

Synthese und Charakterisierung funktionalisierter β -Hydroxydithiozimsäuren und deren Ester. Komplexchemisches Verhalten gegenüber Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II)

Synthesis and Analytical Characterization of Functionalized β -Hydroxydithiocinnamic Acids and their Esters. Complex Chemistry towards Nickel(II), Palladium(II), and Platin(II)

Karsten Schubert, Theodor Alpermann, Tobias Niksch, Helmar Görls und Wolfgang Weigand*

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 2005.

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract. Starting from silyl-protected 4-hydroxy acetophenone (**1**) the 1,1-ethenedithiolato complexes **3** – **5** were synthesised using carbon disulfide and potassium-tert-butyrate as a base. After being deprotected, the resulting 4-hydroxy-substituted complexes **6**–**8** were esterified with DL- α -lipoic acid to obtain the compounds **9**–**11**. The resulting complexes were characterized using NMR spectroscopy, mass spectrometry and IR spectroscopy. 3-substituted β -hydroxydithiocinnamic acid methyl ester (**12**) was obtained via an analogous path of reaction using silyl-protected 3-

hydroxy acetophenone (**2**), carbon disulfide and methyl iodide. After removing of the silyl group the resulting hydroxy group was esterified with DL- α -lipoic acid. Using the dithioacid ester **14** as a ligand the Ni^{II} (**15**), Pd^{II} (**16**) and Pt^{II} (**17**) [O,S] complexes were obtained.

Keywords: 1,1-Ethenedithiolates; Dithiocinnamic acid esters; Transition metals; Esterification

Einleitung

Ausgehend von Acetophenon werden durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff 1,1'-Ethendithiolate hergestellt. Dar- aus können β -Hydroxydithiozimsäuren bzw. durch Alkylierung β -Hydroxydithiozimsäurealkylester erhalten werden [1–3]. Durch unterschiedliche Substitution am Phenylring des Acetophenons wird somit eine große Gruppe verschiedener Verbindungen zugänglich [4–6].

DL- α -Liponsäure und deren Derivate sind aufgrund der leicht spaltbaren Schwefel-Schwefel-Bindung im Dithiolan- ring sehr gut zur Chemisorption auf Goldoberflächen ge- eignet [7]. Jedoch sind nur wenige Beispiele bekannt, in de- nen DL- α -Liponsäure-substituierte Komplexverbindungen verwendet werden [8].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und analytischen Charakterisierung von 3'- und 4'-Hy-

droxy-substituierten sowie mit DL- α -Liponsäure verester- ten β -Hydroxydithiozimsäuren und deren Methylester. Das Verhalten dieser Liganden gegenüber zweiwertigen Über- gangsmetallkomplexfragmenten bzw. Übergangsmetallion- en wird untersucht, und deren vielfältige komplexchemi- sche Möglichkeiten ausgelotet. So wirken die freien β -Hy- droxydithiozimsäuren nach zweifacher Deprotonierung als dianionischer Ligand. Die Komplexbildung zweiwertiger Übergangsmetalle wurde dabei ausführlich untersucht [9]; sie erfolgt hier über die beiden Schwefelatome. Die Ester bilden dagegen nach Deprotonierung monoanionische Chelatliganden, wobei je nach Wahl des Metallions quadra- tisch-planare *cis*- bzw. facial oktaedrisch koordinierte Kom- plexe entstehen [10, 11].

Ergebnisse und Diskussion

Nach Larsson und Lawesson [12] werden die β -Hydroxy- dithiozimsäuren mittels Kalium-*tert*-Butylat als Base her- gestellt und isoliert. Diese können dann in einem Zweiphasensystem Chloroform/Wasser unter Zusatz von Tetrabutylammoniumhydroxid, welches gleichzeitig als Base und Phasentransferreagens wirkt, alkyliert werden. So werden die β -Hydroxydithiozimsäureester erhalten. Zur

* Prof. Dr. W. Weigand
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
August-Bebel-Straße 2
D-07743 Jena
Fax: +49-(0)3641- 948102
E-mail: c8wewo@uni-jena.de

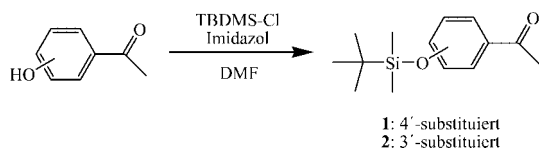


Abb. 1 Silylierung der Hydroxy-substituierten Acetophenone **1** und **2**

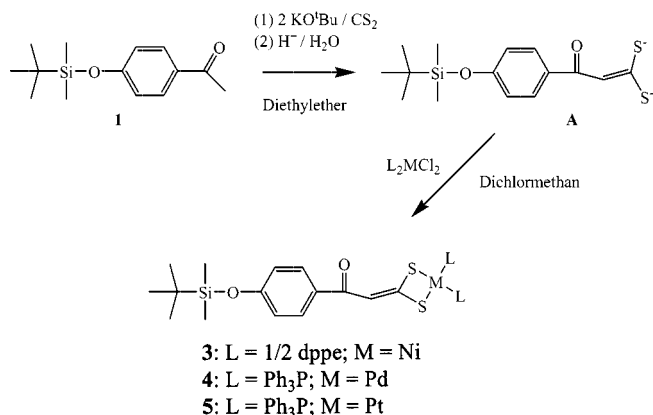


Abb. 2 Synthese der 1,1'-Ethendithiolato-Komplexe **3–5**

Herstellung der 1,1'-Ethendithiolato-Komplexe werden die isolierten β -Hydroxydithiozimsäuren nach [13] mittels Natriumacetat deprotoniert und mit dem entsprechenden Übergangsmetallkomplex umgesetzt, wobei aus der Enol-Struktur der freien β -Hydroxydithiozimsäure im Komplex der 1,1-Ethendithiolato-Ligand entsteht.

Diese Synthese ist jedoch auf die hier beschriebenen Komplexe nicht anwendbar, da die entsprechende silylierte β -Hydroxydithiozimsäure nicht analysenrein isoliert werden konnte.

Um Hydroxy-substituierte Acetophenone mit Schwefelkohlenstoff umsetzen zu können, muss die freie Hydroxygruppe mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan (TBDMS-Cl) [14] geschützt werden (Abb. 1). Nach 15stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden die Silylether als farblose Kristalle **1** bzw. farbloses Öl **2** isoliert.

Silylierte 1,1'-Ethendithiolato-Komplexe sind durch eine Eintopfsynthese zugänglich (Abb. 2). Dazu erfolgt die Umsetzung der Verbindung **1** mit Schwefelkohlenstoff zum intermediären 1,1'-Ethendithiolato-Dianion (**A**, Abb. 2) in Diethylether bei -70°C . Zu der entstehenden orangefarbenen Suspension können nun die entsprechenden Übergangsmetallkomplexe $[\text{dppeNiCl}_2]^{1)}$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ zugegeben werden. Die bisherige Erfahrung hat gezeigt, dass die Ausgangsstoffe zur Bildung der 1,1'-Ethendithiolato-Dianionen (silyliertes Acetophenon, Kalium-*tert*-butylat, Schwefelkohlenstoff) in doppeltem Überschuß eingesetzt werden sollten, um die Ausbeute zu steigern.

¹⁾ dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan

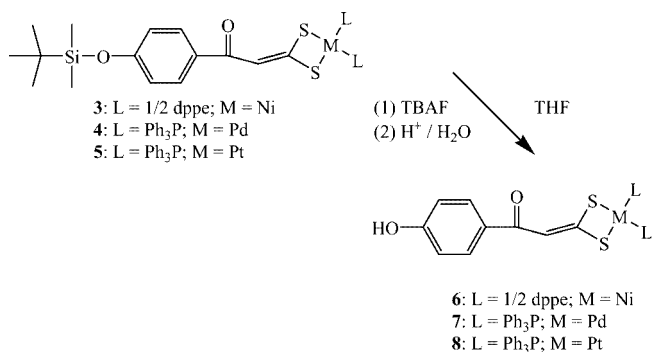


Abb. 3 Abspaltung der Silylschutzgruppe der Komplexe **3–5**

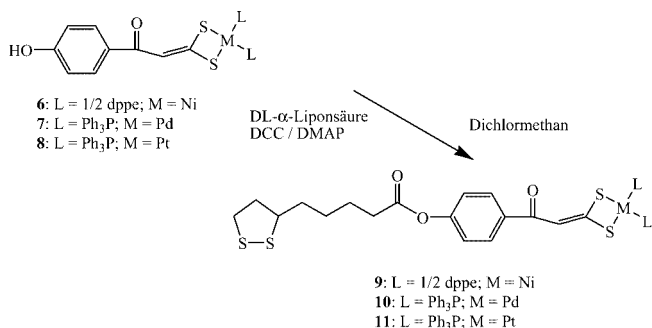


Abb. 4 Veresterung der Verbindungen **6–8** mit DL- α -Liponsäure

Die Abspaltung der Schutzgruppe in den Verbindungen **3–5** erfolgt durch Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Tetrahydrofuran (THF) (Abb. 3). Nach Protonierung mit wässriger Schwefelsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$) können die Komplexe **6–8** isoliert und durch Umkristallisation gereinigt werden.

