

**Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit  
 $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und ihren Estern**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker Karsten Schubert

geboren am 01.05.1976 in Rudolstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Weigand

2. Prof. Dr. E. Klemm

Tag der öffentlichen Verteidigung: 13. 12. 2006

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	
1.1. Schwefel und Schwefelkohlenstoff	1
1.2. $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester	1
1.3. Komplexe der $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester	5
1.4. Ziel der Arbeit	9
2. Ergebnisse und Diskussion	
2.1. Allgemeines	10
2.2. <i>p</i> -Bromsubstituierte Verbindungen – Synthese und Koordinationschemie	
2.2.1. Synthese und Charakterisierung der 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure <b>7</b> und des 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäurehexylesters <b>8</b>	15
2.2.2. Komplexchemie der $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuren am Beispiel der <i>p</i> -bromsubstituierten Systeme	16
2.2.3. Synthese und Charakterisierung der <i>p</i> -bromsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>9a</b> – <b>9f</b>	18
2.2.4. Synthese und Charakterisierung der <i>p</i> -bromsubstituierten O,S-Chelatkomplexe <b>10a</b> – <b>10c</b>	21
2.3. <i>p</i> -Ethinylsubstituierte Liganden und Komplexe	
2.3.1. Synthese und Charakterisierung der <i>p</i> -ethinylsubstituierten Acetophenone <b>11</b> und <b>12</b>	27
2.3.2. Synthese und Charakterisierung der <i>p</i> -ethinylsubstituierten 1,1-Ethendithiolato-komplexe <b>13a</b> – <b>15c</b>	28
2.3.3. Synthese und Charakterisierung des <i>p</i> -ethinylsubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremylesters <b>16</b>	35
2.3.4. Synthese und Charakterisierung des <i>p</i> -ethinylsubstituierten O,S-Chelatkomplexes <b>17</b>	37
2.4. DL- $\alpha$ -Liponsäure-substituierte Verbindungen – Reaktionen an 1,1-Ethendithiolatokomplexen	
2.4.1. Synthese und Charakterisierung der silylsubstituierten Acetophenone <b>18</b> und <b>19</b>	39

2.4.2.	Synthese und Charakterisierung der <i>p</i> -silyl- und <i>p</i> -hydroxy-substituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>20a – 21e</b> und Veresterung mit DL- $\alpha$ -Liponsäure	40
2.4.3.	Synthese und Charakterisierung der silyloxy- und hydroxy-substituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylester <b>23 – 26</b> und Veresterung mit DL- $\alpha$ -Liponsäure	47
2.4.4.	Synthese und Charakterisierung der DL- $\alpha$ -Liponsäure-substituierten O,S-Chelatkomplexe <b>29a – 30c</b>	52
2.5.	Synthese und Charakterisierung der pyridylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>31a – 33f</b>	55
2.6.	S–R–S- und O–R–O- verbrückte $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester	
2.6.1.	Synthese und Charakterisierung der hexyloxysubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure <b>35</b>	62
2.6.2.	Synthese und Charakterisierung der S–R–S-verbrückten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester <b>36 – 38</b>	63
2.6.3.	Synthese und Charakterisierung der O–R–O-verbrückten Verbindungen <b>39 und 40</b>	66
3.	Experimenteller Teil	
3.1.	Allgemeines	69
3.2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften	
3.2.1.	Synthese der <i>p</i> -bromsubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure <b>7</b>	70
3.2.2.	Synthese des <i>p</i> -bromsubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylesters <b>8</b>	71
3.2.3.	Synthese der <i>p</i> -bromsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>9a – 9f</b>	72
3.2.4.	Synthese der <i>p</i> -bromsubstituierten O,S-Chelatkomplexe <b>10a – 10c</b>	75
3.2.5.	Synthese der <i>p</i> -ethinylsubstituierten Acetophenone <b>11 und 12</b>	78
3.2.6.	Synthese <i>p</i> -ethinylsubstituierter 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>13a – 14f</b>	79
3.2.7.	Abspaltung der Schutzgruppe der Verbindungen <b>14a, 14c</b> und <b>14d</b> ; Synthese der <i>p</i> -ethinylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>15a – 15c</b>	88
3.2.8.	Synthese des <i>p</i> -ethinylsubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylesters <b>16</b>	90
3.2.9.	Synthese des Platinkomplexes <b>17</b>	91

3.2.10. Synthese der silylgeschützten Hydroxyacetophenone <b>18</b> und <b>19</b>	93
3.2.11. Synthese der silylgeschützten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>20a</b> – <b>20e</b>	94
3.2.12. Synthese der 4-hydroxysubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>21a</b> – <b>21e</b> durch Abspaltung der Schutzgruppe	98
3.2.13. Synthese der DL- $\alpha$ -Liponsäure-substituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>22a</b> – <b>22e</b>	101
3.2.14. Synthese der silylgeschützten Dithiozimtsäuremethylester <b>23</b> und <b>24</b>	105
3.2.15. Abspaltung der Schutzgruppe, Synthese der Verbindungen <b>25</b> und <b>26</b>	107
3.2.16. Veresterung mit DL- $\alpha$ -Liponsäure; Synthese der Verbindungen <b>27</b> und <b>28</b>	109
3.2.17. Synthese der O,S-Chelatkomplexe <b>29a</b> – <b>30c</b>	112
3.2.18. Synthese pyridylsubstituierter 1,1-Ethendithiolatokomplexe <b>31a</b> – <b>33f</b>	116
3.2.19. Synthese des 4-Hexyloxyacetophenons <b>34</b>	127
3.2.20. Synthese der 4-Hexyloxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure <b>35</b>	128
3.2.21. Synthese der S–R–S-verbrückten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester <b>36</b> – <b>38</b>	129
3.2.22. Synthese des 1,2-( <i>p</i> -Acetylphenoxy)-ethans <b>39</b>	132
3.2.23. Synthese des O–R–O-verbrückten Liganden <b>40</b>	133
4. Zusammenfassung	134
5. Literaturverzeichnis	141
6. Anhang	

# 1. Einleitung

## 1.1. Schwefel und Schwefelkohlenstoff

Schwefel gehört mit einem Anteil von 0,048 Gew.-% an der oberen Erdkruste zu den häufigeren Elementen. Er kommt in der Natur in ergiebigen Lagerstätten elementar vor. Große Bedeutung als Erzlagerstätten haben Schwermetallsulfide, vor allem Pyrit  $\text{FeS}_2$ , Zinkblende  $\text{ZnS}$ , Bleiglanz  $\text{PbS}$  oder Kupferkies  $\text{CuFeS}_2$ . Elementarer Schwefel besitzt eine ausgeprägte Tendenz, Ringe oder Ketten zu bilden, wobei der  $\text{S}_8$ -Ring die stabilste Modifikation ist. Unter Normalbedingungen thermodynamisch stabil ist der  $\alpha$ -Schwefel, bei dem sich 16 Moleküle  $\text{S}_8$  in der Elementarzelle befinden.

Für alle höheren Lebewesen ist Schwefel in organisch gebundener Form essentiell. Er wird in Aminosäuren (Cystein, Methionin), Enzymen (z.B. Coenzym A) und Vitaminen (z.B. Thiamin) nachgewiesen.

Durch die extrem niedrige Geruchsschwelle flüchtiger Schwefelverbindungen werden diese auch als Signal für Gefahrenquellen des Alltags eingesetzt, z.B. als Zusätze im Erdgas.

Eine wichtige Verbindung des Schwefels ist der Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ , auch Kohlendisulfid genannt. Technisch wird Schwefelkohlenstoff durch Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohle oder aus Methan und Schwefeldampf am Aluminiumoxid-Kontakt gewonnen. Chemisch ist der Schwefelkohlenstoff das Anhydrid der Thiolithionkohlenensäure (Xanthogensäure). Er ist ein lineares Molekül mit einem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff und zwei  $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen. Schwefelkohlenstoff ist das Dithioderivat des Kohlendioxids. Die Polarität der  $\text{C}=\text{S}$ -Bindung ist verglichen mit der  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung relativ gering. Das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs kann trotzdem noch nucleophil angegriffen werden. Durch Photoelektronen-Spektroskopie wurde die postulierte Polarität  $^+\text{C}-\text{S}^-$  bestätigt [1].

## 1.2. $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester

Reaktionen von CH-aktiven Methylenverbindungen  $\text{XYCH}_2$  (X und/oder Y sind elektronenziehende Reste) mit Schwefelkohlenstoff in Anwesenheit von Basen, wie z.B. Hydroxid- oder Alkoxid-Anionen sind seit langer Zeit bekannt (Abb. 1.1).

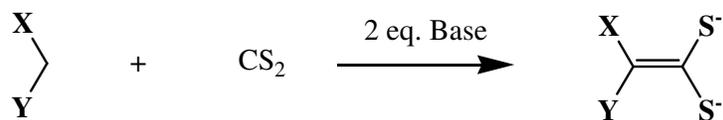


Abb. 1.1.: Reaktion CH-aktiver Methylenverbindungen mit CS<sub>2</sub>

Meyer und Wege [2] berichteten bereits im Jahre 1891 über die Umsetzung von Phenylbenzylketon mit Schwefelkohlenstoff und festem Natriumhydroxid, die zum Desaurin führt, womit sich später auch Yates *et al.* ausführlich beschäftigten [3 – 5] (Abb. 1.2.).

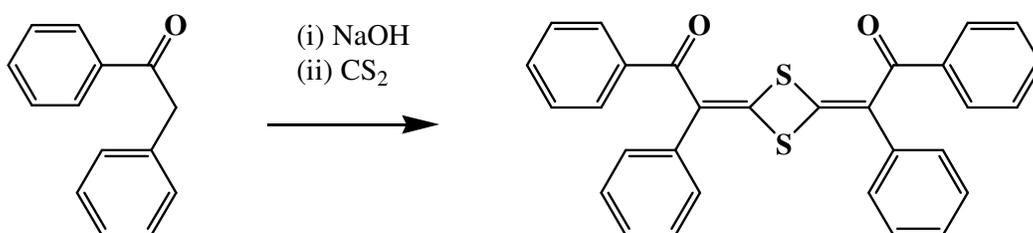


Abb. 1.2.: Reaktion von Phenylbenzylketon zu Desaurin

Kelber *et al.* [6, 7] beschrieben die Reaktion von Acetophenon, *p*-Tolyl- und  $\alpha$ -Thienylmethylketon mit Schwefelkohlenstoff und pulverisiertem Kaliumhydroxid, die bei 100 °C in geringen Ausbeuten die  $\beta$ -Oxo-1,1-Ethendithiolato-Dianionen liefert (Abb. 1.3.).

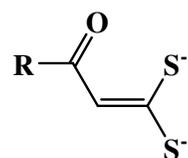


Abb. 1.3.:  $\beta$ -Oxo-1,1-Ethendithiolato-Dianion

Als von Gompper *et al.* [8, 9], Thullier und Vialle [10, 11] sowie Larsson und Lawesson [12] anstelle des Hydroxid-Ions weniger nucleophile Basen, wie Kalium-*tert*-Butylat, Natrium-*tert*-Amylat, Lithium-Diisopropylamid oder Natriumhydrid in DMSO, eingesetzt wurden, konnten die Dithiolate in wesentlich höheren Ausbeuten isoliert werden. Es wurden nun zahlreiche 1,1-Ethendithiolato-Dianionen von Malonitrilen, Malonestern, Cyanoacetaten und Cyanoacetamiden [13], sowie Nitrilen, Nitroalkanen, Ketonen, Aldehyden, Lactonen, Cyclo-

pentadienyl-Kationen, Phenolen und  $\beta$ -Ketoestern synthetisiert. Zusammenfassungen der Reaktionen in Übersichtsartikeln werden von *Ramadas et al.* [14] und von *Dieter* [15] gegeben.

Im ersten Schritt der Reaktion wird die CH-aktive Komponente zum Anion (**A**) deprotoniert, es erfolgt ein nucleophiler Angriff auf den Schwefelkohlenstoff zum Dithiocarboxylat (**B**). Dieses wird mit einem zweiten Äquivalent Base in das 1,1-Ethendithiolato-Dianion (**C**) überführt (Abb. 1.4).

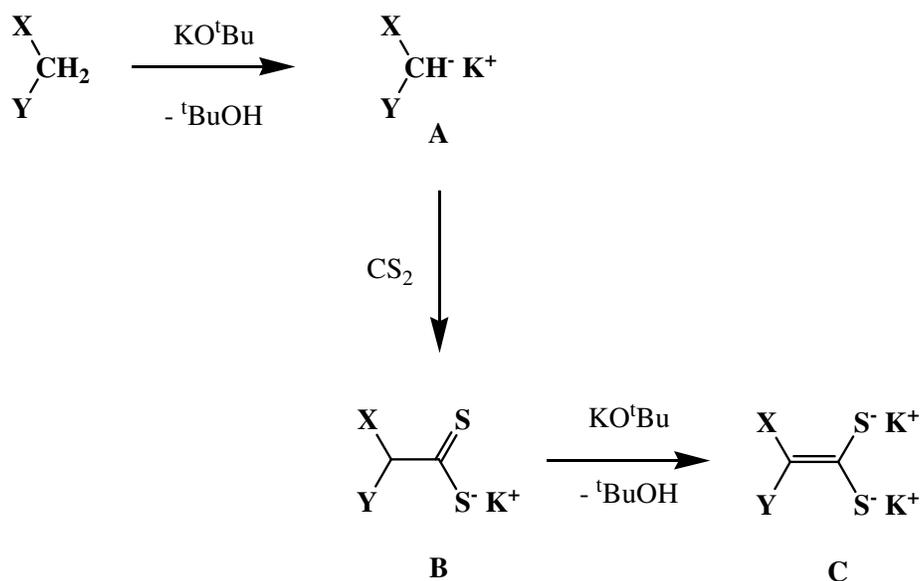


Abb. 1.4.: mechanistische Vorstellungen bei der Umsetzung der Methylenverbindung mit Schwefelkohlenstoff

Durch Aufarbeitung von (**C**) (Abb. 1.4.) mit verdünnter Schwefelsäure werden beide Schwefelatome protoniert. Aus verschiedenen Arylmethylketonen können so die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren synthetisiert werden (Abb. 1.5.).

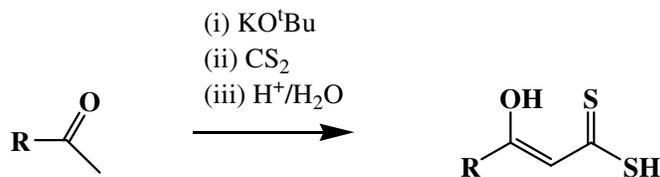


Abb. 1.5.: Synthese der  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren (R = Phenyl:  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuren)

Dabei erfolgt eine Umlagerung in die stabilere Enol-Form durch Ausbildung einer starken Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxygruppe und dem Thiocarbonyl-Schwefelatom. Die höchsten Ausbeuten werden mit der Base Kalium-*tert*-Butylat (KO<sup>t</sup>Bu) erzielt.

Thullier und Vialle [11] entwickelten die direkte Synthese der  $\beta$ -Oxoketendithioacetale aus Ketonen, Schwefelkohlenstoff, zwei Äquivalenten Alkylhalogenid und Natrium-*tert*-Amylat als Base (Abb. 1.6.).

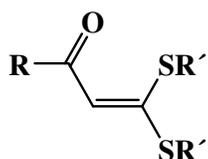


Abb. 1.6.:  $\beta$ -Oxoketendithioacetal (R' = Alkyl)

Der Monoester der Dithiocarbonsäuren jedoch wird nicht gezielt durch Umsetzung des Enolat-Anions mit einem Äquivalent Alkylhalogenid erhalten. Vielmehr entsteht dabei ein Gemisch aus Monoester und  $\beta$ -Oxoketendithioacetalen [16, 17]. Die Doppelalkylierung verdeutlicht die hohe Nucleophilie der Schwefelatome und die leichte Autoprotolyse des Monoanions **D** (Abb. 1.7.).

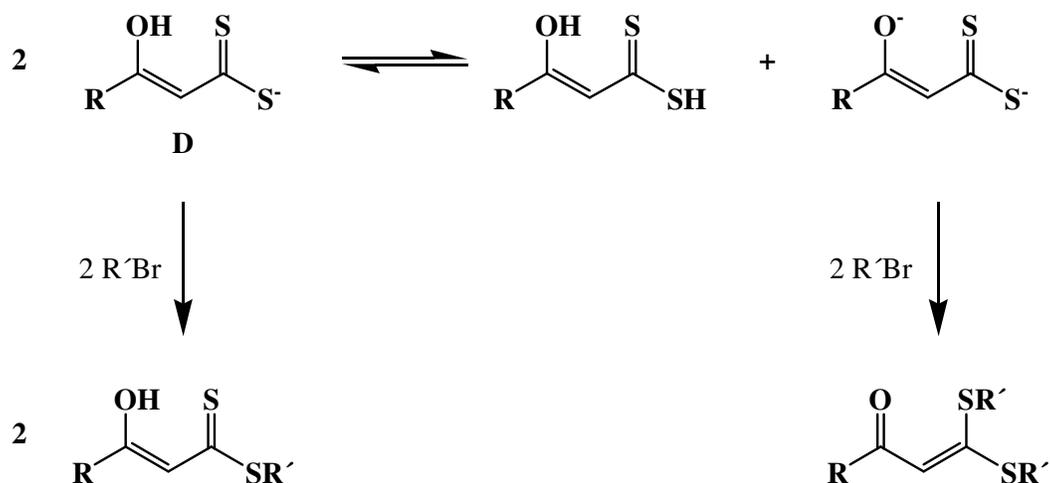


Abb. 1.7.: Intermolekularer Protonenaustausch und Alkylierungsreaktion

Dieser Protonenaustausch wurde eingehend von *Quiroga et al.* [18] untersucht. Sie zeigten, dass die Umsetzung eines Ketons mit einem Äquivalent Base, CS<sub>2</sub> und zwei Äquivalenten Alkylhalogenid zu den β-Oxoketendithioacetalen führt und stellten einen unterschiedlich starken Protonenaustausch in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels und der verwendeten Base fest. Eine kontrollierte Monoalkylierung ist unter Phasentransfer-Bedingungen möglich. Mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid werden die Dithiozimtsäuren nur einmal deprotoniert und deshalb nur einmal alkyliert. Mit sterisch anspruchsvollen Resten werden bei Verwendung der Iodide höhere Ausbeuten erzielt als bei Bromiden. Eine solche Abhängigkeit wird bei aliphatischen Resten nicht beobachtet [12].

Alternativ kann auch das Ethendithiolat-Dianion mit einem Moläquivalent Alkylhalogenid zum Dithioester umgesetzt werden [16, 17]. Da die Schwefelatome des Dianions wesentlich nucleophiler sind als die des Monoanions kann bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie Monoalkylierung erreicht werden. Später wurden durch das Dimethyldianion hervorgerufene S-Dealkylierungsreaktionen beschrieben, die das monoalkylierte Produkt in guten Ausbeuten liefern [19].

Am Phenylring Alkyl-, Alkoxy- bzw. Halogen-substituierte β-Hydroxydithiozimtsäureester sind gut untersucht und in großer Zahl bekannt [10 – 12]. Dennoch fanden Variationen des Aromaten sowie am Phenylring hydroxysubstituierte Verbindungen bisher kaum Interesse. Gerade hier ergeben sich durch Veresterung der Hydroxygruppen viele Möglichkeiten zur Synthese neuartiger Verbindungen. Bisher sind nur Verbindungen bekannt, die mit langkettigen *p*-Alkyl- bzw. *p*-Alkoxy-benzoesäuren umgesetzt wurden [20]. Die so erhaltenen Verbindungen und deren Metallkomplexe (O,S-Chelate) besitzen teilweise mesogene Eigenschaften [21].

### **1.3. Komplexe der β-Hydroxydithiocarbonsäuren und β-Hydroxydithiocarbonsäureester**

Dithiocarboxylat-Komplexe sind gut untersuchte Verbindungen. Dabei koordinieren die Anionen der Dithiosäure über beide Schwefelatome, es entstehen stabile Vierring-Chelate. Durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit nucleophilen Reagenzien, wie Aminen, Alkoholaten oder Thiolaten sind zahlreiche Dithiocarboxylate zugänglich. Salze und Komplexe von Dithiocarboxylaten mit Elementen der I. bis VI. Hauptgruppe wurden von *Coucouvanis* [22, 23] in Übersichtsartikeln beschrieben.

Ebenso können metallorganische Nucleophile mit Schwefelkohlenstoff zu Metalldithiocarboxylaten reagieren. So ist in der Literatur [24] die Addition von CS<sub>2</sub> an den Komplex

$\text{CpFe(PMe)}_2\text{-C(OMe)=CH}_2$  beschrieben. Der so synthetisierte zwitterionische Carbenkomplex ist allerdings nicht stabil. Erst durch Methylierung eines der beiden terminalen Schwefelatome wird der Komplex thermisch stabilisiert. Weiterführende Untersuchungen von *Raubenheimer* [25] zeigten, dass Schwefelkohlenstoff mit Fischer-Carben-Analogen, wie  $[(\text{OC})_5\text{Cr=C(OEt)CH}_2]^-$  zu Dithiolato-Dianionen reagiert.

Bei Verwendung der  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren als Ligand bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten der Koordination: über beide Schwefelatome (**E**) (Abb. 1.8.) oder über ein Schwefel- und das Sauerstoffatom. *Weigand et al.* [26] konnten den Strukturtyp **E** röntgenographisch untersuchen. Hierbei wurden Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit Phosphinliganden synthetisiert.

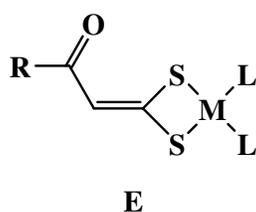


Abb. 1.8.:  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäure als Ligand

In Weiterentwicklung dessen wurden von *Gompper* und *Weigand et al.* [27, 28] mono- und dinukleare Palladium(II)- und Platin(II)- Komplexe mit ferrocenylsubstituierten  $\beta$ -Ketodithio-säure-Dianionen als Liganden hergestellt und charakterisiert. *Alvarez-Toledano et al.* [29, 30] beschrieben ebenfalls substituierte  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure-Dianionen (Typ **E**) als Komplexliganden. Diese wurden mit Dieisennonacarbonyl umgesetzt, wobei sich dinucleare Eisenkomplexe bildeten (Abb. 1.9.).

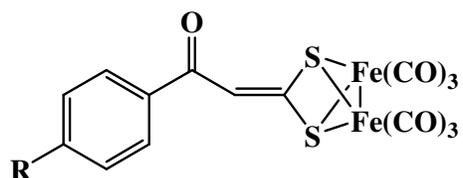


Abb 1.9.: Dinucleare Eisenkomplexe mit  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureliganden

An der Synthese von Komplexen mit 1,1-Ethendithiolato-Liganden bestand und besteht reges Interesse. Erstmals wurden von *Gray* [22, 23] planare und oktaedrische 2,2-Dicyano-1,1-

Ethendithiolatokomplexe röntgenographisch charakterisiert sowie deren chemische und strukturelle Eigenschaften untersucht. Weitere neuartige, verschieden substituierte 2-Cyano-1,1-Ethendithiolato-Liganden wurden von *Eisenberg et al.* beschrieben. Die Komplexchemie von Liganden dieses Typs gegenüber Platin(II) und Palladium(II), die durch Stickstoffliganden koordinativ abgesättigt sind, ist ausführlich untersucht [31 – 35]. Die Erkenntnisse sind in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst [36, 37] (Abb. **1.10.**).

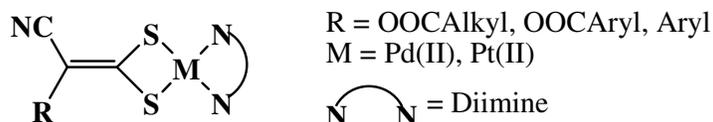


Abb. **1.10.**: 2-Cyano-1,1-Ethendithiolatokomplexe

*Vicente et al.* beschrieben in jüngster Zeit die Synthese von Piperidinsalzen sowie Kupfer(II)-, Gold(I)- und Platin(II)-komplexen mit 2,7-substituierten Fluoren-9-ylidenmethandithiolato-Liganden [38 – 41] (Abb. **1.11.**). Die Verbindungen wurden auf ihre UV-Vis-spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Die Platin(II)-komplexe zeigen bei tiefen Temperaturen Photolumineszenz.

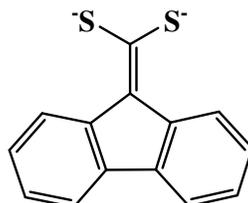


Abb. **1.11.**: Fluoren-9-ylidenmethandithiolato-Liganden

Desweiteren wurden Arbeiten über Synthese und Charakterisierung von Gold(I)-, Palladium(II)- und Platin(II)-komplexen mit 2,2-Dicyano- (**F**, Abb. **1.12.**) [42] bzw. 2,2-Diacetyl- (**G**, Abb. **1.12.**) 1,1-ethendithiolato-Liganden veröffentlicht [43 – 46]. Am Beispiel der Liganden **G** werden auch heterodi- und tetranucleare Komplexe diskutiert [47].

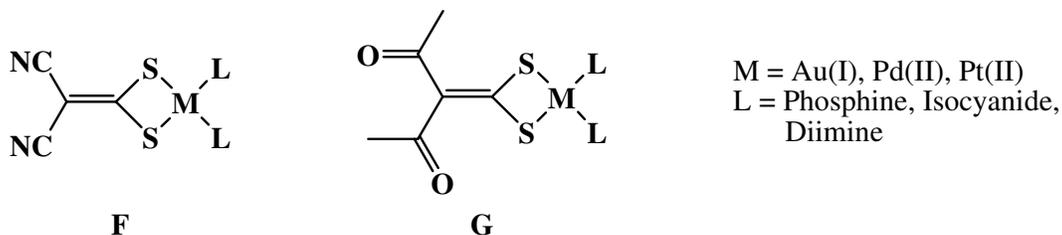


Abb. 1.12.: 2,2-Dicyano- (F) und 2,2-Diacetyl- (G) 1,1-ethendithiolato-Komplexe

Metallkomplexe, bei denen die Koordination über zwei Sauerstoff-Atome erfolgt (z.B. Acetylacetonato-Liganden), sind gut bekannt und umfangreich untersucht [48]. Dagegen gibt es nur wenige koordinationschemische Studien mit Monothio- $\beta$ -diketonaten [49, 50]. Hierbei werden fünf Koordinationsmöglichkeiten des Monoanions diskutiert: Chelat-Sechsring mit Bindung über Schwefel- und Sauerstoff-Atom,  $\sigma$ -Bindung zum Schwefel-Atom,  $\sigma$ -Bindung zum Sauerstoff-Atom,  $\sigma$ -Bindung zum Methin-Kohlenstoffatom oder Koordination als  $\pi$ -gebundener Ligand. Die Koordination von  $\beta$ -Hydroxydithiozimsäureestern über die Schwefel- und Sauerstoffatome an Metallionen wurde erstmals von *Gompper et al.* [8, 9] beschrieben. Sie konnten einen Kupfer(II)-Bischelatkomplex isolieren. Von *Dorange et al.* [51, 52] wurden Bischelatkomplexe von Nickel(II), Cobalt(II), Kupfer(II) und Zink(II) synthetisiert (Abb. 1.13.).

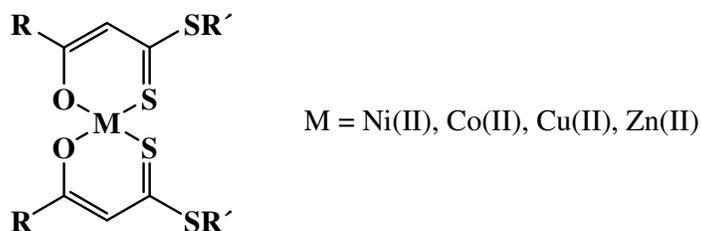


Abb. 1.13.: O,S-Bischelatkomplexe

Diese Verbindungen konnten aufgrund geringer Löslichkeit kaum auf ihre strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften hin untersucht werden. Mit O,S-Chelatkomplexen beschäftigte sich auch *Saumweber* [21] in seiner Dissertation. So konnten zahlreiche Metallmesogene hergestellt werden, indem langkettige 4-Hydroxy-substituierte  $\beta$ -Hydroxydithiozimsäureester mit langkettigen Alkyl- bzw. Alkoxybenzoesäuren verestert und komplexiert wurden (Abb. 1.14.).

