

Nickelphosphankomplexe der Mercaptoessigsäure

Barbara Wenzel, Peter Lönnecke^{a)}, Matthias Stender^{a,1)} und Evamarie Hey-Hawkins*

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 2002

Professor Dieter Naumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ ($\text{Cp}^{\circ} = \text{C}_5\text{EtMe}_4$) mit $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ bzw. $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ ($\text{dppe} = \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) in Gegenwart von NEt_3 liefert den tetranuklearen $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ complex $\{[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\kappa^1\text{O}-\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O}',\text{S})(\kappa^2\text{O},\text{O}'-\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^1\text{S})\text{Ni}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\}_2$ (**1**) bzw. die Chelat-Komplexe $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})\text{L}_2]$ [$\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ (**2**), $\text{L}_2 = \text{dppe}$ (**3**)]. **2** und **3** sind auch ausgehend von

$[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ bzw. $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ und Mercaptoessigsäure in Gegenwart von NEt_3 in quantitativer Ausbeute zugänglich. Die Struktur von **2** ist in Lösung dynamisch, wobei ein Komplex mit dreifach-koordiniertem Nickelatom gebildet wird. **2** und **3** wurden spektroskopisch (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie) und röntgenkristallstrukturanalytisch charakterisiert.

Nickel Complexes of Mercaptoacetic Acid

Abstract. The reaction of $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ ($\text{Cp}^{\circ} = \text{C}_5\text{EtMe}_4$) with $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ or $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ ($\text{dppe} = \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) in the presence of NEt_3 yields the tetranuclear $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ complex $\{[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\kappa^1\text{O}-\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O}',\text{S})(\kappa^2\text{O},\text{O}'-\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^1\text{S})\text{Ni}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\}_2$ (**1**) and the chelate complexes $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})\text{L}_2]$ [$\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ (**2**), $\text{L}_2 = \text{dppe}$ (**3**)]. **2** and **3** are also accessible from $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ or $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ and mercaptoacetic acid in the

presence of NEt_3 in quantitative yield. The structure of **2** is dynamic in solution, whereby a complex with three-coordinate nickel atom is formed. **2** and **3** were characterized spectroscopically (^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR and IR) and by crystal structure determination.

Keywords: Nickel; O,S ligands; Phosphane ligands; Crystal structure; NMR spectroscopy

Einleitung

Das Gebiet heterobimetallischer Komplexe, der sogenannten „early/late heterobimetallics“ (ELHBs), hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Ursache hierfür ist einerseits die Relevanz heterobimetallischer Komplexe in bioanorganischen Systemen [1] und andererseits die Anwendung derartiger Verbindungen in der homogenen Katalyse [2].

Bei der Synthese von ELHBs wird häufig zunächst ein einkerniger Komplex, der einen geeigneten Brückenligan-

den enthält, synthetisiert, der dann als sogenannter Metalloligand für ein zweites Übergangsmetall fungiert. In unseren bisherigen Untersuchungen zu O/S-funktionalisierten Brückenliganden berichteten wir über die Synthese des monomeren Zirconocen-Mercaptoacetato-Komplexes $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ ($\text{Cp}^{\circ} = \text{C}_5\text{EtMe}_4$) und dessen Einsatz als Metalloligand zur Bildung eines tetranuklearen $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes und eines oktanuklearen $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexes [3]. Auch trinukleare $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Au}^{\text{I}}$ -Komplexe sind ausgehend von Phosphinogoldthiolaten und $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{ZrMe}_2]$ gut zugänglich [4]. Weiterhin gelang uns die Synthese makrozyklischer, dimerer Zirconocen-Komplexe unter Verwendung von Thioglykolsäuren als Brückenliganden. Auch diese Makrozyklen eignen sich als Metalloliganden und wir konnten heterobimetallische $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Mo}^0$ - und $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexe erhalten [5].

