird eine solche Donoraktivierung wahrscheinlich durch mehrere nucleophile (Cystein-)Reste des aktiven Zentrums bewerkstelligt. Diese Aktivierung ist der einleitende Schritt eines Entgiftungsmechanismus, der dann mit der Protonolyse der Hg-C -Bindung fortgesetzt wird.¹⁰³

Erste Hinweise auf die Richtigkeit dieser Vorstellungen lieferten 1994 Untersuchungen von Midollini et al., die mit dem tetraedrischen Komplex $[\text{MeHg}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}]^+$ durchgeführt wurden.¹⁶ Die Abspaltung der Methylgruppe dieses Komplexes erfolgt bereits unter vergleichsweise milden Bedingungen mit Trifluoressigsäure oder Essigsäure in CH_2Cl_2 . Die Autoren führen die Aktivierung der Hg-C -Bindung auf die Komplexierung des Quecksilbers durch *drei* starke σ -(P)-Donoren zurück. Dabei erleichtert die erhöhte negative Partiaalladung des C-Atoms den elektrophilen Angriff des Protons. Diese Vorstellung einer verstärkten $\text{Hg}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ -Bindungspolarisation als Folge einer höheren Koordinationszahl wird von diesbezüglichen Modellberechnungen gestützt.¹⁴⁸

Mit Blick auf diese Zusammenhänge stellt sich die Frage, ob eine derartige Hg-C -Bindungsaktivierung, trotz der geringeren σ -Donorstärke von Thioetherliganden, auch für den tetraedrischen Komplex $[\text{MeHg}(\text{9})\text{aneS}_3]^+$ beobachtet werden kann. Erste orientierende Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Anders als der Phosphankomplex wurde **22** nicht in CH_2Cl_2 , sondern in DMSO und D_2O (25 mM Lösungen)

mit einer äquimolaren Mengen an HBF_4 (etherische Lösung) bei $37\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen konnte jedoch eine Abspaltung der Methylgruppe, selbst in einem Zeitraum von 4 Wochen, nicht beobachtet werden. Gleichermäßen wirkungslos zeigte sich auch ein 20facher Überschuß an HBF_4 oder Trifluoressigsäure in DMSO.

Setzt man **22** jedoch in CD_3CN in Gegenwart von $[\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3$ mit HBF_4 (etherische Lösung) im Verhältnis 1:1:1 um, so entsteht nach Gl. 42 langsam die später noch näher zu diskutierende Verbindung $[\text{Hg}([\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ (**29**). Offenbar begünstigt hier die stabile Komplexierung der entstehenden Hg^{2+} -Ionen die Protonolyse der Hg-C -Bindung zusätzlich. Gegenwärtige Untersuchungen im Arbeitskreis Strasdeit gehen deshalb der Frage nach, ob diese Bindungsspaltung auch in Gegenwart katalytischer Mengen oder in Abwesenheit von $[\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3$ beobachtet werden kann und damit den Hinweis auf eine Donoraktivierung der Hg-C -Bindung in $[\text{MeHg}([\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3)]^+$ verstärkt.



Eine abschließende Einschätzung der Reaktivität des MeHg^+ -Thioetherkomplexes gegenüber Brønsted-Säuren kann somit nicht erfolgen. Auch wegen der extremen Lösungs-mittelabhängigkeit der Säurestärke sollten weitere Experimente in anderen Medien abgewartet werden. Berücksichtigt man, daß drastische Bedingungen lokal auch in Enzymen und speziellen Zellkompartimenten vorliegen können, so könnten zukünftige Umsetzungen unter energischeren Versuchsbedingungen durchaus bioanorganisch relevant sein.

5.3 PhHg^+ -Verbindungen der makrocyclischen Thioether [9]ane S_3 , [10]ane S_3 und [12]ane S_3

PhHg^+ -Verbindungen lassen sich in Abhängigkeit von der gewählten Quecksilber-Ausgangskomponente auf unterschiedlichen Wegen darstellen. Handelt es sich beim einzuführenden Liganden um Anionen mittlerer Basizität, die in Form ihrer korrespondierenden Brønsted-Säuren z. B. als Thiole eingesetzt werden können, so lassen sich basische Phenylquecksilbersalze wie PhHgOH oder PhHgAc in einfachen Säure-Base-Gleichgewichten zur Synthese nutzen. Erfolgt die Umsetzung mit den korrespondierenden Säuren „nichtkoordinierender“ Anionen wie BF_4^- , so gelangt man – wie bereits auf S. 73 diskutiert – zum entsprechenden Salz des Solvato-Komplex $[\text{PhHg}(\text{Solvens})](\text{BF}_4)$. Obwohl sich insbesondere der Aquakomplex des MeHg^+ -Kations als leicht zugängliche und für die Reaktion mit Thioethern geeignete Ausgangsverbindung erwiesen hat, bietet sich für die Darstellung der analogen Thioetherverbindungen des PhHg^+ -Kations eine weitere allgemeine Syntheseroute an.

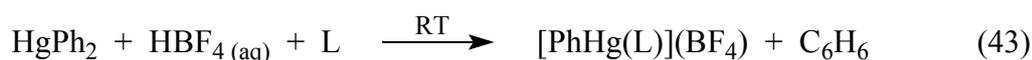
Grundlage dafür ist die Beobachtung, daß HgPh_2 bereits mit stöchiometrischen Mengen einer Brønsted-Säure unter Abspaltung einer Phenylgruppe reagiert. Die analoge Reaktion von HgMe_2 ist entweder sehr langsam oder läuft überhaupt nicht ab. Wie auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Reaktion von HgPh_2 mit wässriger HCl zeigt (S. 63), erfolgt die Abspaltung der ersten Phenylgruppe in einem Zeitraum von wenigen Stunden quantitativ. Die Dearylierung der entstehenden PhHgX -Verbindung hingegen erfordert in der Regel drastischere Bedingungen (höhere Temperaturen und/oder Säurekonzentrationen).

Somit eignet sich die protonolytische Spaltung von HgPh_2 mit HBF_4 ganz grundsätzlich als bequemer Zugang zu unterschiedlichen Solvato-Komplexen. Diese werden auch in Gegenwart der schwach basischen Thioether in situ gebildet, was letztlich die im folgenden beschriebene Darstellung von PhHg^+ -Thioetherkomplexen in einer Eintopf-Synthese ermöglicht.

5.3.1 Synthese der Verbindungen [PhHg([9]aneS₃)](BF₄) (**26**), [PhHg([10]aneS₃)](BF₄) (**27**) und [PhHg([12]aneS₃)](BF₄) (**28**)

Wie die MeHg⁺-Thioetherkomplexe werden auch die entsprechenden PhHg⁺-Verbindungen nur in Gegenwart nichtkoordinierender Anionen erhalten. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Untersuchungen an Lösungen von [9]aneS₃ und HgPh₂, PhHgCl oder PhHgAc in CD₃CN verdeutlichen, daß Wechselwirkungen des Thioethers mit den Quecksilberkomponenten NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind. Als Grund dafür ist neben der schwachen σ-Donorfähigkeit des Thioethers die nur geringe Lewis-Restacidität der Quecksilberverbindungen, insbesondere für HgPh₂, zu nennen.

Die Darstellung der Verbindungen [PhHg([9]aneS₃)](BF₄) (**26**), [PhHg([10]aneS₃)](BF₄) (**27**) und [PhHg([12]aneS₃)](BF₄) (**28**) erfolgt gemäß Gl. 43 aus äquimolaren Mengen Diphenylquecksilber, wässriger HBF₄ (kein Überschuß!) und des entsprechenden Thioetherliganden (L) in THF oder CH₃CN. Dabei läßt sich das Voranschreiten der Dearylierung von HgPh₂ zum PhHg⁺-Kation dadurch beobachten, daß die durch unvollständig gelöstes HgPh₂ zunächst leicht trübe Lösung in einem Zeitraum von ca. 5 h kontinuierlich aufklart. Arbeitet man in THF, so kristallisieren die Verbindungen **26** und **27** bei Raumtemperatur bereits nach etwa 24 h in Form farbloser Nadelplättchen bzw. dünner Nadeln.



[PhHg(L)](BF ₄)	Lösungsmittel	Ausbeute
[PhHg([9]aneS ₃)](BF ₄) (26)	THF	84 %
[PhHg([10]aneS ₃)](BF ₄) (27)	THF	76 %
[PhHg([12]aneS ₃)](BF ₄) (28)	CH ₃ CN (Et ₂ O)	68 %

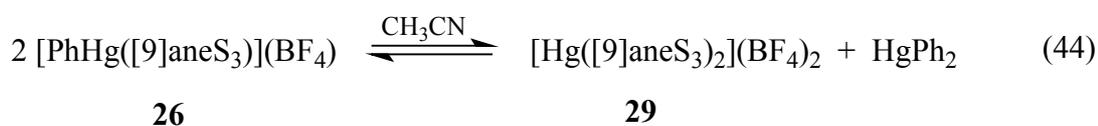
Verbindung **28** läßt sich hingegen aus THF selbst durch Temperaturniedrigung oder Aufkonzentrieren nur mit geringer Ausbeute isolieren. Führt man die Synthese jedoch in CH₃CN durch und verringert die Löslichkeit durch eindiffundierenden Ether, läßt sich **28** nach einigen Tagen bei Raumtemperatur in Form farbloser, dünner Nadeln in guter Ausbeute gewinnen.

Die isolierten Komplexverbindungen sind sowohl gegenüber Sauerstoff als auch gegen Licht stabil und lösen sich in CH_3CN , CH_3NO_2 und DMSO (in letzterem Zersetzung von **27** und **28**, S. 131). Unlöslich sind die Verbindungen hingegen in THF, Et_2O und CHCl_3 .

Weitere Befunde zur Bildung und Reaktivität von **26**, **27** und **28**

Interessanterweise läßt sich die Verbindung $[\text{PhHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**) nach Gl. 43 ebenfalls in CD_3CN darstellen, aber nicht aus dieser Lösung isolieren! Engt man das Reaktionsgemisch stark ein oder läßt über die Gasphase Ether eindiffundieren, kristallisiert nach einigen Tagen ein farbloser Feststoff. Dabei handelt es sich aber nicht um das gewünschte Produkt **26**, sondern um die später noch näher zu diskutierende Verbindung $[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**). Weiterhin wird in der verbleibenden Lösung lediglich HgPh_2 nachgewiesen.

Die Bildung von **29** läßt sich deshalb auf eine für PhHgX -Verbindungen unter bestimmten Bedingungen (z. B. bei zusätzlicher Donoraktivierung) zu beobachtende Symmetrisierungsreaktion zurückführen (s. S. 44). Wie für die Mehrzahl der Fälle liegt auch das Gleichgewicht dieser Reaktion (Gl. 44) in reinem CD_3CN nahezu vollständig auf der Seite der unsymmetrisch substituierten Verbindung (**26**). Diese Gleichgewichtslage konnte durch ein NMR-Experiment bestätigt werden, bei dem eine Lösung äquimolarer Mengen **29** und HgPh_2 in CD_3CN untersucht wurde. Dabei wird in Umkehrung der Reaktionsrichtung in Gl. 44 („Syn-Proportionierung“, S. 44) der PhHg^+ -Komplex **26** so weitgehend gebildet, daß die Edukte nicht mehr nachweisbar sind.

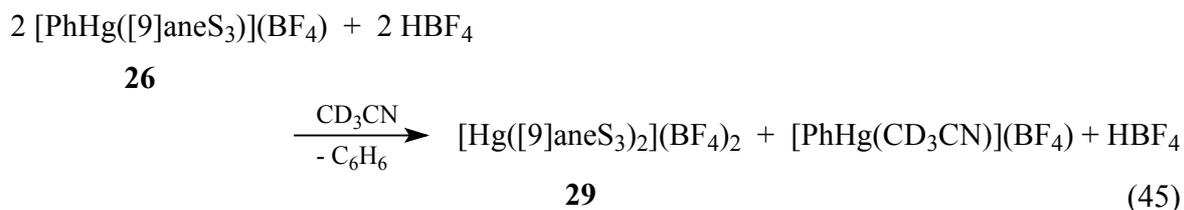


Vermutlich beobachtet man unter den beschriebenen Bedingungen die Kristallisation von $[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ aus zwei Gründen. Zum einen ist bei steigendem Ethergehalt der Lösung eine Wechselwirkung der Ethermoleküle mit den Quecksilberatomen der Verbindung **26** denkbar. Eine derartige Donoraktivierung kann eine Symmetrisierungsreaktion begünstigen.¹⁴⁹ Auf der anderen Seite wird die Gleichgewichtslage dieser Reaktion sicherlich durch die im Vergleich zu **26** schlechtere Löslichkeit der Verbindung **29** in

CH₃CN und insbesondere in CH₃CN/Et₂O-Gemischen beeinflusst. Sie führt beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze dazu, daß **29** aus dem Gleichgewicht (Gl. 44) entfernt und dadurch der PhHg⁺-Komplex weitgehend in die Symmetrisierungsprodukte überführt wird.

Obwohl auch von anderen Ethern eine Donoraktivierung des [PhHg([9]aneS₃)]⁺-Kations zu erwarten wäre, stellt Verbindung **26** das einzig isolierbare Produkt dar, wenn die Synthese in Tetrahydrofuran durchgeführt wird. Neben dem Fehlen einer Aktivierung könnte man annehmen, daß die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in THF zur Kristallisation führt, noch bevor sich das Symmetrisierungsgleichgewicht (langsam?) einstellt. Die relativ schnelle Entfernung von **26** aus dem Reaktionssystem könnte dann ebenfalls der Grund dafür sein, daß mit einem zusätzlichen Äquivalent an wässriger HBF₄ keine Weiterreaktion zu **29** beobachtet wird (s. S. 142).

Im Gegensatz dazu führt in CD₃CN die Reaktion von **26** mit wässriger HBF₄ zur Abspaltung der Phenylgruppe und damit zur Bildung von **29** und dem Solvato-Komplex von PhHgBF₄ (Gl. 45). Neben einer höheren Affinität des Thioethers zu Hg²⁺-Ionen zeigt diese Reaktion auch, daß der koordinierte Thioether die protonolytische Spaltung der Hg–C-Bindung offenbar unterstützt. Letzteres könnte entweder indirekt durch die Bildung geringer Mengen HgPh₂ nach Gl. 44 oder direkt durch Aktivierung der Hg–C-Bindung geschehen. In Abwesenheit von [9]aneS₃ läßt sich eine Dearylierung des Solvato-Komplexes (CD₃CN, Dioxan) durch wässrige HBF₄ oder durch eine HBF₄-Lösung in Diethylether (höhere Säurestärke) NMR-spektroskopisch jedenfalls nicht nachweisen.



Eine Symmetrisierung läßt sich auch für Lösungen der Verbindung [PhHg([10]aneS₃)](BF₄) (**27**) in CH₃NO₂ vermuten, wengleich über die Gasphase eindiffundierender Ether hier zunächst zur Entstehung nadelförmiger Kristalle von **27** führt. Nach einigen Tagen beobachtet man jedoch zusätzlich geringe Mengen einer weiteren Kristallsorte. Wie die Gitterkonstanten dieser quaderförmigen Kristalle eindeutig belegen, handelt es sich hierbei um die in Abschnitt 5.4 diskutierte Verbindung [Hg([10]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃NO₂ (**31**).

Hinweise auf die Bildung eines entsprechenden Symmetrisierungsproduktes der Verbindung $[\text{PhHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ wurden hingegen in keinem Lösungsmittel gefunden. Eine Komplexierung des Hg^{2+} -Ions durch zwei $[\text{12}] \text{aneS}_3$ -Moleküle, analog zu **29** und **31**, könnte nur unter Konformationsänderung des Liganden stattfinden. Möglicherweise ist der Energiegewinn dieser Komplexierung nicht hoch genug, um den Energiebedarf der konformativen Änderungen zu kompensieren.

5.3.2 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen $[\text{PhHg}([\text{9}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**), $[\text{PhHg}([\text{10}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**) und $[\text{PhHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**28**)

Die PhHg^+ -Verbindungen **26**, **27** und **28** wurden IR-, NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert, wobei die Zusammensetzung des Komplexes **26** zusätzlich durch eine Elementaranalyse gesichert wurde. Weiterhin ermöglichte die Züchtung geeigneter Kristalle eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Festkörperstrukturen von **26** und **27**.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

Wie der Vergleich der IR-Daten von **26**, **27** und **28** mit denen der analogen MeHg^+ -Komplexe (**22**, **23**, **24**) zeigt, beeinflusst der Austausch der Organoquecksilbergruppe die Lage der Absorptionsbanden, die durch die koordinierten Thioether hervorgerufen werden, nur wenig. Gleiches gilt auch für die Absorptionen der BF_4^- -Anionen. Insgesamt läßt sich daraus ableiten, daß sowohl die Konformationen der Liganden als auch die prinzipiellen Bindungsverhältnisse im Festkörper für die PhHg^+ - und die entsprechenden MeHg^+ -Verbindungen ähnlich sein sollten. Aus diesem Grunde wird an dieser Stelle auf eine Diskussion diesbezüglicher IR-Daten verzichtet und auf ihre detaillierte Beschreibung im Rahmen der Charakterisierung der MeHg^+ -Thioetherkomplexe **22**, **23** (S. 76) und **24** (S. 94) hingewiesen.

Eine auf die Anregung der Hg–S-Valenzschwingung zurückzuführende Absorption läßt sich in den IR-Spektren der PhHg^+ -Komplexe **26**, **27** und **28** ebensowenig wie für die MeHg^+ -Analoga eindeutig zuordnen. Da entsprechende Vergleichsdaten fehlen, kann für die Lage dieser Hg–S-Schwingungsbanden der für MeHg^+ -Thioetherkomplexe aus Literaturdaten abgeleitete Bereich um 300 cm^{-1} angenommen werden (S. 76). Diese Annahme ist deshalb zulässig, weil sich die Bandenlagen der Hg–X-Absorptionen von PhHgX - und

MeHgX-Verbindungen im allgemeinen nur sehr wenig unterscheiden.¹⁵⁰ Somit absorbieren die Hg–S-Bindungen der Komplexe **26**, **27** und **28** möglicherweise außerhalb des beobachtbaren Bereiches ($< \sim 300 \text{ cm}^{-1}$, KBr-Preßling).

Alle untersuchten PhHg^+ -Thioetherkomplexe zeigen eine relative starke Absorption bei 444 cm^{-1} (**26**) bzw. 446 cm^{-1} (**27**, **28**), die auf die Anregung einer „out-of-plane“-Deformationsschwingung der PhHg^+ -Gruppe zurückgeführt werden kann.¹⁵¹ Aussagen über die relativen Hg–C-Bindungsstärken lassen sich aber offenbar aus diesen Absorptionsbanden im allgemeinen nicht ableiten, da ihre Lage nur wenig durch die σ -Donorstärke des Liganden X beeinflusst wird, wie der Vergleich mit anderen PhHgX -Verbindungen zeigt. So beobachtet man die Deformationsschwingungsbande der PhHg^+ -Gruppe bei der Bindung von Thiolaten ($455\text{--}445 \text{ cm}^{-1}$)⁹² als auch bei der vergleichsweise ionischeren Koordination des Cl^- -Ions (453 cm^{-1}) in einem sehr ähnlichen Wellenzahlenbereich. Deshalb lassen sich auch die unterschiedlichen Koordinationszahlen der PhHg^+ -Gruppe in den Verbindungen **26** und **27** (KZ 3) bzw. **28** (KZ 1) nicht anhand der Lage der PhHg^+ -Deformationsschwingungsbanden unterscheiden.

Weiterhin findet man für alle drei Verbindungen sehr ähnliche Bandenlagen der intensitätsschwachen C–H-Valenzschwingungsbanden im Bereich um 3055 cm^{-1} , der stärkeren C–C-Valenzschwingungsbanden bei 1570 und 1478 cm^{-1} sowie der intensitätsstarken C–H- und C–C-Deformationsschwingungsbanden der PhHg^+ -Gruppen. Die Anregung dieser Deformationsschwingungen äußert sich für monosubstituierte Aromaten typischerweise im Auftreten zweier Absorptionsbanden, die im Spektrum der Verbindung **28** bei 729 und 692 cm^{-1} detektiert werden. Für die erstere „out-of-plane“-C–H-Deformationsschwingungsbande beobachtet man bei den Verbindungen **26** und **27** jedoch eine Aufspaltung mit Absorptionen bei 741 und 727 cm^{-1} (**26**) bzw. 733 und 725 cm^{-1} (**27**). Eine Erklärung liefert möglicherweise das Vorliegen zweier unabhängiger PhHg^+ -Kationen im Kristall, das sowohl für **26** als auch für **27** röntgenstrukturanalytisch gesichert ist (S. 133). Eine unterschiedlich starke Beeinflussung der verschiedenen Kationen durch ihre Umgebung könnte dann als Grund dieser Aufspaltung angenommen werden.

In den CI-Massenspektren der PhHg^+ -Thioetherkomplexe lassen sich die in ihrer relativen Intensität sehr unterschiedlichen Peaks bei m/z 459 (100 %), 473 (19 %) und 501 (8 %) den Komplexkationen $[\text{PhHg}([\text{9}] \text{aneS}_3)]^+$ (aus **26**), $[\text{PhHg}([\text{10}] \text{aneS}_3)]^+$ (aus **27**) und $[\text{PhHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)]^+$ (aus **28**) zuordnen. Außerdem beobachtet man die – auch in den EI-Spektren

auftretenden – Massenpeaks der Liganden sowie der aus den Liganden hervorgehenden Fragment-Ionen. Die Bildung dieser Ionen verläuft hauptsächlich über einen sukzessiven Zerfall der Thioether-Makrocyclen unter Verlust von SC_nH_{2n} -Segmenten. Der unter Elektronenbeschuss für alle Verbindungen intensivitätsstärkste Peak bei m/z 77 ($[Ph]^+$) resultiert aus der Fragmentierung der ebenfalls detektierten $PhHg^+$ -Kationen. Auf ihren Zerfall sind weiterhin die Massenpeaks von $[HgPh_2]^+$ (m/z 356) und $[Hg]^+$ (m/z 202) zurückzuführen. Da abgesehen von den Komplexkationen keine weiteren Fragmente identifiziert werden konnten, die neben Hg- auch S-Atome enthalten, kann für die Verbindungen **26**, **27** und **28** als Hauptfragmentierungsweg ein bevorzugter Bruch der Hg-S-Bindungen angenommen werden.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen $[PhHg([9]aneS_3)](BF_4)$ (**26**), $[PhHg([10]aneS_3)](BF_4)$ (**27**) und $[PhHg([12]aneS_3)](BF_4)$ (**28**) erfolgte in CD_3CN , in dem sich die Komplexe im wesentlichen unzersetzt lösen. Die aus NMR-Experimenten in $DMSO-d_6$ ableitbaren Aussagen über die Stabilitäten der $PhHg^+$ -Thioetherkomplexe gegenüber diesem Lösungsmittel höherer Donorstärke werden im Anschluß diskutiert.

In den 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **26**, **27** und **28** werden die Signalsätze der aromatischen Protonen in einem Verschiebungsbereich (7.2–7.5 ppm) detektiert, der für die meisten $PhHgX$ -Verbindungen typisch ist. Hinsichtlich der Natur des koordinierten Liganden erweisen sich jedoch die $^3J(^1H, ^{199}Hg)$ -Kopplungskonstanten, die aus den ^{199}Hg -Satelliten dieser Protonensignale ermittelt werden können, als aussagekräftiger. Die Werte dieser Konstanten für die Kopplung des Quecksilbers mit den *ortho*-ständigen Phenylprotonen betragen 214.2 Hz (**26**), 215.4 Hz (**27**) und 212.3 Hz (**28**). Sie sind damit größer als die in $PhHg^+$ -Verbindungen mit Thiolaten (144–155 Hz)⁹² oder Alkoholaten (174–190 Hz)¹⁵² gefundenen.

Die Abhängigkeit der $^3J(^1H, ^{199}Hg)$ -Konstante von den Eigenschaften des Donoratoms X wurde für Verbindungen des Typs $PhHgX$ offenbar nie systematisch untersucht. Man kann jedoch annehmen, daß diese Konstante in ähnlicher Weise wie die $^2J(^1H, ^{199}Hg)$ -Kopplungskonstante in $MeHgX$ -Verbindungen beeinflusst wird. Diese Annahme gründet auf der Tatsache, daß z. B. beim Vergleich von Thioether-, Alkoholat- und Thiolatverbindungen

des Typs MeHgX eine tendenziell gleiche Abnahme der ^2J -Konstanten beobachtet wird.¹⁵³ Anders als die $^2\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^{199}\text{Hg})$ -Kopplung in MeHg^+ -Verbindungen scheint die $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^{199}\text{Hg})$ -Kopplung in den Verbindungen **26**, **27** und **28** jedoch durch die Koordinationszahl des Quecksilbers kaum beeinflusst zu werden. Aus den nahezu gleichen Werten dieser Konstante ergibt sich somit kein Hinweis auf die lineare (**28**) bzw. tetraedrische (**26**, **27**) Umgebung des Quecksilbers.

Die Protonensignale des koordinierten Liganden sind im Vergleich zu seiner freien Form im Komplex **26** gar nicht, in den Komplexen **27** und **28** dagegen um 0.3–0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Wie schon für die analogen MeHg^+ -Verbindungen **22**, **23** und **24** beschrieben, lassen sich auch bei den PhHg^+ -Komplexen die Kopplungsmuster der Ligandprotonen nur unter der Annahme eines Ligandaustausches erklären. Dieser verläuft für die Verbindung **28**, in der das Quecksilber linear koordiniert ist, so schnell, daß man im gesamten Temperaturbereich von +60 bis -30 °C die gleichen Aufspaltungsmuster der Protonensignale beobachtet wie für den freien Liganden. Im Gegensatz dazu führt eine Temperaturerniedrigung für **27** (mit tetraedrisch koordiniertem Hg) bereits bei +30 °C unter Verlust des Kopplungsmusters zu einer leichten Verbreiterung der Signale, die durch die Protonen der Propylengruppe erzeugt werden. Die Geschwindigkeit des Ligandaustausches ist jedoch selbst bei -30 °C noch zu hoch, um ein für den koordinierten Liganden charakteristisches Aufspaltungsmuster zu beobachten.

Ein solches, für den η^3 -koordinierten Liganden $[\text{9}]\text{aneS}_3$ typisches $\text{AA}'\text{BB}'$ -Kopplungsmuster (S. 80) erhält man hingegen bei -30 °C für $[\text{PhHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$. Diese Verbindung stellt somit die inerteste PhHg^+ -Thioetherverbindung dar. Wie Abb. 5-18 erkennen läßt, deutet sich das „Einfrieren“ des Ligandaustausches bereits bei einer Temperatur von +30 °C an, bei der die Koaleszenztemperatur schon unterschritten ist. So ist das bei +60 °C vorliegende, verbreiterte Singulett bei +30 °C zum Dublett aufgespalten. Komplextiert $[\text{9}]\text{aneS}_3$ dagegen eine MeHg^+ -Gruppe, wie in **22**, liegt der Koaleszenzpunkt unterhalb von +30 °C und verdeutlicht damit die im Vergleich zur PhHg^+ -Gruppe labilere Anbindung der MeHg^+ -Gruppe an $[\text{9}]\text{aneS}_3$. Diese Deutung läßt sich auf alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Organoquecksilber-Thioetherkomplexe ausweiten, da die Halbwertsbreiten der Protonensignale einer PhHg^+ -Verbindung bei einer gegebenen Temperatur stets größer sind als die der analogen MeHg^+ -Verbindung. Eine Beschleunigung dieses Ligandaustausches läßt sich weiterhin in Lösungsmitteln beobachten, in denen

sich die beschriebenen Verbindungen zum Teil zersetzen (S. 131). So wird das Protonensignal des Liganden der Verbindung **29** in DMSO als scharfes Singulett detektiert.

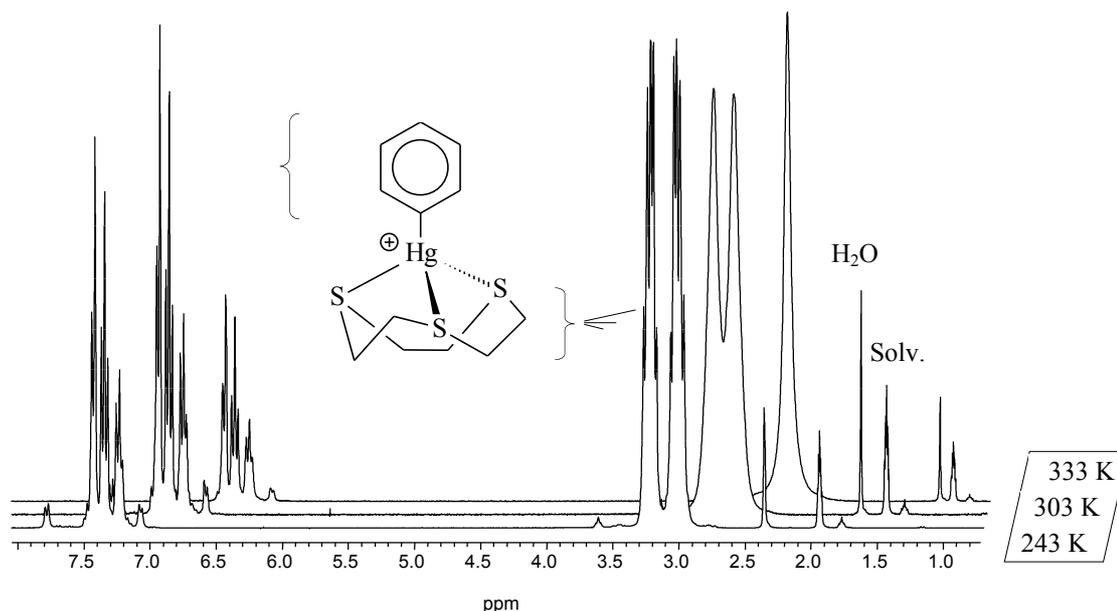


Abb. 5-18: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_3CN) von $[\text{PhHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**) bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Die Komplexierung der PhHg^+ -Gruppe äußert sich für die C-Atome der Liganden $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$, $[\text{10}]_{\text{aneS}_3}$ und $[\text{12}]_{\text{aneS}_3}$ in nahezu denselben ^{13}C -NMR-Verschiebungen wie sie auch für die entsprechenden MeHg^+ -Komplexe beobachtet wurden. Die theoretische Deutung der teilweise ungewöhnlichen Verschiebungen in **26**, **27** und **28** (vgl. $\Delta\delta$ -Werte: Tab. 5-11, S. 132) sind deshalb der Diskussion der ^{13}C -NMR-Daten der analogen MeHg^+ -Verbindungen (S. 82, 97) zu entnehmen. Neben den Ergebnissen der ^{199}Hg -NMR-Spektroskopie ist die hohe Übereinstimmung der ^{13}C -NMR-Signallagen der Liganden in den MeHg^+ - und den entsprechenden PhHg^+ -Thioetherkomplexen der deutlichste Hinweis darauf, daß die Komplexierung der Quecksilberkomponente in diesen Verbindungen gleichartig erfolgt. Die Koordination der PhHg^+ -Gruppe durch die jeweils drei S-Donoren von $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$ und $[\text{10}]_{\text{aneS}_3}$ erzwingt also eine (verzerrt) tetraedrische Umgebung des Quecksilber in **26** und **27**, wohingegen $[\text{12}]_{\text{aneS}_3}$ in **28** mit nur einer Thioetherfunktion an das Hg-Atom bindet, das somit linear koordiniert ist.

Die sehr unterschiedlichen Bindungsweisen der PhHg^+ -Gruppe an den Thioether haben jedoch keinen Einfluß auf die ^{13}C -NMR-Verschiebung der aromatischen C-Atome. So werden beispielsweise die von elektronischen Änderungen am Quecksilber naturgemäß am stärksten

betroffenen Signale der *ipso*-C-Atome bei 152.01 ppm (**26**), 151.93 ppm (**27**) und 152.40 ppm (**28**) detektiert. Vergleicht man diese Werte mit den *ipso*-C-Signallagen von PhHg^+ -Gruppen, an die CD_3CN (141.2 ppm), DMSO-d_6 (143.9 ppm), das tripodale Phosphan $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3$ (162.5 ppm)¹⁶, Thiolate (um 164 ppm)¹⁰² oder eine weitere Phenylgruppe (171 ppm) bindet, so ordnet sich die Donorfähigkeit der Thioether und damit die Kovalenz ihrer Hg-S-Bindungen zwischen der des DMSO-d_6 und des Phosphans ein. Zwar würde man beim Übergang zu elektropositiveren Donoren eine Hochfeldverschiebung des *ipso*-C-Atoms erwarten, doch erklärt sich die gefundene Verschiebung zu tieferem Feld aus dem Einfluß des paramagnetischen Abschirmungsterms (S. 8).

Aussagen über den mit steigender Kovalenz der Hg-X-Bindung sinkenden „s-Charakter“ der Hg-C-Bindung wären am ehesten aus den $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungen zu erwarten. Diese können aber für PhHgX -Verbindungen in der Regel nur nach einer ^{13}C -Isotopenanreicherung beobachtet werden. Es ist unbekannt, inwieweit sich derartige Aussagen auch aus den einfacher zu erhaltenden $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ - oder $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten ableiten lassen, die möglicherweise zum ^1J -Wert proportional sind. Dennoch kann festgestellt werden, daß beispielweise die Werte der $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungen in **26** (115.5 Hz), **27** (114.2 Hz) und **28** (121.8 Hz) zwischen denen der Solvato-Komplexe $[\text{PhHg}(\text{CD}_3\text{CN})]^+$ (131.5 Hz) oder $[\text{PhHg}(\text{DMSO-d}_6)]^+$ (127.2 Hz) und dem Phosphankomplex $[\text{PhHg}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}]^+$ (86 Hz) liegen. Allerdings sollte der im Vergleich zu **26** und **27** höhere Wert dieser Konstante in **28**, der einen höheren „s-Charakter“ der Hg-C-Bindung andeutet, nicht als Hinweis auf unterschiedliche Hybridisierungszustände des Quecksilbers (sp^3 oder sp) gewertet werden. Eine solche Interpretation stände im Widerspruch zu den für MeHg^+ -Thioetherkomplexe gefundenen experimentellen Daten und den Bindungsmodellen, die in der Literatur für Quecksilberverbindungen diskutiert werden (S. 3ff). Damit zeigen alle bisher diskutierten IR- und NMR-Daten von thioetherkoordinierten PhHg^+ -Gruppen aber auch, daß sich aus ihnen keine Aussagen über eine mögliche Mehrfachkoordination des Quecksilbers ableiten lassen.

Vermutlich aus den gleichen Gründen, die für die analoge MeHg^+ -Verbindung **23** bereits beschrieben wurden, konnte bei der ^{199}Hg -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Verbindung $[\text{PhHg}([10]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**) kein Signal detektiert werden. Für $[\text{PhHg}([9]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**) und $[\text{PhHg}([12]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**28**) beobachtet man hingegen das jeweilige Signal, und zwar bei sehr unterschiedlichen Verschiebungen von -503.2 ppm (**26**) bzw. -1224.4 ppm (**28**). Verglichen mit den Signallagen der entsprechenden MeHg^+ -Thioetherkomplexe

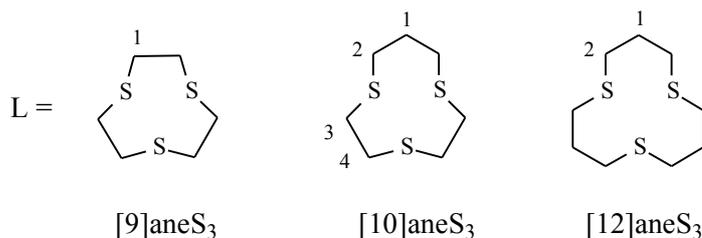
22 und **24** sind die Resonanzen der PhHg^+ -Verbindungen somit um etwas mehr als 300 ppm zu höherem Feld verschoben. Der Austausch der Methyl- gegen die elektronegativere Phenylgruppe, bei ansonsten gleichem Aufbau der Verbindungen, sollte zu einer höheren effektiven Kernladung und zunehmender Entschirmung des Quecksilbers führen. Dennoch erfolgt die Anregung der ^{199}Hg -Kerne von PhHgX -Verbindungen stets bei niedrigeren Frequenzen (höherem Feld). Dabei findet man typischerweise Verschiebungsdifferenzen ihrer Signale gegenüber denen analoger MeHg^+ -Verbindungen von 250–350 ppm²⁹ – ebenso wie bei den hier untersuchten PhHg^+ -Thioetherkomplexen. Man kann daher schlußfolgern, daß die Bindung der PhHg^+ -Gruppe durch die Liganden in **26** und **28** jeweils in der prinzipiell selben Weise erfolgt wie die der MeHg^+ -Gruppe in **22** bzw. **24**. Die im Vergleich zur Verbindung **28** starke Tieffeldverschiebung des ^{199}Hg -Signal in der Verbindung **26** resultiert somit auch hier aus der erhöhten Koordinationszahl des Quecksilbers (KZ 4 (**26**) gegenüber 2 (**28**)).

5.3.3 Verhalten von PhHg^+ -Thioetherkomplexen in DMSO

Als Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen können für die Komplexe eines gegebenen Thioetherliganden mit MeHg^+ oder PhHg^+ sowohl ein gleicher Aufbau als auch annähernd gleiche Hg–S-Bindungsstärken erwartet werden. Dementsprechend sollten sich die Verbindungen $[\text{PhHg}([\text{9}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**), $[\text{PhHg}([\text{10}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**) und $[\text{PhHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**28**) auch gegenüber DMSO ähnlich verhalten wie ihre MeHg^+ -Analoge. Dabei besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß DMSO als relativ starker, Okkoordinierender σ -Donor den Thioether nach Gl. 46 unter Bildung des DMSO-koodinierten Phenylquecksilberkations aus seinem Komplex verdrängt.

Ob und in welchem Ausmaß eine solche Reaktion erfolgt, läßt sich für die Verbindungen **26**, **27** und **28** insbesondere dem Vergleich der NMR-Daten in CD_3CN sowie DMSO-d_6 entnehmen, die in Tab. 5-11 zusammengestellt sind. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der in Gl. 46 beschriebene (schnelle!) Ligandaustausch dazu führt, daß die NMR-Meßdaten gemittelte Werte aller in Lösung vorliegenden Spezies darstellen. Da sich die untersuchten Komplexe aber weitgehend unzersetzt in CD_3CN lösen, können die dort ermittelten Werte der Kopplungskonstanten und der relativen ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Ligandsignale ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{frei}}$) als Grenzwerte für die intakten Thioetherkomplexe

angenommen werden (s. S. 112). Liegt das Gleichgewicht hingegen auf der rechten Seite (Gl. 46), stellen die ebenfalls angegebenen Daten von $[\text{PhHg}(\text{DMSO})]^+$ die Grenzwerte dar.



Vergleicht man für die PhHg^+ -Thioetherkomplexe zunächst die jeweiligen Werte der $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ - und $^3\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstante in CD_3CN mit denen in DMSO-d_6 , so lassen die sehr ähnlichen Werte für **26** auf eine nur geringe Dissoziation in DMSO schließen. Eine weitgehende Zersetzung kann hingegen für die Verbindung **28** abgeleitet werden, da der Werte der jeweiligen Kopplungskonstante in beiden Lösungsmitteln sehr unterschiedlich ist und darüber hinaus die Werte beider Konstanten in DMSO mit denen von $[\text{PhHg}(\text{DMSO-d}_6)]^+$ nahezu identisch sind. Für **27** findet man auf diese Weise einen Dissoziationsgrad in DMSO , der zwischen diesen Extremen liegt.

Tab. 5-11: Kopplungskonstanten der PhHg^+ -Gruppe [Hz] und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Liganden in **26**, **27** und **28** relativ zu ihrer freien Form ($\Delta\delta$ [ppm], negatives Vorzeichen: Hochfeldshift; ^[a] 300 bzw. 75.5 MHz; ^[b] 500 bzw. 125.8 MHz)

Vbdg.	Solvens	$^3\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$	$^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$	$\Delta\delta$ (C ₁)	$\Delta\delta$ (C ₂)	$\Delta\delta$ (C ₃)	$\Delta\delta$ (C ₄)
26 ^[a]	CD_3CN	214.2	115.5	-4.98	-	-	-
	DMSO-d_6	214.0	113.3	-4.53	-	-	-
27 ^[b]	CD_3CN	215.4	114.2	0.55	2.78	-0.45	-2.27
	DMSO-d_6	224.0	119.0	0.17	1.43	0.2	-0.5
28 ^[a]	CD_3CN	212.3	121.8	-0.43	1.65	-	-
	DMSO-d_6	232.5	127.3	-0.08	0.31	-	-
$[\text{PhHg}(\text{DMSO-d}_6)]^+$ ^[a]		234.0	127.2	-	-	-	-

Das Ausmaß der Zersetzung in DMSO kann wie auf S. 112 beschrieben als Verhältnis der ^{13}C -NMR-Verschiebungsdifferenz des Liganden ($\Delta\delta$) in DMSO- d_6 und CD_3CN auch näherungsweise quantifiziert werden. Danach reagieren die Komplexe zu etwa 9 % (**26**), 50 % (**27**) bzw. 80 % (**28**) zu $[\text{PhHg}(\text{DMSO})]^+$ ab. Die hohe Übereinstimmung dieser Werte mit denen der analogen MeHg^+ -Verbindungen verdeutlicht nochmals, daß die Komplexierung einer Organoquecksilbergruppe durch einen Thioetherliganden nicht signifikant durch den organischen Rest der Metallkomponente beeinflusst wird. Daher können die Erklärungen der unterschiedlichen Reaktivitäten von **26**, **27** und **28** gegenüber DMSO den entsprechenden Ausführungen für die analogen MeHg^+ -Komplexe entnommen werden (S. 114).

5.3.4 Festkörperstrukturen der Verbindungen $[\text{PhHg}([\mathbf{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**) und $[\text{PhHg}([\mathbf{10}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **26** und **27** wurden bei Raumtemperatur direkt aus der jeweiligen Reaktionslösung erhalten. **26** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit $Z = 8$, **27** orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca mit $Z = 16$. Dabei enthält die asymmetrische Einheit beider Verbindungen jeweils zwei Komplexkationen und BF_4^- -Anionen. Kristalldaten, Einzelheiten zur Strukturlösung sowie die Listen der Atomkoordinaten (ohne H-Atome) sind für beide Verbindungen den Tabellen 8-8(a–b) und 8-9(a–b) des Anhangs zu entnehmen. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel werden indes in den Tabellen 5-12 und 5-13 dieses Abschnitts angegeben.

In Kristallen der Verbindung **26** besetzen diskrete $[\text{PhHg}([\mathbf{9}]\text{aneS}_3)]^+$ -Kationen und BF_4^- -Ionen allgemeine Punktlagen. Abb. 5-19 zeigt, daß die erste Koordinationssphäre des Hg-Atoms durch das C-Atom der Phenylgruppe sowie durch die drei S-Atome des Thioetherliganden gebildet wird. Dabei ist eine deutliche Abweichung von der Tetraeder-Symmetrie insbesondere für Hg(2) erkennbar, die eine Beschreibung als $[2 + 2]$ -Koordination rechtfertigt. Für Hg(1) führt ein zusätzlicher, sekundärer $\text{Hg} \cdots \text{F}$ -Kontakt zur „effektiven“ Koordinationszahl 5. Eine signifikante Aufweitung der Hg–C-Bindungen in **26** ist trotz der vergleichsweise hohen Koordinationszahl des Quecksilbers nicht zu beobachten: die Hg–C-Bindungslängen von 2.073(5) und 2.080(5) Å stimmen gut mit dem Mittelwert von 2.06 Å

überein, der von Holloway und Melník aus den Strukturdaten zahlreicher PhHg^+ -Verbindungen berechnet wurde.¹¹

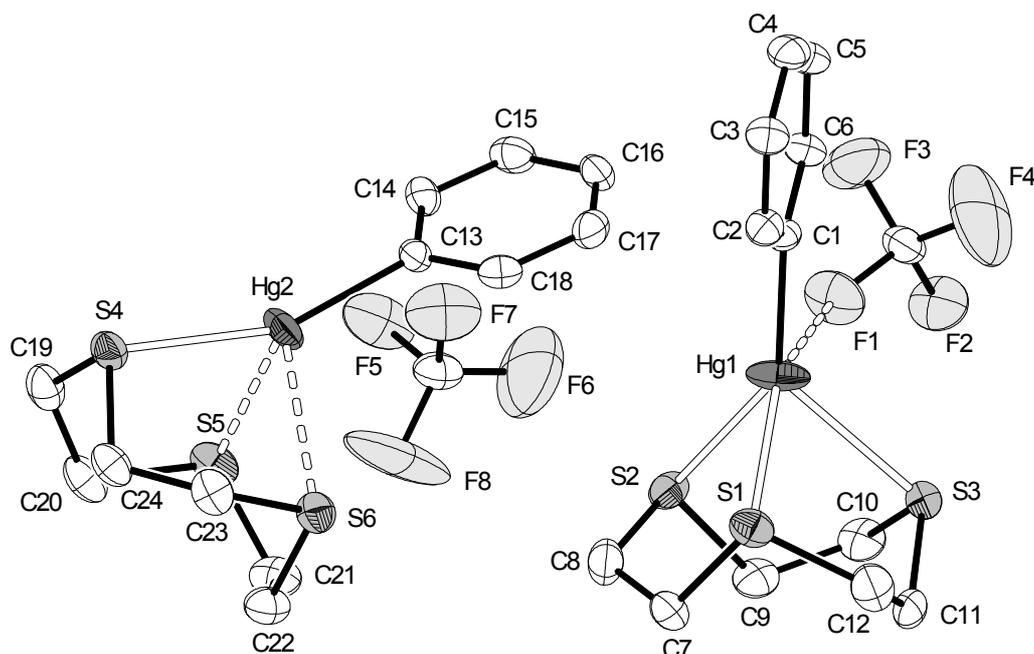


Abb. 5-19: Struktur der $[\text{PhHg}([\text{9]aneS}_3)]^+$ -Komplexe und BF_4^- -Gegenionen in der asymmetrischen Einheit der Verbindung **26** (ohne H-Atome).

Betrachtet man zunächst das Kation mit dem Metallzentrum $\text{Hg}(2)$, so wird deutlich, daß dort das Strukturmotiv der Anbindung der PhHg^+ -Gruppe über eine kurze und zwei lange Hg-S -Bindungen deutlich stärker ausgeprägt ist als in der analogen MeHg^+ -Verbindung **22**. So ist die kürzeste $\text{Hg}(2)\text{-S}$ -Bindung ($\text{Hg}(2)\text{-S}(4)$ 2.495(1) Å) etwa 0.12 Å kürzer als die von **22** und liegt damit nahe an dem Bereich von 2.425(2)–2.441(4) Å, der für die Verbindungen $[\text{MeHg}([\text{12]aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) und $[(\text{MeHg})_2([\text{14]aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**) gefunden wird, in denen Hg linear koordiniert ist. Weiterhin ist der längste $\text{Hg}(2)\text{-S}$ -Abstand in **26** um ca. 0.04 Å größer als in der entsprechenden MeHg^+ -Verbindung; die mittleren Hg-S -Bindungslängen beider Verbindungen sind jedoch annähernd gleich.

Einen deutlichen Hinweis auf die offenbar ausgeprägtere Tendenz der PhHg^+ -Gruppe zur Ausbildung des linearen Strukturmotivs gibt auch der $\text{C}(13)\text{-Hg}(2)\text{-S}(4)$ -Winkel, der die kürzeste Hg-S -Bindung beinhaltet. Er beträgt $157.8(2)^\circ$ und ist damit um bis zu 45° größer als die übrigen C-Hg-S -Winkel. Dieser Winkel ist gegenüber dem für eine (trigonal-verzerrt) tetraedrische Anordnung zu erwartenden Bereich von ca. $125\text{--}136^\circ$ deutlich aufgeweitet. Andererseits führt die „unvermeidliche“ Wechselwirkung des Quecksilbers mit

den beiden anderen S-Atomen des rigiden Liganden [9]aneS₃ zu einer signifikanten Stauung des Winkels im Vergleich zur ideal linearen Anordnung. Deshalb läßt sich das Quecksilberatom Hg(2) gut als [2 + 2]-koordiniert beschreiben.

Tab. 5-12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung [PhHg([9]aneS₃)](BF₄) (**26**).

Hg(1)–C(1)	2.073(5)	Hg(2)–C(13)	2.080(5)
Hg(1)–S(2)	2.563(1)	Hg(2)–S(4)	2.495(1)
Hg(1)–S(3)	2.690(1)	Hg(2)–S(6)	2.804(2)
Hg(1)–S(1)	2.792(2)	Hg(2)–S(5)	2.807(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.682</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>2.702</u>
Hg(1)··F(1)	2.938(4)		
C(1)–Hg(1)–S(2)	142.9(1)	C(13)–Hg(2)–S(4)	157.8(2)
C(1)–Hg(1)–S(3)	131.5(1)	C(13)–Hg(2)–S(6)	112.9(2)
C(1)–Hg(1)–S(1)	114.5(2)	C(13)–Hg(2)–S(5)	115.6(1)
<u>Mittelwert:</u>	<u>129.6</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>128.8</u>
C(1)–Hg(1)–F(1)	91.2(2)		
S(2)–Hg(1)–S(3)	82.6(1)	S(4)–Hg(2)–S(6)	83.9(1)
S(2)–Hg(1)–S(1)	81.5(1)	S(4)–Hg(2)–S(5)	81.2(1)
S(3)–Hg(1)–S(1)	79.9(1)	S(6)–Hg(2)–S(5)	77.1(1)
<u>Mittelwert:</u>	<u>81.3</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>80.7</u>
S(1)–C(7)–C(8)–S(2)	55.0(6)	S(4)–C(19)–C(20)–S(5)	-60.5(6)
S(2)–C(9)–C(10)–S(3)	58.2(6)	S(5)–C(21)–C(22)–S(6)	-58.4(6)
S(3)–C(11)–C(12)–S(1)	59.2(6)	S(6)–C(23)–C(24)–S(4)	-60.4(6)
<u>Mittelwert:</u>	<u>57.5</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>-59.8</u>

Das grundsätzlich gleiche Strukturmotiv des zweiten Kations der asymmetrischen Einheit zeigt einige leichte Variationen, die mit einer zusätzlich auftretenden Hg(1)··F(1)-Wechselwirkung zusammenhängen könnte. Mit einem interatomaren Abstand von 2.938(4) Å liegt dieser Kontakt unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.07 Å (S. 84) und ist damit als schwache, ausgeprägt ionische Bindung einzustufen. Obwohl der C(1)–Hg(1)–F(1)-Bindungswinkel von 91.2(2)° aus einer Wechselwirkung eines Elektronenpaares des F-Atoms mit einem unbesetzten p-Orbital des dann sp-hybridisierten Hg-Atoms resultieren könnte, läßt sich dieser Winkel aufgrund elektrostatischer Abstoßungen auch für eine ionische Bindung des F-Atoms erwarten. Möglicherweise stabilisiert die Hg··F-Wechselwirkung die gefundene Position des Hg(1)-Atoms, die im Vergleich zur Lage des Hg(2)-Atoms entlang einer gedachten Linie zwischen den Atomen S(2) und S(3) in Richtung auf

S(3) verschoben ist. Dafür spricht die um 0.068 Å aufgeweitete Hg(1)–S(2)- und die um 0.114 Å verkürzte Hg(1)–S(3)-Bindung, wobei sowohl der Hg(1)–S(1)-Abstand als auch der C(1)–Hg(1)–S(1)-Bindungswinkel gegenüber den entsprechenden Werten an Hg(2) nahezu unverändert bleiben. Die modifizierte Bindungssituation führt folgerichtig auch zu einer deutlichen Änderung der betroffenen C–Hg–S-Bindungswinkel, wobei der C(1)–Hg(1)–S(2)-Winkel durch die hier stärkere Wechselwirkung des Hg-Atoms mit S(3) auf 142.9(1)° gestaucht wird. Dementsprechend vergrößert sich der C(1)–Hg(1)–S(3)-Winkel auf 131.5(1)°.

Obwohl somit auch in **26** die bevorzugte η^3 -Bindung von [9]aneS₃ an ein Metallion sichtbar wird, scheint dennoch die Tendenz der PhHg⁺-Gruppe zur Ausbildung einer linearen Quecksilberkoordination ausgeprägter zu sein als die der MeHg⁺-Gruppen in **22**. Insgesamt zeigt das Auftreten zweier leicht veränderter Bindungssituationen in den beiden Verbindungen aber auch, daß es sich um ein empfindliches Gleichgewicht zwischen den strukturbestimmenden Faktoren handelt, das durch schwache Wechselwirkungen des Quecksilbers mit weiteren Atomen und/oder durch Packungseffekte (s. u.) deutlich beeinflusst wird.

Die S–C- und C–C-Bindungslängen sowie die mittleren S–C–S-Torsionswinkel der koordinierten Liganden sind im Vergleich zum freien [9]aneS₃ nahezu unverändert, wobei der mittlere transannulare S··S-Abstand geringfügig um etwa 0.05 Å aufgeweitet ist.⁶¹

Die Gesamtkonformation der beiden symmetrieunabhängigen Komplexkationen ist unterschiedlich. Dabei liegen die drei fünfgliedrigen Chelatringe, die das Hg(1)-Atom enthalten, δ -konformiert vor, wohingegen der Komplex, der das Hg(2)-Atom enthält, eine durchgängige ($\lambda\lambda$)-Konformation der Chelatringe aufweist. Der optische Antipode eines jeden Kations der asymmetrischen Einheit wird jedoch durch die Diagonaleitspiegelebene n sowie durch die Inversionszentren der Raumgruppe im Kristall erzeugt. Dabei erfolgt die Packung der Komplexkationen und BF₄⁻-Anionen im Kristall so, daß parallel zur a,c-Ebene Schichten mit polaren Innenbereichen vorliegen, aus denen zu beiden Seiten die unpolaren Phenylgruppen herausragen.

In Kristallen der Verbindung $[\text{PhHg}([\text{10}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**) besetzen die Komplexkationen ebenso wie die Anionen allgemeine Punktlagen. Wie Abb. 5-20 exemplarisch anhand eines Kationen-Anionen-Paares der asymmetrischen Einheit zeigt, wird das Quecksilber durch ein C-Atom der Phenylgruppe sowie durch drei S-Atome eines $[\text{10}]\text{aneS}_3$ Thioetherliganden $[2 + 2]$ -koordiniert gebunden. Zusätzlich werden Kontakte des Quecksilberatoms zu Fluoratomen der Anionen beobachtet.