Die Veresterung der phenolischen Hydroxygruppe der Verbindungen **6–8** wird in abs. Dichlormethan durchgeführt. Als schonende und effektive Methode hat sich die Verwendung von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) unter Zusatz einer katalytischen Menge 4'-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) erwiesen (Abb. 4).

Die ^{31}P -NMR – Spektren der Verbindungen **3–11** zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines AB – Spinsystems mit den entsprechenden $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten. Zusätzlich sind bei den Platinkomplexen **5**, **8** und **11** noch

Platinsatelliten mit zwei unterschiedlichen $^1J_{\text{PtP}}$ Kopplungskonstanten für P_A und P_B sichtbar, die ebenfalls die für diese Verbindungsklasse typischen Werte annehmen [13, 15]. Tabelle 1 zeigt die einzelnen Kopplungskonstanten aller in dieser Arbeit untersuchten Phosphinkomplexe.

In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale der Methinprotonen der Komplexe **3–11** zusammengefasst.

Aufgrund der Ethendithiolato-Struktur erscheinen die Signale der Methingruppe sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich mit denen in den freien β -Hydroxydithiozimsäuren, die eine Enol- und damit eine Dithiocarbonsäure-Struktur aufweisen, zu tiefem Feld ver-

Tabelle 1 $^1J_{\text{PtP}}$ und $^2J_{\text{PP}}$ Kopplungskonstanten der Verbindungen 3–11

Verbindung	M	L	$^1J_{\text{PtP}}$ /Hz	$^1J_{\text{PtP}}$ /Hz	$^2J_{\text{PP}}$ /Hz
3	Ni	$1/2$ dppe			32
6	Ni	$1/2$ dppe			31
9	Ni	$1/2$ dppe			33
4	Pd	PPh ₃			42
7	Pd	PPh ₃			44
10	Pd	PPh ₃			44
5	Pt	PPh ₃	3133	2895	22
8	Pt	PPh ₃	3111	2899	22
11	Pt	PPh ₃	3110	2905	21

Tabelle 2 Chemische Verschiebung der Methingruppe in den Verbindungen 3–11

Verbindung	M	L	δ (=CH-)
3	Ni	$1/2$ dppe	6,58
6	Ni	$1/2$ dppe	6,33
9	Ni	$1/2$ dppe	6,88
4	Pd	PPh ₃	6,59
7	Pd	PPh ₃	6,38
10	Pd	PPh ₃	6,60
5	Pt	PPh ₃	6,41
8	Pt	PPh ₃	6,20
11	Pt	PPh ₃	6,39

Tabelle 3 Relevante ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen 3–11

Verbindung	M	L	δ (=CH-)	δ (CS ₂)	δ (C=O)
3	Ni	$1/2$ dppe	117,5	182,4	185,6
6	Ni	$1/2$ dppe	116,2	182,1	183,5
9	Ni	$1/2$ dppe	117,3	184,8	185,1
4	Pd	PPh ₃	119,2	185,3	186,8
7	Pd	PPh ₃	118,3	183,0	185,5
10	Pd	PPh ₃	118,3	183,5	187,4
5	Pt	PPh ₃	119,3	183,1	185,1
8	Pt	PPh ₃	117,3	182,0	182,9
11	Pt	PPh ₃	118,7	184,5	185,4

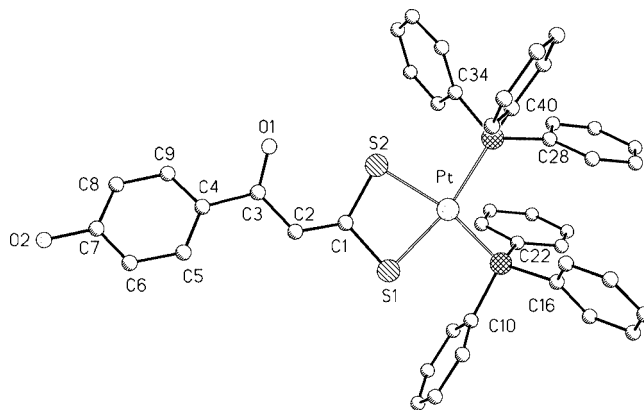
schoben [12]. Auch die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum tieffeldverschoben, während die Signale der CS₂-Gruppe um etwa 30 ppm zu hohem Feld verschoben sind. Tabelle 3 zeigt ausgewählte ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen 3–11.

In den FAB-Massenspektren sind die protonierten Molekülonen der Verbindungen 3–11 in unterschiedlicher Intensität sichtbar. Als weitere wichtige Peaks werden Komplexfragmente der Typen $[\text{L}_2\text{MS}]^+$ und $[\text{L}_2\text{M}]^+$ beobachtet.

Die IR-Spektren der Komplexe 3–11 weisen für diese Verbindungsklasse typische Carbonyl-Banden im Bereich $\nu = 1615\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1595\text{ cm}^{-1}$ auf, welche ein weiterer Beweis für die 1,1'-Ethendithiolato-Struktur dieser Verbindungen sind. Zusätzlich werden in den Spektren der 4'-Hydroxy-substituierten Verbindungen 6–8 Absorptionsbanden bei $\nu = 3300\text{ cm}^{-1}$ gefunden, die einer $\nu(\text{OH})$ Valenzschwingung freier OH-Gruppen zuzuordnen sind. Typische $\nu(\text{C}=\text{O})$ Valenzschwingungen der Estergruppe der Kom-

Tabelle 4 Ausgewählte IR-Banden der Verbindungen 3–11

Verbindung	M	L	$\nu(\text{OH, frei})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{O, Ester})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1}
3	Ni	$1/2$ dppe			1616
6	Ni	$1/2$ dppe	3197		1610
9	Ni	$1/2$ dppe		1755	1616
4	Pd	PPh ₃			1613
7	Pd	PPh ₃	3373		1595
10	Pd	PPh ₃		1746	1618
5	Pt	PPh ₃			1617
8	Pt	PPh ₃	3300		1587
11	Pt	PPh ₃		1746	1619

**Abb. 5** Molekülstruktur von Komplex 8 im Kristall

plexe 9–11 treten bei $\nu = 1750\text{ cm}^{-1}$ auf. Die entsprechenden IR-Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von Komplex 8 in Dichlormethan wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Abb. 5 zeigt die Molekülstruktur des Bis(triphenylphosphin)platin-Komplexes 8 im Kristall.

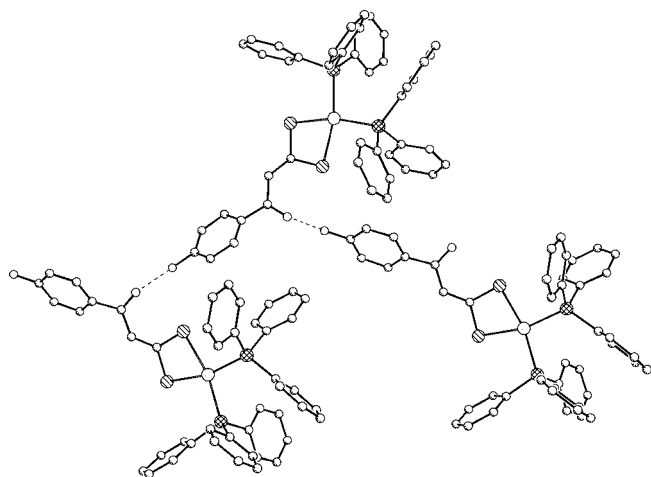
Das Platinion ist annähernd quadratisch planar von je zwei Schwefel- und Phosphoratomen in *cis*-Anordnung umgeben. Die Keto-Struktur von Komplexen dieses Typs wird anhand der Bindungslängen zwischen C(3) und O(1) bzw. C(1) und C(2), die eindeutig Doppelbindungscharakter aufweisen, bestätigt. Der Abstand der Schwefelatome S(1) und S(2) beträgt $2,827\text{ Å}$, damit ist er kleiner als die Summe der van der Waals-Radien der beiden Schwefelatome. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Wie die Anordnung der Moleküle 8 im Kristall zeigt, bilden sich zwischen der phenolischen Hydroxygruppe (O(1)-H) und dem Sauerstoffatom der Ketogruppe (O(2)) Wasserstoffbrücken aus, wobei eine Zick-Zack-Kette entsteht. Der Abstand zwischen diesen beiden Sauerstoffatomen beträgt $2,686\text{ Å}$; er liegt damit noch deutlich unter den in der Literatur angegebenen Werten für intermolekulare Wasserstoffbrücken [16]. Abbildung 6 verdeutlicht die Anordnung von Verbindung 8 aufgrund dieser Wechselwirkung im Kristall.