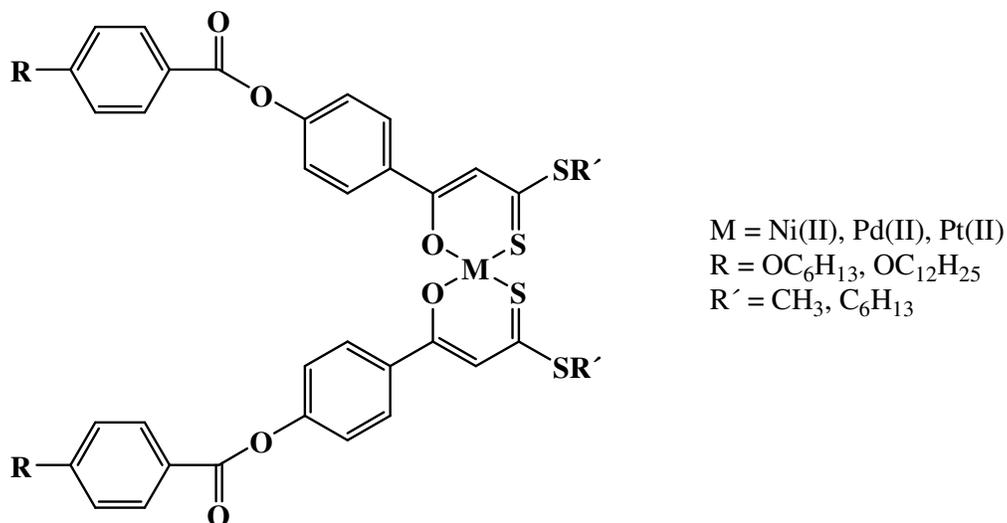


Abb. 1.14.: Flüssigkristalline O,S-Chelatkomplexe

#### 1.4. Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Umsetzung verschieden substituierter Methylketone mit Schwefelkohlenstoff, um aryl- und heteroarylsubstituierte  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und ihre Ester zu erhalten. Deren Reaktionsvermögen in Abhängigkeit der Substitution wird untersucht. Komplexchemische Möglichkeiten der  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester werden ausgelotet. Eine Vielzahl verschiedener neuartiger 1,1-Ethendithiolatkomplexe und O,S-Chelatkomplexe werden hergestellt, wobei je nach Substitution modifizierte Synthesevorschriften entwickelt und angewendet werden.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Allgemeines

Für die Synthese und Komplexierung von  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und deren Ester sind verschiedene Wege bekannt, die je nach Substitutionsmuster der Ausgangsstoffe und der Folgechemie oder Reaktivität genutzt werden (Abb. 2.1.). Ausgangspunkt ist die Umsetzung des Aryl- bzw. Heteroaryl-Methylketons **I** mit Schwefelkohlenstoff in Diethylether unter Verwendung von Kalium-*tert*-Butylat als Base. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  wird das 1,1-Ethendithiolato-Dianion **II** gebildet, das mit wässriger Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) protoniert werden kann. Unter Ausbildung einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen dem Proton der  $\beta$ -Hydroxygruppe und dem Thiocarbonyl-Schwefelatom tautomerisiert die Keto- in die Enol-Form [12]. Die so dargestellten  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren **III** können in einem Zweiphasensystem (Chloroform / Wasser) unter Verwendung von Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid als Base und Phasentransferreagens verestert werden. Es gelingt, die Thiocarboxylfunktion der Säuren zu deprotonieren und gleichzeitig die Hydroxyfunktion, also die Enol-Struktur, zu erhalten. Nach Umsetzung des Monoanions von **III** mit einem Alkylhalogenid kann der  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäurealkylester **IV** isoliert werden [12].

Die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren **III** können nach zweifacher Deprotonierung mit Natriumacetat als zweizähliger, dianionischer Ligand wirken, wobei die Komplexierung verschiedener stabiler zweiwertiger Übergangsmetallkomplexfragmente über die beiden Schwefelatome erfolgt. Unter Rückbildung der Keto-Struktur entstehen so die 1,1-Ethendithiolatokomplexe **V**.

Bei verschiedenen Substitutionsmustern gelingt es aufgrund ihrer Instabilität bislang nicht, die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren **III** analysenrein zu isolieren. Es ist allerdings möglich, die 1,1-Ethendithiolato-Dianionen **II** direkt mit einem Äquivalent Alkylhalogenid zu den  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureestern **IV** umzusetzen, da die Nucleophilie des 1,1-Ethendithiolato-Dianions **II** höher ist als die des einfach umgesetzten Monoanions [16]. Nach chromatographischer Reinigung und Abtrennung der Nebenprodukte, hauptsächlich der zweifach alkylierten Verbindung, können die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester **IV** erhalten werden. Auf gleiche Weise können auch die 1,1-Ethendithiolatokomplexe **V** in einer Eintopfsynthese hergestellt werden. Allerdings sind die Ausbeuten bei diesen Reaktionen niedriger.

Die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester **IV** werden einmal mit Natriumacetat deprotoniert und wirken als zweizähliger, monoanionischer Ligand, der über das Sauerstoffatom und das

Thiocarbonyl-Schwefelatom komplexiert wird. Unter Verwendung von Metallkomplexen mit leicht abspaltbaren Liganden entstehen die O,S-Chelatkomplexe **VI**.

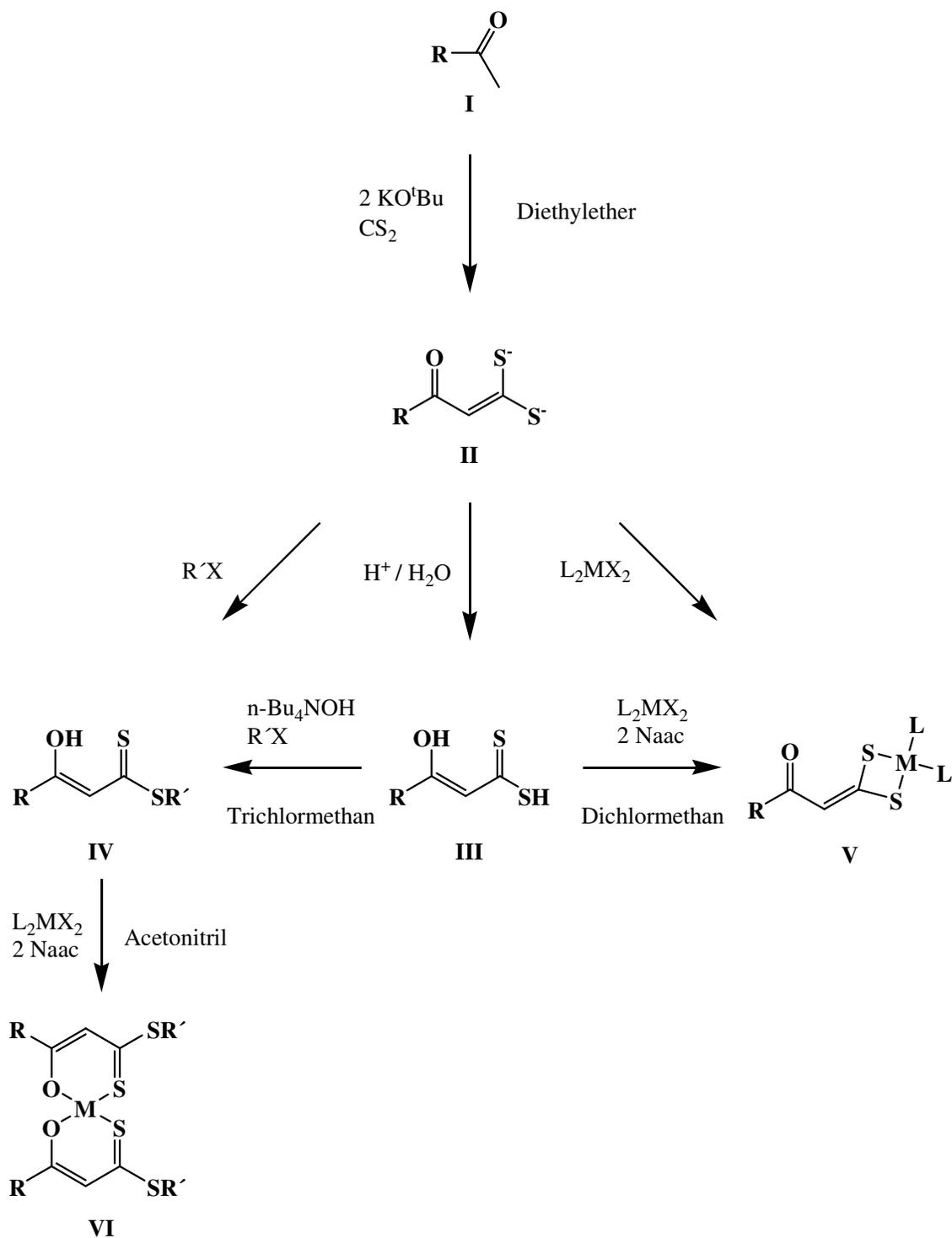


Abb. 2.1.: Synthese und Komplexierung der  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und -ester

Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt, die nach Umsetzung verschiedener Aryl- bzw. Heteroaryl-Methylketone mit Schwefelkohlenstoff erhalten werden. Dabei kamen folgende Ausgangssubstanzen zum Einsatz: 4-Bromacetophenon **1**, 3- und 4-Hydroxyacetophenon **2**, **3** sowie 2-, 3- und 4-Pyridylmethylketon **4**, **5**, **6** (Abb. 2.2.).

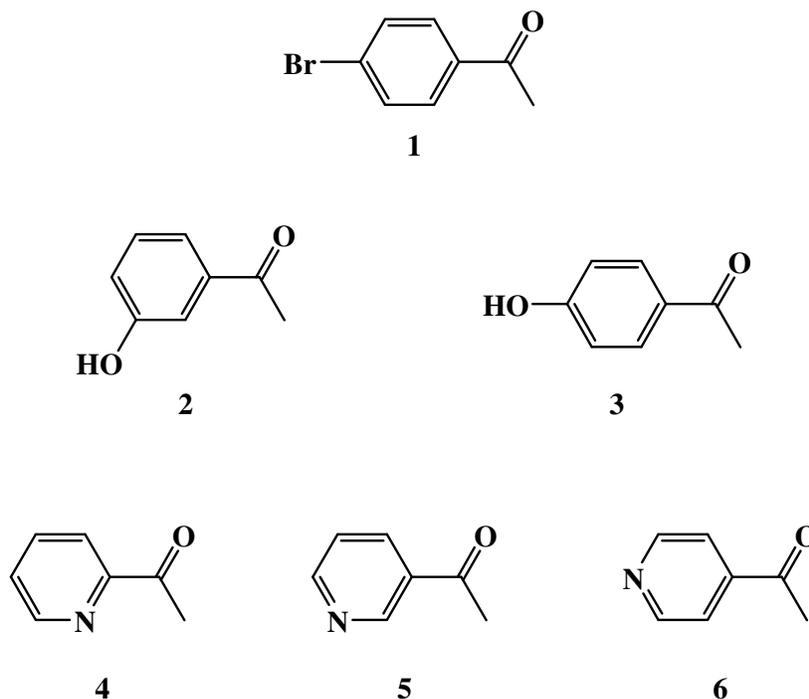


Abb. 2.2.: Verwendete Ausgangsstoffe

Die intermediär erhaltenen 1,1-Ethendithiolato-Dianionen werden mit Metallkomplexfragmenten umgesetzt, die zur koordinativen Absättigung Phosphinliganden tragen. In dieser Arbeit werden Triphenylphosphin, Triethylphosphin und 1,2-Bis-diphenylphosphino-ethan (dppe) verwendet.

Solche Komplexfragmente sind sehr stabil und liefern aufgrund des  $^{31}\text{P}$ -Kerns, der zu 100% natürlich auftritt und einen Kernspin von  $I = \frac{1}{2}$  hat, einen guten Sensor für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Außerdem können im IR-Spektrum  $\nu(\text{C-P})$ -Banden gefunden werden, deren Schwingungsmuster charakteristisch für jedes Phosphin sind. In Tabelle 2.1. sind die IR-Banden der  $\nu(\text{C-P})$ -Schwingungen zusammengefasst.

Tabelle 2.1.:  $\nu(\text{C-P})$ -Banden der verschiedenen Phosphine

	$\nu(\text{C-P}) [\text{cm}^{-1}]$			
<b>Ph<sub>3</sub>P</b>	790	742	692	
<b>Et<sub>3</sub>P</b>	793	784	757	736
<b>dppe</b>	786	745	716	690

Folgende Übergangsmetall-Phosphinkomplexe kommen zur Anwendung:  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ,  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ,  $\text{dppePtCl}_2$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ ,  $\text{dppePdCl}_2$  und  $\text{dppeNiCl}_2$ .

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheint ein AB-Spinsystem mit charakteristischen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$ . Zusätzlich werden bei Platinkomplexen noch Platinsatelliten gefunden. Auch hier treten typische Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  auf. Aufgrund der 1,1-Ethendithiolato-Struktur dieser Komplexe und der damit verbundenen unterschiedlichen Substitution am Kohlenstoffatom 2 sind die beiden Phosphoratome nicht äquivalent (Abb. 2.3.).

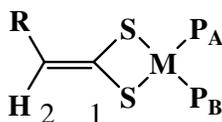


Abb. 2.3.: Nicht äquivalente Phosphoratome in den 1,1-Ethendithiolatokomplexen

Als Ausgangskomplexe zur Synthese der O,S-Chelatkomplexe dienen  $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ ,  $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , die mit zwei Moläquivalenten des Monoanions des  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureesters umgesetzt werden. Die *cis*-Konfiguration dieser Verbindungen kann mit dem Antisymbiose-Konzept erklärt werden [53, 54]. Es ist energetisch günstiger, wenn ein harter Ligand wie das Sauerstoffatom *trans* zu einem weichen (Schwefelatom) koordiniert ist.

Neueste Erkenntnisse liefern Hinweise auf die Bildung von kationischen Komplexen, wenn ein stabiles Metallkomplexfragment mit Stickstoffliganden verwendet wird (Abb. 2.4.).

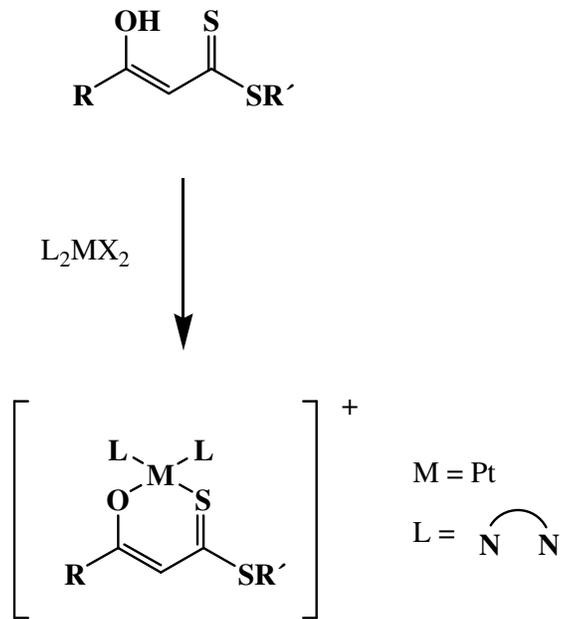


Abb. 2.4.: Kationische Komplexe der  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester

## 2.2. *p*-Bromsubstituierte Verbindungen – Synthese und Koordinationschemie

### 2.2.1. Synthese und Charakterisierung der 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **7** und des 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäurehexylesters **8**

Durch Umsetzung von 4-Bromacetophenon mit Schwefelkohlenstoff und anschließender Protonierung mit verdünnter Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) wird die 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **7** als oranger, kristalliner Feststoff erhalten (Abb. 2.5.) [10, 12].

Um den 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäurehexylester **8** herzustellen, wird das intermediär entstehende 1,1-Ethendithiolato-Dianion **A** (Abb. 2.5.) mit einem Äquivalent 1-Bromhexan umgesetzt. Nach Protonierung mit verdünnter Schwefelsäure wird Verbindung **8** isoliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan:Hexan 1:1 als mobiler Phase gereinigt.

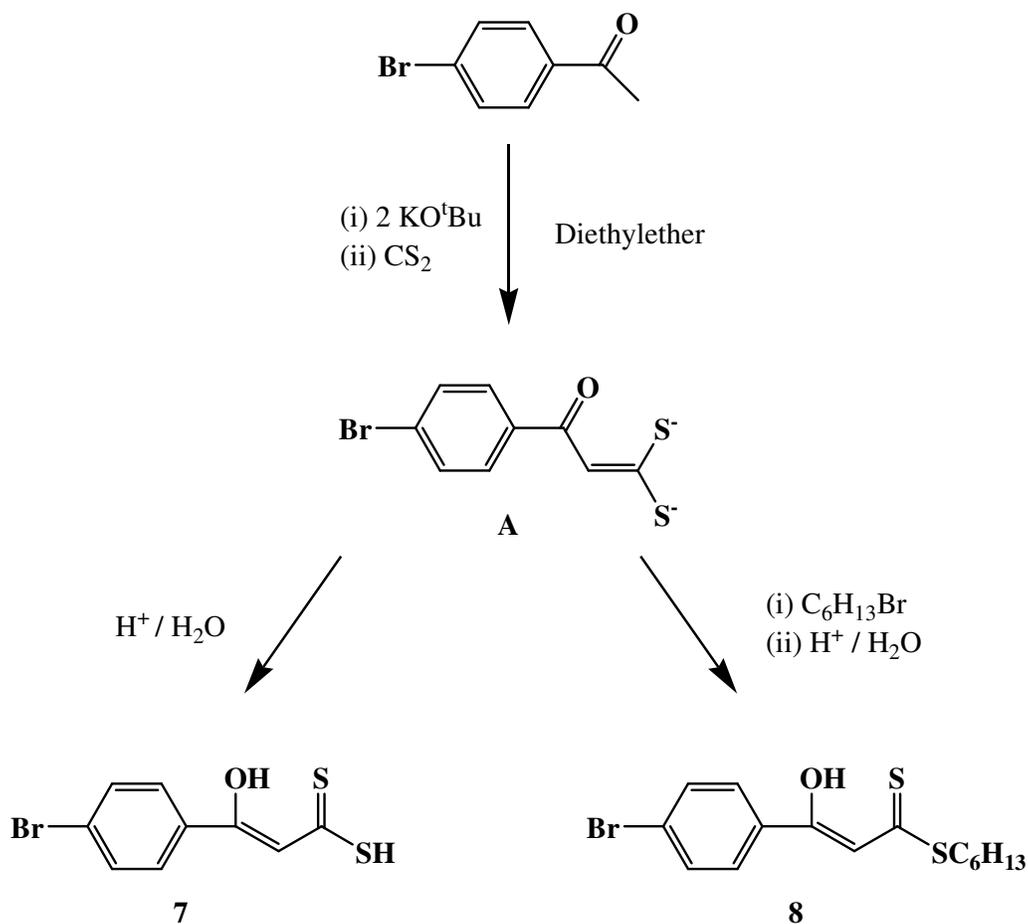


Abb. 2.5.: Synthese der *p*-bromsubstituierten Verbindungen **7** und **8**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **7** wird das Protonensignal der SH-Gruppe bei  $\delta = 5,44$  gefunden. Die starke Tieffeldverschiebung der OH-Resonanz weist auf die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Thiocarbonyl-Schwefelatom hin. Die Signale für das Methin-Proton bei  $\delta = 6,88$  und für das OH-Proton bei  $\delta = 15,27$  bestätigen die *cis*-Enol-Form dieser Verbindung. Ähnliche Ergebnisse liefert das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäurehexylesters **8**. Hier wird das Signal des Methin-Protons bei  $\delta = 6,83$  und das des OH-Protons bei  $\delta = 15,17$  gefunden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen zeigen die Signale der Methinprotonen bei  $\delta = 107,8$  (**7**) bzw.  $\delta = 107,7$  (**8**). Die Signale der  $\beta$ -Oxo-Kohlenstoffatome erscheinen bei  $\delta = 171,4$  (**7**) und  $\delta = 168,0$  (**8**), die der Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome bei  $\delta = 211,8$  (**7**) und  $\delta = 217,1$  (**8**).

Die DEI-Massenspektren der Verbindungen **7** und **8** zeigen die Molekülionen bei  $m/z = 275$  (**7**) bzw.  $359$  (**8**). Wichtige Fragmentpeaks werden in beiden Verbindungen bei  $m/z = 241$  und  $183$  beobachtet. Diese sind den Fragmenten  $[\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CHCS}]^+$  ( $m/z = 241$ ) sowie  $[\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}]^+$  ( $m/z = 183$ ) zuzuordnen. Im Massenspektrum des 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäurehexylesters **8** wird zusätzlich ein Signal bei  $m/z = 274$  gefunden, das dem durch Abspaltung der Hexylkette entstehenden Fragment zuzuordnen ist.

In den IR-Spektren der Verbindungen **7** und **8** wird eine breite Absorptionsbande bei etwa  $3440\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die einer assoziierten  $\nu(\text{OH})$ -Schwingung zuzuordnen ist. Weiterhin treten Absorptionsbanden der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen bei ca.  $1585\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1555\text{ cm}^{-1}$  und der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung bei ca.  $1230\text{ cm}^{-1}$  auf. Zusätzlich zeigt das IR-Spektrum der 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **7** eine Bande bei  $2551\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\nu(\text{SH})$ -Schwingung zuzuordnen ist.

### 2.2.2. Komplexchemie der $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuren am Beispiel der *p*-bromsubstituierten Systeme

Die 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **8** ist sehr gut geeignet, um das komplexchemische Verhalten dieser Verbindungsklasse zu untersuchen. Dabei stellt sich heraus, dass die 1,1-Ethendithiolato-Form und die damit verbundene Koordination über beide Schwefelatome die stabilste ist. Bisher gelang es mit den  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuren nicht, über O und S koordinierte Übergangsmetallkomplexe herzustellen. Zu diesem Strukturtyp gibt es Vermutungen, die sich bisher nur auf IR-Spektren stützen [55, 56]. Bei der Reaktion von  $\text{PhB}(\text{OH})_2$  bzw.  $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$  mit einer  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure entstehen Verbindungen, die über das Sauerstoffatom und die deprotonierte SH-Funktion komplexiert sind (Abb. 2.6.). In den IR-

Spektren werden im Gegensatz zu denen der 1,1-Ethendithiolatokomplexe bei  $1235\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1231\text{ cm}^{-1}$  intensive Banden gefunden, die der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung zuzuordnen sind.

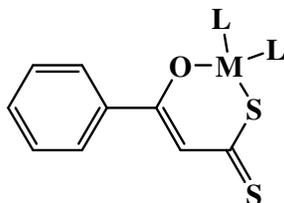


Abb. 2.6.: Mögliches Produkt bei Koordination über O und S

Ebenso ist es noch nicht bekannt, nach selektiver Deprotonierung der SH-Funktion in Verbindung **8** und Umsetzung des Monoanions mit *trans*-(Bis-tri-*n*-butylphosphin)-Platin(II)-komplexen *trans*-koordinierte Verbindungen herzustellen (Abb. 2.7.). Bei diesen Versuchen wird stets der 1,1-Ethendithiolatokomplex als einziges Produkt gefunden. Hierbei erfolgt wahrscheinlich auch eine Umlagerung des *trans*-koordinierten Metallkomplexfragments in die *cis*-Anordnung

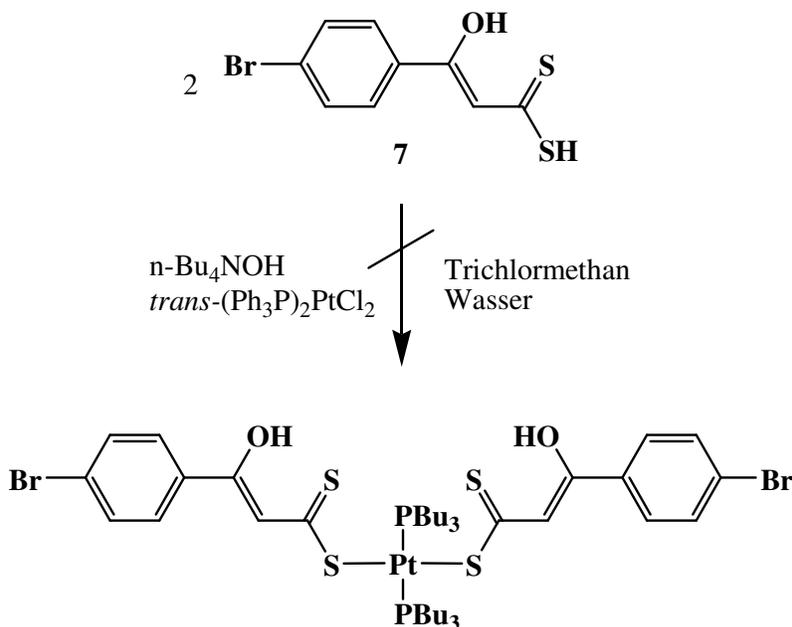


Abb. 2.7.: Mögliche Koordination über die deprotonierte SH-Funktion der Verbindung **7**

### 2.2.3 Synthese und Charakterisierung der *p*-bromsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **9a** – **9f**

Nach Deprotonierung der Verbindung **7** mit Natriumacetat entsteht das 1,1-Ethendithiolato-Dianion, das mit zweiwertigen, *cis*-koordinierten Übergangsmetallkomplexen umgesetzt wird. Die Komplexe **9a** – **9f** werden als luftstabile, kristalline Feststoffe isoliert (Abb. **2.8.**).

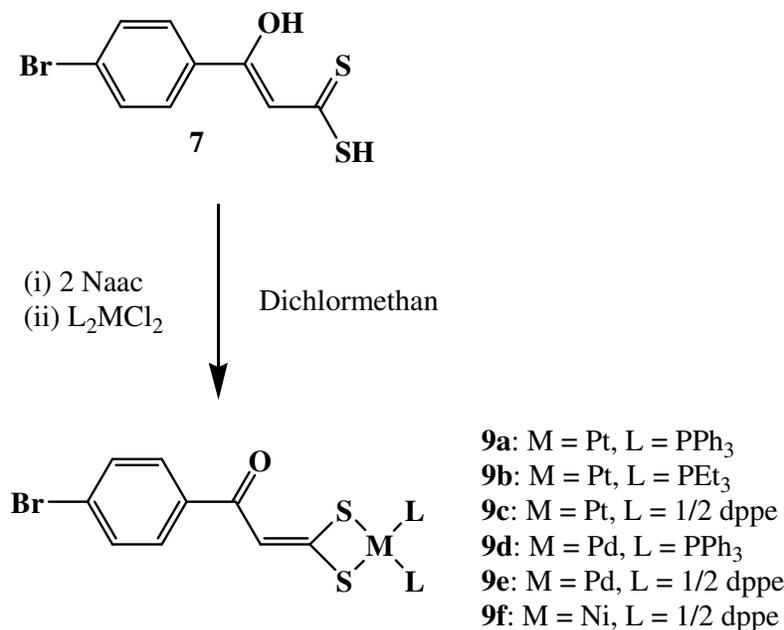


Abb. **2.8.**: Synthese der *p*-bromsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **9a** – **9f**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **9a** – **9f** zeigen die Signale der Protonen der Methin-Gruppe zwischen  $\delta = 6,27$  und  $\delta = 6,68$ . In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der *p*-bromsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **9a** – **9f** werden die Signale der Kohlenstoffatome der Methin-Gruppe zwischen  $\delta = 117,1$  und  $\delta = 120,0$  gefunden. Sie erscheinen damit im Vergleich mit der unkoordinierten 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **7** um ca. 10 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der  $\beta$ -Oxo-Kohlenstoffatome sind ebenfalls um ca. 13 ppm zu tiefem Feld verschoben, während die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Dithiolato-Kohlenstoffatome um etwa 25 ppm hochfeldverschoben erscheinen. Diese Beobachtungen beweisen die Keto-Struktur dieser Verbindungen. Tabelle **2.2.** zeigt ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der 1,1-Ethendithiolatokomplexe **9a** – **9f** im Vergleich mit Verbindung **7**.