Obwohl eines der Komplexkationen im Bereich der Ligandatome fehlgeordnet ist (s. S. 241), sind dessen Strukturdaten denen des in Abb. 5-20 dargestellten, nicht fehlgeordneten Kations sehr ähnlich. Aus diesem Grund kann die folgende Diskussion überwiegend auf den fehlordnungsfreien Komplex beschränkt werden.

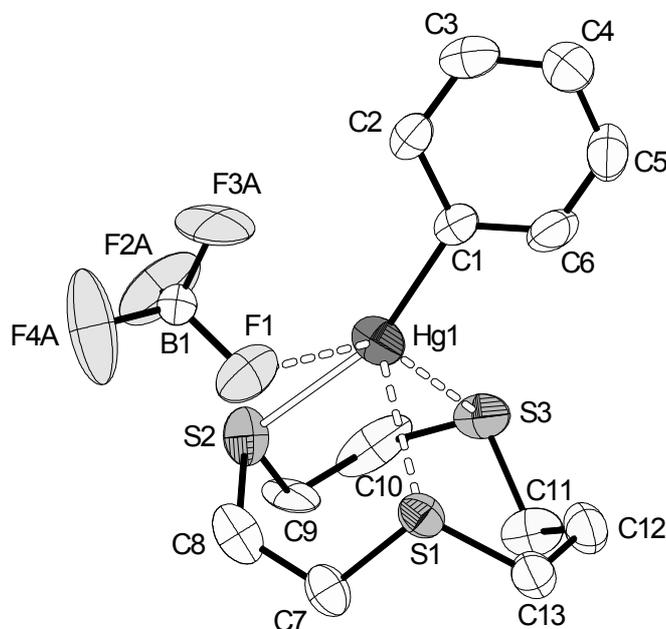


Abb. 5-20: Struktur eines der beiden Kationen-Anionen-Paare in der asymmetrischen Einheit der Verbindung $[\text{PhHg}([\text{10}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**, ohne H-Atome).

Die Hg–C-Bindungslängen in **27** (2.081(15) und 2.090(11) Å) bewegen sich in einem Bereich, der sowohl für **26** als auch für PhHg^+ -Verbindungen mit anderen Donoren ermittelt wurde.¹¹ Ähnlich wie in **26** überstreichen die Hg–S-Bindungslängen in **27** einen großen Bereich. Dabei sind die kürzesten den Hg–S-Bindungen in MeHg^+ -Thioetherkomplexen mit linearer Koordination (z. B. **24**) vergleichbar und die längsten sogar um ca. 0.1 Å länger als diejenigen in der Verbindung $[\text{Hg}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ (**31**), in der das Quecksilber oktaedrisch koordiniert ist.

Die Bindung der PhHg^+ -Gruppe in **27** erfolgt über eine kurze (2.468(4) Å) und zwei lange Hg–S-Bindungen (2.823(4) und 2.848(4) Å). Diese deutlich unterschiedlichen Bindungslängen zusammen mit den zugehörigen C–Hg–S-Bindungswinkeln von 161.1(4)° und 113.5(4)°/107.7(4)° rechtfertigen es, von einer [2 + 2]-Koordination des Quecksilbers zu sprechen. Dabei führen aber die beiden schwächeren Hg–S-Kontakte zu einer immer noch deutlichen Abweichung des größten C–Hg–S-Winkels von der Linearität.

Weiterhin zeigt der Mittelwert der S–Hg–S-Bindungswinkel in den fünfgliedrigen Chelatrinen (82.4°), daß das Hg-Atom etwas näher an die S_3 -Ebene des Liganden heranrückt als in **26**, was durch den naturgemäß größeren S–Hg–S-Winkel in dem einen sechsgliedrigen Chelatring von **27** (86.3(1)°) ermöglicht wird.

Tab. 5-13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung $[\text{PhHg}([\text{10}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**).

Hg(1)–C(1)	2.081(15)	Hg(2)–C(14)	2.090(11)
Hg(1)–S(2)	2.468(4)	Hg(2)–S(6)	2.453(3)
Hg(1)–S(1)	2.823(4)	Hg(2)–S(5)	2.877(4)
Hg(1)–S(3)	2.848(4)	Hg(2)–S(4A)	2.858(7)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.713</u>	Hg(2)–S(4B)	2.990(11)
Hg(1)···F(1)	3.197(10)	Hg(2)···F(6A)#1	2.966(3)
		Hg(2)···F(7A)	3.014(4)
C(1)–Hg(1)–S(2)	161.1(4)	C(14)–Hg(2)–S(6)	165.3(4)
C(1)–Hg(1)–S(1)	113.5(4)	C(14)–Hg(2)–S(5)	110.3(4)
C(1)–Hg(1)–S(3)	107.7(4)	C(14)–Hg(2)–S(4A)	99.3(4)
<u>Mittelwert:</u>	<u>127.4</u>	C(14)–Hg(2)–S(4B)	108.8(5)
C(1)–Hg(1)–F(1)	96.7(4)	C(14)–Hg(2)–F(6A)#1	90.4(4)
		C(14)–Hg(2)–F(7A)	96.1(5)
S(2)–Hg(1)–S(1)	82.9(1)	S(6)–Hg(2)–S(5)	81.7(1)
S(2)–Hg(1)–S(3)	81.9(2)	S(6)–Hg(2)–S(4A)	92.7(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>82.4</u>	S(6)–Hg(2)–S(4B)	78.5(2)
S(1)–Hg(1)–S(3)	86.3(1)	S(5)–Hg(2)–S(4B)	91.4(2)
		S(4A)–Hg(2)–S(5)	70.5(2)
S(1)–C(7)–C(8)–S(2)	63(2)	S(4A)–C(20A)–C(21)–S(5)	41(3)
S(2)–C(9)–C(10)–S(3)	50(2)	S(5)–C(22)–C(23)–S(6)	59(2)

Symmetrieoperation: #1: $x - 1/2, y, -z + 1/2$

Wie in **26** beobachtet man aber auch in **27**, daß selbst schwache Wechselwirkungen des Quecksilbers mit weiteren Atomen Details der Koordination beeinflussen können. Obwohl der Hg(1) ··· F(1)-Abstand von 3.197(10) Å etwas größer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.07 Å, S. 84), läßt die räumliche Anordnung vermuten, daß diese schwache ionische Wechselwirkung zu einer etwas kürzeren Hg(1)–S(1)-Bindung und einem kleineren C(1)–Hg(1)–S(3)-Winkel führt.

Der Ligand des fehlordnungsfreien Kations der asymmetrischen Einheit weist dieselbe [1333]-Konformation auf wie in der analogen MeHg⁺-Verbindung **23** (S. 92). Diese Ligandkonformation führt zu einer Twist-Anordnung des sechsgliedrigen Chelatrings mit Hg(1). Neben dieser Konformation des Liganden beschreibt das Fehlordnungsmodell des zweiten Kations in **27** zusätzlich eine Konformation, in welcher der sechsgliedrige Chelatring mit Hg(2) eine Sessel-Form aufweist. Eine derartige Konformation des Liganden wird häufiger beobachtet, z. B. auch in der Verbindung [Hg([10]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃NO₂ (**31**, S. 158). Für alle in der asymmetrischen Einheit vorliegenden fünfgliedrigen Chelatringe findet man hingegen nur eine und zwar die δ-Konformation. Selbstverständlich werden die optischen Antipoden der beschriebenen Kationen durch die Gleitspiegelebenen und die Inversionszentren der Raumgruppe ebenfalls im Kristall erzeugt.

5.4 Hg²⁺-Verbindungen der makrocyclischen Thioether [9]aneS₃ und [10]aneS₃

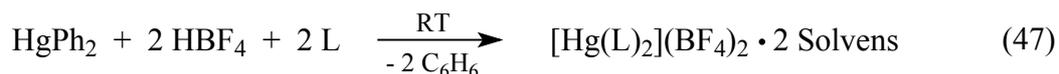
1989 und 1990 wurden erstmals zwei Beispiele für homoleptische Thioetherkomplexe mit oktaedrisch koordinierten Hg²⁺-Ionen veröffentlicht. Danach führt eine „sandwichartige“ Komplexierung des Quecksilbers durch zwei [9]aneS₃-Moleküle zu den Verbindungen [Hg([9]aneS₃)₂](ClO₄)₂ und [Hg([9]aneS₃)₂](PF₆)₂.^{154, 155} Wie dann Pickardt und Shen 1993 durch die strukturelle Charakterisierung der Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂][HgI₃]₂ zeigen konnten, ist die Stabilität des Komplexkations offenbar so hoch, daß seine Synthese, wie in diesem Fall, sogar in Gegenwart koordinierender Anionen gelingt.¹⁵⁶ Diese Beobachtung überraschte insofern, als daß noch kurz zuvor für das 1:1-Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von HgCl₂ mit [9]aneS₃ ein völlig anderer Aufbau vermutet wurde. Aufgrund der sehr geringen Leitfähigkeit dieser Verbindung wurde sie von Setzer et al. als kovalentes Addukt [HgCl₂([9]aneS₃)] mit einem fünffach-koordinierten Quecksilberatom beschrieben.¹⁵⁴ Daß diese Interpretation zumindest nicht auf die Festkörperkonstitution zutrifft und auch in Lösung eher unwahrscheinlich ist, wird u. a. der Vergleich der in der vorliegenden Arbeit in Gegenwart von BF₄⁻- oder Cl⁻-Ionen dargestellten Hg²⁺-Thioetherkomplexe zeigen.

Die Bildung dieser homoleptischen Hg²⁺-Thioetherkomplexe wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals auch als Folge einer Symmetrisierungsreaktion eines [9]aneS₃- oder [10]aneS₃-koordinierenden PhHg⁺-Kations beobachtet (S. 123). Anders als bei den literaturbekannten Verbindungen erfolgt ihre Synthese deshalb hier ausgehend von der Organoquecksilberverbindung HgPh₂, wobei gleichzeitig auch der mögliche Einfluß eines Thioethers auf die protonolytische Hg–C-Bindungsspaltung untersucht werden kann.

5.4.1 Synthese der Komplexverbindungen [Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN (**29**), [Hg([9]aneS₃)₂][HgCl₄] (**30**) und [Hg([10]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃NO₂ (**31**)

Zur Darstellung der Verbindungen **29** und **31** wird Diphenylquecksilber mit zwei Äquivalenten HBF₄ (als Lösung in Diethylether) in Gegenwart von zwei Äquivalenten des jeweiligen Thioetherliganden L zur Reaktion gebracht. Läßt man in die Reaktionslösungen bei Raumtemperatur Diethylether über die Gasphase eindiffundieren, kristallisieren die Kom-

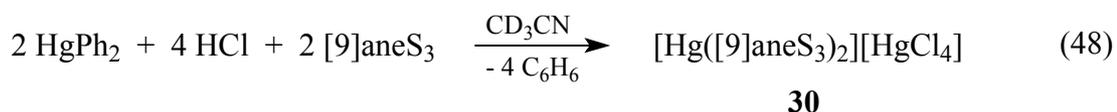
plexe nach einigen Tagen als Solvate des jeweiligen Lösungsmittels. Dabei werden pro Formeleinheit zwei Moleküle CH₃CN (**29**) bzw. CH₃NO₂ (**31**) in das Kristallgitter eingebaut. Die farblosen Feststoffe werden so in Ausbeuten von $\geq 80\%$ erhalten (Gl. 47).



Bei der beschriebenen Gewinnung von **29** aus CH₃CN beobachtet man jedoch teilweise bräunlich gefärbte Kristalle. Ursache ist vermutlich eine Dotierung mit nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten des Acetonitrils, das unter diesen Bedingungen offenbar gegenüber HBF₄ nicht völlig stabil ist. Um etwaige Nebenprodukte zu vermeiden, bietet sich daher eine in THF als Lösungsmittel durchgeführte Umsetzung nach Gl. 47 an. Hierbei führt die zugetropfte HBF₄-Lösung zur spontanen Fällung von [Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ als mikrokristallines THF-Solvat, welches abfiltriert, gewaschen und erst dann in CH₃CN gelöst wird. Aus dieser Lösung läßt sich **29** dann in beschriebener Weise mit derselben Ausbeute (87 %) in Form durchweg farbloser Nadelplatten isolieren.

[Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN und [Hg([10]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃NO₂ verlieren an der Luft langsam eingebaute Lösungsmittelmoleküle; sie sind jedoch in fester wie auch in gelöster Form sauerstoff- sowie lichtunempfindlich. Beide Verbindungen sind in THF und Et₂O unlöslich, lösen sich aber in CH₃CN, CH₃NO₂ und DMSO. **29** löst sich außerdem in DMF und D₂O.

Zur Synthese der Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂][HgCl₄] (**30**) setzt man in CH₃CN äquimolare Mengen Diphenylquecksilber und [9]aneS₃ mit zwei Äquivalenten HCl (als Lösung in Diethylether) um. Anschließend läßt man in die Reaktionslösung Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach einigen Tagen kristallisiert **30** in Form farbloser Stäbchen mit einer Ausbeute von 84 % (Gl. 48).



Bei ansonsten unveränderter Reaktionsführung beobachtet man die Bildung von **30** auch in Gegenwart überstöchiometrischer Mengen des Thioethers. Dieser Befund zeigt, daß eine

Reaktion nach Gl. 49 nicht abläuft; eine Verbindung mit $[\text{Hg}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2]^{2+}$ -Kationen und Cl^- -Gegenionen also nicht erhalten wird.



30

Ebenfalls unabhängig von dem Verhältnis der Edukte entsteht **30** auch durch die direkte Umsetzung von HgCl_2 mit $[\text{9}] \text{aneS}_3$ in CH_3CN , wobei der Komplex spontan als mikrokristalliner Feststoff ausfällt. Als Feststoff ist $[\text{Hg}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ gegenüber Sauerstoff und Licht stabil. Die Verbindung löst sich in DMF, DMSO, H_2O und in geringen Mengen auch in CD_3CN ; sie zersetzt sich dabei aber in unterschiedlichem Ausmaß (s. S. 148). In THF und Et_2O ist **30** hingegen unlöslich.

Weitere Befunde zur Bildung und Reaktivität der Verbindungen 29, 30 und 31

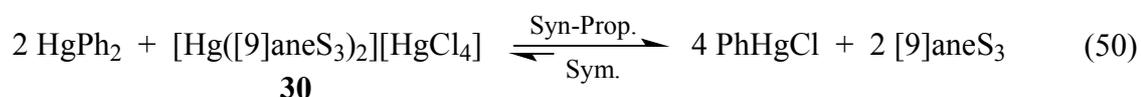
Der Bildungsmechanismus der Hg^{2+} -Verbindungen **29** und **31** läßt sich weitgehend aus der bereits auf S. 123 beschriebenen Reaktionsweise der PhHg^+ -Thioetherverbindungen **26** und **27** ableiten. Letztere werden nach der partiellen Dearylierung des HgPh_2 zum PhHg^+ -Kation als Zwischenprodukte gebildet und ermöglichen erst die quantitative Abspaltung der zweiten Phenylgruppe durch ein weiteres Äquivalent Säure. Diese vollständige Dearylierung von HgPh_2 durch zwei Äquivalente einer HBF_4 -Diethylether-Lösung wird in Abwesenheit eines Thioethers NMR-spektroskopisch nicht beobachtet, so daß allenfalls geringe Mengen an Hg^{2+} -Ionen gebildet werden.

Die Koordination des Thioethers an das PhHg^+ -Kation erleichtert somit entweder die direkte protonolytische Spaltung der $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung im Komplex oder begünstigt eine Symmetrisierungsreaktion (Gl. 44, S. 123) und damit die Entstehung von HgPh_2 . Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß die im Vergleich zum Solvato-Komplex stabilere zweifache Thioetherkoordination des Hg^{2+} -Ions die Gesamtreaktion insgesamt begünstigt.

In CH_3CN läßt sich die Verbindung **29** nach Gl. 47 auch unter Verwendung einer wässrigen HBF_4 -Lösung synthetisieren. In THF gelingt dies jedoch nicht. Als Produkt wird dann lediglich die PhHg^+ -Verbindung **26** isoliert, die offensichtlich noch vor der Reaktion mit dem zweiten Äquivalent Säure dem System aufgrund ihrer schlechten Löslich-

keit in THF entzogen wird. Erhöht man jedoch die Abspaltungsgeschwindigkeit der zweiten Phenylgruppe durch die Verwendung einer HBF_4 -Lösung in Diethylether (höhere Acidität!), so erhält man auch hier das oben beschriebene, zu **29** analoge THF-Solvat.

In CD_3CN läßt sich die Entstehung von **29** in entsprechenden NMR-Experimenten beobachten, nicht jedoch die von **30**. So können als Reaktionsprodukte einer Umsetzung nach Gl. 48 sowohl in CD_3CN als auch in Dioxan- d_8 / D_2O -Gemischen lediglich PhHgCl und der unkoordinierte Thioether nachgewiesen werden. Erst mit dem Eindiffundieren von Ether in diese Lösungen entsteht **30** quantitativ. Somit erfolgt hier möglicherweise eine Donoraktivierung der PhHgCl -Moleküle durch den Ether, welche wiederum direkt oder indirekt durch Symmetrisierung die Abspaltung der Phenylgruppe begünstigt.



Daß eine Symmetrisierung grundsätzlich möglich sein sollte, zeigt die Umsetzung von **30** mit HgPh_2 in CD_3CN nach Gl. 50. Im Verlauf dieser Syn-Proportionierung wird nahezu quantitativ Phenylquecksilberchlorid gebildet (s. auch S. 44).

5.4.2 Spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Hg}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**), $[\text{Hg}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ (**30**) und $[\text{Hg}([\text{10}] \text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**31**)

Die Charakterisierung der Verbindungen **29**, **30** und **31** erfolgte mittels IR-, Massen- und NMR-Spektren. Letztere wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen. Die aus ihnen ableitbaren Aussagen hinsichtlich der Konstitution sowie des Verhaltens der Komplexe in Lösung werden in diesem Abschnitt ebenfalls diskutiert. Alle Verbindungen wurden weiterhin röntgenstrukturanalytisch untersucht und die Zusammensetzungen von **29** und **30** zusätzlich durch Elementaranalysen gesichert.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

Der Einbau von CH_3CN -Molekülen in das Kristallgitter von **29** äußert sich im IR-Spektrum dieser Verbindung durch eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande bei 2249 cm^{-1} .

Die Anregung der asymmetrischen und der symmetrischen NO₂-Streckschwingungen der CH₃NO₂-Moleküle in **31** erfolgt bei 1551 bzw. 1373 cm⁻¹.

Weiterhin können die BF₄⁻-Ionen in den Spektren von **29** und **31** anhand ihrer charakteristischen B–F-Valenzschwingungsbanden bei 1059 und 1036 cm⁻¹ (**29**) bzw. bei 1053 und 1034 cm⁻¹ (**31**) sowie ihrer (F–B–F)-Deformationsschwingungsbande bei 521 cm⁻¹ identifiziert werden. Die Aufspaltung der Valenzschwingungsbande läßt sich dabei als Folge einer Symmetrierniedrigung der hier nicht ideal-tetraedrischen Anionen erklären.¹³² Absorptionen, die sich auf die Anregung der Valenzschwingungen von [HgCl₄]²⁻-Ionen zurückführen lassen, erfolgen typischerweise bei Wellenzahlen <280 cm⁻¹ und werden deshalb im Spektrum der Verbindung **30** nicht mehr registriert.¹³²

Die Hg–S-Valenzschwingungsbanden der untersuchten Komplexe liegen vermutlich ebenfalls jenseits der Wellenzahlengrenze, die bei der Verwendung von KBr-Preßlingen eine eindeutige Beobachtung zuläßt (~300 cm⁻¹). Das läßt insbesondere der Vergleich mit den Verbindungen [MeHg(SMe₂)]NO₃¹³³ und [HgCl₂(MeSEt)]¹⁵⁷ erwarten, deren ν(HgS)-Schwingungen bei 302 bzw. 310 cm⁻¹ detektiert wurden. Dabei sollten die Hg–S-Schwingungsbanden der homoleptischen Komplexe in **29**, **30** und **31** zusätzlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein, da die Koordinationszahl des Quecksilbers (KZ 6) zu einer Schwächung der Hg-S-Bindungen führen dürfte.

Die Koordination des Liganden [9]aneS₃ an die Hg²⁺-Ionen (**29**, **30**) zeigt sich insbesondere an der Lage seiner C–H-Deformationsschwingungsbanden im Bereich von 1443–1402 cm⁻¹, der CH₂-„rocking“-Banden zwischen 922 und 818 cm⁻¹ sowie der intensitätsschwachen S–C-Valenzschwingungsbande bei 604 cm⁻¹. Diese Banden sind gegenüber denen des nicht koordinierten Liganden um bis zu 20 cm⁻¹ überwiegend zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Ihre Positionen liegen damit noch 5–10 cm⁻¹ unterhalb der Bandenlagen, die für die Verbindung [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (**22**) gefunden wurden. Weiterhin wird für die Liganden in **29** und **30** das für *gauche*-konformierte Ethylenbrücken charakteristische Aufspaltungsmuster der CH₂-Deformationsbanden beobachtet (S. 76). Die Tatsache, daß dieses Aufspaltungsmuster auch bei dem freien Liganden auftritt, deutet auf eine unveränderte Gesamtkonformation des cyclischen Thioethers hin.

Die Schwingungsbanden von [10]aneS₃ in der Verbindung **31** (z. T. durch Absorptionen des Nitromethans überlagert) werden bei nahezu identischen Wellenzahlen detektiert, wie sie auch unter Komplexierung einer MeHg⁺-Gruppe für diesen Liganden beobachtet werden. Bezüglich der Auswirkungen der Komplexbildung auf die Ligandabsorptionen wird deshalb auf die Diskussion der Verbindung [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**) verwiesen (S. 76).

Unabhängig von der Ionisierungsart werden in den Massenspektren von [Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN (**29**), [Hg([9]aneS₃)₂][HgCl₄] (**30**) und [Hg([10]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃NO₂ (**31**) keine Peaks gefunden, die sich den Komplexkationen oder Fragment-Ionen mit erhaltener Hg–S-Bindung zuordnen lassen. Wie bei der Mehrzahl der untersuchten Organoquecksilber-Thioetherkomplexe verläuft somit auch hier die Fragmentierung bevorzugt über einen Bruch der Hg–S-Bindungen. Man beobachtet daher lediglich die Massenpeaks der Liganden und der durch sukzessiven Ringabbau aus ihnen hervorgehenden Fragment-Ionen sowie den Peak des [Hg]⁺-Ions. Daneben werden im EI-Spektrum der Verbindung **30** zusätzlich die Peaks der Ionen [HgCl₂]⁺ (*m/z* 272) und [HgCl]⁺ (*m/z* 237) registriert, die aus dem Zerfall der [HgCl₄]²⁻-Ionen resultieren.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das im Vergleich zum freien Liganden nicht verschobene Protonensignal der Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN (**29**) in CD₃CN zeigt bei Raumtemperatur das für eine faciale Metallkoordination typische Aufspaltungsmuster. Dieses Muster wird entweder durch ein ABCD-, aber wahrscheinlicher durch ein AA'BB'-Spin-System hervorgerufen (S. 80). Somit ist der Ligandaustausch, der für Organoquecksilberkomplexe mit [9]aneS₃ bei dieser Temperatur beobachtet wird, hier bereits „eingefroren“. Diese Beobachtung legt vergleichsweise inerte Bindungen des Liganden zum Hg²⁺ nahe. Abb. 5-21 zeigt jedoch, daß eine Temperaturerhöhung um 30 °C die Austauschgeschwindigkeit soweit erhöht, daß das Protonensignal nunmehr als breites Dublett kurz unterhalb des Koaleszenzpunktes detektiert wird. Auch in D₂O findet man für **29** bei Raumtemperatur ein in gleicher Weise wie in CD₃CN aufgespaltenes Ligandsignal und somit einen eingefrorenen Austausch. Im Gegensatz dazu werden in DMF-d₇ und DMSO-d₆ lediglich scharfe Singulets detektiert, was auf eine teilweise Zersetzung dieser Verbindung unter Freisetzung von [9]aneS₃ hindeutet.

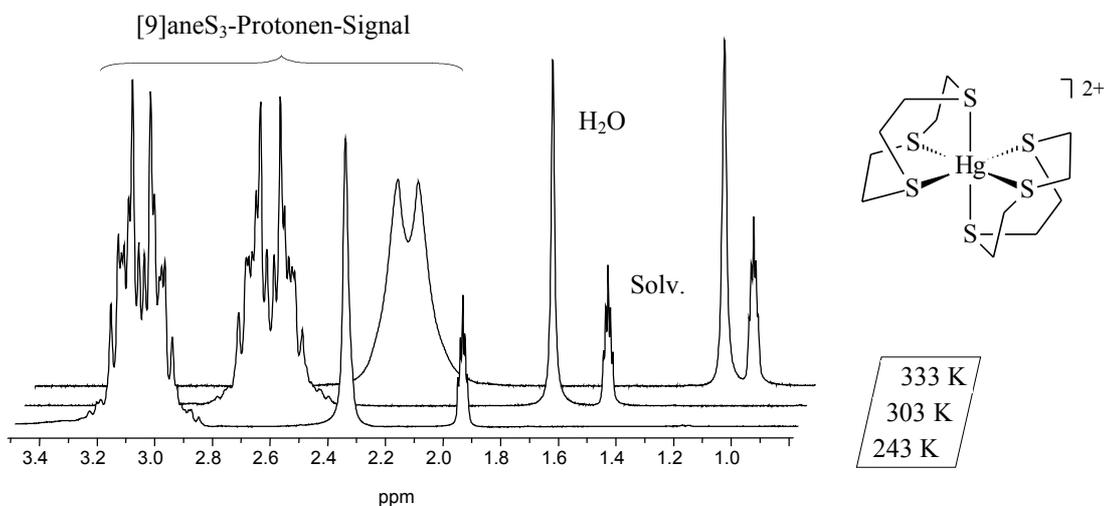


Abb. 5-21: ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CD₃CN) von [Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN (**29**) bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Für die sehr ähnlich aufgebaute Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂][HgCl₄] (**30**) würde man ein zu **29** analoges Verhalten in Lösung erwarten. Tatsächlich führt jedoch die Koordination des [9]aneS₃ bei dieser Verbindung in keinem Lösungsmittel bei Raumtemperatur zu einer charakteristischen Aufspaltung des Protonensignals. Statt dessen wird dieses Signal in CD₃CN, DMF-d₇ und DMSO-d₆ als Singulett beobachtet und weist lediglich in D₂O eine Verbreiterung auf. Wie die Diskussion der ¹³C-NMR-Daten zeigen wird, läßt sich dieser Befund durch eine im Vergleich zu **29** weitgehendere Zersetzung des Komplekations erklären.

In CD₃CN sind die Ligandprotonen in Hg([10]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃NO₂ (**31**) durch die Komplexbildung um bis zu 0.4 ppm tieffeldverschoben. Der Signalsatz resultiert hier ebenfalls aus einem Ligandaustausch. Dieser kann jedoch auch bei -30 °C nicht vollständig eingefroren werden; es werden lediglich stark verbreiterte, nur teilweise aufgespaltene Signale beobachtet. Der Komplex des Quecksilbers mit [10]aneS₃ ist also offensichtlich im Vergleich zu dem [9]aneS₃-Komplex deutlich labiler.

Das ¹³C-NMR-Signal der Methylengruppen in **29** ist gegenüber dem Signal des freien Liganden um etwa 7 ppm zu höherem Feld verschoben und wird in CD₃CN bei 28.28 ppm detektiert. Für die von Blake et al. publizierte Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂](PF₆)₂ · 1/3 H₂O findet man dieses Signal bei 26.6 ppm.¹⁵⁵ Insgesamt überrascht die starke Hochfeldverschiebung, da man bei der Koordination eines σ-Donorliganden an ein Metallkation eine

Entschirmung der Ligandatome und damit eine Verschiebung zu tieferem Feld erwartet. Obwohl ähnliche Hochfeldverschiebungen der Ligand-C-Atome auch in $[M([9]aneS_3)_2]^{2+}$ -Komplexen mit $Cd(II)^{158}$ ($\Delta\delta = -5.47$ ppm), $Ru(II)^{159}$ ($\Delta\delta \approx -0.5$ ppm) oder $Os(II)^{160}$ ($\Delta\delta \approx -2$ ppm) gefunden werden, lassen die wenigen publizierten ^{13}C -NMR-Daten derartiger Komplexe keinen generellen Trend erkennen. So ermittelt man andererseits für die entsprechenden $[9]aneS_3$ -Komplexe mit $Fe(II)$, $Pd(II)$ und $Pt(II)^{161}$ sowie mit $Ir(III)^{162}$ die zu erwartenden Tieffeldverschiebungen.

Eine π -Rückbindung des nachweislich auch als π -Akzeptor fungierenden $[9]aneS_3$ -Liganden (S. 15) als Ursache der beobachteten Hochfeldverschiebungen erscheint aus zwei Gründen eher unwahrscheinlich:

- a) Wenngleich eine π -Rückbindung mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Stabilisierung des low-spin-Zustandes der d^6 -Metall-Ionen $Fe(II)$, $Ru(II)$, $Os(II)$ und $Ir(III)$ in Komplexen des Typs $[M([9]aneS_3)_2]^{n+}$ verantwortlich ist, findet man hier jedoch sowohl Hoch- als auch Tieffeldverschiebungen der Ligand-C-Atome.
- b) Experimentellen¹⁶³ und theoretischen Untersuchungen¹⁹ zufolge stellt $[Hg(CO)_2][Sb_2F_{11}]_2$ das Paradebeispiel einer Verbindung mit vernachlässigbarer π -Rückbindung und damit nichtklassischer σ -Metall–CO-Bindung dar. Berücksichtigt man nun, daß $[9]aneS_3$ sicherlich ein schwächerer π -Akzeptor ist als CO, so sollte eine π -Rückbindung bei der Komplexbildung von $Hg(II)$ durch diesen Thioether – wenn überhaupt – nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

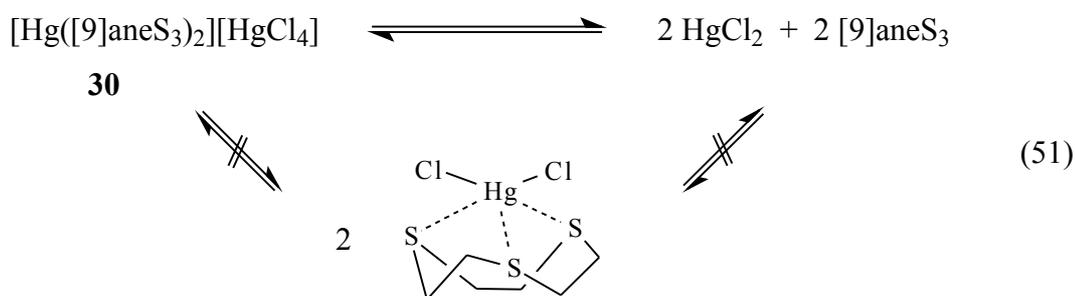
Die Ursache der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung in manchen $[9]aneS_3$ -Komplexen wie $[Hg([9]aneS_3)_2]^{2+}$ ist derzeit ungeklärt^{161, 164} und wird sich wahrscheinlich nur auf der Grundlage theoretischer Berechnungen beantworten lassen. Ersten Einschätzungen zufolge¹⁶⁵ stehen diese NMR-Signale, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch für einige Organoquecksilberverbindungen beobachtet wurden, im Zusammenhang mit der für $Hg(II)$ ungewöhnlichen tetraedrischen oder oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Diese durch den Liganden erzwungene Topologie der elektronischen Ladungsverteilung könnte somit die chemischen Verschiebungen in der gefundenen Weise beeinflussen.

Vergleicht man die relativen Verschiebungen $\Delta\delta$ des [9]aneS₃-Liganden in **29** (bezogen auf den freien Liganden) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Tab. 5-14), verdeutlichen die sehr ähnlichen $\Delta\delta$ -Werte die relativ hohe Stabilität auch in Lösungsmitteln höherer Donorstärke. So dissoziiert das Komplekation in DMSO-d₆ zu max. 16 % in $[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)(\text{DMSO-d}_6)_n]^{2+}$ (oder zu max. 8 % in das solvatisierte Hg²⁺-Ion) und unkoordinierten Liganden. Grundlage dieser Berechnung ist die Annahme, daß der in CD₃CN ermittelte $\Delta\delta$ -Werte den Grenzwert bei vollständiger Komplexierung darstellt (S. 112).

Tab. 5-14: Relative chemische Verschiebungen $\Delta\delta$ in den ¹³C-NMR-Spektren von **29** und **30** in unterschiedlichen Lösungsmitteln ($\Delta\delta$ [ppm] = $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{frei}}$, 75.5 MHz).

	CD ₃ CN	DMF-d ₇	D ₂ O	DMSO-d ₆
[Hg([9]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ (29)	-7.13	-7.06	-6.8	-6.58
[Hg([9]aneS ₃) ₂][HgCl ₄] (30)	-1.6	-2.44	-5.94	-2.89

Im Gegensatz dazu sind die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ für die Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂]-[HgCl₄] (**30**) in verschiedenen Lösungsmitteln sehr unterschiedlich und im Vergleich zu **29** zudem sehr viel kleiner. Denkbare Ursachen könnten in einer Wechselwirkung der [HgCl₄]²⁻-Anionen mit dem Komplekation, im Vorliegen des Syn-Proportionierungsproduktes [HgCl₂([9]aneS₃)] oder in einer Zersetzung der Verbindung unter Freisetzung von [9]aneS₃ gesehen werden.



Die beiden ersten Möglichkeiten konnten jedoch durch ein NMR-Experiment ausgeschlossen werden, in welchem der Einfluß zusätzlicher Mengen an HgCl₂ auf die chemische Verschiebung von **30** in DMSO-d₆ untersucht wurde. Dabei zeigte sich, daß die sukzessive Erhöhung des HgCl₂-Anteils zu einer Hochfeldverschiebung des Ligandsignals führt, wobei sich die Signallage schließlich weitgehend der für **29** ermittelten annähert.

Somit verschiebt sich das nach Gl. 51 in Lösung bestehende Gleichgewicht durch die erhöhte HgCl_2 -Konzentration nahezu vollständig auf die Seite der Verbindung **30**. Dieser Befund läßt gleichzeitig vermuten, daß das von Setzer et al. in Lösung angenommene Addukt $[\text{HgCl}_2([\text{9}]aneS_3)]$ nicht in nennenswerten Konzentrationen vorliegt. Diese Vermutung setzt allerdings voraus, daß sich die NMR-Signallagen von $[\text{HgCl}_2([\text{9}]aneS_3)]$ und **29** deutlich unterscheiden.

Wie sich weiterhin aus den $\Delta\delta$ -Werten von **30** ableiten läßt (Tab. 5-14), dissoziiert der Komplex in verschiedenen Lösungsmitteln in sehr unterschiedlichem Ausmaß. Nimmt man die Dissoziation in das solvatisierte Hg^{2+} -Ion an, so zerfallen in CD_3CN , DMF-d_7 und DMSO-d_6 etwa 80 %, 65 % bzw. 60 % des Komplexes, wohingegen in D_2O 85 % unzerlegt bleiben. Die geringe Dissoziation von **30** in D_2O resultiert wahrscheinlich aus der stabilisierenden Solvation der $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Anionen unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken. In aprotischen Lösungsmitteln, die weder Cl^- - noch $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Ionen in entsprechender Weise stabilisieren können, kommt es deshalb unter Verdrängung des Thioethers zur vermehrten Bildung des kovalenten HgCl_2 . Da HgCl_2 in den meisten Lösungsmitteln nur in geringem Ausmaß in Ionen dissoziiert, überrascht es nicht, daß Setzer et al. eine nur geringe Leitfähigkeit einer Lösung von **30** in CH_3CN ermitteln konnten (S. 140).

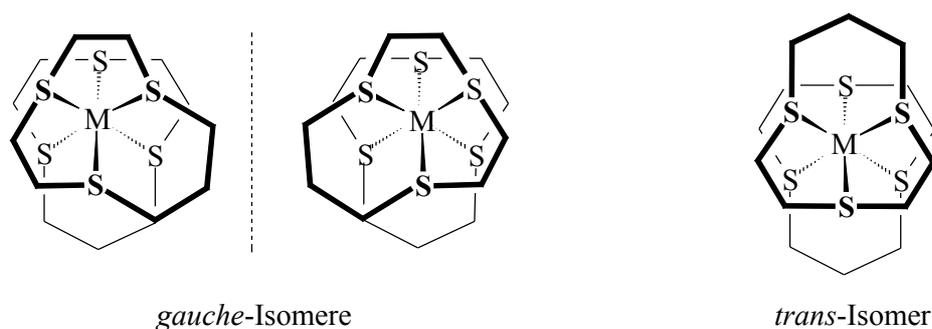


Abb. 5-22: Mögliche Stereoisomere bei facialer Koordination zweier $[\text{10}]aneS_3$ -Liganden.

Anders als mit dem höhersymmetrischen Liganden $[\text{9}]aneS_3$ kann die faciale Koordination zweier $[\text{10}]aneS_3$ -Moleküle an ein Metallatom zu den in Abb. 5-22 dargestellten drei Stereoisomeren führen. Dabei können zwei zueinander enantiomere *gauche*-Anordnungen der beiden Propylenbrücken auftreten oder ein dazu diastereomeres Isomer mit *trans*-ständigen Propylenbrücken. Während man das Vorliegen von *gauche*-Isomeren in Lösung

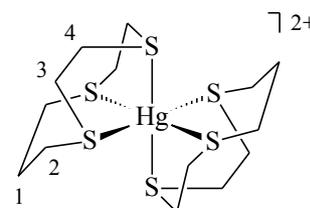
am Auftreten von typischerweise sieben ^{13}C -NMR-Signalen erkennen kann, findet man im Unterschied dazu für das *trans*-Isomer nur vier Signale.¹⁶⁶ So konnten z. B. in Lösungen der Verbindungen $[\text{M}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2](\text{ClO}_4)_n$ mit $\text{Fe}(\text{II})$,¹⁶⁷ $\text{Co}(\text{III})$ ¹⁶⁸ und $\text{Ru}(\text{II})$ ¹⁶⁹ jeweils *gauche*- und *trans*-Isomere in unterschiedlichen Verhältnissen nachgewiesen werden.

Für eine Lösung von $\text{Hg}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**31**) in CD_3CN detektiert man hingegen nur *einen* Signalsatz mit vier Peaks, der allerdings – von den Signallagen abgesehen – auch für den unkoordinierten Liganden beobachtet wird. Daraus darf jedoch nicht auf das ausschließliche Vorliegen eines *trans*-Isomers in Lösung geschlossen werden, auch wenn die Röntgenstrukturanalyse von **31** zeigt, daß tatsächlich dieses Diastereomer im Festkörper vorliegt (s. u.). Der Signalsatz resultiert nämlich mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem beschriebenen, bei Raumtemperatur schnellen Ligandaustausch. Im Vergleich zum freien $[\text{10}]\text{aneS}_3$ werden die Signale durch die Komplexbildung sowohl zu tieferem als auch zu höherem Feld verschoben (Tab. 5-15).

Da die Ethylen-C-Atome in analogen $[\text{M}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2]^{2+}$ -Komplexen (z. B. mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) eine Tieffeldverschiebung erfahren, erscheint die Hochfeldverschiebung dieser Atome in **31** ebenso ungewöhnlich wie die für **29** gefundene. Als mögliche Ursachen können daher auch hier die auf S. 147 diskutierten angenommen werden.

Tab. 5-15: Relative chemische Verschiebungen $\Delta\delta$ in den ^{13}C -NMR-Spektren von **31** in unterschiedlichen Lösungsmitteln ($\Delta\delta$ [ppm] = $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{frei}}$, 125.8 MHz).

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
CD_3CN	-0.47	4.09	-1.5	-3.97
DMSO-d_6	-0.67	2.85	0.14	-1.44



Weiterhin veranschaulichen die für eine Lösung von **31** in DMSO-d_6 ermittelten relativen ^{13}C -NMR-Verschiebungen die vergleichsweise geringere Stabilität dieser Verbindung. **31** dissoziiert in diesem Lösungsmittel zu mindestens 30 % unter Freisetzung des Liganden. Nimmt man an, daß das solvatisierte Hg^{2+} -Ion entsteht, so zersetzt sich dagegen **29** nur zu etwa 8 % und zeigt damit eine ähnliche hohe Stabilität gegenüber DMSO wie die $[\text{RHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ -Verbindungen **22** und **26**. Der Hg^{2+} -Thioetherkomplex in **31** ist hingegen etwas stabiler als die entsprechenden Organoquecksilberkomplexe mit $[\text{10}]\text{aneS}_3$.

In Rahmen der ^{199}Hg -NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte nur für **29** ein Signal detektiert werden, und zwar in CD_3CN bei $\delta_{\text{Hg}} = -304.6$ ppm. Eine sehr ähnliche Verschiebung von $\delta_{\text{Hg}} = -267.8$ ppm wurde erwartungsgemäß auch für die Verbindung $[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ in CD_3NO_2 ermittelt.¹⁵⁴ Obwohl homoleptische Hg^{2+} -Thioetherkomplexe mit den Koordinationszahlen 2 oder 4 nicht bekannt sind, läßt sich aus Vergleichsdaten verschiedener Phosphanverbindungen ableiten,²⁹ daß das Ausmaß der Entschirmung des Quecksilbers für eine oktaedrische Koordination wie in **29** am größten sein dürfte. Dennoch ist die Tieffeldverschiebung des ^{199}Hg -Signals von **29** zwar bedeutend größer als die des MeHg^+ -Thioetherkomplexe **24** (KZ 2, $\delta_{\text{Hg}} = -886.2$ ppm), aber immer noch etwas geringer als die der Verbindung $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ **22** (KZ 4, $\delta_{\text{Hg}} = -193.9$ ppm).

5.4.3 Festkörperstrukturen von $[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**), $[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ (**30**) und $[\text{Hg}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**31**)

Einkristalle der Verbindung **30**, die eine für die Röntgenstrukturanalyse ausreichende Qualität besaßen, konnten bei Raumtemperatur durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung (CH_3CN) gewonnen werden. **30** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit $Z = 4$. Geeignete Einkristalle von **29** und **31** wurden hingegen unerwartet aus Lösungen von $[\text{PhHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**) bzw. $[\text{PhHg}([\text{10}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**) in CH_3CN bzw. CH_3NO_2 erhalten, in welche bei Raumtemperatur Diethylether über die Gasphase eindiffundiert war (s. S. 123). Verbindung **29** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca als Solvat mit zwei Molekülen CH_3CN pro Formeleinheit ($Z = 4$). **31** kristallisiert indes mit zwei Molekülen CH_3NO_2 in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit $Z = 2$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **29**, **30** und **31** können neben den Listen der Atomkoordinaten (ohne H-Atome) den Tabellen 8-10(a–b), 8-11(a–b) und 8-12(a–b) des Anhangs entnommen werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich für **29** und **30** in Tab. 5-17 und für **31** in Tab. 5-18 dieses Abschnitts.

In Kristallen der Verbindung **29** besetzt das BF_4^- -Anion eine allgemeine Punktlage, wohingegen das $[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)_2]^{2+}$ -Kation, in dem das Quecksilberatom „sandwichartig“ an zwei Liganden gebunden ist, kristallographische C_i -Symmetrie aufweist (Abb. 5-23). Das Quecksilberatom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Ligand-Schwefelatomen koordiniert.

Im Gegensatz dazu besetzen in Kristallen der Verbindung **30** sowohl die $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ - als auch die $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2]^{2+}$ -Ionen allgemeine Punktlagen. Obwohl das Quecksilberatom des Kations ebenfalls durch sechs S-Atome zweier $[\text{9}]ane\text{S}_3$ -Moleküle gebunden wird, ist die Umgebung des Metalls hier als Übergangsform zwischen einer oktaedrischen und einer trigonal-prismatischen Koordination zu beschreiben (Abb. 5-23).

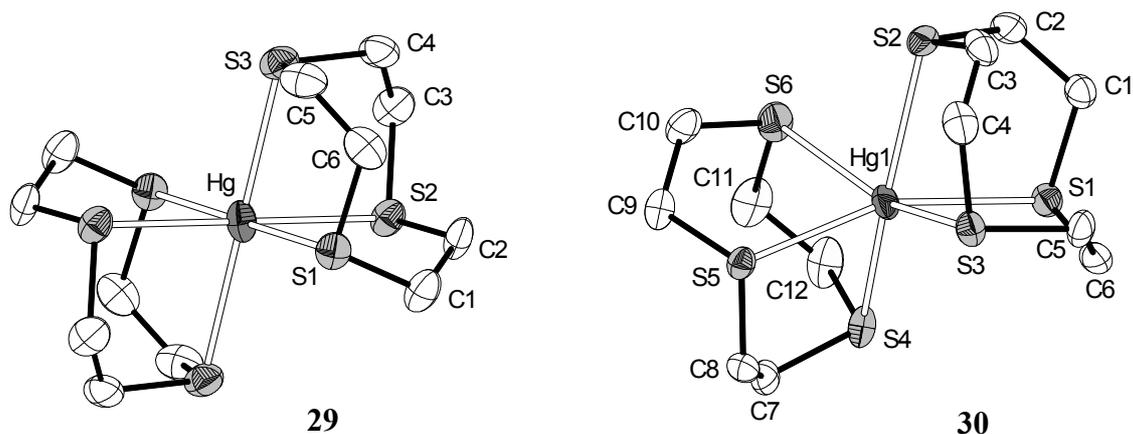


Abb. 5-23: Strukturen der Komplexkationen in $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**) und $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ (**30**) (ohne H-Atome).

Das Kation der Verbindung **29** zeigt einen Aufbau, der nahezu identisch ist mit dem der bislang literaturbekannten $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2]^{2+}$ -Komplexe, deren ausgewählte Strukturdaten zum Vergleich in Tab. 5-16 aufgeführt sind. Wie in **29** besetzen die Quecksilberatome auch in den Verbindungen A–C kristallographische Inversionszentren und weisen eine verzerrt oktaedrische S_6 -Umgebung auf. Dabei verdeutlicht Verbindung C, daß sich das homoleptische Komplexkation sogar in Gegenwart koordinierender Anionen wie Γ^- bildet und trotz zusätzlicher, schwacher $\text{S} \cdots \text{HgI}_3^-$ -Wechselwirkungen einen identischen Aufbau zeigt wie in Gegenwart nichtkoordinierender Anionen.

In den Verbindungen A–C sowie in **29** beobachtet man eine trigonale Streckung des HgS_6 -Oktaeders entlang der C_3 -Achse, die durch die Mittelpunkte der beiden S_3 -Ebenen der Liganden verläuft. Diese Verzerrung resultiert aus dem zu kleinen „Biß“ des Liganden $[\text{9}]ane\text{S}_3$ und äußert sich für **29** in einem mittleren S–Hg–S-Bindungswinkel der Fünfring-Chelate von 83.11° sowie in einem mittleren Supplementwinkel von 96.89° .

Aus den leicht unterschiedlichen Hg–S-Bindungslängen ($\Delta_{\text{max.}} = 0.051 \text{ \AA}$) in **29** läßt sich außerdem auf eine schwache tetragonale Verzerrung (Streckung) des HgS₆-Koordinationspolyeders schließen, die in umgekehrter Richtung (Stauchung) auch in der Verbindung **B** auftritt. Insgesamt zeigen aber alle Verbindungen (**29** und **A–C**) nahezu identische Mittelwerte der Hg–S-Bindungslängen.

Tab. 5-16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die literaturbekannten Verbindungen **A**, **B** und **C** mit [Hg([9]aneS₃)₂]²⁺-Kationen.

[Hg([9]aneS ₃) ₂](ClO ₄) ₂ (A) ¹⁵⁴		[Hg([9]aneS ₃) ₂](PF ₆) ₂ (B) ¹⁵⁵		[Hg([9]aneS ₃) ₂][HgI ₃] ₂ (C) ¹⁵⁶	
Hg–S1	2.679(4)	Hg–S1	2.728(3)	Hg1–S1	2.645(9)
Hg–S2	2.669(3)	Hg–S2	2.638(3)	Hg1–S2	2.749(8)
Hg–S3	2.695(4)	Hg–S3	2.712(3)	Hg1–S3	2.705(9)
S1–Hg–S2	82.6(1)	S1–Hg–S2	82.6(1)	S1–Hg1–S2	82.6(3)
S1–Hg–S3	82.7(1)	S1–Hg–S3	81.0(1)	S1–Hg1–S3	82.7(3)
S1–Hg–S3	82.7(1)	S1–Hg–S3	82.9(1)	S1–Hg1–S3	81.4(3)

Die S–C- und C–C-Bindungslängen im Liganden von **29** verändern sich durch die Komplexbildung kaum und stimmen gut mit den entsprechenden Werten des freien [9]aneS₃ überein.⁶¹ Die transannularen S · · S-Abstände sowie die S–C–C–S-Torsionswinkel sind im koordinierten Liganden hingegen um etwa 0.1 Å bzw. 3° aufgeweitet.

Infolge der C_i-Symmetrie der [Hg([9]aneS₃)₂]²⁺-Kationen in **29** liegt einer der beiden Liganden mit durchgängig λ-konformierten fünfgliedrigen Chelatringen vor, wohingegen der zweite ausschließlich δ-Konformationen aufweist.

Tab. 5-17: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] für die Verbindungen **29** und **30**.

[Hg([9]aneS ₃) ₂](BF ₄) ₂ · 2 CH ₃ CN (29)		[Hg([9]aneS ₃) ₂][HgCl ₄] (30)	
Hg–S(1)	2.677(1)	Hg(1)–S(1)	2.711(2)
Hg–S(2)	2.660(1)	Hg(1)–S(2)	2.689(2)
Hg–S(3)	2.711(1)	Hg(1)–S(3)	2.724(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.683</u>	Hg(1)–S(4)	2.757(2)
		Hg(1)–S(5)	2.613(2)
		Hg(1)–S(6)	2.811(2)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>2.718</u>
S(1)–Hg–S(1)#1	180.0	S(2)–Hg(1)–S(4)	149.19(6)
S(2)–Hg–S(2)#1	180.0	S(3)–Hg(1)–S(6)	157.72(6)
S(3)–Hg–S(3)#1	180.0	S(5)–Hg(1)–S(1)	159.01(5)
S(2)–Hg–S(1)#1	96.31(3)	S(1)–Hg(1)–S(4)	83.88(5)
S(2)–Hg–S(3)#1	96.86(3)	S(1)–Hg(1)–S(6)	110.23(6)
S(3)–Hg–S(1)#1	97.51(3)	S(2)–Hg(1)–S(6)	81.17(6)
<u>Mittelwert:</u>	<u>96.89</u>	S(3)–Hg(1)–S(4)	122.96(6)
		S(5)–Hg(1)–S(2)	117.95(5)
		S(5)–Hg(1)–S(3)	94.79(5)
S(2)–Hg–S(1)	83.69(3)	S(2)–Hg(1)–S(1)	81.92(5)
S(2)–Hg–S(3)	83.14(3)	S(2)–Hg(1)–S(3)	81.46(6)
S(1)–Hg–S(3)	82.49(3)	S(1)–Hg(1)–S(3)	80.90(5)
<u>Mittelwert:</u>	<u>83.11</u>	S(4)–Hg(1)–S(6)	78.34(6)
		S(5)–Hg(1)–S(4)	81.31(5)
		S(5)–Hg(1)–S(6)	81.22(6)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>80.86</u>
S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	-60.8(3)	S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	58.8(7)
S(2)–C(3)–C(4)–S(3)	-59.2(4)	S(2)–C(3)–C(4)–S(3)	55.7(8)
S(3)–C(5)–C(6)–S(1)	-61.2(4)	S(3)–C(5)–C(6)–S(1)	60.1(6)
<u>Mittelwert:</u>	<u>-60.4</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>58.2</u>
		S(4)–C(7)–C(8)–S(5)	52.2(2)
		S(5)–C(9)–C(10)–S(6)	55.5(7)
		S(6)–C(11)–C(12)–S(4)	61.5(8)
		<u>Mittelwert:</u>	<u>56.4</u>
Hg(2)–Cl(1)	2.505(2)	S(1)··Cl(4)#3	3.304
Hg(2)–Cl(2)	2.487(2)	S(2)··Cl(2)#1	3.326
Hg(2)–Cl(3)	2.438(2)	S(3)··Cl(1)	3.374
Hg(2)–Cl(4)	2.490(3)	S(4)··Cl(1)	3.720
Cl(2)–Hg(2)–Cl(1)	107.62(6)	S(5)··Cl(2)#1	3.500
Cl(2)–Hg(2)–Cl(4)	99.7(1)	S(1)–Cl(4)#3–Hg(2)#1	138.2
Cl(3)–Hg(2)–Cl(2)	107.53(7)	S(2)–Cl(2)#1–Hg(2)#1	169.0
Cl(3)–Hg(2)–Cl(4)	123.5(1)	S(3)–Cl(1)–Hg(2)	156.0
Cl(3)–Hg(2)–Cl(1)	112.07(9)	S(4)–Cl(1)–Hg(2)	98.0
Cl(4)–Hg(2)–Cl(1)	105.04(8)	S(5)–Cl(2)#1–Hg(2)#1	99.2

Symmetrieoperation für **29**: #1: -x, -y + 1, -z.Symmetrieoperationen für **30**:

#1: -x, -y + 1, -z; #3: x - 1/2, -y + 3/2, z + 1/2.

Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Verbindungen weist das $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2]^{2+}$ -Kation in $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ (**30**) eine sehr starke Abweichung von der Oktaedersymmetrie auf (s. Abb. 5-23). Diese Abweichung läßt sich durch den sogenannten ‘‘Verdrillungswinkel‘‘ ϑ quantifizieren, der den Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen beschreibt, die aufgespannt werden

- durch ein S-Atom des einen Ligandmoleküls und die Zentren der S_3 -Ebenen beider Liganden und
- durch das zum ersten *cis*-ständige S-Atom des zweiten Liganden und wiederum die Zentren der S_3 -Ebenen beider Liganden.

Abb. 5-24 I veranschaulicht diese Definition des Verdrillungswinkels, der bei einer ideal-oktaedrischen Anordnung und deshalb auch im Kation der Verbindung **29** einen Wert von $\vartheta = 60^\circ$ aufweist. In einem trigonalen Prisma liegt dieser Wert hingegen bei $\vartheta = 0^\circ$. Für das Kation der Verbindung **30** findet man jedoch einen Verdrillungswinkel von $\vartheta = 28^\circ$, so daß die koordinative Umgebung des Quecksilbers als Übergangsform zwischen einer oktaedrischen und einer trigonal-prismatischen Anordnung der S-Atome zu beschreiben ist (Abb. 5-24 II). Zusätzlich beobachtet man eine merkliche Verkippung der S_3 -Ebenen der beiden Liganden, die zueinander einen Winkel von 6.8° aufweisen (Abb. 5-24 III).