Die Herstellung des DL- α -Liponsäure-substituierten β -Hydroxydithiozimsäuremethylesters (14) erfolgt ebenfalls

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **8**

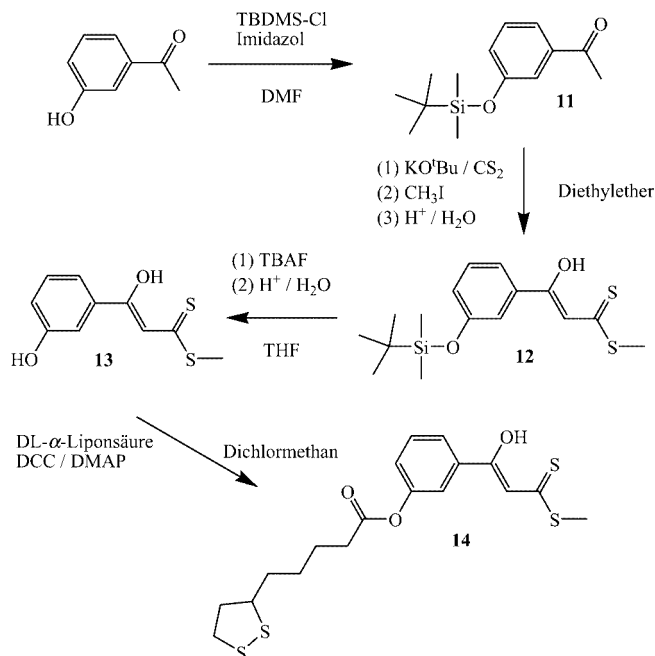
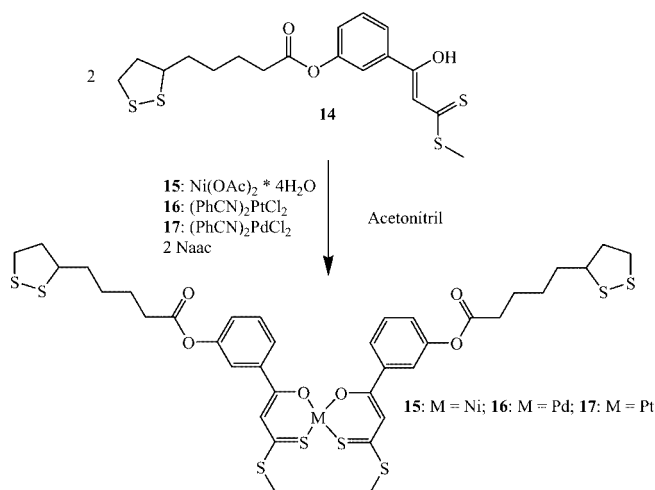
	Bindungslänge Å		Bindungswinkel °
Pt–S(1)	2,3372(9)	S(1)–Pt–S(2)	74,36(3)
Pt–S(2)	2,3396(10)	P(1)–Pt–P(2)	100,38(4)
Pt–P(1)	2,2814(10)	S(1)–Pt–P(2)	165,16(3)
Pt–P(2)	2,2841(9)	P(1)–Pt–S(2)	165,89(3)
C(3)–O(1)	1,243(5)	S(2)–C(1)–S(1)	108,4(2)
C(1)–C(2)	1,362(5)		
C(2)–C(3)	1,425(5)		
C(7)–O(2)	1,363(5)		
C(1)–S(1)	1,745(4)		
C(1)–S(2)	1,740(4)		

**Abb. 6** Räumliche Anordnung von Komplex **8** im Kristall

über eine Eintopfsynthese analog der Synthesen der Komplexe **3–5** (Abb. 7). Nach Bildung des vermutlich intermediär auftretenden 1,1'-Ethendithiolato-Dianions wird ein Äquivalent Methyljodid zugegeben; der silylierte β -Hydroxydithiozimsäuremethylester (**12**) kann isoliert werden. Nach Abspaltung der Schutzgruppe und Herstellung der Verbindung **13** wird die phenolische Hydroxygruppe unter Verwendung von DCC / DMAP mit DL- α -Liponsäure verestert. Durch chromatographische Aufarbeitung kann der Dithioester **14** gereinigt werden.

Die Komplexierung des Liganden **14** erfolgt in Acetonitril (Abb. 8). Als Base werden 2 Äquivalente Natriumacetat zugegeben. Das ausfallende Pulver wird in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung durch Filtration über Celite gereinigt.

Die Verbindungen **11–17** wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, Massen- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt analog der schon vorher beschriebenen DL- α -Liponsäure-substituierten 4'-Hydroxydithiozimsäureester [17]. Wie die spektroskopischen Daten zeigen, liegen die Verbindungen **12–14** in einer *cis*-konfigurierten Enol-Form vor. In den ^1H -NMR-Spektren können die Signale der Methin-Protonen bei $\delta = 6,90$ (**12**), $\delta = 7,17$ (**13**) und $\delta = 6,88$ (**14**) detektiert werden. Die

**Abb. 7** Synthese des O,S-Chelatliganden **14****Abb. 8** Herstellung der O,S-Chelatkomplexe **15–17**

aufgrund einer intramolekularen Wechselwirkung mit dem Thiocarbonyl-Schwefelatom stark tieffeldverschobenen Signale der OH-Protonen erscheinen bei $\delta = 15,06$ (**12**), $\delta = 15,11$ (**13**) und $\delta = 15,11$ (**14**). Auch die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen diese Annahme. Bei $\delta = 107,9$ (**12**), $\delta = 107,5$ (**13**) und $\delta = 107,9$ (**14**) werden die Signale der Methin-Kohlenstoffatome beobachtet; bei $\delta = 169,0$ (**12**), $\delta = 168,8$ (**13**) und $\delta = 168,8$ (**14**) die Signale der C–OH-Kohlenstoffatome. Die Signale bei $\delta = 217,1$ (**12**), $\delta = 217,2$ (**13**) und $\delta = 217,2$ (**14**) können dem Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Die starke Tieffeldverschiebung dieser Signale kann ebenfalls mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zum C–OH-Proton erklärt werden. Im IR-Spektrum der mit DL- α -Liponsäure ver-

Tabelle 6 Ausgewählte ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **14–17**

Verbindung	M	δ (^1H) =CH-	δ (^{13}C) =CH-	δ (^{13}C) CS_2	δ (^{13}C) C-O
14		6,88	107,9	217,2	168,8
15	Ni	7,02	112,3	178,9	172,5
16	Pd	7,06	110,7	183,8	177,3
17	Pt	7,03	110,3	184,8	176,9

Tabelle 7 Ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **14–17**

Verbindung	M	$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Ester})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{O})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{S})$ cm^{-1}
14		1759	1591	1569
15	Ni	1756	1500	1457
16	Pd	1748	1513	1491
17	Pt	1751	1497	1455

esterten Verbindung **14** erkennt man eine sehr starke Absorptionsbande bei $\nu = 1759 \text{ cm}^{-1}$, die der Carbonylfunktion des Esters zuzuordnen ist. Im Vergleich mit Ligand **14** wird anhand der Änderung der chemischen Verschiebung der Methin-, CS_2 - und C–O-Signale in den ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **15–17** die Koordination der Metallionen über die Sauerstoff- und Schwefelatome bewiesen. Die ^1H -NMR-Signale der Methinprotonen erscheinen in den Komplexen **15–17** um ca. 0,15 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das kann mit der stärkeren Abschirmung dieser Protonen durch die Komplexbildung mit Ni^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} erklärt werden. Ein Signal für OH-Protonen wird nicht mehr beobachtet. Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen die Signale der Methin-Kohlenstoffatome um ca. 3 ppm zu tieferem Feld verschoben. Hinweise auf den σ -Donor-Charakter der Sauerstoffatome geben die Resonanzen der β -Oxo-Kohlenstoffatome, die ebenfalls tieffeldverschoben sind. Dagegen werden die Signale der Thiocarbonyl-Schwefelatome zu hohem Feld verschoben; diese Beobachtung kann mit der Ausbildung einer π -Rückbindung vom Metallion zu diesen Schwefelatomen erklärt werden. Ein Vergleich der IR-Spektren des Liganden **14** mit denen der O,S-Chelatkomplexe **15–17** bestätigt diese Aussagen. Eine Abnahme der Wellenzahl für die $\nu(\text{C}=\text{C})$ und $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden, verglichen mit denen des freien Esters **14**, ist ein Hinweis auf eine stärkere Delokalisierung der Elektronendichte in den Chelatkomplexen **15–17**. Die $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande beobachtet man bei Werten von etwa 1260 cm^{-1} . Entsprechend früheren Beobachtungen an Komplexen dieser Verbindungsklasse wird eine *cis*-Konfiguration angenommen [18]. Die Tabellen 6 und 7 zeigen ausgewählte ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Daten der Verbindungen **14–17**.