Tabelle 2.2.: Relevante  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **7** und **9a – 9f**

Nr.	M	L	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR		
			$\delta$ (=C–H)	$\delta$ (=C–H)	$\delta$ (C–O)	$\delta$ (CS <sub>2</sub> )
<b>7</b>			6,88	107,8	171,4	211,8
				$\delta$ (C=O)		
<b>9a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	6,27	118,3	184,2	186,3
<b>9b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	6,37	119,3	183,9	189,5
<b>9c</b>	Pt	½ dppe	6,35	120,0	184,2	190,1
<b>9d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	6,56	118,1	184,6	189,8
<b>9e</b>	Pd	½ dppe	6,68	119,4	184,1	192,8
<b>9f</b>	Ni	½ dppe	6,54	117,1	184,9	186,0

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der *p*-bromsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **9a – 9f** zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems. Zusätzlich werden in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Platinkomplexe **9a – 9c** noch Platinsatelliten mit Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  zwischen 2800 Hz und 3100 Hz gefunden. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$  liegen je nach verwendetem Übergangsmetall-Phosphin-Komplexfragment bei charakteristischen Werten zwischen  $^2J_{\text{PP}} = 10$  Hz und  $^2J_{\text{PP}} = 43$  Hz. Tabelle 2.3. zeigt die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$ .

Tabelle 2.3.: Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  der Verbindungen **9a – 9f**

Nr.	M	L	$^{31}\text{P}$ -NMR		
			$^1J_{\text{PtP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	
<b>9a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3126	2930	22
<b>9b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	2815	2987	21
<b>9c</b>	Pt	½ dppe	3009	2820	10
<b>9d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			43
<b>9e</b>	Pd	½ dppe			42
<b>9f</b>	Ni	½ dppe			33

Die Massenspektren (DEI und FAB in nba) zeigen die Molekülionen der Verbindungen **9a** – **9f**. Zusätzlich werden noch Peaks gefunden, die den Fragmenten  $[L_2MS]^+$  und  $[L_2M]^+$  zuzuordnen sind.

In den IR-Spektren der Komplexe **9a** – **9f** sind starke Banden im Bereich von  $\nu = 1614 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\nu = 1557 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden, die durch die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen hervorgerufen werden. Tabelle **2.4**. veranschaulicht die wichtigen IR-Banden.

Tabelle **2.4.**: Ausgewählte IR-Banden der Komplexe **9a** – **9f**

Nr.	M	L	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
<b>9a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	1614	1584	
<b>9b</b>	Pt	$\text{PEt}_3$	1608	1582	1558
<b>9c</b>	Pt	$\frac{1}{2} \text{ dppe}$	1610	1582	1558
<b>9d</b>	Pd	$\text{PPh}_3$	1611	1583	1558
<b>9e</b>	Pd	$\frac{1}{2} \text{ dppe}$	1607	1582	1557
<b>9f</b>	Ni	$\frac{1}{2} \text{ dppe}$	1614	1581	1558

Langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von Komplex **9b** in Dichlormethan liefert Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abb. **2.9**).

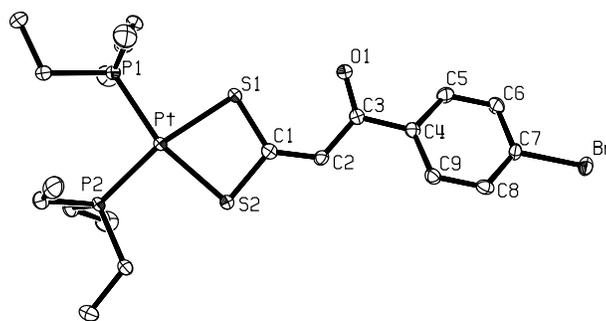


Abb. **2.9.**: Struktur des 1,1-Ethendithiolatokomplexes **9b** im Kristall

Das Platinion ist von zwei Schwefel- und zwei Phosphoratomen annähernd quadratisch-planar umgeben. Dies wird anhand der Bindungswinkel  $\text{P}(1) - \text{Pt} - \text{S}(2)$  und  $\text{P}(2) - \text{Pt} - \text{S}(1)$ , die etwa  $168^\circ$  betragen, deutlich. Die Bindung zwischen  $\text{C}(1)$  und  $\text{C}(2)$  ( $1,370(6) \text{ \AA}$ ) weist Doppelbindungs-, die zwischen  $\text{C}(2)$  und  $\text{C}(3)$  ( $1,449(5) \text{ \AA}$ ) dagegen Einfachbindungs-

charakter auf. Die beiden Schwefelatome S(1) und S(2) sind über je eine Einfachbindung an C(1) gebunden, die Bindungslänge beträgt 1,740 (4) Å. Einen weiteren 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<sup>2</sup>-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. Intermolekulare Wechselwirkungen sind nicht nachzuweisen.

In Tabelle 2.5. sind wichtige Bindungslängen und –winkel des 1,1-Ethendithiolatokomplexes **9b** zusammengefasst.

Tabelle 2.5.: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in Komplex **9b**

Abstand [Å]		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)		
		P(2) – Pt – S(1)	168,62 (4)
S(1) - Pt	2,3532 (10)	P(1) – Pt – S(2)	168,22 (4)
S(2) - Pt	2,3415 (10)	S(2) – Pt – S(1)	74,10 (3)
P(1) - Pt	2,2749 (10)	P(1) – Pt – P(2)	97,21 (4)
P(2) - Pt	2,2844 (10)	P(1) – Pt – S(1)	94,13 (3)
		P(2) – Pt – S(2)	94,57 (4)

#### 2.2.4. Synthese und Charakterisierung der *p*-bromsubstituierten O,S-Chelatkomplexe **10a – 10c**

Wird der 4-Brom-β-hydroxydithiozimtsäurehexylester **8** als Ligand eingesetzt, erfolgt nach Deprotonierung mit Natriumacetat die Koordination der Übergangsmetallionen über das Sauerstoff- und das Thiocarbonyl-Schwefelatome. Es entstehen wiederum ausschließlich die O,S-Chelatkomplexe **10a – 10c** (Abb. 2.10.), die als rote, kristalline Feststoffe erhalten werden.

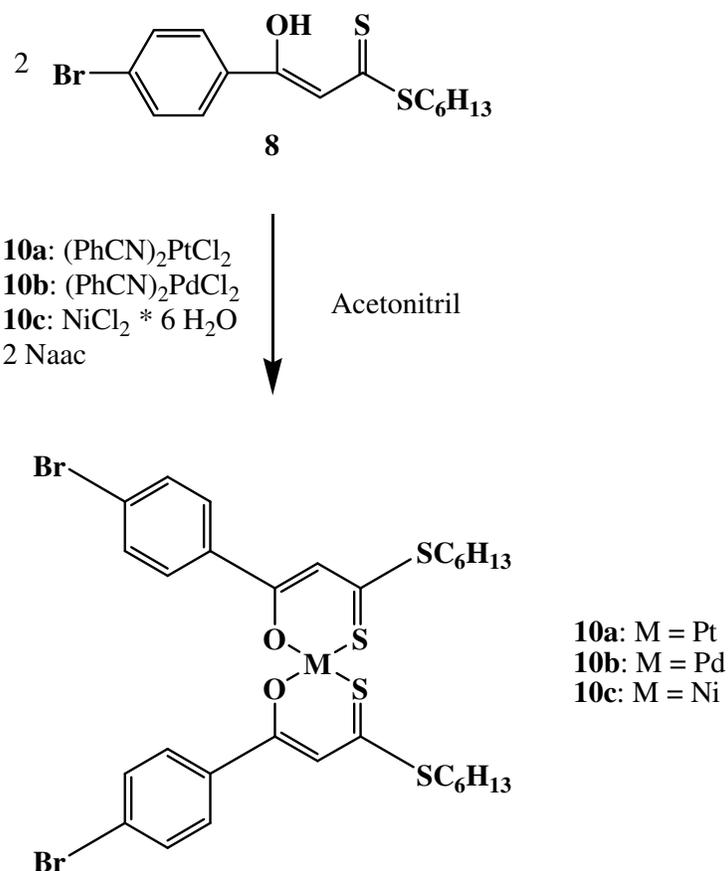


Abb. 2.10.: Synthese der O,S-Chelatkomplexe **10a** – **10c**

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **10a** – **10c** werden die Signale der Methinprotonen bei  $\delta = 6,96$  (**10a**) und  $\delta = 6,99$  (**10b**, **10c**) gefunden; sie erscheinen damit im Vergleich mit dem unkoordinierten 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimehexylester **8** um ca. 0,15 ppm zu tiefem Feld verschoben. Diese Beobachtung kann mit einem insgesamt stärkeren entschirmenden Einfluß der koordinierten Metallionen durch Delokalisierung der Elektronendichte im Chelatsechsring erklärt werden. Signale für die OH-Protonen werden nicht mehr detektiert. Auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestätigen diese Aussagen. Hier erscheinen die Signale der Methin-Kohlenstoffatome der O,S-Chelatkomplexe **10a** – **10c** gegenüber der unkoordinierten Verbindung **8** um ca. 3 ppm zu tiefem Feld verschoben. Interessant ist wiederum die Betrachtung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale der  $\beta$ -Oxo- und der Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome im Vergleich von Verbindung **8** mit den Komplexen **10a** – **10c**. Die Signale der  $\beta$ -Oxo-Kohlenstoffatome erscheinen in den Substanzen **10a** – **10c** tieffeldverschoben, während die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen der Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome zu hohem Feld verschoben detektiert werden. Auch diese Ergebnisse können mit der Koordination des 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithio-

zimtsäurehexylesters **8** an die Metallzentren Pt(II) (**10a**), Pd(II) (**10b**) und Ni(II) (**10c**) erklärt werden. Durch den  $\sigma$ -Donorcharakter der Sauerstoffatome werden die  $\beta$ -Oxo-Kohlenstoffatome stärker entschirmt, während die Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome durch Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung vom Metallzentrum zum Schwefelatom stärker abgeschirmt werden. Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (Abb. 2.11.) der Komplexe **10a** – **10c** bestätigen diese Aussagen anhand der Bindungslängen. Wichtige NMR-Resonanzen der Verbindungen **8** und **10a** – **10c** sind in Tabelle 2.6. zusammengefasst.

Tabelle 2.6.:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **8** und **10a** – **10c**

Nr.	M	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR		
		$\delta(=\text{CH}-)$	$\delta(=\text{CH}-)$	$\delta(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{CS}_2)$
<b>8</b>		6,83	107,7	168,0	217,1
<b>10a</b>	Pt	6,96	112,2	172,4	178,3
<b>10b</b>	Pd	6,99	110,6	177,2	183,3
<b>10c</b>	Ni	6,99	110,2	176,7	184,4

Die DEI-Massenspektren zeigen die Molekülionen der O,S-Chelatkomplexe **10a** – **10c** in unterschiedlicher Intensität.

In den IR-Spektren der Verbindungen **10a** – **10c** werden starke Banden zwischen  $1580\text{ cm}^{-1}$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die den  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Außerdem werden starke Banden um  $1255\text{ cm}^{-1}$  detektiert, entsprechend den  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingungen.

Tabelle 2.7.: Relevante IR-Schwingungsbanden der O,S-Chelatkomplexe **10a** – **10c**

Nr.	M	$\nu(\text{C}=\text{C}); \nu(\text{C}-\text{O})$		$\nu(\text{C}=\text{S})$
		[ $\text{cm}^{-1}$ ]		[ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>10a</b>	Pt	1584	1571	1257
<b>10b</b>	Pd	1583	1571	1253
<b>10c</b>	Ni	1584	1571	1255

Durch Eindiffundieren von Pentan in Lösungen der O,S-Chelatkomplexe **10a**, **10b** und **10c** in Dichlormethan werden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (Abb. 2.11.).

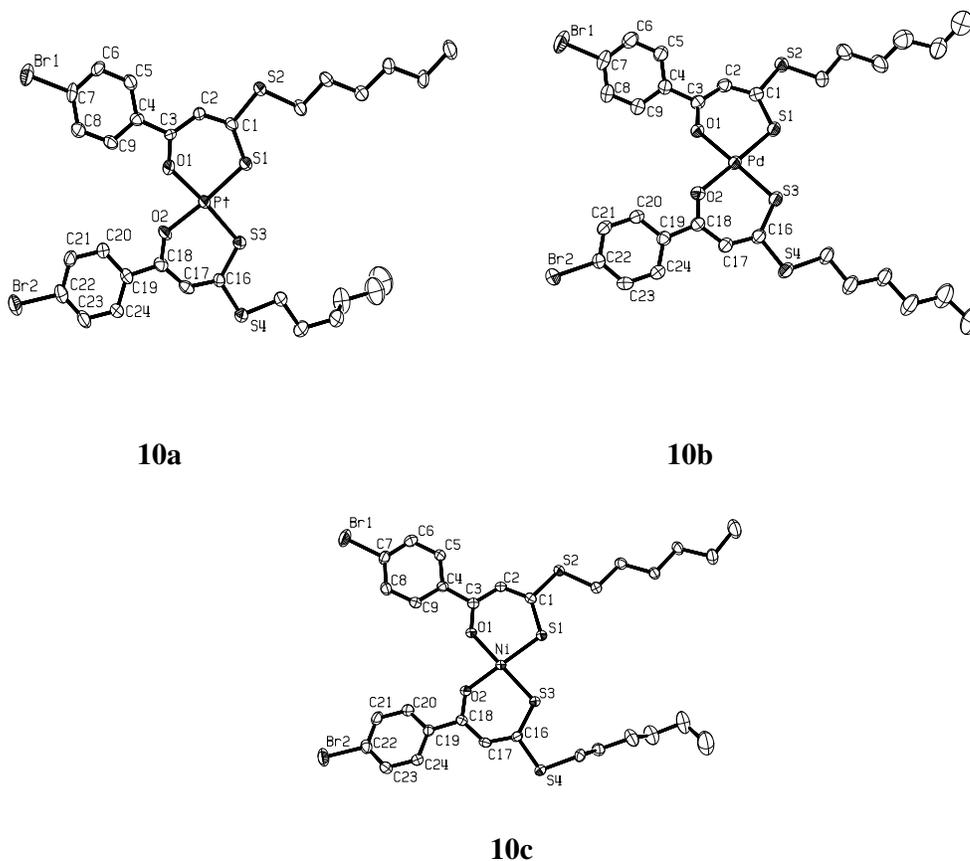


Abb. 2.11.: Strukturen der O,S-Chelatkomplexe **10a** – **10c** im Kristall

Die Metallzentren der Komplexe **10a** und **10b** sind annähernd quadratisch-planar von je zwei Sauerstoff- und Schwefelatomen umgeben. Auch der Ni-Komplex **10c** bevorzugt die quadratisch-planare Koordinationssphäre gegenüber einer ebenfalls möglichen tetraedrischen. Die O,S-Chelatsysteme sind starke Liganden und rufen eine große Orbitalaufspaltung hervor. Es entstehen diamagnetische Komplexe.

Im Vergleich mit einem unkoordinierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester wird der Abstand zwischen C(3) und O(1) wesentlich verkürzt, während die Bindungslänge 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 wird. Die Bindungslängen zwischen C(1) und C(2) sowie zwischen C(2) und C(3) unterscheiden sich in den O,S-Chelatkomplexen **10a** – **10c** nur wenig. Diese Beobachtung deutet auf eine starke Delokalisierung der Elektronendichte im Chelat-Sechsring hin, die bei den Komplexen **10b**

und **10c** besonders ausgeprägt ist. Tabelle **2.8.** zeigt ausgewählte Bindungslängen der O,S-Chelatkomplexe **10a – 10c**.

Tabelle **2.8.:** Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **10a – 10c** im Vergleich

Nr.	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>10c</b>
M	Pt	Pd	Ni
Abstände [Å]			
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)

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 besser ist die Koordinationssphäre der idealen quadratisch-planaren Anordnung angenähert; beim Ni-Komplex **10c** betragen beide betrachteten Winkel nahezu 180°. Auch der Winkel O(1) – M – O(2) ist im Ni-Komplex **10c** den idealen 90° am nächsten. Dagegen nimmt der Winkel S(1) – M – S(3) vom Pt-Komplex **10a** zum Ni-Komplex **10c** hin ab. Hier wird eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung vom Schwefelatom zum Zentralmetall Ni ausgebildet. In Tabelle **2.9.** sind wichtige Bindungswinkel der Komplexe **10a – 10c** zusammengefasst.

Tabelle 2.9.: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindungen **10a** – **10c** im Vergleich

Nr.	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>10c</b>
M	Pt	Pd	Ni
Winkel [°]			
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)

## 2.3. *p*-Ethinylsubstituierte Liganden und Komplexe

### 2.3.1. Synthese und Charakterisierung der *p*-ethinylsubstituierten Acetophenone **11** und **12**

Die Reaktion von Alkinen mit halogensubstituierten Aromaten ist ein gut untersuchtes Gebiet der organischen Chemie. Insbesondere *Takahashi et al.* [57] beschrieben C–C-Knüpfungsreaktionen zwischen Alkin und bromsubstituierten Aromaten. Die Reaktion erfolgt dabei unter katalytischer Verwendung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  und  $\text{CuI}$  (Sonogashira-Reaktion). Das Hauptaugenmerk späterer Untersuchungen richtete sich hauptsächlich auf die Optimierung des Katalysators und der Reaktionsbedingungen [58 – 61]. Der Palladium-Katalysator kann durch Schwefel „vergiftet“, also unreaktiv werden, sodass es nicht möglich ist, Sonogashira-Reaktionen an den 1,1-Ethendithiolatokomplexen **9a** – **9f** und den O,S-Chelatkomplexen **10a** – **10c** durchzuführen. Eine alternative Möglichkeit zum Erhalt der Zielprodukte führt über die Herstellung von *p*-ethinylsubstituierten Acetophenonen.

Nach einer leicht modifizierten Methode wird 4-Bromacetophenon mit 4-*tert*-Butylphenylacetylen [62 – 64] und Triisopropylsilylacetylen umgesetzt [64 – 66] (Abb. **2.13.**). Die Produkte werden nach chromatographischer Reinigung als farbloser, kristalliner Feststoff (**11**) bzw. farbloses Öl (**12**) erhalten.

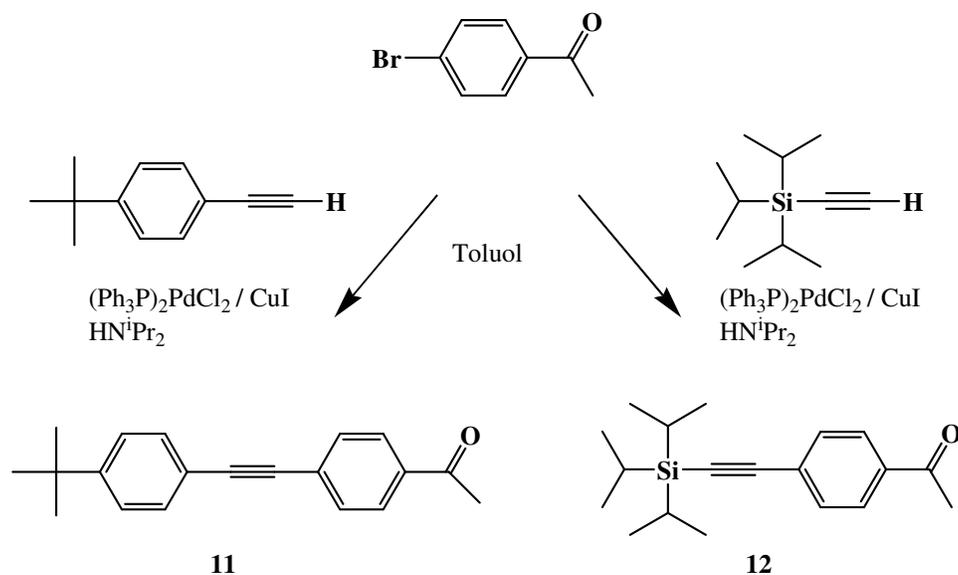


Abb. **2.13.**: Synthese der ethinylsubstituierten Acetophenone **11** und **12**

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **11** werden zwei AA'BB'-Spinsysteme gefunden, die den beiden *p*-disubstituierten Aromaten zuzuordnen sind. Bei  $\delta = 1,32$  tritt das Singulett der *tert*-Butylgruppe auf. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 4-(Triisopropylsilylethynyl)-Acetophenons **12** zeigt neben einem AA'BB'-Spinsystem des Aromaten die Signale der Triisopropylsilylgruppe als Singulett bei  $\delta = 1,11$ . Durch 2D-NMR-Spektroskopie (HSQC) kann gezeigt werden, dass dieses Signal mit den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen beider Kohlenstoffatome der Triisopropylsilylgruppe korreliert. In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren werden die Signale der Ethynylkohlenstoffatome beider Verbindungen im Bereich zwischen  $\delta = 74,8$  bis  $\delta = 106,1$  gefunden. Die eindeutige Zuordnung sämtlicher Signale erfolgt mittels 2D-NMR-Spektroskopie (HSQC und HMBC). Dabei zeigt sich, dass für Verbindung **11** das hochfeldverschobene, für Verbindung **12** das tieffeldverschobene der beiden Ethynylsignale dem Kohlenstoffatom zuzuordnen ist, das direkt an den acetylsubstituierten Ring gebunden ist.

Die DEI-Massenspektren beider Verbindungen **11** und **12** zeigen die jeweiligen Molekulationenpeaks in unterschiedlicher Intensität. Als wichtigste Fragmentpeaks werden die gefunden, die durch Abspaltung der Acetylgruppen entstehen.

### 2.3.2. Synthese und Charakterisierung der *p*-ethinylsubstituierter 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **15c**

Aus Verbindung **11** werden die ethinylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **13f** als gelbe bis orange-braune kristalline Feststoffe erhalten (Abb. **2.14.**). Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Variante, auf die an späterer Stelle (Kap. **2.4.**) genauer eingegangen wird.

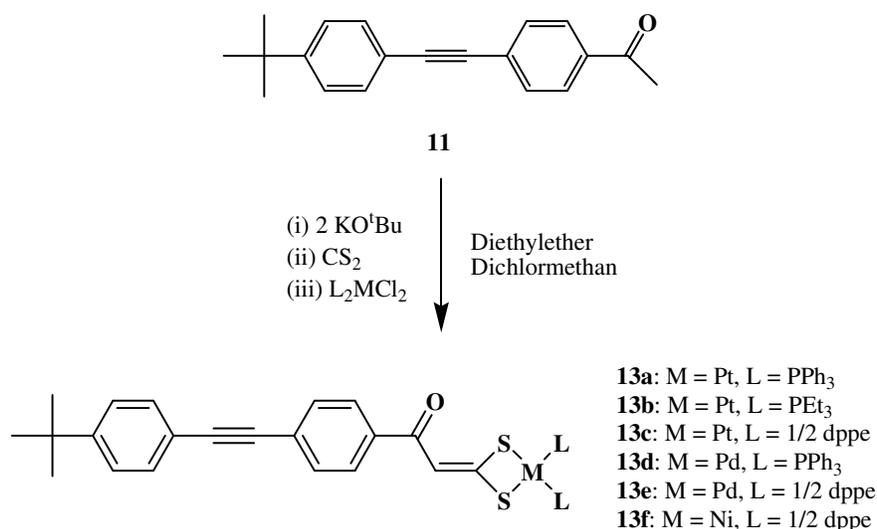


Abb. **2.14.**: Synthese der phenylethinylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **13f**

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **13f** zeigen die Signale der Protonen der Methingruppe zwischen  $\delta = 6,42$  und  $\delta = 6,77$ . In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden die Signale der Methin-Kohlenstoffatome im Bereich von  $\delta = 117,5$  bis  $\delta = 120,0$  gefunden. Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome treten im Bereich um  $\delta = 185,0$  auf; die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{CS}_2$ -Gruppe um  $\delta = 188,0$ . Die Signale der Ethinyl-Kohlenstoffatome werden im erwarteten Bereich gefunden. Auch hier können die bei höherem Feld auftretenden Signale den Ethinyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, die direkt an den dithiolat-substituierten Aromaten gebunden sind. In Tabelle **2.10.** sind ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **13a** – **13f** zusammengefasst.

Tabelle **2.10.**: Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **13a** – **13f**

Nr.	M	L	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR				
			$\delta(=\text{CH}-)$	$\delta(\text{Ethinyl})$	$\delta(=\text{CH}-)$	$\delta(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{CS}_2)$	
<b>13a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	6,42	88,8	91,2	119,0	184,9	185,3
<b>13b</b>	Pt	$\text{PEt}_3$	6,53	88,5	91,0	119,8	184,2	187,5
<b>13c</b>	Pt	$\frac{1}{2}$ dppe	6,52	88,7	91,3	120,0	184,6	186,0
<b>13d</b>	Pd	$\text{PPh}_3$	6,62	88,9	91,1	118,6	185,0	189,0
<b>13e</b>	Pd	$\frac{1}{2}$ dppe	6,77	88,9	91,2	120,0	184,6	192,0
<b>13f</b>	Ni	$\frac{1}{2}$ dppe	6,59	88,8	91,3	117,5	178,9	185,3

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der phenylethinylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **13f** zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$  liegen je nach verwendetem Phosphinligand zwischen  $^2J_{\text{PP}} = 10$  Hz und  $^2J_{\text{PP}} = 44$  Hz. Zusätzlich werden für die Platinkomplexe **13a** – **13c** noch Platinsatelliten gefunden. Tabelle **2.11.** zeigt die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  der Verbindungen **13a** – **13f**.

Tabelle 2.11.: Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  der Verbindungen **13a** – **13f**

Nr.	M	L	$^{31}\text{P-NMR}$		
			$^1J_{\text{PtP}}$ [Hz]		$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]
<b>13a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3140	2902	22
<b>13b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	2807	2995	21
<b>13c</b>	Pt	½ dppe	2805	3013	10
<b>13d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			44
<b>13e</b>	Pd	½ dppe			42
<b>13f</b>	Ni	½ dppe			32

Die FAB (nba)-Massenspektren zeigen die Molekülionen der 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **13f**. Wichtige Fragmentpeaks sind die  $[\text{L}_2\text{MS}_2]^+$ -,  $[\text{L}_2\text{MS}]^+$ - sowie  $[\text{L}_2\text{M}]^+$ -Reste.

In den IR-Spektren der Verbindungen **13a** – **13f** wird im Bereich um  $\nu = 2215 \text{ cm}^{-1}$  je eine schwache Bande gefunden, die der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung zuzuordnen ist. Weiterhin treten starke Banden um  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$  auf, die durch die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung hervorgerufen wird.

Tabelle 2.12.: Ausgewählte IR-Banden der Verbindungen **13a** – **13f**

Nr.	M	L	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
<b>13a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	2215	1619	1599
<b>13b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	2216	1619	1605
<b>13c</b>	Pt	½ dppe	2215		1602
<b>13d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	2219		1598
<b>13e</b>	Pd	½ dppe	2215		1599
<b>13f</b>	Ni	½ dppe	2214		1598

Auf dem gleichen Weg wird das 4-Triisopropylsilylacetophenon **12** mit Schwefelkohlenstoff und verschiedenen Übergangsmetallkomplexen umgesetzt (Abb. 2.15.). Dabei entstehen die silylethynylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a** – **14f**.

