

β -Hydroxydithiozimtsäurederivate als Liganden. Synthese und Charakterisierung neuartiger 1,1-Ethendithiolato- und O,S-Chelatkomplexe

Derivatives of β -Hydroxydithiocinnamic Acids as Ligands. Syntheses and Characterisation of Novel 1,1-Ethenedithiolato and O,S-Chelate Complexes

Karsten Schubert, Helmar Görls und Wolfgang Weigand

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena,
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Weigand. Fax: +49-(0)3641-948102.

E-mail: c8wewo@uni-jena.de

Z. Naturforsch. **2007**, 62b, 475–482; eingegangen am 14. November 2006

Professor Helgard G. Raubenheimer zum 65. Geburtstag gewidmet

Starting from 4-bromoacetophenone **1**, the 4-bromo- β -hydroxydithiocinnamic acid **2** and the 4-bromo- β -hydroxydithiocinnamic acid hexyl ester **3** were prepared using carbon disulfide and potassium-*tert*-butylate as a base. Acting as a ligand, the acid gives 1,1-ethenedithiolato complexes with $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(II)}$ (**4a**), $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt(II)}$ (**4b**), dppePt(II) (**4c**), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd(II)}$ (**4d**), dppePd(II) (**4e**), and dppeNi(II) (**4f**). In contrast to the acid, the deprotonated ester **3** forms a monoanionic bidentate ligand. [O,S] Complexes of Pt(II) (**5a**), Pd(II) (**5b**) and Ni(II) (**5c**) were obtained. All complexes have been fully characterised using ^1H NMR, ^{13}C NMR and ^{31}P NMR spectroscopy, mass spectrometry, infrared spectroscopy and elemental analyses. The molecular structures of the complexes **4b** and **5a–5c** were determined by X-ray diffraction analyses.

Key words: 1,1-Ethenedithiolates, Dithiocinnamic Acid Esters, Transition Metals, S Ligands

Einleitung

Ausgehend von Acetophenon werden durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff 1,1'-Ethendithiolate hergestellt. Daraus können β -Hydroxydithiozimtsäuren bzw. durch Alkylierung β -Hydroxydithiozimtsäurealkylester erhalten werden [1–3]. Durch unterschiedliche Substitution am Phenylring des Acetophenons wird somit eine große Anzahl verschiedener Derivate zugänglich [4–6]. Nach Larsson und Lawesson [7] werden die β -Hydroxydithiozimtsäuren mittels Kalium-*tert*-butylat als Base hergestellt und nach Protonierung mit wässriger Schwefelsäure isoliert. Die Produkte können dann in einem Zweiphasensystem Chloroform/Wasser unter Zusatz von Tetrabutylammoniumhydroxid, welches gleichzeitig als Base und Phasentransferreagens wirkt, alkyliert werden. So werden die β -Hydroxydithiozimtsäureester erhalten, die alternativ dazu auch durch Eintopfsynthese hergestellt werden können [8]. Die β -Hydroxydithiozimtsäuren wirken nach zweifacher Deprotonierung als dianionische Liganden [9]. Die Komplexierung zweiwertiger Über-

gangsmetalle wurde ausführlich untersucht [10]; sie erfolgt hier über die beiden Schwefelatome. Die Ester dagegen bilden nach Deprotonierung monoanionische Chelatliganden, wobei je nach Wahl des Metallions quadratisch-planare *cis*- bzw. facial oktaedrisch koordinierte Komplexe entstehen [11, 12]. Synthese und Charakterisierung der 4-Brom- β -hydroxydithiozimtsäure sind in der Literatur beschrieben [1, 7]. Ebenso sind 4-bromsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe mit Eisen(0) untersucht worden [13].

Ergebnisse und Diskussion

Nach Deprotonierung der 4-Brom- β -hydroxydithiozimtsäure **2** mit Natriumacetat entsteht das 1,1-Ethendithiolato-Dianion, das mit zweiwertigen, *cis*-koordinierten Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden kann. Die Komplexe **4a–4f** werden als luftstabile, kristalline Feststoffe isoliert (Abb. 1).

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **4a–4f** (Tab. 1) zeigen die Signale der Protonen der Methingruppe zwischen $\delta = 6,27$ und $\delta = 6,68$. In den

	M	L	¹ H-NMR	¹³ C-NMR			³¹ P-NMR	
			$\delta(\text{=C-H})$	$\delta(\text{=C-H})$	$\delta(\text{C-O})$	$\delta(\text{CS}_2)$	$^1J_{\text{PP}}$	$^2J_{\text{PP}}$
2			6,88		107,8	171,4	211,8	
4a	Pt	PPh ₃	6,27	118,3	184,2	186,3	3126, 2930	22
4b	Pt	PEt ₃	6,37	119,3	183,9	189,5	2815, 2987	21
4c	Pt	1/2 dppe	6,35	120,0	184,2	190,1	3009, 2820	10
4d	Pd	PPh ₃	6,56	118,1	184,6	189,8		43
4e	Pd	1/2 dppe	6,68	119,4	184,1	192,8		42
4f	Ni	1/2 dppe	6,54	117,1	184,9	186,0		33

Tab. 1. Ausgewählte ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Signale und Kopplungskonstanten ¹J_{PP} und ²J_{PP} (Hz) der Verbindungen **2** und **4a–4f**.

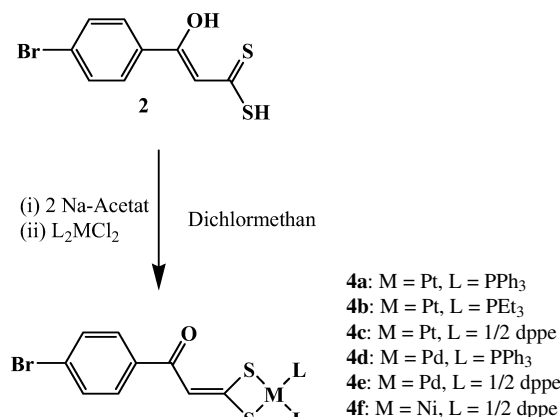


Abb. 1. Synthese der 4-bromsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **4a–4f**.