Bei der Bildung des tetranuklearen $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes ausgehend von $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ und $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ in Gegenwart der Hilfsbase NEt_3 wird in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen die Bildung des Chelatkomplexes $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ beobachtet. Im folgenden berichten wir über die Synthese und Struktur dieses Komplexes sowie über die

* Prof. Dr. E. Hey-Hawkins
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig
Johannisallee 29, D-04103 Leipzig

^{a)} Röntgenkristallstrukturanalysen

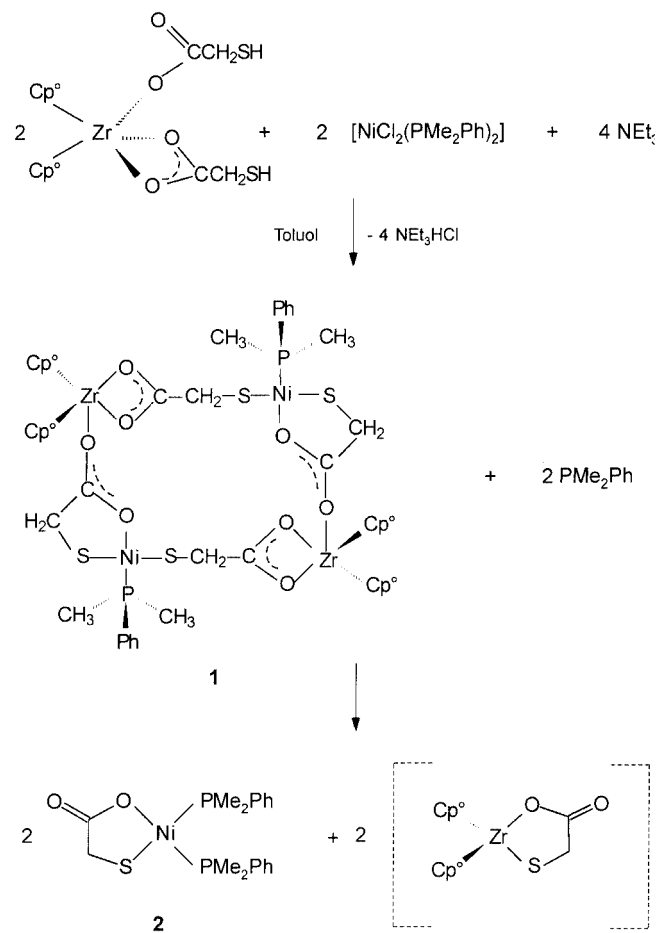
¹⁾ Neue Anschrift:
Department of Chemistry
University of California
One Shields Avenue
Davis, CA 95616
USA

Umsetzung von $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]]$ mit $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$ [$\text{L}_2 = \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe)].

Ergebnisse und Diskussion

Reaktion von $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]]$ mit $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ und $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]]$ [3] mit $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ erfolgte in Toluol unter Verwendung von NEt_3 zur HCl-Eliminierung. Wird die Reaktionslösung innerhalb eines Tages aufgearbeitet, so erhält man als Hauptprodukt den grünen tetranuklearen $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex **1**, der als Feststoff und in THF-



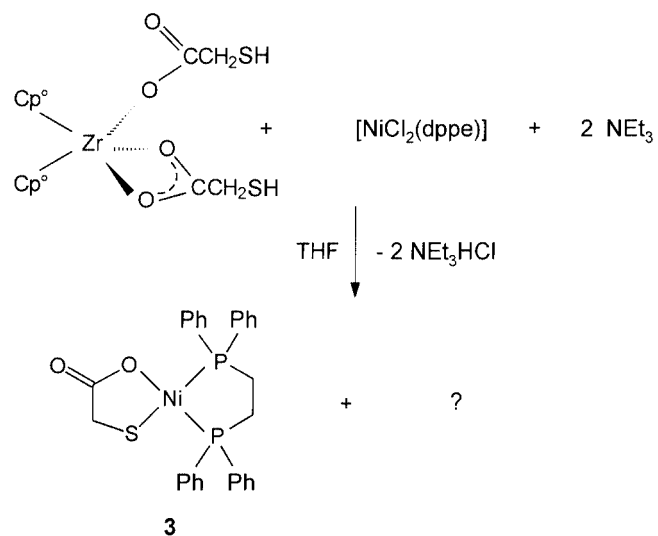
Scheme 1

oder Toluollösungen stabil ist (Schema 1) [3]. Läßt man die Reaktionslösung jedoch mehrere Tage lang bei Raumtemperatur stehen, so beobachtet man die Zersetzung von **1** durch in der Reaktionslösung vorhandenes tertiäres Phosphan unter Bildung des Fünfringchelates-Komplexes $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**2**) in Form von rotbraunen Kristallen. Ein analoges Reaktionsverhalten wird beim Einsatz von $[\text{NiCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]$ beobachtet [3]. Der hierbei gebildete Zirconocenkomplex konnte aufgrund der Vielzahl der Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht eindeutig charak-

terisiert werden. Eventuell handelt es sich um Oligomere von $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})]$.