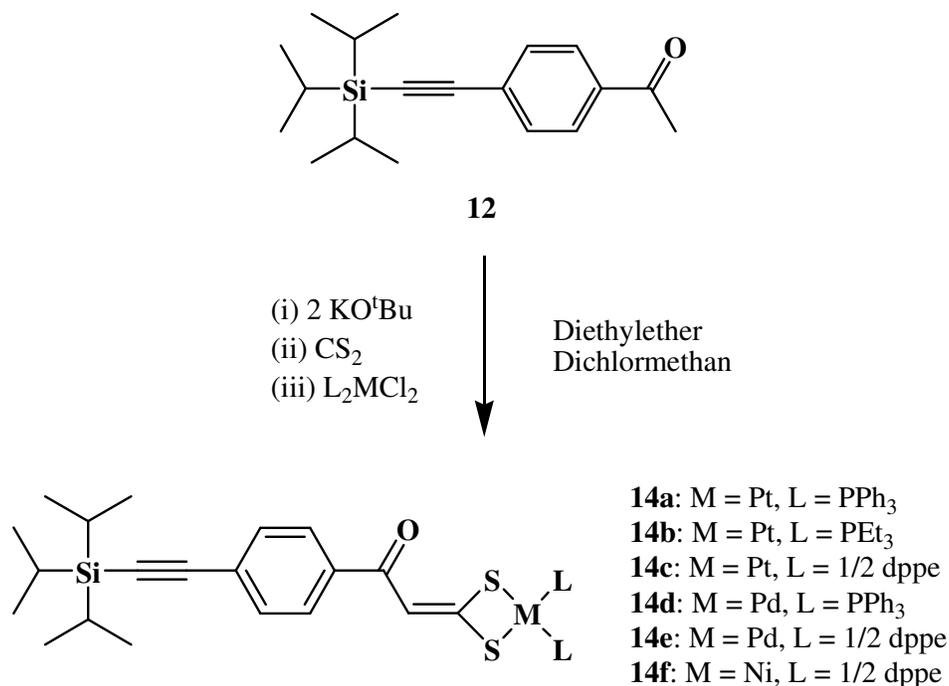


Abb. **2.15.**: Synthese der triisopropylsilylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a** – **14f**

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der silylierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a** – **14f** werden die Signale der Triisopropylsilylgruppe um  $\delta = 1,10$  als Singulets detektiert. Weitere wichtige Signale sind die der Methingruppe, die im Bereich zwischen  $\delta = 6,42$  und  $\delta = 6,72$  gefunden werden. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe **14a** – **14f** zeigen die Signale der Methin-Kohlenstoffatome im Bereich um  $\delta = 119,0$ . Weiterhin werden die Signale der Carbonylgruppe bei  $\delta = 184,5$  detektiert. Die Signale der Thiocarboxyl-Kohlenstoffatome treten zwischen  $\delta = 188,0$  und  $\delta = 192,3$  auf. Signale für die Ethinylgruppe werden gefunden, wobei in diesem Fall das tieffeldverschobene Signal dem Kohlenstoffatom zuzuordnen ist, welches direkt an den aromatischen Ring gebunden ist. In Tabelle **2.13.** werden ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der triisopropylsilylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a** – **14f** dargestellt.

Tabelle 2.13.: Relevante  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **14a** – **14f**

Nr.	M	L	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR				
			$\delta(=\text{CH-})$	$\delta(\text{Ethynyl})$	$\delta(=\text{CH-})$	$\delta(\text{C=O})$	$\delta(\text{CS}_2)$	
<b>14a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	6,42	92,3	107,0	118,4	184,9	189,1
<b>14b</b>	Pt	$\text{PEt}_3$	6,51	92,6	107,2	119,9	184,5	188,0
<b>14c</b>	Pt	$\frac{1}{2}$ dppe	6,47	92,6	107,0	120,4	184,6	189,4
<b>14d</b>	Pd	$\text{PPh}_3$	6,60	92,3	107,0	118,4	184,9	189,1
<b>14e</b>	Pd	$\frac{1}{2}$ dppe	6,72	92,5	107,0	119,9	184,5	192,3
<b>14f</b>	Ni	$\frac{1}{2}$ dppe	6,59	92,5	106,9	117,4	184,9	192,3

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe **14a** – **14f** wird das Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems mit Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$  im Bereich von  $^2J_{\text{PP}} = 10$  Hz bis  $^2J_{\text{PP}} = 43$  Hz gefunden. Für die Platinkomplexe **14a** – **14c** werden Platinsatelliten detektiert. In Tabelle 2.14. sind die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  der Verbindungen **14a** – **14f** zusammengefasst.

Tabelle 2.14.: Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  der Verbindungen **14a** – **14f**

Nr.	M	L	$^{31}\text{P}$ -NMR		
			$^1J_{\text{PtP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	
<b>14a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	3136	2903	22
<b>14b</b>	Pt	$\text{PEt}_3$	2807	2994	21
<b>14c</b>	Pt	$\frac{1}{2}$ dppe	2805	3014	10
<b>14d</b>	Pd	$\text{PPh}_3$			43
<b>14e</b>	Pd	$\frac{1}{2}$ dppe			42
<b>14f</b>	Ni	$\frac{1}{2}$ dppe			32

In den FAB (nba)-Massenspektren der 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a** – **14f** werden die Molekülionen in unterschiedlicher Intensität gefunden. Als weitere wichtige Fragmentpeaks werden die  $[\text{L}_2\text{MS}]^+$ - sowie  $[\text{L}_2\text{M}]^+$ -Signale detektiert.

Die IR-Spektren der Verbindungen **14a** – **14f** werden in KBr aufgenommen. Es werden Banden um  $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$  detektiert, die der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Valenzschwingung zuzuordnen sind. Weiterhin werden charakteristische Banden um  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, die durch die

$\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung hervorgerufen werden. Tabelle 2.15. zeigt die wichtigsten IR-Banden der 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a** – **14f**.

Tabelle 2.15.: Ausgewählte IR-Banden der Verbindungen **14a** – **14f**

Nr.	M	L	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
<b>14a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	2153	1619	1600
<b>14b</b>	Pt	$\text{PEt}_3$	2155	1616	1601
<b>14c</b>	Pt	$\frac{1}{2}$ dppe	2153	1614	1600
<b>14d</b>	Pd	$\text{PPh}_3$	2152	1618	1599
<b>14e</b>	Pd	$\frac{1}{2}$ dppe	2153	1614	1599
<b>14f</b>	Ni	$\frac{1}{2}$ dppe	2155	1616	1597

Die Abspaltung der Schutzgruppe der Verbindungen **14a**, **14c** und **14d** erfolgt unter Verwendung von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) (Abb. 2.16.). Die ethinylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **15a** – **15c** werden nach Protonierung mit verdünnter Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) als kristalline Feststoffe erhalten.

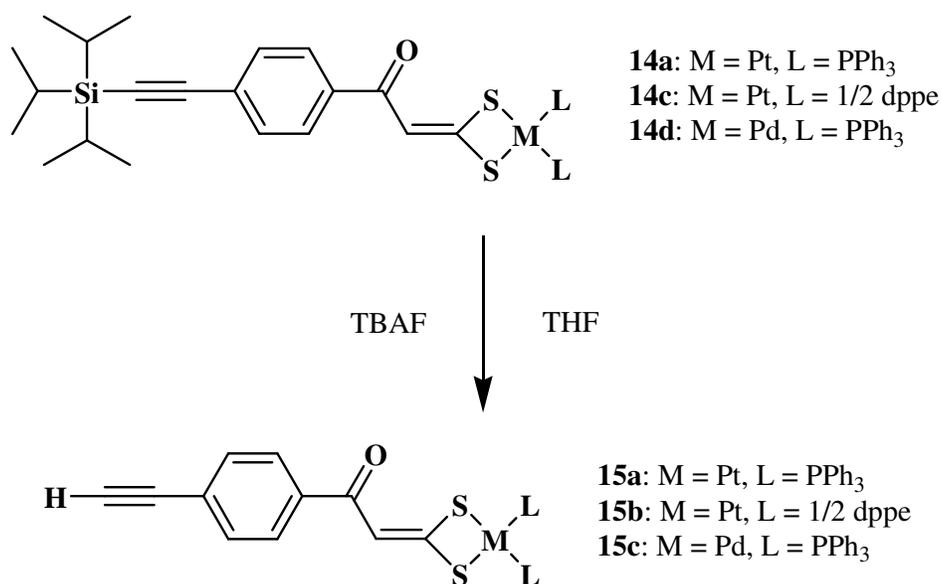


Abb. 2.16.: Abspaltung der Schutzgruppe der Verbindungen **14a**, **14c** und **14d**

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1,1-Ethendithiolatokomplexe **15a** – **15c** zeigen die Signale der Ethinyl-Protonen im Bereich zwischen  $\delta = 3,08$  und  $\delta = 3,13$ . Weiterhin werden die Signale

der Methingruppen um  $\delta = 6,50$  gefunden. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **15a** – **15c** werden die Signale der Methingruppe um  $\delta = 119$  gefunden. Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome sowie der  $\text{CS}_2$ -Gruppe treten im Bereich um  $\delta = 185$  sowie  $\delta = 189$  auf. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Ethinylgruppe dieser Verbindungen werden im Vergleich mit denen der silylierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a**, **14c**, **14d** zu hohem Feld verschoben detektiert. Tabelle **2.16.** zeigt wichtige  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale dieser Verbindungen.

Tabelle **2.16.**: Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **15a** – **15c**

Nr	M	L	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$				
			$\delta(\text{Ethinyl})$	$\delta(=\text{CH}-)$	$\delta(\text{Ethinyl})$	$\delta(=\text{CH}-)$	$\delta(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{CS}_2)$	
<b>15a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	3,11	6,40	78,5	83,6	118,9	184,8	186,0
<b>15b</b>	Pt	$\frac{1}{2}$ dppe	3,13	6,49	78,7	83,5	120,4	184,5	189,7
<b>15c</b>	Pd	$\text{PPh}_3$	3,08	6,59	78,5	83,6	118,4	184,8	189,6

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der 1,1-Ethendithiolatokomplexe **15a** – **15c** zeigen das erwartete Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems. Bei den Platinkomplexen **15a** und **15b** werden wiederum typische Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  beobachtet. Tabelle **2.17.** zeigt die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$ .

Tabelle **2.17.**: Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **15a** – **15c**

Nr.	M	L	$^{31}\text{P}$ -NMR		
			$^1J_{\text{PtP}}$ [Hz]		$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]
<b>15a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	3136	2907	22
<b>15b</b>	Pt	$\frac{1}{2}$ dppe	2808	3014	10
<b>15c</b>	Pd	$\text{PPh}_3$			43

In den FAB (nba)-Massenspektren werden die Molekülionen der Verbindungen **15a** – **15c** beobachtet. Weitere wichtige Peaks sind den  $[\text{L}_2\text{MS}]^+$ - und den  $[\text{L}_2\text{M}]^+$ -Fragmenten zuzuordnen.

Die IR-Spektren der Verbindungen **15a** – **15c** zeigen die Banden der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung um  $\nu = 2100 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Banden der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung um  $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabelle 2.18.: Relevante IR-Banden der 1,1-Ethendithiolatkomplexe **15a** – **15c**

Nr.	M	L	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{C}=\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$	
<b>15a</b>	Pt	$\text{PPh}_3$	2104	1618	1597
<b>15b</b>	Pt	$\frac{1}{2} \text{ dppe}$	2105	1619	1599
<b>15c</b>	Pd	$\text{PPh}_3$	2105	1615	1601

Die Abnahme der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingungsbande in den silylsubstituierten Komplexen **14a** – **14f** im Vergleich zu den arylsubstituierten Verbindungen **13a** – **13f** kann damit erklärt werden, dass eine  $\pi \rightarrow \sigma^*$  (Si–C)-Wechselwirkung auftritt (Abb. 2.17.). Die niedrige  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande bei den desilylierten Komplexen **15a** – **15c** resultiert aus der relativ hohen Acidität der Protonen an der Dreifachbindung.



Abb. 2.17.:  $\pi \rightarrow \sigma^*$  (Si–C)-Wechselwirkung

### 2.3.3. Synthese und Charakterisierung des *p*-ethinylsubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylesters **16**

Aus dem *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-acetophenon **11** kann durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff und einem Äquivalent Iodmethan der *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-substituierte  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylester **16** in bislang noch sehr geringer Ausbeute hergestellt werden (Abb. 2.18.). Nach chromatographischer Reinigung wird Verbindung **16** als gelber kristalliner Feststoff erhalten.

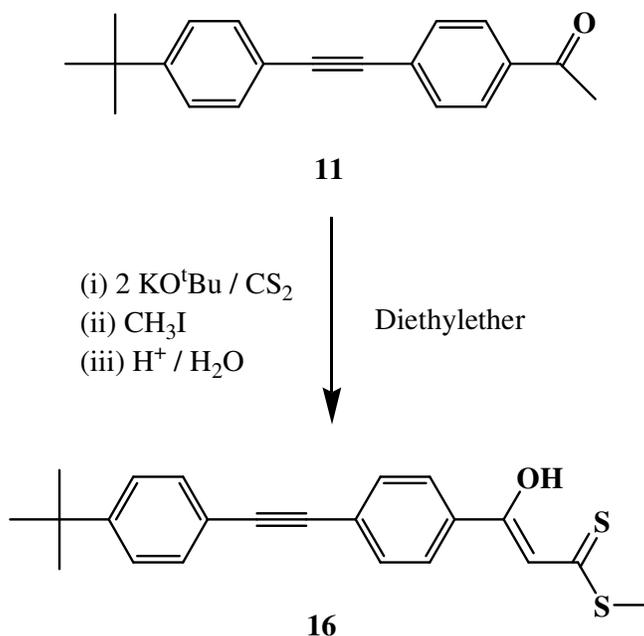


Abb. 2.18.: Synthese der Verbindung **16**

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-substituierten β-Hydroxydithiozimtsäuremethylesters **16** wird das Signal des Methinprotons bei δ = 6,95 gefunden. Das Signal der SCH<sub>3</sub>-Gruppe wird bei δ = 2,65, das des OH-Protons bei δ = 15,05 detektiert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **16** zeigt die Signale der Ethynylgruppe bei δ = 88,3 und δ = 92,7. In diesem Fall ist wieder das tieffeldverschobene Signal dem direkt an den β-Hydroxydithiozimtsäurerest gebundenen Kohlenstoffatom zuzuordnen. Das C–OH-Kohlenstoffatom wird bei δ = 168,2 und das des CS<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms stark tieffeldverschoben bei δ = 217,2 gefunden.

Das DEI-Massenspektrum der Verbindung **16** zeigt das Molekülion bei *m/z* = 366 als Basispeak.

Im IR-Spektrum von **16** wird bei  $\nu = 2215 \text{ cm}^{-1}$  das Signal der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung gefunden. Weiterhin werden starke Banden bei  $\nu = 1581 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1550 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Valenzschwingung sowie bei  $\nu = 1246 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung, detektiert.

### 2.3.4. Synthese und Charakterisierung des *p*-ethinylsubstituierten O,S-Chelatkomplexes **17**

Unter Verwendung von Verbindung **16** als O,S-Chelatligand kann nach Deprotonierung und Umsetzung mit  $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$  der Platin(II)-Komplex **17** synthetisiert werden (Abb. **2.19.**).

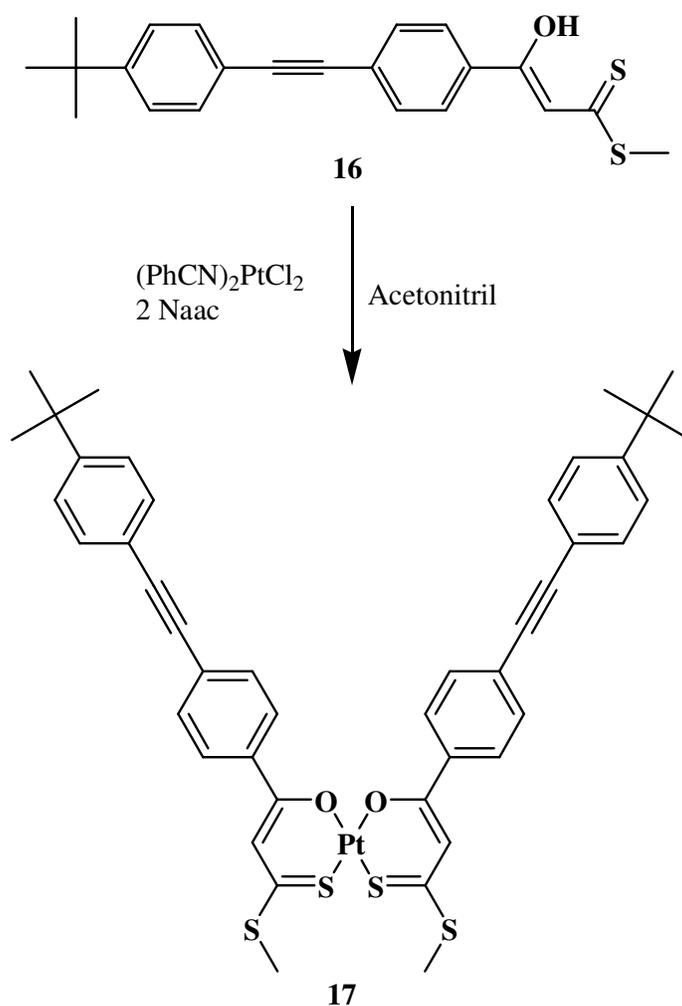


Abb. **2.19.**: Synthese des Pt(II)-O, S-Chelatkomplexes **17**

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **17** wird das Signal des Methinprotons bei  $\delta = 7,09$  gefunden. Durch den stärkeren entschirmenden Einfluß des Metallzentrums erscheint es gegenüber dem freien Liganden zu tiefem Feld verschoben. Signale für die OH-Protonen werden nicht mehr detektiert. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt das Signal des Methin-Kohlenstoffatoms des O,S-Chelatkomplexes **17** gegenüber der unkoordinierten Verbindung **16** um

ca. 3 ppm zu tiefem Feld verschoben. Interessant ist wiederum die Betrachtung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\beta$ -Oxo- und der Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome im Vergleich von Verbindung **16** mit dem Komplex **17**. Das Signal des  $\beta$ -Oxo-Kohlenstoffatoms erscheint tieffeldverschoben bei  $\delta = 172,7$ , während die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms zu hohem Feld verschoben bei  $\delta = 178,2$  detektiert werden.

Das Molekölion der Verbindung **17** wird im DEI-Massenspektrum bei  $m/z = 926$  in geringer Intensität gefunden.

Im IR-Spektrum des Komplexes **17** werden neben einer Bande bei  $\nu = 2215\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung) starke Banden zwischen  $1630\text{ cm}^{-1}$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die den  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Außerdem wird eine starke Bande bei  $\nu = 1262\text{ cm}^{-1}$  detektiert, entsprechend der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung.

## 2.4. DL- $\alpha$ -Liponsäuresubstituierte Verbindungen – Reaktionen an 1,1-Ethendithiolatokomplexen [67]

Selbstorganisierende Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) sind der einfachste Weg, um chemisch funktionalisierte Goldoberflächen, die als Elektroden wirken können, zu erhalten [68]. Oft werden dazu Alkyl- bzw. Arylthiole verwendet, an denen der Elektronentransfer durch die Schicht und dessen Abhängigkeit von Packungsdichte und Kettenlänge untersucht wird [69]. Damit sind Redoxreaktionen an Metallionen möglich [70]. Die pH-Abhängigkeit der Adsorption schwefelhaltiger Verbindungen an mit *p*-Aminothiophenol modifizierten Oberflächen ist verifiziert worden [71].

Die Schwefel-Schwefel-Bindung im Dithiolanring der DL- $\alpha$ -Liponsäure ist sehr leicht spaltbar. Das entstehende Dithiolat kann wesentlich stabiler als ein einfaches Thiolat auf Goldoberflächen chemisorbiert werden [72, 73]. In der Literatur werden beispielsweise Veresterungsreaktionen an der freien Carboxylgruppe der adsorbierten Spezies beschrieben [74]. Weiterhin werden Eigenschaften vieler verschiedener Substanzen diskutiert, die eine DL- $\alpha$ -Liponsäureeinheit als Ankergruppe tragen, beispielsweise Modellsubstanzen für Proteine und Peptide [74, 75], Glukosederivate [76, 77] und Rotaxane [78 – 80]. Vor allem dienen diese Monoschichten als Modellsysteme für Lipiddoppelschichtmembranen (tethered Bilayer Lipid Membranes, tBLMs) [81 – 84].

Jedoch sind nur wenige Beispiele bekannt, in denen DL- $\alpha$ -Liponsäuresubstituierte Komplexverbindungen verwendet werden [85 – 87].

Um DL- $\alpha$ -Liponsäuresubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe zu erhalten, ist es nicht möglich, entsprechend funktionalisierte Acetophenone einzusetzen, da in diesem Fall die Schwefel-Schwefel-Bindung im Dithiolanring zerstört würde. Somit muss ein Syntheseweg gefunden werden, die DL- $\alpha$ -Liponsäureeinheit schonend einzufügen.

### 2.4.1. Synthese und Charakterisierung der silylsubstituierten Acetophenone 18 und 19

Ausgangssubstanzen sind die hydroxysubstituierten Acetophenone **2** und **3**. Aufgrund der freien OH-Gruppen ist es für die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff notwendig, eine Schutzgruppe einzuführen (Abb. **2.20.**). Es werden *tert.*-Butyldimethylchlorsilan (TBDMS-Chlorid) und Acetophenon mit Imidazol als Base mehrere Stunden bei Raumtemperatur in DMF gerührt [88, 89].

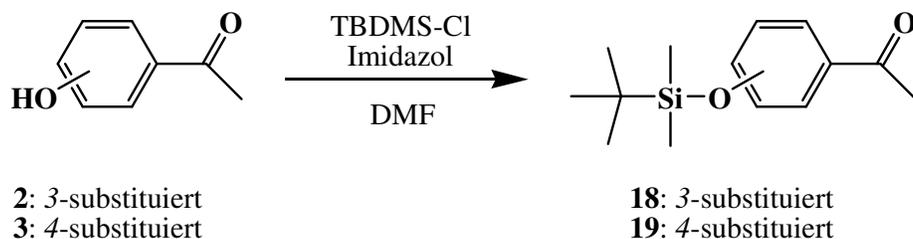


Abb. 2.20.: Silylierung der Hydroxysubstituierten Acetophenone **2** und **3**

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **18** und **19** werden die jeweiligen Methylgruppen der Silylsubstituenten als Singulets um 0,21 ppm und 0,97 ppm beobachtet. In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der silylierten Acetophenone **18** und **19** treten die Signale der TBDMS-Gruppe um -4,0 ppm, entsprechend den Methylgruppen am Siliciumatom, um 26,0 ppm, entsprechend den Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe und um 18,5 ppm, entsprechend den quartären Kohlenstoffatomen, auf. Die Signale der quartären Carbonyl-Kohlenstoffatome werden bei  $\delta = 197,8$  (**18**) und  $\delta = 197,2$  (**19**) gefunden.

Die DEI-Massenspektren beider Verbindungen **18** und **19** zeigen das gleiche Aufspaltungsmuster. Die Molekülonen erscheinen bei  $m/z = 250$ ; die Fragmentpeaks mit  $m/z = 193$  ( $M^+ - 57$ ; Basispeaks) entstehen durch Abspaltung der *tert*-Butylgruppen.

#### 2.4.2 Synthese und Charakterisierung der *p*-silyl- und *p*-hydroxysubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **20a** – **21e** und Veresterung mit DL- $\alpha$ -Liponsäure

Aufgrund der Instabilität des Produktes ist es bislang nicht möglich, die silylgeschützte  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure in Substanz zu isolieren. Silylierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe sind allerdings durch die Eintopfsynthese zugänglich (Abb. 2.21.).

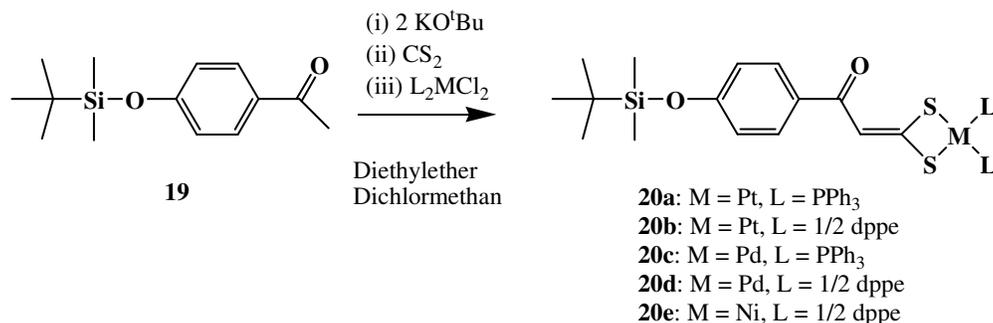


Abb. 2.21.: Synthese der silylgeschützten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **20a** – **20e**

Zur Abspaltung der Silylschutzgruppe sind mehrere Möglichkeiten diskutiert [90 – 92]. Als geeignete Methode für die Verbindungen **20a** – **20e** hat sich die Umsetzung mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) in Tetrahydrofuran (THF) erwiesen (Abb. **2.22.**) [93]. Nach Protonierung mit wässriger Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) können die Komplexe **21a** – **21e** isoliert und durch Umkristallisation gereinigt werden.

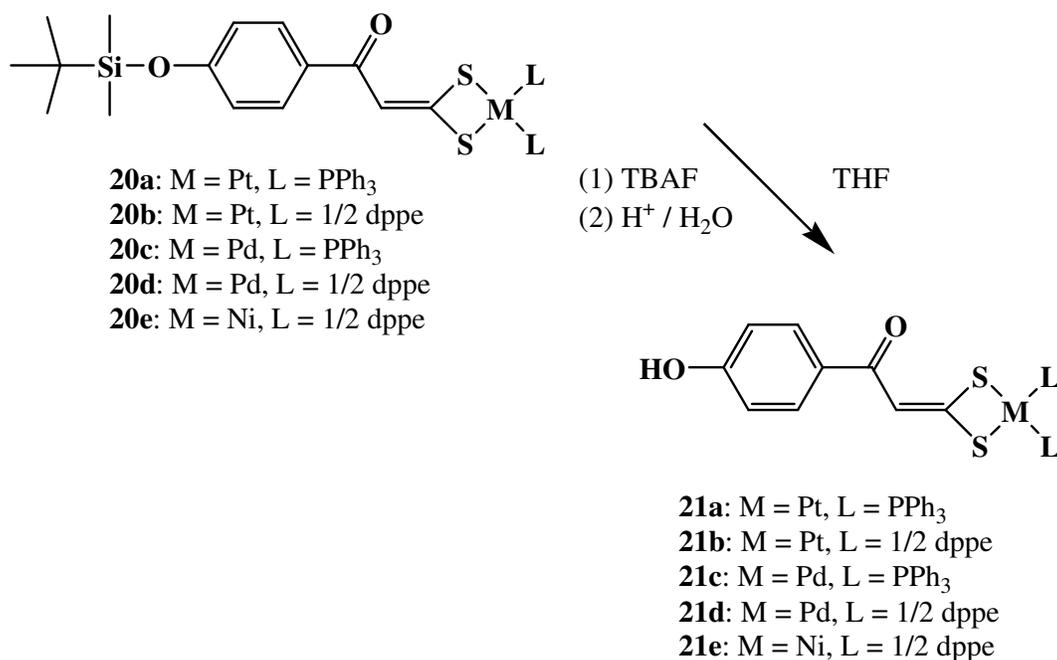


Abb. **2.22.**: Abspaltung der Silylschutzgruppe der Komplexe **20a** – **20e**

Die Veresterung der phenolischen Hydroxygruppe der Verbindungen **21a** – **21e** mit DL- $\alpha$ -Liponsäure 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-(*N,N'*-Dimethylamino)-pyridin (DMAP) erwiesen (Abb. **2.23.**) [94, 95].