¹³C-NMR-Spektren werden die Signale der Kohlenstoffatome der Methingruppe zwischen $\delta = 117,1$ und $\delta = 120,0$ gefunden. Sie erscheinen damit im Vergleich mit der unkoordinierten 4-Brom- β -hydroxydithiozime **2** um *ca.* 10 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der β -Oxo-Kohlenstoffatome sind ebenfalls um *ca.* 13 ppm zu tiefem Feld verschoben, während die ¹³C-NMR-Signale der Dithiolato-Kohlenstoffatome um etwa 25 ppm hochfeldverschoben erscheinen. Diese Beobachtungen beweisen die Keto-Struktur dieser Verbindungen. Die ³¹P-NMR-Spektren weisen das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems auf. Zusätzlich werden in den ³¹P-NMR-Spektren der Platinkomplexe **4a–4c** noch Platinsatelliten mit Kopplungskonstanten ¹J_{PP} zwischen 2800 Hz und 3100 Hz gefunden. Die Kopplungskonstanten ²J_{PP} liegen je nach verwendetem Übergangsmetall-Phosphin-Komplexfragment bei charakteristischen Werten zwischen ²J_{PP} = 10 Hz und 43 Hz [9, 14].

Die Massenspektren (DEI und FAB in nba) zeigen die Molekülionen der Verbindungen **4a–4f**. Zusätzlich werden noch Peaks gefunden, die den Fragmenten [L₂MS]⁺ und [L₂M]⁺ zugeordnet werden.

Tab. 2. Ausgewählte IR-Banden (cm⁻¹) der Komplexe **4a–4f**.

	M	L	$\nu(\text{C=O})$		
4a	Pt	PPh ₃	1614	1584	
4b	Pt	PEt ₃	1608	1582	1558
4c	Pt	1/2 dppe	1610	1582	1558
4d	Pd	PPh ₃	1611	1583	1558
4e	Pd	1/2 dppe	1607	1582	1557
4f	Ni	1/2 dppe	1614	1581	1558

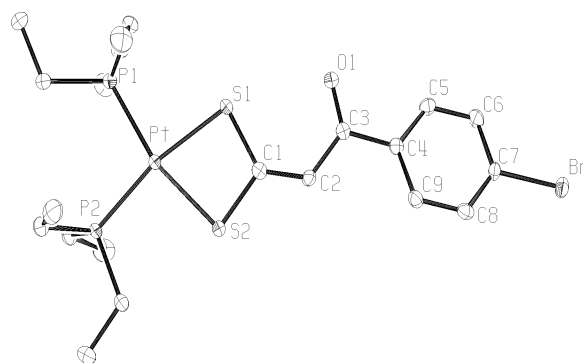


Abb. 2. Struktur des 1,1-Ethendithiolato-Komplexes **4b** im Kristall.

In den IR-Spektren der Komplexe **4a–4f** werden starke Banden im Bereich von $\nu = 1614$ bis $\nu = 1557$ cm⁻¹ beobachtet, die durch die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen hervorgerufen werden (Tab. 2).

Langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von Komplex **4b** in Dichlormethan lieferte Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2).

Das Platinatom ist von zwei Schwefel- und zwei Phosphoratomen annähernd quadratisch-planar umgeben. Dies wird anhand der Bindungswinkel P(1)–Pt–S(2) und P(2)–Pt–S(1), die etwa 168° betragen, deutlich. Die Bindung zwischen C(1) und C(2) (1,370(6) Å) weist Doppelbindungs-, die zwischen C(2) und C(3) (1,449(5) Å) dagegen Einfachbindungscharakter auf. Die Schwefelatome S(1) und S(2) sind über je eine Einfachbindung an C(1) gebunden, die Bindungslänge beträgt 1,740(4) Å. Einen weite-

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in Komplex **4b**.

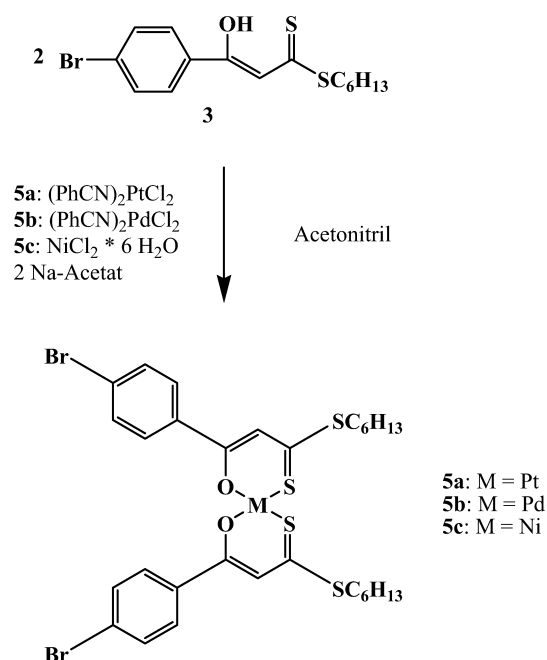
Abstände		Winkel	
C(3)–C(4)	1,512(5)	C(1)–C(2)–C(3)	124,1(4)
C(2)–C(3)	1,449(5)	O(1)–C(3)–C(2)	123,4(4)
C(1)–C(2)	1,370(6)	C(2)–C(1)–S(1)	128,0(3)
C(3)–O(1)	1,231(5)	C(2)–C(1)–S(2)	123,1(3)
C(1)–S(1)	1,740(4)	S(2)–C(1)–S(1)	108,7(2)
C(1)–S(2)	1,740(4)		
S(1)–Pt	2,3532(10)	P(2)–Pt–S(1)	168,62(4)
S(2)–Pt	2,3415(10)	P(1)–Pt–S(2)	168,22(4)
P(1)–Pt	2,2749(10)	S(2)–Pt–S(1)	74,10(3)
P(2)–Pt	2,2844(10)	P(1)–Pt–P(2)	97,21(4)
		P(1)–Pt–S(1)	94,13(3)
		P(2)–Pt–S(2)	94,57(4)