2 wurde auch durch Umsetzung von $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ mit Mercaptoessigsäure und NEt_3 im Molverhältnis 1:1:2 synthetisiert. Um die Verbindung $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{COOH}-\kappa^1\text{S})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ als geeigneten Metalloliganden zu erhalten, wurde die Reaktion im Molverhältnis 1:2:2 durchgeführt. Diese Umsetzung führte jedoch ebenfalls nur zur Bildung von **2**.

Der Einfluß des Phosphanliganden auf den Reaktionsablauf zeigt sich bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]]$ mit $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ in Gegenwart von NEt_3 . Hier wird kein dinuklearer Komplex erhalten, was darauf zurückzuführen ist, dass der Nickelkomplex den weniger labilen Phosphanliganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) aufweist. Nach kurzer Reaktionszeit wurde die Bildung eines beige-farbenen Niederschlages beobachtet, der aus $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$ und dem nahezu quantitativ entstandenem Nickelchelate-komplex $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{dppe})]$ (**3**) besteht



Scheme 2

(Schema 2). Durch Umkristallisation in CH_2Cl_2 wurde **3** in Form von rotbraunen Kristallen erhalten. **3** konnte ebenfalls durch die Reaktion von $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ mit Mercaptoessigsäure in Gegenwart von NEt_3 synthetisiert werden.

Spektroskopische Untersuchungen von **2** und **3**

Die IR-Spektren von **2** und **3** zeigen erwartungsgemäß zwei intensive Banden bei 1618 und 1308 cm^{-1} (**2**) bzw. 1625 und 1297 cm^{-1} (**3**) für die $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe.

Da **2** in C_6D_6 nur eine geringe Löslichkeit zeigte und in CDCl_3 eine rasche Zersetzung stattfand, wurde für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuteriertes THF verwendet. Auffällig im ^1H -NMR-Spektrum von **2** ist eine starke Verbreiterung der Signale, was auf einen dynamischen Prozess in Lösung hinweist. Bestätigt wird diese

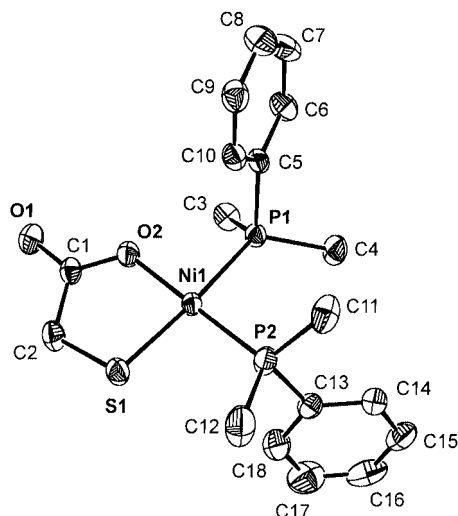


Abb. 1 Molekülstruktur von **2** ohne Wasserstoffatome (Schwingungsellipsoide für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome).

Vermutung durch das ^{31}P -NMR-Spektrum, das bei Raumtemperatur kein Signal, bei tiefer Temperatur jedoch drei breite Signale bei 2,7, -2,3 und -48,4 ppm (freies PMe_2Ph) aufweist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass **2** in Lösung in $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ und freies Phosphan dissoziiert. Dieses Verhalten ist bereits von anderen Nickel-Phosphan-Komplexen bekannt [6,7], und auch der Einfluss der Phosphanliganden auf die Stabilität der Ni-P-Bindung wurde untersucht [8].