Experimenteller Teil

Alle beschriebenen Umsetzungen wurden in Schlenkgefäßen bzw. Rundkolben unter Schutzgasatmosphäre (Argon, Fa. Linde AG)

durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor Verwendung evakuiert und kurz ausgeheizt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach den konventionellen Methoden getrocknet bzw. ketyliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Das Entfernen der Lösungsmittel und das Trocknen der Produkte erfolgten im Hochvakuum.

Die Ausbeute bezieht sich auf die im molaren Unterschuß eingesetzte Komponente.

Die Messung der NMR-Spektren erfolgten am Spektrometer AC 200 der Firma Bruker (^1H -NMR: 200 MHz; ^{13}C -NMR: 50 MHz). Sämtliche Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 bzw. $\text{DMSO}-d_6$ verwendet. Als interne Referenz dienten bei ^1H -NMR-Spektren die Signale der Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta = 7,24$, $\text{DMSO}-d_6$: $\delta = 2,49$). Die Massenspektren wurden an folgenden Spektrometern aufgenommen: SSQ 10 bzw. MAT95XL. Die Ionisierung erfolgte mittels DEI, FAB in Nitrobenzylalkohol (nba) und ESI in Chloroform und Methanol. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin Elmer System 2000 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Dabei wurden die Substanzen als Verreibung mit Nujol oder als KBr-Preßling vermessen. Die Elementaranalysen (CHS-Analysen) stellen Ergebnisse von Einzelmessungen dar und wurden am CHNO-Rapid der Firma Heraeus durchgeführt.

Die Ausgangsstoffe wurden von den Firmen Acros, Fluka und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Folgende Metallsalze wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ [19], $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ [20], $[\text{dppeNiCl}_2]$ [21], $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2]$ [22], $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ [23].

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 1

Synthese der silylgeschützten Hydroxy-acetophenone

Eine Lösung von 5,5 g (36,7 mmol) entsprechendes Hydroxy-acetophenon und 5,0 g (73,4 mmol) Imidazol in 50 ml *N,N*-Dimethylformamid wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 5,0 g (36,7 mmol) *tert*-Butyldimethylchlorsilan in 20 ml *N,N*-Dimethylformamid getropft. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 100 ml einer 5%-igen NaHCO_3 -Lösung zugegeben und fünfmal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden dreimal mit 5%-iger NaHCO_3 -Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt erhalten.

4'-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-acetophenon (**1**) [15]; Synthese nach AAV 1

Farblose Kristalle; Ausbeute: 7,5 g (80 %); Schmelzpunkt: 35°C .

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,21$ (s; 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 0,96 (s; 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 2,52 (s; 3H; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$); 6,85 (d; 2H; $^3J_{\text{HH}} = 8,4 \text{ Hz}$; Aromat); 7,85 (d; 2H; $^3J_{\text{HH}} = 8,4 \text{ Hz}$; Aromat). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -4,0$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 18,6 (q; SiC); 26,0 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$); 26,7 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$); 120,3 (Aromat); 130,9 (Aromat); 131,3 (q; Aromat); 160,7 (q; Aromat); 197,2 (q; $\text{O}=\text{C}$). **Massenspektrum** (DEI): $m/z = 250$ (M^+ ; 95,5 %); $m/z = 193$ ($\text{M}^+ - 57$; 100 %); $m/z = 151$ ($\text{M}^+ - 99$; 91,8 %).

3'-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-acetophenon (**2**); Synthese nach AAV 1

Klares, gelbliches Öl; Ausbeute: 6,1 g (66 %).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (250,4 g/mol); C 65,68 (ber. 67,15); H 8,86 (8,89) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,2 (s; 6H; Si(CH₃)₂); 0,97 (s; 9H; SiC(CH₃)₃); 2,55 (s; 3H; O=CCH₃); 7,02 (dd; 1H; H⁴); 7,29 (t; 1H; H⁵); 7,39 (s; 1H; H²); 7,52 (d; 1H; H⁶). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ = -4,5 (Si(CH₃)₂); 18,2 (SiC(CH₃)₃); 25,6 (SiC(CH₃)₃); 26,7 (O=CCH₃); 119,4 (C²); 121,5 (C⁴); 124,9 (C⁶); 129,5 (C⁵); 138,6 (C¹); 156,0 (C³); 197,8 (C=O). **Massenspektrum** (DEI): m/z = 250 (M⁺; 33 %); m/z = 193 (M⁺-57; 100 %); m/z = 151 (M⁺-99; 14 %). **IR** (Nujol): ν(C=O) 1690 cm⁻¹ vs; ν(C=C) 1596 cm⁻¹ s.

AAV 2

Synthese der silylgeschützten 1,1'-Ethendithiolato-Komplexe 3–5

Eine Mischung aus 500 mg (2 mmol) silylgeschütztem 4'-Hydroxyacetophenon und 0,16 ml (2,8 mmol) Schwefelkohlenstoff in 20 ml Diethylether wird bei -70 °C zu einer Suspension von 448 mg (4 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml Diethylether getropft. Danach wird eine Stunde bei -70 °C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine orange Suspension bildet. 1 mmol des jeweiligen Metallsalzes wird nun als Suspension in 20 ml Dichlormethan zugegeben. Nach weiteren vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugesetzt, wobei sich die gelbe bis orange Suspension auflöst. Die organische Phase wird abgetrennt und solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos ist. Nach Trocknen der gelben bis orangen organischen Phase über Na₂SO₄ und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Rohprodukt als oranges bis rotes Öl. Daraus kann das Produkt mit wenig Dichlormethan und einem Überschuß Pentan auskristallisiert werden. Zur weiteren Reinigung werden die entstehenden Komplexe nochmals aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert, woraus sie als gelbe, kristalline Feststoffe erhalten werden.

dppeNi-Komplex 3; Synthese nach AAV 2

528 mg dppeNiC₂. Ausbeute: 400 mg (52 %).

C₄₁H₄₄O₂S₂P₂SiNi (781,616 g/mol); C 61,52 (ber. 63,00); H 5,55 (5,67); S 8,13 (8,20) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,17 (s; 6H; Si(CH₃)₂); 0,94 (s; 9H; SiC(CH₃)₃); 2,27 (m; 4H; Ethylen); 6,58 (s; 1H; =CH-); 6,74 (d; ³J_{HH} = 8,6 Hz; 2H; Aromat); 7,44 (m; 15H; Phenyl); 7,73 – 7,85 (m; 10H; Aromat und Phenyl). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 57,95; 59,74; ²J_{PP} = 32 Hz. **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ = -4,4 (Si(CH₃)₂); 18,1 (SiC); 25,6 (SiC(CH₃)₃); 25,9 – 26,3 (m; Ethylen); 117,5 (=CH-); 119,3 (C³; C⁵; Aromat); 128,5 – 129,5 (m; Phenyl); 131,4 (C²; C⁶; Aromat); 132,9 – 133,2 (m; Phenyl); 134,1 (C¹; Aromat); 158,2 (C⁴; Aromat); 182,4 (CS₂); 185,6 (C=O). **Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 781 ([M+H]⁺; 8,2 %); m/z = 488 ([dppeNiS]⁺; 11,5 %). **IR** (Nujol): ν(C=O) 1616 cm⁻¹; 1598 cm⁻¹ s.

(Ph₃P)₂Pd-Komplex (4); Synthese nach AAV 2

702 mg [(Ph₃P)₂PdCl₂]. Ausbeute: 580 mg (61 %).

C₅₁H₅₀O₂S₂P₂SiPd (955,494 g/mol); C 63,87 (ber. 64,10); H 5,41 (5,27); S 6,50 (6,71) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,15 (s; 6H; Si(CH₃)₂); 0,93 (s; 9H; SiC(CH₃)₃); 6,59 (s; 1H; =CH-); 6,71 (d; ³J_{HH} = 8,6 Hz; 2H; Aromat); 7,16 – 7,41 (m; 30H; Phenyl); 7,71 (d; ³J_{HH} = 8,6 Hz; 2H; Aromat). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 32,36; 33,56; ²J_{PP} = 42 Hz. **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ = -4,4 (Si(CH₃)₂); 18,1 (SiC); 25,6 (SiC(CH₃)₃); 119,2 (=CH-); 128,1 – 134,5 (m; Aromat und Phenyl); 158,0 (C⁴; Aromat); 185,3 (CS₂); 186,8 (C=O). **Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 955 ([M+H]⁺; 0,5 %); m/z = 694 ([[(Ph₃P)₂PdS₂]⁺; 3,3 %); m/z = 662 ([[(Ph₃P)₂PdS]⁺; 5,8 %); 630 ([[(Ph₃P)₂Pd]⁺; 7,4 %). **IR** (Nujol): ν(C=O) 1613 cm⁻¹; 1595 cm⁻¹ s.