ren Beweis für die 1,1-Ethendithiolato-Struktureinheit liefert der Bindungswinkel C(1)–C(2)–C(3), der bei 124,1(4)° liegt. Damit wird die sp^2 -Hybridisierung von C(2) bestätigt. Ein ähnliches Ergebnis wird für die Winkel C(2)–C(1)–S(1) und C(2)–C(1)–S(2) erhalten, die ebenfalls rund 120° betragen. In Tab. 3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4b** zusammengefasst.

Diskrete intermolekulare Wechselwirkungen sind nicht nachzuweisen.

Der 4-Brom- β -hydroxydithiozimsäurehexylester **3** wurde analog der Literaturvorschriften [8] synthetisiert und charakterisiert. Verbindung **3** wird mit Natriumacetat deprotoniert und reagiert mit den Übergangsmetallionen Pt(II), Pd(II) und Ni(II) zu den O,S-Chelatkomplexen **5a–5c** (Abb. 3), die als rote, kristalline Feststoffe erhalten werden.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5a–5c** (Tab. 4) werden die Signale der Methinprotonen bei $\delta = 6,96$ (**5a**) und $\delta = 6,99$ (**5b**, **5c**) gefunden; sie erscheinen damit im Vergleich mit denen im unkoordinierten **3** um ca. 0,15 ppm zu tiefem Feld verschoben. Diese Beobachtung kann mit einem insgesamt stärker entschirmenden Einfluss der koordinierten Metallionen durch Delokalisierung der Elektronendichte im Chelatsechsring erklärt werden. Signale für die OH-Protonen werden nicht mehr detektiert. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen diese Aussagen. Hier erscheinen die Signale der Methin-Kohlenstoffatome der O,S-Chelatkomplexe **5a–5c** gegenüber denen der unkoordinierten Verbindung **3** um ca. 3 ppm zu tiefem Feld verschoben. Interessant ist der Vergleich der Lage der ^{13}C -NMR-Signale der β -Oxo- und der Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome in Verbindung **3** und in den Komplexen **5a–5c**. Erstere erscheinen bei **5a–5c** tieffeldverschoben, während letztere zu hohem Feld

Abb. 3. Synthese der O,S-Chelatkomplexe **5a–5c**.

verschoben detektiert werden. Auch diese Ergebnisse können mit der Koordination des 4-Brom- β -hydroxydithiozimsäurehexylesters **3** an die Metallzentren Pt(II) (**5a**), Pd(II) (**5b**) und Ni(II) (**5c**) erklärt werden. Durch den σ -Donorcharakter der Sauerstoffatome werden die β -Oxo-Kohlenstoffatome stärker entschirmt, während die Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome durch Ausbildung einer π -Rückbindung vom Metallzentrum stärker abgeschirmt werden.

Die DEI-Massenspektren zeigen die Molekülionen der O,S-Chelatkomplexe **5a–5c** in unterschiedlicher Intensität.

In den IR-Spektren der Verbindungen **5a–5c** werden starke Banden zwischen 1580 und 1570 cm^{-1} gefunden, die den $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Außerdem werden starke Banden um 1255 cm^{-1} detektiert, entsprechend den $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingungen.

Durch Eindiffundieren von Pentan in Lösungen von **5a**, **5b** und **5c** in Dichlormethan wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (Abb. 4).

Die Metallzentren der Komplexe **5a** und **5b** sind annähernd quadratisch-planar von je zwei Sauerstoff- und Schwefelatomen umgeben. Auch der Ni-Komplex **5c** bevorzugt die quadratisch-planare Koordinationssphäre gegenüber einer ebenfalls möglichen tetraedrischen. Die O,S-Chelatssysteme sind starke Liganden

	M	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$			$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$
		$\delta(\text{=CH-})$	$\delta(\text{=CH-})$	$\delta(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{CS}_2)$		
3		6,83	107,7	168,0	217,1		
5a	Pt	6,96	112,2	172,4	178,3	1584, 1571	1257
5b	Pd	6,99	110,6	177,2	183,3	1583, 1571	1253
5c	Ni	6,99	110,2	176,7	184,4	1584, 1571	1255

Tab. 4. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und IR-Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Verbindungen **3** und **5a–5c**.