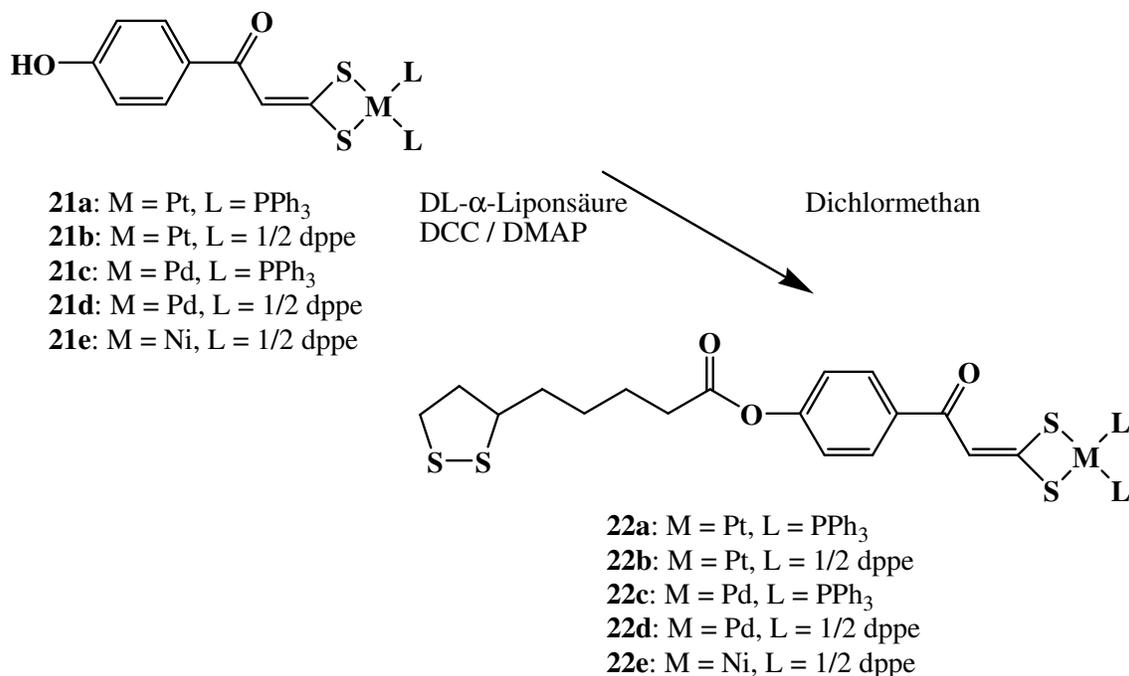


Abb. 2.23.: Veresterung der Verbindungen **21a** – **21e** mit DL- $\alpha$ -Liponsäure

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **22a** – **22e** wird deshalb je ein Signal für die diastereotopen Protonen im Dithiolanring um  $\delta = 1,90$  und  $\delta = 2,40$  gefunden.

Aufgrund der 1,1-Ethendithiolato-Struktur erscheinen die Signale der Methingruppe sowohl im <sup>1</sup>H-NMR- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum im Vergleich mit denen in den freien  $\beta$ -Hydroxydithioizimtsäuren, die eine Enol- und damit eine Dithiocarbonsäure-Struktur aufweisen, zu tiefem Feld verschoben. Auch die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome erscheinen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum tieffeldverschoben, während die Signale der CS<sub>2</sub>-Gruppe um etwa 30 ppm zu hohem Feld verschoben sind. Tabelle 2.19. zeigt ausgewählte NMR-Signale der Verbindungen **20a** – **22e**.

Tabelle 2.19.: Relevante  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **20a** – **22e**

Verbindung	M	L	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR		
			$\delta$ (=CH-)	$\delta$ (=CH-)	$\delta$ (CS <sub>2</sub> )	$\delta$ (C=O)
<b>20a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	6,41	119,3	183,1	185,1
<b>21a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	6,20	117,3	182,0	182,9
<b>22a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	6,39	118,7	184,5	185,4
<b>20b</b>	Pt	½ dppe	6,47	119,4	184,9	187,0
<b>21b</b>	Pt	½ dppe	6,28	118,9	182,9	185,9
<b>22b</b>	Pt	½ dppe	6,46	120,3	184,3	189,0
<b>20c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	6,59	119,2	185,3	186,8
<b>21c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	6,38	118,3	183,0	185,5
<b>22c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	6,60	118,3	183,5	187,4
<b>20d</b>	Pd	½ dppe	6,72	119,9	185,0	191,0
<b>21d</b>	Pd	½ dppe	6,49	118,3	182,8	188,6
<b>22d</b>	Pd	½ dppe	6,60	119,5	184,0	191,3
<b>20e</b>	Ni	½ dppe	6,58	117,5	182,4	185,6
<b>21e</b>	Ni	½ dppe	6,33	116,2	182,1	183,5
<b>22e</b>	Ni	½ dppe	6,88	117,3	184,8	185,1

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR – Spektren der Verbindungen **20a** – **22e** zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines AB – Spinsystems mit den entsprechenden Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PP}}$ . Zusätzlich sind bei den Platinkomplexen **20a**, **20b**, **21a**, **21b**, **22a** und **22b** noch Platinsatelliten mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PtP}}$  für P<sub>A</sub> und P<sub>B</sub> sichtbar, die ebenfalls die für diese Verbindungsklasse typischen Werte annehmen. Tabelle 2.20 zeigt die einzelnen Kopplungskonstanten der hier untersuchten Phosphinkomplexe.

Tabelle 2.20.: Kopplungskonstanten  $^1J_{PtP}$  und  $^2J_{PP}$  der Verbindungen **20a** – **22b**

Verbindung	M	L	$^1J_{PtP}$ [Hz]	$^1J_{PtP}$ [Hz]	$^2J_{PP}$ [Hz]
<b>20a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3133	2895	22
<b>21a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3111	2899	22
<b>22a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3110	2905	21
<b>20b</b>	Pt	½ dppe	3010	2976	8
<b>21b</b>	Pt	½ dppe	2992	2970	8
<b>22b</b>	Pt	½ dppe	3013	2805	10
<b>20c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			42
<b>21c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			44
<b>22c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			44
<b>20d</b>	Pd	½ dppe			42
<b>21d</b>	Pd	½ dppe			40
<b>22d</b>	Pd	½ dppe			42
<b>20e</b>	Ni	½ dppe			32
<b>21e</b>	Ni	½ dppe			31
<b>22e</b>	Ni	½ dppe			33

In den FAB-Massenspektren sind die protonierten Moleküllionen der Verbindungen **20a** – **22e** in unterschiedlicher Intensität sichtbar. Als weitere wichtige Peaks werden Komplexfragmente der Typen  $[L_2MS]^+$  und  $[L_2M]^+$  beobachtet.

Die IR-Spektren der Komplexe **20a** – **22e** 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-hydroxysubstituierten Verbindungen **21a** – **21e** Absorptionsbanden bei  $\nu = 3300\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die einer  $\nu(\text{OH})$  Valenzschwingung freier OH-Gruppen zuzuordnen sind. Typische  $\nu(\text{C=O})$  Valenzschwingungen der Estergruppe der Komplexe **22a** – **22e** treten bei  $\nu = 1750\text{ cm}^{-1}$  auf. Die entsprechenden IR-Daten sind in Tabelle 2.21. zusammengefasst.

Tabelle 2.21.: Ausgewählte IR-Banden der Verbindungen **20a** – **22e**

Verbindung	M	L	$\nu(\text{OH, frei})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O, Ester})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ $\text{cm}^{-1}$		
<b>20a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>			1617	1596	1570
<b>21a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3300			1587	1566
<b>22a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>		1746	1619	1597	1583
<b>20b</b>	Pt	½ dppe			1611	1595	1563
<b>21b</b>	Pt	½ dppe	3296			1596	1571
<b>22b</b>	Pt	½ dppe		1756	1616	1597	
<b>20c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			1613	1595	1571
<b>21c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	3373			1595	1567
<b>22c</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>		1746	1618	1597	1582
<b>20d</b>	Pd	½ dppe				1597	
<b>21d</b>	Pd	½ dppe	3350			1594	1559
<b>22d</b>	Pd	½ dppe		1755	1614	1597	1572
<b>20e</b>	Ni	½ dppe			1616	1598	1568
<b>21e</b>	Ni	½ dppe	3197		1610		1568
<b>22e</b>	Ni	½ dppe		1755	1616	1595	1578

Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von Komplex **21a** in Dichlormethan wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Abb. 2.24. zeigt die Molekülstruktur des Bis-(triphenylphosphin)-platin-Komplexes **21a** im Kristall.

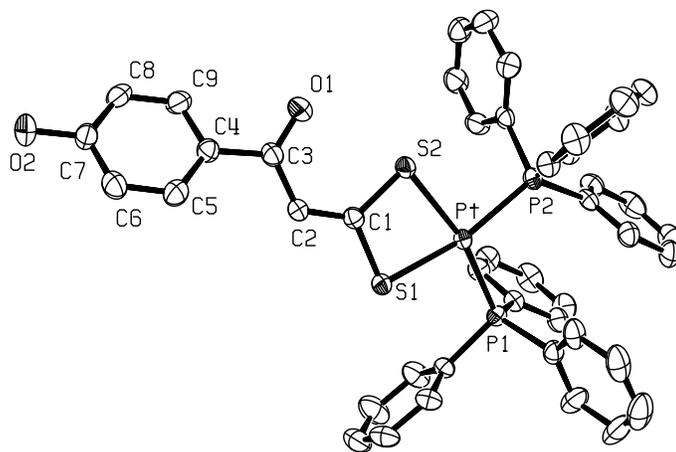


Abb. 2.24.: Molekülstruktur von Komplex **21a** im Kristall

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 Å, damit ist er, wie auch in allen anderen Komplexen dieses Typs, kleiner als die Summe der van der Waals-Radien der beiden Schwefelatome (3,6 Å). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.22. zusammengefasst.

Tabelle 2.22.: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Komplex 21a

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)		

Wie die Anordnung der Moleküle 21a 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 Å; er liegt damit noch deutlich unter den in der Literatur angegebenen Werten für intermolekulare Wasserstoffbrücken [96, 97]. Abb. 2.25. verdeutlicht die Anordnung von Verbindung 21a aufgrund dieser Wechselwirkung im Kristall.

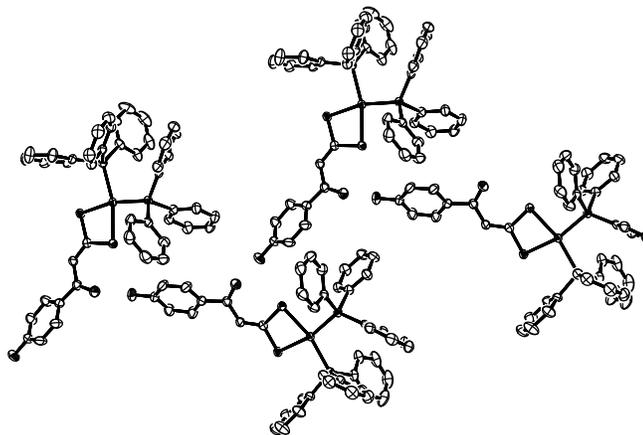


Abb. 2.25.: Räumliche Anordnung von Komplex **21a** im Kristall

### 2.4.3. Synthese und Charakterisierung der silyloxy- und hydroxysubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylester **23** – **26** und Veresterung mit DL- $\alpha$ -Liponsäure [67, 98]

Die silylierten Acetophenone **18** und **19** können zu den silylierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylestern (**23**, **24**) umgesetzt werden (Abb. 2.26.). Das entstehende Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan : Hexan 2:1). Das Produkt **23** wird als gelbes Öl erhalten, Verbindung **24** als gelber Feststoff.

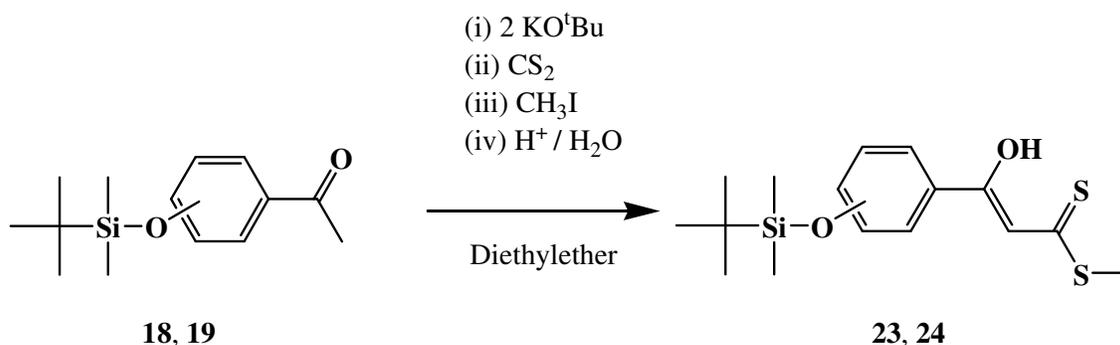


Abb. 2.26.: Synthese der silylierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylester **23**, **24**

Die spektroskopischen Daten geben wichtige Hinweise dafür, dass **23** und **24** in einer *cis*-konfigurierten Enol-Form vorliegen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **23** und **24** werden die Resonanzsignale für das jeweilige OH-Proton bei über 15 ppm gefunden. Bei

$\delta = 6,90$  (**23**) bzw.  $\delta = 6,97$  (**24**) treten Singulets auf, die den Methin-Proton zuzuordnen sind. Die starke Tieffeldverschiebung der OH-Protonen erklärt sich durch Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Thiocarbonyl-Schwefelatom. Die Protonen der S-Methylgruppe werden als Singulets bei  $\delta = 2,65$  (**23**) und  $\delta = 2,64$  (**24**) detektiert. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheinen bei etwa 107,5 ppm die Resonanzsignale der Methin-Kohlenstoffatome. Die Signale bei 217,1 ppm (**23**) bzw. 215,6 ppm (**24**) können den quartären Kohlenstoffatomen der  $\text{CS}_2$ -Gruppen zugeordnet werden; sie sind damit im Vergleich zu dem eines Dithiocarboxylat-Kohlenstoffatoms in einem  $\beta$ -Hydroxyalkyldithioester zu höherem Feld verschoben.

Die Massenspektren der Verbindungen **23** (DEI) und **24** (DCI/ $\text{H}_2\text{O}$ ) zeigen das  $\text{M}^+$ -Signal bei  $m/z = 340$  (**23**) bzw. das  $(\text{M} + 1)^+$ -Signal bei  $m/z = 341$  (**24**). Der Fragmentpeak bei  $m/z = 293$  deutet auf Abspaltung der  $\text{SCH}_3$ -Gruppe und Deprotonierung des Restfragments hin.

In den IR-Spektren von **23** und **24** können breite Banden um  $3500\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einer OH-Valenzschwingung mit schwacher Wasserstoffbrücke, beobachtet werden. Weiterhin treten bei  $1588\text{ cm}^{-1}$  (**23**) bzw.  $1585\text{ cm}^{-1}$  (**24**) und  $1567\text{ cm}^{-1}$  zwei intensive Banden auf. Diese sind auf die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen, die Banden bei  $1235\text{ cm}^{-1}$  auf die  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingungen zurückzuführen.

Die Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilylschutzgruppen der silylierten Dithioester **23** bzw. **24** erfolgt in Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) im Verhältnis 1:2. Dabei fallen die desilylierten Dithioverbindungen **25** und **26** als gelbe Tetra-*n*-butylammoniumsalze aus. Zur vollständigen Protonierung dieser Salze wird vier Stunden mit wässriger Schwefelsäure ( $c = 2\text{ mol/l}$ ) bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extraktion mit Dichlormethan und säulenchromatographischer Reinigung (Dichlormethan) können die Verbindungen **25** und **26** (Abb. 2.27.) als gelbe Fraktionen ( $R_f = 0,2$ ) isoliert werden.

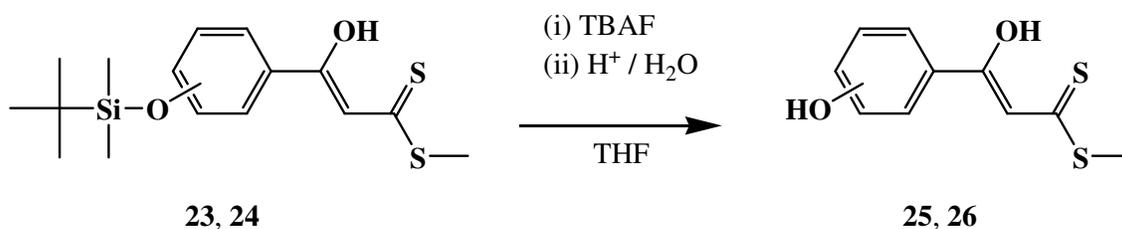


Abb. 2.27.: Abspaltung der Schutzgruppe der Verbindungen **23** und **24**

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **25** und **26** können die Signale bei  $\delta = 9,82$  (**25**) und  $\delta = 10,47$  (**26**) den Protonen der phenolischen Hydroxygruppen zugeordnet werden, es werden keine Signale mehr gefunden, die den Silylschutzgruppen entsprechen.

Die Massenspektren (EI) zeigen die Molekülionen der Verbindungen **25** bzw. **26** bei  $m/z = 226$ . Die Fragmentpeaks (Basispeaks) bei  $m/z = 179$  entstehen durch Abspaltung der  $\text{SCH}_3$ -Gruppen.

Im IR-Spektrum der Verbindung **26** wird bei  $3584\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Bande, die die freie, nicht assoziierte phenolische OH-Valenzschwingung charakterisiert, gefunden. Diese Bande fehlt im IR-Spektrum der Verbindung **25**, aufgrund der NMR-spektroskopischen Ergebnisse ist jedoch trotzdem von einer vollständigen Protonierung der phenolischen Hydroxygruppe in Verbindung **25** auszugehen. Breite  $\nu(\text{OH})$ -Banden bei  $3390\text{ cm}^{-1}$  (**25**)  $3369\text{ cm}^{-1}$  (**26**) weisen wiederum auf eine intramolekulare H-Brücke hin.

Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der Verbindung **26** in Dichlormethan werden Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abb. **2.28**).

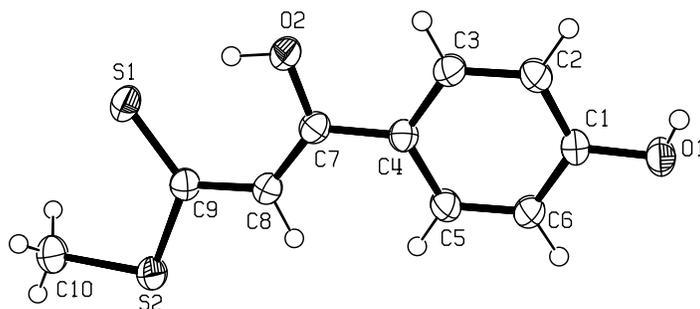


Abb. **2.28**.: Struktur des 4-Hydroxy- $\beta$ -hydroxydithiozimsäuremethylesters **26** im Kristall

Damit wird die vorhergesagte *cis*-konfigurierte Enol-Form bestätigt. Der C(9)-S(1)-Abstand ist mit  $1,673(2)\text{ \AA}$  nur geringfügig länger als eine C=S-Doppelbindung ( $1,61\text{ \AA}$ ). Dagegen weist die Länge von  $1,740(2)\text{ \AA}$  zwischen C(9) und S(2) auf den Einfachbindungscharakter hin. Der verlängerte Abstand zwischen C(7) und O(2) mit  $1,329(2)\text{ \AA}$  wird mit der Protonierung des Sauerstoff-Atoms O(2) und Ausbildung einer Wasserstoffbrücke hin zu S(1) erklärt. Der C(8)-C(9) Abstand ( $1,420(2)\text{ \AA}$ ) zeigt Einfachbindungs-, der C(7)-C(8)-Abstand ( $1,368(2)\text{ \AA}$ ) dagegen Doppelbindungscharakter. Intermolekulare Wechselwirkungen sind nicht zu beobachten. In Tabelle **2.23** sind wichtige Bindungslängen und -winkel der Verbindung **25** im Kristall zusammengefasst.

Tabelle 2.23.: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung **26** im Kristall

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
C(1) - O(1)	1,375(2)	C(4) - C(7) - O(2)	113,56(1)
C(4) - C(7)	1,471(2)	O(2) - C(7) - C(8)	122,96(2)
C(7) - O(2)	1,329(2)	C(7) - C(8) - C(9)	126,86(2)
C(7) - C(8)	1,368(2)	S(1) - C(9) - S(2)	122,54(1)
C(8) - C(9)	1,420(2)	C(9) - S(2) - C(10)	104,20(1)
C(9) - S(1)	1,673(2)		
C(9) - S(2)	1,740(2)		

Die Veresterungen der hydroxysubstituierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylester **25** und **26** mit DL- $\alpha$ -Liponsäure werden in abs. Dichlormethan durchgeführt. Ein Äquivalent DL- $\alpha$ -Liponsäure und ein Äquivalent  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuremethylester **25** bzw. **26** werden mit einem geringen Überschuß (1:1,2) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe einer katalytischen Menge 4-(*N,N'*-Dimethylamino)-pyridin (DMAP) wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Harnstoffderivat wird abfiltriert, das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan), aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert und die Verbindungen **27** und **28** als gelbe Kristalle isoliert (Abb. 2.29.).

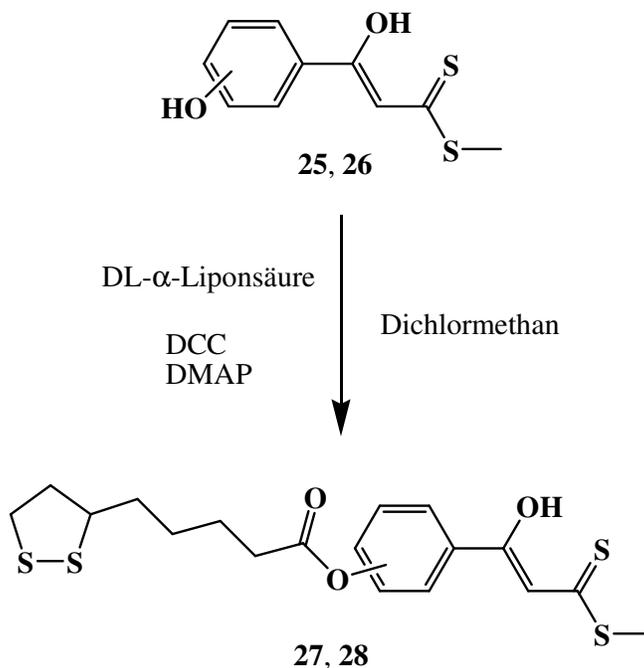


Abb. 2.29.: Veresterung der Verbindungen **25** und **26** mit DL- $\alpha$ -Liponsäure

Die Aromatenprotonen in **27** und **28** sind im Vergleich zu denen in **25** bzw. **26** um etwa 0,3 ppm zu tiefem Feld verschoben. Dies deutet auf einen stärkeren entschirmenden Einfluß der Estergruppe hin. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

Die Resonanzsignale der Butylenprotonen bzw. -kohlenstoffatome findet man im  $^1\text{H}$ -NMR- sowie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei typischen Werten von 1,53 bis 2,58 ppm bzw. 24,4 bis 38,4 ppm. Im 1,2-Dithiolanring sind die den beiden elektronegativen Schwefelatomen benachbarten Protonen und Kohlenstoffatome stärker entschirmt und treten dementsprechend zu tiefem Feld verschoben auf.

Im DEI-Massenspektrum für Verbindung **27** wird das Molekülion bei  $m/z = 414$  beobachtet. Das DCI-Massenspektrum der Verbindung **28** zeigt das protonierte Molekülion bei  $m/z = 415$  als Basissignal. Der Fragmentpeak bei  $m/z = 367$  entsteht durch Abspaltung der  $\text{SCH}_3$ -Gruppe.

Die IR-Spektren zeigen sehr starke Banden bei  $1759\text{ cm}^{-1}$ . Diese sind der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Esters zuzuordnen. Die Bande der freien phenolischen OH-Gruppe wird nicht mehr beobachtet.

#### 2.4.4. Synthese und Charakterisierung der DL- $\alpha$ -Liponsäuresubstituierten O,S-Chelatkomplexe **29a** – **30c**

Die 3-substituierten O,S-Chelatkomplexe **29a** – **29c** werden aus dem DL- $\alpha$ -Liponsäuresubstituierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester **27** und den Benzonitrilkomplexen  $[(\text{PhCN})_2\text{MCl}_2]$  (M=Pt, Pd) bzw. Nickel(II)-acetat in Acetonitril hergestellt (Abb. **2.30.**). Die dabei entstehende Salzsäure wird durch Natriumacetat, welches gleichzeitig als Base wirkt, abgepuffert. Die Verbindungen **29A** – **29C** werden als luft- und feuchtigkeitsbeständige orange bis rotbraune feinkristalline Pulver isoliert. Entsprechend der Beobachtungen an Komplexen dieser Verbindungsklasse wird eine *cis*-Konfiguration angenommen [53, 55].

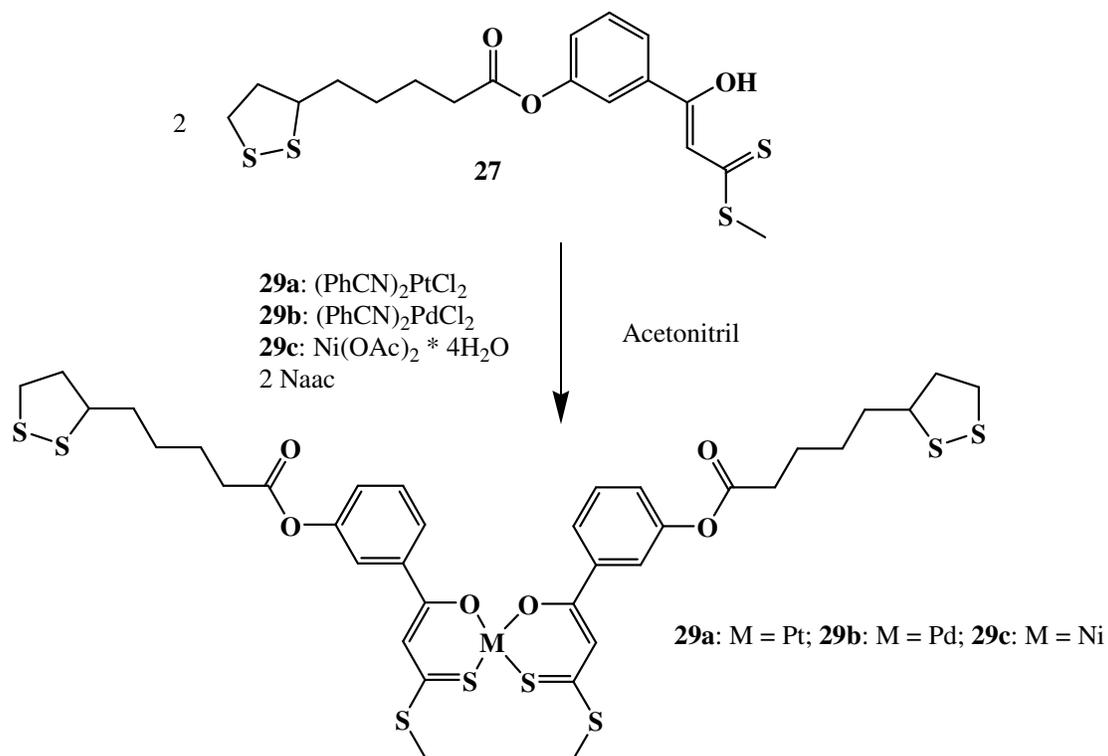


Abb. **2.30.**: Herstellung der 3-substituierten O,S-Chelatkomplexe **29a** – **29c**

Aus dem 4-DL- $\alpha$ -Liponsäuresubstituierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester **28** werden die O,S-Chelatkomplexe **30a** – **30c** auf gleiche Weise hergestellt (Abb. **2.31.**).

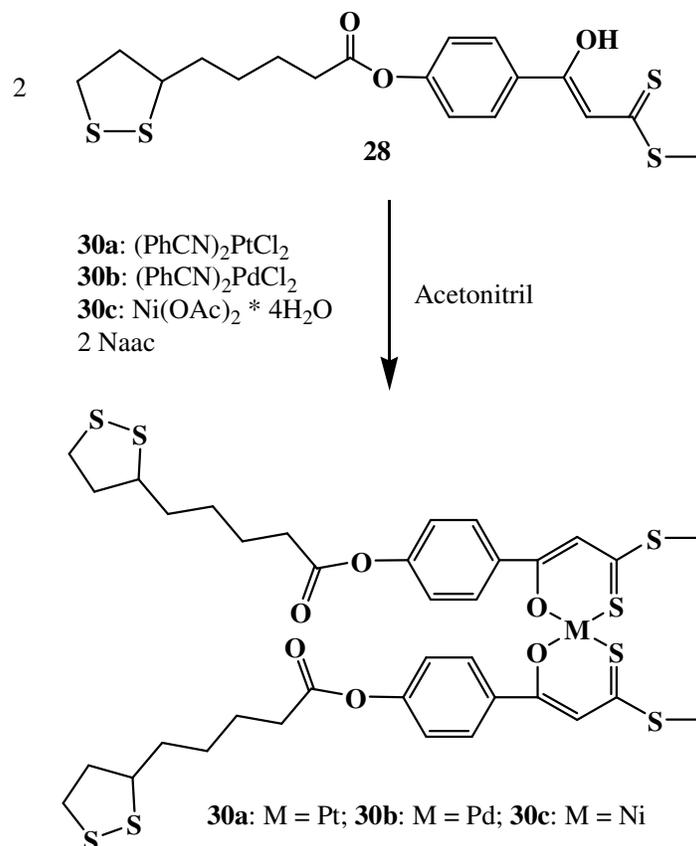


Abb. 2.31.: Synthese der 4-substituierten O,S-Chelatkomplexe **30a** – **30c**

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen (Tabelle 2.24.) der Methin-Protonen im Chelatring der O,S-Chelatkomplexe **29a** – **30c** sind im Vergleich zu denen des freien Liganden um etwa 0,15 ppm zu tieferem Feld verschoben, was durch die stärkere Entschirmung und damit verbundene stärkere Delokalisierung der Elektronendichte im Chelat-Sechsring durch die Koordination der Liganden an das Metallatom erklärt werden kann. OH-Signale werden nicht mehr beobachtet. Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **29a** – **30c** (Tabelle 2.24.) erscheinen die Signale der Methin-Kohlenstoffatome um etwa 3 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Thiocarboxylatgruppen treten bei 181-184 ppm auf und sind gegenüber denen im freien Liganden (217,2 ppm) zu hohem Feld verschoben. Dies kann auf eine Abschirmung des entsprechenden Kohlenstoffatoms durch eine  $\pi$ -Rückbindung vom Metallion auf die  $\pi^*$ -Orbitale der C=S-Bindung zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu sind die Signale der  $\beta$ -Oxo-Kohlenstoffatome um etwa 6,5 ppm zu tieferem Feld verschoben; dies kann durch den  $\sigma$ -Donor-Charakter der Sauerstoffatome erklärt werden.