(Ph₃P)₂Pt-Komplex (5); Synthese nach AAV 2

790 mg [(Ph₃P)₂PtCl₂]. Ausbeute: 530 mg (50 %).

C₅₁H₅₀O₂S₂P₂SiPt (1044,154 g/mol); C 58,63 (ber. 58,66); H 4,91 (4,83); S 6,32 (6,14) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,18 (s; 6H; Si(CH₃)₂); 0,96 (s; 9H; SiC(CH₃)₃); 6,41 (s; 1H; =CH-); 6,74 (d; ³J_{HH} = 8,6 Hz; 2H; Aromat); 7,18 – 7,48 (m; 30H; Phenyl); 7,72 (d; ³J_{HH} = 8,6 Hz; 2H; Aromat). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 22,25 (¹J_{PP} = 3133 Hz); 23,43 (¹J_{PP} = 2895 Hz); ²J_{PP} = 22 Hz. **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ = -9,7 (Si(CH₃)₂); 17,1 (SiC); 25,6 (SiC(CH₃)₃); 119,3 (=CH-); 127,9 – 134,6 (m; Aromat und Phenyl); 158,4 (C⁴; Aromat); 183,1 (CS₂); 185,1 (C=O). **Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 1045 ([M+H]⁺; 5,8 %); m/z = 751 ([[(Ph₃P)₂PtS]⁺; 2,9 %); 718 ([[(Ph₃P)₂Pt]⁺; 8,7 %). **IR** (Nujol): ν(C=O) 1617 cm⁻¹; 1596 cm⁻¹ s.

Synthese des silylgeschützten Dithiozimsäureesters 3'-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-β-hydroxydithiozimsäuremethylester (12)

Bei einer Temperatur von -70 °C wird zu einer Suspension von 2,24 g (20 mmol) Kalium-*tert*-Butylat in 50 ml Diethylether eine Lösung von 2,5 g (10 mmol) silylgeschütztem 3'-Hydroxyacetophenon und 0,83 ml (14 mmol) Schwefelkohlenstoff in 50 ml Diethylether zugetropft. Die gelbe Suspension wird 1 Stunde bei -70 °C und anschließend 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0,62 ml (10 mmol) Methyljodid wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wird mit 100 ml wässriger Schwefelsäure (c = 2 mol/l) in Lösung gebracht und 100 ml Dichlormethan zugegeben. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Schwefelsäure (c = 2 mol/l) und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als rotes Öl erhalten. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Hexan 2:1), das Produkt wird als erste Fraktion isoliert. Gelbes Öl; Ausbeute: 1,72 g (50 %).

C₁₆H₂₄O₂S₂Si (340,57 g/mol); C 56,69 (ber. 56,42); H 6,87 (7,10); S 17,99 (18,83) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,21 (s; 6H; Si(CH₃)₂); 0,97 (s; 9H; SiC(CH₃)₃); 2,65 (s; 3H; SCH₃); 6,90 (s; 1H; =CH-); 6,96 (dd; 1H; H⁴); 7,28 (t; 1H; H⁵); 7,33 (s; 1H; H²); 7,44 (d; 1H; H⁶); 15,06 (s; 1H; OH). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ = -4,5 (Si(CH₃)₂); 18,1 (SiC(CH₃)₃); 17,0 (SCH₃); 25,6 (SiC(CH₃)₃); 107,9 (=CH-); 118,2 (C²); 119,5 (C⁴); 123,5 (C⁶); 129,6 (C⁵); 135,6 (C¹); 156,0 (C³); 169,0 (C-OH); 217,1 (C=S). **Massenspektrum** (DEI): m/z = 340 (M⁺; 100 %); m/z = 293 (M⁺-47; 80 %); m/z = 283 (M⁺-57; 14 %); m/z = 235 (M⁺-105; 77 %). **IR** (Nujol): ν(OH, assoziiert) 3350 cm⁻¹ vw; ν(C=C) 1587 cm⁻¹ vs; ν(C=S) 1235 cm⁻¹ vs.

AAV 3

Abspaltung der Silylschutzgruppe

Der silylgeschützte Ausgangsstoff wird in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach fünftägigem Rühren bei Raumtemperatur werden 50 ml wässrige Schwefelsäure (c = 2 mol/l) zugegeben und weitere drei Stunden gerührt. Die Lösung wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt erhalten.

4'-Hydroxy-substituierte 1,1'-Ethendithiolato-Komplexe 6 – 8

dppeNi-Komplex 6; Synthese nach AAV 3

Reinigung durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan.
350 mg (0,45 mmol) silylierter dppeNi-Komplex **3**, 284 mg (0,9 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid

Gelber feinkristalliner Feststoff; Ausbeute: 240 mg (80 %).

$C_{35}H_{30}O_2S_2P_2Ni$ * 1,5 CH_2Cl_2 (794,756 g/mol); C 56,23 (ber. 55,16); H 4,35 (4,19); S 8,23 (8,07) %.

¹H-NMR (DMSO- d_6): δ = 1,74 (m; 2H; Ethylen); 3,59 (m; 2H; Ethylen); 6,33 (s; 1H; =CH–); 6,52 (d; ³J_{HH} = 8,4 Hz; 2H; Aromat); 7,49 – 7,55 (m; 14H; Aromat und Phenyl); 7,81 (m; 8H; Phenyl). ³¹P-NMR (DMSO- d_6): δ = 58,56; 61,21 (²J_{PP} = 31 Hz). ¹³C-NMR (DMSO- d_6): δ = 25,2 – 25,7 (m; Ethylen); 116,0 (C³; C⁵; Aromat); 116,2 (=CH–); 128,9 – 129,1 (m; Phenyl); 131,2 (C²; C⁶; Aromat); 131,3 (C¹; Aromat); 132,5 – 132,8 (m; Phenyl); 160,2 (C⁴; Aromat); 182,1 (CS₂); 183,5 (C=O). Massenspektrum (FAB in nba): m/z = 667 ([M+H]⁺; 2,3 %); m/z = 488 ([dppeNiS]⁺; 1,0 %). IR (Nujol): ν (OH, frei) 3197 cm^{–1} w; ν (C=O) 1610 cm^{–1}; 1568 cm^{–1} s.

(Ph₃P)₂Pd-Komplex 7; Synthese nach AAV 3

Reinigung durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan;

500 mg silylierter (Ph₃P)₂Pd-Komplex **4**, 375 mg (1,2 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid.

Gelber feinkristalliner Feststoff; Ausbeute: 320 mg (63 %).

$C_{45}H_{36}O_2S_2P_2Pd$ * 0,5 CH_2Cl_2 (883,702 g/mol); C 61,60 (ber. 61,84); H 4,28 (4,22); S 7,72 (7,26) %.

¹H-NMR (DMSO- d_6): δ = 6,38 (s; 1H; =CH–); 6,66 (d; ³J_{HH} = 8,4 Hz; 2H; Aromat); 7,30 – 7,42 (m; 30H; Phenyl); 7,57 (d; ³J_{HH} = 8,4 Hz; 2H; Aromat); 9,90 (s; 1H; OH). ³¹P-NMR (DMSO- d_6): δ = 32,26; 33,25 (²J_{PP} = 44 Hz). ¹³C-NMR (DMSO- d_6): δ = 114,7 (C³; C⁵; Aromat); 118,3 (=CH–); 128,3 – 128,4 (m; Phenyl); 130,8 (C²; C⁶; Aromat); 131,2 (C¹; Aromat); 133,7 – 133,9 (m; Phenyl); 160,1 (C⁴; Aromat); 183,0 (CS₂); 185,5 (C=O). Massenspektrum (FAB in nba): m/z = 841 ([M+H]⁺; 2,1 %); m/z = 662 ([Ph₃P)₂PdS]⁺; 6,2 %); 630 ([Ph₃P)₂Pd]⁺; 9,1 %). IR (Nujol): ν (OH, frei) 3373 cm^{–1} w; ν (C=O) 1595 cm^{–1}; 1567 cm^{–1} s.

(Ph₃P)₂Pt-Komplex 8; Synthese nach AAV 3

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol; 313 mg (0,3 mmol) silylierter (Ph₃P)₂Pt-Komplex **5**, 189 mg (0,6 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid.

Gelber feinkristalliner Feststoff; Ausbeute: 155 mg (56 %).

$C_{45}H_{36}O_2S_2P_2Pt$ * 1,5 CH_2Cl_2 (1057,294 g/mol); C 53,47 (ber. 52,82); H 3,95 (3,72); S 6,13 (6,07) %.