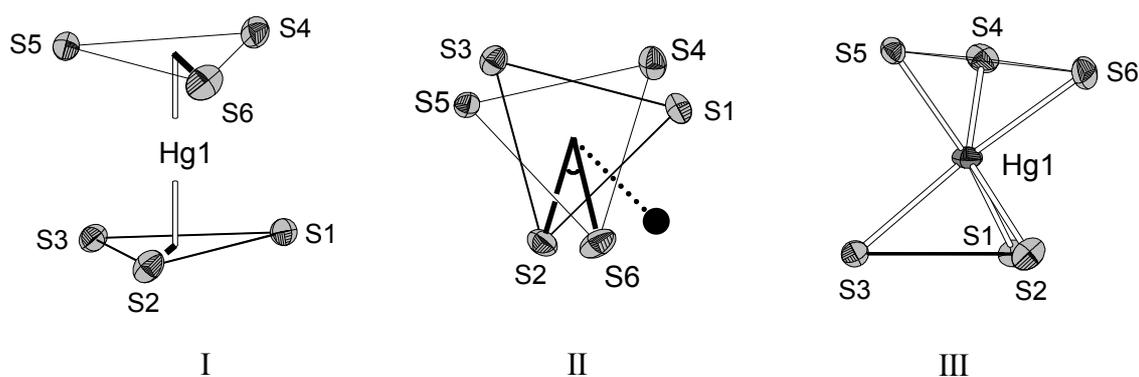


Abb. 5-24: Verdrillung der S_3 -Ebenen der Liganden (I und II) sowie die Verkippung (III) dieser Ebenen gegeneinander im Kation der Verbindung **30**. Der schwarze Punkt in II markiert die Position des S_6 -Atoms bei einer ideal-oktaedrischen Anordnung der Schwefelatome.

Die beschriebene Anordnung der Schwefelatome in **30** führt zu starken Unterschieden in den Hg–S-Bindungslängen, die bis zu 0.2 \AA betragen. Dabei wird ein Ligand mit Hg–S-Abständen von $2.689(2)$ – $2.724(2) \text{ \AA}$ deutlich gleichmäßiger gebunden als der zweite, für

den Bindungslängen von 2.613(2)–2.811(2) Å beobachtet werden. Auch der Mittelwert dieser Bindungslängen ist in **30** mit 2.718 Å im Vergleich zu dem für **29** ermittelten größer, was kleinere S–Hg–S-Bindungswinkeln in den fünfgliedrigen Chelatringen zur Folge hat.

Obwohl die drei größten S–Hg–S-Interligandwinkel in **30** mit Werten zwischen 149.19(6)° und 159.01(5)° deutlich von der Linearität abweichen, ist dennoch die Tendenz des Quecksilbers angedeutet, lineare Struktur motive auszubilden. Als „lineare Achse“ fungiert dabei die kürzeste S–Hg–S-Strecke S(1)–Hg(1)–S(5), die sowohl den größten S–Hg–S-Winkel als auch die kürzeste Hg–S-Bindung aufweist. Abb. 5-25 verdeutlicht dabei den Zusammenhang zwischen der Stauchung des S(1)–Hg(1)–S(5)-Winkels um 21° und dem Vorliegen einer weiteren, starken Hg–S-Bindung, nämlich Hg(1)–S(2). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieses Strukturmotiv nicht die *Ursache* der beobachteten Abweichung von der Oktaedersymmetrie darstellt, sondern lediglich das *Resultat*.

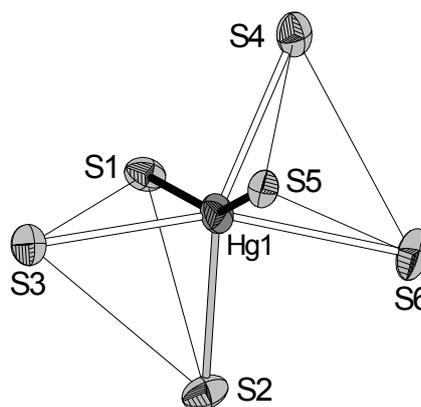


Abb. 5-25: Kürzeste S–Hg–S-Achse (schwarz) in **30**, die durch eine weitere kurze Hg–S-Bindung (grau) „abgeknickt“ wird.

Als Grund dieser Verzerrung, die für das $[\text{Hg}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2]^{2+}$ -Kation bisher noch nicht beobachtet wurde, können zusätzlich auftretende Wechselwirkungen der Schwefelatome mit Chloratomen der Anionen angenommen werden. Die Cl ··· S-Abstände betragen hierbei 3.304–3.720 Å und liegen damit im Bereich von ± 0.2 Å um die Summe der van-der-Waals-Radien von 3.49 Å. Diese Wechselwirkungen dürften elektrostatischer Natur und schwach anziehend sein, da zu erwarten ist, daß die Schwefelatome infolge der Hg^{2+} -Koordination eine positive Partiaalladung tragen.

Vergleichbare Wechselwirkungen der Schwefelatome mit Iodatomen der Anionen wurden in der Verbindung $[\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2]\text{I}_5$ beobachtet.¹⁷⁰ In einer sehr ähnlichen Weise wie in **30** sind auch dort die S_3 -Ebenen der beiden Liganden gegeneinander verdrillt und verkippt. Diese beiden Verbindungen stellen damit die einzigen Beispiele für $[\text{M}([\text{9}] \text{aneS}_3)_2]^{n+}$ -Komplexe dar, in denen eine derartig verzerrte Anordnung der Liganden gefunden wurde.

Wie Abb. 5-26 zeigt, wechselwirken jeweils drei Cl-Atome eines $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Anions mit S-Atomen dreier unterschiedlicher Kationen. Dabei werden zwei zueinander inversions-symmetrische Kationen durch zwei Anionen verknüpft. Die Wechselwirkung des dritten Chloratoms eines jeden Anions führt dann zur zweidimensionalen Vernetzung dieser Zweiergruppen. Interessanterweise finden diese Wechselwirkungen der Cl-Atome hauptsächlich mit den Atomen S(1), S(2) und S(3) statt, die demselben Liganden angehören. Ähnliche Kontakte, die für die Atome S(4) und S(5) des zweiten Liganden beobachtet werden, sind etwas schwächer.

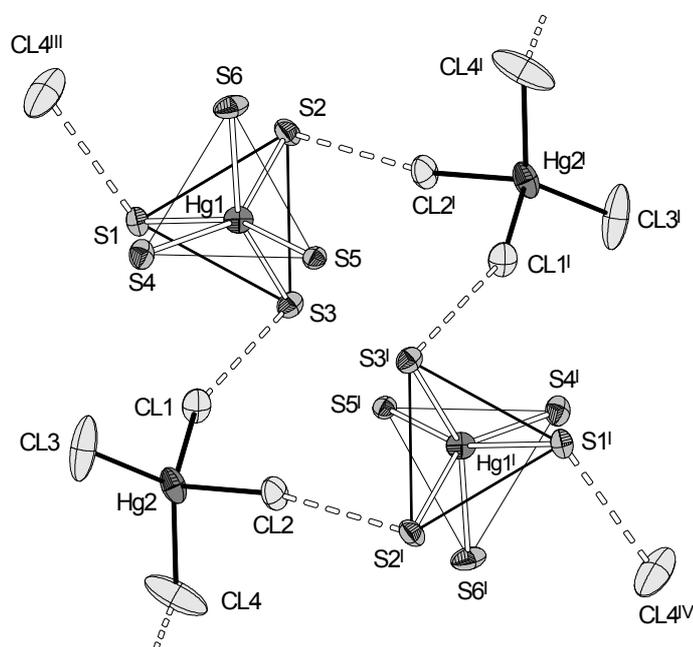


Abb. 5-26: Ausschnitt aus dem Netzwerk der $\text{S} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte in **30**.

Die mittleren S–C- und C–C-Bindungslängen sind gegenüber denen des freien Liganden unverändert.⁶¹ Gleiches gilt für den mittleren S–C–S-Torsionswinkel des Liganden, der die Atome S(1), S(2) und S(3) enthält. Im zweiten Liganden ist dieser Winkel hingegen um etwa 2° kleiner als im freien [9]aneS₃. Weiterhin sind die transannularen S··S-Abstände in beiden Liganden im Mittel um 0.08 Å aufgeweitet.

Anders als in **29** weisen in **30** beide Liganden eines Kations dieselbe Konformation der fünfgliedrigen Chelatringe auf. Im Kation der asymmetrischen Einheit sind diese (δδδ)-konformiert, wobei der optische Antipode durch die Raumgruppensymmetrie bedingt ebenfalls im Kristall erzeugt wird.

In Kristallen der Verbindung $[\text{Hg}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**31**) besetzt das Hg^{2+} -Ion ein kristallographisches Inversionszentrum und wird „sandwichartig“ durch zwei $[\text{10}]\text{aneS}_3$ -Moleküle komplexiert. Infolge der C_i -Symmetrie des $[\text{Hg}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2]^{2+}$ -Kations sind die Propylengruppen der beiden Liganden exakt *trans*-ständig zueinander angeordnet (s. S. 149). Die Bindung des Quecksilberatoms erfolgt über alle sechs Schwefelatome der beiden Liganden, wobei die koordinative Umgebung des Metalls als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben ist (Abb. 5-27).

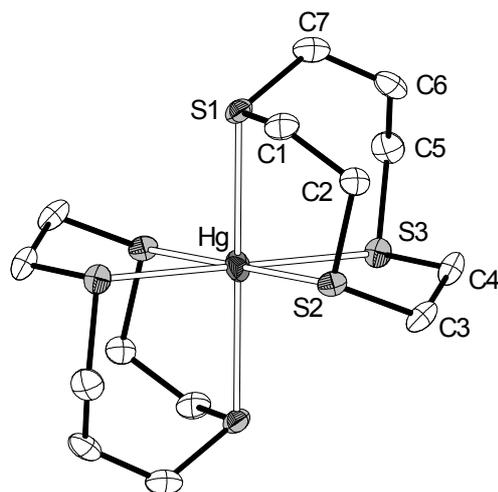


Abb. 5-27: Struktur des Komplexkations $[\text{Hg}([\text{10}]\text{aneS}_3)_2]^{2+}$ in der Verbindung **31** (ohne H-Atome).

Die Hg–S-Bindungslängen überstreichen mit Werten von 2.6504(6)–2.7200(5) Å einen geringfügig größeren Bereich als in der analogen $[\text{9}]\text{aneS}_3$ -Verbindung **29**, wobei jedoch der Mittelwert dieser Bindungslängen in beiden Verbindungen identisch ist.

Der etwas größere „Biß“ der Propylen-verbrückten S-Atome in **31** bedingt, daß die beiden S–Hg–S-Bindungswinkel in den sechsgliedrigen Chelatrinen mit nahezu optimalen Oktaederwinkeln vorliegen. Für den mittleren S–Hg–S-Winkel in den fünfgliedrigen Chelatrinen ermittelt man hingegen einen Wert von 82.94° , der dem in **29** beobachteten sehr ähnlich ist. Insgesamt führen diese Bindungswinkel zu einer etwas geringeren trigonalen Streckung des Oktaeder entlang der Pseudo- C_3 -Achse, die durch die Mittelpunkte der S_3 -Ebenen der beiden Liganden verläuft.

Die gefundenen S–C- und C–C-Bindungslängen liegen ebenso wie die S–C–S-Torsionswinkel in einem ähnlichen Bereich wie bei den $[\text{RHg}([\text{10}]\text{aneS}_3)]^+$ -Verbindungen **23** und **27**. Ein Vergleich mit strukturellen Gegebenheiten des freien Liganden ist nicht möglich, da seine Kristallstruktur derzeit noch nicht bestimmt werden konnte.

Die Inversionssymmetrie des $[\text{Hg}([\text{10}]ane\text{S}_3)_2]^{2+}$ -Kations in **31** bedingt, daß die Konformationen der fünfgliedrigen Chelatringe beider Liganden unterschiedlich sind. Die Konformation der beiden fünfgliedrigen Chelatringe innerhalb eines Liganden sind jedoch gleich und bilden deshalb entweder eine ($\lambda\lambda$)- oder eine ($\delta\delta$)-Anordnung. Die entsprechenden Symmetriebedingungen gelten natürlich auch für die sechsgliedrigen Chelatringe der beiden Liganden, die somit in enantiomeren Formen einer leicht verdrillten Sessel-Konformation vorliegen. Die Gesamtkonformation des Liganden stellt dabei eine [2233]-Anordnung dar, die beispielsweise auch in den $[\text{M}([\text{10}]ane\text{S}_3)_2]^{2+}$ -Komplexen mit Nickel und Cobalt gefunden wurde.¹⁶⁸

Tab. 5-18: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$] der Verbindung $[\text{Hg}([\text{10}]ane\text{S}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**31**).

Hg–S(2)	2.6504(6)	S(1)–Hg–S(1)#1	180.00(1)
Hg–S(3)	2.6752(5)	S(2)–Hg–S(2)#1	180.00(2)
Hg–S(1)	2.7200(5)	S(3)–Hg–S(3)#1	180.00(3)
<u>Mittelwert:</u>	<u>2.6819</u>		
S(2)–Hg–S(1)	82.99(2)	S(1)–Hg–S(2)#1	97.01(2)
S(2)–Hg–S(3)	82.88(2)	S(3)–Hg–S(2)#1	97.12(2)
<u>Mittelwert:</u>	<u>82.94</u>	<u>Mittelwert:</u>	<u>97.07</u>
S(3)–Hg–S(1)	92.87(2)	S(1)–Hg–S(3)#1	87.13(2)
S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	-65.2(2)	S(2)–C(3)–C(4)–S(3)	-55.5(2)

Symmetrieoperation: #1: -x, -y, -z

5.5 Quecksilber- und Organoquecksilberverbindungen des N,S-Makrocyclus Ts[9]aneNS₂

Wie die strukturelle Charakterisierung von Organoquecksilber-Thioetherverbindungen bisher gezeigt hat, wird die RHg^+ -Gruppe in Abhängigkeit vom bevorzugten Koordinationsverhalten des jeweiligen Thioethers entweder wie in $[\text{MeHg}([\text{12}]\text{aneS}_3)]^+$ über eine oder wie in $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$ über drei Thioetherfunktionen des Liganden gebunden. Eine chelatartige Koordination der Organoquecksilbergruppe über nur zwei S-Donoren wurde hingegen nicht beobachtet, obwohl sie insbesondere bei Komplexen mit $[\text{14}]\text{aneS}_4$ denkbar wäre (S. 105).

Um dennoch das Koordinationsverhalten der RHg^+ -Gruppe gegenüber zwei, potentiell chelatisierenden Thioetherfunktionen untersuchen zu können, wurde die Verbindung $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ als Ligand gewählt. Sie unterscheidet sich von $[9]\text{aneS}_3$ lediglich durch den Ersatz eines S-Donors durch eine Sulfonamid-Einheit. Es wurde deshalb zunächst vermutet, daß sie ebenfalls eine „endodentate“-vororientierte Konformation aufweisen könnte. Wie aber die im Rahmen dieser Arbeit angefertigte Festkörperstruktur von $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ zeigt, liegt diese Verbindung in einer Konformation vor, die der in $[(\text{AuCl})_2(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)]$ gefundenen sehr ähnlich ist (Abb. 5-28a); letztere stellt die derzeit einzige $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ -Verbindung dar, die strukturell charakterisiert wurde.¹⁷¹ Aber auch für diese Ligandkonformation erscheint neben der linearen Bindung zweier RHg^+ -Gruppen als Alternative die chelatartige η^2 -Koordination einer RHg^+ -Gruppe denkbar.



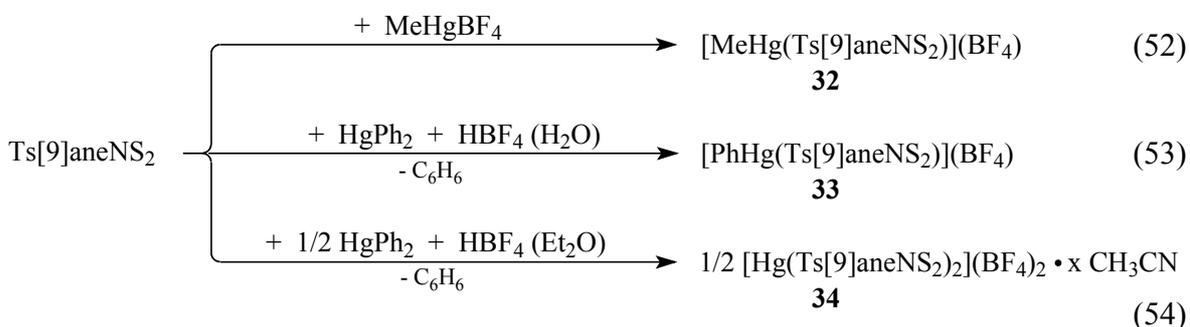
Abb. 5-28: Schematische Darstellung der Strukturen von $[(\text{AuCl})_2(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)]$ (a) und $[\text{Ni}(\text{Ts}[14]\text{aneN}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (b).

In jedem Falle läßt die vergleichsweise geringe σ -Donorfähigkeit und die größere elektronische Härte des Sulfonamid-N-Atoms in $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ erwarten, daß die Bindung einer RHg^+ -Gruppe bevorzugt über die S-Atome erfolgt. Diese Annahme wird durch den Befund

untermauert, daß strukturelle Beispiele für eine derartige Metall- N_{Ts} -Koordination des Quecksilbers bisher nicht existieren. Auch für andere Metalle konnte die Koordination eines neutralen Sulfonamid-N-Atoms nur äußerst selten erzwungen werden; ein Beispiel ist in Abb. 5-28b gezeigt.¹⁷²

5.5.1 Synthese der Komplexverbindungen [MeHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**32**), [PhHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**33**) und [Hg(Ts[9]aneNS₂)₂](BF₄)₂ · x CH₃CN (**34**)

Die Synthese der Ts[9]aneNS₂-Verbindungen **32**, **33** und **34** erfolgt in Analogie zur Darstellung der BF₄⁻-Salze von MeHg⁺-, PhHg⁺- und Hg²⁺-Komplexen mit S₃- und S₄-Thioetherliganden (Abschnitt 5.2, 5.3 bzw. 5.4).



Führt man die Synthese der Verbindung **32** nach Gl. 52 in CH₃CN durch und initiiert ihre Kristallisation bei Raumtemperatur durch eindiffundierenden Ether (Gasphase), so erhält man die Verbindung nach zwei Tagen in Form farbloser Kuben (Ausbeute: 84 %). Arbeitet man hingegen in THF, kristallisiert nach einigen Stunden bei Raumtemperatur das Solvat von **32** mit einem Molekül THF pro Formeleinheit in Form farbloser Stäbchen aus.

Im Gegensatz dazu baut die entsprechende PhHg⁺-Verbindung **33** bei ihrer Darstellung aus THF nach Gl. 53 keine Lösungsmittelmoleküle in ihr Kristallgitter ein. Man gewinnt **33** so nach wenigen Tagen als farblosen Feststoff (Nadelplatten) mit einer Ausbeute von 72 %. Weiterhin sollte die Synthese dieser Verbindung auch in CH₃CN durchführbar sein, da sie sich durch Eindiffundieren von Ether aus einer Lösung in CH₃CN zurückgewinnen läßt. Dieser Befund verdeutlicht gleichzeitig, daß **33** – anders als die analoge PhHg⁺-Verbindung mit [9]aneS₃ (S. 123) – unter diesen Bedingungen nicht zu einer Symmetrisierung neigt.

Die Hg^{2+} -Verbindung **34** wird gemäß Gl. 54 in CH_3CN synthetisiert. Ihre Kristallisation aus der Reaktionslösung erfolgt bei Raumtemperatur unter Einbau von vier Lösungsmittelmolekülen pro Formeleinheit (s. Kristallstruktur). Dabei läßt sich die Verbindung als $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3.5 \text{ CH}_3\text{CN}$ nach zwei Tagen in Form farbloser Kuben mit einer Ausbeute von 70 % isolieren.

Alle untersuchten $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ -Verbindungen sind in isolierter Form wie auch in Lösung (CD_3CN) mehrere Monate stabil gegenüber Sauerstoff und Licht. Kristallines **34** verliert jedoch langsam das eingebaute Lösungsmittel. Die Verbindungen lösen sich in CH_3CN , DMSO (unter Zersetzung) und H_2O (unter Zersetzung und Abscheidung des hier unlöslichen Liganden). In THF und Et_2O sind sie hingegen unlöslich.

5.5.2 Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{MeHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**32**), $[\text{PhHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**33**) und $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{ CH}_3\text{CN}$ (**34**)

Neben der elementaranalytischen Absicherung ihrer Zusammensetzung wurden die Verbindungen **32–34** außerdem IR-, massen- und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnten bei den ^{199}Hg -NMR-spektroskopischen Messungen leider keine Signale detektiert werden. Zusätzlich konnten aber die Festkörperkonstitutionen aller Verbindungen sowie die des freien Liganden $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

IR- und massenspektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren der Verbindungen **32** und **34** beobachtet man die breite und intensitätsstarke B–F-Valenzschwingungsbande bei 1049 bzw. 1055 cm^{-1} . Im Spektrum von **33** findet man hingegen eine Aufspaltung dieser Bande mit Absorptionen bei 1072 und 1017 cm^{-1} . Wie die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung zeigt, kommt es im Festkörper zu einer relativ starken Wechselwirkung der BF_4^- -Ionen mit Quecksilberatomen (s. u.). Die damit verbundene Symmetrierniedrigung könnte für die veränderte Absorption der Anionen verantwortlich sein. Weiterhin weisen die Spektren aller Verbindungen die zugehörige F–B–F-Deformationsbande bei 521 cm^{-1} auf. Die in das Kristallgitter von **34** eingebauten CH_3CN -Moleküle lassen sich anhand des Auftretens einer charakteristischen $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande identifizieren.

Bei der vergleichenden Betrachtung der Absorptionen des koordinierten und des freien Liganden ist zu berücksichtigen, daß die beobachteten Unterschiede nicht ausschließlich auf den elektronenziehenden Einfluß des Metalls zurückgeführt werden können. Zusätzliche Auswirkungen sind auch durch die unterschiedlichen Konformationen zu erwarten, die als ein Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden (s. u.). Vor diesem Hintergrund werden die C–H-Valenz- bzw. C–H-Deformationsschwingungsbanden der Methylengruppen in den Spektren von **32–34** im Wellenzahlenbereich von 2960–2860 bzw. 1466–1412 cm^{-1} detektiert und sind damit im Vergleich zum freien Liganden um bis zu 50 bzw. 15 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin werden die im Bereich von 910–814 cm^{-1} gefundenen Absorptionen von CH_2 -„rocking“-Deformationsschwingungen verursacht. Dabei lassen Bandenlage und Aufspaltungsmuster (S. 76) erkennen, daß an den Ethylenbrücken im koordinierten wie auch im freien Liganden *gauche*-Konformation vorliegt.

Die Anregung der C–C-Valenzschwingungen der Tosylgruppe erfolgt von der Komplexbildung unbeeinflusst bei 1595 sowie 1491 cm^{-1} . Eine für 1,4-disubstituierte Aromaten typischerweise im Bereich von 885–800 cm^{-1} liegende „out-of-plane“-C–H-Deformationsschwingungsbande¹⁷³ kann hingegen weder für den freien noch für den koordinierten Liganden sicher zugeordnet werden. Schließlich führt die Koordination des Liganden in **32–34** zu einer Verschiebung der asymmetrischen und der symmetrischen S=O-Valenzschwingungsbande um bis zu 14 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen; im freien Ts[9]aneNS₂ werden diese Absorptionen bei 1331 bzw. 1154 cm^{-1} detektiert.

Eine eindeutige Zuordnung charakteristischer Absorptionen ist in den insgesamt bandenreichen IR-Spektren der Ts[9]aneNS₂-Verbindungen letztlich noch für die komplexierte PhHg^+ -Gruppe der Verbindung **33** möglich. Die Anregung der C–C-Valenzschwingung erfolgt bei 1570 und 1478 cm^{-1} , die der „out-of-plane“-C–H-Deformationsschwingung bei 739 cm^{-1} . Die zugehörige C–C-Deformationsschwingung um 700 cm^{-1} ist jedoch nicht eindeutig zu bestimmen. Zusätzlich wird die „out-of-plane“-Deformationsschwingungsbande der PhHg^+ -Gruppe bei 446 cm^{-1} detektiert und weist damit exakt den Wert auf, der auch für die analogen Komplexe mit S₃-Thioetherliganden (**26–28**) gefunden wurde. Für keinen der untersuchten Ts[9]aneNS₂-Komplexe wurde eine Hg–S-Valenzschwingungsbande (um 300 cm^{-1} zu erwarten) gefunden. Außerdem konnte für **32** weiterhin keine Hg–C-Valenz- (um 550 cm^{-1}) oder „rocking“-Deformationsschwingungsbande der MeHg^+ -Gruppe (um 790 cm^{-1}) eindeutig zugeordnet werden.

In den Massenspektren von $[\text{MeHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**32**) und $[\text{PhHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**33**) finden sich lediglich unter CI-Bedingungen Peaks der Komplexkationen bei m/z 534 bzw. 596. Darüber hinaus beobachtet man für keine der untersuchten Verbindungen weitere Fragmente, die neben Hg- auch S-Atome enthalten. Der Hauptfragmentierungsweg verläuft somit auch hier über einen bevorzugten Bruch der Hg–S-Bindungen.

Aus dem Zerfall der Organoquecksilberkationen MeHg^+ und PhHg^+ , deren Massenpeaks unter Elektronenbeschuss für **32** bzw. **33** registriert werden, resultieren die Peaks von $[\text{Hg}]^+$ und $[\text{HgMe}_2]^+$ bzw. von $[\text{HgPh}_2]^+$. Insgesamt werden die Spektren der Komplexe **32–34** jedoch von den Massenpeaks des Liganden sowie den aus ihm hervorgehenden Fragment-Ionen dominiert. Die Bildung dieser Ionen erfolgt sowohl unter Verlust von heteroatomhaltigen Segmenten (Ringabbau) als auch unter Rekombination dieser Fragmente mit Ligandmolekülen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

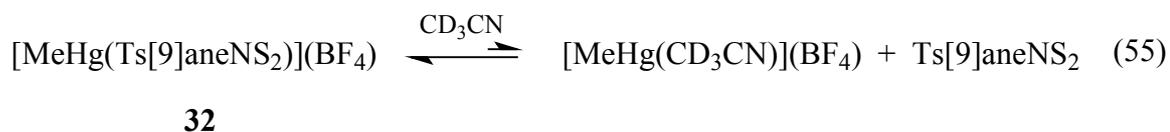
Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{MeHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**32**) in CD_3CN ermittelt man aus dem Signal der Organoquecksilbergruppe eine $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstante von 236.1 Hz. Die ^{13}C -NMR-Verschiebung für diese Gruppe beträgt 5.83 ppm. Obwohl man dieselbe Kopplungskonstante auch für das η^3 -koordinierte MeHg^+ -Kation der Verbindung $[\text{MeHg}([10]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**) findet, wird hier jedoch das ^{13}C -NMR-Signal bei deutlich höherem Feld detektiert ($\delta_{\text{MeHg}} \sim 1$ ppm). Andererseits werden bei Komplexbildung des Kations durch nur eine Thioetherfunktion, wie sie in $[\text{MeHg}([12]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**) vorliegt, eine Tieffeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals der MeHg^+ -Gruppe zu 8.86 ppm und eine mit 223.4 Hz kleinere $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstante beobachtet.

Die Interpretation dieser Daten hinsichtlich der möglichen Bindungsverhältnisse von **32** in Lösung erscheint zunächst problematisch, wird aber durch einen Blick auf die Festkörperstruktur dieser Verbindung (s. u.) erleichtert. Letztere zeigt, daß $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ die MeHg^+ -Gruppe bevorzugt über ein S-Atom bindet, so daß das Hg-Atom näherungsweise linear koordiniert ist. Dabei werden zusätzlich schwächere, „sekundäre“ Bindungen insbesondere zu dem zweiten S- aber auch zum N-Atom ausgebildet. Für die Annahme, daß bei **32** ein ähnliches Strukturmotiv auch in Lösung erhalten bleibt, sprechen in erster Linie die Hochfeldlage des ^{13}C -NMR-Signals der MeHg^+ -Gruppe sowie ihre $^1J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungs-

konstante von 139.9 Hz. Diese Daten entsprechen am ehesten denen der MeHg^+ -Thioetherkomplexe **24** und **25**, in denen das Quecksilber linear koordiniert ist.

Der relativ hohe Wert der $^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstante überrascht dennoch. Und zwar nicht deshalb, weil er offenbar vorwiegend durch die Koordinationzahl und weniger deutlich durch die Stärke der Hg–X-Bindungen beeinflusst wird – dies wurde auch in anderen mehrfachkoordinierten MeHg^+ -Verbindungen beobachtet (s. S. 10). Vielmehr erscheint es ungewöhnlich, daß aus dem NS_2 -Donorsatz dieselbe Größe der Kopplung resultiert wie in der analogen Verbindungen **23**, in der die MeHg^+ -Gruppe über drei S-Donoren koordiniert ist. Deshalb ist zu vermuten, daß dieser $^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{199}\text{Hg})$ -Wert bereits dann vorliegt, wenn nur zwei S-Atome an das Quecksilber binden. Die Koordination eines dritten Atoms (S in **23** oder N in **32**) würde die Kopplungskonstante demnach nicht mehr signifikant beeinflussen. Um diese Vermutung zu bestätigen, mangelt es derzeit allerdings noch an geeigneten Vergleichsverbindungen.

Diese Deutung der Bindungsverhältnisse wird jedoch zusätzlich dadurch gestützt, daß andere Einflüsse auf den Wert der $^2\text{J}({}^1\text{H}, {}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstante ausgeschlossen werden konnten. Dabei wurde überprüft, ob es in CD_3CN zu einer merklichen Zersetzung von **32** kommt. Nach Gl. 55 könnten sich $[\text{MeHg}(\text{CD}_3\text{CN})]^+$ oder mit Spuren von Wasser auch $[\text{MeHg}(\text{H}_2\text{O})]^+$ bilden. Es zeigte sich aber, daß die Kopplungskonstante auch bei einem doppelten Überschuß an $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ unverändert bleibt. Das Gleichgewicht muß demnach deutlich auf der Seite von **32** liegen.



Die Festkörperstruktur der PhHg^+ -Verbindung **33** zeigt, daß sich die Bindungsverhältnisse des Quecksilbers beim Austausch der Methyl- gegen eine Phenylgruppe nicht signifikant ändern. Allerdings lassen sich Aussagen über die Konstitution von **33** in Lösung weder aus den ^1H - noch aus den ^{13}C -NMR-Daten der PhHg^+ -Gruppe ableiten (vgl. S. 130). So detektiert man das ^{13}C -NMR-Signal des *ipso*-C-Atoms in CD_3CN bei 152.16 ppm und damit bei etwa derselben Verschiebung, die für PhHg^+ -Thioetherkomplexe mit sowohl linear (**28**) als auch tetraedrisch koordiniertem Hg-Atom (**26**, **27**) gefunden wurde. Ähnliches gilt für die Werte der $^3\text{J}({}^1\text{H}, {}^{199}\text{Hg})$ - sowie der $^2\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^{199}\text{Hg})$ - und $^3\text{J}({}^{13}\text{C}, {}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungen.

Wie das Aufspaltungsmuster der Protonensignale des freien Ts[9]aneNS₂ zeigt, sind die beiden Protonen jeder Methylengruppe chemisch äquivalent. Dies spricht für eine schnelle Ringinversion des Liganden, die ebenfalls für [9]aneS₃ beobachtet wird. Koordiniert Ts[9]aneNS₂ ein R₂Hg⁺-Kation wie in **32** oder **33**, detektiert man zwar eine leichte Tieffeldverschiebung der Protonen in Nachbarschaft der S-Atome sowie eine Verbreiterung aller CH₂-Signale, der Signalsatz des freien Liganden bleibt jedoch erhalten. Somit unterliegen auch diese Komplexe – wie alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Organoquecksilberkomplexe – einem bei Raumtemperatur auf der ¹H-NMR-Zeitskala schnellen Ligandenaustausch.

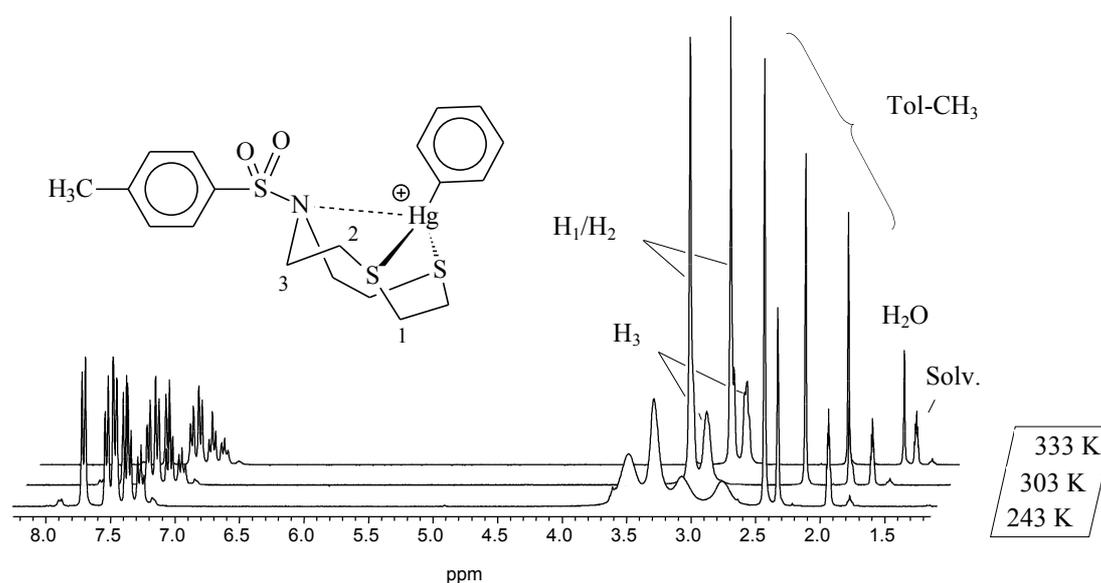


Abb. 5-29: ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CD₃CN) von [PhHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**33**) bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Wie Abb. 5-29 anhand der ¹H-NMR-Spektren von **33** exemplarisch zeigt, läßt sich dieser Austausch für beide R₂Hg⁺-Verbindungen des Ts[9]aneNS₂-Liganden auch bei -30 °C nicht vollständig „einfrieren“. Er führt bei dieser Temperatur lediglich zu stark verbreiterten und teilweise aufgespaltenen Signalen der CH₂-Protonen. Im Vergleich zur analogen [9]aneS₃-Verbindung **26** bedingt der Austausch einer Thioetherfunktion gegen eine Sulfonamidgruppe somit eine labilere Bindung der Quecksilberkomponente.

Schon wegen der im Vergleich zu [9]aneS₃ niedrigeren Symmetrie von Ts[9]aneNS₂ sollte der „eingefrorene“ Ligandenaustausch zu einem komplizierteren Aufspaltungsmuster der CH₂-Signale des koordinierten Liganden führen. Dies gilt selbst unter der Annahme, daß die beiden S-Atome die R₂Hg⁺-Gruppe im zeitlichen Mittel symmetrisch binden und die

Fluktuation der Ethylenbrücken (λ/δ -Umwandlung, S. 80) noch schnell ist. Für diesen vereinfachten Fall, bei dem die RHg^+ -Gruppe in der senkrecht zur Ringebene stehenden Spiegelebene liegt, wäre das in Abb. 5-30 dargestellte Spin-System zu erwarten. Die nichtäquivalenten Ethylenbrücken würden somit ein $\text{AA}'\text{BB}'$ - bzw. CDEF-Kopplungsmuster zeigen.

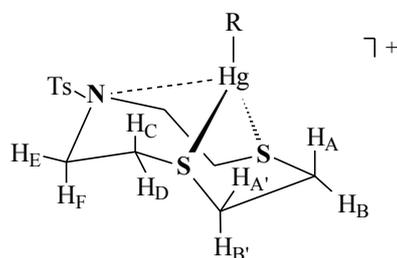


Abb. 5-30: Spin-System in **32** oder **33** bei schneller Fluktuation der Ethylenbrücken.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Hg^{2+} -Verbindung $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$ (**34**) werden aufgrund des vergleichsweise langsamen Ligandaustausches bereits bei Raumtemperatur sehr breite, sich überlagernde Signale der Methylenprotonen detektiert. Bei -30°C beobachtet man zusätzlich eine Aufspaltung in mehrere, jedoch schlecht aufgelöste Signaläste. Somit ist der Austauschprozeß bei dieser Temperatur zwar weitgehender als für **33**, aber immer noch nicht vollständig „eingefroren“. Zum Vergleich: In einer CD_3CN -Lösung von $[\text{Hg}([9]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**) findet ein solcher Austauschprozeß bereits bei Raumtemperatur nicht mehr statt.

Dieser dynamische Prozeß ist der Grund dafür, daß auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **34** – ebenso wie in den Spektren von **32** und **33** und des freien Liganden – lediglich ein Satz von drei Methylenignalen detektiert wird. Deshalb läßt sich für diese Verbindung auch keine Aussage darüber machen, ob die Koordination der beiden Ligandmoleküle ähnlich wie im Festkörper (s. u.) zum *trans*-Isomer führt oder aber *gauche*-Isomere gebildet werden (Abb. 5-31).

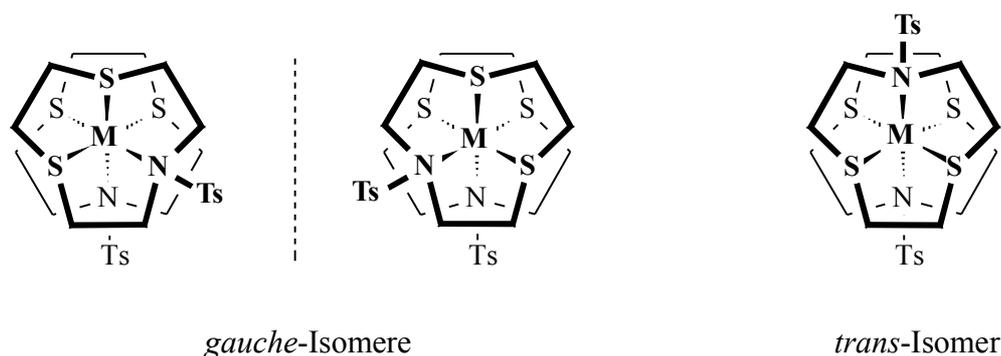


Abb. 5-31: Mögliche Stereoisomere bei jeweiliger η^3 -Koordination zweier $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ -Liganden in Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2]^{n+}$.

Wie beispielsweise ^{13}C -NMR-Untersuchungen des $[\text{Fe}([\text{9}]\text{aneNS}_2)_2]^{2+}$ -Kations zeigen, lassen sich die möglichen Stereoisomere anhand ihrer ungleichen Signalsätze mit drei (*trans*-Isomer) bzw. 6 (*gauche*-Isomer) Methylenignalen unterscheiden.¹⁷⁴

Ähnlich wie für die analogen Quecksilberkomplexe mit $[\text{9}]\text{aneS}_3$ oder $[\text{10}]\text{aneS}_3$ beobachtet man auch für die Verbindungen **32–34** in CD_3CN eine ungewöhnliche Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Methylengruppen (relativ zu den Signallagen des freien $\text{Ts}[\text{9}]\text{aneNS}_2$, Tab. 5-19). Davon betroffen sind die C-Atome der $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$ -Einheit (C_1) und noch stärker die an den Stickstoff gebundenen C-Atome (C_3). Diese relativen Verschiebungen sollten größtenteils aus der Bindung an das Metall resultieren. Dabei ist jedoch nicht auszuschließen, daß sie in geringerem Maße auch durch eine unterschiedliche Konformation des koordinierten Liganden im Vergleich zur freien Form beeinflußt werden. Mögliche Ursachen der beschriebenen Hochfeldverschiebungen wurden bereits im Zusammenhang mit analogen $[\text{9}]\text{aneS}_3$ -Verbindungen (S. 83 und S. 147) diskutiert.

Tab. 5-19: ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Liganden $\text{Ts}[\text{9}]\text{aneNS}_2$ in **32–34** relativ zu seiner freien Form ($\Delta\delta$ [ppm] = $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{frei}}$) sowie Kopplungskonstanten der RHg^+ -Gruppe [Hz].^[a]

	32		33		34	
	$\text{CD}_3\text{CN}^{[\text{b}]}$	$\text{DMSO-d}_6^{[\text{c}]}$	$\text{CD}_3\text{CN}^{[\text{c}]}$	$\text{DMSO-d}_6^{[\text{c}]}$	$\text{CD}_3\text{CN}^{[\text{b}]}$	$\text{DMSO-d}_6^{[\text{c}]}$
$\Delta\delta$ (C_1)	-3.59	-0.66	-3.64	-0.55	-5.00	-0.43
$\Delta\delta$ (C_2)	-0.06	0.36	0.19	0.56	-0.34	0.98
$\Delta\delta$ (C_3)	-7.21	-1.65	-7.09	-1.49	-8.16	-1.50
$\Delta\delta$ (<i>ipso</i> -C)	-4.12	-0.91	-4.15	-0.89	-5.65	-1.10
$\Delta\delta$ (<i>o</i> -C)	1.22	0.31	1.28	0.32	1.61	0.39
$\Delta\delta$ (<i>m</i> -C)	0.35	0.10	0.42	0.10	0.64	0.16
$\Delta\delta$ (<i>p</i> -C)	1.73	0.41	1.88	0.43	2.79	0.63
$\Delta\delta$ (CH_3)	0.11	-0.96	0.15	-0.96	0.20	-0.94
$^2\text{J}(\text{H}, ^{199}\text{Hg})$	236.1	250.4 ^[b]	-	-	-	-
$^3\text{J}(\text{H}, ^{199}\text{Hg})$	-	-	218.9	230.2	-	-

^a Atombezeichnung: s. Abb. 5-29; ^b 300 (^1H) bzw. 75.5 (^{13}C) MHz; ^c 500 (^1H) bzw. 125.8 (^{13}C) MHz

Zusätzlich wird hier aber die Annahme verstärkt, daß die chemischen Verschiebungen der Methylen-C-Atome in **32–34** nicht ausschließlich aus einer Bindungs- sondern auch aus einer „through-space“-Wechselwirkung und damit der Position des Quecksilbers zum Liganden resultieren. Diese Interpretation läßt sich aus dem Befund ableiten, daß die stärkste Hochfeldverschiebung für die C₃-Atome beobachtet wird, obwohl diese an den schwächsten σ -Donor, nämlich das N-Atom der Sulfonamid-Einheit, gebunden sind. Die geringe Donorstärke des Sulfonamid-N-Atoms erklärt sich aus einer Mesomerie-Stabilisierung, die zu einer teilweisen Delokalisation des freien Elektronenpaares am N-Atom führt (Abb. 5-32a).

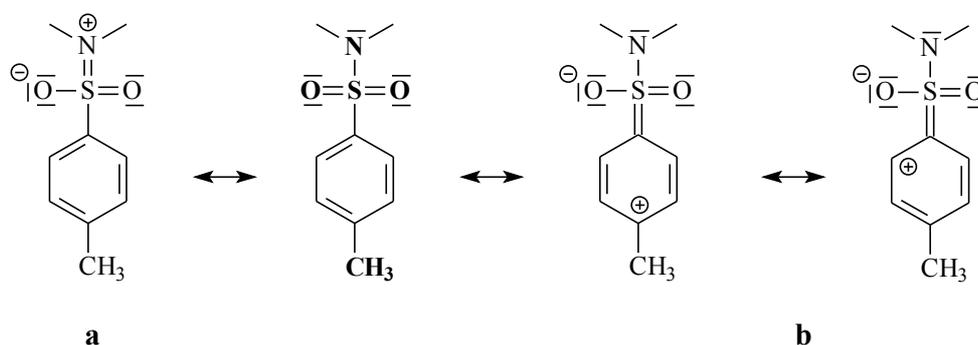


Abb. 5-32: Schematische Darstellung möglicher mesomerer Grenzstrukturen der Sulfonamidgruppe.

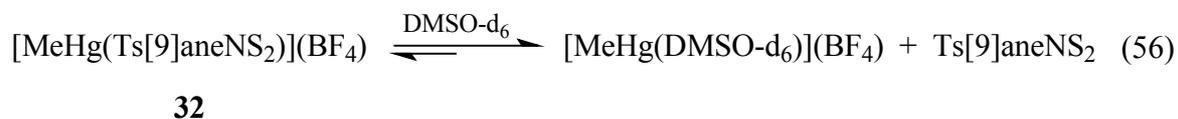
Daß in Lösung dennoch eine merkliche Wechselwirkung der Sulfonamidgruppe mit dem Hg-Atom vorliegt, wird durch die relativen Verschiebungen der aromatischen C-Atome des Liganden deutlich. So werden in CD₃CN die *ipso*-C-Atome der Verbindungen **32–34** um bis zu 5.65 ppm zu höherem Feld verschoben, wohingegen man für die *ortho*- und *para*-C-Atome die stärksten Tieffeldverschiebungen aller C-Atome des jeweiligen Komplexes ermittelt. Dabei beschreiben die in Abb. 5-32 dargestellten mesomeren Grenzstrukturen **b** der Sulfonamid-Einheit die elektronischen Verhältnisse zwanglos. Ist das freie Elektronenpaar des N-Atoms in eine Bindung zum Quecksilber involviert, verbleiben lediglich die beiden Möglichkeiten **b** zur Ladungsdelokalisation. Somit führt der Elektronenzug des Quecksilbers insbesondere für die *o*- und *p*-C-Atome zu der beobachteten Entschirmung. Gleichzeitig zeigt Abb. 5-32b aber auch, daß die gefundenen Verschiebungen der aromatischen C-Atome ebenfalls für eine O-Koordination des Metalls zu erwarten sind. Das Vorliegen O-koordinierter Hg-Atome ist für **32–34** aus sterischen Gründen eher unwahrscheinlich, läßt sich aber anhand der gefundenen NMR-Daten nicht ausschließen.

Zusammenfassend weisen die NMR-Daten somit darauf hin, daß das in den Festkörperstrukturen von **32–34** beobachtete Koordinationsverhalten von Ts[9]aneNS₂ auch in Lösung erhalten bleibt. Dabei wird z. B. die MeHg⁺-Gruppe über ein Schwefelatom bevorzugt linear gebunden, weist aber zusätzlich je einen „sekundären“ S- und N-Kontakte auf. Diese gleichzeitige Wechselwirkung mit allen Heteroatomen des 9-Rings erfordert natürlich eine „endodontate“-Konformation des Liganden.

Stabilität gegenüber DMSO und cyclischen Polythioethern

Die im Vergleich zu den relativen Verschiebungen der Verbindungen **32–34** in CD₃CN deutlich kleineren Δδ-Werte in DMSO-d₆ lassen sofort erkennen (Tab. 5-19), daß sich alle Ts[9]aneNS₂-Komplexe in DMSO weitgehend zersetzen. Mit den für **32** angegebenen Werten der ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg)-Kopplungskonstante kann der Anteil von [MeHg(DMSO-d₆)]⁺ [²J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 260 Hz] in DMSO zu 60 % abschätzt werden (S. 111).

Daß es sich hierbei tatsächlich um eine nach Gl. 56 ablaufende Zersetzungsreaktion handelt, konnte durch ein NMR-Experiment bestätigt werden, in dessen Verlauf einer Lösung von **32** in DMSO-d₆ mehrfach äquimolare Mengen an Ts[9]aneNS₂ zugesetzt wurden. Dabei verschiebt die sukzessive Erhöhung der Ligandkonzentration das Gleichgewicht zunehmend auf die Seite der Verbindung **32**. Dieser Befund läßt sich aus der kleiner werdenden ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg)-Kopplungskonstanten ableiten, die bei einem dreifachen Überschuß an Ligand einen Wert von 238.8 Hz aufweist, woraus sich ein verbleibender [MeHg(DMSO-d₆)]⁺-Anteil von etwa 15 % berechnet.



Für die PhHg⁺-Verbindung **33** läßt sich ein etwas höherer Dissoziationsgrad von ca. 75 % in ähnlicher Weise aus den entsprechenden Werten der ³J(¹H, ¹⁹⁹Hg)-Kopplungskonstante ermitteln. Bei den Berechnungen wurde für [PhHg(DMSO-d₆)]⁺ ein ³J(¹H, ¹⁹⁹Hg)-Wert von 234.0 Hz zugrundegelegt. Andererseits berechnet man aus den relativen chemischen Verschiebungen Δδ in DMSO-d₆ für alle Komplexe eine annähernd gleiche Zersetzungsrate von etwa 80 %. Die Δδ-Werte in CD₃CN wurden hierbei als Grenzwert der voll-

ständigen Komplexierung angenommen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die $\Delta\delta$ -Werte in DMSO- d_6 zusätzlich durch unterschiedliche Konformationen des Liganden in seiner freien und koordinierten Form beeinflußt werden. Daher scheint es sinnvoll, den Bereich für den Dissoziationsgrad der Verbindungen **32–34** in DMSO nicht genauer als auf 60–80 % einzugrenzen.

Hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber DMSO ordnen sich die Ts[9]aneNS₂-Komplexe zwischen den stabileren Verbindungen mit η^3 -koordiniertem [9]aneS₃ (**22**, **26**, **29**: ~10 % Zersetzung) bzw. [10]aneS₃ (**23**, **27**, **31**: ~30–50 % Zersetzung) und den weniger stabilen Verbindungen mit η^1 -koordiniertem [12]aneS₃ (**24**, **28**: ~80 % Zersetzung) ein. Auch diese Reaktivitätsabfolge spricht für eine [2 + 2]-Koordination des Quecksilberatoms in **32**, die schwächer ist als die tetraedrische Koordination in **22** und **23**, jedoch stärker als die Bindung des MeHg⁺-Kations über nur eine Thioetherfunktion wie in **24**.

Dieselbe Abfolge ergibt sich auch für die relativen thermodynamischen Stabilitäten der MeHg⁺-Komplexe in den Verbindungen [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (**22**), [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**), [MeHg([12]aneS₃)](BF₄) (**24**) und **32** in CD₃CN. Die NMR-spektroskopischen Konkurrenz-Experimente zur Ermittlung dieser Stabilitäten sowie die Berechnung der Produktverteilung wurden gemäß der auf S. 114 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. So verläuft die in Gl. 57 exemplarisch dargestellte Umsetzung von **32** mit äquimolaren Mengen an [9]aneS₃ unter praktisch vollständiger Freisetzung von Ts[9]aneNS₂ und Bildung der stabileren Verbindung **22**. Setzt man **32** hingegen mit [10]aneS₃ und [12]aneS₃ um, liegt nach der Gleichgewichtseinstellung die Verbindung **23** zu 70 % bzw. **24** zu 34 % vor.



Die unterschiedlich starke Bindung der MeHg⁺-Gruppe korreliert dabei mit der Anzahl der stabilen $\overbrace{\text{Hg-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}}$ -Fünfringe, von denen in **24** keiner, in **32** einer, in **23** zwei und im stabilsten Komplex **22** drei vorliegen. Weiterhin wird die deutlich höhere Stabilität von **22** eindrucksvoll dadurch veranschaulicht, daß sich für diese Verbindung mit keinem der anderen Liganden eine Reaktion nachweisen ließ.

Zusammenfassend ergibt sich damit für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten MeHg⁺-Thioetherkomplexe die nachstehende Abfolge der relativen Stabilitäten:



5.5.3 Festkörperstrukturen der Verbindungen [MeHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**32**), [PhHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**33**), [Hg(Ts[9]aneNS₂)₂](BF₄)₂ · 4 CH₃CN (**34**) und Ts[9]aneNS₂

Kompakte, farblose Kristalle der Verbindung Ts[9]aneNS₂, deren Qualität für die Röntgenstrukturanalyse ausreichend war, konnten beim Umkristallisieren des Rohproduktes in Toluol/Hexan (2:1) aus der auf Raumtemperatur abkühlenden Lösung erhalten werden. Ts[9]aneNS₂ kristallisiert monoklin in der chiralen Raumgruppe P2₁ mit Z = 2. Geeignete Kristalle von **32** und **33** wurden bei Raumtemperatur aus Lösungen in CH₃CN gewonnen, in welche Diethylether über die Gasphase eindiffundiert war. **32** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit Z = 2, **33** orthorhombisch in der polaren Raumgruppe Pna2₁ mit je zwei Komplexkationen und BF₄⁻-Anionen in der asymmetrischen Einheit (Z = 8). Für **34** erhielt man Kristalle ausreichender Qualität bei Raumtemperatur direkt aus dem Reaktionsansatz in CH₃CN. Die Verbindung kristallisiert als Solvat mit vier Molekülen CH₃CN pro Formeleinheit monoklin in der chiralen Raumgruppe P2₁ (Z = 2). Die Kristalldaten der Verbindungen Ts[9]aneNS₂, **32**, **33** und **34** sowie Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen und Listen der Atomkoordinaten (ohne H-Atome) sind den Tabellen 8-13(a-b), 8-14(a-b), 8-15(a-b) und 8-16(a-b) des Anhangs zu entnehmen. In den Tabellen 5-20, 5-21, 5-22 und 5-23 dieses Abschnitts finden sich ausgewählten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen.

In Kristallen der Verbindung Ts[9]aneNS₂ besetzen die Moleküle allgemeine Punktlagen. Wie Abb. 5-33 zeigt, liegen beide Schwefelatome auf derselben Seite des 9-Rings, das Stickstoffatom hingegen auf der gegenüberliegenden Seite. Die Gesamtkonformation des Makrocyclus läßt sich als [12222]-Anordnung beschreiben, wobei an allen Ethylenbrücken

gauche-Konformationen vorliegen. Eine sehr ähnliche Gesamtkonformation von Ts[9]aneNS₂ wurde auch in der bisher einzigen strukturell charakterisierten Verbindung mit diesem Liganden, [(AuCl)₂(Ts[9]aneNS₂)], gefunden (s. S. 160).¹⁷¹

Anders als beispielsweise [9]aneS₃ bevorzugt Ts[9]aneNS₂ somit offenbar eine Konformation, in der nicht alle 9-Ring-Heteroatome auf einer Ringseite positioniert und damit *syn*-, „endodontate“-orientiert sind. Für [9]aneS₃ und Ph[9]anePS₂ konnte anhand theoretischer Berechnungen gezeigt werden, daß der Energieunterschied zwischen derartigen Konformationen so gering sein kann, das bereits Packungseffekte über ihr Vorliegen entscheiden können.¹⁷⁵ Dies könnte somit auch bei Ts[9]aneNS₂ der Fall sein.