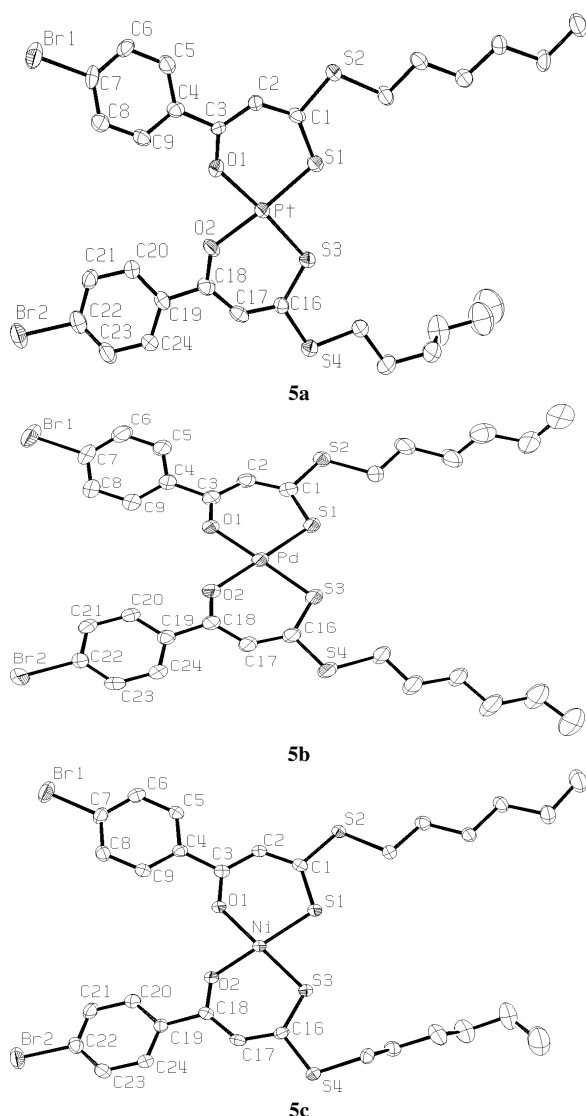


Abb. 4. Strukturen der O,S-Chelatkomplexe **5a–5c** im Kristall.

und rufen eine große Orbitalaufspaltung hervor. Es entstehen diamagnetische Komplexe.

Im Vergleich mit einem unkoordinierten β -Hydroxydithiozimsäureester wird der Abstand zwischen C(3) und O(1) wesentlich verkürzt, während die Bin-

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen ($\text{\AA}$) der Verbindungen **5a–5c** im Vergleich.

	5a (Pt)	5b (Pd)	5c (Ni)
O(1)–C(3)	1,282(10)	1,272(5)	1,274(4)
C(3)–C(2)	1,429(12)	1,399(7)	1,394(4)
C(2)–C(1)	1,367(12)	1,386(7)	1,378(4)
C(1)–S(1)	1,701(9)	1,703(5)	1,700(3)
O(1)–M	2,022(5)	2,015(3)	1,876(2)
S(1)–M	2,233(2)	2,230(1)	2,152(1)
O(2)–C(18)	1,292(10)	1,262(5)	1,280(4)
C(18)–C(17)	1,382(11)	1,406(6)	1,391(4)
C(17)–C(16)	1,396(12)	1,381(7)	1,381(4)
C(16)–S(3)	1,693(10)	1,693(5)	1,688(3)
O(2)–M	2,018(6)	2,024(3)	1,877(2)
S(3)–M	2,236(2)	2,236(1)	2,140(1)

Tab. 6. Ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) der Verbindungen **5a–5c** im Vergleich.

	5a (Pt)	5b (Pd)	5c (Ni)
O(1)–C(3)–C(2)	125,4(7)	126,2(4)	125,7(3)
C(3)–C(2)–C(1)	129,4(8)	128,2(5)	126,3(3)
C(2)–C(1)–S(1)	129,2(7)	129,5(4)	127,3(2)
S(3)–C(16)–C(17)	128,1(7)	130,2(4)	127,2(2)
C(16)–C(17)–C(18)	129,8(9)	127,7(5)	126,3(3)
C(17)–C(18)–O(2)	127,2(8)	126,5(4)	125,6(3)
M–O(1)–C(3)	130,4(5)	131,3(3)	133,0(2)
O(1)–M–S(1)	96,7(2)	96,1(1)	96,5(7)
S(3)–M–O(2)	97,1(2)	95,8(1)	96,5(7)
C(18)–O(2)–M	128,9(5)	130,9(3)	133,1(2)
M–S(3)–C(16)	108,8(3)	108,1(2)	109,4(1)
O(1)–M–O(2)	79,6(2)	82,1(1)	83,9(9)
S(1)–M–S(3)	86,6(8)	86,1(5)	83,1(3)
O(1)–M–S(3)	176,3(2)	177,7(1)	178,7(1)
S(1)–M–O(2)	176,1(2)	178,0(1)	179,1(1)

dungslänge zwischen C(1) und S(1) in der Thiocarbonylgruppe verlängert wird. Der Bindungscharakter dieser beiden Bindungen liegt zwischen Einfach- und Doppelbindung. Es wird weniger Elektronendichte vom Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom abgezogen, das dadurch stärker abgeschirmt bleibt. Die Bindungslängen zwischen C(1) und C(2) sowie zwischen C(2) und C(3) unterscheiden sich in den O,S-Chelatkomplexen **5a–5c** nur wenig. Diese Beobachtung deutet auf eine starke Delokalisierung der Elektronendichte im Chelat-Sechsring hin, die bei den Komplexen **5b** und **5c** besonders ausgeprägt ist. Tab. 5 zeigt ausgewählte Bindungslängen der O,S-Chelatkomplexe **5a–5c**.

Insbesondere bei Betrachtung der Winkel O(1)–M–S(3) und S(1)–M–O(2) wird die Abhängigkeit der koordinativen Anordnung vom Zentralmetall deutlich. Je kleiner der Ionenradius des Zentralmetalls ist, desto genauer ist die Koordinationssphäre der ideal quadratisch-planaren Anordnung angenähert; beim Ni-Komplex **5c** betragen die betroffenen Winkel fast 180° . Dagegen nimmt der Winkel S(1)–M–S(3) vom Pt-Komplex **5a** ($86,6(8)^\circ$) zum Ni-Komplex **5c** ($83,1(3)^\circ$) hin ab. Hier wird eine stärkere π -Rückbindung vom Schwefelatom zum Zentralmetall Ni ausgebildet. In Tab. 6 sind wichtige Bindungswinkel der Komplexe **5a**–**5c** zusammengefasst.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in Schlenkgefäßen oder Rundkolben unter Schutzgasatmosphäre (Argon, Fa. Linde AG) durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor Verwendung evakuiert und kurz ausgeheizt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach konventionellen Methoden getrocknet 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 erfolgte am Spektrometer AC 200 der Firma Bruker (^1H -NMR: 200 MHz; ^{13}C -NMR: 50 MHz). Sämtliche Spektren wurden bei RT aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 bzw. CD_2Cl_2 verwendet. Als interne Referenz dienten bei ^1H -NMR-Spektren die Signale der Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta = 7,24$, CD_2Cl_2 : $\delta = 5,32$). 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: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ [15], $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ [16], dppePtCl_2 [17], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ [18], dppePdCl_2 [19], dppeNiCl_2 [19], $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ [20], $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ [21].