¹H-NMR (DMSO- d_6): δ = 6,20 (s; 1H; =CH–); 6,70 (d; ³J_{HH} = 8,4 Hz; 2H; Aromat); 7,33 – 7,37 (m; 30H; Phenyl); 7,60 (d; ³J_{HH} = 8,4 Hz; 2H; Aromat); 9,93 (s; 1H; OH). ³¹P-NMR (DMSO- d_6): δ = 21,65 (¹J_{PtP} = 3111 Hz); 22,95 (¹J_{PtP} = 2899 Hz); ²J_{PP} = 22 Hz. ¹³C-NMR (DMSO- d_6): δ = 114,7 (C³; C⁵; Aromat); 117,3 (=CH–); 128,0 – 128,2 (m; Phenyl); 130,9 (C²; C⁶; Aromat); 131,6 (C¹; Aromat); 133,7 – 134,0 (m; Phenyl); 160,2 (C⁴; Aromat); 182,0 (CS₂); 182,9 (C=O). Massenspektrum (FAB in nba): m/z = 930 ([M+H]⁺; 9,7 %); m/z = 751 ([Ph₃P)₂PtS]⁺; 0,8 %); 718 ([Ph₃P)₂Pt]⁺; 4,2 %). IR (Nujol): ν (OH, frei) 3300 cm^{–1} w; ν (C=O) 1587 cm^{–1}; 1566 cm^{–1} s.

Kristallstrukturanalyse

Die kristallographische Strukturbestimmung und die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD-Dif-

fraktometer mit MoK α -Strahlung (λ = 0,71069 Å, Graphit-Monochromator) bei –90 °C. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht [24, 25].

Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS [26]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen |F_o|² verfeinert (SHELXL-97 [27]). Die Wasserstoffatome der Verbindung wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2 – 1,5-fachen isotropen Temperaturfaktor des entsprechenden Nichtwasserstoffatom, an dem das H-Atom gebunden ist, einbezogen [27]. XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde für die Darstellung der Strukturen verwandt.

Kristalldaten für Komplex **8** [28]: $C_{45}H_{36}O_2P_2PtS_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$, Mr = 1184,67 g mol^{–1}, farblose Quader, Kristallgröße 0,02 × 0,02 × 0,01 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe Pbca, a = 15,1032(2), b = 25,3948(4), c = 25,8102(4) Å, V = 9899,3(3) Å³, T = –90 °C, Z = 8, $\rho_{\text{calcd.}}$ = 1,590 g cm^{–3}, μ (Mo-K α) = 33,45 cm^{–1}, F(000) = 4704, insgesamt 43095 Reflexe bis h(–15/19), k(–25/32), l(–33/33) im Bereich von 2,24° ≤ Θ ≤ 27,48° gemessen, Vollständigkeit Θ_{max} = 99,3 %, davon 11277 symmetrieunabhängige Reflexe, R_{int} = 0,046, 8168 Reflexe mit F_o > 4 σ (F_o), 558 Parameter, 0 Restriktionen, R₁_{obs} = 0,033, wR²_{obs} = 0,075, R₁_{all} = 0,059, wR²_{all} = 0,085, GOOF = 0,997, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0,901 / –1,061 e Å^{–3}.

3'-Hydroxy- β -hydroxydithiozimsäuremethylester (13); Synthese nach AAV 3

Chromatographische Reinigung: Kieselgel; Dichlormethan. 1,54 g (4,52 mmol) 3'-(tert-Butyldimethylsilyloxy)- β -hydroxydithiozimsäuremethylester (**12**),

2,83 g (9,04 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid.

Gelber feinkristalliner Feststoff; Ausbeute: 0,60 g (59 %).

$C_{10}H_{10}O_2S_2$ (226,3 g/mol); C 52,89 (ber. 53,07); H 4,18 (4,45); S 28,11 (28,34) %

¹H-NMR (DMSO- d_6): δ = 2,65 (s; 3H; SCH₃); 7,00 (dd; 1H; H⁴); 7,17 (s; 1H; =CH–); 7,30 (t; 1H; H⁵); 7,34 (s; 1H; H²); 7,44 (d; 1H; H⁶); 9,82 (s; 1H; OH); 15,11 (s; 1H; OH). ¹³C-NMR (DMSO- d_6): δ = 16,9 (SCH₃); 107,5 (=CH–); 113,1 (C²); 117,5 (C⁴); 119,6 (C⁶); 134,4 (C⁵); 137,4 (C¹); 157,7 (C³); 168,8 (C–OH); 217,2 (C=S). Massenspektrum (DEI): m/z = 226 (M⁺; 82 %); m/z = 179 (M⁺–47; 100 %); m/z = 121 (M⁺–105; 77 %). IR (Nujol): ν (OH, assoziiert) 3390 cm^{–1} m; ν (C=C) 1574 cm^{–1} und 1493 cm^{–1} vs; ν (C=S) 1242 cm^{–1} vs.

AAV 4

Veresterung mit DL- α -Liponsäure

Ein Äquivalent DL- α -Liponsäure, ein Äquivalent der entsprechenden Hydroxy-Verbindung, 1,2 Äquivalente N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und eine Spatelspitze 4'-(Dimethylamino)-pyridin werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kiesel-

gel mit verschiedenen Laufmittelkombinationen gereinigt, wobei das Produkt als erste Fraktion ($R_f = 0,9$) erhalten wird.

DL- α -Liponsäure-substituierte 1,1'-Ethendithiolato-Komplexe 9–11

dppeNi-Komplex 9; Synthese nach AAV 4

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1; 200 mg (0,3 mmol) desilylierter dppeNi-Komplex **6**, 62 mg (0,3 mmol) DL- α -Liponsäure, 74 mg (0,36 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid.

Gelber feinkristalliner Feststoff; Ausbeute: 110 mg (44 %).

$C_{43}H_{42}S_4O_3P_2Ni \cdot 1,5 CH_2Cl_2$ (983,063 g/mol); C 54,17 (ber. 54,37); H 4,45 (4,61); S 13,05 (13,05) %.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,55$ (m; 2H; $-CH_2-$); 1,75 (m; 4H; $-CH_2-$); 1,91 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,28 (m; 4H; Ethylen); 2,44 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,54 (t; 2H; $-CH_2-$); 3,11 (m; 2H; Ring $-CH_2-$); 3,57 (m; 1H; Ring $-CH-$); 6,58 (s; 1H; $=CH-$); 7,02 (d; $^3J_{HH} = 8,4$ Hz; 2H; Aromat); 7,45 (m; 12H; Phenyl); 7,80 (m; 8H; Phenyl); 7,85 (d; $^3J_{HH} = 8,4$ Hz; 2H; Aromat). ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 58,27$; 59,94; ²J_{PP} = 33 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24,6$ ($-CH_2-$); 25,7 – 26,3 (m; Ethylen); 28,6 ($-CH_2-$); 34,1 ($-CH_2-$); 34,6 ($-CH_2-$); 38,5 (Ring $-CH_2-$); 40,2 (Ring $-CH_2-$); 56,2 (Ring $-CH-$); 117,3 ($=CH-$); 120,9 (C³; C⁵; Aromat); 129,1 – 129,2 (m; Phenyl); 131,4 (C²; C⁶; Aromat); 133,0 (m; Phenyl); 138,3 (C¹; Aromat); 152,6 (C⁴; Aromat); 171,5 (C=O; Ester); 184,8 (CS₂); 185,1 (C=O). Massenspektrum (FAB in nba): 855 ([M+H]⁺; 2,1 %); 488 (dppeNiS)⁺; 3,6 %; 456 (dppeNi)⁺; 1,8 %. IR (Nujol): $\nu(C=O; Ester)$ 1755 cm⁻¹; $\nu(C=O)$ 1616 cm⁻¹; 1595 cm⁻¹.

(Ph₃P)₂Pd-Komplex 10; Synthese nach AAV 4

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1; 250 mg (0,3 mmol) desilylierter (Ph₃P)₂Pd-Komplex **7**, 62 mg (0,3 mmol) DL- α -Liponsäure, 74 mg (0,36 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid.

Gelber feinkristalliner Feststoff; Ausbeute: 110 mg (36 %).