Die vollständigen NMR-spektroskopischen Daten für **3** sind im experimentellen Teil zusammengefasst. Im Gegensatz zu den NMR-Spektren von **2**, wo aufgrund der beschriebenen Dynamik größtenteils nur breite Linien beobachtet werden konnten, zeigen die Spektren von **3** komplexe Kopplungsmuster. So werden im ^1H -NMR-Spektrum für die CH_2 -Protonen der Ethylenbrücke des dppe-Liganden zwei Multipletts bei 2,40 ppm und 2,12 ppm beobachtet. Diese entstehen durch Kopplungen zu den beiden ^{31}P -Kernen und den benachbarten CH_2 -Protonen. Im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum werden erwartungsgemäß nur zwei Triplets beobachtet. Entsprechend treten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die CH_2 -Gruppen als Dubletts von Dubletts bei 29,1 ppm und 23,1 ppm auf.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für **3** zwei Dubletts bei 59,2 ppm und 46,3 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 50,9$ Hz) beobachtet. Durch Vergleich der literaturbekannten verwandten Pt-Komplexe, $[\text{Pt}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{dppe})]$ [12], $[\text{Pt}(\text{SPh})_2(\text{dppe})]$ [9] und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{dppe})]$ [10], konnte gezeigt werden, dass das Signal mit der höheren chemischen Verschiebung dem Phosphoratom zuzuordnen ist, das sich in *trans*-Stellung zum Schwefeldonoratom befindet.

Molekülstruktur von **2** und **3**

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **2**, Abbildung 2 die Molekülstruktur von **3**. In Tabelle 1 und 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

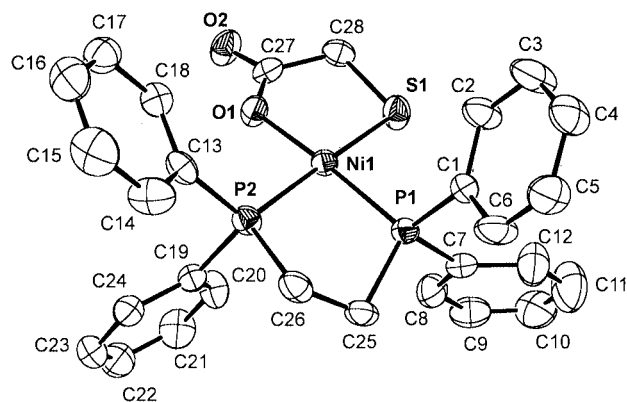


Abb. 2 Molekülstruktur von **3** ohne Wasserstoffatome (Schwingungsellipsoide für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome).

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° für **2**

Ni1-S1	2,171(1)	S1-Ni1-O2	88,7(1)
Ni1-O2	1,891(3)	P1-Ni1-P2	96,23(5)
Ni1-P1	2,226(1)	O2-Ni1-P1	84,8(1)
Ni1-P2	2,159(1)	S1-Ni1-P2	90,48(5)
O1-C1	1,223(5)	O1-C1-O2	123,1(4)
O2-C1	1,287(5)		

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° für **3**

Ni1-S1	2,167(1)	S1-Ni1-O1	89,89(7)
Ni1-O1	1,888(2)	P1-Ni1-P2	87,59(4)
Ni1-P1	2,141(1)	O1-Ni1-P2	91,05(7)
Ni1-P2	2,187(1)	S1-Ni1-P1	91,41(4)
O1-C27	1,274(4)	O1-C27-O2	122,3(3)
O2-C27	1,227(4)		

Der Nickelchelatkomples **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Molekülen in der Elementarzelle, **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit vier Molekülen an **3** und vier Molekülen CH_2Cl_2 in der Elementarzelle.

Bisher sind nur zwei ähnliche Nickel-Sulfidoacetylato-Komplexe mit Phosphanen als Coliganden strukturell charakterisiert worden, $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{dppe})]$ [11] und $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{dppp})]$ [12] [dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]. Wie in diesen Komplexen ist das Nickelatom in **2** und **3** annähernd tetragonal planar von zwei Phosphor-, einem Schwefel- und einem Sauerstoffdonoratom umgeben. Der Sulfidoacetylato-Ligand, das Metallatom und die Phosphoratom liegen in **2** nahezu in einer Ebene, wobei C2 mit einem Abstand von 0,169(4) Å am stärksten von dieser Ebene abweicht. Ebenenberechnungen zufolge beträgt die größte Abweichung von der durch die fünf Atome Ni, P, P, O, S in **3** aufgespannten Ebene 0,03 Å. Bezieht man den gesamten Sulfidoacetylato-Liganden in diese Berechnung ein, so wird die größte Abweichung von den Atomen C28 und O2 mit 0,2 Å beobachtet.