Synthese der *p*-bromsubstituierten β -Hydroxydithiozimsäure **2** [1, 7]

Zu einer auf -70°C gekühlten Suspension von 2,24 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 40 mL Diethylether wird eine Lösung von 2 g (10 mmol) *p*-Bromacetophenon **1** und

0,8 mL (14 mmol) Schwefelkohlenstoff in 40 mL Diethylether getropft. Eine orange Suspension wird gebildet, die zwei Stunden bei -70°C und zwei weitere Stunden bei RT gerührt wird. Nach Zugabe von 100 mL Wasser und Phasentrennung wird die rote wässrige Phase mit verdünnter Schwefelsäure ($c = 2\text{ mol/L}$) bis pH = 6 angesäuert. Der ausfallende orange Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Essigester/Hexan umkristallisiert. Oranger, kristalliner Feststoff; Ausbeute: 1,75 g (64 %). – $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2\text{OBr}$ (275,191): ber.: C 39,28, H 2,56, S 23,30; gef.: C 39,30, H 2,43, S 23,06. – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,44$ (s, 1H, SH), 6,88 (s, 1H, =CH–), 7,58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4\text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 7,71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4\text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 15,27 (s, 1H, OH). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 107,8$ (=CH–), 127,5 (C_6H_4), 128,3 (C_6H_4), 132,2 (C_6H_4), 132,6 (C_6H_4), 171,4 (C–OH), 211,8 (C=S). – MS (DEI): m/z (%) = 275, (57,4) $[\text{M}]^+$, 241, (100) $[\text{M}-34]^+$, 183, (39,1) $[\text{M}-92]^+$. – IR (Nujol): $\nu = 3441\text{ w}$ (OH, assoziiert), 2551 (SH), 1587 s (C=C), 1234 s (C=S) cm^{-1} .

Synthese des *p*-bromsubstituierten β -Hydroxydithiozimsäuremethylesters **3**

Eine Lösung von 2 g (10 mmol) *p*-Bromacetophenon **1** und 0,8 mL (14 mmol) Schwefelkohlenstoff in 40 mL Diethylether wird zu einer auf -70°C gekühlten Suspension von 2,24 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 40 mL Diethylether getropft. Die gelbe Suspension wird drei Stunden bei -70°C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. 1,4 mL (10 mmol) Hexylbromid werden zugegeben und die orange Suspension 15 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 40 mL Dichlormethan aufgenommen und 40 mL wässrige Schwefelsäure ($c = 2\text{ mol/L}$) zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Hexan 1 : 1). Oranger kristalliner Feststoff; Ausbeute: 1,34 g (36%). – $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{OBr}$ (359,337): ber.: C 50,13, H 5,33, S 17,85; gef.: C 49,57, H 5,13, S 17,66. – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,88$ (t, 3H, –CH₃), 1,30 (m, 4H, –CH₂–), 1,43 (qui, 2H, –CH₂–), 1,70 (qui, 2H, –CH₂–), 3,24 (t, 2H, S–CH₂–), 6,83 (s, 1H, =CH–), 7,55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4\text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 7,71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4\text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 15,17 (s, 1H, OH). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,0$ (–CH₃), 22,5 (–CH₂–), 27,7 (–CH₂–), 28,7 (–CH₂–), 31,3 (–CH₂–), 33,7 (–CH₂–), 107,7 (=CH–), 126,4 (C_6H_4), 128,0 (C_6H_4), 132,0 (C_6H_4), 133,3 (C_6H_4), 168,0 (C–OH), 217,1 (C=S). – MS (DEI): m/z (%) = 359 (98,0) $[\text{M}]^+$, 274 (24,2) $[\text{M}-85]^+$, 241 (74,6) $[\text{M}-118]^+$, 183 (55,5) $[\text{M}-176]^+$. – IR (Nujol): $\nu = 3438\text{ w}$ (OH, assoziiert), 1580 s, 1557 s (C=C)/(C–O), 1231 s (C=S) cm^{-1} .

Synthese *p*-bromsubstituierter 1,1-Ethendithiolatokomplexe **4a–4f**

138 mg (0,5 mmol) *p*-Brom- β -hydroxydithiozimsäure **2**, 82 mg (1 mmol) Natriumacetat und 0,5 mmol des jeweiligen Übergangsmetall-Phosphin-Komplexes werden in 15 mL Dichlormethan gelöst. Die rote Lösung wird drei Stunden bei RT gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das ölige Rohprodukt aus Dichlormethan/Pentan kristallisiert. Nach Absaugen des kristallinen Produkts wird dieses mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

(Ph_3P)₂Pt-Komplex **4a** aus 395 mg (Ph_3P)₂PtCl₂; gelbgrüner kristalliner Feststoff; Ausbeute: 380 mg (76 %). – C₄₅H₃₅S₂P₂OBrPt (992,793): ber.: C 54,44, H 3,55, S 6,46; gef.: C 54,37, H 3,72, S 5,94. – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6,27 (s, 1H, =CH–), 7,24–7,27 (m, 12H, Ph), 7,35–7,48 (m, 20H, Ph, C₆H₄), 7,63 (d, ³J_{HH} = 8,5 Hz, 2H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 118,3 (=CH–), 125,6 (C₆H₄), 128,4 (C₆H₄), 129,2–131,5 (Ph), 134,8 (C₆H₄), 140,3 (C₆H₄), 184,2 (C=O), 186,3 (CS₂). – ³¹P-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21,89 (¹J_{PT} = 3126 Hz), 22,72 (¹J_{PT} = 2930 Hz, ²J_{PP} = 22 Hz). – MS (DEI): *m/z* (%) = 992 (0,04) [M]⁺. – IR (Nujol) ν = 1614, 1584 w (C=O) cm^{–1}.