$C_{53}H_{48}S_4O_3P_2Pd \cdot 0,5 CH_2Cl_2$ (1072,009 g/mol); C 59,56 (ber. 59,94); H 4,64 (4,61); S 11,37 (11,96) %.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,50$ (m; 2H; $-CH_2-$); 1,71 (m; 4H; $-CH_2-$); 1,88 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,44 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,53 (t; 2H; $-CH_2-$); 3,10 (m; 2H; Ring $-CH_2-$); 3,57 (m; 1H; Ring $-CH-$); 6,60 (s; 1H; $=CH-$); 7,01 (d; $^3J_{HH} = 8,8$ Hz; 2H; Aromat); 7,18 – 7,39 (m; 30H; Phenyl); 7,83 (d; $^3J_{HH} = 8,8$ Hz; 2H; Aromat). ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 32,51$; 33,51; ²J_{PP} = 44 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24,6$ ($-CH_2-$); 28,6 ($-CH_2-$); 34,1 ($-CH_2-$); 34,6 ($-CH_2-$); 38,5 (Ring $-CH_2-$); 40,2 (Ring $-CH_2-$); 56,2 (Ring $-CH-$); 118,3 ($=CH-$); 120,8 (C³; C⁵; Aromat); 128,3 – 128,4 (m; Phenyl); 129,5 (q; Phenyl); 130,7 (C²; C⁶; Aromat); 134,3 – 134,4 (m; Phenyl); 138,0 (C¹; Aromat); 151,8 (C⁴; Aromat); 170,7 (C=O; Ester); 183,5 (CS₂); 187,4 (C=O). Massenspektrum (FAB in nba): 662 [(Ph₃P)₂PdS]⁺; 3,6 %; 630 [(Ph₃P)₂Pd]⁺; 7,6 %. IR (Nujol): $\nu(C=O; Ester)$ 1746 cm⁻¹; $\nu(C=O)$ 1618 cm⁻¹; 1597 cm⁻¹.

(Ph₃P)₂Pt-Komplex 11; Synthese nach AAV 4

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1. 93 mg (0,1 mmol) desilylierter (Ph₃P)₂Pt-Komplex **8**, 21 mg (0,1 mmol) DL- α -Liponsäure, 25 mg (0,12 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid.

Gelber feinkristalliner Feststoff; Ausbeute: 70 mg (63 %).

$C_{53}H_{48}S_4O_3P_2Pt \cdot 0,5 CH_2Cl_2$ (1160,669 g/mol); C 55,56 (55,36); H 4,33 (4,26); S 10,85 (ber. 11,05) %.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,53$ (m; 2H; $-CH_2-$); 1,70 (m; 4H; $-CH_2-$); 1,88 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,41 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,53 (t; 2H; $-CH_2-$); 3,10 (m; 2H; Ring $-CH_2-$); 3,56 (m; 1H; Ring $-CH-$); 6,39 (s; 1H; $=CH-$); 7,00 (d; $^3J_{HH} = 8,6$ Hz; 2H; Aromat); 7,14 – 7,46 (m; 30H; Phenyl); 7,82 (d; $^3J_{HH} = 8,6$ Hz; 2H; Aromat). ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 22,15$ (¹J_{PP} = 3110 Hz); 23,31 (¹J_{PP} = 2905 Hz); ²J_{PP} = 21 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24,6$ ($-CH_2-$); 28,6 ($-CH_2-$); 34,1 ($-CH_2-$); 34,6 ($-CH_2-$); 38,5 (Ring $-CH_2-$); 40,1 (Ring $-CH_2-$); 56,2 (Ring $-CH-$); 118,7 ($=CH-$); 120,8 (C³; C⁵; Aromat); 128,0 – 128,1 (m; Phenyl); 129,5 (q; Phenyl); 130,7 (C²; C⁶; Aromat); 134,4 – 134,5 (m; Phenyl); 138,7 (C¹; Aromat); 152,5 (C⁴; Aromat); 171,5 (C=O; Ester); 184,5 (CS₂); 185,4 (C=O). Massenspektrum (FAB in nba): $m/z = 1119$ ([M+H]⁺; 2,7 %); 751 [(Ph₃P)₂PtS]⁺; 2,7 %; 719 [(Ph₃P)₂Pt]⁺; 9,5 %. IR (Nujol): $\nu(C=O; Ester)$ 1746 cm⁻¹; $\nu(C=O)$ 1619 cm⁻¹; 1597 cm⁻¹.

3'-(1,2-Dithiolan-3-pentanoyl)- β -hydroxydithiozimsäuremethylester 14; Synthese nach AAV 4

Mobile Phase: Dichlormethan. 530 mg (2,34 mmol) 3'-Hydroxy- β -hydroxydithiozimsäuremethylester **13**, 483 mg (2,34 mmol) DL- α -Liponsäure,

580 mg (2,81 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid.

Oranger feinkristalliner Feststoff, Ausbeute: 0,74 g (76 %), mp 54 – 56 °C.

$C_{18}H_{22}O_3S_4$ (414,62 g/mol); C 52,25 (ber. 52,14); H 5,06 (5,35); S 31,20 (30,93) %.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,53$ (m; 2H; $-CH_2-$); 1,71 (m; 4H; $-CH_2-$); 1,92 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,44 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,58 (m; 2H; $-CH_2-$); 2,63 (s; 3H; SCH₃); 3,10 (m; 2H; Ring $-CH_2-$); 3,58 (m; 1H; Ring $-CH-$); 6,88 (s; 1H; $=CH-$); 7,34 (t; 1H; H⁵); 7,36 (d; 1H; H⁴); 7,70 (s; 1H; H²); 7,91 (d; 1H; H⁶); 15,11 (s; 1H; OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16,9$ (SCH₃); 24,4 ($-CH_2-$); 28,6 ($-CH_2-$); 33,8 ($-CH_2-$); 34,6 ($-CH_2-$); 38,5 (Ring $-CH_2-$); 40,2 (Ring $-CH_2-$); 56,3 (Ring $-CH-$); 107,9 ($=CH-$); 121,5 (C²); 125,4 (C⁶); 125,8 (C⁴); 128,8 (C⁵); 137,8 (C¹); 150,8 (C³); 168,8 (C=OH); 217,2 (C=S). Massenspektrum (DEI): $m/z = 414$ (M⁺; 62 %); $m/z = 381$ (M⁺-33; 24 %); $m/z = 189$ (M⁺-225; 90 %); $m/z = 121$ (M⁺-293; 100 %). IR (KBr-Preßling): $\nu(OH, assoziiert)$ 3432 cm⁻¹ s; $\nu(C=O, Ester)$ 1759 cm⁻¹ vs; $\nu(C=C)$ 1591 cm⁻¹ und 1569 cm⁻¹ vs; $\nu(C=S)$ 1235 cm⁻¹ vs; $\nu(C-O, Ester)$ 1174 cm⁻¹ vs.

AAV 5

Synthese der O,S-Chelatkomplexe 15 – 17

124 mg (0,3 mmol) 3'-(1,2-Dithiolan-3-pentanoyl)- β -hydroxydithiozimsäuremethylester **14**, 25 mg (0,3 mmol) Natriumacetat und 0,15 mmol Metallsalz werden in 20 ml Acetonitril 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein roter Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert, je dreimal mit Acetonitril und Wasser gewaschen und in Dichlormethan aufgenommen. Nach Filtration über Celite und Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als Feststoff erhalten und durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan gereinigt.

Ni-Komplex 15; Synthese nach AAV 5

37 mg Ni(OOCCH₃)₂ · 4 H₂O.

Roter feinkristalliner Feststoff; Ausbeute 36 mg (27 %).

$C_{36}H_{42}O_6S_8Ni$ (885,91 g/mol); C 48,46 (ber. 48,80); H 4,77 (4,78); S 28,71 (28,96) %.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,52$ (m; 2H; $-CH_2-$); 1,71 (m; 4H; $-CH_2-$); 1,90 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,42 (m; 1H; Ring $-CH_2-$); 2,56 (m; 2H; Ring $-CH_2-$); 2,59 (s; 3H; SCH₃); 3,11 (m; 2H; Ring $-CH_2-$); 3,55 (m; 1H; Ring $-CH-$); 7,03 (s; 1H; $=CH-$); 7,20 (d; 1H; H⁴); 7,38 (t; 1H; H⁵); 7,51 (s; 1H; H²); 7,70 (d; 1H; H⁶). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 17,0$ (SCH₃); 24,6 ($-CH_2-$); 28,7 ($-CH_2-$); 34,1 ($-CH_2-$); 34,6 ($-CH_2-$); 38,5 (Ring $-CH_2-$); 40,2 (Ring $-CH_2-$); 56,3 (Ring $-CH-$); 110,3 ($=CH-$); 120,5 (C²); 124,7 (C⁶); 124,8 (C⁴); 129,7 (C⁵); 139,2 (C¹); 150,8 (C³); 171,7 (C=O;

Ester); 176,9 (C–O–M); 184,8 (C=S–M). **Massenspektrum** (Mikro-ESI in $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$): $m/z = 908$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$, 100 %). **IR** (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{O}$, Ester) 1751 cm^{-1} m, $\nu(\text{C}-\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1497 cm^{-1} w und 1455 cm^{-1} vs, $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1263 cm^{-1} m.