Die Ni-Donoratom-Bindungslängen in **2** und **3** liegen in Bereichen, wie sie auch in den Komplexen $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{dppe})]$ [11] und $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{dppp})]$ [12] beobachtet wurden. So ist die zum Schwefelatom *trans*-ständige Ni-P-Bindung aufgrund des größeren Transeffektes mit 2,226(1) (**2**) bzw. 2,187(1) Å (**3**) deutlich länger als die Ni-Bindung, die *trans*-ständig zum Sauerstoffatom angeordnet ist [2,159(1) (**2**), 2,141(1) Å (**3**)].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren getrocknet [13]. Die Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte mit einem AVANCE DRX 400-Spektrometer der Firma BRUKER. MS: Varian MAT 711 (EI, 70 eV, Quellentemperatur 180 °C). Die Röntgenkristallstrukturdaten wurden an einem SIEMENS-Diffraktometer des Typs SMART CCD gemessen [14]. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät System 2000 registriert. Zur Schmelzpunktbestimmung wurde die Probe unter Argon in eine Kapillare eingeschmolzen. Der Schmelzpunkt ist nicht korrigiert. Die Darstellung der eingesetzten Metallkomplexe erfolgte in Anlehnung an die angegebenen Literaturzitate: $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2]$ [15], $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, $[\text{NiCl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]$ [16], $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ [17]. Mercaptoessigsäure wurde von der Firma FLUKA bezogen.

Synthese von $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (2**):** **2** entstand als Nebenprodukt bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]]$ mit $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ [3]. Der Chelatkomplex konnte aber auch auf direktem Weg synthetisiert werden, indem man $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ mit Mercaptoessigsäure in Gegenwart einer Hilfsbase umsetzte. Dazu wurden 0,56 g (1,4 mmol) $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ mit 0,39 ml (2,8 mmol) NEt_3 in 20 ml Toluol vorgelegt und 0,095 ml (1,4 mmol) Mercaptoessigsäure in 10 ml Toluol zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort braun und wurde 12 h gerührt. Das anfallende $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$ wurde abgetrennt und die Lösung eingengt. Bei 4 °C fiel **2** in Form von rotbraunen Nadeln an. Ausbeute: 0,51 g (86 %). Smp. 142–145 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}$: ber. C 50,8, H 5,7, S 7,5; gef. C 49,6, H 4,9, S 7,0 %.

^1H -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 25 °C, 400 MHz): δ = 7,7–7,3 (br. sich überlappende Signale, 10H, PC_6H_5), 2,99 (s, 2H, OOCCH_2S), 1,3 (br. s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 25 °C, 100,6 MHz): δ = 185,8 (s, OOCCH_2S), 131,5, 130,1, 129,1 (br. s, PC_6H_5), 32,4 (s, OOCCH_2S), 13,4 (br. s, PCH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, –89 °C, 162 MHz): δ = 2,7 und –2,3 (br. s, $\text{Me}_2\text{PhP}-\text{Ni}$), –48,4 (br. s, PMe_2Ph). IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 1618 (C=O), 1308 cm^{-1} (C–O). EI-MS (m/z): 138 $[\text{PPhMe}_2]^+$, 123 $[\text{PPhMe}]^+$, 107 $[\text{PPh}]^+$, 91 $[\text{OOCCH}_2\text{S}]^+$, 79 $[\text{Ph}]^+$.

Synthese von $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\kappa^2\text{O},\text{S})(\text{dppe})]$ (3**):** 0,32 g (0,56 mmol) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^1\text{O})(\text{OOCCH}_2\text{SH}-\kappa^2\text{O},\text{O}')]]$ wurden mit 0,16 ml (1,2 mmol) NEt_3 in 20 ml THF vorgelegt und 0,29 g (0,56 mmol) $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ in 20 ml THF zugegeben. Nach kurzer Zeit fiel ein Gemisch aus **3** und $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$ in Form eines beigefarbenen Niederschlages an. Durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid konnten rotbraune Kristalle von **3** erhalten werden. Ausbeute: 0,27 g (91 %). Smp. 254–260 °C.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: ber. C 55,1, H 4,5, Cl 11,2, S 5,0; gef. C 54,4, H 4,7, Cl 12,0, S 5,3 %.