(Et₃P)₂Pt-Komplex **4b** aus 251 mg (Et₃P)₂PtCl₂; gelbgrüner kristalliner Feststoff; Ausbeute: 150 mg (24 %). – C₂₁H₃₅S₂P₂OBrPt·CH₂Cl₂ (789,485): ber.: C 33,47, H 4,72, S 8,12; gef.: C 33,86, H 4,82, S 8,10. – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1,53 (m, 18H, –CH₃, Et), 1,86 (m, 12H, –CH₂–, Et), 6,37 (s, 1H, =CH–), 7,52 (d, ³J_{HH} = 8,6 Hz, 2H, C₆H₄), 7,72 (d, ³J_{HH} = 8,6 Hz, C₆H₄). – ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,2 (–CH₃, Et), 16,4 (–CH₂–, Et), 119,3 (=CH–), 125,5 (C₆H₄), 129,4 (C₆H₄), 131,5 (C₆H₄), 140,6 (C₆H₄), 183,9 (C=O), 189,5 (CS₂). – ³¹P-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,21 (¹J_{PT} = 2815 Hz), 8,78 (¹J_{PT} = 2987 Hz, ²J_{PP} = 21 Hz). – MS (DEI): *m/z* (%) = 705 (10) [M]⁺, 463 (24,2) [(Et₃P)₂PtS]⁺, 431 (3,6) [(Et₃P)₂Pt]⁺. – IR (Nujol) ν = 1608, 1582, 1558 s (C=O) cm^{–1}.

dppePt-Komplex **4c** aus 332 mg dppePtCl₂; dunkelgelber kristalliner Feststoff; Ausbeute: 315 mg (72 %). – C₃₅H₂₉S₂P₂OBrPt·0,5 CH₂Cl₂ (909,111): ber.: C 46,90, H 3,33, S 7,05; gef.: C 47,54, H 3,15, S 6,96. – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2,44 (m, 4H, CH₂CH₂), 6,35 (s, 1H, =CH–), 7,50 (m, 14H, dppe, C₆H₄), 7,73 (m, 10H, dppe, C₆H₄). – ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ = 27,4–28,7 (CH₂CH₂), 120,0 (=CH–), 125,7 (C₆H₄), 128,5–133,5 (dppe, C₆H₄), 140,5 (C₆H₄), 184,2 (C=O), 190,1 (CS₂). – ³¹P-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂): δ = 43,45 (¹J_{PT} = 3009 Hz), 44,61 (¹J_{PT} = 2820 Hz, ²J_{PP} = 10 Hz). – MS (DEI): *m/z* (%) = 866 (11,3) [M]⁺, 625 (7,4) [dppePtS]⁺. – IR (Nujol) ν = 1610, 1582, 1558 vs (C=O) cm^{–1}.

(Ph₃P)₂Pd-Komplex **4d** aus 351 mg (Ph₃P)₂PdCl₂; gelber kristalliner Feststoff; Ausbeute: 345 mg (76 %). C₄₅H₃₅S₂P₂OBrPd·0,5 CH₂Cl₂ (946,599): ber.: C 57,73, H 3,83, S 6,77; gef.: C 58,34, H 3,87, S 6,41. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6,56 (s, 1H, =CH–), 7,16–7,43 (m, 32H, Ph, C₆H₄), 7,66 (d, ³J_{HH} = 8,6 Hz, 2H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 118,1 (=CH–), 125,2 (C₆H₄), 128,2–134,5 (Ph, C₆H₄), 139,6 (C₆H₄), 184,6 (C=O), 189,8 (CS₂). – ³¹P-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 32,47, 33,62 (²J_{PP} = 43 Hz). – MS (FAB in dmab): *m/z* (%) = 905 (2,6) [M]⁺, 630 (6,0) [(Ph₃P)₂PdS]⁺, 431 (2,6) [(Ph₃P)₂Pt]⁺. – IR (Nujol) ν = 1611, 1583, 1558 s (C=O) cm^{–1}.

dppePd-Komplex **4e** aus 288 mg dppePdCl₂; dunkelgelber kristalliner Feststoff; Ausbeute: 290 mg (74 %). C₃₅H₂₉S₂P₂OBrPd·0,5 CH₂Cl₂ (820,451): ber.: C 51,97, H 3,69, S 7,82; gef.: C 52,86, H 3,82, S 6,32. – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2,44 (m, 4H, CH₂CH₂), 6,68 (s, 1H, =CH–), 7,41 (m, 14H, dppe, C₆H₄), 7,72 (m, 10H, dppe, C₆H₄). – ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ = 25,9–27,2 (CH₂CH₂), 119,4 (=CH–), 125,1 (C₆H₄), 128,4–134,4 (dppe, C₆H₄), 139,7 (C₆H₄), 184,1 (C=O), 192,8 (CS₂). – ³¹P-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂): δ = 53,71, 51,18, (²J_{PP} = 42 Hz). – MS (DEI): *m/z* (%) = 778 (4,0) [M+H]⁺, 539 (11,6) [dppePtS]⁺, 539 (5,2) [dppePd]⁺. – IR (Nujol) ν = 1607, 1582, 1557 s (C=O) cm^{–1}.