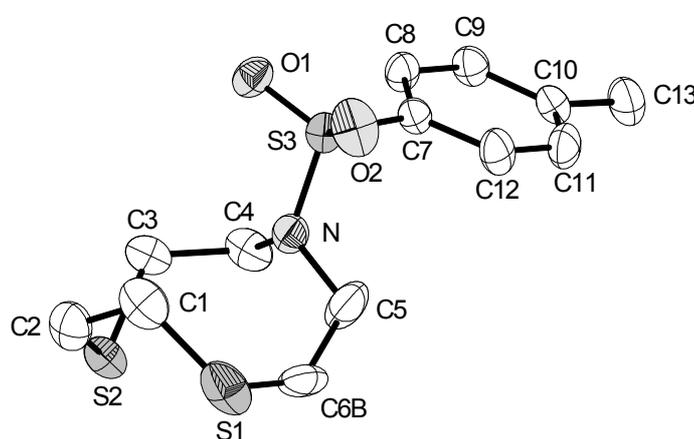


Abb. 5-33: Molekülstruktur von Ts[9]aneNS₂ im Kristall (ohne H-Atome).

Die Kristallstruktur von Ts[9]aneNS₂ weist eine Fehlordnung im S(1)–C(6)–C(5)–N-Bereich auf, welcher zu gleichen Teilen in den beiden möglichen *gauche*-Konformationen vorliegt. Diese Fehlordnung äußert sich für S(1) und C(5) in relativ großen Schwingungsellipsoiden, da lediglich das C(6)-Atom auf zwei alternativen Positionen sinnvoll verfeinert werden konnte.

Die in Ts[9]aneNS₂ beobachteten C–C-, C–N- und C–S-Bindungslängen liegen ebenso wie die zugehörigen Bindungswinkel in Bereichen, die auch in vergleichbaren Molekülen oder deren Metallkomplexen gefunden werden. Dies gilt sowohl für die Atome des 9-Rings als auch für die der Tolygruppe.^{171, 176} Ebenso stimmen die für das NSO₂C_{ar}-Segment gefundenen Bindungslängen und -winkel gut mit denen anderer Sulfonamide überein. Für die N–S-, S–O- und S–C_{ar}-Bindungslängen dieser Verbindungsklasse sind Mittelwerte von

1.642, 1.430 bzw. 1.758 Å ermittelt worden.¹⁷⁷ Der N–S-Abstand ist gegenüber der Summe der Kovalenzradien von 1.77 Å deutlich verkürzt ($r_{\text{kov}}(\text{N}): 0.75$, $r_{\text{kov}}(\text{S}): 1.02$ Å).¹⁷⁸ Dies weist darauf hin, daß das freie Elektronenpaar des N-Atoms teilweise in die Bindung zum Schwefel einbezogen und die Bindungsordnung damit etwas größer als 1 ist (s. S. 169, Abb. 5-32a).

Tab. 5-20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung Ts[9]aneNS₂.

S(3)–O(2)	1.431(2)	O(2)–S(3)–O(1)	119.5(1)
S(3)–O(1)	1.433(2)	N–S(3)–C(7)	106.5(1)
S(3)–C(7)	1.766(2)	C(4)–N–S(3)	114.8(2)
S(3)–N	1.636(2)	C(5)–N–S(3)	116.9(2)
S(1)–C(1)	1.803(4)		
S(1)–C(6A)	1.799(5)	C(1)–S(1)–C(6A)	104.0(2)
S(1)–C(6B)	1.704(7)	C(1)–S(1)–C(6B)	107.7(2)
S(2)–C(2)	1.804(3)		
S(2)–C(3)	1.816(2)	C(2)–S(2)–C(3)	102.8(1)
N–C(4)	1.473(3)		
N–C(5)	1.483(4)	C(4)–N–C(5)	116.8(3)
S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	-57.2(3)	N–C(5)–C(6A)–S(1)	-57.9(7)
S(2)–C(3)–C(4)–N	-75.6(3)	N–C(5)–C(6B)–S(1)	57.3(7)

In Kristallen der Verbindung [MeHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**32**) besetzen sowohl die Komplexe-kationen als auch die BF₄⁻-Anionen allgemeine Punktlagen. Wie Abb. 5-34 zeigt, wird das Quecksilberatom unterschiedlich stark durch das C-Atom der Methylgruppe sowie durch die beiden S-Atome und das N-Atom eines Ts[9]aneNS₂-Liganden gebunden. Die koordinativen Gegebenheiten am Quecksilber lassen sich dabei angenähert als eine [2 + 2]-Koordination beschreiben. Zusätzlich wird eine schwache Hg ··· F-Wechselwirkung beobachtet, die die „effektive“ Koordinationszahl des Quecksilbers auf 5 erhöht.

Der Hg–C-Abstand von 2.076(6) Å [zu Hg(1A)] bzw. 2.066(6) Å [zu Hg(1B)] stimmt sehr gut mit dem Mittelwert überein (2.07 Å), der aus den Hg–C-Bindungslängen anderer MeHg⁺-Verbindungen berechnet wurde.¹¹

Die Komplexierung der MeHg⁺-Gruppe durch den Liganden Ts[9]aneNS₂ erfolgt über eine kurze und zwei lange Bindungen und ist damit dem Strukturmotiv sehr ähnlich, das u. a. bei der Bindung der PhHg⁺-Gruppe durch [9]aneS₃ in **26** beobachtet wurde (S. 133). Die

kurze, „primäre“ Bindung des Quecksilbers wird in **32** erwartungsgemäß zu einem S-Atom ausgebildet. Die Hg(1A)–S(1)-Bindungslänge entspricht dabei mit 2.472(1) Å ungefähr der in **26** gefundenen und liegt etwa 0.05 Å über der von [(MeHg)₂([14]aneS₄)](BF₄)₂ (**25**). In **25** ist das MeHg⁺-Kation an nur eine Thioetherfunktion des Liganden gebunden und zeigt keine weiteren Hg–S-Kontakte (s. S. 102). Die „sekundäre“ Bindung Hg(1A)–S(2) in **32** weist hingegen eine Länge von 2.886(1) Å auf. Obwohl sie damit noch deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien (3.54 Å) liegt, stellt sie doch eine der längsten intramolekularen Hg–S-Bindungen dar, die in den Thioetherverbindungen der vorliegenden Arbeit gefunden wurden. Die erwartungsgemäß nur schwache Koordination des N-Atoms der Sulfonamid-Einheit äußert sich in einer langen, „sekundären“ Hg(1A)–N-Bindung, die aber mit 2.952(4) Å ebenfalls noch klar unter der Summe der van-der-Waals-Radien (3.33 Å) liegt.

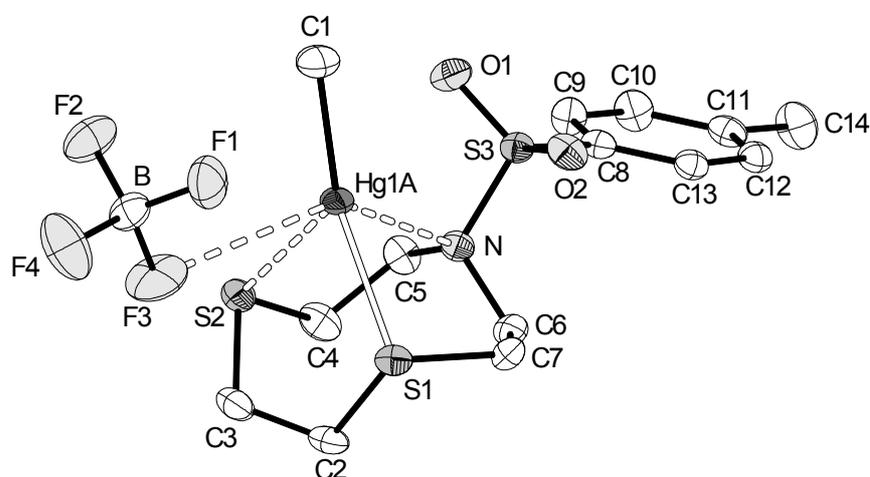


Abb. 5-34: Kationen-Anionen-Paar in Kristallen der Verbindung [MeHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**32**) (ohne H-Atome). Gestrichelt Linien stehen für schwächere, „sekundäre“ Bindungen. Von den beiden Fehlordnungspeditionen des Hg-Atoms wurde nur die stärker (zu 90 %) besetzte dargestellt.

Der Diskussion der C–Hg–S-Bindungswinkel soll vorausgeschickt werden, daß ihre Werte nur bedingt mit denen vergleichbar sind, die z. B. in der analogen [9]aneS₃-Verbindung **22** gefunden wurden. So ist der „Bißwinkel“ des S–C–C–N-Segmentes naturgemäß kleiner und äußert sich in **32** im Vergleich zum mittleren S–Hg–S-Winkel von 81° in etwa 10° kleineren S–Hg–N-Winkeln. Schon deshalb sollten in Ts[9]aneNS₂-Komplexen veränderte C–Hg–S/N-Winkelverhältnisse erwartet werden. Der zur kurzen Hg–S-Bindung gehörende C(1)–Hg(1A)–S(1)-Winkel von 158.2(2)° deutet auch hier die Tendenz des Quecksilbers

zur Ausbildung linearer Struktur motive an. In dieselbe Richtung weisen die Werte der Winkel C(1)–Hg(1A)–S(2) und C(1)–Hg(1A)–N mit $121.8(2)^\circ$ bzw. $115.6(2)^\circ$. Aufgrund der beiden schwachen zusätzlichen Bindungen des Quecksilbers weicht aber selbst der größte Winkel immer noch deutlich von der Linearität ab. Insgesamt läßt sich das gefundene Struktur motiv somit am besten als eine Bindungsform beschreiben, die in Richtung auf eine [2 + 2]-Koordination geht.

Bei dieser Beschreibung ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich für die zweite, deutlich schwächer besetzte Splitatom-Position B des Quecksilbers eine etwas gleichmäßigere Bindung des Hg-Atoms andeutet. So findet man eine etwas längere „primäre“ Hg–S-Bindung und etwas kürzere „sekundäre“ Bindungen; auch die beiden C(1)–Hg(1B)–S-Winkel unterscheiden sich nur noch um etwa 4° . Eine gleichmäßig starke Koordination des Quecksilberatoms durch alle σ -Donoren ist jedoch schon aufgrund der geringeren Donorstärke des N-Atoms der Sulfonamid-Einheit nicht zu erwarten.

Leichte Variationen des jeweiligen Struktur motivs wurden in der vorliegenden Arbeit bei allen RHg^+ -Thioetherverbindungen mit mehrfachkoordiniertem Quecksilber beobachtet. Sie äußern sich entweder durch Fehlordnungen oder durch das Auftreten zweier symmetrieunabhängiger Komplexkationen in der asymmetrischen Einheit. Dieser Befund zeigt, daß offenbar sehr empfindliche Gleichgewichte zwischen den strukturbestimmenden Faktoren (z. B. η^1 - oder η^3 -Koordination der Makrocyclen, Packungseffekte) vorliegen.

Die in **32** außerdem zu beobachtenden Hg \cdots F-Kontakte, die für beide Splitatom-Positionen des Quecksilbers gefunden werden, liegen mit 3.028(5) und 3.000(6) Å nur wenig unter der Summe der van-der-Waals-Radien (3.07 Å). Dennoch könnten diese ionischen Wechselwirkungen zu einer Stabilisierung der gefundenen Hg-Positionen beitragen.

Die [12222]-Konformation des freien Ts[9]aneNS₂ geht in **32** in eine [333]-Konformation mit „endodontate“-orientierten Donoratomen über. Die gleichzeitige Wechselwirkung des Quecksilberatoms mit allen Donoratomen des 9-Rings ist also – trotz der nur schwachen Hg–N-Bindung – energetisch offenbar so stark begünstigt, daß sie eine Konformationsänderung des Liganden erzwingt. Eine Bindung der MeHg⁺-Gruppe allein über die beiden S-Atome, die auch für einen [12222]-konformierten Liganden möglich sein sollte (s. Abb. 5-33), ist somit offenbar ungünstiger. Die Konformationsänderung von Ts[9]aneNS₂ zeigt jedoch ebenso wie die Koordination der MeHg⁺-Gruppe keine Auswirkungen auf die S–C-,

N–C- und C–C-Bindungslängen sowie die zugehörigen Bindungswinkel des Liganden in **32**. Dies gilt auch für die S–O- und S–C_{ar}-Abstände und Winkel der Sulfonamid-Einheit, wohingegen die N–S-Bindung im Vergleich zum freien Ts[9]aneNS₂ signifikant um 0.03 Å aufgeweitet ist.

Tab. 5-21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung [MeHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**32**).

Hg(1A)–C(1)	2.072(6)	C(1)–Hg(1A)–S(1)	158.2(2)
		C(1)–Hg(1A)–S(2)	121.8(2)
		C(1)–Hg(1A)–N	115.6(2)
		C(1)–Hg(1A)–F(3)	100.4(2)
Hg(1A)–S(1)	2.472(1)	S(1)–Hg(1A)–S(2)	79.9(1)
Hg(1A)–S(2)	2.886(1)	S(1)–Hg(1A)–N	73.5(1)
Hg(1A)–N	2.952(4)	S(2)–Hg(1A)–N	67.0(1)
Hg(1A)···F(3)	3.028(5)		
Hg(1B)–C(1)	2.066(6)	C(1)–Hg(1B)–S(1)	137.0(2)
		C(1)–Hg(1B)–S(2)	140.9(2)
		C(1)–Hg(1B)–N	118.8(2)
		C(1)–Hg(1B)–F(3)	101.4(2)
Hg(1B)–S(2)	2.548(3)	S(2)–Hg(1B)–S(1)	81.8(1)
Hg(1B)–S(1)	2.724(3)	S(2)–Hg(1B)–N	72.5(1)
Hg(1B)–N	2.879(5)	S(1)–Hg(1B)–N	71.3(1)
Hg(1B)···F(3)	3.000(6)		
S(3)–O(1)	1.433(4)	O(1)–S(3)–O(2)	119.6(2)
S(3)–O(2)	1.434(3)	N–S(3)–C(8)	108.7(2)
S(3)–N	1.666(4)	C(6)–N–S(3)	115.0(3)
S(3)–C(8)	1.758(5)	C(5)–N–S(3)	113.4(3)
		C(6)–N–C(5)	115.0(4)
S(1)–C(2)–C(3)–S(2)	55.8(5)	N–C(6)–C(7)–S(1)	51.7(5)
		N–C(5)–C(4)–S(2)	56.2(5)

Die fünfgliedrigen Chelatringe, die aus der Koordination MeHg⁺-Gruppe resultieren, weisen im Kation der asymmetrischen Einheit von **32** eine (δδδ)-Konformation auf. Bedingt durch die Raumgruppensymmetrie liegt auch der optische Antipode dieses Enantiomeren gleich häufig im Kristall vor.

In Kristallen der Verbindung $[\text{PhHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**33**) besetzen die jeweils zwei Komplexkationen und die BF_4^- -Anionen der asymmetrischen Einheit allgemeine Punktlagen. Wie Abb. 5-35 zeigt, wird die PhHg^+ -Gruppe durch $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ in einer sehr ähnlichen Weise gebunden wie das MeHg^+ -Kation in **32**. Das Quecksilberatom wird durch das C-Atom der Phenylgruppe sowie ein S-Atom des Liganden relativ stark und durch ein weiteres S- sowie ein N-Atom desselben Ligandmoleküls schwächer koordiniert. Die resultierende Hg-Umgebung läßt sich dabei annähernd als $[2 + 2]$ -Koordinationsart beschreiben. Zusätzlich werden schwache Hg \cdots F-Wechselwirkungen beobachtet, die die „effektive“ Koordinationszahl des Quecksilbers auf 5 erhöhen.

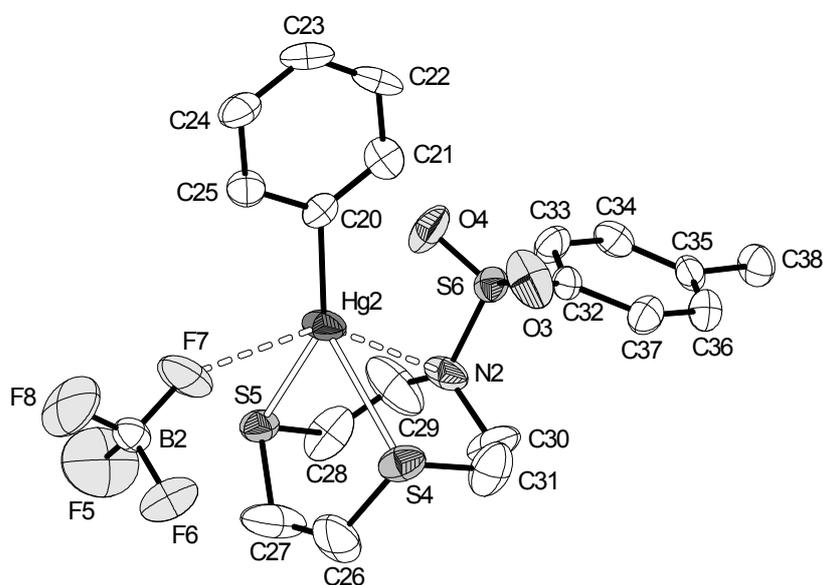


Abb. 5-35: Struktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Kationen-Anionen-Paare in Kristallen der Verbindung $[\text{PhHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**33**) (ohne H-Atome). Schwächere, „sekundäre“ Bindungen sind gestrichelt dargestellt.

Die Hg–C-Bindungslängen weichen mit 2.06(1) Å und 2.11(1) Å etwas voneinander ab. Dennoch stimmen sie im Rahmen der hier etwas größeren Standardabweichungen gut mit den entsprechenden Bindungslängen der PhHg^+ -Verbindungen **26** und **27** (Mittelwert: 2.08 Å, S. 133) überein. Während die schwachen, „sekundären“ Hg–N-Bindungen mit 2.950(9) und 2.925(9) Å sehr ähnliche Längen aufweisen wie in **32**, ist der Bereich, den die Hg–S-Bindungen überstreichen (2.484(3)–2.795(3) Å), um etwa 0.1 Å kleiner als in der analogen MeHg^+ -Verbindung. Weiterhin zeigt der Vergleich der Hg–S-Bindungslängen der beiden symmetrieunabhängigen Kationen in **33**, daß die Bindung des Quecksilbers im abgebildeten Kation mit 2.539(3) und 2.746(3) Å etwas gleichmäßiger erfolgt. Im zweiten Kation werden Hg–S-Abstände von 2.484(3) und 2.795(3) Å gefunden.

Möglicherweise wird die gleichmäßigere Bindung des Quecksilberatoms durch eine zusätzliche, verhältnismäßig starke Hg(2)··F(7)-Wechselwirkung stabilisiert. Mit einer Länge von 2.808(10) Å liegt dieser Kontakt deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.07 Å und rechtfertigt damit eine Beschreibung als überwiegend ionische, „sekundäre“ Bindung. Unter den Hg··F-Kontakten, die in den RHg⁺-Verbindungen der vorliegenden Arbeit beobachtet wurden, stellt sie zudem den kürzesten dar.

Tab. 5-22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung [PhHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**33**).

Hg(1)–C(1)	2.063(12)	Hg(2)–C(20)	2.111(11)
Hg(1)–S(1)	2.484(3)	Hg(2)–S(5)	2.539(3)
Hg(1)–S(2)	2.795(3)	Hg(2)–S(4)	2.746(3)
Hg(1)–N(1)	2.950(9)	Hg(2)–N(2)	2.925(9)
Hg(1)··F(2A)#1	3.03(3)	Hg(2)··F(7)	2.808(10)
C(1)–Hg(1)–S(1)	153.1(3)	C(20)–Hg(2)–S(5)	148.7(3)
C(1)–Hg(1)–S(2)	122.4(3)	C(20)–Hg(2)–S(4)	128.0(3)
C(1)–Hg(1)–N(1)	123.4(4)	C(20)–Hg(2)–N(2)	124.4(4)
C(1)–Hg(1)–F(2A)#1	85.7(6)	C(20)–Hg(2)–F(7)	91.0(4)
S(1)–Hg(1)–S(2)	82.2(1)	S(5)–Hg(2)–S(4)	81.4(1)
S(1)–Hg(1)–N(1)	72.9(2)	S(5)–Hg(2)–N(2)	71.3(2)
S(2)–Hg(1)–N(1)	68.9(2)	S(4)–Hg(2)–N(2)	70.6(2)
S(3)–O(1)	1.427(11)	S(6)–O(4)	1.408(9)
S(3)–O(2)	1.432(10)	S(6)–O(3)	1.418(10)
S(3)–N(1)	1.655(10)	S(6)–N(2)	1.642(9)
S(3)–C(13)	1.779(11)	S(6)–C(32)	1.759(12)
O(1)–S(3)–O(2)	120.0(7)	O(4)–S(6)–O(3)	120.6(7)
N(1)–S(3)–C(13)	108.9(5)	N(2)–S(6)–C(32)	108.2(5)
C(10)–N(1)–C(11)	119.7(15)	C(29)–N(2)–C(30)	115.4(14)
C(10)–N(1)–S(3)	115.5(12)	C(29)–N(2)–S(6)	113.9(10)
C(11)–N(1)–S(3)	110.2(9)	C(30)–N(2)–S(6)	117.8(11)
S(1)–C(7)–C(8)–S(2)	-19(3)	S(4)–C(26)–C(27)–S(5)	15(3)
S(1)–C(12)–C(11)–N(1)	-45(2)	S(4)–C(31)–C(30)–N(2)	37(3)
S(2)–C(9)–C(10)–N(1)	-34(3)	S(5)–C(28)–C(29)–N(2)	44(3)

Symmetrioperation: #1: $x + 1/2, -y + 1/2, z$

Die zu den kürzesten Hg–S-Bindungen gehörenden Bindungswinkel C(1)–Hg(1)–S(1) und C(20)–Hg(2)–S(5) mit Werten von 153.1(3) bzw. 148.7(3)° lassen die Tendenz des Quecksilbers zur linearen Koordination weniger deutlich erkennen als der entsprechende Winkel in **32** (158.2(2)°). Wie die im Vergleich zu **32** etwas größeren C–Hg–N-Winkel von 123.4(4) und 124.4(4)° jedoch nahelegen, könnten sterische Wechselwirkungen der Phenylgruppe mit den O-Atomen der Sulfonamid-Einheit für diese „zu kleinen“ C–Hg–S-Winkel verantwortlich sein.

Die deutlich unterschiedlichen Bindungslängen des Quecksilbers zu den „endodontate“-orientierten Donoratomen des Liganden rechtfertigen die annähernde Beschreibung des Strukturmotivs als [2 + 2]-Koordination. Berücksichtigt man außerdem den verhältnismäßig kurzen Hg(2)··F(7)-Kontakt, ergibt sich für das Hg(2)-Atom eine [2 + 3]-Koordination.

Die relativ großen Schwingungsellipsoide der C-Atome des 9-Rings resultieren aus einer Fehlordnung der Ethylengruppen zwischen je zwei möglichen *gauche*-Konformationen, für die jedoch kein geeignetes Splitatom-Modell gefunden werden konnte. Diese nicht aufgelöste Fehlordnung äußert sich in anomal kleinen S–C–C–S- und S–C–C–N-Torsionswinkeln von 15–45°, für die in **32** ein Mittelwert von 54.6° gefunden wird. Weiterhin haben die stark anisotropen Auslenkungsparameter zur Folge, daß die Längen der S–C-, N–C- und C–C-Bindungen im 9-Ring relativ weit um den jeweils typischen Wert streuen. Für die von der Fehlordnung nicht betroffenen Atome der Sulfonamid-Einheit werden im Rahmen der in **33** größeren Standardabweichungen hingegen nahezu dieselben Bindungslängen und -winkel beobachtet wie im freien Ts[9]aneNS₂. Anders als für **32** läßt sich eine signifikante Aufweitung der N–S-Bindung als Folge der MeHg⁺-Koordination somit in **33** nicht erkennen.

Trotz des beschriebenen Fehlordnungsproblems wird deutlich, daß die Gesamtkonformationen der beider symmetrieunabhängigen Kationen in **33** unterschiedlich sind. Dabei liegt ein Kation [Hg(1)] überwiegend mit (λλλ)- und das andere überwiegend mit (δδδ)-Konformation der fünfgliedrigen Chelatringe vor. Somit resultiert die lediglich pseudo-inversionssymmetrische Anordnung dieser Kationen hauptsächlich aus der jeweils leicht unterschiedlichen Koordination der PhHg⁺-Gruppe. Der optische Antipode eines jeden Kations der asymmetrischen Einheit wird jedoch aufgrund der Symmetrie der Raumgruppe ebenfalls im Kristall erzeugt.

Zwischen den beiden Kationen der asymmetrischen Einheit werden zwei schwache S_{Thioether}··O-Wechselwirkungen beobachtet. Die zugehörigen intermolekularen Abstände S(1)··O(4) und S(5)··O(2) liegen mit 3.191 bzw. 3.089 Å etwas unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.35 Å. Es ist plausibel, die Wechselwirkungen als überwiegend elektrostatisch einzustufen, da die Thioether-S-Atome eine positive Partialladung aufweisen sollten, die aus dem Elektronenzug der PhHg⁺-Gruppe resultiert.

In Kristallen der Verbindung $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**34**) besetzen sowohl die $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2]^{2+}$ -Kationen als auch die BF_4^- -Anionen allgemeine Punktlagen. Wie die Abb. 5-36 zeigt, wird das Hg^{2+} -Kation „sandwichartig“ durch zwei $\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2$ -Moleküle komplexiert, deren Sulfonamid-Einheiten zueinander *trans*-ständig angeordnet sind. Die Komplexkationen sind somit in guter Näherung zentrosymmetrisch. Aus der Bindung des Hg^{2+} -Kations an insgesamt vier S- und zwei N-Atome resultiert eine „effektive“ Koordination, die als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben ist.

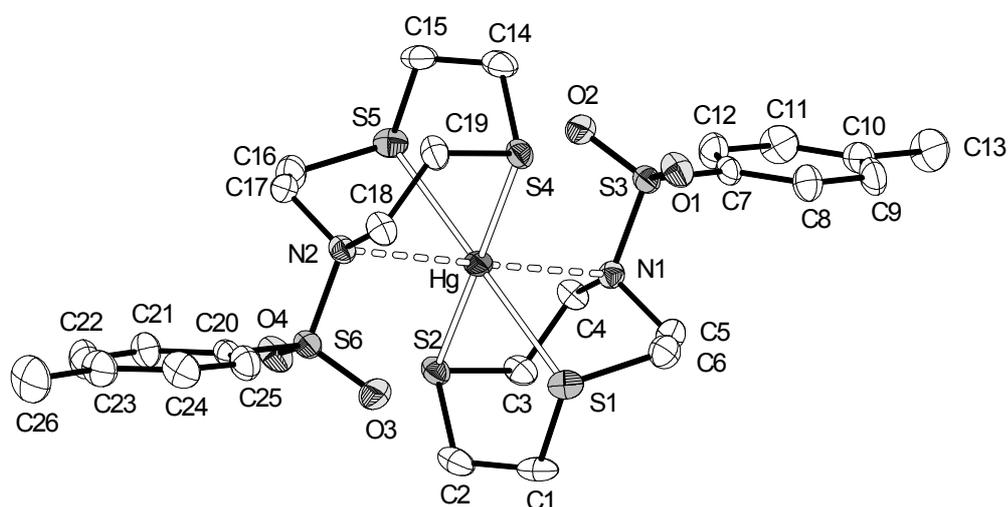


Abb. 5-36: Struktur des Komplexkations $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2]^{2+}$ in Kristallen der Verbindung **34** (ohne H-Atome). Die schwächeren Hg–N-Bindungen sind gestrichelt dargestellt.

Im Vergleich zum $[\text{Hg}([9]\text{aneS}_3)_2]^{2+}$ -Kation der Verbindung **29** beobachtet man im Kation von **34** eine etwas stärkere trigonale Streckung des Oktaeders. Diese Verzerrung tritt entlang der idealisierten C_3 -Achse auf, die durch die Mittelpunkte der NS_2 -Ebenen der Liganden verläuft. Ursache dafür sind die vergleichsweise kleinen „Bißwinkel“ der S–C–N-Segmente. Als Folge betragen die N–Hg–S-Chelatwinkel im Mittel nur 75.7° und bedingen entsprechend größere Supplementwinkel.

Außerdem führen die relativ langen Hg–N-Bindungen zu einer tetragonalen Streckung des Koordinationsoktaeders entlang der N(1)–Hg–N(2)-Achse. Die Hg–N-Bindungen sind mit $2.742(3)$ und $2.763(3)$ Å um bis zu 0.2 Å kürzer als beispielsweise die in **32** beobachtete. Dennoch sind sie um etwa 0.35 Å länger als im $[\text{Hg}([9]\text{aneN}_2\text{S}_2)]^{2+}$ -Kation, in dem das Hg-

Atom ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert ist.¹⁷⁹ Die damit im Vergleich zur Hg–N_{Amin}- deutlich längere Hg–N_{Ts}-Bindung veranschaulicht die geringere σ -Donorfähigkeit des N_{Ts}-Atoms in **34**.

In Übereinstimmung mit der relativ geringen Stärke der Hg–N-Bindung sind die mittleren Hg–S-Bindungslängen in **34** um etwa 0.04 Å kleiner als beispielsweise der Mittelwert der vier kürzesten Hg–S-Abstände im [Hg([9]aneS₃)₂]²⁺-Kation der Verbindung **29**. In **34** stehen sich die beiden kürzesten Hg–S-Bindungen (2.601(1), 2.591(1) Å) gegenüber. Auch hier scheint sich also die Tendenz des Quecksilbers widerzuspiegeln, lineare Koordinationen zu bevorzugen. Sehr viel deutlicher tritt die Präferenz einer linearen Bindung zweier Donoren zu Tage, wenn die Sulfonamid-Einheit in Ts[9]aneNS₂ durch ein Phenyl-substituiertes Phosphoratom ersetzt wird. So findet man in der Verbindung [Hg(Ph[9]anePS₂)₂](ClO₄)₂ zwei starke Hg–P- und vier schwache Hg–S-Bindungen mit mittleren Längen von 2.404 bzw. 3.092 Å (Abb. 5-37).¹⁷⁵

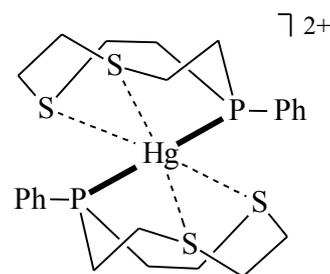


Abb. 5-37: Schematischer Aufbau des Komplexkations in [Hg(Ph[9]anePS₂)₂](ClO₄)₂.

Zusammenfassend kann die N₂S₄-Umgebung des Quecksilberatoms in **34** am besten als tetragonal gestrecktes Oktaeder beschrieben werden, in dem die S-Atome äquatoriale Positionen besetzen. Da Vergleichsdaten fehlen, lässt sich nur schwer einschätzen, welcher Hg–N_{Ts}-Abstand bei höheren Koordinationszahlen eine Beschreibung als „sekundäre“ Bindung rechtfertigt. Die Formulierung einer [4 + 2]-Koordination in **34** erscheint aber sinnvoll.

Die S–C-, N–C- und C–C-Bindungslängen und zugehörigen -winkel des Liganden werden durch die Komplexierung des Quecksilbers nicht signifikant beeinflusst. Gleiches gilt auch für die S–O- und S–C_{ar}-Abstände und Winkel der Sulfonamid-Einheit. Für die N–S-Bindungen beobachtet man jedoch eine Aufweitung von etwa 0.04 Å gegenüber dem Wert des freien Ts[9]aneNS₂. Die etwas stärkeren Hg–N-Bindungen als in **32** äußern sich in **34** folgerichtig in etwa längeren N–S-Bindungen. Zusätzlich sind die transannularen S··S- und S··N-Abstände im Vergleich zu **32** im Mittel um 0.057 Å aufgeweitet.

Ebenso wie in **32** liegt der Ligand in **34** in einer [333]-Konformation mit *syn*-,endo-*dentate*-orientierten Heteroatomen vor. Anders als die [12222]-Konformation des freien Ts[9]aneNS₂ erlaubt diese Konformation die Bindung des Quecksilbers an alle Heteroatome des 9-Rings. Für einen der beiden Liganden des Komplexkations resultiert eine durchgängige (δδδ)-Konformation der drei fünfgliedrigen Chelatringe, wohingegen der zweite eine (λλλ)-Konformation aufweist. Der Komplex als Ganzes ist somit achiral.

Tab. 5-23: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] der Verbindung für [Hg(Ts[9]aneNS₂)₂](BF₄)₂ · 4 CH₃CN (**34**).

Hg–S(1)	2.658(1)	Hg–S(5)	2.677(1)
Hg–S(2)	2.601(1)	Hg–S(4)	2.591(1)
Hg–N(1)	2.742(3)	Hg–N(2)	2.763(3)
S(1)–Hg–S(5)	178.7(1)	S(2)–Hg–S(4)	178.4(1)
S(2)–Hg–S(5)	95.4(1)	S(4)–Hg–S(1)	97.9(1)
S(2)–Hg–N(2)	104.3(1)	S(4)–Hg–N(1)	104.1(1)
S(1)–Hg–N(2)	105.7(1)	S(5)–Hg–N(1)	103.3(1)
N(1)–Hg–N(2)	178.5(2)		
S(2)–Hg–S(1)	83.6(1)	S(4)–Hg–S(5)	83.2(1)
S(2)–Hg–N(1)	75.6(1)	S(4)–Hg–N(2)	76.0(1)
S(1)–Hg–N(1)	75.8(1)	S(5)–Hg–N(2)	75.2(1)
S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	51.7(4)	S(4)–C(14)–C(15)–S(5)	-50.2(4)
S(2)–C(3)–C(4)–N(1)	58.4(6)	S(5)–C(16)–C(17)–N(2)	-56.4(5)
N(1)–C(5)–C(6)–S(1)	56.2(5)	N(2)–C(18)–C(19)–S(4)	-58.7(6)
S(3)–O(1)	1.431(4)	S(6)–O(4)	1.427(3)
S(3)–O(2)	1.431(4)	S(6)–O(3)	1.435(4)
S(3)–N(1)	1.679(4)	S(6)–N(2)	1.670(3)
S(3)–C(7)	1.760(4)	S(6)–C(20)	1.756(4)
O(1)···S(4)	3.260	O(4)···S(1)	3.271
O(1)···S(5)	3.257	O(4)···S(2)	3.327
O(1)–S(3)–O(2)	119.7(2)	O(4)–S(6)–O(3)	119.4(2)
N(1)–S(3)–C(7)	108.3(2)	N(2)–S(6)–C(20)	108.2(2)
C(5)–N(1)–C(4)	115.7(3)	C(17)–N(2)–C(18)	116.0(3)
C(5)–N(1)–S(3)	113.4(3)	C(17)–N(2)–S(6)	114.4(3)
C(4)–N(1)–S(3)	112.6(3)	C(18)–N(2)–S(6)	112.6(3)

Der Grund dafür, daß keine *kristallographische* Zentrosymmetrie des Kations gefunden wird, könnte u. a. in der leichten Verdrillung der NS₂-Ebenen der Liganden liegen. Der Verdrillungswinkel ϑ weicht allerdings nur um etwa 1° von der ideal-oktaedrischen Anordnung mit $\vartheta = 60^\circ$ ab (s. S. 155). Diese Verdrillung äußert sich in den etwas kleineren Interligandwinkeln S(1)–Hg–S(5), S(2)–Hg–S(4) und N(1)–Hg–N(2) von 178.7(1), 178.4(1)

bzw. $178.5(2)^\circ$ und wird möglicherweise durch schwache $S_{\text{Thioether}} \cdots O$ -Wechselwirkungen der beiden Liganden untereinander hervorgerufen oder stabilisiert (Abb. 5-38). Die beobachteten $S \cdots O$ -Abstände liegen bei $3.257\text{--}3.327 \text{ \AA}$ und damit nahe der Summe der van-der-Waals-Radien von 3.35 \AA . Man kann hier schwache, elektrostatische Wechselwirkungen annehmen, da zu erwarten ist, daß die S-Atome infolge der Hg^{2+} -Koordination eine positive Partiaalladung tragen.

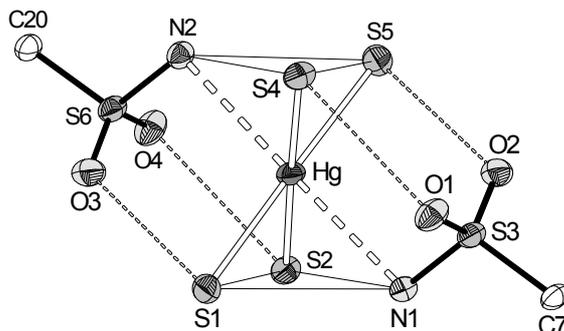


Abb. 5-38: Schematische Darstellung der schwachen, elektrostatischen $S \cdots O$ -Wechselwirkungen im Kation von **34**.

6 Zusammenfassung

Organoquecksilberverbindungen sind extrem toxische Substanzen, deren Giftwirkung sich in manchen Fällen deutlich von derjenigen anorganischer Hg(II)-Salze unterscheidet. Die hohe Toxizität von HgR_2 - und RHg^+ -Verbindungen dürfte eng an das Ausmaß und an die Geschwindigkeit ihres biologischen Abbaus gekoppelt sein. Dieser Abbau verläuft vermutlich über eine protonolytische Hg–C-Bindungsspaltung durch Brønsted-Säuren. Für das elektronisch weiche Quecksilber(II) ist hierbei die Reaktion mit biologischen Thiolen wahrscheinlich. Ähnliches wird für den Mechanismus des bakteriellen Enzyms Organoquecksilber-Lyase vermutet, dessen natürliches Substrat in erster Linie das MeHg^+ -Kation ist. Das Enzym katalysiert die Protonolyse offenbar durch die Koordination und gleichzeitige Donoraktivierung der Organometallkomponente durch mehrere nucleophile (Cystein-)Reste des aktiven Zentrums. Dies begründete das bioanorganische und das koordinationschemische Interesse an Untersuchungen zur Reaktivität von Organoquecksilberverbindungen gegenüber schwefelhaltigen Liganden wie Thiolen und Thioethern, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden.

Neue Liponsäurederivate sowie der erste Protonkomplex dieser Ligandklasse

Im Vorfeld der Untersuchungen mit Modellen für biologische Thiole wurden zunächst geeignete Derivate des Coenzym Liponsäure synthetisiert. Liponsäure ist in Enzymen amidartig an die ϵ -Aminogruppe einer Lysinseitenkette des Proteins gebunden und wird im Katalysezyklus von der Disulfid- zur Dithiol-Form reduziert. Mit dem Ziel, der Situation in den Enzymen möglichst nahezu kommen, wurde die Liponsäure mit 3-Isopropoxypropylamin, *tert*-Butylamin und 1-Adamantylamin zu den sekundären Liponsäureamiden *ipalip* (**1**), *butalip* (**2**) und *adalip* (**3**) derivatisiert. Diese kristallinen Verbindungen konnten ebenso wie ihre NaBH_4 -Reduktionsprodukte, die Dihydroliponsäureamide *ipalip(SH)*₂ (**6**), *butalip(SH)*₂ (**7**) und *adalip(SH)*₂ (**8**), die als Öle anfallen, in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Der erfolgreiche Syntheseweg wurde – unabhängig vom bioanorganischen Bezug – außerdem genutzt, um die Liponsäure mit den 1-Azakronenethern [15]aneNO₄ und [18]aneNO₅ zu derivatisieren und so die Liponsäureamide *15lipad* (**4**) und *18lipad* (**5**) zu erhalten. **5** wurde durch Reduktion mit NaBH_4 in die Dihydroliponsäureverbindung *18lipad(SH)*₂ (**9**) überführt. Aus koordinationschemischer Sicht potentiell interessante

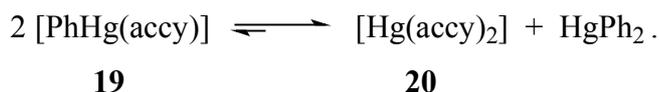
Reduktionsprodukte wurden weiterhin durch die Umsetzung der Amide **4** und **5** mit LiAlH_4 gewonnen. In Abhängigkeit von der Art der Aufarbeitung (sauer oder basisch) konnten dabei (6,8-Dimercaptooctyl)amine in Form ihrer Hydrochloride (*15lipan*(SH)₂ · HCl (**10**), *18lipan*(SH)₂ · HCl (**11**)) sowie die [5-(1,2-Dithiolan-3-yl)pentyl]amine *15lipan* (**12**) und *18lipan* (**13**) synthetisiert werden. Zu dem Koordinationsverhalten dieser Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Voruntersuchungen durchgeführt. Demnach fungiert ihr N-alkylierter Azakronenether-Ring erwartungsgemäß als Anbindungsstelle für harte Metallionen, wohingegen das zweite Koordinationszentrum, die 1,3-Dimercapto- bzw. 1,2-Dithiolangruppe, bevorzugt weiche Metallionen bindet. Alle synthetisierten Derivate der Liponsäure sind neue Verbindungen und wurden daher sowohl durch Elementaranalysen als auch durch die Aufnahme von IR-, Massen- und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren umfassend charakterisiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte erstmals auch ein Protonkomplex eines Liponsäureamids synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Wie die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (**14**) zeigt, sind die Carbonylsauerstoffatome der beiden Amidmoleküle in einer kurzen, sehr starken $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke verknüpft ($\text{O} \cdots \text{O}$ 2.440(4) Å). Quantenmechanische Modellberechnungen deuten auf eine sehr hohe Beweglichkeit des Protons im zentralen Bereich zwischen den beiden Sauerstoffatomen hin. Dies spricht für eine im zeitlichen Mittel symmetrische $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ -Brücke. Weiterhin konnte anhand von ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen unterschiedlich konzentrierter Lösungen von **14** gezeigt werden, daß in Lösung wahrscheinlich ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht der Art $[\text{H}(\text{adalip})_2]^+ \rightleftharpoons \text{Hadalip}^+ + \text{adalip}$ vorliegt.

Abbau von Organoquecksilberverbindungen durch Thiole

Modellreaktionen zum biologischen Abbau der Diorganoquecksilberverbindungen HgPh_2 und HgMe_2 durch Thiole wurden sowohl mit den sekundären Dihydroliponsäureamiden (s. o.) als auch mit dem Monothiol N-Acetylcysteamin durchgeführt. Diese Thiole fungieren als Modelle für liponsäurehaltige Enzyme bzw. für Glutathion und Coenzym A. Alle im Verlauf dieser Untersuchungen synthetisierten Quecksilberthiolate konnten durch IR-, NMR- und Massenspektren umfassend charakterisiert werden. Die Zusammensetzungen der meisten Verbindungen wurden auch elementaranalytisch gesichert. Zudem war die Neubestimmung der Kristallstruktur von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ möglich, wodurch genauere metrische Daten erhalten wurden.

Zunächst konnte gezeigt werden, daß die Umsetzung von HgPh_2 mit $\text{ipalip}(\text{SH})_2$ (**6**) unabhängig von dem Verhältnis der Edukte stets zum Quecksilberthiolat $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{ipalipS}_2)_2]$ (**15**) führt. Die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindung machen wahrscheinlich, daß **15** als dreikerniger Quecksilber-Thiolatkomplex vorliegt, dessen Aufbau mit dem von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ vergleichbar ist. Damit läßt sich ausschließen, daß die Bildung der analog darstellbaren Verbindung $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ von dem Vorliegen des Carbonsäureprotons der Dihydroliponsäure abhängt. Die Festkörperstruktur von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2]$ bestätigt, daß in diesem Komplex typ beide Dearylierungsstufen des HgPh_2 , also PhHg^+ und Hg^{2+} , nebeneinander vorliegen. Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{ipalipS}_2)_2]$ (**15**) zeigen, daß auf dem Weg zu **15** wahrscheinlich die nicht isolierbare Verbindung $[(\text{PhHg})_2(\text{ipalipS}_2)]$ entsteht, die in einer symmetrisierungsähnlichen Reaktion zum dreikernigen Komplex abreagiert. Aus der analogen Umsetzung des Monothiols N-Acetylcysteamin (Haccy) mit HgPh_2 (2:1) ließ sich hingegen das Phenylquecksilberthiolat $[\text{PhHg}(\text{accy})]$ (**19**) in geringer Ausbeute isolieren. Hauptprodukt ist hier jedoch, wie auch in der Reaktion des Thiols mit PhHgOH (2:1), das Quecksilberthiolat $[\text{Hg}(\text{accy})_2]$ (**20**). Dabei belegen die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen, daß **20** nicht notwendigerweise durch den direkten Angriff des Thiols an **19** entsteht, sondern statt dessen aus einer Symmetrisierung von **19** resultieren könnte:



Im Vergleich dazu verläuft der Abbau von HgMe_2 durch das Dihydroliponsäureamid $\text{ipalip}(\text{SH})_2$ extrem langsam und unvollständig. Bringt man äquimolare Mengen beider Verbindungen in Dioxan zur Reaktion, so werden innerhalb von 7 Wochen nur 2 % des HgMe_2 zu $[\text{MeHg}\{\text{ipalipS}(\text{SH})\}]$ umgesetzt. Weiterhin zeigten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der eigens synthetisierten Methylquecksilberthiolate $[(\text{MeHg})_2(\text{ipalipS}_2)]$ (**16**), $[(\text{MeHg})_2(\text{butalipS}_2)]$ (**17**) und $[(\text{MeHg})_2(\text{adalipS}_2)]$ (**18**), daß diese Verbindungen auch über einen längeren Zeitraum nicht zur Symmetrisierung neigen. Die Bildung eines zu $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{ipalipS}_2)_2]$ (**15**) analogen dreikernigen Komplexes oder des reinen Hg^{2+} -Thiolates konnte somit nicht nachgewiesen werden. Entsprechend verhält sich der MeHg^+ -Komplex des N-Acetylcysteamins, $[\text{MeHg}(\text{accy})]$ (**21**), der auch bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart eines Thiolüberschusses keinen Hinweis auf eine Weiterreaktion zu $[\text{Hg}(\text{accy})_2]$ (**20**) lieferte.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zwar nur eingeschränkt auf biologische Systeme übertragbar, stützen aber dennoch die Hypothese, daß der intrazelluläre Abbau von Diorganoquecksilberverbindungen im menschlichen Körper primär durch Thiole erfolgen könnte. Damit werden sowohl die erste Phase der langen Latenzzeit bei HgMe_2 -Vergiftungen (langsamer Abbau zu $\text{MeHg}(\text{SR})$) als auch die Ähnlichkeit der Giftwirkung von HgPh_2 mit der anorganischer $\text{Hg}(\text{II})$ -Salze (schneller Abbau zu $\text{Hg}(\text{SR})_2$) verständlich. Obwohl die Versuche keinen Hinweis auf eine Beteiligung biologischer Thiole an der Demethylierung von MeHg^+ gaben, reicht dies allein aber nicht, um auszuschließen, daß MeHg^+ unter physiologischen Bedingungen ebenfalls langsam von Thiolen gespalten wird. Hierbei sind insbesondere die möglichen Einflüsse zusätzlicher Donoren zu berücksichtigen.

Abbau von Organoquecksilberverbindungen durch den Magensaft

Auf dem Gebiet der bioanorganischen Chemie wurden außerdem Modelluntersuchungen zum protonolytischen Abbau von oral aufgenommenen Organoquecksilberverbindungen durchgeführt. Dabei wurden als Modelle für den Magensaft Reaktionssysteme eingesetzt, die neben DCl und D_2O zu 80 % aus Dioxan- d_8 bestanden. Sie erlaubten neben der direkten NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Protonolyseprodukte auch ein zeitliches Verfolgen der Abbaureaktionen. Danach werden in den ersten 24 h nur etwa 6 % HgMe_2 zu MeHgCl umgesetzt, wohingegen der Umsatz von HgPh_2 mit DCl unter denselben Bedingungen bereits nach 30 min etwa 90 % beträgt. Eine Spaltung der zweiten $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung wurde in beiden Fällen nicht beobachtet. Im Gegensatz zu Reaktionen von HgPh_2 mit Thiolen wird somit der weitere Abbau der entstandenen RHgCl -Verbindungen zu HgCl_2 in diesen Systemen nicht durch Symmetrisierung von RHgCl begünstigt. Berücksichtigt man auch hier die eingeschränkte Übertragbarkeit auf biologische Systeme, so läßt sich abschätzen, daß oral aufgenommenes HgPh_2 im Magen in den ersten 30 min zu mindestens 20 % und zu maximal 90 % in PhHgCl , nicht aber in HgCl_2 , überführt wird. Für HgMe_2 hingegen kann in diesem Zeitraum ein signifikanter Abbau nicht erwartet werden. Ergänzend konnte in diesem Zusammenhang erstmals die Festkörperstruktur von PhHgCl mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Sie zeigt, daß das Quecksilberatom exakt linear koordiniert ist und die Packung der Moleküle im Kristall so erfolgt, daß PhHgCl -Doppelschichten mit polaren Innenbereichen vorliegen.

Organoquecksilber-Thioetherkomplexe

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit, an dem vorwiegend koordinations- und strukturchemisches Interesse bestand, stellte die Synthese und Untersuchung von Quecksilber- und insbesondere von Organoquecksilber-Thioetherkomplexen dar. Anders als für die zahlreichen MeHg^+ -Verbindungen mit N-, O-, P- und S_{Thioat} -Donoren gibt es für die Verbindungsklasse der MeHg^+ -Thioetherkomplexe nur sehr wenige Beispiele. Zudem konnte bisher kein Vertreter dieses Verbindungstyps strukturell charakterisiert werden. Der Grund dafür dürfte in der geringen thermodynamischen Stabilität von MeHg^+ -Thioetherkomplexen speziell in stärker polaren Reaktionssystemen zu sehen sein. Dieses Problem konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit u. a. durch die Verwendung der cyclischen Polythioether [9]aneS₃, [10]aneS₃, [12]aneS₃ und [14]aneS₄ sowie des tosylierten N,S-Makrocyclus Ts[9]aneNS₂ gelöst werden. Metallkomplexe dieser Thioether zeichnen sich häufig durch gute Kristallisationseigenschaften aus, die insbesondere für [9]aneS₃ durch vergleichsweise hohe Komplexstabilitäten unterstützt werden.

Die Synthese von MeHg^+ - und PhHg^+ -Thioetherkomplexen gelang durch die Umsetzung von MeHgOH bzw. HgPh_2 mit wässriger HBF_4 und dem jeweiligen Thioether in Lösungsmitteln wie CH_3CN , CH_3NO_2 und THF. Die reaktive Quecksilberkomponente, ist dabei das H_2O -Addukt $[\text{RHg}(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)$. Es entsteht entweder in einer einfachen Säure-Base-Reaktion (MeHgOH) oder unter protonolytischer Spaltung einer Hg-C-Bindung (HgPh_2). Auf diese Weise konnte eine größere Anzahl von Organoquecksilber-Thioetherkomplexen in durchweg guten Ausbeuten als farblose Feststoffe isoliert werden (Abb. 6-1). Ein besonderer Stellenwert kommt der Tatsache zu, daß die Festkörperstrukturen nahezu aller Verbindungen (Ausnahme: $[\text{PhHg}([\text{12}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**28**)) mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten. Dadurch wird nun erstmals ein Vergleich struktureller Details innerhalb dieser Verbindungsklasse möglich. Zudem wurden die Verbindungen durch die Aufnahme von IR-, Massen- sowie ^1H -, ^{13}C - und ^{199}Hg -NMR-Spektren vollständig charakterisiert und ihre Zusammensetzungen zusätzlich elementaranalytisch gesichert. Durch spezielle NMR-Experimente in Gegenwart verschiedener Anionen oder Neutralliganden sowie in Lösungsmitteln unterschiedlicher Donorstärke konnten darüber hinaus Informationen über ihre Konstitutionen, Stabilitäten und Reaktivitäten in Lösung gewonnen werden.

Wie die Festkörperstrukturen der Thioetherkomplexe **24** und **25** zeigen, werden Organoquecksilberkationen durch die Thioether [12]aneS₃ und [14]aneS₄ über nur *eine* Thioetherfunktion gebunden. Dabei ist das Quecksilber(II), wie in der Mehrzahl seiner Komplexe, annähernd linear koordiniert. Im Gegensatz dazu komplexieren die Thioether [9]aneS₃ und [10]aneS₃ wie auch der Sulfonamid-Thioetherligand Ts[9]aneNS₂ die RHg⁺-Kationen mit jedem ihrer drei Donoratome. Die koordinative Umgebung des Quecksilbers in [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (**22**) und in [MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**) läßt sich als trigonal-verzerrt tetraedrisch beschreiben. Dagegen ist das Hg-Atom in den PhHg⁺-Verbindungen **26**, **27** und **33** sowie in der MeHg⁺-Verbindung **32** zunehmend ausgeprägter in einer [2 + 2]-Koordination gebunden. Dabei weicht der jeweilige C–Hg–S-Winkel, der die kürzeste Hg-Thioether-Bindung beinhaltet, aber immer noch deutlich von der Linearität ab.

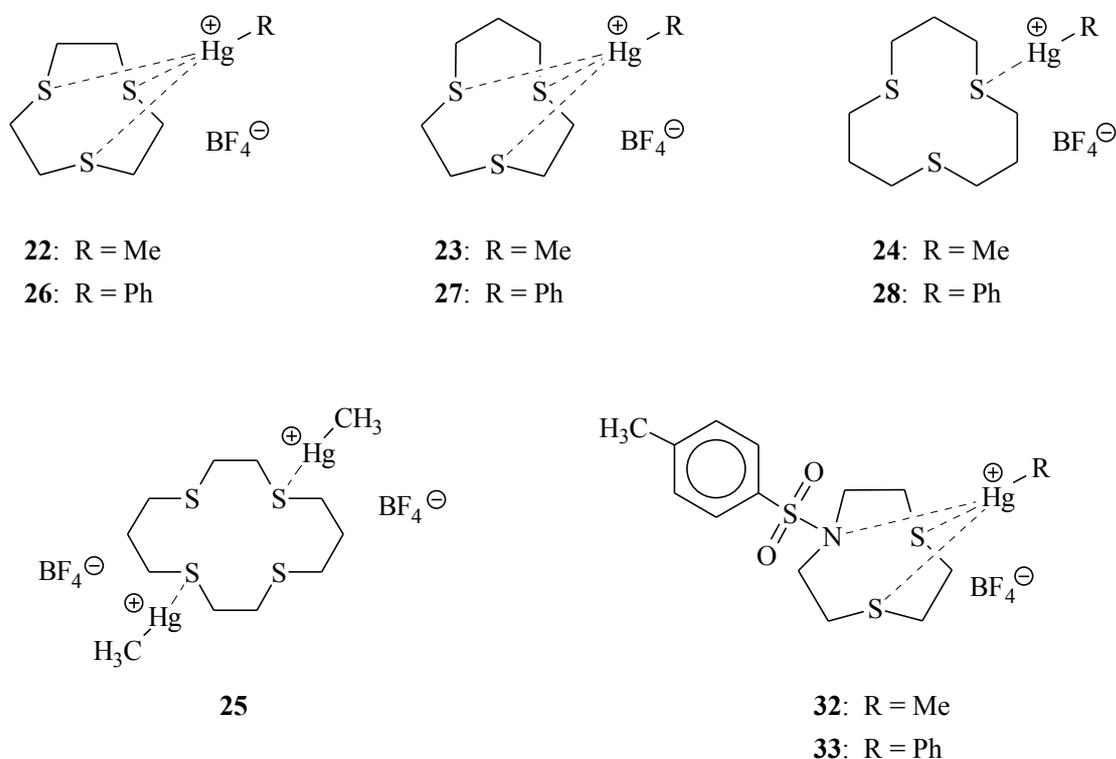


Abb. 6-1: Schematische Darstellung der Organoquecksilberkomplexe der cyclischen Polythioether [9]aneS₃ (**22**, **26**), [10]aneS₃ (**23**, **27**), [12]aneS₃ (**24**, **28**) und [14]aneS₄ (**25**) sowie des tosylierten N,S-Makrocyclus Ts[9]aneNS₂ (**32**, **33**).