^1H -NMR (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz): δ = 7,87 (br. m, 8H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 7,46 (br. m, 12H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 3,40 (s, 2H, OOCCH_2S), 2,40 (m, 2H, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$), 2,12 (m, 2H, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz):

δ = 2,41 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6,9 Hz, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$), 2,13 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6,9 Hz, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25 °C, 100,6 MHz): δ = 190,5 (br. d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 13,0 Hz, OOCCH_2S), 133,9 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 10,2 Hz, *o*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 133,5 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 11,0 Hz, *o*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 132,5 (d, $^4\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 2,4 Hz, *p*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 132,1 (d, $^4\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 1,9 Hz, *p*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 129,9 (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 10,2 Hz, *m*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 129,7 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 43,1 Hz, *ipso*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$, teilw. überlagert), 129,6 (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 10,8 Hz, *m*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 128,5 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 51,0 Hz, *ipso*-C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 34,1 (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 6,1 Hz, OOCCH_2S), 29,1 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 33,1 Hz, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 17,3 Hz, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$), 23,1 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 32,4 Hz, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 11,5 Hz, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C, 162 MHz): δ = 59,2 (m, P *trans* zu S), 46,3 (m, P *trans* zu O). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25 °C, 162 MHz): δ = 59,2 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ = 50,9 Hz), 46,3 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ = 50,9 Hz). IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 1625 (C=O), 1297 cm^{-1} (C–O).

Kristallstrukturanalyse von **2** und **3**

Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}$; 425,08 [amu], 223(2) K, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), a = 8,7757(5), b = 12,3867(7), c = 18,5405(10) Å, β = 100,586(1)°, V = 1981,09(19) Å³, Z = 4, d_{ber} = 1,425 Mg/m³, $\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha)$ = 1,254 mm^{–1}, $1,99^\circ < \Theta < 28,45^\circ$, 313 Parameter, 4598 symmetrieunabhängige Reflexe, R_1 = 0,0702, wR_2 = 0,1346 ($I > 2\sigma(I)$); R_1 = 0,0889, wR_2 = 0,1395 (alle Daten).

Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}$; 632,12 [amu], 223(2) K, orthorhombisch, $P2_12_12_1$ (Nr. 19), a = 10,3040(11), b = 13,4273(15), c = 20,856(2) Å, V = 2885,6(5) Å³, Z = 4, d_{ber} = 1,455 Mg/m³, $\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha)$ = 1,067 mm^{–1}, $1,80^\circ < \Theta < 28,92^\circ$, 334 Parameter, 7003 symmetrieunabhängige Reflexe, R_1 = 0,0403, wR_2 = 0,0831 ($I > 2\sigma(I)$); R_1 = 0,0718, wR_2 = 0,1053 (alle Daten).

Absorptionskorrektur: SADABS [14]. Strukturlösung: Direkte Methoden [14], Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS [14], Ni-, P-, S-, O-, Cl-, C-Atome anisotrop, H-Atome lokalisiert und isotrop verfeinert (für **2**) bzw. idealisiert in berechneten Positionen (für **3**). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-18 02 98 (**2**) und CCDC-18 02 97 (**3**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken dem Graduiertenkolleg 378 für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] R. E. Stenkamp, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 715; G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2909; K. A. Magnus, H. Ton That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727; D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2435; R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.
- [2] R. Choukroun, A. Iraqi, C. Rifai, D. Gervais, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 45.
- [3] B. Wenzel, P. Lönnecke, M. Stender, E. Hey-Hawkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 478.
- [4] B. Wenzel, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1761.
- [5] B. Wenzel, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2002**, *21*, 2070.
- [6] F. Becke, T. Rüffer, R. Boese, D. Bläser, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 169.
- [7] T. Yamamoto, M. Takamatsu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 325.

- [8] C. A. Tolman, D. W. Reutter, W. C. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 117, C30.
- [9] C. Eaborn, K. J. Odell, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 105.
- [10] G. K. Anderson, G. J. Lumetta, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 295, 257.
- [11] B.-S. Kang, Z.-N. Chen, H.-R. Gao, Z.-Y. Zhou, B.-M. Wu, T. M. C. Mak, Z. Lin, *Acta Chim. Sinica (Chin.)* **1998**, 56, 58.
- [12] L. J. McCaffrey, W. Henderson, B. K. Nicholson, J. E. Mackay, M. B. Dinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2577.
- [13] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, **1980**.
- [14] Absorptionskorrektur mit SADABS (G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area-detector Data). Strukturlösung SHELXS97 (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen (1997)) und Verfeinerung mit SHELXL97 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen (1997)).
- [15] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 1.
- [16] H. Köpf, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2731.
- [17] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3238.