dppeNi-Komplex **4f** aus 264 mg dppeNiCl₂; oranger kristalliner Feststoff; Ausbeute: 270 mg (74 %). – C₃₅H₂₉S₂P₂OBrNi (730,255): ber.: C 57,56, H 4,00, S 8,78; gef.: C 56,75, H 4,07, S 6,95. – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2,19 (m, 4H, CH₂CH₂), 6,54 (s, 1H, =CH–), 7,44 (m, 14H, dppe, C₆H₄), 7,68 (d, ³J_{HH} = 8,4 Hz, 2H, C₆H₄), 7,79 (m, 8H, dppe). – ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ = 25,3–26,6 (CH₂CH₂), 117,1 (=CH–), 125,3 (C₆H₄), 128,9–129,3 (dppe), 131,1 (C₆H₄), 131,7 (C₆H₄), 132,8–133,6 (dppe), 139,4 (C₆H₄), 184,9 (C=O), 186,0 (CS₂). – ³¹P-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂): δ = 60,01, 58,35 (²J_{PP} = 33 Hz). – MS (FAB in dmab): *m/z* (%) = 730 (0,7) [M]⁺. – IR (Nujol) ν = 1614, 1581, 1558 s (C=O) cm^{–1}.

Synthese der *p*-bromsubstituierten *O,S*-Chelatkomplexe **5a–5c**

144 mg (0,4 mmol) *p*-Brom- β -hydroxydithiozimsäuremethylester **3**, 33 mg (0,4 mmol) Natriumacetat und 0,2 mmol des jeweiligen Metallsalzes werden in 15 mL Acetonitril gelöst und 15 h bei RT gerührt. Der ausgefallene rote Feststoff wird abgesaugt und in Dichlormethan aufgenommen. Nach Filtration über Celite wird das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem entstehenden roten Öl wird durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan das Produkt erhalten, welches abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Pt-Komplex **5a** aus 94 mg (PhCN)₂PtCl₂; roter kristalliner Feststoff; Ausbeute: 96 mg (52 %). – C₃₀H₃₆S₄O₂Pt

Tab. 7. Kristallstrukturdaten für **4b** und **5a–5c** [27].

	4b	5a	5b	5c
Summenformel	C ₂₁ H ₃₅ BrOP ₂ S ₂ Pt · 0,5 CH ₂ Cl ₂	C ₃₀ H ₃₆ Br ₂ O ₂ S ₄ Pt	C ₃₀ H ₃₆ Br ₂ O ₂ S ₄ Pd	C ₃₀ H ₃₆ Br ₂ O ₂ S ₄ Ni
<i>M_r</i> [g mol ^{−1}]	747,01	911,74	823,05	775,36
Kristallgröße [mm ³]	0,02 × 0,02 × 0,01	0,02 × 0,02 × 0,01	0,02 × 0,02 × 0,01	0,04 × 0,04 × 0,03
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	22,5514(2)	13,7489(2)	14,0163(1)	39,7699(7)
<i>b</i> [Å]	11,4549(1)	14,3991(2)	15,2234(1)	10,9406(2)
<i>c</i> [Å]	22,6482(3)	33,4536(5)	33,2608(3)	15,6698(4)
α [°]	90	90	89,944(1)	90
β [°]	108,323(1)	99,340(1)	80,892(1)	109,143(1)
γ [°]	90	90	68,869(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	5553,9(1)	6535,0(2)	6524,24(9)	6441,0(2)
<i>Z</i>	8	8	8	8
<i>D</i> _{calcd} [g cm ^{−3}]	1,787	1,853	1,676	1,599
μ (Mo- <i>K</i> α) [cm ^{−1}]	68,66	70,22	33,01	33,7
<i>F</i> (000) [e]	2920	3552	3296	3152
<i>hkl</i> range	±29, −13/14, ±29	±17, −18/17, ±43	−18/17, −19/15, −43/42	±51, −13/14, ±20
Θ -Bereich [°]	2,24 < Θ < 27,48	2,08 < Θ < 27,48	1,58 < Θ < 27,52	2,27 < Θ < 27,50
Gemessene Reflexe	22113	25772	40248	12447
Unabh. Reflexe	12628	14850	28882	7383
<i>R</i> _{int}	0,0368	0,0798	0,0370	0,0426
Verfeinerte Param.	558	703	1405	352
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Reflexe)	0,0430/0,0762	0,1265/0,1556	0,0816/0,1173	0,0880/0,0930
GoF (<i>F</i> ²)	1,023	0,793	1,006	1,003
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ^{−3}]	1,454/−2,012	1,057/−1,219	1,257/−1,139	0,673/−0,632

(911,738): ber.: C 39,52, H 3,98, S 14,07; gef.: C 39,28, H 3,74, S 13,40. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0,89 (t, 3H, −CH₃), 1,32 (m, 4H, −CH₂−), 1,44 (qui, 2H, −CH₂−), 1,79 (qui, 2H, −CH₂−), 3,16 (t, 2H, S−CH₂−), 6,96 (s, 1H, =CH−), 7,52 (d, ³*J*_{HH} = 8,5 Hz, 2H, C₆H₄), 7,80 (d, ³*J*_{HH} = 8,5 Hz, 2H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14,0 (−CH₃), 22,5 (−CH₂−), 28,0 (−CH₂−), 28,6 (−CH₂−), 31,3 (−CH₂−), 34,4 (S−CH₂−), 112,2 (=CH−), 125,9 (C₆H₄), 128,6 (C₆H₄), 132,0 (C₆H₄), 137,8 (C₆H₄), 172,4 (C−O−M), 178,3 (C=S−M). – MS (DEI): *m/z* (%) = 912 (9,4) [M+H]⁺. – IR (Nujol): ν = 1584, 1571 s (C=C)/(C=S), 1257 s (C−O), cm^{−1}.