Insgesamt erzwingen die Liganden [9]aneS₃, [10]aneS₃ und Ts[9]aneNS₂ somit eine für RHg⁺-Gruppen ungewöhnlich hohe Koordinationszahl. Ähnliche Koordinationsverhältnisse werden für das bakterielle Enzym Organoquecksilber-Lyase (s. o.) diskutiert. Somit stellt insbesondere **22** (mit tetraedrisch koordiniertem Hg-Atom) das derzeit beste *strukturelle*

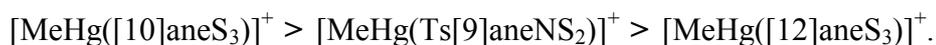
Modell für das aktive Zentrum der Organoquecksilber-Lyase dar. Ob diese Verbindungen auch als *funktionelle* Modelle für die katalytischen Eigenschaften des Enzyms dienen können, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

Trotz der teilweise relativ hohen Koordinationszahl des Quecksilbers lassen sich in den Festkörperstrukturen der RHg^+ -Thioetherverbindungen zusätzliche, überwiegend ionische Wechselwirkungen des Hg-Atoms mit Fluoraten der BF_4^- -Anionen beobachten. Sie verdeutlichen die geringe σ -Donorfähigkeit der Thioether, die neben dem Fehlen einer negativen Ladung am Liganden dazu führt, daß die positive Ladung der Quecksilberkationen nur sehr unvollständig neutralisiert werden kann. In den Kristallen der Verbindungen **24** und **25**, in denen das Hg-Atom primär linear koordiniert ist, erweitern solche schwachen Hg \cdot F- und intermolekularen, „sekundären“ Hg \cdot S-Kontakte die „effektiven“ Koordinationszahlen der Quecksilberatome sogar auf 6 bzw. 5. Gleichzeitig führen diese Wechselwirkungen zu einer dreidimensionalen Verknüpfung der Komplexkationen und Anionen.

Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Organoquecksilber-Thioetherverbindungen in CD_3CN , in dem sich die Komplexe weitgehend undissoziiert lösen, läßt sich ableiten, daß die in den Festkörpern beobachtete Bindung der RHg^+ -Kationen ähnlich auch in Lösung erhalten bleibt. Eine Ausnahme bildet die Verbindung **25**, in der die beiden MeHg^+ -Kationen zwar überwiegend über jeweils nur eine Thioetherfunktion, teilweise aber auch chelatartig durch je zwei S-Atome des [14]ane S_4 -Liganden gebunden sein dürften. Bei Raumtemperatur unterliegen alle Verbindungen einem auf der ^1H -NMR-Zeitskala schnellen Ligandaustausch. Dieser für Quecksilberkomplexe häufig typische Austausch kann jedoch nur für die [9]ane S_3 -Verbindungen **22** und **26** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ „eingefroren“ werden. Im Vergleich zu den übrigen Thioetherkomplexen legt diese Beobachtung inerte Bindungen des [9]ane S_3 -Liganden zu den RHg^+ -Kationen nahe.

Gegenüber Lösungsmitteln höherer Donorstärken zeigen die Thioetherkomplexe deutlich unterschiedliche Reaktivitäten. Diese sind jedoch weitgehend unabhängig davon, ob der jeweilige Thioether eine MeHg^+ - oder PhHg^+ -Gruppe koordiniert. Das Ausmaß der Komplexbildung des RHg^+ -Kations durch den Thioether hängt vielmehr von der Koordinationsgeometrie ab und ist bei einer linearen Zweifachkoordination des Quecksilbers am geringsten (**24**, **25**, **28**: ~80 % Zersetzung in DMSO). Stärker ist die Komplexbildung hingegen für Koordinationsformen, in denen das Quecksilber – unter zusätzlicher

Stabilisierung durch den Chelat- oder den makrocyclischen Effekt – an mehrere Thioether-Schwefelatome gebunden ist (Zersetzung in DMSO: ~10 % (**22**, **26**), ~30–50 % (**23**, **27**), ~60–80 % (**32**, **33**)). Bei diesen Versuchen, insbesondere aber in den gesondert durchgeführten Konkurrenz-Experimenten zwischen Thioetherliganden zeigte sich eindrucksvoll die vergleichsweise hohe Stabilität der [9]aneS₃-Komplexe. Für die untersuchten MeHg⁺-Thioetherkomplexe ergab sich die nachstehende Abfolge der relativen thermodynamischen Stabilitäten:



Andererseits zeigten aber Umsetzungen der stabilsten Thioetherverbindung **22** mit Anionen und Neutralliganden in DMSO, daß selbst diese Verbindung nur in Gegenwart sehr schwach koordinierender Anionen beständig ist. So reagiert **22** mit Halogeniden, Acetat und auch mit PPh₃ vollständig zu den entsprechenden MeHgX-Verbindungen ab. Sogar durch Trifluoracetat und Triethylamin wird [9]aneS₃ teilweise aus seinem Komplex verdrängt.

Interessanterweise neigen die PhHg⁺-Verbindungen **26** und **27**, in denen das Hg-Atom vierfach koordiniert ist, in CH₃CN/Et₂O- oder CH₃NO₂/Et₂O-Gemischen zur Symmetrisierung. Neben HgPh₂ entstehen dabei die in diesen Lösungsmittelsystemen schwerlöslichen Verbindungen [Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN (**29**) bzw. [Hg([10]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃NO₂ (**31**) (Abb. 6-2). Offenbar unterstützt der mehrfachkoordinierte Thioetherligand den Symmetrisierungsprozeß in ähnlicher Weise wie einfachkoordinierte Thiolatliganden (s. o.). Für die Verbindungen **28** und **33**, in denen das PhHg⁺-Kation nur über ein bzw. zwei Thioether-S-Atome gebunden wird, konnte eine Symmetrisierung hingegen nicht beobachtet werden.

Quecksilber-Thioetherkomplexe

Die Hg²⁺-Verbindungen **29–31** und **34** (Abb. 6-2) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch die Reaktion von HgPh₂ mit zwei Äquivalenten HBF₄ bzw. HCl (**30**) in Gegenwart der entsprechenden S₃- bzw. NS₂-Liganden dargestellt. Neben der umfassenden Charakterisierung durch Elementaranalysen und IR-, massen- sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten für alle Verbindungen ebenfalls ihre Festkörperkonstitutionen mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Im literaturbekannten Komplexkation der [9]aneS₃-Verbindung **29** ist das Quecksilberatom ebenso wie in der [10]aneS₃-Verbindung **31** verzerrt oktaedrisch durch die sechs Schwefelatome zweier Thioetherliganden koordiniert. Im Gegensatz dazu weist das [Hg([9]aneS₃)₂]²⁺-Kation in **30** eine stark verzerrte Hg-Umgebung auf, die als Übergangsform zwischen einer oktaedrischen und einer trigonal-prismatischen Anordnung der Schwefelatome zu beschreiben ist. Als Grund für diese Verzerrung können schwache Wechselwirkungen der Schwefelatome mit Chloratomen der [HgCl₄]²⁻-Anionen angenommen werden. Ebenfalls stark verzerrt ist der oktaedrische Aufbau des [Hg(Ts[9]aneNS₂)₂]²⁺-Kations in **34**. Das tetragonal gestreckte Oktaeder weist vier „normale“ Hg–S- und zwei schwache, zueinander *trans*-ständige Hg–N-Bindungen auf; das Quecksilberatom ist somit [4 + 2]-koordiniert.

In CH₃CN lassen sich die Verbindungen **29**, **31** und **34** weitgehend unzersetzt lösen. Ihre Komplexkationen dissoziieren aber in Lösungsmitteln höherer Donorstärke, z. B. in DMSO, in ähnlichem Ausmaß wie die entsprechenden Organoquecksilberkomplexe. Im Gegensatz dazu zersetzt sich das Kation der Verbindung [Hg([9]aneS₃)₂][HgCl₄] (**30**) in allen untersuchten Lösungsmitteln unter Freisetzung von [9]aneS₃ und HgCl₂. Dies zeigt, daß homoleptische Thioetherkomplexe des Hg²⁺ gegenüber Lösungsmitteln und Anionen höherer Donorstärke ebenfalls nicht stabil sind.

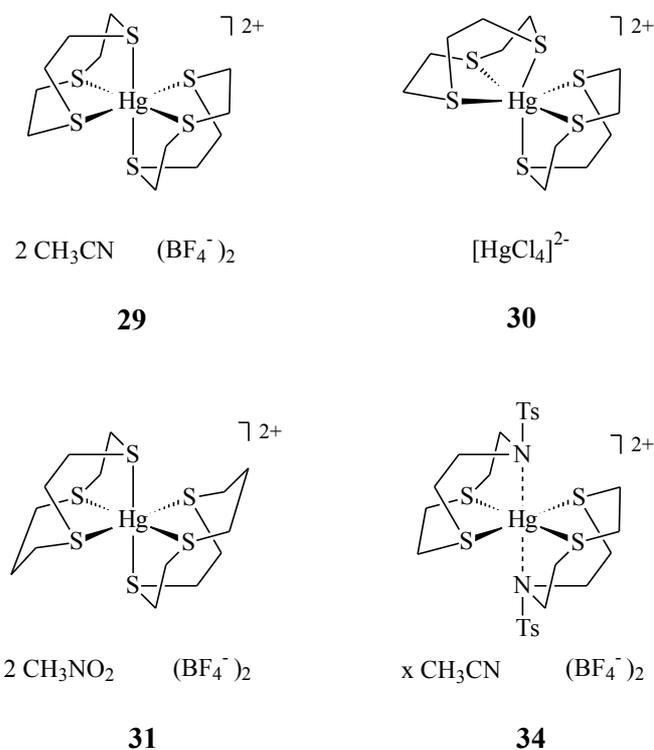


Abb. 6-2: Hg²⁺-Verbindungen der Makrocyclen [9]aneS₃ (**29**, **30**), [10]aneS₃ (**31**) und Ts[9]aneNS₂ (**34**)

Ebenso wie die Organoquecksilberkomplexe dieser Thioether zeigen auch ihre Hg²⁺-Komplexe einen schnellen Ligandaustausch in Lösung. Dieser Austauschprozeß ist in einer Lösung von **29** in CD₃CN jedoch bereits bei Raumtemperatur „eingefroren“. Dies macht deutlich, daß inertere Bindungen des Liganden zum Hg²⁺ vorliegen – auch im Vergleich zu den [RHg([9]aneS₃)]⁺-Verbindungen **22** und **26**.

Ungewöhnlicherweise führt die Mehrfachkoordination eines (elektronenziehenden!) RHg^+ - oder Hg^{2+} -Kations durch einen cyclischen Polythioether zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale des Liganden. Eine π -Rückbindung zum Thioether, der üblicherweise als σ -Donor, aber auch als π -Akzeptor fungiert, erscheint als Ursache dieser unerwarteten Abschirmung der Ligandatome jedoch eher unwahrscheinlich. Auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten ^{199}Hg -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Thioetherkomplexen lieferten diesbezüglich keine konkreten Hinweise. So führt beispielsweise die Bindung der MeHg^+ -Gruppe an nur eine Thioetherfunktion zu einer stärkeren Abschirmung des Quecksilberatoms als die Koordination eines Thiolat- oder Phosphanliganden, obwohl diese die stärkeren σ -Donoren sind. Bei Mehrfachkoordination durch einen cyclischen Thioether erfährt das Hg-Atom hingegen eine starke Entschirmung, die jedoch stets für Verbindungen mit höherkoordiniertem Quecksilber(II) beobachtet wird. Damit muß die Ursache für die ungewöhnlichen Hochfeldverschiebungen der Ligandatome in RHg^+ - und Hg^{2+} -Komplexen mit chelatisierenden Polythioethern ungeklärt bleiben. Dieses Problem wird sich zukünftig wahrscheinlich nur durch quantenmechanische Berechnungen lösen lassen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Physikalische Methoden

7.1.1 Standardverfahren zur Charakterisierung der Verbindungen

Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Gerät des Typs Mel-Temp der Firma Laboratory Devices, Cambridge (USA), verwendet. Alle angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien Malissa und Reuter, Lindlar, und vom Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen-Bandorf, erstellt.

Infrarotspektroskopie

Die Substanzen wurden entweder kapillar zwischen KBr-Platten (Öle) oder als KBr-Preßling (Feststoffe) vermessen. Das benutzte Gerät FTS-7 der Firma BIO-RAD detektiert dabei einen nutzbaren Wellenzahlenbereich von 4000 bis 225 cm^{-1} . Nachstehende Abkürzungen wurden bei der Angabe der relativen Bandenintensitäten und -formen benutzt: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit.

Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit Geräten des Typs AM 300 und ARX 500 der Firma Bruker, Karlsruhe. Die Meßfrequenz der ^1H -NMR-Spektren betrug dabei 300.13 bzw. 500.14 MHz, die der ^{13}C -NMR-Spektren 75.47 bzw. 125.77 MHz. Als interner Standard diente bei den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren entweder das Signal des Lösungsmittels oder Tetramethylsilan; dadurch beziehen sich alle ermittelten Signallagen auf Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm). Wenn nicht anders vermerkt, betrug die Meßtemperatur 300 K. Signalzuordnungen wurden durch ^1H -gekoppelte (125.8 MHz) oder J-modulierte ^{13}C -NMR-Experimente sowie zweidimensionale NMR-Spektren ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY; $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY) gesichert. Die $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe der ^{199}Hg -Satelliten des Methylquecksilbersignals im ^1H -NMR-Spektrum ermittelt. Obwohl der Wert dieser

Kopplungskonstante für alle daraufhin untersuchten Verbindungen ein negatives Vorzeichen besitzt,^{24, 180} wird in der vorliegenden Arbeit, wie auch in der Literatur üblich, ihre absolute Größe $|^2J|$ angegeben.

¹⁹⁹Hg-NMR-Spektren wurden am ARX 500 (Meßfrequenz: 89.58 MHz) ¹H-breitband-entkoppelt bei einer Temperatur von 290 K aufgenommen. Als externer Standard diente eine 0.10 M Lösung von Hg(ClO₄)₂ in 0.10 M Perchlorsäure-d.¹⁸¹ Das Meßsignal dieses Standards wurde bei einer Meßtemperatur von 290 K auf $\delta = -2250$ ppm geeicht, was seiner relativen Lage gegenüber Dimethylquecksilber entspricht.¹⁸² Somit beziehen sich alle angegebenen Signallagen auf HgMe₂ ($\delta = 0$ ppm).

Zur Beschreibung der Signale wurden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, quint. = Quintett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dubletts, dt = Dublett von Triplets, br = breit. Die Bezeichnung dieser Signale folgt dabei der Atomnumerierung, die für jeden Liganden im experimentellen Teil aufgeführt ist. Atome von Phenyl- und Toly-Gruppen sind durch die Suffixe Ph bzw. Tol gekennzeichnet.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der CI- und EI-Spektren erfolgte mit den Spektrometern MAT 212 (Datensystem MASPEC mit MSS-Software) und MAT 95 (Datensystem ICIS-2) der Firma Finnigan-MAT, Bremen. Alle CI-Spektren wurden unter Verwendung von Isobutan als Ionisationsmittel vermessen. Die Ionisierungsenergie bei der Aufnahme der EI-Spektren betrug in allen Fällen 70 eV. Die Zuordnung der gefundenen Peaks wurde unter Berücksichtigung der relativen Isotopenhäufigkeit der Elemente durchgeführt. Im Falle der Hg- bzw. Cl-enthaltenden Fragment-Ionen wird der intensitätstärkste Peak somit unter Beitrag der Isotope [rel. Häufigkeit] ²⁰²Hg: 201.9706 [29.65 %] und ³⁵Cl: 34.968852 [75.77 %] gebildet.

7.1.2 Röntgenstrukturanalysen

Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem STOE IPDS Flächenzähler-Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K _{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Dazu wurden geeignete Einkristalle in speziellen Glaskapillaren eingeschlossen oder auf diesen Kapillaren befestigt (PhHgCl). Die Strukturen wurden mit Hilfe des Programmsystems SHELX-97¹⁸³ mit direkten Methoden gelöst und unter Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (bezogen auf F²)

verfeinert. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte dabei grundsätzlich unter Verwendung der sich aus den U_{eq} -Werten ihrer Bindungspartnern ergebenden isotropen Auslenkungsparametern auf idealisierten Positionen. Weitere Details zu den Röntgenstrukturbestimmungen können dem Anhang (Abschnitt 8.1) entnommen werden. Die graphischen Darstellungen der Strukturen wurden mit dem Programm DIAMOND¹⁸⁴ erstellt. Dabei wurden Nicht-H-Atome in der Regel in Form ihrer Schwingungsellipsoide (mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, falls nicht anders vermerkt) dargestellt.

7.2 Präparativer Teil

7.2.1 Allgemeine Arbeitstechnik

„**Sicherheitshinweis:** Organoquecksilber- und insbesondere Methylquecksilberverbindungen sind außerordentlich giftig. Die Handhabung dieser Chemikalien sollte nur unter strengster Einhaltung geeigneter Schutzmaßnahmen erfolgen (s. dazu S. 257).“

Alle Umsetzungen, an denen sauerstoffempfindliche Schwefelverbindungen beteiligt waren, wurden unter Inertbedingungen in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Hierbei wurde entweder mit der Standard-Schlenktechnik oder in einer Plexiglas-Handschuhbox gearbeitet. Die Darstellung der Thioetherkomplexe erfolgte unter normalen Laborbedingungen. Die in den Synthesen eingesetzten Lösungsmittel der Lieferfirmen Merck, Riedel-de Haën und Fluka wiesen ausschließlich den Reinheitsgrad „p.a.“ auf. Sie wurden über Molsieb 3 Å oder 4 Å getrocknet und gelagert.

Säulenchromatographische Trennungen wurden unter Normaldruck in einer 50 cm langen Säule ($\varnothing = 6$ cm) mit Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2 mm) der Firma Riedel-de Haën durchgeführt. Die dabei eingesetzten Eluationsmittel wiesen den Reinheitsgrad „rein“ auf. Zur Entfernung des Stabilisators 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol wurde *Tetrahydrofuran* zunächst 4 h über Natrium unter Rückfluß erhitzt, destilliert und sofort eingesetzt. Für Dünnschichtchromatogramme wurden DC-Alufolien mit „Kieselgel 60 F₂₅₄“ (Schichtdicke 0.2 mm) der Firma Merck benutzt. Als Laufmittel diente dabei das in der jeweiligen säulenchromatographischen Trennung verwendete Lösungsmittelgemisch.

7.2.2 Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung einer gesättigten Lösung von *HCl in Chloroform* wurde zunächst HCl-Gas durch Zutropfen von konz. H₂SO₄ zu NaCl entwickelt, dann durch konz. H₂SO₄ und schließlich in Chloroform geleitet.

1-Adamantylamin wurde nach der Umsetzung von 1-Adamantylamin-Hydrochlorid mit Triethylamin (10 %-iger Überschuß) in Dichlormethan und anschließendem Waschen mit Wasser durch vollständiges Einengen der organischen Phase gewonnen.

Die Herstellung von *1-Aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan* und *1-Aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan* erfolgte ausgehend vom vollständig tosylierten Tri- bzw. Tetraethylenglykol nach einer Arbeitsvorschrift von Maeda et al.¹⁸⁵ Die Ditosylierung der Ethylenglykole wurde zuvor in Dichlormethan mit Triethylamin als Base durchgeführt.

Die Darstellung von *1,5,9-Trithiacyclododecan* ([12]aneS₃) erfolgte ausgehend von Bis(3-hydroxypropyl)sulfid nach einer von Rawle et al. beschriebenen, mehrstufigen Synthese.⁶² *7-(Toluolsulfonyl)-7-aza-1,4-dithiacyclononan* (Ts[9]aneNS₂) wurde als vorletzte Stufe in der von Craig et al. entwickelten Synthese zur Darstellung von *7-Aza-1,4-dithiacyclononan* isoliert.¹⁸⁶ Folgende Substanzen wurden im Chemikalienhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

DL-Liponsäure	≥ 98 %	Fluka
N,N'-Carbonyldiimidazol	≥ 98 %	Merck
3-Isopropoxypropylamin	≥ 98 %	Acros
<i>tert</i> -Butylamin	98 %	ABCR
1-Adamantylamin Hydrochlorid	99 %	ABCR
N-Acetylcysteamin	95 %	Aldrich
Dimethylquecksilber	keine Angabe	Strem
Methylquecksilberchlorid	keine Angabe	Strem
Methylquecksilberhydroxid	1 M Lsg. in H ₂ O	Alfa
Diphenylquecksilber	> 96 %	Fluka
Phenylquecksilberhydroxid	keine Angabe	Aldrich
1,4,7-Trithiacyclononan	≥ 97 %	Fluka
1,4,7-Trithiacyclodecan	97 %	Aldrich
1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan	95 %	Aldrich

7.2.3 Synthese neuer Liponsäure- und Dihydroliponsäurederivate

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Liponsäureamiden (AAV 1)

Eine Lösung von 4.12 g (20 mmol) DL-Liponsäure in 50 ml trockenem THF wird mit 3.24 g (20 mmol) festem N,N'-Carbonyldiimidazol versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe des entsprechenden Amins wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Liegt gegen Ende der jeweiligen Reaktionszeit noch unumgesetztes Liponsäureimidazolid vor (DC-Kontrolle), so werden 20 ml Ethanol zugesetzt, und diese Lösung so lange unter Rückfluß erhitzt (2–4 h) bis das Imidazolid vollständig abreagiert hat. Im Anschluß wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer nahezu vollständig abgezogen und das erhaltene gelbe Öl bzw. die Suspension (bei **3**, durch die Fällung überschüssigen Amins) säulenchromatographisch aufgearbeitet. Durch vollständiges Einengen der Produktfraktion erhält man die im folgenden beschriebenen Verbindungen als gelbe Öle, die bei **1**, **2** und **3** in Form hellgelber Nadeln kristallisieren.

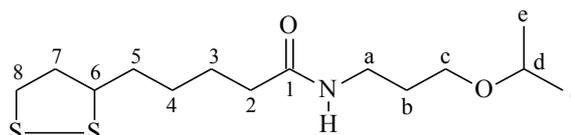
N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-lipoamid (*ipalip*) (**1**)

AAV 1: 2.8 ml (20 mmol) 3-Isopropoxypropylamin, Reaktionszeit: 24 h, Eluationsmittel: *n*-Hexan/THF 1:1. Die Produktlösung wird als zweite Fraktion ($R_F = 0.6$) erhalten.

Ausbeute: 4.2 g (79 %) hellgelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 53 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3268s (v(NH));



3187vw; 3071m; 2969s; 2939s; 2886s; 2853s; 1636vs (v(C=O)); 1551s (δ (NH)); 1462m; 1416m; 1366m; 1335m; 1267m; 1148m; 1127m; 1094m (v(C-O-C)); 696w (br, δ (NH)); 584w.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1.16 (d, 6H, H_e); 1.46 (m, 2H, H_4); 1.67 (m, 4H, H_3/H_5); 1.75 (m, 2H, H_b); 1.91 (m, 1H, H_7), 2.16 (t, 2H, H_2); 2.46 (m, 1H, H_7); 3.15 (m, 2H, H_8); 3.35 (dt, 2H, H_a); 3.52 (t, 2H, H_c); 3.57 (m, 2H, H_6/H_d); 6.4 (s, br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 22.00 (C_e); 25.29 (C_3); 28.75 (C_4); 29.15 (C_b); 34.49 (C_5); 36.42 (C_2); 38.31 (C_a); 38.37 (C_8); 40.06 (C_7); 56.25 (C_6); 67.20 (C_c); 71.56 (C_d); 172.29 (C_1).

Massenspektrum (CI): $m/z = 306$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}_2$ ($M = 305.49$): C 55.04, H 8.91, N 4.58, S 20.99; gef.: C 55.17, H 8.98, N 4.59, S 21.15 %.

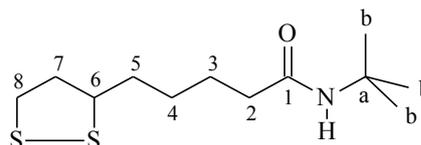
N-(tert-Butyl)-DL-lipoamid (*butalip*) (2)

AAV 1: 4.2 ml (40 mmol) *tert*-Butylamin, Reaktionszeit 48 h, Eluationsmittel: *n*-Hexan/THF 2:1. Die Produktlösung wird als zweite Fraktion ($R_F = 0.3$) erhalten.

Ausbeute: 3.6 g (69 %) hellgelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 66 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3310s (v(NH));



3194w; 3074m; 2965s; 2913s; 2864m; 2851m; 1667m;

1647s (v(C=O)); 1551s (δ (NH)); 1454m; 1362m; 1229m; 932m; 669s (δ (NH)); 611 m.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1.35 (s, 9H, H_b); 1.45 (m, 2H, H_4); 1.66 (m, 4H, H_3/H_5); 1.91 (m, 1H, H_7); 2.10 (t, 2H, H_2); 2.46 (m, 1H, H_7); 3.15 (m, 2H, H_8); 3.58 (m, 1H, H_6); 5.36 (s, br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 25.30 (C_3); 28.70, 28.75 (C_4/C_b); 34.54 (C_5); 37.23 (C_2); 38.36 (C_8); 40.13 (C_7); 50.99 (C_a); 56.37 (C_6); 171.93 (C_1).

Massenspektrum (CI): $m/z = 262$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NOS}_2$ ($M = 261.44$): C 55.13, H 8.87, N 5.36, S 24.53; gef.: C 55.25, H 8.84, N 5.36, S 24.55 %.

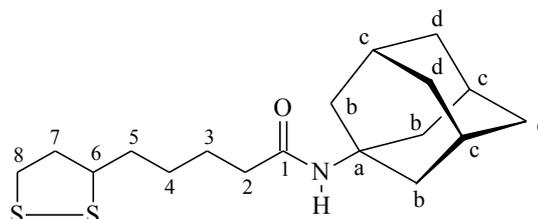
N-(1-Adamantyl)-DL-lipoamid (*adalip*) (3)

AAV 1: 6.05 g (40 mmol) 1-Adamantylamin, Reaktionszeit: 48 h, Eluationsmittel: *n*-Hexan/THF 1:1. Die Produktlösung wird als zweite Fraktion ($R_F = 0.75$) erhalten.

Ausbeute: 4.8 g (71 %) hellgelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 83 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3291s (v(NH));



3181m; 3061m; 2913vs; 2901vs; 2847s;

1636vs (v(C=O)); 1547s (δ (NH)); 1451m;

1360m; 1275m; 1229m; 694m (δ (NH)); 650m; 559m.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1.46 (m, 2H, H_4); 1.67 (m, 10H, $\text{H}_3/\text{H}_5/\text{H}_d$); 1.91 (m, 1H, H_7); 2.00 (d, 6H, H_b); 2.06 (s, 3H, H_c); 2.10 (t, 2H, H_2); 2.46 (m, 1H, H_7); 3.14 (m, 2H, H_8); 3.57 (m, 1H, H_6); 5.37 (s, br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 25.22 (C_3); 28.54 (C_4); 29.19 (C_c); 34.41 (C_5); 36.14 (C_d); 37.10 (C_2); 38.22 (C_8); 39.98 (C_7); 41.41 (C_b); 51.48 (C_a); 56.23 (C_6); 171.60 (C_1).

Massenspektrum (CI): $m/z = 340$ $[M + H]^+$ (100 %).

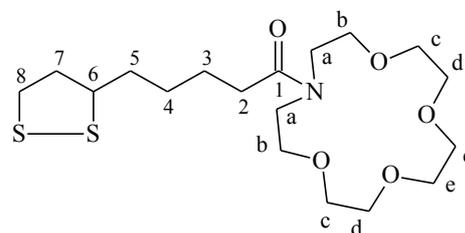
Elementaranalyse: ber. für $C_{18}H_{29}NOS_2$ ($M = 339.55$): C 63.67, H 8.61, N 4.13, S 18.88; gef.: C 63.60, H 8.59, N 4.09, S 18.79 %.

1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan (15lipad) (4)

AAV 1: 4.39 g (20 mmol) 1-Aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan, Reaktionszeit: 48 h, Eluationsmittel: *n*-Hexan/THF 1:2. Flüssige 1,2-Dithiolane neigen zur Ringöffnungspolymerisation. Daher sollte das Reaktionsgemisch nach dem Einengen sofort säulenchromatographisch gereinigt und das saubere Produkt in CH_2Cl_2 oder THF gelöst gelagert werden. Die Produktlösung wird als zweite Fraktion ($R_F = 0.60$) erhalten.

Ausbeute: 7.1 g (87 %) gelbes Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924s; 2859s; 1643s ($\nu(C=O)$); 1462m; 1447m; 1420m; 1354m; 1296m; 1252m; 1125s ($\nu(C-O-C)$); 934m; 835w.



1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz): δ [ppm] = 1.41 (m, 2H, H_4); 1.62 (m, 4H, H_3/H_5); 1.85 (m, 1H, H_7); 2.29 (t, 2H, H_2); 2.39 (m, 1H, H_7); 3.08 (m, 2H, H_8); 3.45 (t, 2H), 3.48–3.65 (m, 17H), 3.73 (t, 2H) (H_6/H_a-H_e).

^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 125.8 MHz): δ [ppm] = 24.90 (C_3); 28.93 (C_4); 32.78 (C_2); 34.66 (C_5); 38.34 (C_8); 40.09 (C_7); 49.12, 50.24 (C_a); 56.34 (C_6); 69.59, 69.68, 70.01, 70.24, 70.55, 71.52 (C_b-C_e); 172.99 (C_1).

Massenspektrum (CI): $m/z = 408$ $[M + H]^+$ (100 %).

Elementaranalyse: ber. für $C_{18}H_{33}NO_5S_2$ ($M = 407.58$): C 53.04, H 8.16, N 3.44, S 15.73; gef.: C 52.78, H 8.34, N 3.32, S 15.57 %.

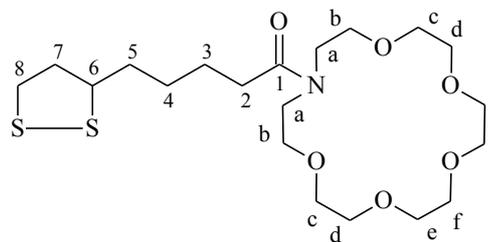
1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan (18lipad) (5)

AAV 1: 5.27 g (20 mmol) 1-Aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan, Reaktionszeit: 48 h, Eluationsmittel: *n*-Hexan/THF 1:2. Um eine Ringöffnungspolymerisation, zu der flüssige 1,2-Dithiolane neigen, zu vermeiden, sollte das Reaktionsgemisch nach dem Einengen

sofort säulenchromatographisch gereinigt und das saubere Produkt in CH_2Cl_2 oder THF gelöst gelagert werden. Die Produktlösung wird als zweite Fraktion ($R_F = 0.55$) erhalten.

Ausbeute: 7.9 g (87 %) gelbes Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922s; 2864s; 1642s ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1462m; 1449m; 1420m; 1352m; 1296m; 1254m; 1119s ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$); 943m; 843w.



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1.41 (m, 2H, H_4); 1.62 (m, 4H, H_3/H_5); 1.85 (m, 1H, H_7); 2.30 (t, 2H, H_2); 2.39 (m, 1H, H_7); 3.08 (m, 2H, H_8); 3.48-3.65 (m, 25H, $\text{H}_6/\text{H}_a\text{-H}_f$).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 24.85 (C_3); 28.93 (C_4); 32.68 (C_2); 34.65 (C_5); 38.32 (C_8); 40.07 (C_7); 46.71, 48.83 (C_a); 56.32 (C_6); 69.41, 69.85, 70.23, 70.43, 70.52, 70.57, 70.65, 70.75 ($\text{C}_b\text{-C}_f$); 172.84 (C_1).

Massenspektrum (CI): $m/z = 452$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NO}_6\text{S}_2$ ($M = 451.63$): C 53.19, H 8.26, N 3.10, S 14.20; gef.: C 53.09, H 8.37, N 2.98, S 14.02 %.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Liponsäureamiden mit NaBH_4 (AAV 2)

Der Lösung des jeweiligen Liponsäureamids in 20 ml Ethanol werden zunächst 20 ml Wasser und schließlich unter Rühren ein zehnfacher Überschuss an Natriumborhydrid in kleinen Portionen zugesetzt. Nach 12 h werden weitere 50 ml Wasser zugegeben, und die Suspension wird mit konzentrierter Salzsäure auf pH 3 eingestellt. Anschließend wird die nun klare Lösung dreimal mit je 40 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Durch vollständiges Einengen des Filtrats wird das Produkt als farbloses Öl erhalten, welches im Fall von **8** nach einigen Tagen kristallisiert.

N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-dihydrolipoamid (*ipalip(SH)₂*) (6)

AAV 2: 0.917 g (3.0 mmol) N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-lipoamid, 1.25 g (33 mmol) NaBH₄

Ausbeute: 0.80 g (87 %) farbloses Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3298s (ν(NH));

3081w; 2969s; 2930s; 2859m; 2542w

(ν(SH)); 1643s (ν(C=O)); 1551s (δ(NH));

1439m; 1379m; 1368m; 1335m; 1260m; 1150m; 1128m; 1088m (ν(C-O-C)); 735w.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 1.09 (d, 6H, H_e); 1.25 (d, 1H, HS₆);

1.29 (t, 1H, HS₈); 1.33–1.63 (m, 6H, H₃/H₄/H₅); 1.68 (m, 3H, H₇/H_b); 1.83 (m, 1H, H₇);

2.09 (t, 2H, H₂); 2.63 (m, 2H, H₈); 2.85 (m, 1H, H₆); 3.29 (dt, 2H, H_a); 3.45 (t, 2H, H_c);

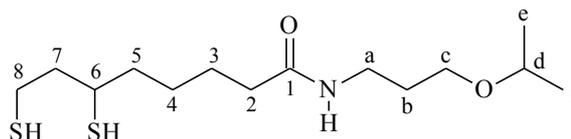
3.50 (m, 1H, H_d); 6.31 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm] = 22.01 (C_e); 22.12 (C₈); 25.21 (C₃);

26.52 (C₄); 29.14 (C_b); 36.49 (C₂); 38.41 (C_a); 38.64 (C₅); 39.20 (C₆); 42.63 (C₇); 67.24

(C_c); 71.57 (C_d); 172.36 (C₁).

Massenspektrum (CI): m/z = 308 [M + H]⁺ (100 %).



N-(tert-Butyl)-DL-dihydrolipoamid (*butalip(SH)₂*) (7)

AAV 2: 0.706 g (2.7 mmol) N-(tert-Butyl)-DL-lipoamid, 1.12 g (29.7 mmol) NaBH₄

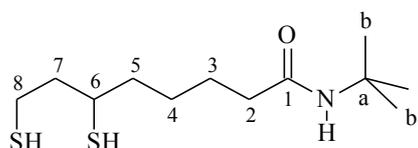
Ausbeute: 0.61 g (85 %) farbloses Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3312s (ν(NH)); 3073w;

2963s; 2930s; 2859m; 2544w (ν(SH)); 1667m;

1645s (ν(C=O)); 1547s (δ(NH)); 1452m; 1362m;

1225m; 731w.



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 1.23–1.32 (m, 11H, H_b/HS); 1.34–1.62

(m, 6H, H₃/H₄/H₅); 1.69 (m, 1H, H₇); 1.82 (m, 1H, H₇); 2.04 (t, 2H, H₂); 2.64 (m, 2H, H₈);

2.86 (m, 1H, H₆); 5.36 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 125.8 MHz): δ [ppm] = 22.13 (C₈); 25.17 (C₃); 26.39 (C₄);

28.71 (C_b); 37.23 (C₂); 38.62 (C₅); 39.21 (C₆); 42.64 (C₇); 50.91 (C_a); 171.95 (C₁).

Massenspektrum (CI): m/z = 264 [M + H]⁺ (100 %).

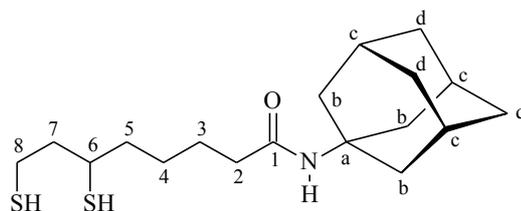
N-(1-Adamantyl)-DL-dihydrolipoamid (*adalip(SH)*₂) (8)

AAV 2: 1.358 g (4.0 mmol) N-(1-Adamantyl)-DL-lipoamid, 1.66 g (44 mmol) NaBH₄

Ausbeute: 1.20 g (88 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 57 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3310m (v(NH)); 3057w; 2909s; 2849m; 2552w (v(SH)); 1636s (v(C=O)); 1541s (δ (NH)); 1462m; 1360m; 1271m; 685m; 640m; 563m.



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 1.26 (d, 1H, HS₆); 1.31 (t, 1H, HS₈); 1.33–1.66 (m, 12H, H₃/H₄/H₅/H_d); 1.69 (m, 1H, H₇); 1.84 (m, 1H, H₇); 1.95 (d, 6H, H_b); 2.02 (s, 3H, H_c); 2.05 (t, 2H, H₂); 2.65 (m, 2H, H₈); 2.88 (m, 1H, H₆); 5.15 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 125.8 MHz): δ [ppm] = 22.17 (C₈); 25.23 (C₃); 26.43 (C₄); 29.34 (C_c); 36.27 (C_d); 37.36 (C₂); 38.68 (C₅); 39.26 (C₆); 41.61 (C_b); 42.69 (C₇); 51.67 (C_a); 171.74 (C₁).

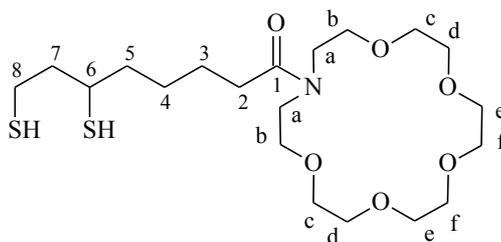
Massenspektrum (CI): m/z = 342 [M + H]⁺ (100 %).

1-(DL-Dihydrolipoyl)-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan (*18lipad(SH)*₂) (9)

AAV 2: 1.355 g (3.0 mmol) 1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan, 1.25 g (33 mmol) NaBH₄

Ausbeute: 1.11 g (82 %) farbloses Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2930s; 2864s; 2542w (v(SH)); 1640s (v(C=O)); 1464m; 1449m; 1420m; 1352 m; 1296m; 1250m; 1121s (v(C-O-C)); 943m; 845w.



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 1.25 (d, 1H, HS₆); 1.29 (t, 1H, HS₈); 1.33–1.78 (m, 7H, H₃/H₄/H₅/H₇); 1.83 (m, 1H, H₇); 2.31 (t, 2H, H₂); 2.63 (m, 2H, H₈); 2.87 (m, 1H, H₆); 3.43–3.67 (m, 24H, H_a-H_f).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm] = 22.22 (C₈); 24.84 (C₃); 26.80 (C₄); 32.84 (C₂); 38.87 (C₅); 39.33 (C₆); 42.73 (C₇); 46.82, 48.92 (C_a); 69.48, 69.97, 70.32, 70.53, 70.62, 70.73, 70.82 (C_b-C_f); 172.98 (C₁).

Massenspektrum (CI): m/z = 454 [M + H]⁺ (100 %).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Liponsäureamiden mit LiAlH_4 (AAV 3)

Einer gerührten Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (fünffacher Überschuß) in 30 ml trockenem THF wird unter Inertgas die Lösung des jeweiligen Liponsäureamids in 20 ml desselben Lösungsmittel langsam zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 6 h unter Rückfluß erhitzt und im Anschluß bei 0 °C vorsichtig mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Ausgehend von dieser Suspension lassen sich durch Variation der nachfolgenden Aufarbeitungsschritte entweder (6,8-Dimercaptooctyl)amine in Form ihrer Hydrochloride (**Methode a**) oder unter gleichzeitiger Oxidation der Dimercapto-Einheit die entsprechenden Disulfide als freie Amine (**Methode b**) isolieren.

Methode a: Der pH-Wert der Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure auf 3 eingestellt und das Lösungsmittel im Vakuum *vollständig* entfernt. Der zurückbleibende, wasserfreie (!) Feststoffkuchen wird zweimal mit je 40 ml CHCl_3 extrahiert, das Filtrat vollständig eingengt und das Produkt so als farbloses Öl gewonnen.

Methode b: Die weiße Suspension wird 24 h Stunden im offenen Kolben gerührt, wobei das Reaktionsgemisch einen schwach gelben Farbton annimmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum *vollständig* abgezogen und der wasserfreie (!) Rückstand zweimal mit je 40 ml CHCl_3 extrahiert. Das Filtrat wird am Rotationverdampfer vollständig eingengt und das Produkt so als gelbes Öl gewonnen.

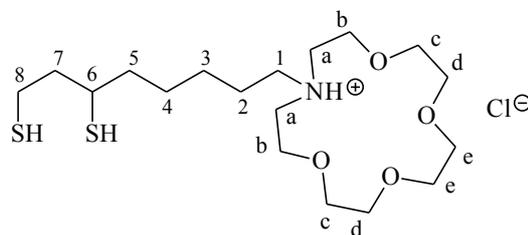
1-(DL-6,8-Dimercaptooctyl)-1-aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan-Hydrochlorid (10)

AAV 3a: 1.345 g (3.3 mmol) 1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan, 0.75 g (19.8 mmol) LiAlH_4

Ausbeute: 1.24 g (87 %) farbloses Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926s; 2863s; 2700-2000m ($\nu(\text{NH}^+)$); 1452m; 1358m; 1296m; 1252m; 1123s ($\nu(\text{C-O-C})$); 936m; 835w; 750vw.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 1.30 (m, 4H, H_3/HS); 1.36–1.77 (m, 5H, $\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_7$); 1.83 (m, 3H, H_2/H_7); 2.63 (m, 2H, H_8); 2.85 (m, 1H, H_6), 3.17 (m, 2H, H_1); 3.40 (m, 4H, H_a); 3.48–3.75 (m, 12H, $\text{H}_c\text{-H}_e$); 3.9–4.1 (m, 4H, H_b); 11.6 (s, br, 1H, NH^+).



^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 21.99 (C_8); 23.76 (C_2); 26.05, 26.17 (C_3/C_4); 38.35 (C_5); 39.02 (C_6); 42.48 (C_7); 52.65 (C_a); 54.04 (C_1); 65.37 (C_b); 69.54, 69.96, 70.28 ($\text{C}_c\text{--C}_e$).

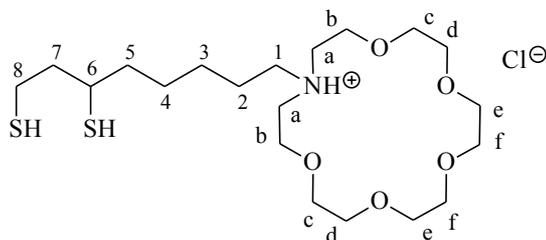
Massenspektrum (CI): $m/z = 396$ [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$ (100 %).

1-(DL-6,8-Dimercaptooctyl)-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan-Hydrochlorid (11)

AAV 3a: 1.942 g (4.3 mmol) 1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan,
0.98 g (25.8 mmol) LiAlH_4

Ausbeute: 1.70 g (83 %) farbloses Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926s; 2870s;
2700-2000m ($\nu(\text{NH}^+)$); 1470m; 1452m;
1354m; 1296m; 1250m; 1117s ($\nu(\text{C-O-C})$);
951m; 835w; 748m.



^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 1.30 (m, 4H, H_3/HS); 1.36–1.75 (m, 5H, $\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_7$); 1.82 (m, 3H, H_2/H_7); 2.64 (m, 2H, H_8); 2.86 (m, 1H, H_6); 3.15 (m, 2H, H_1); 3.38 (m, 4H, H_a); 3.56 (m, 16H, $\text{H}_c\text{--H}_f$); 3.8–4.1 (m, 4H, H_b); 11.8 (s, br, 1H, NH^+).

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 22.14 (C_8); 23.62 (C_2); 26.24, 26.31 (C_3/C_4); 38.55 (C_5); 39.17 (C_6); 42.64 (C_7); 52.59, 52.64 (C_a); 54.24 (C_1); 65.31 (C_b); 69.76, 70.29, 70.38, 70.42 ($\text{C}_c\text{--C}_f$).

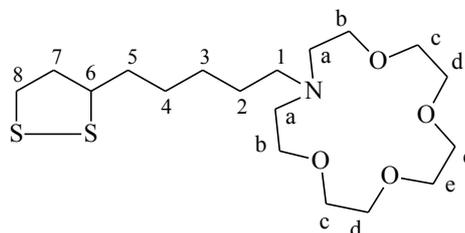
Massenspektrum (CI): $m/z = 440$ [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$ (100 %).

1-[5-(1,2-Dithiolan-3-yl)pentyl]-1-aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan (15lipan) (12)

AAV 3b: 1.02 g (2.5 mmol) 1-(DL-Lipoyl)-1-aza-4,7,10,13-tetraoxacyclopentadecan,
0.57 g (15 mmol) LiAlH_4

Ausbeute: 0.84 g (85 %) gelbes Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2928s; 2859s;
1464m; 1449m; 1354m; 1296m; 1258m;
1125s ($\nu(\text{C-O-C})$); 990w; 936m; 847w; 802w.



^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 1.30 (m, 2H, H_3); 1.45 (m, 4H, H_2/H_4); 1.67 (m, 2H, H_5); 1.92 (m, 1H, H_7); 2.46 (m, 1H, H_7); 2.52 (t, br, 2H, H_1); 2.76 (t, 4H, H_a); 3.13 (m, 2H, H_8); 3.59 (m, 1H, H_6); 3.66 (m, 16H, $\text{H}_b\text{--H}_e$).

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 26.67, 26.88 (C_2/C_3); 28.95 (C_4); 34.59 (C_5); 38.17 (C_8); 39.99 (C_7); 54.09 (C_a); 56.34 (C_1/C_6); 69.53, 69.86, 70.03, 70.59 ($\text{C}_b\text{--C}_e$).

Massenspektrum (CI): $m/z = 394$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100 %).

1-[5-(1,2-Dithiolan-3-yl)pentyl]-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan (18lipan) (13)

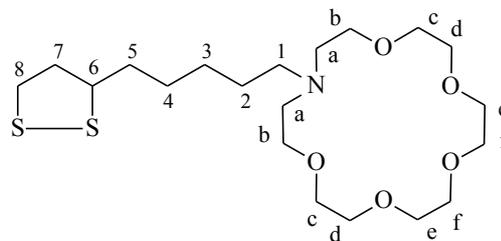
AAV 3b: 1.265 g (2.8 mmol) 1-(DL-Lipooyl)-1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecan, 0.64 g (16.8 mmol) LiAlH_4

Ausbeute: 1.00 g (82 %) gelbes Öl

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926s; 2863s;

1454m; 1352m; 1296m; 1277m; 1248m;

1113s (v(C-O-C)); 953m; 835w.



^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 1.27 (m, 2H, H_3); 1.41 (m, 4H, H_2/H_4); 1.63 (m, 2H, H_5); 1.87 (m, 1H, H_7); 2.43 (m, 1H, H_7); 2.46 (t, br, 2H, H_1); 2.72 (t, 4H, H_a); 3.19 (m, 2H, H_8); 3.55 (m, 1H, H_6); 3.60 (m, 20H, $\text{H}_b\text{--H}_f$).

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 26.75, 26.81 (C_2/C_3); 28.84 (C_4); 34.51 (C_5); 38.06 (C_8); 39.89 (C_7); 53.69 (C_a); 55.50 (C_1); 56.25 (C_6); 69.56, 70.05, 70.41, 70.50 ($\text{C}_b\text{--C}_f$).

Massenspektrum (CI): $m/z = 438$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100 %).

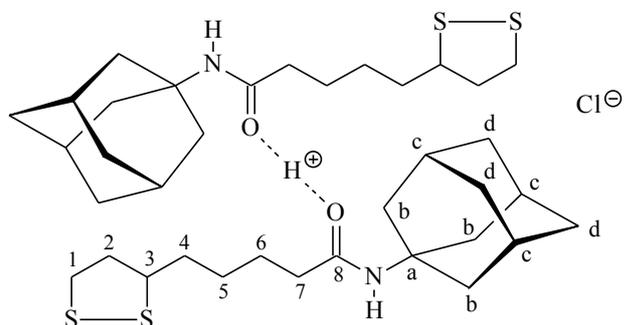
7.2.4 Synthese des Amid-Hemihydrochlorids $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot x \text{CHCl}_3$ (14)

0.678 g (2.0 mmol) N-(1-Adamantyl)-DL-lipoamid (**3**) werden in 8 ml HCl-gesättigtem Chloroform, die ~2.2 mmol HCl enthalten, gelöst. Nach 1 h werden das Lösungsmittel sowie überschüssiges HCl im Ölpumpenvakuum vollständig abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert innerhalb einer Woche in Form eines hellgelben, mikrokristallinen Feststoffes. Dieser wird von der Kolbenwand abgelöst (nicht gemörsert!) und im Vakuum (8 h bei 0.5 mbar) getrocknet. Dabei wird der Verbindung überschüssiges, ins Kristallgitter eingebautes HCl entzogen. Der Feststoff läßt sich so mit variierendem Lösungsmittelanteil in der Zusammensetzung $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot x \text{CHCl}_3$ ($x = 1/3\text{--}2$) isolieren. Der vollständige Entzug des Chloroforms führt unter HCl-Abgabe zur Ausgangsverbindung adalip (**3**).

Ausbeute: 0.725 g (96 %), für $x = 1/3$

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] =

3198vw (br); 3017m; 2907vs;
2851s; 2457vw; 1653m; 1543w;
1454m; 1360m; 1258m; 1005m;
970m; 918m; 814m; 746s; 648m;
552w, 363w.



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (25.0 mM in CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 1.52 (m, 4H, H_5); 1.69 (m, 20H, $\text{H}_4/\text{H}_6/\text{H}_d$); 1.91 (m, 2H, H_2); 2.08 (m, 18H, H_b/H_c); 2.46 (m, 2H, H_2); 2.54 (m, 4H, H_7); 3.13 (m, 4H, H_1); 3.58 (m, 2H, H_3); 7.72 (s, br, 2H, NH); 11.0 (s, br, 1H, $\text{O}\cdots\text{H}$).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (25.0 mM in CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 26.26 (C_6); 28.51 (C_5); 29.32 (C_c); 34.45 (C_4); 35.43 (C_7); 36.07 (C_d); 38.51 (C_1); 40.26 (C_2); 41.04 (C_b); 54.62 (C_a); 56.31 (C_3); 175.63 (C_8).

Massenspektrum (CI): m/z = 679 [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$ (10 %); 340 [adalip + H] $^+$ (100 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{59}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_4 \cdot 1/3 \text{CHCl}_3$ ($\text{M} = 755.36$): C 57.77, H 7.92, N 3.71, S 16.98, $\text{Cl}_{\text{ges.}}$ 9.39, $\text{Cl}_{\text{ion.}}$ 4.69; gef.: C 57.70, H 8.09, N 3.71, S 16.9, $\text{Cl}_{\text{ges.}}$ 9.00, $\text{Cl}_{\text{ion.}}$ 5.05 %.

7.2.5 Quecksilberverbindungen von Dihydroliponsäureamiden

[(PhHg) $_2$ Hg(ipalipS $_2$) $_2$] (15)

Eine Lösung von 0.154 g (0.50 mmol) N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-dihydrolipoamid und 0.266 g (0.75 mmol) Diphenylquecksilber in 30 ml THF wird 2 Tage gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 5 ml eingengt, wodurch es nach einer Woche zur Kristallisation eines farblosen Feststoffes kommt. Dieser wird mit Hilfe einer P4-Fritte isoliert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Starkes Einengen des Filtrates führt nach einigen Tagen zur Kristallisation einer weiteren Produktfraktion.

Ausbeute: 0.251 g (73 %)

Schmelzpunkt: 146 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3347s ($\nu(\text{NH})$); 3063w; 2969m; 2942m; 2924m; 2886m; 2861m; 1649s ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1528s ($\delta(\text{NH})$); 1478m; 1429m; 1368m; 1333w; 1260m; 1130m; 1082m ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$); 727s, 696m ($\delta(\text{Ph})$); 581w; 448m ($\delta(\text{PhHg})$); 357w, 326vw ($\nu(\text{HgS})$).