Pd-Komplex 16; Synthese nach AAV 5

57 mg $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$.

Roter feinkristalliner Feststoff; Ausbeute 120 mg (86 %).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{S}_8\text{Pd}$ (933,64 g/mol); C 46,38 (ber. 46,31); H 4,59 (4,53); S 27,03 (27,48) %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,54$ (m; 2H; $-\text{CH}_2-$); 1,73 (m; 4H; $-\text{CH}_2-$); 1,90 (m; 1H; Ring $-\text{CH}_2-$); 2,44 (m; 1H; Ring $-\text{CH}_2-$); 2,57 (m; 2H; $-\text{CH}_2-$); 2,68 (s; 3H; SCH_3); 3,12 (m; 2H; Ring $-\text{CH}_2-$); 3,58 (m; 1H; Ring $-\text{CH}-$); 7,06 (s; 1H; $=\text{CH}-$); 7,25 (d; 1H; H^4); 7,46 (t; 1H; H^5); 7,67 (s; 1H; H^2); 7,86 (d; 1H; H^6). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 17,5$ (SCH_3); 24,6 ($-\text{CH}_2-$); 28,7 ($-\text{CH}_2-$); 34,1 ($-\text{CH}_2-$); 34,6 ($-\text{CH}_2-$); 38,5 (Ring $-\text{CH}_2-$); 40,2 (Ring $-\text{CH}_2-$); 56,2 (Ring $-\text{CH}-$); 110,7 ($=\text{CH}-$); 121,0 (C^2); 124,8 (C^6); 125,3 (C^4); 129,6 (C^5); 139,9 (C^1); 150,8 (C^3); 171,6 (C=O; Ester); 177,3 (C–O–M); 183,8 (C=S–M). **Massenspektrum** (Mikro-ESI in $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$): $m/z = 957$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$, 65 %). **IR** (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{O}$, Ester) 1748 cm^{-1} s, $\nu(\text{C}-\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1513 cm^{-1} s und 1491 cm^{-1} s; $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1258 cm^{-1} m.

Pt-Komplex 17; Synthese nach AAV 5

71 mg $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$.

Roter feinkristalliner Feststoff; Ausbeute 78 mg (51 %).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{S}_8\text{Pt}$ (1022,30 g/mol); C 41,17 (ber. 42,29); H 4,13 (4,14); S 22,06 (25,09) %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,57$ (m; 2H; $-\text{CH}_2-$); 1,69 (m; 4H; $-\text{CH}_2-$); 1,87 (m; 1H; Ring $-\text{CH}_2-$); 2,40 (m; 1H; Ring $-\text{CH}_2-$); 2,54 (m; 2H; $-\text{CH}_2-$); 2,63 (s; 3H; SCH_3); 3,10 (m; 2H; Ring $-\text{CH}_2-$); 3,51 (m; 1H; Ring $-\text{CH}-$); 7,02 (s; 1H; $=\text{CH}-$); 7,26 (d; 1H; H^4); 7,42 (t; 1H; H^5); 7,67 (s; 1H; H^2); 7,87 (d; 1H; H^6). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 17,6$ (SCH_3); 24,6 ($-\text{CH}_2-$); 28,7 ($-\text{CH}_2-$); 34,1 ($-\text{CH}_2-$); 34,6 ($-\text{CH}_2-$); 38,5 (Ring $-\text{CH}_2-$); 40,2 (Ring $-\text{CH}_2-$); 56,2 (Ring $-\text{CH}-$); 112,3 ($=\text{CH}-$); 120,4 (C^2); 124,4 (C^6); 124,7 (C^4); 129,8 (C^5); 140,4 (C^1); 151,0 (C^3); 171,7 (C=O; Ester); 172,5 (C–O–M); 178,9 (C=S–M). **Massenspektrum** (Mikro-ESI in $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$): $m/z = 1044,5$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$, 100 %). **IR** (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{O}$, Ester) 1756 cm^{-1} m, $\nu(\text{C}-\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1500 cm^{-1} w und 1457 cm^{-1} m, $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1264 cm^{-1} m.

Literatur

- [1] A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1398. A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2182, 2187, 2194.
- [2] L. Dalgaard, H. Kolind-Andersen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **1973**, 29, 2077.
- [3] O. Arjona, J. A. Cereceda, M. L. Quiroga, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2137.
- [4] R. Gompper, W. Töpl, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 2861. R. Gompper, H. Schaefer, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 591.
- [5] S. R. Ramadas, P. S. Srinivasan, J. Ramachandran, V. V. S. K. Sastry, *Synthesis* **1983**, 605.
- [6] R. K. Dieter, *Tetrahedron* **1986**, 42, 3029.
- [7] J. M. Abad, M. Velez, C. Santamaria, J. M. Guisan, P. R. Matheus, L. Vazquez, I. Gazaryan, L. Gorton, T. Gibson, V. M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12845; H. Aze-hara, W. Mizutani, Y. Suzuki, T. Ishida, Y. Nagawa, H. Toku-

- moto, K. Hiratani, *Langmuir* **2003**, 19, 2115; S. M. Schiller, R. Naumann, K. Lovejoy, H. Kunz, W. Knoll, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 208; K. Kim, W. S. Jeon, J. K. Kang, J. W. Lee, S. Y. Jon, T. Kim, K. Kim, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2293; R. Naumann, S. M. Schiller, F. Giess, B. Grohe, K. B. Hartman, I. Kärcher, I. Köper, J. Lübben, K. Vasiliev, W. Knoll, *Langmuir* **2003**, 19, 5435; Y. Dong, S. Abaci, C. Shan-non, *Langmuir* **2003**, 19, 8922; M. Akram, M. C. Stuart, D. K. Y. Wong, *Anal. Chim. Acta* **2004**, 504, 243; T. M. Villey, A. M. Vance, C. Bostedt, T. van Buuren, R. Meulenberg, L. J. Terminello, C. S. Fadley, *Langmuir* **2004**, 20, 4939; H. Endo, T. Nakaji-Hirabayashi, S. Morokoshi, M. Gemmei-Ide, H. Ki-tano, *Langmuir* **2005**, 21, 1314; L. He, J. W. F. Robertson, J. Li, I. Kärcher, S. M. Schiller, W. Knoll, R. Naumann, *Langmuir* **2005**, 21, 11666; R. Karamanska, B. Mukhopadhyay, D. A. Russell, R. A. Field, *Chem. Commun.* **2005**, 3334.
- [8] J. Luo, S. S. Isied, *Langmuir* **1998**, 14, 3602; P. D. Beer, J. J. Davis, D. A. Drillsma-Milgrom, F. Szemes, *Chem. Commun.* **2002**, 1716; E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Gavina, F. M. Romero, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6959.
- [9] J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8916; J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 47; J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, J. M. Rehm, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1332; J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2913; J. Vicente, M. T. Chicote, P. Gonzalez-Herrero, P. G. Jones, M. G. Humphrey, M. P. Cifuentes, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5018; S. Huertas, M. Hissler, J. E. McGarrah, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1183; J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, D. Bautista, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2051; J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6193; J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4268; M. A. Lang, K. Sünkel, W. Ponikwar, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 311; J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, Y. Garcia-Sanchez, P. G. Jones, M. Bardaji, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7516; J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, Y. Garcia-Sanchez, M. Perez-Cadenas, *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 8859; J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, M. Perez-Cadenas, P. G. Jones, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7200.
- [10] G. Dorange, R. Kergoat, J. E. Guerchais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3835; G. Dorange, J. E. Guerchais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 43.
- [11] R. Saumweber, C. Robl, W. Weigand, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 83 und dort zitierte Literatur.
- [12] F. C. V. Larsson, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1972**, 28, 5341.
- [13] W. Weigand, G. Bosl, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1339; W. Weigand, R. Saumweber, P. Schulz, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48 b, 1080.
- [14] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups In Organic Synthesis*, Third Edition, John Wiley Sons, Inc. New York **1999**, 273.
- [15] J. Buchweitz, R. Gompper, K. Polborn, C. Robl, M. T. Sailer, W. Weigand, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 23.
- [16] R. S. Osborn, D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 359; L. Ouahab, A. Mousser, A. Boulitif, D. Grandjean, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1397.
- [17] K. Schubert, R. Saumweber, H. Goerls, W. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2091.
- [18] R. Saumweber, C. Robl, W. Weigand, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 83 und dort zitierte Literatur.

- [19] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998.
- [20] A. Winzer, E. Born, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 438.
- [21] M. J. Hudson, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 40.
- [22] H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *499*, 31.
- [23] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 218.
- [24] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, **1998**.
- [25] Z. Otwinowski W. Minor, "Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C.W. Carter R.M. Sweet, pp. 307–326, Academic Press **1997**.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, **1993**.
- [28] CCDC-284787 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ; Fax:(+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).