Pd-Komplex 5b aus 76 mg (PhCN)₂PdCl₂; roter kristalliner Feststoff; Ausbeute: 114 mg (69 %). – C₃₀H₃₆S₄O₂Pd (823,078): ber.: C 43,77, H 4,41, S 15,58; gef.: C 42,90, H 4,39, S 16,47. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0,89 (t, 3H, −CH₃), 1,30 (m, 4H, −CH₂−), 1,43 (qui, 2H, −CH₂−), 1,74 (qui, 2H, −CH₂−), 3,20 (t, 2H, S−CH₂−), 6,99 (s, 1H, =CH−), 7,55 (d, ³*J*_{HH} = 8,4 Hz, 2H, C₆H₄), 7,79 (d, ³*J*_{HH} = 8,8 Hz, 2H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14,0 (−CH₃), 22,5 (−CH₂−), 28,3 (−CH₂−), 28,6 (−CH₂−), 31,3 (−CH₂−), 34,4 (S−CH₂−), 110,6 (=CH−), 126,5 (C₆H₄), 129,2 (C₆H₄), 131,8 (C₆H₄), 137,3 (C₆H₄), 177,2 (C−O−M), 183,3 (C=S−M). – MS (DEI): *m/z* (%) = 823 (18,7) [M+H]⁺. – IR (Nujol): ν = 1583, 1571 s (C−O)/(C=C), 1253 s (C=S) cm^{−1}.

Ni-Komplex 5c aus 47 mg NiCl₂ · 6H₂O; dunkelroter, kristalliner Feststoff; Ausbeute: 86 mg (55 %). – C₃₀H₃₆S₄O₂Ni

(775,348): ber.: C 46,47, H 4,68, S 16,54; gef.: C 46,29, H 5,42, S 15,36 %. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0,88 (t, 3H, −CH₃), 1,29 (m, 4H, −CH₂−), 1,44 (qui, 2H, −CH₂−), 1,69 (qui, 2H, −CH₂−), 3,15 (t, 2H, S−CH₂−), 6,99 (s, 1H, =CH−), 7,50 (d, ³*J*_{HH} = 8,9 Hz, 2H, C₆H₄), 7,66 (d, ³*J*_{HH} = 8,7 Hz, 2H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14,0 (−CH₃), 22,5 (−CH₂−), 28,3 (−CH₂−), 28,5 (−CH₂−), 31,2 (−CH₂−), 33,5 (S−CH₂−), 110,2 (=CH−), 126,3 (C₆H₄), 128,7 (C₆H₄), 131,7 (C₆H₄), 136,5 (C₆H₄), 176,7 (C−O−M), 184,4 (C=S−M). – MS (DEI): *m/z* (%) = 774 (14,1) [M]⁺. – IR (Nujol): ν = 1584, 1571 s (C−O)/(C=C), ν = 1255 s (C=S) cm^{−1}.

Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Strukturbestimmungen und die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit Mo-*K* α -Strahlung (λ = 0,71069 Å, Graphit-Monochromator) bei −90 °C. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt [22–24].

Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS [25]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenz-Fouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen *F*_o² verfeinert (SHELXL-97 [26]). Die Wasserstoffatome wurden in geo-

metrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2- bis 1,5-fachen isotropen Temperaturfaktor des Nichtwasserstoffatoms, an das das H-Atom gebun-

den ist, einbezogen [26]. XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde für die Darstellung der Strukturen verwandt (Tab. 7, [27]).

- [1] A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1398; A. Thullier, J. Vialle, *ibid.* **1962**, 2182; *ibid.* **1962**, 2187; *ibid.* **1962**, 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. Töpfl, *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] F. C. V. Larsson, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1972**, 28, 5341.
- [8] K. Schubert, R. Saumweber, H. Görls, W. Weigand, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2003**, 629, 2091; K. Schubert, T. Alpermann, T. Niksch, H. Görls, W. Weigand, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2006**, 632, 1033.
- [9] W. Weigand, G. Bosl, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1339; W. Weigand, R. Saumweber, P. Schulz, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1080.
- [10] 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; J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, Y. Garcia-Sanchez, P. G. Jones, D. Bautista, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 115.
- [11] G. Dorange, R. Kergoat, J. E. Guerschais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3835; G. Dorange, J. E. Guerschais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 43.
- [12] R. Saumweber, C. Robl, W. Weigand, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 83 und dort zitierte Literatur.
- [13] C. Alvarez-Toledano, J. Enriquez, R. A. Toscano, M. Martinez-Garcia, E. Cortes-Cortes, Y. M. Osornio, O. Garcia-Mellado, R. Gutierrez-Perez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 38; C. Alvarez-Toledano, E. Delgado, B. Donnadiou, E. Hernandez, G. Martin, F. Zamora, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 351, 119.
- [14] J. Buchweitz, R. Gompper, K. Polborn, C. Robl, M. T. Sailer, W. Weigand, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 23.
- [15] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1998.
- [16] K. A. Jensen, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1936**, 229, 238.
- [17] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439.
- [18] A. Winzer, E. Born, *Z. Chem.* **1970**, 10(11), 438.
- [19] M. J. Hudson, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 40.
- [20] H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 499, 31.
- [21] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 218.
- [22] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Delft (Niederlande) **1998**.
- [23] Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, (Eds.: C. W. Carter, R. M. Sweet), Academic Press, San Diego, Cal. (USA) **1997**, pp. 307.
- [24] R. H. Blessing, SORTAV; siehe: *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33.
- [25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1993**.
- [27] CCDC-626852 (**4b**), 626853 (**5a**), 626854 (**5b**) und 628854 (**5c**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.