Massenspektrum (CI): m/z = 306 [(ipalip) + H] $^+$ (100 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 356$ [HgPh_2] $^+$ (88 %); 279 [HgPh] $^+$ (46 %); 154 [$(\text{Ph})_2$] $^+$ (19 %); 77 [Ph] $^+$ (100 %); 51 [C_4H_3] $^+$ (90%).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Hg}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ ($M = 1366.96$): C 35.15, H 4.72, Hg 44.02, N 2.05, S 9.38; gef.: C 34.99, H 4.77, Hg 44.10, N 1.99, S 9.45 %.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von MeHg-Verbindungen von Dihydroliponsäureamiden (AAV 4)

Einer Lösung von 1.00 mmol DL-Dihydrolipoamid und 0.202 g (2.00 mmol) Triethylamin in 40 ml THF wird die Lösung von 0.502 g (2.00 mmol) Methylquecksilberchlorid in 10 ml THF zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 10 ml eingengt und ausgefallenes Triethylammoniumchlorid sofort abfiltriert. Das nach vollständigem Einengen zurückbleibende, farblose Öl kristallisiert in wenigen Tagen in Form eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffes. Dieser wird mit THF gewaschen, über eine P4-Fritte filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

[(MeHg)₂(ipalipS₂)] (16)

AAV 4: 0.307 g (1.00 mmol) N-(3-Isopropoxypropyl)-DL-dihydrolipoamid

Ausbeute: 0.564 g (77 %)

Schmelzpunkt: 146 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3281m

($\nu(\text{NH})$); 3090w; 2969m; 2924m;

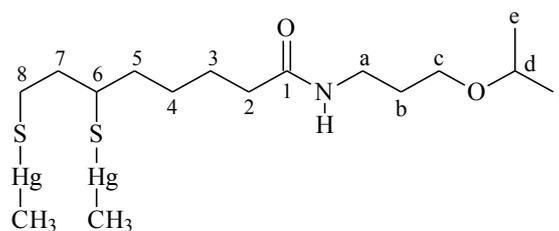
2849m; 1636s ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1562m

($\delta(\text{NH})$); 1448m; 1429m; 1373m; 1333w; 1248m; 1223m; 1150m; 1092m ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$);

774m (br, $\delta(\text{HgCH}_3)$); 727m; 536m ($\nu(\text{HgC})$); 368w; 326w ($\nu(\text{HgS})$).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 0.81 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 161.6$ Hz, 6H, HgCH_3); 1.09 (d, 6H, H_e); 1.30–1.75 (m, 9H, $\text{H}_3/\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_7/\text{H}_b$); 1.90 (m, 1H, H_7); 2.10 (t, 2H, H_2); 3.21 (m, 1H, H_8); 3.28 (m, 3H, H_8/H_a); 3.45 (t, 2H, H_c); 3.50 (m, 1H, H_d); 3.67 (m, 1H, H_6); 6.31 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 13.69 (HgCH_3); 22.01 (C_e); 25.43 (C_3/C_8); 27.15 (C_4); 29.17 (C_b); 36.55 (C_2); 38.27 (C_a); 41.77 (C_6); 42.16 (C_5); 44.17 (C_7); 67.09 (C_c); 71.51 (C_d); 172.45 (C_1).



¹H-NMR-Spektrum (Dioxan-d₈, 300 MHz): δ [ppm] = 0.74 (s, $^2J(^1\text{H},^{199}\text{Hg}) = 161.9$ Hz, 6H, HgCH₃); 1.15 (d, 6H, H_e); 1.41–1.78 (m, 9H, H₃/H₄/H₅/H₇/H_b); 1.93 (m, 1H, H₇); 2.11 (t, 2H, H₂); 3.18 (m, 1H, H₈); 3.24 (dt, 2H, H_a); 3.36 (m, 1H, H₈); 3.45 (t, 2H, H_c); 3.55 (m, 1H, H_d); 3.73 (m, 1H, H₆); 6.68 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR-Spektrum (Dioxan-d₈, 75.5 MHz): δ [ppm] = 12.09 (HgCH₃); 22.41 (C_e); 25.52, 26.22 (C₃/C₈); 28.00 (C₄); 30.89 (C_b); 36.66 (C₂); 37.46 (C_a); 41.84 (C₆); 43.04 (C₅); 45.73 (C₇); 71.83 (C_d); 172.28 (C₁); (C_c unter dem Dioxan-Signalbereich von 65.9–67.1 ppm).

Massenspektrum (CI): $m/z = 954$ [M + HgMe]⁺ (9 %); 738 [M + H]⁺ (10 %); 611 [(ipalip)₂ + H]⁺ (17 %); 522 [M - HgMe]⁺ (4 %); 306 [(ipalip) + H]⁺ (100 %).

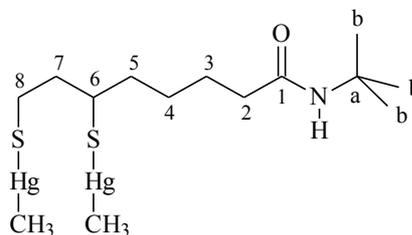
[(MeHg)₂(butalipS₂)] (17)

AAV 4: 0.263 g (1.00 mmol) N-(*tert*-Butyl)-DL-dihydrolipoamid

Ausbeute: 0.492 g (71 %)

Schmelzpunkt: 108 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3297m (ν(NH)); 3071w; 2965m; 2917m; 2859m; 1649s (ν(C=O)); 1547s (δ(NH)); 1451m; 1420w;



1389w; 1358m; 1273m; 1223m; 772s (br, δ(HgCH₃)); 600m; 532m (ν(HgC)); 351w (ν(HgS)).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 0.83 (s, $^2J(^1\text{H},^{199}\text{Hg}) = 153.9$ Hz, 6H, HgCH₃); 1.35 (s, 9H, H_b); 1.42–1.79 (m, 7H, H₃/H₄/H₅/H₇); 1.96 (m, 1H, H₇); 2.10 (t, 2H, H₂); 3.26 (m, 1H, H₈); 3.38 (m, 1H, H₈); 3.74 (m, 1H, H₆); 5.27 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm] = 14.73 (HgCH₃); 25.52 (C₃/C₈); 27.13 (C₄); 28.82 (C_b); 37.45 (C₂); 41.59 (C₆); 42.35 (C₅); 44.48 (C₇); 50.99 (C_a); 172.12 (C₁).

Massenspektrum (EI): $m/z = 478$ [M - HgMe]⁺ (81 %); 261 [butalip]⁺ (36 %); 232 [HgMe₂]⁺ (16 %); 217 [HgMe]⁺ (48 %); 202 [Hg]⁺ (18 %); 155 [butalip - C₃H₆S₂]⁺ (100 %).

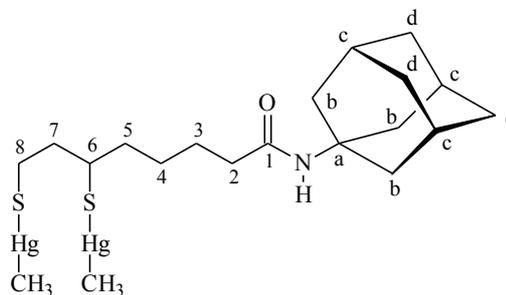
Elementaranalyse: ber. für C₁₄H₂₉Hg₂NOS₂ (M = 692.69): C 24.28, H 4.22, Hg 57.92, N 2.02, S 9.26; gef.: C 24.90, H 4.36, Hg 55.9, N 2.11, S 8.81 % .

[(MeHg)₂(adalipS₂)] (18)

AAV 4: 0.341 g (1.00 mmol) N-(1-Adamantyl)-DL-dihydrolipoamid

Ausbeute: 0.532 g (69 %)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3291m (v(NH)); 3081w; 2905m; 2847m; 1640s (v(C=O)); 1557s (δ (NH)); 1452m; 1360m; 1333w; 1290m; 1248m; 1140m; 1096m; 760m (br, δ (HgCH₃)); 731m; 696m; 559m; 529m (v(HgC)); 374w; 328w (v(HgS)).



¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 0.78 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 155.2$ Hz, 6H, HgCH₃); 1.35–1.65 (m, 12H, H₃/H₄/ H₅/H_d); 1.68 (m, 1H, H₇); 1.86 (m, 1H, H₇); 1.94 (m, 6H, H_b); 1.98–2.05 (m, 5H, H₂/H_c); 3.19 (m, 1H, H₈); 3.32 (m, 1H, H₈); 3.68 (m, 1H, H₆); 5.14 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 75.5 MHz): δ [ppm] = 14.58 (HgCH₃); 25.49, 25.56 (C₃/C₈); 27.10 (C₄); 29.36 (C_c); 36.31 (C_d); 37.52 (C₂); 41.66 (C₆/C_b); 42.31 (C₅); 44.38 (C₇); 51.68 (C_a); 171.91 (C₁).

Massenspektrum (CI): $m/z = 991$ [M + HgMe]⁺ (15 %); 771 [M]⁺ (20 %); 679 [(adalip)₂ + H]⁺ (6 %); 556 [M - HgMe]⁺ (7 %); 340 [(adalip) + H]⁺ (100 %).

Elementaranalyse: ber. für C₂₀H₃₅Hg₂NOS₂ (M = 770.80): C 31.16, H 4.58, Hg 52.05, N 1.82, S 8.32; gef.: C 31.49, H 4.69, Hg 48.4, N 2.09, S 7.85 %.

7.2.6 Quecksilberverbindungen des N-Acetylcysteamins (Haccy)

[PhHg(acy)] (19)

Eine Lösung von 0.238 g (2.0 mmol) N-Acetylcysteamin und 0.354 g (1.0 mmol) HgPh₂ in 30 ml THF wird 48 h nach dem Ansetzen auf 10 ml eingengt. Nach einigen Tagen fällt **19** in Form farbloser Kristallnadeln aus, die abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Um entstandenes Benzol dem Gleichgewicht zu entziehen, wurde das Filtrat vollständig eingengt, der Rückstand erneut in THF aufgenommen und die Lösung auf 5 ml eingengt. Nach 3 Tagen kam es so zur Kristallisation des feinen, farblosen Feststoffes **20**, der abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Durch wiederholtes Einengen des Filtrates konnten lediglich weitere Fraktionen der Verbindung **20** erhalten werden (insgesamt 0.202 g, 0.46 mmol).

Ausbeute (19): 0.123 g (31 %)

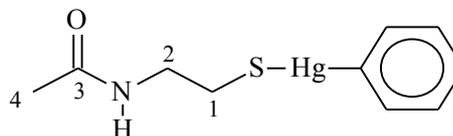
Schmelzpunkt: 157 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3298s (ν(NH));

3065w; 2905w; 2830w; 1643vs (ν(C=O));

1543s (δ(NH)); 1416m; 1360m; 1290m;

1236m; 727s, 698m (δ(Ph)); 619w; 600w; 449w (δ(PhHg)); 341w (ν(HgS)).



¹H-NMR-Spektrum (DMF-d₇, 500 MHz): δ [ppm] = 1.86 (s, 3H, H₄); 3.10 (t, 2H, H₁); 3.40 (dt, 2H, H₂); 7.22 (t, 1H, *p*-H); 7.34 (t, 2H, *m*-H); 7.53 (d, 2H, *o*-H); 8.02 (s, 1H, NH, unter dem DMF-Signal). Nach wenigen Stunden zusätzlich HgPh₂-Signale im Bereich 7.1–7.85 ppm.

¹³C-NMR-Spektrum (DMF-d₇, 125.8 MHz): δ [ppm] = 23.02 (C₄); 27.66 (C₁); 45.24 (C₂); 128.36 (*p*-C), 128.93 (*m*-C); 137.59 (*o*-C); 164.35 (*ipso*-C); 170.28 (C₃). Nach wenigen Stunden zusätzlich HgPh₂-Signale: 127.92 (*p*-C); 128.58 (*m*-C); 138.74 (*o*-C); 171.84 (*ipso*-C).

Massenspektrum (ED): *m/z* = 397 [M]⁺ (3 %); 356 [HgPh₂]⁺ (21 %); 338 [M - H₃CCOHNH]⁺ (56 %); 279 [HgPh]⁺ (27 %); 202 [Hg]⁺ (2 %); 154 [(Ph)₂]⁺ (3 %); 118 [accy]⁺ (3 %); 77 [Ph]⁺ (100 %); 51 [C₄H₃]⁺ (37 %); 43 [Ac]⁺ (20 %).

[Hg(accy)₂] (20)

In einer Lösung vom 0.238 g (2.0 mmol) N-Acetylcysteamin in 20 ml THF werden 0.295 g (1.0 mmol) Phenylquecksilberhydroxid suspendiert. Nach etwa 2 h hat sich das Hydroxid aufgelöst, und es kommt zur Kristallisation eines farblosen, flockigen Feststoffes. Dieser wird nach 2 Tagen abfiltriert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Einengen des Filtrates können zwei weitere Fraktionen des Feststoffes isoliert werden.

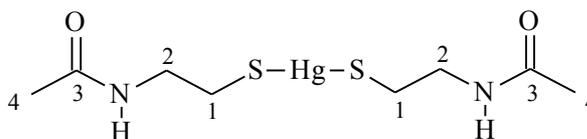
Ausbeute: 0.323 g (74 %)

Schmelzpunkt: 198 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3285vs

(ν(NH)); 3069m; 2930w; 2868w;

2830vw; 1645vs (ν(C=O)); 1557vs (δ(NH)); 1468m; 1427m; 1377m; 1296m; 1229m; 735m; 685m (br, δ(NH)); 627w; 594s; 475s; 357s (ν(HgS)). Die Bande bei 357 cm⁻¹ kann nach 366 cm⁻¹ verschoben sein. Die stimmige Elementaranalyse (s.u.) legt nahe, daß in diesen Fällen eine bisher unbekannte Modifikation isoliert wurde.



¹H-NMR-Spektrum (DMF-d₇, 300 MHz): δ [ppm] = 1.92 (s, 6H, H₄); 3.06 (t, 4H, H₁); 3.37 (dt, 4H, H₂); 8.02 (s, 2H, NH, unter dem DMF-Signal).

^{13}C -NMR-Spektrum (DMF- d_7 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 23.03 (C_4); 28.48 (C_1); 45.12 (C_2); 170.46 (C_3).

Massenspektrum (EI): m/z = 202 [Hg] $^+$ (15 %); 118 [accy] $^+$ (40 %); 86 [$\text{Haccy} - \text{SH}$] (82 %); 72 [AcNHCH_2] $^+$ (25 %); 60 [$\text{H}_3\text{CCOHNH}_2$] $^+$ (88 %); 43 [Ac] $^+$ (100 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{HgN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ($M = 436.93$): C 21.99, H 3.69, Hg 45.91, N 6.41, S 14.67; gef.: C 22.09, H 3.53, Hg 47.60, N 6.67, S 14.55 %.

[MeHg(accy)] (21)

Zu einer Lösung von 0.060 g (0.50 mmol) N-Acetylcysteamin und 0.126 g (0.50 mmol) Methylquecksilberchlorid in 15 ml THF wird eine Lösung von 0.051 g (0.50 mmol) Triethylamin in 2 ml THF getropft. Nach 4 h wird das Reaktionsgemisch leicht eingengt, ausgefallenes Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat stark eingengt. Nach einigen Tagen fällt **21** in Form farbloser Kristallnadeln aus, welche abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.115 g (69 %)

Schmelzpunkt: ca. 97 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3293m ($\nu(\text{NH})$); 3064w;

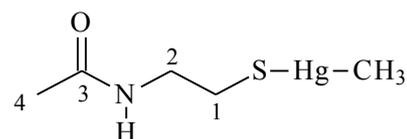
2920w; 1643s ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1543vs ($\delta(\text{NH})$); 1414m;

1358m; 1292m; 1235m; 754s (br, $\delta(\text{HgCH}_3)$); 619m; 602m; 532m ($\nu(\text{HgC})$); 415m; 332m ($\nu(\text{HgS})$).

^1H -NMR-Spektrum (DMF- d_7 , 300 MHz): δ [ppm] = 0.65 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 162.7$ Hz, 3H, HgCH_3); 1.89 (s, 3H, H_4); 3.06 (t, 2H, H_1); 3.32 (dt, 2H, H_2); 8.02 (s, 1H, NH, unter dem DMF-Signal).

^{13}C -NMR-Spektrum (DMF- d_7 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 11.76 (HgCH_3); 22.97 (C_4); 27.37 (C_1); 45.22 (C_2); 170.11 (C_3).

Massenspektrum (EI): m/z = 335 [M] $^+$ (11 %); 276 [$\text{M} - \text{H}_3\text{CCOHNH}$] $^+$ (100 %); 263 [$\text{M} - \text{AcNHCH}_2$] $^+$ (11 %); 232 [HgMe_2] $^+$ (2 %); 217 [HgMe] $^+$ (26 %); 202 [Hg] $^+$ (4 %); 118 [accy] $^+$ (13 %); 72 [AcNHCH_2] $^+$ (45 %); 43 [Ac] $^+$ (86 %).



7.2.7 Synthese von MeHg⁺-Thioetherverbindungen

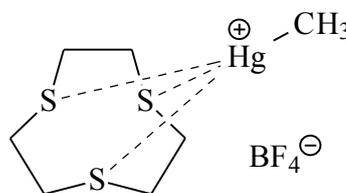
[MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (22)

1.0 ml (\triangleq 1.0 mmol MeHgOH) einer 1.0 M MeHgOH-Lösung in H₂O wird mit 150 μ l (\triangleq 1.2 mmol HBF₄) wässriger HBF₄ (50 Gew.-%) versetzt und die Lösung nach 12 h vollständig eingengt. Das zurückbleibende farblose Öl wird in 2 ml THF aufgenommen und mit einer Lösung von 0.180 g (1.00 mmol) 1,4,7-Trithiacyclononan in 5 ml THF versetzt. Der beim Zutropfen spontan ausfallende, farblose, feinkristalline Feststoff wird nach 12 h mit Hilfe einer P4-Fritte isoliert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.412 g (85 %)

Schmelzpunkt: 190 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3003w; 2920m; 1449s; 1410s; 1287s; 1161s; 1144s; 1047vs, 1036vs (br, BF₄⁻); 926s; 889s; 816s; 783s (br, δ (HgCH₃)); 611w; 521s (BF₄⁻); 426w.



	¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz), δ [ppm], ² J [Hz]			¹³ C-NMR-Spektrum (75.5 MHz), δ [ppm]	
	HgCH ₃ (s, 3H)	² J(¹ H, ¹⁹⁹ Hg)	CH ₂ (s, 12H)	HgCH ₃	CH ₂
CD ₃ CN	1.08	237.4	3.08	0.67 ^[a]	30.39 ^[b]
DMF-d ₇	0.94	235.1	3.34	-0.13	30.12
DMSO-d ₆	0.94	236.1	3.13	1.37	29.44
D ₂ O	1.07	237.5	3.15	-0.12	29.72

^[a] ¹J(¹³C, ¹H) = 138.5 Hz; ^[b] ¹J(¹³C, ¹H) = 143.9 Hz

¹⁹⁹Hg-NMR-Spektrum (CD₃CN, 40 mM): δ [ppm] = -193.9.

Massenspektrum (CI): m/z = 397 [M - BF₄]⁺ (2 %); 237 [ttcn + *t*Bu]⁺ (11 %); 181 [ttcn + H]⁺ (100 %); 121 [(ttcn - SC₂H₄) + H]⁺ (14 %).

Massenspektrum (EI): m/z = 232 [HgMe₂]⁺ (18 %); 217 [HgMe]⁺ (44 %); 202 [Hg]⁺ (21 %); 180 [ttcn]⁺ (75 %); 120 [ttcn - SC₂H₄]⁺ (100 %); 106 [ttcn - SC₃H₆]⁺ (38 %); 92 [ttcn - SC₄H₈]⁺ (25 %); 61 [SC₂H₄ + H]⁺ (93 %); 45 [HCS]⁺ (62 %).

Elementaranalyse: ber. für C₇H₁₅BF₄HgS₃ (M = 482.76): C 17.42, H 3.13, Hg 41.55, S 19.92; gef.: C 17.35, H 3.03, Hg 41.2, S 19.8 %.

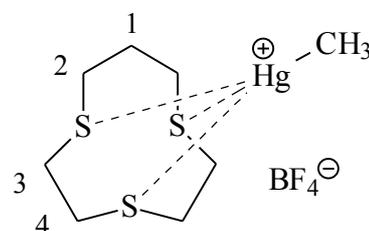
[MeHg([10]aneS₃)](BF₄) (**23**)

0.50 ml (\pm 0.50 mmol MeHgOH) einer 1.0 M wässrigen MeHgOH-Lösung werden mit 75 μ l (\pm 0.60 mmol HBF₄) wässriger HBF₄ (50 Gew.-%) versetzt und nach einer Reaktionszeit von 12 h überschüssige HBF₄ und Wasser im Vakuum entfernt. Anschließend nimmt man das zurückbleibende farblose Öl in einer Lösung von 0.097 g (0.50 mmol) 1,4,7-Trithiacyclodecan in 4 ml Acetonitril auf und läßt in diese Lösung Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach einer Woche kristallisiert **23** in Form farbloser, verästelter Nadeln, welche mit Hilfe einer P4-Fritte abfiltriert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.172 g (69 %)

Schmelzpunkt: 142 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2998vw; 2917w; 1447m; 1431m; 1410m; 1289m; 1277m; 1163m; 1053vs (br, BF₄⁻), 922m; 899m; 831m; 785m (br, δ (HgCH₃)); 615w; 521m (BF₄⁻); 399w.



¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN, 500 MHz): δ [ppm] = 1.06 (s, ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 236.1 Hz, 3H, HgCH₃); 2.07 (s, br, 2H, H₁); 3.01 (s, br, 4H, H₂); 3.27 (s, 8H, H₃/H₄).

¹³C-NMR-Spektrum (CD₃CN, 125.8 MHz): δ [ppm] = 29.21 (¹J(¹³C, ¹H) = 129.8 Hz, C₁); 32.06 (¹J(¹³C, ¹H) = 145.0 Hz, C₄); 33.06 (¹J(¹³C, ¹H) = 141.0 Hz, C₂); 33.94 (¹J(¹³C, ¹H) = 144.3 Hz, C₃); (HgCH₃-Peak unter dem CD₃CN-Signal im Bereich von 0.4–2.2 ppm).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 0.86 (s, ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 246.5 Hz, 3H, HgCH₃); 1.87 (m, 2H, H₁); 3.02 (m, 4H, H₃); 3.06 (t, 4H, H₂); 3.16 (m, 4H, H₄).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d₆, 125.8 MHz): δ [ppm] = 2.03 (HgCH₃); 27.65 (C₁); 30.02 (C₂); 32.64 (C₄); 33.01 (C₃).

¹H-NMR-Spektrum (D₂O, 300 MHz): δ [ppm] = 1.06 (s, ²J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 236.6 Hz, 3H, HgCH₃); 2.13 (s, br, 2H, H₁); 3.07 (t, 4H, H₂); 3.33 (s, 8H, H₃/H₄).

¹³C-NMR-Spektrum (D₂O, 75.5 MHz): δ [ppm] = 0.85 (HgCH₃); 28.58 (C₁); 31.28 (C₄); 32.50 (C₂); 33.36 (C₃).

Massenspektrum (CI): m/z = 411 [M - BF₄]⁺ (18 %); 251 [ttcd + *t*Bu]⁺ (7 %); 195 [ttcd + H]⁺ (100 %); 167 [(ttcd - C₂H₄) + H]⁺ (10 %).

Massenspektrum (EI): m/z = 464 [(MeHg)₂S]⁺ (23 %); 449 [MeHgSHg]⁺ (14 %); 434 [Hg₂S]⁺ (4 %); 417 [MeHg₂]⁺ (2 %); 402 [Hg₂]⁺ (5 %); 249 [MeHgS]⁺ (17 %); 232 [HgMe₂]⁺ (7 %); 217 [HgMe]⁺ (29 %); 202 [Hg]⁺ (36 %); 134 [ttcd - SC₂H₄]⁺ (13 %); 120

$[\text{ttcd} - \text{SC}_3\text{H}_6]^+$ (86 %); 106 $[\text{ttcd} - \text{SC}_4\text{H}_8]^+$ (100 %); 92 $[\text{ttcd} - \text{SC}_5\text{H}_{10}]^+$ (27 %); 61 $[\text{SC}_2\text{H}_4 + \text{H}]^+$ (80 %); 45 $[\text{HCS}]^+$ (30 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{HgS}_3$ ($M = 496.79$): C 19.34, H 3.45, Hg 40.38, S 19.36; gef.: C 19.59, H 3.48, Hg 40.3, S 19.4 %.

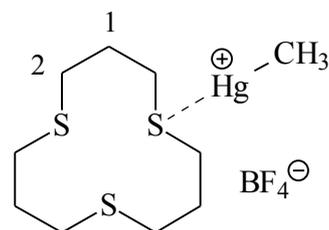
$[\text{MeHg}([\text{12}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**)

0.50 ml (\triangleq 0.50 mmol MeHgOH) einer 1.0 M wässrigen MeHgOH-Lösung werden mit 75 μl (\triangleq 0.60 mmol HBF_4) wässriger HBF_4 (50 Gew.-%) versetzt und nach einer Reaktionszeit von 12 h überschüssige HBF_4 und Wasser im Vakuum entfernt. Dem zurückbleibenden farblosen Öl setzt man die Lösung von 0.112 g (0.50 mmol) 1,5,9-Trithiacyclododecan in 5 ml Acetonitril zu und läßt Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Der nach einer Woche ausgefallene, farblose Feststoff wird über eine P4-Fritte filtriert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.179 g (68 %)

Schmelzpunkt: 166 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926m; 2849w; 1449m; 1431m; 1416m; 1343w; 1300m; 1285w; 1250m; 1177m; 1049s, 1030s (br, BF_4^-); 841w; 793m (br, $\delta(\text{HgCH}_3)$); 756m; 708w; 621w; 519m (BF_4^-); 434w.



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ [ppm] = 1.10 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 223.4$ Hz, 3H, HgCH_3); 1.97 (quint., 6H, H_1); 2.92 (t, 12H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CD_3CN , 75.5 MHz): δ [ppm] = 8.86 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 139.6$ Hz, HgCH_3); 27.00 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 130.0$ Hz, C_1); 30.28 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141.2$ Hz, C_2).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (DMSO-d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 0.85 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 252.0$ Hz, 3H, HgCH_3); 1.80 (quint., 6H, H_1); 2.68 (t, 12H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (DMSO-d_6 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 1.59 (HgCH_3); 26.06 (C_1); 27.81 (C_2).

$^{199}\text{Hg-NMR-Spektrum}$ (CD_3CN , 40mM): δ [ppm] = -886.2.

Massenspektrum (CI): $m/z = 439$ [$\text{M} - \text{BF}_4$] $^+$ (4 %); 279 [$\text{ttcdd} + t\text{Bu}$] $^+$ (19 %); 223 [$\text{ttcdd} + \text{H}$] $^+$ (100 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 222$ [ttcdd] $^+$ (98 %); 217 [MeHg] $^+$ (3 %); 202 [Hg] $^+$ (16 %); 181 [$\text{ttcdd} - \text{C}_3\text{H}_5$] $^+$ (39 %); 147 [$\text{ttcdd} - \text{SC}_3\text{H}_7$] $^+$ (26 %); 119 [$\text{ttcdd} - \text{SC}_3\text{H}_{11}$] $^+$ (41 %); 106

$[\text{ttcdd} - \text{SC}_6\text{H}_{12}]^+$ (100 %); 73 $[\text{ttcdd} - \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ (72 %); 61 $[\text{SC}_2\text{H}_4 + \text{H}]^+$ (28 %); 45 $[\text{HCS}]^+$ (56 %); 41 $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ (76 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{HgS}_3$ ($M = 524.85$): C 22.88, H 4.03, Hg 38.22, S 18.33; gef.: C 22.88, H 3.90, Hg 38.4, S 18.3 %.

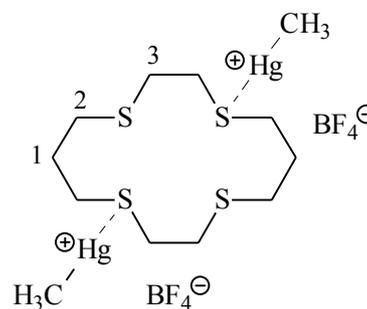
$[(\text{MeHg})_2([\text{14}]\text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**)

1.0 ml (\triangleq 1.0 mmol MeHgOH) einer 1 M MeHgOH-Lösung in H_2O wird mit 150 μl (\triangleq 1.2 mmol HBF_4) wässriger HBF_4 (50 Gew.-%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 12 h vollständig eingengt und das zurückbleibende, farblose Öl in einer Lösung von 0.134 g (0.50 mmol) 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan in 5 ml Acetonitril aufgenommen. In diese Lösung läßt man Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach 4 Tagen sind farblose Plättchen auskristallisiert, welche abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0.403 g (92 %)

Schmelzpunkt: 129 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3015vw; 2945w; 2930w; 1445s; 1385w; 1341w; 1287m; 1215m; 1182s; 1084vs, 1051vs, 1036vs (br, BF_4^-); 789m (br, $\delta(\text{HgCH}_3)$); 721w; 521m (BF_4^-).



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CD_3CN , 500 MHz): δ [ppm] = 1.15 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 231.1$ Hz, 6H, HgCH_3); 2.09 (m, 4H, H_1); 3.04 (t, 8H, H_2); 3.25 (s, 8H, H_3).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CD_3CN , 125.8 MHz): δ [ppm] = 7.61 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 139.5$ Hz, HgCH_3); 30.14 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 131.1$ Hz, C_1); 32.68 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 142.6$ Hz, C_2); 33.32 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 144.8$ Hz, C_3).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (DMSO-d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 0.85 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 255.2$ Hz, 6H, HgCH_3); 1.82 (m, 4H, H_1); 2.64 (m, 8H, H_2); 2.78 (s, 8H, H_3).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (DMSO-d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 0.99 (HgCH_3); 28.88 (C_2); 29.84 (C_1/C_3).

Massenspektrum (CI): $m/z = 485$ [$\text{M} - \text{MeHg} - 2 \text{BF}_4$] $^+$ (3 %); 465 [$(\text{MeHg})_2\text{S} + \text{H}$] $^+$ (3 %); 351 [$(\text{tetctcd} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2) + \text{MeHg}$] $^+$ (7 %); 323 [$(\text{tetctcd} - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2) + \text{MeHg}$] $^+$ (5 %); 269 [$\text{tetctcd} + \text{H}$] $^+$ (4 %); 163 [$(\text{tetctcd} - \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2) + \text{H}$] $^+$ (32 %); 135 [$(\text{tetctcd} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2) + \text{H}$] $^+$ (24 %); 107 [$(\text{tetctcd} - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2) + \text{H}$] $^+$ (100 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 232$ [HgMe_2] $^+$ (47 %); 217 [MeHg] $^+$ (100 %); 202 [Hg] $^+$ (44 %); 106 [tetcted - $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2$] $^+$ (32 %); 41 [C_3H_5] $^+$ (79 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_8\text{Hg}_2\text{S}_4$ ($M = 873.36$): C 16.50, H 3.00, Hg 45.93, S 14.68; gef.: C 16.75, H 3.00, Hg 45.7, S 14.7 %.

7.2.8 Synthese von PhHg^+ -Thioetherverbindungen

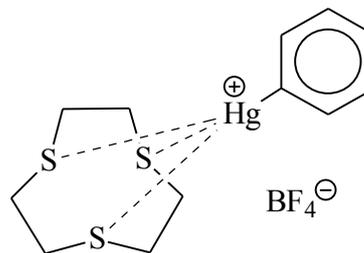
[PhHg([9]aneS₃)](BF₄) (26)

Der leicht trüben Lösung von 0.711 g (2.00 mmol) Diphenylquecksilber und 0.360 g (2.00 mmol) 1,4,7-Trithiacyclononan in 25 ml THF werden 250 μl (\cong 2.00 mmol HBF_4) wässrige HBF_4 (50 Gew.-%) zugesetzt. Aus der langsam aufklarenden Lösung kristallisieren nach einem Tag farblose Nadelplatten. Diese werden mit Hilfe einer P3-Fritte isoliert, mit wenig kaltem THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.915 g (84 %)

Schmelzpunkt: 196 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055w; 2984m; 2949m; 1570s (v(Ph)); 1478s; 1447s; 1431s; 1416s; 1335m; 1285s; 1190m; 1053vs, 1038vs (br, BF_4^-); 924s; 887s; 822s; 741s, 727s, 694s (δ (Ph)); 608m; 519s (BF_4^-); 444s (δ (PhHg)); 422m.



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ [ppm] = 3.16 (d, br, 12H, CH_2); 7.25 (t, 1H, p -H); 7.36 (t, 2H, m -H); 7.44 (d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 214.2$ Hz, 2H, o -H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CD_3CN , 75.5 MHz): δ [ppm] = 30.44 (CH_2); 129.01 ($^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 41.7$ Hz, p -C); 129.66 ($^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 225.2$ Hz, m -C); 138.83 ($^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 115.5$ Hz, o -C); 152.01 ($^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ nicht zu beobachten, $ipso$ -C).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (DMSO-d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 3.21 (s, 12H, CH_2); 7.22 (t, 1H, p -H); 7.34 (t, 2H, m -H); 7.42 (d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 214.0$ Hz, 2H, o -H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (DMSO-d_6 , 75.5 MHz): δ [ppm] = 29.36 (CH_2); 127.64 (p -C); 128.40 ($^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 223.4$ Hz, m -C); 137.60 ($^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 113.3$ Hz, o -C); 151.55 (^1J s.o., $ipso$ -C).

$^{199}\text{Hg-NMR}$ (CD_3CN , 40 mM): δ [ppm] = -503.2.

Massenspektrum (CI): $m/z = 459$ [$\text{M} - \text{BF}_4$] $^+$ (100 %); 399 [(ttcn - SC_2H_4) + PhHg] $^+$ (4 %); 237 [ttcn + $t\text{Bu}$] $^+$ (6 %); 181 [ttcn + H] $^+$ (84 %); 121 [(ttcn - SC_2H_4) + H] $^+$ (4 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 356$ [HgPh_2] $^+$ (86 %); 279 [HgPh] $^+$ (31 %); 202 [Hg] $^+$ (1 %); 180 [ttcn] $^+$ (31 %); 154 [$(\text{Ph})_2$] $^+$ (3 %); 120 [$\text{ttcn} - \text{SC}_2\text{H}_4$] $^+$ (3 %); 106 [$\text{ttcn} - \text{SC}_3\text{H}_6$] $^+$ (4 %); 92 [$\text{ttcn} - \text{SC}_4\text{H}_8$] $^+$ (5 %); 77 [Ph] $^+$ (100 %); 61 [$\text{SC}_2\text{H}_4 + \text{H}$] $^+$ (28 %); 51 [C_4H_3] $^+$ (13 %); 45 [HCS] $^+$ (5 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{HgS}_3$ ($M = 544.84$): C 26.45, H 3.14, Hg 36.82, S 17.65; gef.: C 26.68, H 3.17, Hg 36.1, S 17.0 %.

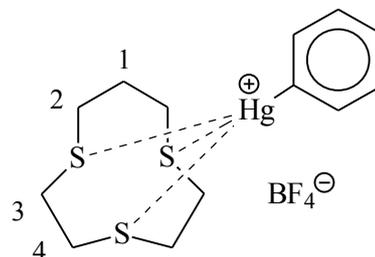
[PhHg([10]aneS₃)](BF₄) (**27**)

0.114 g (0.32 mmol) Diphenylquecksilber und 0.068 g (0.32 mmol) 1,4,7-Trithiacyclodecan werden in 2 ml THF gelöst und mit 40 μl (\triangleq 0.32 mmol HBF₄) wässriger HBF₄ (50 Gew.-%) versetzt. Die zunächst leicht trübe Lösung klärt langsam auf, und nach einem Tag kristallisiert **27** in Form dünner, farbloser Nadeln. Der Feststoff wird mit Hilfe einer P4-Fritte abfiltriert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.136 g (76 %)

Schmelzpunkt: 162 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065w; 2978w; 2938m; 2909m; 1570m ($\nu(\text{Ph})$); 1478m; 1445m; 1429s; 1414s; 1300m; 1279m; 1194m; 1053vs, 1038vs (br, BF_4^-); 903m; 829m; 789m; 733s, 725s, 694s ($\delta(\text{Ph})$); 615vw; 521m (BF_4^-); 446m ($\delta(\text{PhHg})$).



¹H-NMR-Spektrum (CD_3CN , 500 MHz): δ [ppm] = 2.11 (s, br, 2H, H₁); 3.05 (s, br, 4H, H₂); 3.35 (s, 8H, H₃/H₄), 7.25 (m, 1H, *p*-H); 7.36 (t, 2H, *m*-H); 7.43 (d, $^3J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 215.4$ Hz, 2H, *o*-H).

¹³C-NMR-Spektrum (CD_3CN , 125.8 MHz): δ [ppm] = 29.55 (C₁); 32.12 (C₄); 33.14 (C₂); 33.81 (C₃); 129.07 (*p*-C); 129.66 ($^3J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 225.2$ Hz, *m*-C); 138.54 ($^2J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 114.2$ Hz, *o*-C); 151.93 ($^1J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ nicht zu beobachten, *ipso*-C).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 1.91 (s, br, 2H, H₁); 3.06 (s, br, 4H, H₂); 3.13 (s, br, 4H, H₃); 3.23 (s, br, 4H, H₄); 7.25 (t, 1H, *p*-H); 7.33 (t, 2H, *m*-H); 7.40 (d, $^3J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 224.0$ Hz, 2H, *o*-H).

¹³C-NMR-Spektrum (DMSO-d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 27.96 (C₁); 30.44 (C₂); 32.32 (C₄), 32.86 (C₃); 128.01 (*p*-C); 128.51 ($^3J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 232.5$ Hz, *m*-C); 136.92 ($^2J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 119.0$ Hz, *o*-C); 147.71 ($^1J(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ nicht zu beobachten, *ipso*-C).

Massenspektrum (CI): $m/z = 473$ $[M - BF_4]^+$ (19 %); 357 $[HgPh_2]^+$ (2 %); 251 $[ttcd + tBu]^+$ (7 %); 195 $[ttcd + H]^+$ (100 %); 167 $[(ttcd - C_2H_4) + H]^+$ (4 %); 107 $[(ttcd - SC_4H_8) + H]^+$ (7 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 356$ $[HgPh_2]^+$ (40 %); 279 $[HgPh]^+$ (17 %); 202 $[Hg]^+$ (2 %); 154 $[(Ph)_2]^+$ (7 %); 120 $[ttcd - SC_3H_6]^+$ (32 %); 106 $[ttcd - SC_4H_8]^+$ (48 %); 77 $[Ph]^+$ (100 %); 60 $[SC_2H_4]^+$ (20 %); 51 $[C_4H_3]^+$ (68 %).

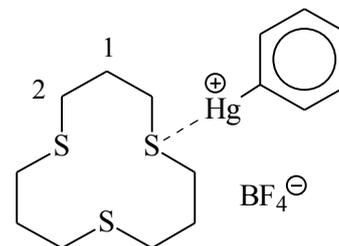
$[PhHg([12]aneS_3)](BF_4)$ (28)

Einer Lösung von 0.071 g (0.20 mmol) Diphenylquecksilber und 0.044 g (0.20 mmol) 1,5,9-Trithiacyclododecan in 2 ml Acetonitril werden 25 μ l (\triangleq 0.20 mmol HBF_4) wässrige HBF_4 (50 Gew.-%) zugetropft. In dieses Reaktionsgemisch läßt man Diethylether über die Gasphase eindiffundieren, was nach einer Woche zur Kristallisation sehr feiner, farbloser Nadelbüschel führt. Der Feststoff wird über eine P4-Fritte filtriert, mit wenig kaltem THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.080 g (68 %)

Schmelzpunkt: 177 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3046w; 2922m; 2851w; 1574m (v(Ph)); 1481m; 1441s; 1416m; 1304m; 1250m; 1022vs (br, BF_4^-); 839w; 799vw; 756w; 729s, 692s (δ (Ph)); 521m (BF_4^-); 446m (δ (PhHg)).



1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , 300 MHz): δ [ppm] = 2.04 (quint., 6H, H_1); 2.98 (t, 12H, H_2); 7.30–7.50 (m, $^3J(^1H, ^{199}Hg) = 212.3$ Hz, 5H, H_{Ph}).

^{13}C -NMR-Spektrum (CD_3CN , 75.5 MHz): δ [ppm] = 27.05 (C_1); 30.50 (C_2); 130.10 (p -C); 129.92 ($^3J(^{13}C, ^{199}Hg) = 214.5$ Hz, m -C); 137.14 ($^2J(^{13}C, ^{199}Hg) = 121.8$ Hz, o -C); 152.40 ($^1J(^{13}C, ^{199}Hg)$ nicht zu beobachten, $ipso$ -C).

1H -NMR-Spektrum ($DMSO-d_6$, 300 MHz): δ [ppm] = 1.81 (quint., 6H, H_1); 2.69 (t, 12H, H_2); 7.26 (dd, 1H, p -H); 7.33 (t, 2H, m -H); 7.39 (d, $^3J(^1H, ^{199}Hg) = 232.5$ Hz, 2H, o -H).

^{13}C -NMR-Spektrum ($DMSO-d_6$, 75.5 MHz): δ [ppm] = 26.08 (C_1); 27.83 (C_2); 128.19 (p -C); 128.52 ($^3J(^{13}C, ^{199}Hg) = 242.0$ Hz, m -C); 136.60 ($^2J(^{13}C, ^{199}Hg) = 127.3$ Hz, o -C); 145.60 ($^1J(^{13}C, ^{199}Hg)$ nicht zu beobachten, $ipso$ -C).

^{199}Hg -NMR (CD_3CN , 40 mM): δ [ppm] = -1224.4.

Massenspektrum (CI): $m/z = 501$ $[M - BF_4]^+$ (8 %); 279 $[ttcdd + tBu]^+$ (12 %); 265 $[ttcdd + iPr]^+$ (12 %); 251 $[ttcdd + H]^+$ (100 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 356$ [HgPh_2] $^+$ (50 %); 279 [HgPh] $^+$ (21 %); 202 [Hg] $^+$ (43 %); 154 [$(\text{Ph})_2$] $^+$ (9 %); 106 [$\text{ttcdd} - \text{SC}_6\text{H}_{12}$] $^+$ (8 %); 77 [Ph] $^+$ (100 %); 51 [C_4H_3] $^+$ (93 %).

7.2.9 Synthese von Hg^{2+} -Thioetherverbindungen

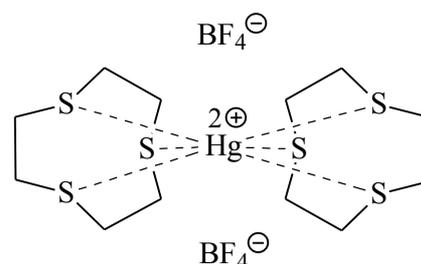
[Hg([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN (29)

Die Zugabe von 152 μl (≈ 1.10 mmol HBF_4) einer 54 %-igen Lösung von HBF_4 in Diethylether zu einer Lösung von 0.177 g (0.50 mmol) Diphenylquecksilber und 0.180 g (1.00 mmol) 1,4,7-Trithiacyclononan in 10 ml THF führt zur spontanen Fällung eines mikrokristallinen, farblosen Feststoffes. Dieser wird nach 6 h abfiltriert, mit THF gewaschen und in 20 ml Acetonitril aufgenommen. In diese Lösung läßt man Diethylether über die Gasphase eindiffundieren, was nach 5 Tagen zur Kristallisation farbloser Nadelplatten führt. Der Feststoff wird mit Hilfe einer P4-Fritte isoliert, mit THF gewaschen und kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.358 g (88 %)

Schmelzpunkt: 189 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971vw; 2949vw; 2911w; 2899w; 2803vw; 2249m (CH_3CN); 1443s; 1408s; 1300s; 1285s; 1059vs, 1036vs (br, BF_4^-); 920s; 883s; 822s; 604w; 534m; 521s (BF_4^-); 424m.



	¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz), δ [ppm]	¹³ C-NMR-Spektrum (75.5 MHz), δ [ppm]
	CH ₂ (24H)	CH ₂
CD ₃ CN	2.9–3.3 (m)	28.28
DMF-d ₇	3.37 (s)	27.91
DMSO-d ₆	3.15 (s)	27.29
D ₂ O	3.0–3.4 (m)	27.60

¹⁹⁹Hg-NMR (CD₃CN, 40 mM): δ [ppm] = -304.6.

Massenspektrum (CI): $m/z = 181$ [$\text{ttcn} + \text{H}$] $^+$ (100 %); 121 [$(\text{ttcn} - \text{SC}_2\text{H}_4) + \text{H}$] $^+$ (97 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 202$ $[\text{Hg}]^+$ (15 %); 180 $[\text{ttcn}]^+$ (22 %); 120 $[\text{ttcn} - \text{SC}_2\text{H}_4]^+$ (100 %); 106 $[\text{ttcn} - \text{SC}_3\text{H}_6]^+$ (10 %); 92 $[\text{ttcn} - \text{SC}_4\text{H}_8]^+$ (16 %); 61 $[\text{SC}_2\text{H}_4 + \text{H}]^+$ (63 %); 45 $[\text{HCS}]^+$ (38 %).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_8\text{HgS}_6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ($M = 816.98$): C 23.52, H 3.70, Hg 24.55, S 23.55; gef.: C 23.58, H 3.57, Hg 25.0, S 23.9 %.

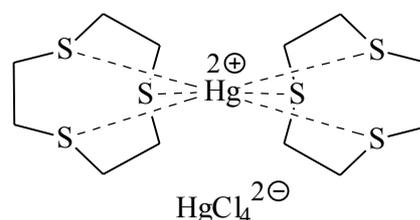
$[\text{Hg}([\text{9}]\text{aneS}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ (**30**)

Die leicht trübe Lösung von 0.355 g (1.00 mmol) Diphenylquecksilber und 0.180 g (1.00 mmol) 1,4,7-Trithiacyclononan in 25 ml Acetonitril wird mit 2.2 ml (≈ 2.2 mmol HCl) einer 1.0 M Lösung von HCl in Diethylether versetzt. Nach 6 h läßt man in die nun klare Lösung Diethylether über die Gasphase eindiffundieren, wodurch **30** nach 5 Tagen in Form farbloser Stäbchen kristallisiert. Der Feststoff wird mit einer P3-Fritte abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.380 g (84 %)

Schmelzpunkt: 185 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957m; 2928m; 1437s; 1402s; 1308m; 1289s; 1258m; 1188m; 1132m; 924m; 883s; 818s; 604w; 428m; 421m.



	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz), δ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75.5 MHz), δ [ppm]
	CH_2 (s, 24H)	CH_2
CD_3CN	3.10	33.8
DMF-d_7	3.25	32.55
DMSO-d_6	3.09	30.98
D_2O	3.21 (br)	28.46

Massenspektrum (CI): $m/z = 301$ $[\text{ttcn} + \text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8]^+$ (10 %); 181 $[\text{ttcn} + \text{H}]^+$ (100 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 272$ $[\text{HgCl}_2]^+$ (39 %); 237 $[\text{HgCl}]^+$ (3 %); 202 $[\text{Hg}]^+$ (23 %); 180 $[\text{ttcn}]^+$ (100 %); 120 $[\text{ttcn} - \text{SC}_2\text{H}_4]^+$ (28 %); 106 $[\text{ttcn} - \text{SC}_3\text{H}_6]^+$ (59 %); 92 $[\text{ttcn} - \text{SC}_4\text{H}_8]^+$ (17 %); 61 $[\text{SC}_2\text{H}_4 + \text{H}]^+$ (88 %); 45 $[\text{HCS}]^+$ (40 %).

Elementaranalyse: ber. für $C_{12}H_{24}Cl_4Hg_2S_6$ ($M = 903.67$): C 15.95, H 2.68, Cl 15.69, Hg 44.39, S 21.29; gef.: C 16.03, H 2.73, Cl 16.1, Hg 44.4, S 20.5 %.

$[Hg([10]aneS_3)_2](BF_4)_2 \cdot 2 CH_3NO_2$ (**31**)

In einer Lösung von 0.097 g (0.50 mmol) 1,4,7-Trithiacyclodecan in 5 ml Nitromethan werden 0.089 g (0.25 mmol) Diphenylquecksilber suspendiert. Die Zugabe von 83 μ l (\triangleq 0.60 mmol HBF_4) einer 54 %-igen Lösung von HBF_4 in Diethylether führt zum sofortigen Aufklaren des Reaktionsgemisches. Nach 6 h läßt man Diethylether über die Gasphase eindiffundieren, wodurch es nach 5 Tagen zur Kristallisation farblosen Quader kommt. Der Feststoff wird über eine P4-Fritte filtriert, mit wenig THF gewaschen und kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.175 g (79 %)

(bezogen auf

$[Hg([10]aneS_3)_2](BF_4)_2 \cdot 2 CH_3NO_2$)

Schmelzpunkt: 136 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963w; 2911m;

1551s (CH_3NO_2); 1418s; 1373m (CH_3NO_2);

1277m; 1053vs, 1034vs (br, BF_4^-); 901m; 824m; 785w; 656m; 534w; 521m (BF_4^-); 403w.

1H -NMR-Spektrum (CD_3CN , 500 MHz): δ [ppm] = 2.19 (s, br, 4H, H_1); 3.14 (s, br, 8H, H_2); 3.31 (t, 8H, H_4); 3.38 (t, 8H, H_3).

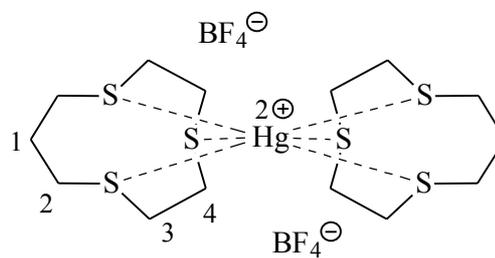
^{13}C -NMR-Spektrum (CD_3CN , 125.8 MHz): δ [ppm] = 28.53 (C_1); 30.42 (C_4); 33.11 (C_3); 34.45 (C_2).

1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 2.04 (s, br, 4H, H_1); 3.14 (t, 8H, H_2); 3.30 (s, 16H, H_3/H_4).

^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 27.15 (C_1); 31.38 (C_4); 31.86 (C_2); 32.80 (C_3).

Massenspektrum (CI): m/z = 251 [ttcd + tBu] $^+$ (9 %); 195 [ttcd + H] $^+$ (100 %); 167 [(ttcd - C_2H_4) + H] $^+$ (3 %).

Massenspektrum (EI): m/z = 202 [Hg] $^+$ (1 %); 134 [ttcd - SC_2H_4] $^+$ (18 %); 120 [(ttcd - SC_3H_6)] $^+$ (100 %); 106 [ttcd - SC_4H_8] $^+$ (67 %); 92 [ttcd - SC_5H_{10}] $^+$ (31 %); 61 [SC_2H_4 + H] $^+$ (83 %); 45 [HCS] $^+$ (83 %).



7.2.10 Synthese von MeHg^+ -, PhHg^+ - und Hg^{2+} -Thioether-Sulfonamidverbindungen

$[\text{MeHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**32**)

0.40 ml (\triangleq 0.40 mmol MeHgOH) einer 1.0 M MeHgOH -Lösung in H_2O werden mit 63 μl (\triangleq 0.50 mmol HBF_4) wässriger HBF_4 (50 Gew.-%) versetzt, und die Lösung wird nach 12 h vollständig eingengt. Der farblose, ölige Rückstand wird in 1 ml Acetonitril aufgenommen und mit einer Lösung von 0.127 g (0.40 mmol) 7-(Toluolsulfonyl)-7-aza-1,4-dithiacyclononan in 4 ml Acetonitril versetzt. Nach 6 h engt man das Reaktionsgemisch auf ~ 2 ml ein und läßt über die Gasphase Diethylether eindiffundieren. Nach 2 Tagen kristallisiert **32** in Form farbloser Kuben. Diese werden mit Hilfe einer P3-Fritte isoliert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.208 g (84 %)

Schmelzpunkt: 186 °C (Zers.)

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3086vw;
3057vw; 2994w; 2932w; 2874vw;
1595m (v(Tol)); 1493w; 1466m;
1449w; 1412w; 1343s; 1312m;
1292w; 1256w; 1177s; 1161s; 1049s (br, BF_4^-);

980m; 909m; 851m; 824m; 801m; 712m; 687s; 567m; 546s; 521m (BF_4^-); 444w; 424w.

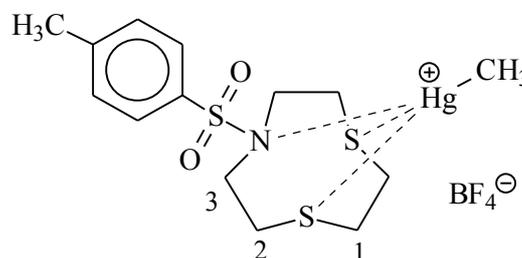
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3CN , 300 MHz): δ [ppm] = 1.19 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 236.1$ Hz, 3H, HgCH_3); 2.44 (s, 3H, Tol- CH_3); 3.14 (s, br, 4H, H_3); 3.26 (s, 8H, H_1/H_2); 7.47 (d, 2H, *m*-H); 7.71 (d, 2H, *o*-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD_3CN , 75.5 MHz): δ [ppm] = 5.83 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 139.8$ Hz, HgCH_3); 21.60 (Tol- CH_3); 31.04 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 144.3$ Hz, C_1); 32.70 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 144.1$ Hz, C_2); 46.76 ($^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141.4$ Hz, C_3); 129.59 (*o*-C); 131.17 (*m*-C); 131.33 (*ipso*-C); 146.79 (*p*-C).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6 , 300 MHz): δ [ppm] = 0.90 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 250.4$ Hz, 3H, HgCH_3); 2.40 (s, 3H, Tol- CH_3); 3.13 (s, br, 4H, H_2); 3.17 (m, 4H, H_1); 3.28 (m, 4H, H_3); 7.45 (d, 2H, *m*-H); 7.70 (d, 2H, *o*-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 2.13 (HgCH_3); 20.96 (Tol- CH_3); 31.68 (C_2); 32.48 (C_1); 50.88 (C_3); 127.50 (*o*-C); 129.98 (*m*-C); 133.02 (*ipso*-C); 143.92 (*p*-C).

Massenspektrum (CI): $m/z = 534$ [$\text{M} - \text{BF}_4$] $^+$ (21 %); 515 [$(\text{TsNdtcn} + \text{TsNC}_2\text{H}_4) + \text{H}$] $^+$ (11 %); 359 [$\text{TsNdtcn} + \text{NC}_2\text{H}_4$] $^+$ (6 %); 318 [$\text{TsNdtcn} + \text{H}$] $^+$ (100 %).



Massenspektrum (EI): $m/z = 317$ [TsNdtcn]⁺ (27 %); 270 [TsNdtcn - SCH₃]⁺ (15 %); 257 [TsNdtcn - SC₂H₄]⁺ (62 %); 244 [TsNdtcn - SC₃H₅]⁺ (72 %); 232 [HgMe₂]⁺ (4 %); 217 [HgMe]⁺ (15 %); 202 [Hg]⁺ (17 %); 184 [TsNdtcn - S₂C₅H₉]⁺ (41 %); 162 [TsNdtcn - Ts]⁺ (65 %); 155 [Ts]⁺ (84 %); 102 [TsNdtcn - SC₂H₄ - Ts]⁺ (80 %); 91 [Tol]⁺ (100 %); 88 [TsNdtcn - SC₃H₆ - Ts]⁺ (94 %); 42 [NC₂H₄]⁺ (73 %).

Elementaranalyse: ber. für C₁₄H₂₂BF₄HgNO₂S₃ (M = 619.90): C 27.13, H 3.58, Hg 32.36, N 2.26, S 15.52; gef.: C 27.10, H 3.56, Hg 31.6, N 2.26, S 15.0 %.

[PhHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (33)

0.142 g (0.40 mmol) Diphenylquecksilber und 0.127 g (0.40 mmol) 7-(Toluolsulfonyl)-7-aza-1,4-dithiacyclononan werden in 4 ml THF gelöst und mit 50 µl (≙ 0.40 mmol HBF₄) wässriger HBF₄ (50 Gew.-%) versetzt. Die zunächst leicht trübe Lösung klärt langsam auf, und nach 2 Tagen kommt es zur Kristallisation farbloser Nadelpfatten. Der Feststoff wird mit Hilfe einer P4-Fritte abfiltriert, mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.196 g (72 %)

Schmelzpunkt: 204 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3046vw;

3019w; 2937vw; 2861w; 1595m

(v(Tol)); 1570m (v(Ph)); 1491w;

1478m; 1464m; 1429m; 1379w;

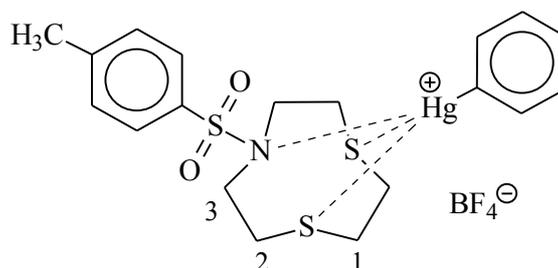
1339s; 1312m; 1159s; 1072s, 1017s (br, BF₄⁻);

910m; 855m; 814m; 739s (δ(Ph)); 691s; 565m; 546s; 521m (BF₄⁻); 446m (δ(PhHg)); 428w.

¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN, 500 MHz): δ [ppm] = 2.45 (s, 3H, Tol-CH₃); 3.21 (s, br, 4H, H₃); 3.34 (s, 8H, H₁/H₂); 7.28 (m, 1H, *p*-H_{Ph}); 7.38 (m, 2H, *m*-H_{Ph}); 7.47 (d, 2H, *m*-H_{Tol}); 7.54 (d, ³J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 218.9 Hz, 2H, *o*-H_{Ph}); 7.72 (d, 2H, *o*-H_{Tol}).

¹³C-NMR-Spektrum (CD₃CN, 125.8 MHz): δ [ppm] = 21.64 (Tol-CH₃); 30.99 (C₁); 32.95 (C₂); 46.88 (C₃); 129.46 (*p*-C_{Ph}); 129.65 (*o*-C_{Tol}); 129.70 (³J(¹³C, ¹⁹⁹Hg) = 228.3 Hz, *m*-C_{Ph}); 131.24 (*m*-C_{Tol}); 131.30 (*ipso*-C_{Tol}); 138.19 (²J(¹³C, ¹⁹⁹Hg) = 122.1 Hz, *o*-C_{Ph}); 146.94 (*p*-C_{Tol}); 152.16 (¹J(¹³C, ¹⁹⁹Hg) nicht zu beobachten, *ipso*-C_{Ph}).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆, 500 MHz): δ [ppm] = 2.40 (s, 3H, Tol-CH₃); 3.15 (t, 4H, H₂); 3.22 (s, 4H, H₁); 3.30 (t, 4H, H₃); 7.25 (m, 1H, *p*-H_{Ph}); 7.33 (m, 2H, *m*-H_{Ph}); 7.43 (d, ³J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 230.2 Hz, 2H, *o*-H_{Ph}); 7.45 (d, 2H, *m*-H_{Tol}); 7.71 (d, 2H, *o*-H_{Tol}).



^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 20.97 (Tol- CH_3); 31.88 (C_2); 32.59 (C_1); 51.04 (C_3); 127.51 (*o*- C_{Tol}); 128.13 (*p*- C_{Ph}); 128.50 ($^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 238.2$ Hz, *m*- C_{Ph}); 129.98 (*m*- C_{Tol}); 133.04 (*ipso*- C_{Tol}); 136.76 ($^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg}) = 125.4$ Hz, *o*- C_{Ph}); 143.94 (*p*- C_{Tol}); 146.85 ($^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{199}\text{Hg})$ nicht zu beobachten, *ipso*- C_{Ph}).

Massenspektrum (CI): $m/z = 596$ [$\text{M} - \text{BF}_4$] $^+$ (14 %); 515 [(TsNdtcn + TsNC $_2$ H $_4$) + H] $^+$ (3 %); 318 [TsNdtcn + H] $^+$ (100 %); 258 [(TsNdtcn - SC $_2$ H $_4$) + H] $^+$ (33 %).

Massenspektrum (EI): $m/z = 356$ [HgPh $_2$] $^+$ (39 %); 317 [TsNdtcn] $^+$ (24 %); 279 [HgPh] $^+$ (18 %); 257 [TsNdtcn - SC $_2$ H $_4$] $^+$ (72 %); 244 [TsNdtcn - SC $_3$ H $_5$] $^+$ (56 %); 184 [TsNdtcn - S $_2$ C $_5$ H $_9$] $^+$ (35 %); 162 [TsNdtcn - Ts] $^+$ (47 %); 155 [Ts] $^+$ (81 %); 102 [TsNdtcn - SC $_2$ H $_4$ - Ts] $^+$ (65 %); 91 [Tol] $^+$ (100 %); 88 [TsNdtcn - SC $_3$ H $_6$ - Ts] $^+$ (90 %); 77 [Ph] $^+$ (98 %); 51 [C $_4$ H $_3$] $^+$ (69 %); 42 [NC $_2$ H $_4$] $^+$ (62 %).

Elementaranalyse: ber. für C $_{19}$ H $_{24}$ BF $_4$ HgNO $_2$ S $_3$ (M = 681.97): C 33.46, H 3.55, Hg 29.41, N 2.05, S 14.10; gef.: C 33.62, H 3.56, Hg 28.8, N 2.06, S 13.4 %.

[Hg(Ts[9]aneNS $_2$) $_2$](BF $_4$) $_2$ · x CH $_3$ CN (**34**)

Die zunächst leicht trübe Lösung von 0.054 g (0.15 mmol) Diphenylquecksilber und 0.096 g (0.30 mmol) 7-(Toluolsulfonyl)-7-aza-1,4-dithiacyclononan in 3 ml Acetonitril wird mit 55 μl (\approx 0.40 mmol HBF $_4$) einer 54 %-igen Lösung von HBF $_4$ in Diethylether versetzt. Nach 2 Tagen kristallisiert **34** in Form kleiner, farbloser Kuben. Der Feststoff wird über eine P4-Fritte filtriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.123 g (70 %), für x = 3.5

Schmelzpunkt: 207 °C

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] =

3001w; 2957w; 2926w;

2864vw; 2249w (CH $_3$ CN);

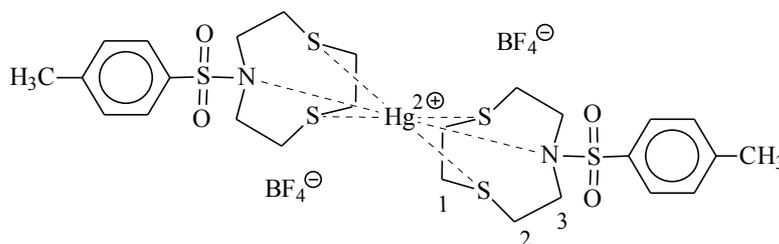
1597m (v(Tol)); 1491w;

1462m; 1412m; 1343m; 1312m;

1159s; 1055s (br, BF $_4^-$); 905m; 849m; 816m; 706m; 687s; 567m; 546s; 521m (BF $_4^-$); 428w.

^1H -NMR-Spektrum (CD $_3$ CN, 300 MHz): δ [ppm] = 2.47 (s, 6H, Tol- CH_3); 2.9–3.8 (s, br, 24H, H $_1$ /H $_2$ /H $_3$); 7.52 (d, 4H, *m*-H); 7.77 (d, 4H, *o*-H).

^{13}C -NMR-Spektrum (CD $_3$ CN, 75.5 MHz): δ [ppm] = 21.69 (Tol- CH_3); 29.63 (C_1); 32.42 (C_2); 45.81 (C_3); 129.80 (*ipso*-C); 129.98 (*o*-C); 131.46 (*m*-C); 147.85 (*p*-C).



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ [ppm] = 2.40 (s, 6H, Tol- CH_3); 3.16 (t, 8H, H_2); 3.23 (s, 8H, H_1); 3.33 (t, 8H, H_3); 7.46 (d, 4H, *m*-H); 7.72 (d, 4H, *o*-H).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (DMSO- d_6 , 125.8 MHz): δ [ppm] = 20.98 (Tol- CH_3); 32.30 (C_2); 32.71 (C_1); 51.03 (C_3); 127.58 (*o*-C); 130.04 (*m*-C); 132.83 (*ipso*-C); 144.14 (*p*-C).

Massenspektrum (CI): m/z = 575 [(TsNdtcn + TsNSC $_4\text{H}_8$) + H] $^+$ (6 %); 547 [(TsNdtcn + TsNSC $_2\text{H}_4$) + H] $^+$ (9 %); 515 [(TsNdtcn + TsNC $_2\text{H}_4$) + H] $^+$ (3 %); 318 [TsNdtcn + H] $^+$ (100 %); 258 [(TsNdtcn - SC $_2\text{H}_4$) + H] $^+$ (9 %).

Massenspektrum (EI): m/z = 257 [TsNdtcn - SC $_2\text{H}_4$] $^+$ (100 %); 242 [TsNdtcn - SC $_3\text{H}_7$] $^+$ (30 %); 184 [TsNdtcn - S $_2\text{C}_5\text{H}_9$] $^+$ (53 %); 155 [Ts] $^+$ (94 %); 102 [TsNdtcn - SC $_2\text{H}_4$ - Ts] $^+$ (96 %); 91 [Tol] $^+$ (98 %); 74 [NC $_2\text{H}_4\text{S}$] $^+$ (58 %); 42 [NC $_2\text{H}_4$] $^+$ (94 %).

Elementaranalyse: ber. für C $_{26}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{F}_8\text{HgN}_2\text{O}_4\text{S}_6 \cdot 3.5 \text{CH}_3\text{CN}$ (M = 1152.83): C 34.38, H 4.24, Hg 17.40, N 6.68, S 16.69; gef.: C 34.04, H 4.22, Hg 17.3, N 6.51, S 16.0 %.

8 Anhang

8.1 Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse

Tab. 8-1a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{H}(\text{adalip})_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (**14**).

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{Cl}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$
Molmasse	954.28
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 12.9150(10) \text{ \AA}$ $b = 19.7570(10) \text{ \AA}$ $c = 19.0100(10) \text{ \AA}$
	$\beta = 102.340(10)^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	4738.6(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.338
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.629
Kristallabmessungen [mm]	0.55 x 0.45 x 0.23
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.03 bis 25.98
Zahl der gemessenen Reflexe	34786
Zahl der unabhängigen Reflexe	8750
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4362
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.8688, 0.7235
Verwendete Daten / restraints / Parameter	8750 / 15 / 581
Goodness-of-fit an F^2	0.923
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0730$, $wR2 = 0.1894$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1394$, $wR2 = 0.2253$
max./min. Restelektronendichte [e/\AA^3]	+0.759, -0.646

Die Verfeinerung der vermutlich fehlgeordneten Position des Protons erfolgte unter Fixierung der H(2)–O(2)-Bindungslänge isotrop als vollbesetztes H-Atom (s. dazu S. 39).

Beide 1,2-Dithiolan-Ringe der asymmetrischen Einheit liegen fehlgeordnet vor. Eine zufriedenstellende Auflösung der Fehlordnung gelang im Falle des einen Dithiolan-Rings durch einen Split in zwei S(1)-Atom-Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.85 [S(1A)] und 0.15 [S(1B)]. Das S(1B)-Atom wurde dabei isotrop verfeinert. Im zweiten Dithiolanring wurden alle Ringatome [S(3), S(4), C(19), C(20), C(21)] auf gesplitteten Positionen mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert. Dabei wurden in beiden durch den Split entstandenen Dithiolan-Ringen jeweils die S–S-, S–C- sowie die C(21)–C(22)-Bindungslängen eingeschränkt vorgegeben. In gleicher Weise wurden die Abstände C(19B)–C(21B) und S(3B)–C(21B) zugewiesen (DFIX-

Anweisungen). Die Verfeinerung der fehlgeordneten S(3)- und S(4)-Positionen erfolgte anisotrop, die der C(19)-, C(20)- und C(21)-Positionen isotrop.

Letztlich konnten die beiden fehlgeordneten Chloroformmoleküle der asymmetrischen Einheit durch gesplittete Cl-Atom-Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.75 (A) und 0.25 (B) bzw. 0.5 (A) und 0.25 (B, C) anisotrop zufriedenstellend verfeinert werden.

Tab. 8-1b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{H(adalip)}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (**14**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
S(1A)	1560(2)	7160(1)	3608(2)	96(1)
S(1B)	1126(14)	7022(9)	2901(11)	121(5)
S(2)	2491(1)	6841(1)	2951(1)	87(1)
O(1)	6094(2)	3838(1)	2668(2)	49(1)
N(1)	7253(2)	4641(2)	3169(2)	35(1)
C(1)	588(5)	6533(4)	3328(4)	87(2)
C(2)	1123(5)	5891(3)	3314(5)	92(2)
C(3)	2029(5)	5954(3)	2870(4)	79(2)
C(4)	2886(4)	5470(2)	3119(4)	63(2)
C(5)	3768(4)	5480(2)	2692(3)	56(1)
C(6)	4646(3)	4992(2)	2995(3)	46(1)
C(7)	5502(3)	4999(2)	2552(3)	38(1)
C(8)	6316(3)	4460(2)	2798(2)	37(1)
C(9)	8154(3)	4191(2)	3497(2)	36(1)
C(10)	9071(3)	4660(2)	3823(3)	46(1)
C(11)	7865(4)	3756(2)	4092(3)	47(1)
C(12)	8486(4)	3743(2)	2926(3)	46(1)
C(13)	10041(4)	4237(3)	4172(3)	58(1)
C(14)	9751(4)	3809(3)	4773(3)	66(2)
C(15)	8847(4)	3338(3)	4448(3)	61(1)
C(16)	9157(5)	2880(3)	3875(3)	67(2)
C(17)	9455(4)	3318(3)	3289(3)	58(1)
C(18)	10363(4)	3781(3)	3611(3)	66(2)
S(3A)	7232(8)	524(4)	5308(5)	200(3)
S(4A)	7184(4)	1081(4)	4570(3)	144(2)
S(3B)	5423(5)	778(3)	5468(3)	131(2)
S(4B)	6000(4)	548(2)	4625(3)	113(2)
O(2)	4300(2)	3618(1)	1987(2)	49(1)
N(2)	3022(2)	2844(2)	1637(2)	36(1)
C(19A)	6552(14)	960(8)	5915(10)	107(5)
C(20A)	6635(13)	1611(7)	5739(8)	74(3)

C(21A)	6729(11)	1698(7)	4820(8)	78(4)
C(19B)	6045(19)	1523(12)	5680(13)	142(8)
C(20B)	7130(20)	1589(17)	5430(18)	192(12)
C(21B)	6470(30)	1365(16)	4573(17)	270(20)
C(22)	5789(7)	2045(4)	4334(4)	97(2)
C(22D)	5789(7)	2045(4)	4334(4)	97(2)
C(23)	5671(6)	2011(3)	3521(4)	80(2)
C(24)	4846(4)	2490(2)	3128(3)	50(1)
C(25)	4720(3)	2456(2)	2316(3)	43(1)
C(26)	3995(3)	3000(2)	1956(3)	39(1)
C(27)	2142(3)	3316(2)	1332(2)	34(1)
C(28)	1168(3)	2874(2)	1034(3)	43(1)
C(29)	2397(4)	3750(2)	718(3)	45(1)
C(30)	1905(3)	3774(2)	1931(3)	41(1)
C(31)	219(3)	3328(2)	724(3)	48(1)
C(32)	475(4)	3761(3)	122(3)	58(1)
C(33)	1443(4)	4202(2)	416(3)	52(1)
C(34)	1214(4)	4659(2)	1014(3)	58(1)
C(35)	944(4)	4225(2)	1615(3)	51(1)
C(36)	-17(4)	3790(3)	1318(3)	56(1)
Cl(1)	7522(1)	6247(1)	3443(1)	47(1)
C(1S)	2019(4)	3849(3)	-1772(3)	62(1)
Cl(2A)	973(7)	4419(4)	-1693(4)	90(2)
Cl(3A)	1670(9)	3038(5)	-1616(7)	96(2)
Cl(4A)	3168(5)	4076(3)	-1159(4)	128(2)
Cl(2B)	1270(20)	4518(11)	-1680(12)	109(9)
Cl(3B)	1450(30)	3037(12)	-1576(19)	90(7)
Cl(4B)	3293(11)	3977(4)	-1224(9)	65(3)
C(2S)	3722(5)	3695(3)	5160(4)	74(2)
Cl(5A)	3167(7)	3017(7)	4608(8)	84(3)
Cl(6A)	5046(13)	3528(7)	5564(7)	85(5)
Cl(7A)	3680(20)	4377(14)	4683(16)	223(13)
Cl(5B)	3190(20)	2889(14)	4769(19)	88(7)
Cl(6B)	5130(19)	3704(15)	5223(13)	192(15)
Cl(7B)	3350(18)	4392(11)	4700(20)	123(8)
Cl(5C)	3277(8)	3450(8)	4280(7)	123(4)
Cl(6C)	4880(30)	3410(20)	5620(20)	94(8)
Cl(7C)	3610(30)	4671(17)	4996(11)	126(6)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-2a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2] \cdot \text{THF}$.

Summenformel		$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Hg}_3\text{O}_5\text{S}_4$
Molmasse		1240.70
Temperatur [K]		213(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$\alpha = 99.780(10)^\circ$	$a = 5.5730(10) \text{ \AA}$
	$\beta = 94.930(10)^\circ$	$b = 8.1750(10) \text{ \AA}$
	$\gamma = 94.700(10)^\circ$	$c = 20.781(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]		925.1(2)
Z		1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]		2.227
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		12.679
Kristallabmessungen [mm]		0.32 x 0.28 x 0.06
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]		2.54 bis 26.00
Zahl der gemessenen Reflexe		11179
Zahl der unabhängigen Reflexe		3334
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		2743
Absorptionskorrektur		numerisch
max./min. Transmission		0.5167, 0.1065
Verwendete Daten / restraints / Parameter		3334 / 10 / 195
Goodness-of-fit an F^2		1.014
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)		$R1 = 0.0360$, $wR2 = 0.0796$
R-Werte (alle Daten)		$R1 = 0.0477$, $wR2 = 0.0859$
max./min. Restelektronendichte [e/\AA^3]		+3.27, -1.207

Das um ein Inversionzentrum fehlgeordnete THF-Molekül wurde mit idealisierter Geometrie isotrop verfeinert. Der Besetzungsfaktor der beteiligten Atome beträgt 0.5.

Tab. 8-2b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[(\text{PhHg})_2\text{Hg}(\text{HlipS}_2)_2] \cdot \text{THF}$.

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg(1)	1810(1)	3584(1)	4245(1)	32(1)
Hg(2)	5000	0	5000	23(1)
S(1)	2946(3)	3627(2)	5367(1)	31(1)
S(2)	3609(3)	-752(2)	5944(1)	25(1)
O(1)	11253(13)	-590(12)	9240(3)	75(3)
O(2)	7941(13)	560(12)	9494(3)	75(3)

C(1)	495(11)	2311(8)	5607(4)	25(1)
C(2)	1005(12)	2008(9)	6307(3)	25(1)
C(3)	3381(11)	1284(8)	6470(3)	22(1)
C(4)	3568(12)	1069(9)	7186(3)	26(1)
C(5)	6053(12)	602(9)	7437(3)	30(2)
C(6)	6316(13)	597(10)	8167(4)	34(2)
C(7)	8790(15)	146(13)	8388(4)	47(2)
C(8)	9259(15)	62(12)	9090(4)	47(2)
C(9)	-1209(13)	3372(10)	2939(4)	32(2)
C(10)	-1702(14)	3651(10)	2300(4)	39(2)
C(11)	16(14)	4410(10)	1999(4)	39(2)
C(12)	2313(15)	4883(11)	2328(4)	40(2)
C(13)	2806(13)	4596(9)	2960(4)	32(2)
C(14)	1077(13)	3836(9)	3276(4)	30(2)
O(1S)	4460(50)	4710(40)	9256(11)	209(11)
C(1S)	5500(50)	6330(40)	9572(19)	209(11)
C(2S)	6020(60)	6170(50)	10297(16)	209(11)
C(3S)	4220(70)	4700(60)	10375(14)	209(11)
C(4S)	2830(50)	4150(50)	9688(18)	209(11)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-3a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von PhHgCl.

Summenformel	C_6H_5ClHg
Molmasse	313.14
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmma
Gitterkonstanten	$a = 6.8560(10) \text{ \AA}$ $b = 6.8820(10) \text{ \AA}$ $c = 14.309(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]	675.14(17)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	3.081
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	23.077
Kristallabmessungen [mm]	0.44 x 0.38 x 0.03
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.85 bis 26.02
Zahl der gemessenen Reflexe	4093
Zahl der unabhängigen Reflexe	385
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	376

Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.5444, 0.0351
Verwendete Daten / restraints / Parameter	385 / 1 / 36
Goodness-of-fit an F^2	1.105
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0173$, $wR2 = 0.0436$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0178$, $wR2 = 0.0439$
max./min. Restelektronendichte [$e/\text{\AA}^3$]	+1.623, -0.614

Tab. 8-3b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für PhHgCl.

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg	0	2500	889(1)	31(1)
Cl	0	2500	-750(2)	37(1)
C(1)	0	2500	2318(6)	25(2)
C(2)	1274(12)	3706(13)	2810(6)	36(2)
C(3)	1259(13)	3678(15)	3784(6)	42(2)
C(4)	0	2500	4251(3)	41(2)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-4a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{MeHg}([\text{9}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**22**).

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{HgS}_3$
Molmasse	482.77
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 7.7802(4) \text{ \AA}$ $b = 42.319(2) \text{ \AA}$ $c = 8.6996(5) \text{ \AA}$
	$\beta = 109.098(6)^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	2706.7(2)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2.369
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	11.852
Kristallabmessungen [mm]	0.40 x 0.33 x 0.21

Gemessener θ -Bereich [°]	2.77 bis 26.03
Zahl der gemessenen Reflexe	19449
Zahl der unabhängigen Reflexe	5087
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3661
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.1898, 0.0877
Verwendete Daten / restraints / Parameter	5087 / 0 / 289
Goodness-of-fit an F^2	0.983
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0797
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0712, wR2 = 0.0907
max./min. Restelektronendichte [$e/\text{\AA}^3$]	+2.059, -2.349

Tab. 8-4b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für [MeHg([9]aneS₃)](BF₄) (**22**)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg(1)	5235(1)	4301(1)	4283(1)	49(1)
Hg(2)	919(1)	3209(1)	7219(1)	46(1)
S(1)	6730(3)	4786(1)	6082(2)	32(1)
S(2)	3914(3)	4204(1)	6838(2)	29(1)
S(3)	8184(3)	4013(1)	6521(2)	31(1)
S(4)	-2058(3)	3300(1)	4546(2)	28(1)
S(5)	2541(3)	3442(1)	5106(2)	32(1)
S(6)	1061(3)	2680(1)	5573(2)	32(1)
C(1)	3920(14)	4165(4)	1888(10)	82(5)
C(2)	5846(11)	4787(2)	7771(9)	33(2)
C(3)	4036(10)	4614(2)	7473(9)	32(2)
C(4)	5792(11)	4010(2)	8410(8)	35(2)
C(5)	7046(11)	3815(2)	7783(9)	36(2)
C(6)	9372(11)	4332(2)	7806(9)	34(2)
C(7)	9059(11)	4659(2)	6990(9)	31(2)
C(8)	1495(14)	3335(4)	9641(10)	80(5)
C(9)	-1179(10)	3473(2)	3039(8)	31(2)
C(10)	638(10)	3651(2)	3742(8)	32(2)
C(11)	2771(11)	3097(2)	3939(9)	33(2)
C(12)	2907(10)	2788(3)	4824(9)	36(2)
C(13)	-896(10)	2698(2)	3734(8)	28(2)
C(14)	-2476(11)	2892(2)	3874(8)	32(2)
B(1)	-858(15)	4522(3)	2438(12)	38(2)
B(2)	6301(14)	3002(3)	9011(11)	35(2)

F(1)	-1504(10)	4220(2)	1863(8)	82(2)
F(2)	540(8)	4490(2)	3873(6)	74(2)
F(3)	-218(10)	4653(2)	1281(6)	77(2)
F(4)	-2181(10)	4708(2)	2618(9)	90(2)
F(5)	5749(8)	3280(2)	9498(7)	58(2)
F(6)	4926(9)	2783(2)	8762(7)	76(2)
F(7)	6613(8)	3039(2)	7532(5)	56(2)
F(8)	7812(8)	2899(2)	10169(6)	81(3)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-5a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{MeHg}([\text{10}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**)

Summenformel		$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{HgS}_3$
Molmasse		496.80
Temperatur [K]		193(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$\alpha = 85.559(9)^\circ$ $\beta = 82.657(8)^\circ$ $\gamma = 81.420(8)^\circ$	$a = 7.2115(5) \text{ \AA}$ $b = 9.1331(6) \text{ \AA}$ $c = 10.8907(8) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]		702.21(8)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]		2.350
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		11.424
Kristallabmessungen [mm]		0.45 x 0.36 x 0.35
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]		2.86 bis 25.99
Zahl der gemessenen Reflexe		6946
Zahl der unabhängigen Reflexe		2546
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		2344
Absorptionskorrektur		numerisch
max./min. Transmission		0.1084, 0.0793
Verwendete Daten / restraints / Parameter		2546 / 0 / 157
Goodness-of-fit an F^2		1.067
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)		$R1 = 0.0444$, $wR2 = 0.1148$
R-Werte (alle Daten)		$R1 = 0.0472$, $wR2 = 0.1177$
max./min. Restelektronendichte [e/\AA^3]		+2.017, -2.375

Das Hg-Atom konnte auf drei gleichbesetzten Splitatom-Positionen zufriedenstellend isotrop verfeinert werden.

Tab. 8-5b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{MeHg}([\text{10}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**23**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
Hg(1A)	3804(1)	4790(1)	7743(1)	21(1)
Hg(1B)	3388(2)	4792(1)	8168(1)	24(1)
Hg(1C)	3819(2)	4548(1)	8061(1)	25(1)
S(1)	4648(3)	1733(2)	8557(2)	33(1)
S(2)	268(3)	3938(2)	8621(1)	33(1)
S(3)	3006(2)	4039(2)	5697(1)	26(1)
C(1A)	5064(12)	6333(8)	8518(7)	40(2)
C(1B)	5064(12)	6333(8)	8518(7)	40(2)
C(1C)	5064(12)	6333(8)	8518(7)	40(2)
C(2)	2499(13)	1350(9)	9479(7)	43(2)
C(3)	668(12)	1928(9)	8932(7)	41(2)
C(4)	-540(10)	4136(8)	7095(6)	33(1)
C(5)	769(11)	3343(8)	6069(6)	31(1)
C(6)	4563(11)	2387(7)	5140(6)	32(2)
C(7)	5765(11)	1490(7)	6049(6)	33(2)
C(8)	4730(12)	722(7)	7169(6)	35(2)
B	209(13)	8388(9)	7077(8)	36(2)
F(1)	1376(10)	7310(8)	6416(6)	71(2)
F(2)	736(15)	8306(14)	8231(6)	131(5)
F(3)	-1575(11)	8167(10)	6971(13)	118(4)
F(4)	534(15)	9733(8)	6449(8)	103(3)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-6a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{MeHg}([\text{12}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**).

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{HgS}_3$
Molmasse	524.85
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterkonstanten	$a = 10.3060(10)$ $b = 12.4490(10)$ $c = 12.5900(10)$
Zellvolumen [\AA^3]	1614.2(2)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2.160

Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	9.946
Kristallabmessungen [mm]	0.70 x 0.16 x 0.06
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.57 bis 25.78
Zahl der gemessenen Reflexe	5868
Zahl der unabhängigen Reflexe	2872
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2581
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.5868, 0.0545
Verwendete Daten / restraints / Parameter	2872 / 2 / 167
Goodness-of-fit an F^2	1.024
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0499$, $wR2 = 0.1293$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0545$, $wR2 = 0.1323$
max./min. Restelektronendichte [$e/\text{\AA}^3$]	+1.156, -1.533

Das C(1)-Atom der HgCH_3 -Gruppe mußte aufgrund stark unterschiedlicher anisotroper Auslenkungsparameter isotrop verfeinert werden. Ein Splitatom-Modell führte zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Tab. 8-6b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{MeHg}([\text{12}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**24**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg	11274(1)	1863(1)	5215(1)	33(1)
S(1)	9003(4)	1696(3)	4617(4)	31(1)
S(2)	5251(4)	2665(4)	2518(3)	43(1)
S(3)	6135(3)	-735(3)	4194(3)	36(1)
C(1)	13290(20)	1723(15)	5534(18)	41(5)
C(2)	8112(14)	2903(12)	4960(13)	36(3)
C(3)	6753(13)	2891(14)	4401(14)	40(3)
C(4)	6800(12)	2869(13)	3191(13)	35(3)
C(5)	4895(15)	1278(14)	2844(14)	43(4)
C(6)	5727(16)	429(13)	2309(13)	42(3)
C(7)	5540(19)	-655(15)	2785(14)	54(4)
C(8)	7877(14)	-688(13)	4071(14)	44(4)
C(9)	8548(14)	-412(13)	5126(14)	42(4)
C(10)	8315(13)	731(13)	5511(12)	37(3)
B	11070(20)	912(16)	2388(17)	48(5)
F(1)	11380(20)	410(11)	3347(11)	97(5)
F(2)	9755(14)	990(30)	2267(13)	145(11)
F(3)	11537(16)	293(9)	1565(10)	76(4)
F(4)	11600(20)	1866(8)	2373(18)	97(6)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-7a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[(\text{MeHg})_2([14]\text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**).

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_8\text{Hg}_2\text{S}_4$
Molmasse	873.37
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 8.6904(6) \text{ \AA}$ $b = 13.9510(10) \text{ \AA}$ $c = 9.8959(9) \text{ \AA}$ $\beta = 102.860(10)^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	1169.68(16)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2.480
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	13.526
Kristallabmessungen [mm]	0.36 x 0.17 x 0.12
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.57 bis 25.77
Zahl der gemessenen Reflexe	8270
Zahl der unabhängigen Reflexe	2095
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1647
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.2937, 0.0848
Verwendete Daten / restraints / Parameter	2095 / 0 / 128
Goodness-of-fit an F^2	0.940
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0258$, $wR2 = 0.0570$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0379$, $wR2 = 0.0597$
max./min. Restelektronendichte [e/\AA^3]	+1.054, -0.840

Tab. 8-7b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[(\text{MeHg})_2([14]\text{aneS}_4)](\text{BF}_4)_2$ (**25**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg	1820(1)	8598(1)	6154(1)	28(1)
S(1)	64(2)	8110(1)	7618(2)	30(1)
S(2)	-4139(2)	9576(1)	8451(2)	36(1)
C(1)	3448(10)	8907(6)	4977(7)	42(2)
C(2)	-1485(8)	9010(4)	7508(6)	28(1)
C(3)	-2502(9)	8768(4)	8517(7)	32(2)
C(4)	-3188(8)	10712(5)	8967(6)	32(1)
C(5)	-2060(7)	10723(4)	10382(6)	26(1)

C(6)	-1346(8)	11704(4)	10666(6)	28(1)
B	3931(9)	6448(5)	7960(7)	29(2)
F(1)	4416(6)	7206(4)	8854(6)	70(2)
F(2)	4945(7)	6382(4)	7065(5)	74(2)
F(3)	2421(6)	6560(3)	7242(5)	54(1)
F(4)	4132(7)	5618(4)	8730(6)	76(2)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-8a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{PhHg}([\text{9}]aneS_3)](\text{BF}_4)$ (**26**).

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{HgS}_3$
Molmasse	544.84
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 9.7997(5)$ $\beta = 96.120(6)^\circ$ $b = 28.552(2) \text{ \AA}$ $c = 11.8984(6) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]	3310.2(3)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2.187
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	9.705
Kristallabmessungen [mm]	0.35 x 0.27 x 0.21
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.24 bis 26.01
Zahl der gemessenen Reflexe	23988
Zahl der unabhängigen Reflexe	6059
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4927
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.2351, 0.1323
Verwendete Daten / restraints / Parameter	6059 / 0 / 379
Goodness-of-fit an F^2	1.025
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0312$, $wR2 = 0.0704$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0435$, $wR2 = 0.0742$
max./min. Restelektronendichte [e/\AA^3]	+2.362, -2.712

Tab. 8-8b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{PhHg}([\text{9}] \text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**26**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
Hg(1)	5324(1)	564(1)	8065(1)	40(1)
Hg(2)	5546(1)	2113(1)	3502(1)	35(1)
S(1)	2695(2)	768(1)	8628(1)	31(1)
S(2)	4049(2)	562(1)	6069(1)	29(1)
S(3)	4285(2)	-306(1)	8122(1)	29(1)
S(4)	4607(2)	2889(1)	2838(1)	30(1)
S(5)	4259(2)	1840(1)	1383(1)	34(1)
S(6)	2841(2)	1938(1)	3949(1)	32(1)
C(1)	6896(6)	892(2)	9074(4)	21(1)
C(2)	6511(6)	1217(2)	9861(4)	26(1)
C(3)	7502(6)	1451(2)	10574(5)	28(1)
C(4)	8863(6)	1368(2)	10515(5)	30(1)
C(5)	9265(6)	1049(2)	9734(5)	31(1)
C(6)	8277(6)	811(2)	9013(5)	26(1)
C(7)	1731(7)	799(2)	7237(5)	33(1)
C(8)	2567(7)	921(2)	6267(5)	37(2)
C(9)	3342(7)	-27(2)	5884(5)	33(1)
C(10)	4122(7)	-397(2)	6603(5)	35(1)
C(11)	2502(6)	-224(2)	8398(5)	34(1)
C(12)	2249(7)	193(2)	9121(5)	39(2)
C(13)	6944(6)	1636(2)	4286(4)	24(1)
C(14)	8084(6)	1498(2)	3795(5)	28(1)
C(15)	8943(7)	1150(2)	4261(5)	33(1)
C(16)	8667(6)	936(2)	5246(5)	34(1)
C(17)	7547(7)	1081(2)	5780(5)	33(1)
C(18)	6676(6)	1426(2)	5295(5)	28(1)
C(19)	4475(7)	2810(2)	1324(5)	35(1)
C(20)	3605(7)	2399(2)	831(5)	34(1)
C(21)	2751(7)	1539(2)	1786(6)	39(2)
C(22)	1893(7)	1786(2)	2595(5)	35(1)
C(23)	2509(7)	2561(2)	4078(5)	33(1)
C(24)	2821(6)	2881(2)	3131(5)	31(1)
B(1)	8380(8)	-314(2)	7101(6)	34(2)
B(2)	3960(9)	2226(3)	7204(7)	40(2)
F(1)	7306(5)	1(2)	6960(4)	56(1)
F(2)	8021(5)	-707(1)	6490(4)	56(1)
F(3)	9488(6)	-102(2)	6718(7)	106(2)
F(4)	8681(10)	-423(2)	8200(5)	132(3)
F(5)	4776(5)	2356(2)	6351(4)	71(1)

F(6)	4322(10)	1777(2)	7446(7)	130(3)
F(7)	4372(5)	2487(2)	8143(4)	70(1)
F(8)	2653(6)	2302(4)	6844(5)	140(4)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-9a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von [PhHg([10]aneS₃)](BF₄) (27).

Summenformel	C ₁₃ H ₁₉ BF ₄ HgS ₃
Molmasse	558.86
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	a = 11.5611(3) Å b = 21.0489(7) Å c = 28.5911(14) Å
Zellvolumen [Å ³]	6957.6(4)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.134
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.238
Kristallabmessungen [mm]	0.65 x 0.18 x 0.06
Gemessener θ -Bereich [°]	2.06 bis 26.00
Zahl der gemessenen Reflexe	47088
Zahl der unabhängigen Reflexe	6367
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5256
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.6072, 0.0653
Verwendete Daten / restraints / Parameter	6367 / 27 / 414
Goodness-of-fit an F ²	1.185
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1564
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0886, wR2 = 0.1616
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	+4.179, -2.228

Die Fehlordnung im Bereich der Makrocyclen-Ringatome des einen Komplexkations der asymmetrischen Einheit konnte durch ein Splitatom-Modell beschrieben werden, in dem jeweils alternativ eine Ethylen- bzw. Propylenbrücke zwischen den Atomen S(5) und S(4A/B) sowie S(4A/B) und S(6) vorliegt. Die in die Fehlordnung involvierten Atome [C(20), C(24), C(25), C(26), S(4)] wurden anisotrop (Ausnahmen C(25B), C(26B): isotrop) mit Besetzungsfaktoren von 0.6 (A) und 0.4 (B) verfeinert.

Weiterhin mußten beide BF_4^- -Anionen mit Fehlordnungsmo-
 dellern beschrieben werden. Eines der Anionen wurde dabei mit idealisierter Geometrie auf zwei Positionen isotrop mit
 Besetzungsfaktoren von 0.54 (A) und 0.46 (B) verfeinert. Im zweiten BF_4^- wurden die Atome
 F(2), F(3) und F(4) auf gesplitteten Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.6 (A) und 0.4 (B)
 beschrieben. Die Verfeinerung der Atome F(2B), F(3B), F(4B) erfolgte dabei isotrop, die der
 anderen beteiligten Atome anisotrop.

Tab. 8-9b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
 U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{PhHg}([\text{10}]\text{aneS}_3)](\text{BF}_4)$ (**27**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
Hg(1)	11425(1)	4219(1)	4498(1)	48(1)
Hg(2)	9504(1)	1345(1)	3013(1)	43(1)
S(1)	12074(4)	4123(2)	3549(1)	40(1)
S(2)	11159(4)	5349(2)	4294(2)	50(1)
S(3)	13731(4)	4636(2)	4666(1)	49(1)
S(4A)	7153(6)	1325(3)	3322(2)	42(2)
S(4B)	7022(9)	1736(5)	2950(4)	42(2)
S(5)	9435(5)	1393(2)	4019(2)	61(1)
S(6)	9651(4)	2501(2)	3109(2)	42(1)
C(1)	11219(13)	3344(7)	4825(4)	33(3)
C(2)	10282(14)	3228(8)	5119(5)	38(4)
C(3)	10241(16)	2645(9)	5365(5)	50(4)
C(4)	11092(17)	2193(8)	5310(6)	50(4)
C(5)	11967(16)	2324(8)	5025(7)	54(5)
C(6)	12016(17)	2881(8)	4777(6)	52(5)
C(7)	11956(15)	4965(7)	3392(6)	44(4)
C(8)	11018(17)	5293(7)	3663(6)	51(5)
C(9)	12643(17)	5833(14)	4417(9)	120(13)
C(10)	13342(17)	5467(11)	4720(6)	72(7)
C(11)	14567(17)	4617(9)	4134(6)	54(5)
C(12)	14410(16)	3971(8)	3886(6)	52(4)
C(13)	13641(17)	3977(8)	3455(5)	48(4)
C(14)	9656(14)	406(5)	2786(4)	32(3)
C(15)	10506(13)	221(6)	2472(5)	32(3)
C(16)	10550(14)	-393(7)	2302(5)	37(3)
C(17)	9755(16)	-827(7)	2461(6)	51(5)
C(18)	8940(16)	-650(7)	2784(6)	46(4)
C(19)	8883(14)	-34(6)	2936(5)	38(4)
C(20A)	7040(20)	1313(11)	3913(9)	94(10)
C(20B)	7040(20)	1313(11)	3913(9)	94(10)

C(21)	8000(20)	1123(11)	4190(6)	70(6)
C(22)	9364(16)	2243(8)	4098(6)	53(4)
C(23)	10024(15)	2594(7)	3733(6)	46(4)
C(24A)	8269(17)	2867(8)	3046(8)	63(5)
C(24B)	8269(17)	2867(8)	3046(8)	63(5)
C(25A)	7180(30)	2655(15)	3274(17)	87(13)
C(25B)	7290(40)	2539(17)	2803(13)	38(9)
C(26A)	6540(30)	2089(15)	3166(14)	70(10)
C(26B)	6490(50)	1770(20)	3543(16)	58(12)
B(1)	8298(13)	4241(7)	4093(5)	42(4)
B(2A)	12894(2)	1940(1)	3248(1)	51(7)
B(2B)	13137(2)	1965(1)	3421(1)	51(7)
F(1)	9232(11)	4109(6)	3821(4)	84(4)
F(2A)	8675(19)	4672(11)	4425(7)	91(8)
F(3A)	8000(30)	3699(9)	4307(10)	104(9)
F(4A)	7410(30)	4512(19)	3884(14)	160(16)
F(2B)	8470(40)	4040(20)	4535(9)	118(15)
F(3B)	7440(30)	3850(20)	3921(16)	122(14)
F(4B)	7890(50)	4811(16)	3960(20)	130(20)
F(5A)	13414(3)	1996(2)	3674(1)	91(4)
F(6A)	13684(3)	1736(2)	2927(1)	91(4)
F(7A)	12010(4)	1512(3)	3277(2)	91(4)
F(8A)	12467(7)	2517(2)	3114(2)	91(4)
F(5B)	13776(3)	1782(2)	3799(1)	96(5)
F(6B)	13783(3)	1900(2)	3024(1)	96(5)
F(7B)	12173(3)	1593(4)	3389(2)	96(5)
F(8B)	12815(7)	2585(2)	3472(2)	96(5)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-10a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**).

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{HgN}_2\text{S}_6$
Molmasse	816.99
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	$a = 8.8396(3) \text{ \AA}$ $b = 21.4630(10) \text{ \AA}$ $c = 15.1370(10) \text{ \AA}$

Zellvolumen [\AA^3]	2871.9(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.890
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.858
Kristallabmessungen [mm]	0.44 x 0.27 x 0.18
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.33 bis 25.98
Zahl der gemessenen Reflexe	21248
Zahl der unabhängigen Reflexe	2662
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1887
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.4186, 0.1825
Verwendete Daten / restraints / Parameter	2662 / 0 / 197
Goodness-of-fit an F^2	0.922
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0503
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0553
max./min. Restelektronendichte [$e/\text{\AA}^3$]	+0.311, -0.525

Das fehlgeordnete BF_4^- -Anion der asymmetrischen Einheit konnte durch ein Splitatom-Modell mit zwei alternativen Positionen für jedes F-Atom beschrieben werden. Alle F-Atome wurden darin anisotrop mit Besetzungsfaktoren von 2/3 (A) und 1/3 (B) verfeinert.

Tab. 8-10b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{Hg}(\text{9}]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**29**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
Hg	0	5000	0	37(1)
S(1)	-244(1)	4333(1)	-1487(1)	33(1)
S(2)	2954(1)	4889(1)	-294(1)	33(1)
S(3)	333(1)	3856(1)	734(1)	38(1)
C(1)	1604(4)	4535(2)	-1919(3)	43(1)
C(2)	2976(4)	4441(2)	-1313(2)	39(1)
C(3)	3323(4)	4306(2)	553(3)	43(1)
C(4)	2338(4)	3723(1)	584(3)	42(1)
C(5)	-559(5)	3427(2)	-155(3)	45(1)
C(6)	-13(4)	3538(1)	-1096(3)	42(1)
B	715(5)	1873(2)	1118(4)	40(1)
F(1A)	1742(10)	2323(3)	1255(7)	95(3)
F(2A)	431(9)	1887(3)	235(4)	101(2)
F(3A)	-569(9)	1987(3)	1549(7)	98(3)
F(4A)	1276(9)	1298(3)	1258(6)	93(4)

F(1B)	1670(20)	2313(5)	877(16)	135(11)
F(2B)	-679(17)	2006(6)	880(20)	148(10)
F(3B)	830(30)	1790(7)	1954(8)	185(8)
F(4B)	970(20)	1316(7)	801(17)	137(10)
N(1S)	1482(6)	851(2)	-2129(3)	95(2)
C(1S)	1513(5)	1353(2)	-1977(3)	60(1)
C(2S)	1526(8)	2007(2)	-1773(4)	109(3)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-11a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{Hg}([\text{9}]ane\text{S}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ (**30**).

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{S}_6$
Molmasse	903.65
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 9.5377(7) \text{ \AA}$ $b = 14.9924(7) \text{ \AA}$ $c = 17.1734(12) \text{ \AA}$ $\beta = 103.590(8)^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	2386.9(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2.515
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	13.818
Kristallabmessungen [mm]	0.60 x 0.45 x 0.17
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.25 bis 26.01
Zahl der gemessenen Reflexe	16947
Zahl der unabhängigen Reflexe	4637
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3615
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.2023, 0.0442
Verwendete Daten / restraints / Parameter	4637 / 0 / 214
Goodness-of-fit an F^2	0.952
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0318$, $wR2 = 0.0679$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0467$, $wR2 = 0.0722$
max./min. Restelektronendichte [e/\AA^3]	+1.857, -1.356

Tab. 8-11b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{Hg}([9]\text{aneS}_3)_2][\text{HgCl}_4]$ (**30**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
Hg(1)	211(1)	5737(1)	2022(1)	28(1)
Hg(2)	2800(1)	7512(1)	-376(1)	37(1)
Cl(1)	3009(2)	6598(1)	867(1)	39(1)
Cl(2)	1310(2)	6654(1)	-1514(1)	41(1)
Cl(3)	1584(4)	8929(1)	-302(1)	85(1)
Cl(4)	5198(3)	7387(2)	-707(2)	93(1)
S(1)	2139(2)	6506(1)	3252(1)	28(1)
S(2)	101(2)	4519(1)	3155(1)	32(1)
S(3)	2596(2)	4775(1)	1943(1)	28(1)
S(4)	-242(2)	7462(1)	1465(1)	32(1)
S(5)	-1170(2)	5390(1)	550(1)	24(1)
S(6)	-2617(2)	6054(1)	2174(1)	38(1)
C(1)	2142(9)	5752(4)	4085(4)	29(2)
C(2)	754(9)	5241(5)	4021(4)	34(2)
C(3)	1660(9)	3803(4)	3176(4)	35(2)
C(4)	2152(10)	3753(4)	2399(4)	38(2)
C(5)	3979(8)	5234(5)	2748(4)	32(2)
C(6)	3743(9)	6213(4)	2942(4)	35(2)
C(7)	-1131(6)	7308(3)	423(3)	29(2)
C(8)	-864(6)	6410(3)	53(3)	29(2)
C(9)	-3068(8)	5451(4)	552(4)	32(2)
C(10)	-3453(9)	5333(5)	1346(4)	35(2)
C(11)	-3039(9)	7166(5)	1768(5)	43(2)
C(12)	-1737(9)	7781(5)	1908(5)	43(2)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-12a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{Hg}([10]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**31**).

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_8\text{HgN}_2\text{O}_4\text{S}_6$
Molmasse	885.02
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 10.3266(4) \text{\AA}$

	$\beta = 97.457(5)^\circ$	$b = 15.3203(9) \text{ \AA}$
		$c = 9.5348(4) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]		1495.71(12)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]		1.965
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		5.642
Kristallabmessungen [mm]		0.22 x 0.20 x 0.18
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]		2.39 bis 25.92
Zahl der gemessenen Reflexe		11653
Zahl der unabhängigen Reflexe		2848
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		2434
Absorptionskorrektur		numerisch
max./min. Transmission		0.4300, 0.3700
Verwendete Daten / restraints / Parameter		2848 / 0 / 179
Goodness-of-fit an F^2		0.968
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)		$R1 = 0.0164, wR2 = 0.0353$
R-Werte (alle Daten)		$R1 = 0.0221, wR2 = 0.0363$
max./min. Restelektronendichte [e/\AA^3]		+0.526, -0.524

Tab. 8-12b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{Hg}([10]\text{aneS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NO}_2$ (**31**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg	0	0	0	26(1)
S(1)	1126(1)	1606(1)	26(1)	22(1)
S(2)	-146(1)	365(1)	2692(1)	20(1)
S(3)	2233(1)	-772(1)	1077(1)	21(1)
C(1)	669(2)	1965(1)	1706(3)	25(1)
C(2)	872(2)	1331(1)	2953(2)	22(1)
C(3)	915(2)	-505(2)	3465(3)	28(1)
C(4)	2251(2)	-625(2)	2970(2)	26(1)
C(5)	3540(2)	-61(2)	624(3)	28(1)
C(6)	3643(2)	876(2)	1165(3)	27(1)
C(7)	2901(2)	1588(2)	277(3)	29(1)
B	3474(3)	4120(2)	1388(3)	27(1)
F(1)	2242(2)	3850(1)	1611(2)	58(1)
F(2)	3646(2)	4972(1)	1816(3)	71(1)
F(3)	3615(2)	4021(2)	-16(2)	64(1)
F(4)	4401(2)	3613(1)	2177(2)	63(1)
O(1S)	1786(2)	6955(1)	773(2)	44(1)

O(2S)	2801(3)	6958(2)	2894(2)	64(1)
N(1S)	2781(2)	6980(1)	1615(2)	31(1)
C(1S)	4037(2)	7022(2)	1051(3)	34(1)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-13a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von Ts[9]aneNS₂.

Summenformel	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ S ₃	
Molmasse	317.47	
Temperatur [K]	193(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterkonstanten	a = 11.7973(9) Å	
	β = 107.977(9)°	b = 5.6054(3) Å
		c = 11.9380(9) Å
Zellvolumen [Å ³]	750.90(9)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.404	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.491	
Kristallabmessungen [mm]	0.63 x 0.38 x 0.21	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.92 bis 25.94	
Zahl der gemessenen Reflexe	9003	
Zahl der unabhängigen Reflexe	2747	
Zahl der unabhängigen Reflexe mit I > 2σ (I)	2570	
Absorptionskorrektur	keine	
max./min. Transmission	0.9040, 0.7475	
Verwendete Daten / restraints / Parameter	2747 / 1 / 182	
Goodness-of-fit an F ²	1.040	
R-Werte (I > 2σ (I))	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0814	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0825	
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	+0.337, -0.430	

Das fehlgeordnete C(6)-Atom einer Ethylengruppe konnte auf zwei Positionen anisotrop mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 0.5 stabil verfeinert werden.

Tab. 8-13b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für Ts[9]aneNS₂.

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
S(1)	7447(1)	1257(2)	6408(1)	62(1)
S(2)	4656(1)	1130(1)	6803(1)	42(1)
S(3)	7865(1)	-1174(1)	10236(1)	32(1)
O(1)	7020(2)	-2972(3)	10290(2)	39(1)
O(2)	8943(2)	-1854(4)	10010(2)	54(1)
N	7155(2)	639(4)	9178(2)	36(1)
C(1)	6641(3)	-1385(7)	6569(2)	52(1)
C(2)	5297(2)	-1196(7)	6145(2)	49(1)
C(3)	4950(2)	93(5)	8307(2)	38(1)
C(4)	5965(2)	1372(6)	9207(2)	44(1)
C(5A)	7877(4)	2472(7)	8814(3)	65(1)
C(5B)	7877(4)	2472(7)	8814(3)	65(1)
C(6A)	8304(5)	2011(11)	7893(4)	41(1)
C(6B)	7558(5)	3051(11)	7589(5)	51(2)
C(7)	8224(2)	495(4)	11554(2)	29(1)
C(8)	7523(2)	292(5)	12295(2)	34(1)
C(9)	7735(2)	1758(5)	13262(2)	35(1)
C(10)	8633(2)	3477(5)	13513(2)	36(1)
C(11)	9341(2)	3585(6)	12772(2)	45(1)
C(12)	9158(2)	2122(6)	11808(2)	41(1)
C(13)	8826(3)	5136(6)	14540(2)	50(1)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-14a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von [MeHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**32**).

Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ BF ₄ HgNO ₂ S ₃	
Molmasse	619.91	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$\alpha = 89.869(7)^\circ$	$a = 9.6818(5) \text{ \AA}$
	$\beta = 82.631(6)^\circ$	$b = 10.0088(6) \text{ \AA}$
	$\gamma = 77.590(6)^\circ$	$c = 10.5497(6) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]	989.83(10)	

Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.080
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.136
Kristallabmessungen [mm]	0.50 x 0.42 x 0.38
Gemessener θ -Bereich [°]	2.08 bis 25.96
Zahl der gemessenen Reflexe	12036
Zahl der unabhängigen Reflexe	3563
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3212
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.1480, 0.1061
Verwendete Daten / restraints / Parameter	3563 / 0 / 241
Goodness-of-fit an F^2	1.044
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0697
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0710
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	+0.712, -2.583

Das Hg-Atom wurde mit einem Splitatom-Modell auf zwei alternativen Positionen beschrieben. Dabei wurde Hg(1A) mit einem Besetzungsfaktor von 0.9 anisotrop und Hg(1B) mit einem Besetzungsfaktor von 0.1 isotrop verfeinert.

Tab. 8-14b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [Å² $\times 10^3$] für [MeHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**32**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg(1A)	1207(1)	6880(1)	3184(1)	24(1)
Hg(1B)	1238(3)	6935(3)	2750(3)	25(1)
S(1)	-731(1)	8400(1)	4592(1)	24(1)
S(2)	-43(1)	8714(1)	1323(1)	27(1)
S(3)	-931(1)	4623(1)	2599(1)	21(1)
O(1)	270(4)	4251(4)	1625(3)	31(1)
O(2)	-751(4)	4346(3)	3909(3)	28(1)
N	-1494(4)	6314(4)	2543(3)	22(1)
C(1A)	3005(7)	5343(6)	2680(6)	40(1)
C(1B)	3005(7)	5343(6)	2680(6)	40(1)
C(2)	-1564(6)	9844(5)	3691(5)	27(1)
C(3)	-665(6)	10131(5)	2474(5)	29(1)
C(4)	-1713(6)	8290(5)	1039(5)	31(1)
C(5)	-1775(6)	6797(5)	1245(4)	28(1)
C(6)	-2610(5)	6938(5)	3605(4)	25(1)
C(7)	-2051(5)	7340(5)	4807(4)	25(1)
C(8)	-2281(5)	3838(5)	2195(4)	22(1)

C(9)	-2409(6)	3660(5)	905(4)	27(1)
C(10)	-3436(7)	2993(6)	591(4)	33(1)
C(11)	-4338(6)	2499(5)	1520(4)	26(1)
C(12)	-4158(5)	2671(5)	2804(4)	24(1)
C(13)	-3152(5)	3350(5)	3147(4)	22(1)
C(14)	-5455(7)	1800(6)	1161(5)	39(1)
B	3926(7)	8821(7)	3247(6)	32(1)
F(1)	3927(5)	7868(4)	4187(3)	52(1)
F(2)	4661(4)	8210(4)	2125(3)	50(1)
F(3)	2533(4)	9363(5)	3060(5)	68(1)
F(4)	4570(6)	9821(4)	3607(4)	67(1)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-15a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von [PhHg(Ts[9]aneNS₂)](BF₄) (**33**).