Tabelle 2.24.: Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **27** und **28** im Vergleich mit den Komplexen **29a** – **30c**

Verbindung	M	$\delta(^{13}\text{C})$			
		=CH–	=CH–	C–O	–CS <sub>2</sub> –
<b>27</b>		6,88	107,9	168,8	217,2
<b>29a</b>	Pt	7,02	112,3	172,5	178,9
<b>29b</b>	Pd	7,06	110,7	177,3	183,8
<b>29c</b>	Ni	7,03	110,3	176,9	184,8
<b>28</b>		6,90	107,6	171,3	217,2
<b>30a</b>	Pt	7,00	112,3	178,2	181,3
<b>30b</b>	Pd	7,11	110,6	177,6	182,9
<b>30c</b>	Ni	7,11	110,2	177,1	184,0

Die Massenspektren (APCI und Mikro-ESI) zeigen die Molekülonen aller Komplexe. Die jeweils berechneten Isotopenmuster  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{S}_8\text{M}$  (M = Ni, Pd, Pt) stimmen mit den gemessenen Mustern des Molekülonens überein.

Die IR-Spektren (Tabelle 2.25.) der Komplexe **29a** – **30c** zeigen starke Absorptionsbanden im Bereich von 1518 bis 1491  $\text{cm}^{-1}$ , die den  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Eine Abnahme der Wellenzahl für die  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden, verglichen mit denen der freien Ester **27** bzw. **28**, ist ein Hinweis auf eine stärkere Delokalisierung der Elektronendichte in den Chelatkomplexen **29a** – **30c**. Die  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande wird bei Werten von etwa 1260  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.

Tabelle 2.25.: Ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **27** bzw. **28** und **29a** – **30c**

Verbindung	M	$\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{C}-\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{C}=\text{S})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>27</b>		1591/1569	1235
<b>29a</b>	Pt	1500	1264
<b>29b</b>	Pd	1513/1491	1258
<b>29c</b>	Ni	1515/1497	1263
<b>28</b>		1591/1570	1236
<b>30a</b>	Pt	1598	1260
<b>30b</b>	Pd	1598/1559	1257
<b>30c</b>	Ni	1601/1589	1256

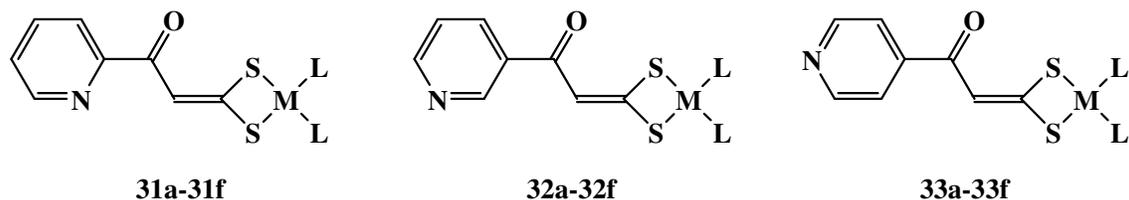
## 2.5. Synthese und Charakterisierung der pyridylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe 31a – 33f [99]

2-Pyridylsubstituierte Verbindungen mit einem aktivierten  $\beta$ -ständigem Wasserstoffatom sind sehr gut für *ortho*-Palladierungsreaktionen geeignet, wobei ein fünfgliedriger Metallacyclus gebildet wird. In der Literatur sind solche metallorganischen Reaktionen ausführlich beschrieben [100]. Anwendungen dieses Reaktionstyps in der organischen Synthese [101, 102], im Bereich flüssigkristalliner Substanzen [103, 104] sowie biologisch aktiver Verbindungen [105, 106] werden diskutiert. Die dabei entstehenden freien Koordinationsstellen des Palladiums bieten die Möglichkeit zur weiteren Komplexierung, z.B. durch Acetylacetonat-Liganden [107].

Pyridyl-Liganden sind eine ideale Ausgangssubstanz für das „crystal engineering“ selbstorganisierender Systeme: In der Literatur werden sowohl zwei- [108, 109] als auch dreidimensional vernetzte Koordinationsverbindungen [110] beschrieben. Hierbei werden hauptsächlich 4-substituierte Verbindungen verwendet.

Desweiteren wurden intramolekulare Wechselwirkungen eines Pyridinrings mit einer Thio-carbonyl- bzw. einer Carbonylgruppe untersucht [111]. Damit wird die beobachtete Regio-selektivität bei Alkylierung des Stickstoffatoms in diesem Pyridyrling erklärt.

Als Bausteine für die Synthese stickstofffunktionalisierter  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren können pyridylsubstituierte Methylketone eingesetzt werden. Bisher ist es nicht gelungen, die entsprechenden pyridylsubstituierten  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren analytisch rein herzustellen, da die Rohprodukte dieser Verbindungen unlöslich sind und keine weitere Reinigung bzw. Umsetzung möglich ist. In der Literatur ist dazu bisher nur ein Beispiel bekannt [112], jedoch sind für die hier erwähnte 4-Pyridyl- $\beta$ -hydroxydithiocarbonsäure keine analytischen Daten angegeben. Wiederum kam die modifizierte Synthesevariante zum Einsatz, mit der es möglich ist, die pyridylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **31a – 33f** (Abb. 2.32.) durch Eintopfsynthese darzustellen.



2-pyridylsubstituierte Komplexe			3-pyridylsubstituierte Komplexe			4-pyridylsubstituierte Komplexe		
Nr.	M	L	Nr.	M	L	Nr.	M	L
<b>31a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	<b>32a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	<b>33a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>
<b>31b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	<b>32b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	<b>33b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>
<b>31c</b>	Pt	½ dppe	<b>32c</b>	Pt	½ dppe	<b>33c</b>	Pt	½ dppe
<b>31d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	<b>32d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	<b>33d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>
<b>31e</b>	Pd	½ dppe	<b>32e</b>	Pd	½ dppe	<b>33e</b>	Pd	½ dppe
<b>31f</b>	Ni	½ dppe	<b>32f</b>	Ni	½ dppe	<b>33f</b>	Ni	½ dppe

Abb. 2.32.: pyridylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe **31a** – **33f**

Kalium-*tert*-Butylat wird in Diethylether suspendiert und eine Mischung aus dem entsprechenden Pyridyl-Methyl-Keton und Schwefelkohlenstoff im Überschuss bei -70°C zugepft. Nach Bildung des intermediären 1,1-Ethendithiolates erfolgt die Zugabe einer Lösung bzw. Suspension des entsprechenden Phosphin-Metallkomplexes. Durch mehrmaliges Waschen der organischen Phase mit Wasser können die Nebenprodukte nach Beendigung der Reaktion abgetrennt und die 1,1-Ethendithiolatokomplexe isoliert werden. Die Reinigung der Rohprodukte durch Umkristallisation in Dichlormethan / Pentan liefert feinkristalline Pulver.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen die typischen Signale der Pyridylringe. Das wichtigste Signal ist das der Methingruppe. Im Vergleich mit denen in freien β-Hydroxydithiozimsäuren bzw. -estern sollten diese Signale in den 1,1-Ethendithiolatokomplexen zu hohem Feld verschoben auftreten. Dieser Effekt kann zumindest in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 3- und 4-Pyridylsubstituierten Komplexe beobachtet werden. Hier liegen die chemischen Verschiebungen zwischen δ = 6,3 und δ = 6,6. Dagegen sind die Signale der Methinprotonen der Verbindungen **31a** – **31f** im Vergleich mit denen der Verbindungen **32a** – **33f** um etwa 1 ppm zu tiefem Feld verschoben. Diese Beobachtung kann mit einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen dem Methinproton und dem Stickstoff im Pyridylring erklärt werden. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten bestätigen die Ergebnisse der <sup>1</sup>H-NMR-Experimente. Verglichen mit den Signalen in freien β-Hydroxydithiozimsäuren erscheinen die Signale der CS<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome zu hohem Feld verschoben. Für die Komplexe **31a** – **33f** zeigen die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

eine tieffeldverschobene Resonanz des Methinkohlenstoffatoms im Bereich von  $\delta = 117 - 120$  mit einer  $^3J_{C-Pt}$ -Kopplung (59 – 75 Hz) und einer kleinen  $^4J_{C-P}$ -Kopplung (3,8 – 5,9 Hz). Die C=O-Signale erscheinen bei  $\delta = 186,0 - 193,5$  und sind im Vergleich mit unkoordinierten Dithiosäuren zu tiefem Feld verschoben. Tabelle 2.26. zeigt ausgewählte Signale der  $^1H$ -NMR und der  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Komplexe **31a – 33f**.

Tabelle 2.26.: Ausgewählte  $^{13}C$ -NMR-Signale der Komplexe **31a – 33f**

Nr.	M	L	$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR				
			$\delta$ (=CH-)	$\delta$ (CS <sub>2</sub> )	$\delta$ (C=O)	$\delta$ (=CH-)	$^3J_{C-Pt}$ [Hz]	$^4J_{C-P}$ [Hz]
<b>31a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	7,11	184,4	186,9	118,4	75	5,1
<b>31b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	7,23	184,2	189,5	119,4	53	4,5
<b>31c</b>	Pt	½ dppe	7,20	184,4	185,9	119,4	64	5,0
<b>31d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	7,11	184,3	190,6	117,9		3,7
<b>31e</b>	Pd	½ dppe	7,23	184,3	193,5	119,5		4,3
<b>31f</b>	Ni	½ dppe	7,32	185,1	186,7	117,0		4,0
<b>32a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	6,38	183,7	187,6	119,2	71	5,5
<b>32b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	6,48	183,4	190,2	119,5	59	5,1
<b>32c</b>	Pt	½ dppe	6,49	183,4	191,6	120,0	60	4,9
<b>32d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	6,60	183,6	191,2	118,0		4,3
<b>32e</b>	Pd	½ dppe	6,71	183,4	194,2	119,5		4,2
<b>32f</b>	Ni	½ dppe	6,57	184,4	187,5	117,1		3,8
<b>33a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	6,27	183,5	189,2	118,1	63	5,9
<b>33b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	6,47	183,3	191,9	119,2	61	4,8
<b>33c</b>	Pt	½ dppe	6,46	183,4	193,5	119,8	60	5,5
<b>33d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	6,58	183,5	192,8	117,8		4,5
<b>33e</b>	Pd	½ dppe	6,68	183,3	196,0	119,2		4,3
<b>33e</b>	Ni	½ dppe	6,54	184,2	189,2	116,9		4,2

Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren der Komplexe **31a – 33f** zeigen das Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems. In den Spektren der Platinkomplexe **31a – 31c**, **32a – 32c**, **33a – 33c** werden zusätzlich Platinsatelliten gefunden. Die Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten liegen im Bereich zwischen 3100 und 3000 Hz ( $P_1$ ) bzw. 2900 und 2800 Hz ( $P_2$ ). In Tabelle 2.27. sind die Kopplungskonstanten  $^1J_{PtP}$  und die Kopplungskonstanten  $^2J_{PP}$  zusammengefasst.

Tabelle 2.27.: Platin-Phosphor- und Phosphor-Phosphor- Kopplungskonstanten der Komplexe 31a – 33f

Nr.	M	L	$^1J_{\text{Pt-P}}$ [Hz]	$^1J_{\text{P-P}}$ [Hz]	$^2J_{\text{P-P}}$ [Hz]
<b>31a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3098	2902	22
<b>31b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	2973	2815	21
<b>31c</b>	Pt	½ dppe	2992	2822	11
<b>31d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			44
<b>31e</b>	Pd	½ dppe			42
<b>31f</b>	Ni	½ dppe			32
<b>32a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3106	2947	22
<b>32b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	2995	2821	21
<b>32c</b>	Pt	½ dppe	3016	2816	10
<b>32d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			43
<b>32e</b>	Pd	½ dppe			42
<b>32f</b>	Ni	½ dppe			32
<b>33a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	3138	2933	22
<b>33b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	2997	2823	21
<b>33c</b>	Pt	½ dppe	3018	2821	11
<b>33d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>			43
<b>33e</b>	Pd	½ dppe			42
<b>33f</b>	Ni	½ dppe			32

Die FAB-Massenspektren zeigen das Molekülion und als wichtige weitere Signale die der [L<sub>2</sub>M]<sup>+</sup>- und [L<sub>2</sub>MS]<sup>+</sup>-Fragmente.

In den in Nujol aufgenommenen IR-Spektren werden die Absorptionsbanden der C=O-Schwingung bei Wellenzahlen zwischen 1560 und 1610 cm<sup>-1</sup> gefunden. Diese Schwingungen sind in Tabelle 2.28. zusammengefasst.

Tabelle 2.28.: IR-Banden der C=O-Schwingung der Komplexe **31a** – **33f**

Nr.	M	L	$\nu$ (C=O) [cm <sup>-1</sup> ]		
<b>31a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	1616	1579	1563
<b>31b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	1619	1580	1563
<b>31c</b>	Pt	½ dppe	1618	1580	1565
<b>31d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	1614	1582	1565
<b>31e</b>	Pd	½ dppe	1612	1580	1564
<b>31f</b>	Ni	½ dppe	1617	1578	1563
<b>32a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	1619	1583	
<b>32b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	1609	1579	
<b>32c</b>	Pt	½ dppe	1606	1581	
<b>32d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	1610	1582	
<b>32e</b>	Pd	½ dppe	1603	1581	
<b>32f</b>	Ni	½ dppe	1607	1579	
<b>33a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	1609	1586	
<b>33b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	1609	1587	
<b>33c</b>	Pt	½ dppe	1609	1588	
<b>33d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	1610	1586	
<b>33e</b>	Pd	½ dppe	1605	1580	
<b>33f</b>	Ni	½ dppe	1612	1593	

Die UV-Vis-Spektren der 1,1-Ethendithiolatkomplexe **31a** – **33f** weisen Absorptionsbanden zwischen 370 - 390 nm mit Absorptionskoeffizienten  $\lg \epsilon$  von etwa 4,4 auf. In den Palladium- (**31d**, **31e**, **32d**, **32e**, **33d**, **33e**) und Nickel- (**31f**, **32f**, **33f**) komplexen wird eine weitere Absorptionsbande bei Wellenlängen um 330 nm ( $\lg \epsilon$  etwa 4,3) gefunden. Diese Ergebnisse werden durch Literaturangaben bestätigt [113], sie sind typisch für intra-Ligand  $\pi$ - $\pi^*$  Übergänge. Tabelle 2.29. zeigt die Wellenlänge der Absorptionsmaxima sowie die Absorptionskoeffizienten  $\lg \epsilon$  der Komplexe **31a** – **33f**.

Tabelle 2.29.: Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  und Absorptionskoeffizienten  $\lg \epsilon$  der Komplexe **31a** – **33f**.

Nr.	M	L	$\lambda_{\max}$ [nm]		$\lg \epsilon$	
<b>31a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	399		4,68	
<b>31b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	399		4,30	
<b>31c</b>	Pt	½ dppe	391		4,51	
<b>31d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	393	331	4,36	4,30
<b>31e</b>	Pd	½ dppe	386	329	4,49	4,32
<b>31f</b>	Ni	½ dppe	396	343	4,51	4,38
<b>32a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	392		4,24	
<b>32b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	390		4,35	
<b>32c</b>	Pt	½ dppe	385		4,60	
<b>32d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	370	331	4,58	4,51
<b>32e</b>	Pd	½ dppe	378	327	4,55	4,39
<b>32f</b>	Ni	½ dppe	390	340	4,15	4,05
<b>33a</b>	Pt	PPh <sub>3</sub>	395	340	4,37	4,26
<b>33b</b>	Pt	PEt <sub>3</sub>	396		4,70	
<b>33c</b>	Pt	½ dppe	391		4,28	
<b>33d</b>	Pd	PPh <sub>3</sub>	386	330	4,20	4,16
<b>33e</b>	Pd	½ dppe	386	326	3,63	3,45
<b>33f</b>	Ni	½ dppe	396	340	4,55	4,44

Langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der Komplexe **32d** bzw. **33b** in Dichlormethan liefert gelbe Kristalle, die zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abb. 2.33.). Für Komplex **32d** werden folgende Ergebnisse erhalten: die C=O-Bindungslänge von 1.235(7) Å liegt im typischen Bereich einer Carbonylgruppe. Der Doppelbindungscharakter der C=C-Doppelbindung zwischen C(1) and C(2) wird durch eine Bindungslänge von 1.366(8) Å bestätigt, während ein Abstand von 1.423(8) Å für eine Einfachbindung zwischen C(2) and C(3) spricht. Das Palladiumion ist annähernd quadratisch-planar von zwei Phosphor- und zwei Schwefelatomen umgeben, wobei der Winkel S(1) - Pd - S(2) 74,56(5)° beträgt, der Winkel P(1) - Pd - P(2) 99,57(5)°. Die Bindungslängen zwischen Pd und P betragen 2.301(1) Å und 2.318(1) Å. Zwischen Pd und S ist der Bindungsabstand nur minimal größer: 2.314(1) Å und 2.336(1) Å. Ähnliche Ergebnisse wurden für Komplex **33b** erhalten.

Intermolekulare Wechselwirkungen können weder bei Komplex **32d** noch **33b** beobachtet werden. In Tabelle **2.30.** sind wichtige Bindungslängen der Komplexe **32d** und **33b** zusammengefasst.

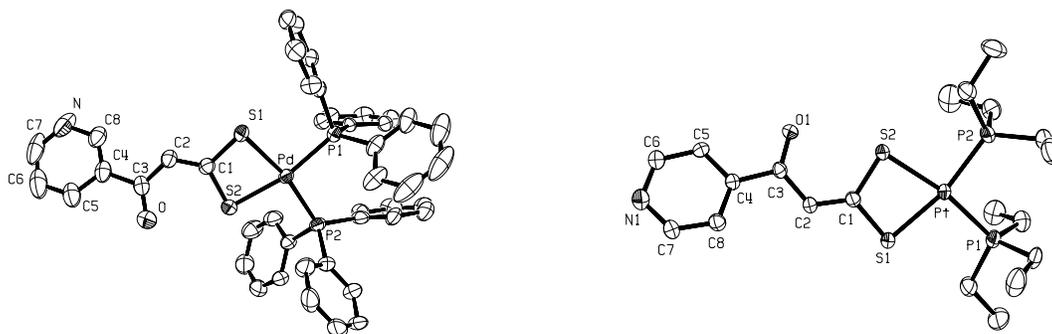


Abb. **2.33.**: Struktur der Komplexe **32d** (links) und **33b** (rechts) im Kristall

Tabelle **2.30.**: Wichtige Bindungslängen in den Komplexe **32d** und **33b**

Bindung		Bindungslänge [Å]	
		Komplex <b>32d</b>	Komplex <b>33b</b>
	M	Pd	Pt
	L	PPh <sub>3</sub>	PEt <sub>3</sub>
C(3) – O		1,235(7)	1,228(6)
C(1) – C(2)		1,366(8)	1,361(7)
C(2) – C(3)		1,423(8)	1,448(7)
M – P(1)		2,301(1)	2,281(1)
M – P(2)		2,318(1)	2,274(1)
M – S(1)		2,314(1)	2,347(1)
M – S(2)		2,336(1)	2,348(1)

## 2.6. S–R–S- und O–R–O- verbrückte $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester

In der Literatur finden sich Beispiele für Synthese und Komplexierung von alkylsubstituierten Dicatechol-Liganden mit Ti(IV). Auch andere Metalle, wie Fe(III), Al(III), Ga(III) oder V(IV), fanden Verwendung zur Komplexierung von Dicatechol-Liganden mit unterschiedlichen Spacern [114]. Hierbei bilden sich helicale Strukturen aus. Ähnliche Strukturelemente bei den verbrückten Liganden lassen verwandte Strukturen erwarten.

Weitere solcher Systeme wurden bereits hinsichtlich selbstorganisierender Eigenschaften untersucht [115]. Glycolat- bzw. Catechol- verbrückte 1,3-Diketone bilden hier die Grundlage zur Synthese von Metallacoronaten mit helicalen Strukturen. Da die zu synthetisierenden neuartigen O–R–O-verbrückten Verbindungen homologe Strukturelemente enthalten, bieten sich auch hier interessante strukturelle Besonderheiten.

Bisher jedoch fanden für diese Anwendungen O,S-Chelatsysteme keine Beachtung in der Literatur.

### 2.6.1. Synthese und Charakterisierung der hexyloxysubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure **35**

4-Hydroxy-acetophenon **3** kann unter Verwendung von 1-Bromhexan an der Hydroxygruppe verethert werden. Durch Umsetzung des entstehenden Acetophenons **34** mit Schwefelkohlenstoff und anschließender Protonierung mit verdünnter Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) wird die 4-Hexyloxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **35** isoliert (Abb. 2.34.).

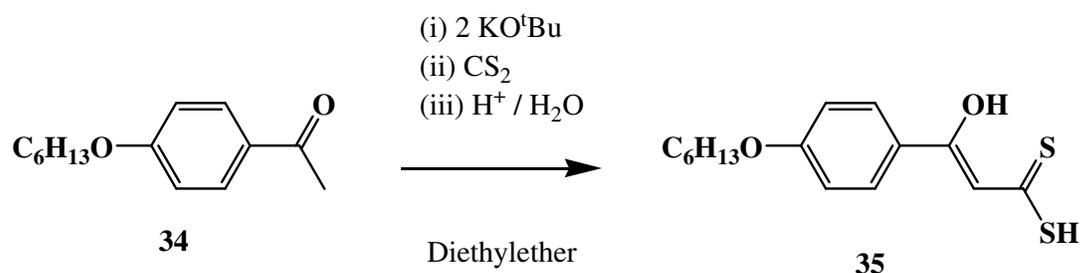


Abb. 2.34.: Synthese der 4-Hexyloxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **35**

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **35** wird das Signal des SH-Protons bei  $\delta = 5,29$  gefunden, das des OH-Protons bei  $\delta = 15,42$ . Das Signal des Methinprotons wird bei  $\delta = 6,91$  detektiert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der 4-Hexyloxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **35** zeigt die

Signale des C–OH-Kohlenstoffatoms ( $\delta = 173,2$ ) und des CS<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms ( $\delta = 208,7$ ). Das Signal des Methin-Kohlenstoffatoms wird bei  $\delta = 107,4$  gefunden.

Im Massenspektrum (DCI mit H<sub>2</sub>O) wird das Molekülion der protonierten Dithiocarbonsäure **35** als Basispeak detektiert. Ein wichtiger Fragmentpeak bei  $m/z = 263$  entsteht durch Abspaltung der SH-Funktion.

### 2.6.2. Synthese und Charakterisierung der S–R–S-verbrückten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäureester **36** – **38**

Beim Versuch, die 4-Hexyloxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **35** zu deprotonieren und mit aliphatischen Dihalogeniden umzusetzen, wird das erwünschte Produkt, hier der S–R–S-verbrückte Ligand **37**, nicht gefunden. Vielmehr bildet sich mit dem intermediär entstehenden 1,1-Ethendithiolato-Dianion ein cyclisches  $\beta$ -Oxoketendithioacetal (Abb. **2.35.**) [10]. Aufgrund unterschiedlicher Substitution am Methin-Kohlenstoffatom sind die beiden S–CH<sub>2</sub>-Gruppen in der Butylgruppe magnetisch nicht äquivalent. Damit kann diese Verbindung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch anhand des doppelten Signalsatzes des Butylrestes nachgewiesen werden.

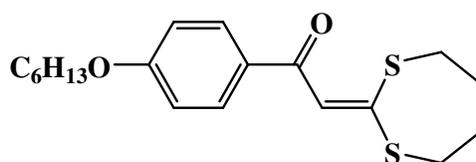


Abb. **2.35.**: nicht erwünschtes Produkt: cyclisches  $\beta$ -Oxoketendithioacetal

Die Nucleophilie des 1,1-Ethendithiolato-Dianions ist größer als die des Monoanions, jedoch ist die Ausbildung der Keto-Struktur, wie auch schon bei den 1,1-Ethendithiolatioden beobachtet, energetisch äußerst günstig und somit gegenüber der Enol-Struktur bevorzugt.

Jedoch gelingt die Synthese der S–R–S-verbrückten Verbindungen **36** – **38** nach selektiver Deprotonierung der SH-Funktion der Verbindung **35** im Zweiphasensystem Trichlormethan/Wasser mittels Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid. Anschließend erfolgt die Umsetzung des entstehenden Monoanions mit der entsprechenden Di- bzw. Trihalogenverbindung (Abb. **2.36.**). Das Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid wird dabei in der wässrigen Phase aus Tetra-*n*-butylammoniumbromid und Natriumhydroxid erhalten.