Summenformel	C ₁₉ H ₂₄ BF ₄ HgNO ₂ S ₃
Molmasse	681.97
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁
Gitterkonstanten	a = 13.3602(4) Å b = 17.9765(7) Å c = 19.0578(6) Å
Zellvolumen [Å ³]	4577.1(3)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.979
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.048
Kristallabmessungen [mm]	0.65 x 0.46 x 0.33
Gemessener θ -Bereich [°]	2.18 bis 25.96
Zahl der gemessenen Reflexe	32913
Zahl der unabhängigen Reflexe	8832
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7141
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.2044, 0.0916
Verwendete Daten / restraints / Parameter	8832 / 1 / 555
Goodness-of-fit an F ²	1.046
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1161
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1222
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	+2.290, -1.796

Das fehlgeordnete BF_4^- -Anion der asymmetrischen Einheit konnte durch ein Splitatom-Modell mit zwei alternativen Positionen für jedes F-Atom beschrieben werden. Alle F-Atome wurden darin mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 isotrop verfeinert.

Tab. 8-15b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{PhHg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)](\text{BF}_4)$ (**33**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^{a}
Hg(1)	3668(1)	3843(1)	1232(1)	41(1)
Hg(2)	656(1)	6180(1)	1606(1)	45(1)
S(1)	2734(2)	3894(2)	106(2)	39(1)
S(2)	3479(2)	2312(2)	1019(2)	40(1)
S(3)	1548(2)	3701(2)	2322(2)	35(1)
S(4)	842(2)	7670(2)	1895(2)	47(1)
S(5)	1514(2)	6080(2)	2792(2)	39(1)
S(6)	2815(2)	6305(2)	643(2)	34(1)
N(1)	1610(6)	3338(6)	1525(5)	37(2)
N(2)	2750(7)	6625(6)	1449(5)	43(3)
O(1)	2169(7)	3228(7)	2737(5)	69(3)
O(2)	1789(8)	4474(5)	2250(6)	64(3)
O(3)	2215(7)	6788(7)	231(5)	67(3)
O(4)	2571(7)	5546(5)	707(6)	64(3)
C(1)	4603(8)	4286(6)	1986(7)	36(3)
C(2)	5487(9)	4631(7)	1788(8)	45(4)
C(3)	6043(10)	5002(8)	2283(9)	54(4)
C(4)	5756(10)	5067(8)	2960(8)	50(4)
C(5)	4882(10)	4723(8)	3182(8)	52(3)
C(6)	4297(9)	4321(7)	2696(7)	45(3)
C(7)	2977(12)	2991(7)	-282(7)	53(4)
C(8)	3126(19)	2346(8)	89(8)	84(6)
C(9)	2321(10)	2071(7)	1463(8)	58(4)
C(10)	1493(13)	2539(8)	1489(14)	108(10)
C(11)	1066(11)	3828(13)	1007(9)	93(7)
C(12)	1419(12)	3837(10)	260(12)	79(6)
C(13)	295(8)	3632(6)	2631(6)	29(2)
C(14)	-33(10)	2965(7)	2895(7)	39(3)
C(15)	-1012(10)	2921(7)	3155(7)	43(3)
C(16)	-1634(8)	3547(7)	3150(6)	34(3)
C(17)	-1287(9)	4207(8)	2869(8)	48(3)
C(18)	-300(9)	4247(7)	2599(7)	36(3)
C(19)	-2660(10)	3512(8)	3456(7)	48(3)

C(20)	-203(8)	5671(6)	811(6)	35(2)
C(21)	83(9)	5671(7)	126(7)	42(3)
C(22)	-458(11)	5281(8)	-373(7)	52(4)
C(23)	-1304(10)	4906(8)	-195(8)	50(4)
C(24)	-1615(10)	4907(7)	514(7)	45(3)
C(25)	-1086(9)	5303(7)	1021(6)	39(3)
C(26)	1060(20)	7630(10)	2814(11)	100(8)
C(27)	1214(16)	6972(10)	3181(9)	81(6)
C(28)	2881(10)	6123(8)	2624(10)	59(4)
C(29)	3223(13)	6147(13)	1966(9)	86(6)
C(30)	2897(11)	7423(8)	1555(11)	71(5)
C(31)	2017(11)	7918(7)	1546(10)	64(4)
C(32)	4065(10)	6374(7)	360(6)	34(3)
C(33)	4669(10)	5761(6)	358(7)	42(3)
C(34)	5633(9)	5810(8)	91(7)	41(3)
C(35)	5993(9)	6478(7)	-169(6)	34(2)
C(36)	5381(9)	7094(7)	-178(7)	40(3)
C(37)	4407(10)	7059(7)	67(7)	41(3)
C(38)	7047(9)	6510(8)	-462(7)	43(3)
B(1)	659(11)	1341(9)	-366(9)	45(4)
B(2)	-1338(11)	6293(8)	3166(8)	37(3)
F(1A)	680(14)	2100(11)	-426(12)	67(5)
F(2A)	500(20)	1164(14)	292(15)	100(8)
F(3A)	-160(20)	1028(16)	-661(17)	112(8)
F(4A)	1510(20)	1103(15)	-669(16)	90(7)
F(1B)	488(14)	2056(11)	-59(11)	67(5)
F(2B)	-87(16)	816(12)	-160(12)	78(5)
F(3B)	301(19)	1403(14)	-1025(13)	98(7)
F(4B)	1540(30)	1049(18)	-312(19)	117(10)
F(5)	-725(13)	6012(7)	3658(8)	134(6)
F(6)	-1408(6)	7055(5)	3264(6)	67(3)
F(7)	-976(9)	6138(6)	2533(5)	88(3)
F(8)	-2282(9)	6005(7)	3235(8)	118(5)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Tab. 8-16a: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung von
 $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**34**).

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_8\text{HgN}_6\text{O}_4\text{S}_6$
Molmasse	1173.37
Temperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Gitterkonstanten	$a = 8.0840(5) \text{ \AA}$ $\beta = 97.509(7)^\circ$ $b = 18.1690(6) \text{ \AA}$ $c = 15.8430(10) \text{ \AA}$
Zellvolumen [\AA^3]	2307.0(2)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.689
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.683
Kristallabmessungen [mm]	0.44 x 0.43 x 0.39
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	2.54 bis 26.10
Zahl der gemessenen Reflexe	21776
Zahl der unabhängigen Reflexe	8465
Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8072
Absorptionskorrektur	numerisch
max./min. Transmission	0.3276, 0.2941
Verwendete Daten / restraints / Parameter	8465 / 1 / 554
Goodness-of-fit an F^2	0.998
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0238$, $wR2 = 0.0549$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0255$, $wR2 = 0.0553$
max./min. Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	+0.866, -1.313

Tab. 8-16b: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
 U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{Hg}(\text{Ts}[9]\text{aneNS}_2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**34**).

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Hg	2620(1)	9364(1)	5090(1)	23(1)
S(1)	2445(1)	7924(1)	4797(1)	27(1)
S(2)	-531(1)	9333(1)	4490(1)	24(1)
S(3)	4311(1)	9722(1)	3229(1)	22(1)
S(4)	5762(1)	9432(1)	5677(1)	25(1)
S(5)	2743(1)	10819(1)	5357(1)	29(1)
S(6)	944(1)	9042(1)	6963(1)	23(1)
N(1)	2583(3)	9246(3)	3363(2)	20(1)

N(2)	2650(4)	9522(2)	6827(2)	22(1)
O(1)	5663(3)	9280(3)	3621(2)	30(1)
O(2)	4065(4)	10445(2)	3549(2)	30(1)
O(3)	1182(4)	8325(2)	6621(2)	32(1)
O(4)	-418(3)	9484(2)	6590(2)	31(1)
C(1)	234(5)	7786(3)	4427(3)	31(1)
C(2)	-946(5)	8373(3)	4691(3)	31(1)
C(3)	-536(4)	9343(5)	3340(2)	26(1)
C(4)	1024(5)	9645(3)	3029(3)	24(1)
C(5)	2656(5)	8463(3)	3110(3)	26(1)
C(6)	3396(5)	7945(3)	3812(3)	30(1)
C(7)	4435(5)	9784(3)	2131(2)	23(1)
C(8)	5336(5)	9257(4)	1757(2)	30(1)
C(9)	5428(5)	9305(5)	882(2)	35(1)
C(10)	4638(6)	9869(3)	400(3)	32(1)
C(11)	3763(6)	10394(3)	796(3)	37(1)
C(12)	3654(6)	10357(3)	1663(3)	32(1)
C(13)	4744(7)	9918(4)	-543(3)	47(1)
C(14)	6159(5)	10388(3)	5464(3)	31(1)
C(15)	4953(5)	10969(3)	5708(3)	30(1)
C(16)	1809(6)	10822(3)	6340(3)	33(1)
C(17)	2579(5)	10313(3)	7060(3)	26(1)
C(18)	4222(5)	9127(2)	7153(3)	26(1)
C(19)	5786(4)	9430(4)	6829(2)	28(1)
C(20)	854(5)	8964(3)	8061(2)	23(1)
C(21)	-200(4)	9438(4)	8446(2)	29(1)
C(22)	-272(5)	9352(5)	9305(2)	37(1)
C(23)	687(6)	8836(3)	9796(3)	37(1)
C(24)	1752(6)	8382(3)	9402(3)	34(1)
C(25)	1825(5)	8439(3)	8534(3)	31(1)
C(26)	568(8)	8750(4)	10734(3)	53(2)
B(1)	1817(8)	6424(4)	2165(4)	46(2)
B(2)	6223(8)	7581(4)	8960(4)	46(2)
F(1)	1697(6)	6418(3)	3025(3)	76(1)
F(2)	2195(6)	7113(2)	1895(3)	79(1)
F(3)	3044(6)	5934(3)	2016(3)	94(2)
F(4)	302(6)	6189(3)	1747(3)	90(1)
F(5)	7542(4)	7105(2)	9007(3)	70(1)
F(6)	4832(5)	7202(3)	9142(4)	110(2)
F(7)	5968(8)	7887(4)	8176(3)	133(3)
F(8)	6530(9)	8109(3)	9549(4)	123(2)
N(1S)	6192(7)	7642(4)	5800(5)	81(2)
N(2S)	-2603(12)	7629(4)	2667(5)	123(4)
N(3S)	8878(7)	11082(4)	4178(4)	69(2)

N(4S)	11045(9)	5673(5)	8346(5)	97(3)
C(1S)	7112(7)	7378(4)	6309(4)	46(2)
C(2S)	8278(8)	7047(4)	6964(5)	52(2)
C(3S)	-3014(12)	7345(5)	2058(5)	87(3)
C(4S)	-3549(14)	6971(6)	1260(5)	106(3)
C(5S)	7967(7)	11355(4)	3677(4)	49(2)
C(6S)	6800(7)	11707(4)	3011(5)	60(2)
C(7S)	11168(8)	5989(5)	8945(5)	66(2)
C(8S)	11291(11)	6409(5)	9729(5)	89(3)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

8.2 Toxikologie und Entsorgung

Toxikologie¹⁸⁷

Die Giftwirkung des Quecksilbers variiert sehr stark in Abhängigkeit von seiner Erscheinungsform. So ist *metallisches Quecksilber* ungiftig, wenn es oral aufgenommen wird, und führt auch intravenös verabreicht meist nur zu geringen Intoxikationen. Als Folge täglich eingeatmeter Hg-Dämpfe sind jedoch chronische Vergiftungen zu erwarten (MAK 0.1 mg/m³).¹⁸⁸ Die Symptome einer chronischen Vergiftung sind für alle Hg-Spezies ähnlich, da sie auf eine mehr oder weniger starke Schädigung des Zentralnervensystems (ZNS) zurückgeführt werden können.

Lösliche anorganische Quecksilber(II)-Salze sind hingegen bei oraler Aufnahme starke Gifte. Für Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat) beträgt die für den Menschen letale Dosis 0.2–1.0 g. Neben schweren Brechdurchfällen und Nierenschäden kann das leicht wasser- aber auch lipidlösliche Sublimat tiefgehende Verätzungen hervorrufen (akute Vergiftungssymptome).

Die Giftwirkung von *Arylquecksilberverbindungen* ähnelt der von anorganischen Hg(II)-Salzen. Demgegenüber resultiert die hohe Toxizität von *Alkylquecksilberverbindungen* zunächst aus ihrer hohen Lipidlöslichkeit, die ein schnelles Eindringen u. a. in das ZNS ermöglicht. Zusätzlich begünstigt die Labilität der R_{Hg}-X-Bindung die gleichmäßige Verteilung der AlkylHg⁺-Kationen über sämtliche Organe. Zu den besonderen Gefahren einer MeHg⁺-Vergiftung gehört die lange Latenzzeit von mehreren Monaten, nach der erstmals charakteristische Symptome wie Seh-, Hör-, Empfindungs- und Bewegungsstörungen auftreten.¹⁸⁹ Dadurch kann wertvolle Zeit für eine Therapie verlorengehen. Organoquecksilberverbindungen können durch Einatmen von Stäuben oder Dämpfen (z. B. HgMe₂), durch Hautresorption oder auch über die Nahrung in den Körper gelangen. Aus statistischen Daten, die nach einer Massenvergiftung im Irak gewonnen wurden (S. 2),⁵ läßt sich die minimal tödliche Dosis von oral aufgenommenem Methylquecksilber zu 4 mg/kg Körpergewicht abschätzen.

Die starke Giftwirkung von Organoquecksilberverbindungen macht die strenge Einhaltung geeigneter Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.⁸⁸ So wurden diese Chemikalien im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur in gut belüfteten Abzügen und unter Verwendung

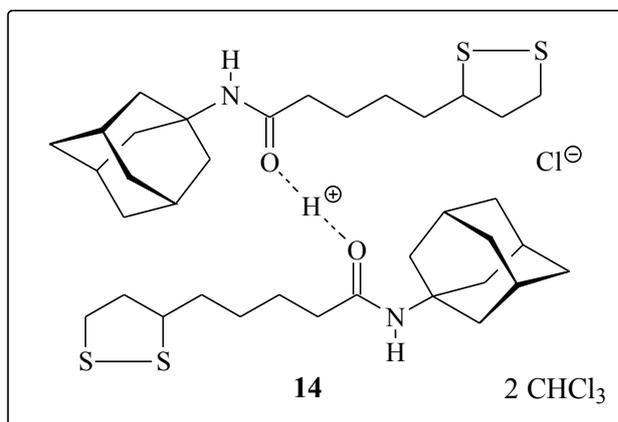
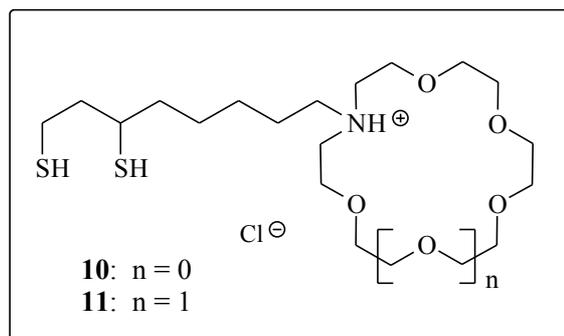
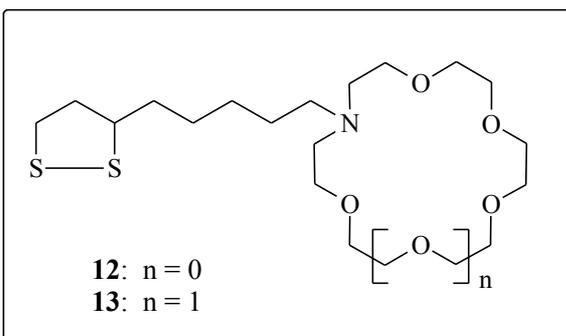
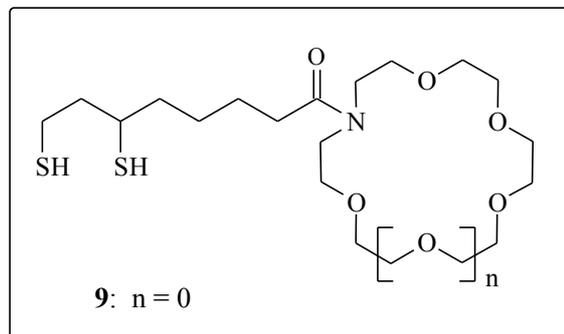
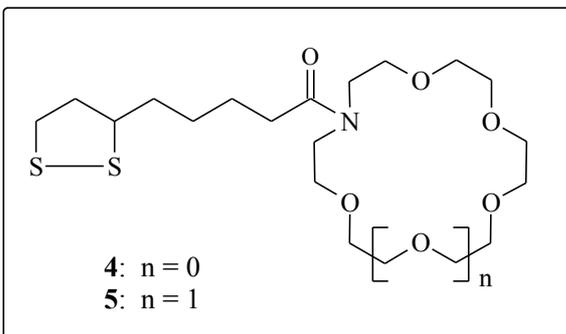
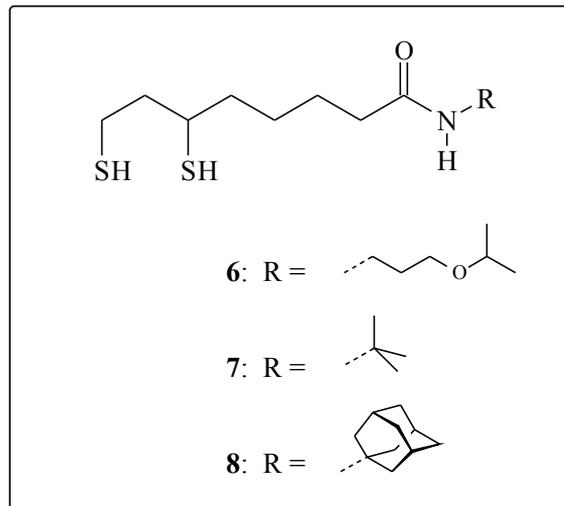
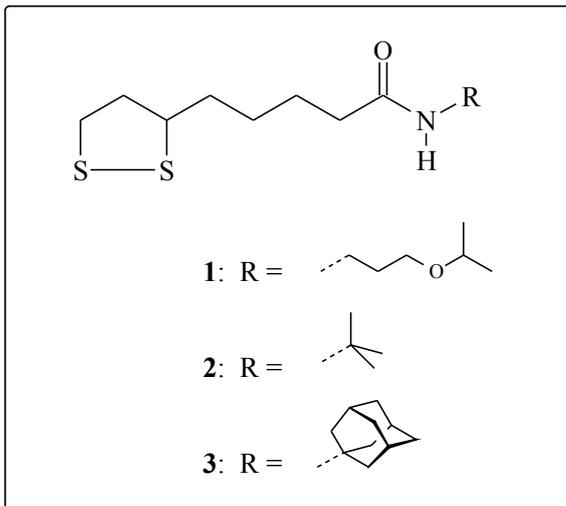
einer von Blayney et al. empfohlenen Handschuhkombination gehandhabt.¹⁹⁰ Dabei handelt es sich um die laminierten „Silvershield“ (Warenzeichen der North Hand Protection) als Unterziehhandschuhe und darüber getragene Nitrilhandschuhe („MAPA Ultranitril“). Zusätzlich wurde das von den Organoquecksilberverbindungen ausgehende Gefährdungspotential dadurch verringert, daß die Ansätze vergleichsweise klein gehalten wurden. Aufgrund der besonderen Giftwirkung von MeHg^+ -Verbindungen (lange Latenzzeit!) ist für Personen, die damit umgehen, eine betriebsärztliche Überwachung der Quecksilberkonzentration im Blut ratsam. Der Biologische Arbeitsstofftoleranzwert (BAT-Wert) liegt für das Arbeiten mit organischen Quecksilberverbindungen bei $100 \mu\text{g Hg/l}$ Vollblut.¹⁹¹ Dieser Wert erscheint allerdings sehr hoch angesetzt. Konzentrationen ab $10 \mu\text{g Hg/l}$ Vollblut sollten Anlaß sein, Arbeitsweise und Sicherheitsvorkehrungen gründlich zu überprüfen.

Entsorgung

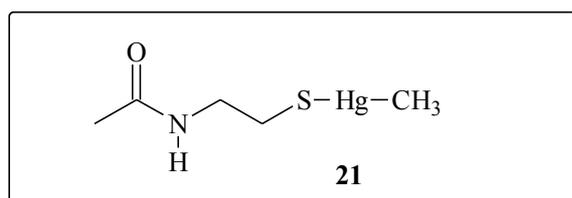
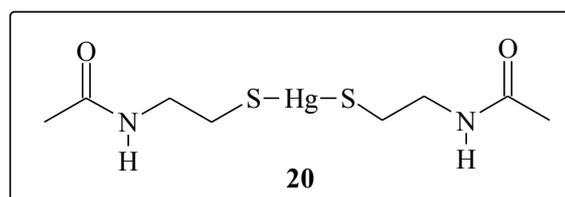
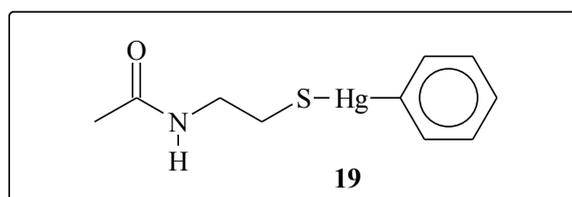
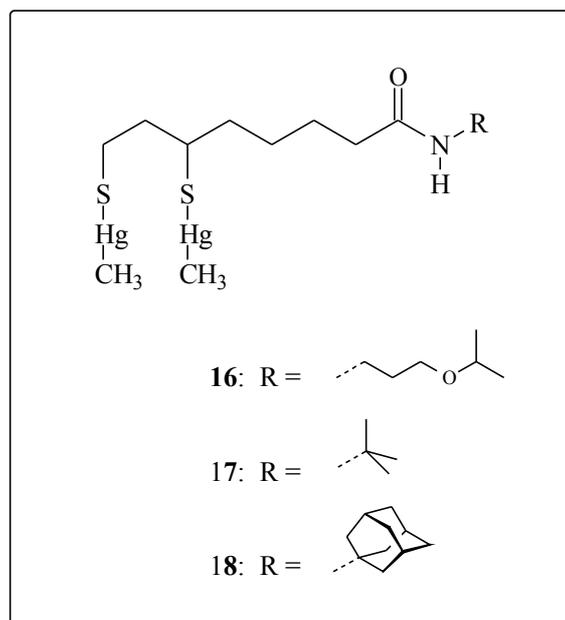
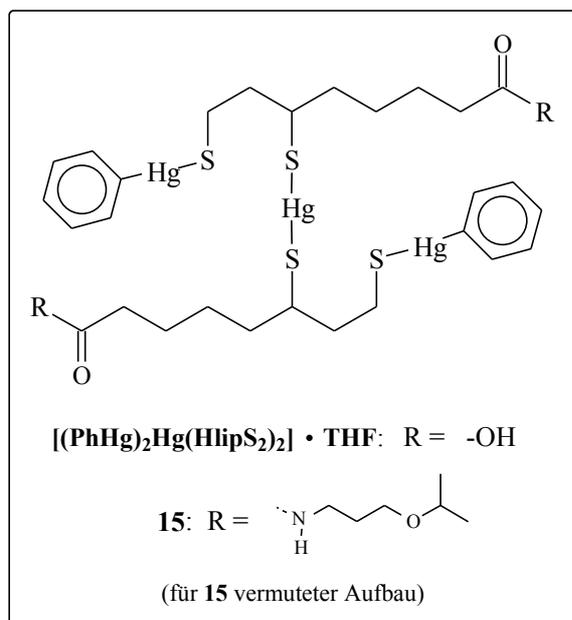
Rückstände, die Diphenyquecksilber, PhHgX - oder MeHgX -Verbindungen enthielten, wurden in konz. HNO_3 gelöst. Dimethylquecksilber und HgMe_2 -haltige Lösungen wurden vorsichtig in Königswasser eingetropft (Spritzschutz!). Nach 24 h, in deren Verlauf die Hg-C -Bindungen vollständig gespalten wurden, wurde mit Wasser verdünnt, und die sauren Hg^{2+} -Salzlösungen wurden in den Sammelbehälter für Schwermetallabfälle gegeben. Dieser wird der zentralen Entsorgung zugeführt.

8.3 Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Verbindungen

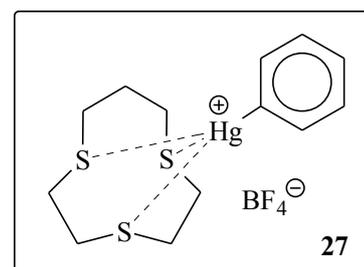
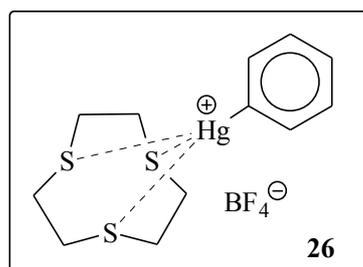
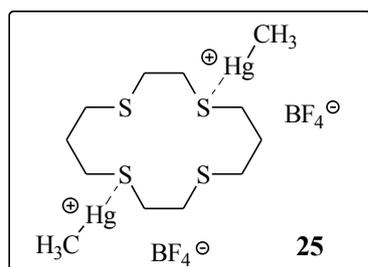
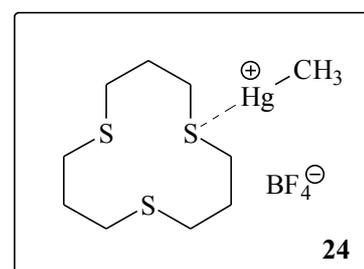
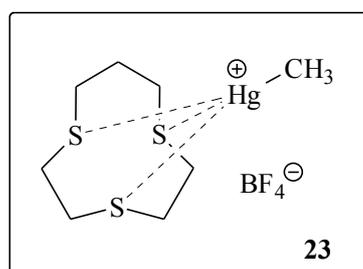
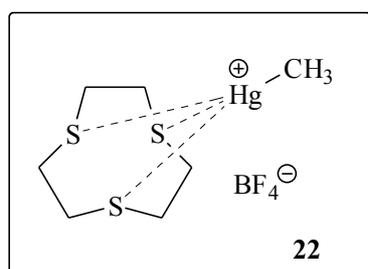
8.3.1 Liponsäurederivate, ihre Reduktionsprodukte sowie der Protonkomplex in 14

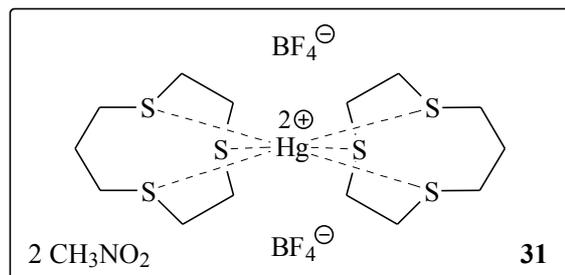
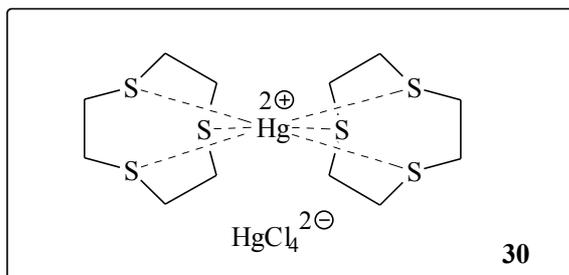
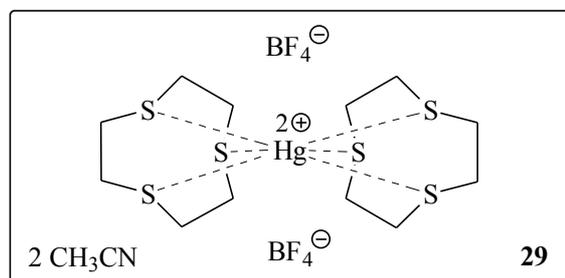
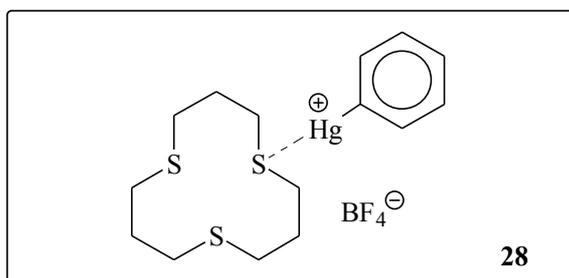


8.3.2 Quecksilber- und Organoquecksilberthiolate

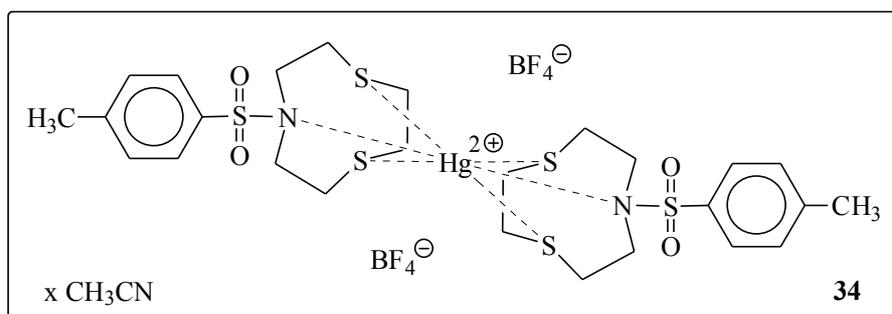
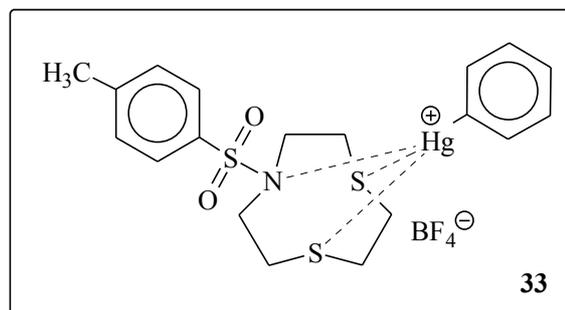
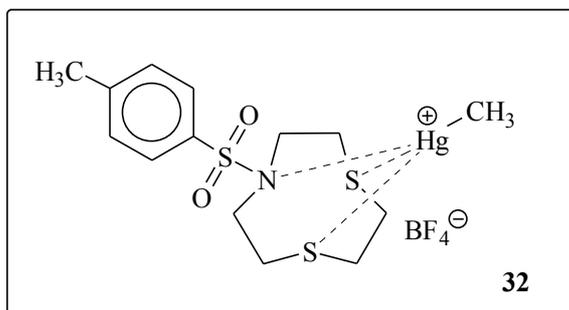


8.3.3 Quecksilber- und Organoquecksilber-Thioetherverbindungen





8.3.4 Quecksilber- und Organoquecksilber-Thioether-Sulfonamidverbindungen



9 Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1995**, S. 17ff.
- [2] S. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [3] J. L. Wardell in: *Comprehensive Organometallic Chemistry(I)*, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol. 2, S. 863; und dort zitierte Literatur.
- [4] T. Tsubaki, K. Irukayama, *Minimata Disease*, Elsevier, New York, **1977**.
- [5] F. Bakir, S. F. Damluji, L. Amin-Zaki, M. Murtadha, A. Khalid, N. Y. Al-Rawi, S. Tikriti, H. I. Dhahir, T. W. Clarkson, J. C. Smith, R. A. Doherty, *Science* **1973**, *181*, 230.
- [6] M. Schrope, *Nature* **2001**, *409*, 124.
- [7] A. Jernelöv in: *Environmental Mercury Contamination*, R. Hartung, B. D. Dinman (Hrsg.), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, **1972**, S. 167.
- [8] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 72.
- [9] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 283.
- [10] D. Grdenić, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1965**, *19*, 303.
- [11] C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, 1.
- [12] A. J. Canty, G. B. Deacon, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L225.
- [13] P. Pyykkö, M. Straka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2489.
- [14] P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [15] C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 537.
- [16] P. Barbaro, F. Cecconi, C. A. Ghilardi, St. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6163.
- [17] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2555.
- [18] I. Antes, G. Frenking, *Organometallics* **1995**, *14*, 4263.
- [19] A. J. Lupinetti, V. Jonas, W. Thiel, St. H. Strauss, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, *9*, 2573.

- [20] A. J. Brown, O. W. Howarth, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1589.
- [21] J. L. Sudmeier, R. R. Birge, T. G. Perkins, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 491.
- [22] P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, N. W. Hurst, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 561.
- [23] J. Browning, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, N. W. Hurst, L. G. Mallinson, M. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 872.
- [24] P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, D. M. McEwan, A. J. Griffiths, K. Kessler, *J. Chem. Res. (M)* **1979**, 2315.
- [25] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, P. Innocenti, St. Midollini, A. Orlandini, A. Ienco, A. Vacca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2821.
- [26] M. T. Fairhurst, D. L. Rabenstein, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1413.
- [27] M. A. Sens, N. K. Wilson, P. D. Ellis, J. D. Odom, *J. Magn. Reson.* **1975**, *19*, 323.
- [28] C. J. Jameson, H. G. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1714.
- [29] B. Wrackmeyer, R. Contreras, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1992**, *24*, 267.
- [30] M. J. Albright, T. F. Schaaf, A. K. Howland, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 37.
- [31] M. Kaupp, O. L. Malkina, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3648.
- [32] H. F. Henneik, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5945.
- [33] J. H. Hatton, W. G. Schneider, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1330.
- [34] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [35] D. L. Rabenstein, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *10*, 100.
- [36] R. D. Bach, T. Weibel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6241.
- [37] A. J. Canty, A. Marker, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 425.
- [38] R. Ammon, W. Dirschel, (Hrsg.), *Fermente, Hormone, Vitamine*, Bd. III/1, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1974**, S. 485.
- [39] a) U. Schmidt, P. Grafen, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 900; b) T. E. Roche, M. S. Patel (Hrsg.), *Alpha-Keto Acid Dehydrogenase Complexes*, The New York Academy of Science, New York, **1989**.
- [40] T. W. Morris, K. E. Reed, J. E. Cronan, *J. Biol. Chem.* **1994**, *23*, 16091.
- [41] J. H. Collins, L. J. Reed, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 4223.
- [42] Z. Tynecka, A. Malm, *J. Basic Microbiol.* **1996**, *36*, 447.

- [43] Y. Hu, L. Su, E. T. Snow, *Mutat. Res. DNA Repair* **1998**, 408, 203; und dort zitierte Literatur.
- [44] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 509.
- [45] O. Müller, *Grundlagen der Biochemie*, Bd. I, Thieme, Stuttgart, **1977**, S. 151ff.
- [46] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1994**, S. 618f.
- [47] a) E. Grill, M. H. Zenk, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, 23, 193; b) W. E. Rauser, *Annu. Rev. Biochem.* **1990**, 59, 61; c) J. C. Steffens, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1990**, 41, 533.
- [48] E. Grill, E.-L. Winnacker, M. H. Zenk, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 439.
- [49] J. Thumann, E. Grill, E.-L. Winnacker, M. H. Zenk, *FEBS Lett.* **1991**, 284, 66.
- [50] St. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 365.
- [51] A. J. Blake, M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 1.
- [52] K. Wieghardt, H.-J. Küppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3067.
- [53] J. R. Hartman, E. J. Hintsä, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1208.
- [54] G. S. Wilson, D. D. Swanson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3827.
- [55] a) A. G. Orpen, N. G. Connelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1310; b) D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4064; c) S.-X. Xiao, W. C. Troglor, D. E. Ellis, Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7033.
- [56] G. E. D. Mullen, M. J. Went, S. Wocadlo, A. K. Powell, P. J. Blower, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1254.
- [57] S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 141.
- [58] G. J. Grant, J. P. Carpenter, W. N. Setzer, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4128.
- [59] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, 6, 237.
- [60] a) N. S. Zefirov, *Tetrahedron* **1977**, 33, 3193; b) E. J. Juaristi, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 438.
- [61] R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5068.
- [62] S. C. Rawle, G. A. Adams, St. R. Cooper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 93.
- [63] R. E. DeSimone, M. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1976** 98, 762.
- [64] J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 1115.

- [65] Kurzschrift-Notierung der Konformation nach Dale⁶⁴: Nach der Projektion des Moleküls auf die Molekülebene wird die gefundene Gesamtkonformation (geometrische Anordnung) durch eine Serie von Zahlen beschrieben. Jede Zahl gibt die Anzahl der Bindungen wieder, über die zwei Eckatome einer Seite verknüpft sind. Beginnend mit der kleinsten Zahl wird die Bestimmung in Richtung der kleinsten nachfolgenden Zahl entlang der Ringseiten durchgeführt. „Dreieck“- und „Viereck“-Konformationen sind somit durch drei [XXX] bzw. vier Zahlen [XXXX] beschreibbar; die Summe dieser Zahlen gibt die Ringgröße an.
- [66] a) H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 407; b) H. A. Staab, H. Bauer, K. Schneider, *Azoliden in organic synthesis and biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [67] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 256ff.
- [68] Lit. 67, S. 266.
- [69] V. Schepkin, T. Kawabata, H. J. Tritschler, L. Packer, *Free Rad. Res.* **1996**, 25, 195.
- [70] H.-O. Kalinowski, St. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 189ff.
- [71] Lit. 70, S. 200 und S. 205.
- [72] V. A. Mikhailov, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1992**, 62, 322.
- [73] A. I. Gubin, M. Zh. Buranbaev, N. N. Nurakhmetov, G. D. Khakimzhanova, *Kristallografiya* **1989**, 34, 1305.
- [74] P. Behmel, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, M. Ziegler, *J. Mol. Struct.* **1980**, 69, 41.
- [75] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 91.
- [76] P. Pan, F. Jordan, *Biochemistry* **1998**, 37, 1357.
- [77] J. Krill, I. V. Sheychenko, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1479.
- [78] P. Groth, *Acta Chem. Scand.* **1977**, A31, 607.
- [79] a) M. Jaber, J. Guilhem, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 485; b) R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1473.
- [80] G. J. Boks, Dissertation, Universität Utrecht (Niederlande), **1997**.
- [81] Th. Steiner, *Acta Crystallogr.* **1998**, B54, 456.
- [82] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**, S. 162.

- [83] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [84] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1990**, *141*, 189.
- [85] *Revision A.7.*- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [86] Th. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr.* **1994**, *B50*, 348.
- [87] D. W. Nierenberg, R. E. Nordgren, M. B. Chang, R. W. Siegler, M. B. Blayney, F. Hochberg, T. Y. Toribara, E. Cernichiari, T. Clarkson, *New Eng. J. Med.* **1998**, *338*, 1672.
- [88] H. Strasdeit, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46*, 846; und darin zitierte Literatur.
- [89] L. W. Chang in: *Toxicology of Metals*, L. W. Chang (Hrsg.), CRC, Boca Raton, Florida, **1996**, S. 512.
- [90] P. B. Hammond, E. C. Foulkes in: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 20, H. Sigel (Hrsg.), Dekker, New York, **1986**, S. 173.
- [91] A. von Döllen, Dissertation, Universität Oldenburg, **1997**.
- [92] A. J. Canty, R. Kishimoto, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, 109.
- [93] Lit. 3, S. 892; und dort zitierte Literatur.
- [94] M. H. Abraham, P. L. Grellier in: *The chemistry of the metal-carbon bond (The chemistry of functional groups)*, Vol. 2, F. Hartley, S. Patai (Hrsg.), Wiley, New York, **1985**, S. 40.
- [95] Lit. 94, S. 43.
- [96] H. Strasdeit, A. von Döllen, W. Saak, M. Wilhelm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 784.
- [97] a) E. Block, M. Brito, M. Gernon, D. McGowty, H. Kang, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3172; b) A. R. Norris, A. Palmer, A. L. Beauchamp, *J. Crystallogr. Res.* **1990**, *20*, 23.

- [98] a) A. Gavezotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4831; b) L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 775.
- [99] Lit. 67, S. 249.
- [100] G. Zuppiroli, C. Perchard, M. H. Baron, C. de Loze, *J. Mol. Struct.* **1981**, 72, 131.
- [101] G. Zuppiroli, C. Perchard, M. H. Baron, C. de Loze, *J. Mol. Struct.* **1980**, 69, 1.
- [102] K. Harms, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, **1997**.
- [103] M. J. Moore, M. D. Distefano, L. D. Zydowsky, R. T. Cummings, C. T. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 301.
- [104] J. G. Forte in: *Comprehensive Human Physiology*, R. Greger, U. Windhorst (Hrsg.), Vol. 2, Kapitel 61, Springer, Berlin, **1996**.
- [105] F. Kaufman, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6280.
- [106] R. E. Dessy, G. F. Reynolds, J.-Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2683.
- [107] Lit. 104, S. 2428.
- [108] Lit. 3, S. 865.
- [109] N. L. Wolfe, R. G. Zepp, J. A. Gordon, G. L. Baughman, *Chemosphere* **1972**, 1, 273.
- [110] G. A. Razuvaev, S. F. Zhil'tsov, G. I. Anikanova, T. V. Guseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 225, 336; Engl. Übers.: *Dokl. Chem.* **1976**, 225, 637.
- [111] a) E. Dreher, R. Otto, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1869**, 2, 542; b) R. Otto, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1869**, 2, 641.
- [112] W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. A. Herrmann (Hrsg.), Vol. 5, Thieme, Stuttgart, **1999**, S. 233ff.
- [113] V. I. Pakhomov, *Zh. Strukt. Khim.* **1963**, 4, 594; C. A. **1963**, 59, 10839c.
- [114] J. Fayos, G. Artioli, R. Torres, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, 23, 595.
- [115] Cambridge Struktural Database (CSD), Version 5.20 (Oktober **2000**, 224400 Einträge); F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, 8, 1 und 13.
- [116] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople, *Proc. R. Soc. Lond.* **1987**, A 414, 47.
- [117] D. B. McCormick, R. Griesser, H. Sigel, *Met. Ions Biol. Syst.* **1974**, 1, 213.
- [118] P. M. Colman, H. C. Freemann, J. M. Guss, M. Murata, A. V. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, 272, 319.

- [119] a) R. E. Dickerson, T. Takano, D. Eisenberg, O. B. Kallei, L. Samson, A. Cooper, E. J. Margoliash, *J. Biol. Chem.* **1971**, *246*, 1511; b) K. Wüthrich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1969**, *63*, 1071.
- [120] L. C. Dickinson, J. C. W. Chien, *Biochemistry* **1975**, *14*, 3534.
- [121] L. M. Utschig, J. W. Bryson, T. V. O'Halloran, *Science* **1995**, *268*, 380; und dort zitierte Literatur.
- [122] R. D. Bach, H. B. Vardhan, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1609.
- [123] J. A. Clarkson, R. Yagbasan, P. J. Blower, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1244.
- [124] A. J. Blake, A. J. Holder, T. I. Hyde, Y. V. Roberts, A. J. Lavery, M. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 261.
- [125] E. W. Abel, P. D. Beer, I. Moss, K. G. Orrell, V. Šik, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 559.
- [126] P. J. Blower, J. A. Clarkson, S. C. Rawle, J. A. R. Hartmann, R. E. Wolf, R. Yagbasan, S. G. Bott, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4040.
- [127] S. C. Rawle, T. J. Sewell, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3769.
- [128] N. Galešić, M. Herceg, D. Sevdic, *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 565.
- [129] N. W. Alcock, N. Herron, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 394.
- [130] a) W. Rosen, D. H. Busch, *J. Am. Chem.* **1969**, *91*, 4694; b) W. Rosen, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 262.
- [131] G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 28.
- [132] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (Part A)*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1997**, 193f.
- [133] P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock, J. G. Eary, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 647.
- [134] D. M. Sweeny, S. Mizushima, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6521.
- [135] H. Fribohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 96.
- [136] Lit. 135, S. 121f und S. 288.
- [137] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441; b) A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, **1968**, S. 450ff.
- [138] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 274.

- [139] W. N. Setzer, E. L. Cacioppo, Q. Guo, G. J. Grant, D. D. Kim, J. L. Hubbard, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2672.
- [140] a) H. Schmidbaur, K. H. R athlein, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2491; b) D. P. Graddon, J. Mondal, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 1; c) K. Stanley, J. Martin, J. Schnitter, R. Schmith, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *27*, L111.
- [141] Lit. 70, S. 314.
- [142] N. J. Taylor, Y. S. Wong, P. C. Chieh, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 438.
- [143] a) Y. S. Wong, C. Chieh, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 741; b) Y. S. Wong, A. J. Carty, C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1801.
- [144] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712.
- [145] J. C. Lockhart, N. P. Tomkinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 533.
- [146] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1988**, S. 368.
- [147] Lit. 146, S. 340.
- [148] V. Barone, A. Bencini, F. Totti, M. G. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12743.
- [149] Lit. 3, S. 891.
- [150] Lit. 3, S. 944; und dort zitierte Literatur.
- [151] Lit. 132, (*Part B*), S. 264f.
- [152] A. J. Bloodworth, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2051.
- [153] L. F. Sytsma, R. J. Kline, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 15.
- [154] W. N. Setzer, Q. Guo, G. J. Grant, J. L. Hubbard, R. S. Glass, D. G. VanDerveer, *Heteroatom Chem.* **1990**, *4*, 317.
- [155] A. J. Blake, A. J. Holder, T. I. Hyde, G. Reid, M. Schr oder, *Polyhedron* **1989**, *16*, 2041.
- [156] J. Pickardt, J. Shen, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 969.
- [157] M. Sakakibara, Y. Yonemura, Z. Tanaka, S. Matsumoto, K. Fukuyama, H. Matsuura, H. Murata, *J. Mol. Struct.* **1980**, *69*, 53.
- [158] [Cd([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN wurde in CD₃CN (75.5 MHz) vermessen. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach: R. S. Glass, L. K. Steffen, D. D. Swanson, G. S. Wilson, R. de Gelder, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *207*, 241.

- [159] M. N. Bell, A. J. Blake, A. J. Holder, T. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3841.
- [160] M. N. Bell, A. J. Blake, R. M. Christie, R. O. Gould, A. J. Holder, T. Hyde, M. Schröder, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2977.
- [161] G. J. Grant, persönliche Mitteilung.
- [162] A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. Hyde, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1759.
- [163] M. Bodenbinder, G. Balzer-Jöllenbeck, H. Willner, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, C. Wang, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 82.
- [164] M. Schröder, persönliche Mitteilung.
- [165] G. Frenking, persönliche Mitteilung.
- [166] a) G. J. Grant, K. A. Sanders, W. N. Setzer, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4053; b) S. Chandrasekhar, A. McAuley, *Inorg. Chem.* **1991**, *31*, 2663.
- [167] G. J. Grant, S. M. Isaac, W. N. Setzer, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4284.
- [168] S. Chandrasekhar, A. McAuley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 480.
- [169] G. J. Grant, B. M. McCosar, W. N. Setzer, J. D. Zubkowski, E. J. Valente, L. F. Mehne, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 73.
- [170] A. J. Blake, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, Ch. Radek, M. Schröder, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5070.
- [171] A. J. Amoroso, A. J. Blake, J. P. Danks, D. Fenske, M. Schröder, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 345.
- [172] M. Calligaris, O. Carugo, G. Crippa, G. De Santis, M. Di Casa, L. Fabbrizzi, A. Poggi, B. Seghi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2964.
- [173] Lit. 67, S. 273.
- [174] V. A. Grillo, L. R. Grahan, G. R. Hanson, R. Stranger, T. W. Hambley, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2341.
- [175] Ph. J. Blower, A. V. Chadwick, J. C. Jeffery, G. E. D. Mullen, A. K. Powell, S. N. Salek, R. J. Smith, M. J. Went, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 175.
- [176] A. McAuley, S. Subramanian, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2830.
- [177] A. G. Orpen, L. Brummer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor in: *Structure Correlation*, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz (Hrg.), Vol. 2, VCH, Weinheim, **1994**, S. 780ff.

- [178] Lit. 146, S. 278.
- [179] U. Heinzl, R. Mattes, *Polyhedron* **1992**, *11*, 597.
- [180] F. A. C. Anet, J. L. Sudmeier, *J. Magn. Reson.* **1969**, *1*, 124.
- [181] Lit. 29.
¹⁹⁹Hg-NMR-Standard, Darstellung: 21.7 mg (0.10 mmol) gelbes HgO werden in einen 1-ml-Meßkolben eingewogen, mit 26.4 µl (\pm 0.30 mmol DCIO₄) einer Lösung von DCIO₄ in D₂O (68 Gew.-%) versetzt. Anschließend wird mit D₂O aufgefüllt. Nach ca. 30 min hat sich das HgO vollständig gelöst.
- [182] <http://www.chem.nwu.edu/~ohallo/HgNMRStandards/index.html>, S. 2.
- [183] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [184] DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System, Version 2.1, CRYSTAL IMPACT, Bonn, **1999**.
- [185] H. Maeda, S. Furuyoshi, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 212.
- [186] A. S. Craig, R. Katakya, R. C. Matthews, D. Parker, G. Ferguson, A. Lough, H. Adams, N. Bailey, H. Schneider, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1523.
- [187] W. Wirth, C. Gloxhuber, *Toxikologie*, Thieme, Stuttgart, **1995**, S. 122ff.
- [188] Deutsche Forschungsgemeinschaft, *MAK- und BAT-Werte-Liste 1997*, Wiley-VCH, **1997**, S. 89.
- [189] Z. Annau, C. U. Eccles in: *The Toxicity of Methyl Mercury*, Z. Annau, C. U. Eccles (Hrsg.), Johns Hopkins University Press, Baltimore, **1987**, S. 104.
- [190] M. B. Blayney, J. S. Winn, D. W. Nierenberg, *Chem. Eng. News* **1997**, *May 12*, 7.
- [191] Lit. 188, S. 162.

Aus dieser Arbeit bisher hervorgegangene Publikationen:

in Fachzeitschriften:

H. Strasdeit, A. von Döllen, W. Saak, M. Wilhelm: "Intracellular Degradation of Diorganomercury Compounds by Biological Thiols – Insights from Model Reactions", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 784.

M. Wilhelm, W. Saak, H. Strasdeit: "Phenylmercury Chloride: Its Single-Crystal X-Ray Structure and Some Aspects of its Biological Chemistry", *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 35.

M. Wilhelm, R. Koch, H. Strasdeit: "Coordination chemistry of lipoic acid and related compounds, Part 4; Experimental and theoretical studies on the 1:2 proton complex of *N*-(1-adamantyl)lipoamide", in Vorbereitung.

Poster:

37th IUPAC Congress / 27th GDCh General Meeting, Berlin, **1999**: M. Wilhelm, A. von Döllen, H. Strasdeit: "Protonolyses of Diorganomercury Compounds".

2. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Hamburg, **1999**: M. Wilhelm, A. von Döllen, H. Strasdeit: "Protonolyse von Diorganoquecksilberverbindungen".

34th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC34), Edinburgh, Schottland, **2000**: "Thioether-Sulfonamide Complexes of Mercury(II): Rare Examples of Sulfonamide Nitrogen Coordination".

3. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Hamburg, **2000**: M. Wilhelm, W. Saak, H. Strasdeit: "Thioether-Sulfonamid-Komplexe von Quecksilber(II)".

Vortrag:

1. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Hamburg, **1998**: M. Wilhelm: "Koordinationschemie der DL-Liponsäure".

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Strasdeit für die interessante Themenstellung, das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit sowie für die vielen äußerst hilfreichen fachlichen Diskussionen. Weiterhin möchte ich ihm für die Förderung meiner Bemühungen zur Einarbeitung in die Röntgenstrukturanalyse danken.

Bei Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens sowie für seine Vorlesungen, mit denen er im Laufe meines Studiums wesentlich dazu beigetragen hat, mein spezielles Interesse an der Anorganischen Chemie zu wecken.

Ferner gilt mein Dank:

- Herrn Dipl.-Chem. W. Saak für seine Geduld bei der Auswahl von Einkristallen, die Messung der Datensätze am Diffraktometer sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen fachlichen Anregungen.
- Frau M. Friedemann für die gewissenhafte Darstellung einiger Ausgangsverbindungen sowie Herrn K.-H. Plate für die Anfertigung der Massenspektren.
- Frau M. Rundshagen, Herrn D. Neemeyer und Herrn Dr. A. Lützen für die Aufnahme zahlloser ein- und zweidimensionaler NMR-Spektren sowie für die ^{199}Hg -NMR-spektroskopische Vermessung einiger Quecksilber-Thioetherverbindungen.
- Herrn Dr. R. Pleus für die gemeinsame Zeit als „einsame Streiter“, die er mir des öfteren durch den Vortrag von Gedichten versüßt hat.
- Herrn Dr. H. Pennemann und Dipl.-Chem. J. Eilers für ihre hilfreichen Tips zur Lösung präparativer und computerspezifischer Probleme, ihr freundschaftliches Interesse an meiner Arbeit sowie für ihre vielfach aufmunternden Worte.
- Herrn Dipl.-Chem. A. Bekurds für seine Hilfsbereitschaft im Bereich der EDV.
- Den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. H. Strasdeit, Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus und Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch für die gute Zusammenarbeit und das äußerst angenehme Arbeitsklima.

Ein besonders liebevoller Dank geht an meine Eltern, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und meine Ausbildung in jeder Hinsicht unterstützt und dadurch überhaupt erst ermöglicht haben.

Lebenslauf

Name Michaela Wilhelm
Geburtsdatum 16.01.1967
Geburtsort Bielefeld
Familienstand ledig

Schulbildung

08/1973 - 07/1977 Robert-Bonnermann Grundschule in Herdecke
08/1977 - 06/1986 Orientierungsstufe und Gymnasialzweig der KGS
Weyhe in Leeste
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/1986 - 10/1989 Grundstudium: Chemie (Diplom) an der
Carl von Ossietzky Universität in Oldenburg
10/1989 - 02/1993 Hauptstudium: Chemie (Diplom) an der
04/1995 - 05/1997 *Carl von Ossietzky* Universität in Oldenburg
Abschluß: Diplom-Chemikerin
seit 09/1997 Promotion im Fachbereich Chemie der *Carl von*
Ossietzky Universität in Oldenburg

Praktische Tätigkeiten

07/1990 - 09/1990 Praktikantin im Geschäftsbereich Scientific Affairs
der *Kellogg (Deutschland) GmbH* in Bremen
04/1990 - 07/1990 Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich
12/1990 Chemie der *Carl von Ossietzky* Universität in
02/1991 - 04/1991 Oldenburg
02/1993 - 04/1995 Betreuung pflegebedürftiger Angehöriger
06/1997 - 07/1997 Wissenschaftliche Angestellte der *Carl von*
Ossietzky Universität in Oldenburg im Rahmen
einer Forschungskooperative mit der *KS - Gleitlager*
GmbH in Papenburg
01/1998 - 07/2000 Wissenschaftliche Angestellte im Fachbereich
Chemie der *Carl von Ossietzky* Universität in
Oldenburg

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, Juli 2001