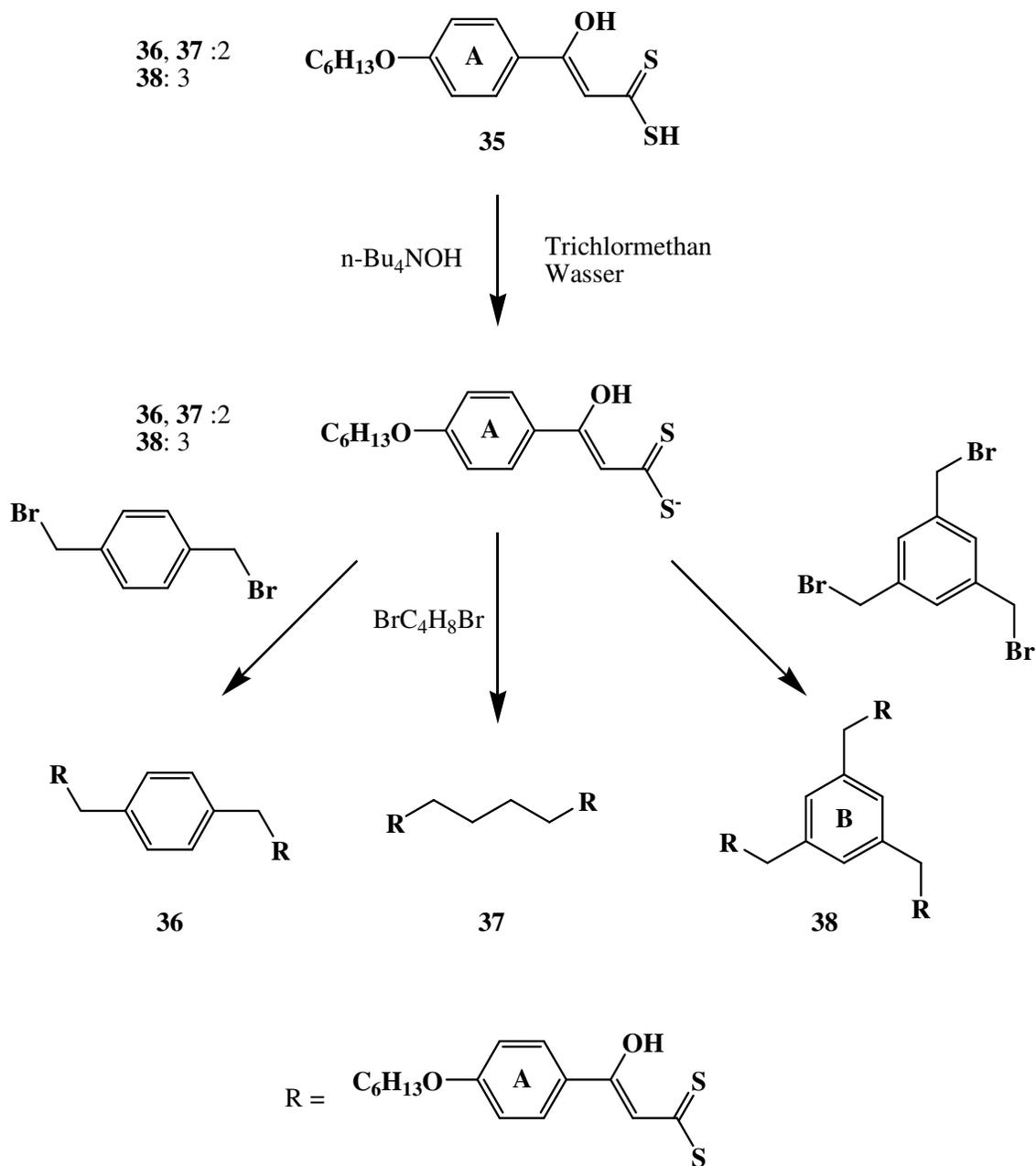


Abb. 2.36.: Synthese der S–R–S-verbrückten Liganden **36** – **38**

Die Verbindungen **36** – **38** besitzen ein Inversionszentrum in der Dithiobrücke. Damit sind die Dithiocarbonsäurereste chemisch äquivalent. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheint nur ein Signalsatz.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des S–(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>–S-verbrückten Liganden **37** werden die Signale der S–CH<sub>2</sub>-Protonen als Triplett bei  $\delta = 3,30$  gefunden. Ein Quintett bei  $\delta = 1,86$  wird detektiert, das der weiteren CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Brücke zuzuordnen ist. Dieses Aufspaltungsmuster zeigt

die Kopplung zur S-CH<sub>2</sub>- und zur benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe an, für die jedoch aufgrund der symmetrischen Anordnung des Moleküls kein separates Signal gefunden wird. Diese Ergebnisse werden auch bei Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden anderen Dithiolato-verbrückten Liganden **36** und **38** erhalten. Hier erscheinen die Signale der S-CH<sub>2</sub>-Gruppe bei chemischen Verschiebungen um 4,45 ppm. Das Aromatensignal der *p*-Xylyl-Einheit in der Verbindung **36** wird als Singulett bei  $\delta = 7,32$  detektiert. Im Dithiolato-verbrückten Liganden **38** wird das Aromatenproton im Ring **B** (Abb.2.36) als Singulett bei  $\delta = 7,28$  gefunden. Weiterhin treten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aller drei Verbindungen **36** – **38** Signale für die Methin-Protonen im erwarteten Bereich um 6,90 ppm und für die OH-Funktionen um 15,10 ppm als Singuletts auf. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Dithiolato-verbrückten Verbindungen **36** – **38** werden die Signale der verbrückenden S-CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen  $\delta = 32,5$  und  $\delta = 37,4$  detektiert; sie liegen damit im typischen Bereich eines Dithiocarbonsäureesters. Die Signale der Methin-Kohlenstoffatome werden bei den für diese Verbindungsklasse typischen Werten um 107,0 ppm gefunden, ebenso die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der C-OH-Kohlenstoffatome (um 170,0 ppm). Stark tieffeldverschobenen Signale treten um 213,5 ppm auf, sie sind den Thiocarbonyl-Kohlenstoffatomen zuzuordnen.

Die DCI (H<sub>2</sub>O)-Massenspektren der Dithiolato-verbrückten Liganden **36** – **38** zeigen das gleiche Auspaltungsmuster. Der Basispeak ist stets bei  $m/z = 221$  zu finden. Dieses Fragment ( $[\text{H}_6\text{C}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}-\text{C}=\text{S}+\text{H}]^+$ ) entsteht durch Abspaltung des C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Restes der Hexylkette und der Dithiolatobrücke einschließlich eines Schwefelatoms. Für die Verbindungen **36** und **37** wird das Molekülion in geringer Intensität detektiert.

Die IR-Spektren der Verbindungen **36** – **38** werden als Verreibung in Nujol aufgenommen. Es werden Banden der  $\nu(\text{C}-\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen um 1600 cm<sup>-1</sup> und 1580 cm<sup>-1</sup> sowie der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingungen um 1235 cm<sup>-1</sup> gefunden. Tabelle 2.31. zeigt wichtige IR-Schwingungsbanden der Verbindungen **36** – **38**.

Tabelle 2.31.: Relevante IR-Schwingungsbanden der S-R-S-verbrückten Liganden **36** – **38**.

Nr.	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$[\text{cm}^{-1}]$		$\nu(\text{C}=\text{S})$
	$\nu(\text{C}-\text{C})$			$[\text{cm}^{-1}]$
<b>36</b>	1605	1582	1563	1229
<b>37</b>	1607	1585	1564	1239
<b>38</b>	1601	1583	1564	1237

### 2.6.3. Synthese und Charakterisierung der O–R–O-verbrückten Verbindungen **39** und **40**

Durch Umsetzung von Verbindung **3** mit 1,2-Dibromethan kann 1,2-(*p*-Acetylphenoxy)-ethan **39** hergestellt werden (Abb. 2.37.).

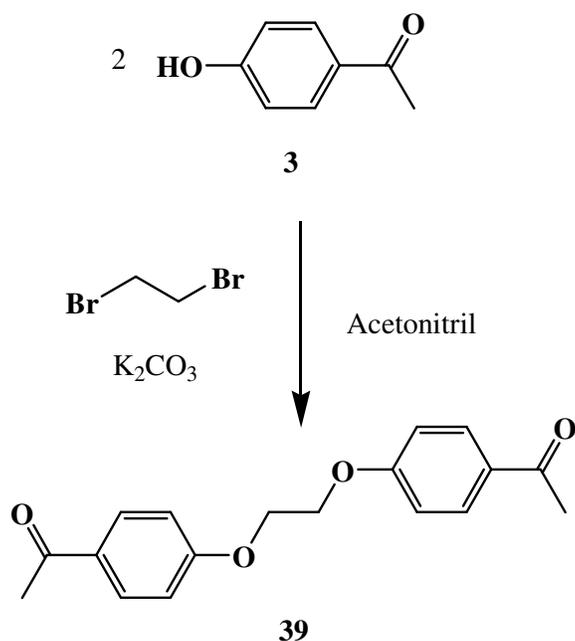


Abb. 2.37.: Synthese des 1,2-(*p*-Acetylphenoxy)-ethan **39**

Auch die Verbindung **39** ist eine symmetrische Verbindung. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wird nur ein Signalsatz gefunden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **39** wird das Signal der Acetylgruppe bei  $\delta = 2,52$  beobachtet. Das Multiplett bei  $\delta = 4,38$  ist den Protonen der Ethylenbrücke zuzuordnen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt ein relevantes Signal bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = 66,4$ . Es wird den Ethylenbrücken-Kohlenstoffatomen zugeordnet.

Im DEI-Massenspektrum wird das Molekülion bei  $m/z = 298$  als Basispeak gefunden. Ein wichtiger Fragmentpeak wird bei  $m/z = 293$  (Abspaltung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe) detektiert.

Das IR-Spektrum der Verbindung **39** wird als Verreibung in Nujol aufgenommen. Als wichtigste Bande ist die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei  $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

Das 1,2-(*p*-Acetylphenoxy)-ethan **39** kann zweimal mit Schwefelkohlenstoff umgesetzt werden. Wird das entstehende Intermediat mit 1-Bromhexan verestert, wird die Verbindung **40** isoliert (Abb. 2.38.).

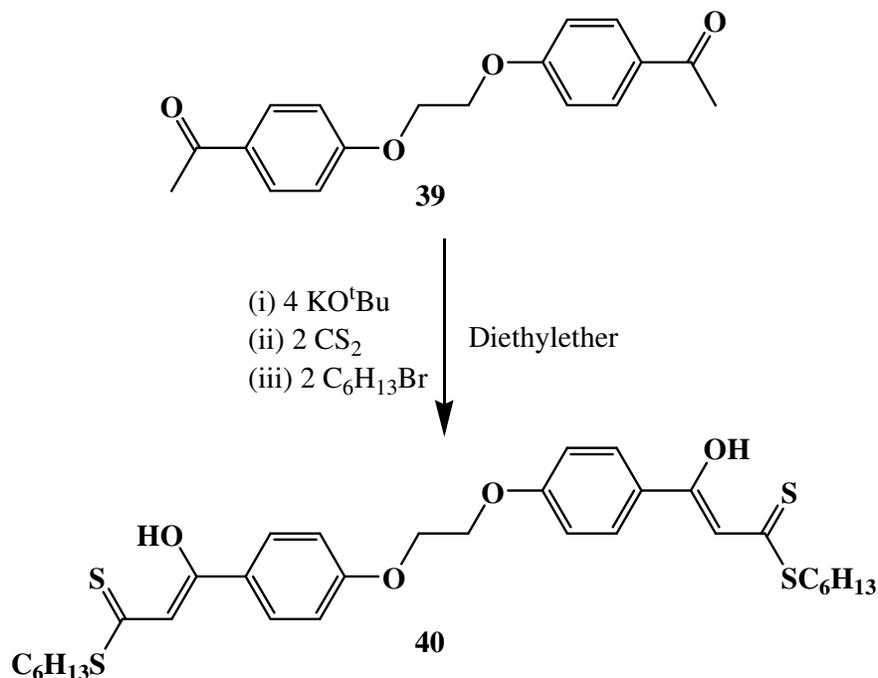


Abb. 2.38.: Synthese des O–R–O-verbrückten Liganden **40**

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **40** wird das Signal des Methinproton bei  $\delta = 6,87$  und das des OH-Protons bei  $\delta = 15,19$  gefunden. Diese Beobachtungen sprechen für die Ausbildung der Enol-Struktur in Verbindung **40**. Das Signal bei  $\delta = 4,40$  erscheint als Singulett, ist aber den Ethylprotonen in der Brücke zuzuordnen. Das Signal der S–CH<sub>2</sub>-Gruppe wird bei  $\delta = 3,22$  als Triplett detektiert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt das Signal des Methin-Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 107,3$ . Die Signale des C–OH- ( $\delta = 169,5$ ) und des C=S-Kohlenstoffatoms ( $\delta = 215,4$ ) werden im erwarteten Bereich für die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester detektiert. Das Signal des S–CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms wird bei  $\delta = 33,4$  und das des Kohlenstoffatoms in der Ethenbrücke bei  $\delta = 66,5$  gefunden.

Das Massenspektrum (DCI mit H<sub>2</sub>O) zeigt das Molekülion des O–R–O-verbrückten Liganden **40** nur in geringer Intensität. Basispeak ist der Fragmentpeak bei  $m/z = 236$ .

Im IR-Spektrum (Nujol) werden starke Banden bei  $\nu = 1606 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Diese werden durch die  $\nu(\text{C–O})$  und die  $\nu(\text{C=C})$ -Schwingungen hervorgerufen. Die Bande bei  $\nu = 1234 \text{ cm}^{-1}$  ist der  $\nu(\text{C=S})$ -Schwingung zuzuordnen.

Nach Deprotonierung der Verbindungen **36** – **39** mit Natriumacetat können die Liganden über O und S unter Verwendung von  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  komplexiert werden. Allerdings konnten bisher nur die Rohprodukte der entsprechenden mehrkernigen O,S-Chelatkomplexe mit den Liganden **37** und **40** isoliert werden. Sie wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit auch nur IR-spektroskopisch untersucht und anhand charakteristischer Bandenverschiebungen, insbesondere der  $\nu(\text{C}-\text{O})$  und der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen nachgewiesen. Somit ist bisher auch noch keine Aussage über die tatsächliche Konformation dieser mehrkernigen Komplexe möglich. Die Tatsache, dass diese Komplexe als sehr schlecht lösliche, orange Pulver anfallen, legt den Schluss nahe, dass es sich bei den entstehenden Verbindungen um Koordinationspolymere handelt. Variationen in der Syntheseführung könnten hier zum Erfolg führen.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Allgemeines

Alle beschriebenen Umsetzungen werden in Schlenkgefäßen bzw. Rundkolben unter Schutzgasatmosphäre (Argon, Fa. Linde AG) durchgeführt. Die Reaktionsgefäße werden vor Verwendung evakuiert und kurz ausgeheizt. Sämtliche Lösungsmittel werden nach den konventionellen Methoden getrocknet bzw. ketyliert und unter Schutzgas aufbewahrt. Das Abziehen der Lösungsmittel und das Trocknen der Produkte erfolgt im Hochvakuum. Die Ausbeute bezieht sich auf die im molaren Unterschluß eingesetzte Komponente. Eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie nach der aufsteigenden Methode. Zur chromatographischen Reinigung der Rohprodukte wird als stationäre Phase Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße 0,2 – 0,5 mm) verwendet.

Die Schmelzpunkte werden am Mikroskop mit Heiztisch ST 25 der Firma Franz Küstner Nachf. Dresden gemessen und sind nicht korrigiert.

Die Messungen der NMR-Spektren erfolgen an den Spektrometern AC 400 bzw. AC 200 der Firma Bruker ( $^1\text{H}$ -NMR: 400 MHz bzw. 200 MHz;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 100 MHz bzw. 50 MHz;  $^{31}\text{P}$ -NMR: 162 MHz bzw. 81 MHz). Sämtliche Spektren werden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel werden  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{DMSO-d}_6$  verwendet. Als interne Referenz dienen bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Signale der Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 7,24$ ;  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta = 2,49$ ). Bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bezieht sich die chemische Verschiebung auf die der Kohlenstoffatome der deuterierten Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 77,0$ ;  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta = 39,5$ ). Zur Messung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wird 85%-ige Phosphorsäure als externer Standard verwendet.

Die Massenspektren werden an folgenden Spektrometern aufgenommen: SSQ 10 bzw. MAT95XL. Die Ionisierung erfolgt mittels EI, DCI mit  $\text{H}_2\text{O}$ , ESI in Chloroform und Methanol, FAB in Nitrobenzylalkohol oder APCI in Toluol und Chloroform. Die Signale werden folgendermaßen angegeben: Verhältnis Masse/Ladung (Fragment; rel. Intensität).

Die IR-Spektren werden an einem Perkin Elmer System 2000 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Dabei werden die Substanzen als Verreibung mit Nujol oder als KBr-Preßling vermessen.

Die Elementaranalysen (CHS-Analysen) stellen Ergebnisse von Einzelmessungen dar und werden am CHNO-Rapid der Firma Heraeus durchgeführt.

Zur Messung der UV-Vis-Spektren kommt das Varian CARY 1 UV-Vis-Spektrophotometer zum Einsatz.

Die Ausgangsstoffe werden von den Firmen Merck, Fluka und Acros bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Folgende Ausgangsstoffe werden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  [116]

$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  [117]

$\text{dppePtCl}_2$  [118]

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  [119]

$\text{dppePdCl}_2$  [120]

$\text{dppeNiCl}_2$  [120]

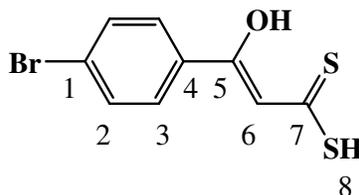
$(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$  [121]

$(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$  [122]

### 3.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### 3.2.1. Synthese der *p*-bromsubstituierten $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure **7**

Zu einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 2,24 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 40 ml Diethylether wird eine Lösung von 2 g (10 mmol) 4-Bromacetophenon **1** und 0,8 ml (14 mmol) Schwefelkohlenstoff in 40 ml Diethylether getropft. Eine orange Suspension wird gebildet, die zwei Stunden bei  $-70^\circ\text{C}$  und zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und Phasentrennung wird die rote wässrige Phase mit verdünnter Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) bis  $\text{pH} = 6$  angesäuert. Der ausfallende orange Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Essigester/Hexan umkristallisiert.



*4*-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **7**

oranger, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 1,75 g (64 %)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub>OBr (275,191 g/mol)

ber.: C: 39,28; H: 2,56; S: 23,30 %

gef.: C: 39,30; H: 2,43; S: 23,06 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5,44 (s; 1H; H<sup>8</sup>; SH); 6,88 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,58 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; H<sup>2</sup>; Aromat); 7,71 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat); 15,27 (s; 1H; OH)

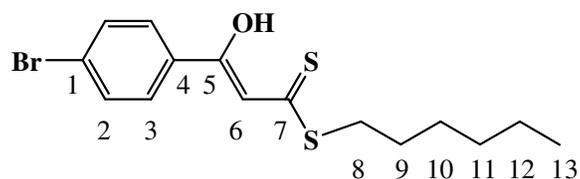
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 107,8 (C<sup>6</sup>; =CH-); 127,5 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,3 (C<sup>3</sup>; Aromat); 132,2 (C<sup>2</sup>; Aromat); 132,6 (C<sup>4</sup>; Aromat); 171,4 (C<sup>5</sup>; C-OH); 211,8 (C<sup>7</sup>; C=S)

Massenspektrum (DEI): m/z = 275 (M<sup>+</sup>; 57,4 %); 241 (M<sup>+</sup>-34; 100 %); 183 (M<sup>+</sup>-92; 39,1 %)

IR (Nujol): ν(OH, assoziiert) 3441 cm<sup>-1</sup> w; ν(SH) 2551 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=C) 1587 cm<sup>-1</sup> s; ν(C=S) 1234 cm<sup>-1</sup> s

### 3.2.2. Synthese des *p*-bromsubstituierten β-Hydroxydithiozimtsäuremethylesters **8**

Eine Lösung aus 2 g (10 mmol) 4-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 Raumtemperatur erwärmt. 1,4 ml (10 mmol) *l*-Bromhexan werden zugegeben und die orange Suspension 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und 40 ml wässrige Schwefelsäure (c = 2 mol/l) zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/ Hexan 1:1).



#### 4-Brom-β-hydroxydithiozimtsäurehexylester **8**

oranger kristalliner Feststoff

Ausbeute: 1,34 g (36%)

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>S<sub>2</sub>OBr (359,337 g/mol)

ber.: C: 50,13; H: 5,33; S: 17,85 %

gef.: C: 49,57; H: 5,13; S: 17,66 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,88 (t; 3H; H<sup>13</sup>; -CH<sub>3</sub>); 1,30 (m; 4H; H<sup>11</sup>; H<sup>12</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,43 (qui; 2H; H<sup>10</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,70 (qui; 2H; H<sup>9</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,24 (t; 2H; H<sup>8</sup>; S-CH<sub>2</sub>-); 6,83 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,55 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; H<sup>2</sup>; Aromat); 7,71 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat); 15,17 (s; 1H; OH)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14,0 (C<sup>13</sup>; -CH<sub>3</sub>); 22,5 (C<sup>11</sup>; C<sup>12</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 27,7 (C<sup>9</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,7 (C<sup>10</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 31,3 (C<sup>11</sup>; C<sup>12</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 33,7 (C<sup>8</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 107,7 (C<sup>6</sup>; =CH-); 126,4 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,0 (C<sup>3</sup>; Aromat); 132,0 (C<sup>2</sup>; Aromat); 133,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 168,0 (C<sup>5</sup>; C-OH); 217,1 (C<sup>7</sup>; C=S)

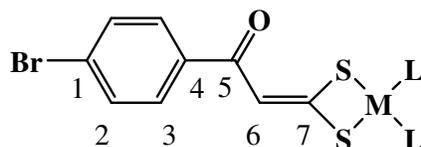
**Massenspektrum** (DEI): m/z = 359 (M<sup>+</sup>; 98,0 %); 274 (M<sup>+</sup>-85; 24,2 %); 241 (M<sup>+</sup>-118; 74,6 %); 183 (M<sup>+</sup>-176; 55,5 %)

**IR** (Nujol): ν(OH, assoziiert) 3438 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=C); ν(C-O) 1580 cm<sup>-1</sup> s; 1557 cm<sup>-1</sup> s; ν(C=S) 1231 cm<sup>-1</sup> s

### 3.2.3.Synthese *p*-bromsubstituierter 1,1-Ethendithiolatokomplexe 9a – 9f

#### AAV I

138 mg (0,5 mmol) 4-Brom-β-hydroxydithiozimtsäure **7**, 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 Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das ölige Rohprodukt aus Dichlormethan/Pentan kristallisiert. Nach Absaugen des kristallinen Produktes wird dieses mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex **9a**, Synthese nach AAV I

395 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelbgrüner kristalliner Feststoff

Ausbeute: 380 mg (76 %)

C<sub>45</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OBrPt (992,793 g/mol)

ber.: C: 54,44; H: 3,55; S: 6,46 %

gef.: C: 54,37; H: 3,72; S: 5,94 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6,27 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,24 – 7,27 (m; 12H; Phosphin); 7,35 – 7,48 (m; 20H; Phosphin; H<sup>2</sup>; Aromat); 7,63 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,5 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat);

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 118,3 (C<sup>6</sup>; =CH-); 125,6 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,4 (C<sup>3</sup>; Aromat); 129,2 – 131,5 (Phosphin); 134,8 (C<sup>2</sup>; Aromat); 140,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 184,2 (C<sup>5</sup>; C=O); 186,3 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 21,89 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3126 Hz); 22,72 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2930 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (DEI): m/z = 992 (M<sup>+</sup>; 0,04 %)

**IR** (Nujol) ν(C=O) 1614; 1584 cm<sup>-1</sup>; w

*(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 9b, Synthese nach AAV I*

251 mg (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelbgrüner kristalliner Feststoff

Ausbeute: 150 mg (24%)

C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OBrPt \* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (789,485 g/mol)

ber.: C: 33,47; H: 4,72; S: 8,12 %

gef.: C: 33,86; H: 4,82; S: 8,10 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1,53 (m; 18H; –CH<sub>3</sub>; Phosphin); 1,86 (m; 12H; –CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 6,37 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,52 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz H<sup>2</sup>; Aromat); 7,72 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat);

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8,2 (–CH<sub>3</sub>; Phosphin); 16,4 (–CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 119,3 (C<sup>6</sup>; =CH-); 125,5 (C<sup>1</sup>; Aromat); 129,4 (C<sup>3</sup>; Aromat); 131,5 (C<sup>2</sup>; Aromat); 140,6 (C<sup>4</sup>; Aromat); 183,9 (C<sup>5</sup>; C=O); 189,5 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7,21 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2815 Hz); 8,78 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2987 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz

**Massenspektrum** (DEI): m/z = 705 (M<sup>+</sup>; 10 %); 463 ([ (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS ]<sup>+</sup>; 24,2 %); 431 ([ (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt ]<sup>+</sup>; 3,6 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1608; 1582; 1558 cm<sup>-1</sup> s

*dppePt-Komplex 9c, Synthese nach AAV I*

332 mg dppePtCl<sub>2</sub>

dunkelgelber kristalliner Feststoff

Ausbeute: 315 mg (72%)

C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OBrPt \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (909,111 g/mol)

ber.: C: 46,90; H: 3,33; S: 7,05 %

gef.: C: 47,54; H: 3,15; S: 6,96 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2,44 (m; 4H; Ethylen); 6,35 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,50 (m; 14H; Phosphin; H<sup>2</sup>; Aromat); 7,73 (m; 10H; Phosphin; H<sup>3</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 27,4 – 28,7 (Ethylen); 120,0 (C<sup>6</sup>; =CH-); 125,7 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,5 – 133,5 (Phosphin; C<sup>3</sup>; C<sup>2</sup>; Aromat); 140,5 (C<sup>4</sup>; Aromat); 184,2 (C<sup>5</sup>; C=O); 190,1 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 43,45 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3009 Hz); 44,61 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2820 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz

**Massenspektrum** (DEI): m/z = 866 (M<sup>+</sup>; 11,3 %); 625 ((dppePtS)<sup>+</sup>; 7,4 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1610; 1582; 1558 cm<sup>-1</sup> vs

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 9d, Synthese nach AAV I*

351 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff

Ausbeute: 345 mg (76%)

C<sub>45</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OBrPd \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (946,599 g/mol)

ber.: C: 57,73; H: 3,83; S: 6,77 %

gef.: C: 58,34; H: 3,87; S: 6,41 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,56 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,16 – 7,43 (m; 32H; Phenyl; H<sup>2</sup>; Aromat); 7,66 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 118,1 (C<sup>6</sup>; =CH-); 125,2 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,2 – 134,5 (Phosphin; C<sup>3</sup>; C<sup>2</sup>; Aromat); 139,6 (C<sup>4</sup>; Aromat); 184,6 (C<sup>5</sup>; C=O); 189,8 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,47; 33;62; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 43 Hz

**Massenspektrum** (FAB in dmbs): m/z = 905 (M<sup>+</sup>; 2,6 %); 630 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS ]<sup>+</sup>; 6,0 %); 431 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt ]<sup>+</sup>; 2,6 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1611; 1583; 1558 cm<sup>-1</sup> s

*dppePd-Komplex 9e, Synthese nach AAV I*

288 mg dppePdCl<sub>2</sub>

dunkelgelber kristalliner Feststoff

Ausbeute: 290 mg (74%)

C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OBrPd \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (820,451 g/mol)

ber.: C: 51,97; H: 3,69; S: 7,82 %

gef.: C: 52,86; H: 3,82; S: 6,32 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2,44 (m; 4H; Ethylen); 6,68 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,41 (m; 14H; Phosphin; H<sup>2</sup>; Aromat); 7,72 (m; 10H; Phosphin; H<sup>3</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 25,9 – 27,2 (Ethylen); 119,4 (C<sup>6</sup>; =CH-); 125,1 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,4 – 134,4 (Phosphin; C<sup>3</sup>; C<sup>2</sup>; Aromat); 139,7 (C<sup>4</sup>; Aromat); 184,1 (C<sup>5</sup>; C=O); 192,8 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 53,71; 51,18; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42 Hz

**Massenspektrum** (DEI): m/z = 778 ((M+H)<sup>+</sup>; 4,0 %); 539 ((dppePtS)<sup>+</sup>; 11,6 %); 539 ((dppePd)<sup>+</sup>; 5,2 %);

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1607; 1582; 1557 cm<sup>-1</sup> s

#### *dppeNi-Komplex 9f, Synthese nach AAV 1*

264 mg dppeNiCl<sub>2</sub>

oranger kristalliner Feststoff

Ausbeute: 270 mg (74%)

C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OBrNi (730,255 g/mol)

ber.: C: 57,56; H: 4,00; S: 8,78%

gef.: C: 56,75; H: 4,07; S: 6,95%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2,19 (m; 4H; Ethylen); 6,54 (s; 1H; C<sup>6</sup>; =CH-); 7,44 (m; 14H; Phosphin; H<sup>2</sup>; Aromat); 7,68 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat); 7,79 (m; 8H; Phosphin)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 25,3 – 26,6 (Ethylen); 117,1 (C<sup>6</sup>; =CH-); 125,3 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,9 – 129,3 (Phosphin); 131,1 (C<sup>3</sup>; Aromat); 131,7 (C<sup>2</sup>; Aromat); 132,8 – 133,6 (Phosphin); 139,4 (C<sup>4</sup>; Aromat); 184,9 (C<sup>5</sup>; C=O); 186,0 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 60,01; 58,35; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33 Hz

**Massenspektrum** (FAB in dmab): m/z = 730 (M<sup>+</sup>; 0,7%)

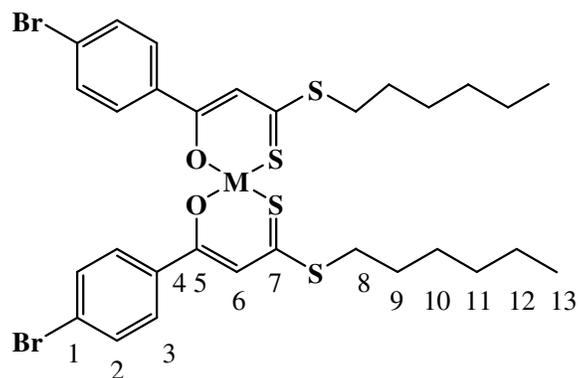
**IR** (Nujol): ν(C=O) 1614; 1581; 1558 cm<sup>-1</sup> s

#### **3.2.4. Synthese der *p*-bromsubstituierten O,S-Chelatkomplexe 10a – 10c**

##### *AAV 2*

144 mg (0,4 mmol) 4-Brom-β-hydroxydithiozimtsäuremethylester **8**, 33 mg (0,4 mmol) Natriumacetat und 0,2 mmol des jeweiligen Metallsalzes werden in 15 ml Acetonitril gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur 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, das abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.



**Pt-Komplex 10a; Synthese nach AAV 2**

94 mg (PhCN)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

roter kristalliner Feststoff

Ausbeute: 96 mg (52%)

C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>S<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrPt (911,738 g/mol)

ber.: C: 39,52; H: 3,98; S: 14,07 %

gef.: C: 39,28; H: 3,74; S: 13,40 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,89 (t; 3H; H<sup>13</sup>; -CH<sub>3</sub>); 1,32 (m; 4H; H<sup>11</sup>; H<sup>12</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,44 (qui; 2H; H<sup>10</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,79 (qui; 2H; H<sup>9</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,16 (t; 2H; H<sup>8</sup>; S-CH<sub>2</sub>-); 6,96 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,52 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,5 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat); 7,80 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,5 Hz; H<sup>2</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14,0 (C<sup>13</sup>; -CH<sub>3</sub>); 22,5 (C<sup>11;12</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,0 (C<sup>9</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,6 (C<sup>10</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 31,3 (C<sup>11;12</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,4 (C<sup>8</sup>; S-CH<sub>2</sub>-); 112,2 (C<sup>6</sup>; =CH-); 125,9 (C<sup>1</sup>; Aromat); 128,6 (C<sup>3</sup>; Aromat); 132,0 (C<sup>2</sup>; Aromat); 137,8 (C<sup>4</sup>; Aromat); 172,4 (C<sup>5</sup>; C-O-M); 178,3 (C<sup>7</sup>; C=S-M)

**Massenspektrum** (DEI): m/z = 912 ([M+H]<sup>+</sup>; 9,4 %)

**IR** (Nujol): ν(C-O); ν(C=C) 1584; 1571 cm<sup>-1</sup> s; ν(C=S) 1257 cm<sup>-1</sup> s

**Pd-Komplex 10b; Synthese nach AAV 2**

76 mg (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

roter kristalliner Feststoff

Ausbeute: 114 mg (69%)

$C_{30}H_{36}S_4O_2BrPd$  (823,078 g/mol)

ber.: C: 43,77; H: 4,41; S: 15,58 %

gef.: C: 42,90; H: 4,39; S: 16,47 %

**$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0,89 (t; 3H;  $H^{13}$ ;  $-CH_3$ ); 1,30 (m; 4H;  $H^{11}$ ;  $H^{12}$ ;  $-CH_2-$ ); 1,43 (qui; 2H;  $H^{10}$ ;  $-CH_2-$ ); 1,74 (qui; 2H;  $H^9$ ;  $-CH_2-$ ); 3,20 (t; 2H;  $H^8$ ;  $S-CH_2-$ ); 6,99 (s; 1H;  $H^6$ ;  $=CH-$ ); 7,55 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,4$  Hz;  $H^3$ ; Aromat); 7,79 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,8$  Hz; Aromat)

**$^{13}C$ -NMR** (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14,0 ( $C^{13}$ ;  $-CH_3$ ); 22,5 ( $C^{11;12}$ ;  $-CH_2-$ ); 28,3 ( $C^9$ ;  $-CH_2-$ ); 28,6 ( $C^{10}$ ;  $-CH_2-$ ); 31,3 ( $C^{11;12}$ ;  $-CH_2-$ ); 34,4 ( $C^8$ ;  $S-CH_2-$ ); 110,6 ( $C^6$ ;  $=CH-$ ); 126,5 ( $C^1$ ; Aromat); 129,2 ( $C^3$ ; Aromat); 131,8 ( $C^2$ ; Aromat); 137,3 ( $C^4$ ; Aromat); 177,2 ( $C^5$ ;  $C-O-M$ ); 183,3 ( $C^7$ ;  $C=S-M$ )

**Massenspektrum** (DEI):  $m/z = 823$  ( $[M+H]^+$ ; 18,7 %)

**IR** (Nujol):  $\nu(C-O)$ ;  $\nu(C=C)$  1583; 1571  $cm^{-1}$  s;  $\nu(C=S)$  1253  $cm^{-1}$  s

#### *Ni-Komplex 10c; Synthese nach AAV 2*

47 mg  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

dunkelroter, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 86 mg (55%)

$C_{30}H_{36}S_4O_2BrNi$  (775,348 g/mol)

ber.: C: 46,47; H: 4,68; S: 16,54 %

gef.: C: 46,29; H: 5,42; S: 15,36 %

**$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0,88 (t; 3H;  $H^{13}$ ;  $-CH_3$ ); 1,29 (m; 4H;  $H^{11}$ ;  $H^{12}$ ;  $-CH_2-$ ); 1,44 (qui; 2H;  $H^{10}$ ;  $-CH_2-$ ); 1,69 (qui; 2H;  $H^9$ ;  $-CH_2-$ ); 3,15 (t; 2H;  $H^8$ ;  $S-CH_2-$ ); 6,99 (s; 1H;  $H^6$ ;  $=CH-$ ); 7,50 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,9$  Hz;  $H^3$ ; Aromat); 7,66 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,7$  Hz;  $H^2$ ; Aromat)

**$^{13}C$ -NMR** (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14,0 ( $C^{13}$ ;  $-CH_3$ ); 22,5 ( $C^{11;12}$ ;  $-CH_2-$ ); 28,3 ( $C^9$ ;  $-CH_2-$ ); 28,5 ( $C^{10}$ ;  $-CH_2-$ ); 31,2 ( $C^{11;12}$ ;  $-CH_2-$ ); 33,5 ( $C^8$ ;  $S-CH_2-$ ); 110,2 ( $C^6$ ;  $=CH-$ ); 126,3 ( $C^1$ ; Aromat); 128,7 ( $C^3$ ; Aromat); 131,7 ( $C^2$ ; Aromat); 136,5 ( $C^4$ ; Aromat); 176,7 ( $C^5$ ;  $C-O-M$ ); 184,4 ( $C^7$ ;  $C=S-M$ )

**Massenspektrum** (DEI):  $m/z = 774$  ( $M^+$ ; 14,1 %)

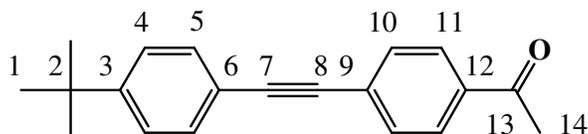
**IR** (Nujol):  $\nu(C-O)$ ;  $\nu(C=C)$  1584; 1571  $cm^{-1}$  s;  $\nu(C=S)$  1255  $cm^{-1}$  s

### 3.2.5. Synthese *p*-ethinylsubstituierter Acetophenone 11 und 12 (Sonogashira-Reaktion)

#### AAV 3

Es werden 2 g (10 mmol) 4-Bromacetophenon **1**, 702 mg (1 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  und 381 mg (2 mmol) CuI in 30 ml Toluol gelöst. Nach einstündigem Durchleiten von Argon werden 10 ml Diisopropylamin und 15 mmol der entsprechenden Ethinylverbindung zugegeben. Nach 20stündigem Erhitzen am Rückfluß wird eine schwarze Suspension erhalten, die über Kieselgur filtriert wird. Die klare Lösung wird eingeeengt und das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel mit verschiedenen Laufmittelkombinationen gereinigt.

*p*-(4-*tert*-Butylphenylethinyl)-acetophenon **11**; Synthese nach AAV 3



mobile Phase: Dichlormethan; Umkristallisation Dichlormethan/Pentan  
farbloser, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 1,19 g (43 %)

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$  (276,359 g/mol)

ber.: C: 86,91; H: 7,29 %

gef.: C: 86,62; H: 7,37 %

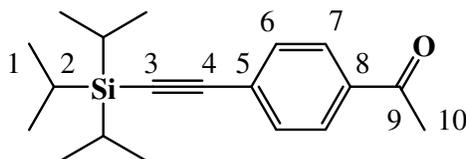
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,32$  (s; 9H;  $\text{H}^1$ ; *tert*-Butyl); 2,59 (s; 3H;  $\text{H}^{14}$ ;  $\text{O}=\text{CCH}_3$ ); 7,37 (d; 2H;  $\text{H}^4$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,8$  Hz); 7,47 (d; 2H;  $\text{H}^5$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,6$  Hz); 7,58 (d; 2H;  $\text{H}^{10}$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,6$  Hz); 7,91 (d; 2H;  $\text{H}^{11}$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,6$  Hz)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26,6$  ( $\text{C}^{14}$ ;  $\text{O}=\text{CCH}_3$ ); 31,1 ( $\text{C}^1$ ;  $^t\text{Bu}-\text{CH}_3$ ); 34,8 ( $\text{C}^2$ ;  $^t\text{Bu}-\text{CH}-$ ); 88,0 ( $\text{C}^8$ ; Ethinyl); 93,0 ( $\text{C}^7$ ; Ethinyl); 119,6 ( $\text{C}^6$ ; Aromat); 125,4 ( $\text{C}^4$ ; Aromat); 128,2 ( $\text{C}^{11}$ ; Aromat); 128,5 ( $\text{C}^9$ ; Aromat); 131,5 ( $\text{C}^{10}$ ; Aromat); 131,6 ( $\text{C}^5$ ; Aromat); 136,0 ( $\text{C}^{12}$ ; Aromat); 152,2 ( $\text{C}^3$ ; Aromat); 197,3 ( $\text{C}^{13}$ ;  $\text{C}=\text{O}$ )

**Massenspektrum** (DEI):  $m/z = 276$  ( $\text{M}^+$ ; 59,4 %); 261 ( $\text{M}^+-15$ ; 100 %); 233 ( $\text{M}^+-43$ ; 10,2 %)

**IR** (KBr-Preßling):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2217  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1679  $\text{cm}^{-1}$  s

*p*-Triisopropylsilylethynyl-acetophenon **12**; Synthese nach AAV 3



mobile Phase: Hexan/Dichlormethan 3:1

farbloses Öl

Ausbeute: 1,2 g (40 %)

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>OSi (300,469 g/mol)

ber.: C: 75,94; H: 9,39 %

gef.: C: 75,30; H: 9,37 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,11 (s; 21H; H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>; Isopropyl); 2,57 (s; 3H; H<sup>10</sup>; O=CCH<sub>3</sub>); 7,52 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz); 7,86 (d; 2H; H<sup>7</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz)

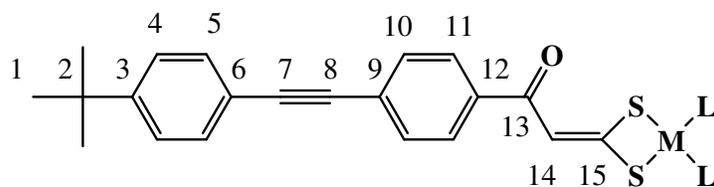
<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11,2 (C<sup>2</sup>; Isopropyl); 18,6 (C<sup>1</sup>; Isopropyl); 26,6 (C<sup>10</sup>; O=CCH<sub>3</sub>); 74,8 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 106,1 (C<sup>4</sup>; Ethinyl); 128,1 (C<sup>7</sup>; Aromat); 128,3 (C<sup>5</sup>; Aromat); 132,1 (C<sup>6</sup>; Aromat); 136,2 (C<sup>8</sup>; Aromat); 197,2 (C<sup>9</sup>; C=O)

Massenspektrum (DEI): m/z = 300 (M<sup>+</sup>; 43,0 %); 257 (M<sup>+</sup>-43; 71,9 %)

### 3.2.6. Synthese ethinylsubstituierter 1,1-Ethendithiolatkomplexe 13a – 14f

#### AAV 4

Eine Lösung aus dem entsprechenden ethinylsubstituierten Acetophenon **11** bzw. **12** und Schwefelkohlenstoff in 10 ml Diethylether wird bei -70°C zu einer Suspension von 2 Äquivalenten Kalium-*tert*-butylat in 10 ml Diethylether getropft. Die orange Suspension wird eine Stunde bei -70°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das jeweilige Metallsalz, gelöst bzw. suspendiert in 10 ml Dichlormethan, wird zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von 30 ml Wasser beendet. Nach Phasentrennung wird die organische Phase solange mit Wasser gewaschen, bis sie farblos ist. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt in Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Die Komplexe werden als kristalline Feststoffe erhalten, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 13a; Synthese nach AAV 4*

55 mg (0,2 mmol) *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-acetophenon **11**

0,016 ml (0,28 mmol) Schwefelkohlenstoff

45 mg (0,4 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

118 mg (0,15 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelbgrüner Feststoff

Ausbeute: 79 mg (49 %)

C<sub>57</sub>H<sub>48</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPt \* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1155,045 g/mol)

ber.: C: 60,31; H: 4,36; S: 5,55 %

gef.: C: 60,95; H: 4,46; S: 6,13 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,30 (s; 9H; H<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 6,42 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,20 (m; 14H; H<sup>4</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz; Phosphin); 7,30 (d; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz); 7,34 (d; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,43 (m; 18H; Phosphin); 7,77 (d; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31,1 (C<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 34,7 (C<sup>2</sup>; <sup>t</sup>Bu); 88,8 (C<sup>8</sup>; Ethynyl); 91,2 (C<sup>7</sup>; Ethynyl); 119,0 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,1 (C<sup>6</sup>; Aromat); 125,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 125,6 (C<sup>9</sup>; Aromat); 127,5 (C<sup>11</sup>; Aromat); 128,0 (t; Phosphin); 130,7 (d; Phosphin); 131,1 (C<sup>10</sup>; Aromat); 131,8 (C<sup>5</sup>; Aromat); 134,4 (t; Phosphin); 140,4 (C<sup>12</sup>; Aromat); 151,5 (C<sup>3</sup>; Aromat); 184,9 (C<sup>13</sup>; C=O); 185,3 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22,17 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3140 Hz); 23,31 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2902 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 1069 (M<sup>+</sup>; 15,5 %); 751 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS ]<sup>+</sup>; 6,8 %); 719 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt ]<sup>+</sup>; 26,5 %); 674 ([ Ph<sub>5</sub>P<sub>2</sub>PtS ]<sup>+</sup>; 12,0 %); 642 ([ Ph<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Pt ]<sup>+</sup>; 10,8 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2215 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1619 cm<sup>-1</sup>; 1599 cm<sup>-1</sup> m

*(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 13b; Synthese nach AAV 4*

55 mg (0,2 mmol) *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-acetophenon **11**

0,016 ml (0,28 mmol) Schwefelkohlenstoff

45 mg (0,4 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

50 mg (0,1 mmol) (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

oranger Feststoff

Ausbeute: 24 mg (31 %)

C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPt (781,873 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,12 (m; 18H; Phosphin –CH<sub>3</sub>); 1,30 (s; 9H; H<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 1,88 (m; 12H; Phosphin –CH<sub>2</sub>–); 6,53 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH–); 7,34 (d; 2H; H<sup>4</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz); 7,44 (d; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz); 7,49 (d; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,86 (d; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,8 (t; Phosphin –CH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 24 Hz); 16,1 (m; Phosphin –CH<sub>2</sub>–); 30,8 (C<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 34,4 (C<sup>2</sup>; <sup>t</sup>Bu); 88,5 (C<sup>8</sup>; Ethinyl); 91,0 (C<sup>7</sup>; Ethinyl); 119,6 (C<sup>6</sup>; Aromat); 119,8 (C<sup>14</sup>; =CH–); 125,0 (C<sup>4</sup>; Aromat); 125,1 (C<sup>9</sup>; Aromat); 127,3 (C<sup>11</sup>; Aromat); 130,9 (C<sup>10</sup>; Aromat); 131,0 (C<sup>5</sup>; Aromat); 140,2 (C<sup>12</sup>; Aromat); 151,3 (C<sup>3</sup>; Aromat); 184,2 (C<sup>13</sup>; C=O); 187,5 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,34 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2807 Hz); 9,16 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2995 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 781 (M<sup>+</sup>; 95,4 %); 495 ([Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 5,2 %); 463 ([Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>; 10,8 %); 431 ([Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 20,1 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2216 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1619 cm<sup>-1</sup>; 1605 cm<sup>-1</sup> m

#### *dppePt-Komplex 13c; Synthese nach AAV 4*

83 mg (0,3 mmol) *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-acetophenon **11**

0,05 ml (0,84 mmol) Schwefelkohlenstoff

67 mg (0,6 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

100 mg (0,15 mmol) dppePtCl<sub>2</sub>

rotbrauner Feststoff

Ausbeute: 26 mg (18 %)

C<sub>47</sub>H<sub>42</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPt \* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1028,897 g/mol)

ber.: C: 56,03; H: 4,31; S: 6,23 %

gef.: C: 56,10; H: 4,38; S: 7,71 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,32 (s; 9H; H<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 2,43 (m; 4H; dppe-Ethyl); 6,52 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH–); 7,44 (m; 16H; H<sup>4</sup>; H<sup>5</sup>; Aromat; Phosphin); 7,80 (m; 12H; H<sup>10</sup>; H<sup>11</sup>; Aromat; Phosphin)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27,2 (m; dppe-Ethyl); 31,0 (C<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 34,0 (C<sup>2</sup>; <sup>t</sup>Bu); 88,7 (C<sup>8</sup>; Ethinyl); 91,3 (C<sup>7</sup>; Ethinyl); 119,5 (C<sup>14</sup>; =CH–); 120,0 (C<sup>6</sup>; Aromat); 125,2 (C<sup>4</sup>; Aromat); 125,7 (C<sup>9</sup>; Aromat); 127,5 (C<sup>11</sup>; Aromat); 129,1 (m; Phosphin); 131,1 (C<sup>10</sup>; Aromat); 131,3

(C<sup>5</sup>; Aromat); 131,6 (m; Phosphin); 132,6 (m; Phosphin); 140,4 (C<sup>12</sup>; Aromat); 151,6 (C<sup>3</sup>; Aromat); 184,6 (C<sup>13</sup>; C=O); 186,0 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 43,17 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2805 Hz); 44,12 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3013 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 944 ([M+H]<sup>+</sup>; 32,8 %); 625 ([dppePtS]<sup>+</sup>; 39,6 %); 593 ([dppePt]<sup>+</sup>; 12,8 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2215 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1602 cm<sup>-1</sup> m

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 13d; Synthese nach AAV 4*

55 mg (0,2 mmol) *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-acetophenon **11**

0,016 ml (0,28 mmol) Schwefelkohlenstoff

45 mg (0,4 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

105 mg (0,15 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

oranger Feststoff

Ausbeute: 77 mg (52 %)

C<sub>57</sub>H<sub>48</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPd \* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1066,385 g/mol)

ber.: C: 65,32; H: 4,73; S: 6,01 %

gef.: C: 64,80; H: 4,81; S: 6,74 %

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,30 (s; 9H; H<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 6,62 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,18 (d; 2H; H<sup>4</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,20 (m; 12H; Phosphin); 7,35 (d; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,35 (m; 18H; Phosphin); 7,43 (d; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz); 7,78 (d; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31,1 (C<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 34,8 (C<sup>2</sup>; <sup>t</sup>Bu); 88,9 (C<sup>8</sup>; Ethinyl); 91,1 (C<sup>7</sup>; Ethinyl); 118,6 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,2 (C<sup>6</sup>; Aromat); 125,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 125,5 (C<sup>9</sup>; Aromat); 127,6 (C<sup>11</sup>; Aromat); 128,3 (t; Phosphin); 130,6 (d; Phosphin); 131,1 (C<sup>10</sup>; Aromat); 131,3 (C<sup>5</sup>; Aromat); 134,3 (t; Phosphin); 140,1 (C<sup>12</sup>; Aromat); 151,6 (C<sup>3</sup>; Aromat); 185,0 (C<sup>13</sup>; C=O); 189,0 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,44; 33,63; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 44 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 981 ([M+H]<sup>+</sup>; 5,5 %); 662 ([[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS]<sup>+</sup>; 6,2 %); 630 ([[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>; 6,6 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2219 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1598 cm<sup>-1</sup> m

*dppePd-Komplex 13e; Synthese nach AAV 4*

83 mg (0,3 mmol) *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-acetophenon **11**

0,05 ml (0,84 mmol) Schwefelkohlenstoff

67 mg (0,6 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

86 mg (0,15 mmol) dppePdCl<sub>2</sub>

gelber Feststoff

Ausbeute: 19 mg (14 %)

C<sub>47</sub>H<sub>42</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPd (855,305 g/mol)

ber.: C: 66,00; H: 4,95; S: 7,50 %

gef.: C: 65,99; H: 5,20; S: 7,78 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,32 (s; 9H; H<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 2,47 (m; 4H; dppe-Ethyl); 6,77 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,36 (d; 2H; H<sup>4</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz); 7,46 (m; 12H; Phosphin); 7,60 (d; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz); 7,76 (m; 8H; Phosphin); 7,88 (d; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz); 7,94 (d; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26,6 (m; dppe-Ethyl); 31,1 (C<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 34,8 (C<sup>2</sup>; <sup>t</sup>Bu); 88,9 (C<sup>8</sup>; Ethinyl); 91,2 (C<sup>7</sup>; Ethinyl); 120,0 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,1 (C<sup>6</sup>; Aromat); 125,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 125,4 (C<sup>9</sup>; Aromat); 127,6 (C<sup>11</sup>; Aromat); 129,4 (m; Phosphin); 130,0 (C<sup>10</sup>; Aromat); 131,2 (C<sup>5</sup>; Aromat); 131,5 (m; Phosphin); 132,8 (m; Phosphin); 140,3 (C<sup>12</sup>; Aromat); 151,6 (C<sup>3</sup>; Aromat); 184,6 (C<sup>13</sup>; C=O); 192,0 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50,91; 53,53; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 854 (M<sup>+</sup>; 30,5 %); 568 (dppePdS<sub>2</sub><sup>+</sup>; 3,6 %); 536 (dppePdS<sup>+</sup>; 11,6 %); 504 (dppePd<sup>+</sup>; 10,0 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2215 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1599 cm<sup>-1</sup>

#### *dppeNi-Komplex 13f; Synthese nach AAV 4*

83 mg (0,3 mmol) *p*-(4-*tert*-Butylphenylethynyl)-acetophenon **11**

0,05 ml (0,84 mmol) Schwefelkohlenstoff

67 mg (0,6 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

79 mg (0,15 mmol) dppeNiCl<sub>2</sub>

gelbgrüner Feststoff

Ausbeute: 49 mg (40 %)

C<sub>47</sub>H<sub>42</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ONi \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (850,041 g/mol)

ber.: C: 67,11; H: 5,10; S: 7,54 %

gef.: C: 67,95; H: 5,04; S: 8,74 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,28 (s; 9H; H<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 2,25 (m; 4H; dppe-Ethyl); 6,59 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,32 (d; 2H; H<sup>4</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,42 (m; 14H; H<sup>5</sup>; Aromat; Phosphin); 7,77 (m; 12H; H<sup>10</sup>; H<sup>11</sup>; Aromat; Phosphin)

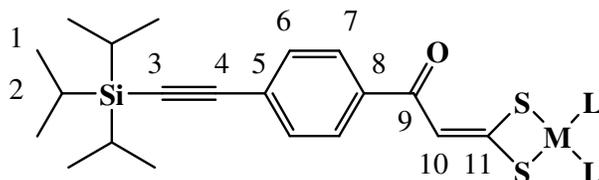
**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25,9 (m; dppe-Ethyl); 31,1 (C<sup>1</sup>; <sup>t</sup>Bu); 34,8 (C<sup>2</sup>; <sup>t</sup>Bu); 88,8 (C<sup>8</sup>; Ethinyl); 91,3 (C<sup>7</sup>; Ethinyl); 117,5 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,1 (C<sup>6</sup>; Aromat); 125,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 125,7 (C<sup>9</sup>; Aromat); 127,6 (C<sup>11</sup>; Aromat); 129,2 (m; Phosphin); 131,2 (C<sup>10</sup>; Aromat); 131,3 (C<sup>5</sup>; Aromat); 131,4 (m; Phosphin); 133,0 (m; Phosphin); 139,9 (C<sup>12</sup>; Aromat); 151,6 (C<sup>3</sup>; Aromat); 178,9 (C<sup>13</sup>; C=O); 185,3 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 58,24; 59,94; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 807 ([M+H]<sup>+</sup>; 58,6 %); 520 (dppeNiS<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 4,4 %); 488 (dppeNiS)<sup>+</sup>; 9,6 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2214 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1598 cm<sup>-1</sup> m

*p*-Triisopropylsilylethynylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe **14a** – **14f**



(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex **14a**; Synthese nach AAV 4

300 mg (1 mmol) *p*-Triisopropylsilylethynyl-acetophenon **12**

0,16 ml (2,8 mmol) Schwefelkohlenstoff

224 mg (2 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

395 mg (0,5 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelber Feststoff

Ausbeute: 220 mg (40 %)

C<sub>56</sub>H<sub>56</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OSiPt \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1136,719 g/mol)

ber.: C: 59,70; H: 5,05; S: 5,64 %

gef.: C: 59,83; H: 5,28; S: 6,02 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,11 (s; 21H; H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>; Isopropyl); 6,42 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,26 (m; 12H; Phosphin); 7,42 (m; 18H; Phosphin); 7,46 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,75 (d; 2H; H<sup>7</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11,3 (C<sup>2</sup>; Isopropyl); 18,6 (C<sup>1</sup>; Isopropyl); 92,3 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 107,0 (C<sup>4</sup>; Ethinyl); 118,4 (C<sup>10</sup>; =CH-); 125,4 (C<sup>5</sup>; Aromat); 127,4 (C<sup>7</sup>; Aromat); 128,3 (m; Phosphin); 130,2 (Phosphin); 130,6 (Phosphin); 131,6 (C<sup>6</sup>; Aromat); 134,3 (m; Phosphin); 140,3 (C<sup>8</sup>; Aromat); 184,9 (C<sup>9</sup>; C=O); 189,1 (C<sup>11</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22,19 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3136 Hz); 23,23 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2903 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 1005 ([M+H]<sup>+</sup>; 8,8 %); 662 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS]<sup>+</sup>; 15,3 %); 630 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>; 17,7 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2153 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1619 cm<sup>-1</sup>; 1600 cm<sup>-1</sup> m

*(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 14b; Synthese nach AAV 4*

90 mg (0,3 mmol) *p*-Triisopropylsilylethinyl-acetophenon **12**

0,05 ml (0,84 mmol) Schwefelkohlenstoff

67 mg (0,6 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

75 mg (0,15 mmol) (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelbgrüner Feststoff

Ausbeute: 70 mg (58 %)

C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OSiPt \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (848,479 g/mol)

ber.: C: 46,00; H: 6,77; S: 7,56 %

gef.: C: 45,90; H: 6,34; S: 8,64%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,21 (s; 21H; H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>; Isopropyl); 1,18 (m; 18H; Phosphin – CH<sub>3</sub>); 1,83 (m; 12H; –CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 6,51 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,44 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,82 (d; 2H; H<sup>7</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,1 (m; –CH<sub>3</sub>; Phosphin); 11,3 (C<sup>2</sup>; Isopropyl); 16,0 (m; –CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 18,6 (C<sup>1</sup>; Isopropyl); 92,6 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 107,2 (C<sup>4</sup>; Ethinyl); 119,9 (C<sup>10</sup>; =CH-); 125,8 (C<sup>5</sup>; Aromat); 127,4 (C<sup>7</sup>; Aromat); 131,7 (C<sup>6</sup>; Aromat); 140,8 (C<sup>8</sup>; Aromat); 184,5 (C<sup>9</sup>; C=O); 188,0 (C<sup>11</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,35 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2807 Hz); 9,17 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2994 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 1005 ([M+H]<sup>+</sup>; 8,8 %); 662 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS]<sup>+</sup>; 15,3 %); 630 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>; 17,7 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2155 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1616 cm<sup>-1</sup>; 1601 cm<sup>-1</sup> m

*dppePt-Komplex 14c; Synthese nach AAV 4*

150 mg (0,5 mmol) *p*-Triisopropylsilylethinyl-acetophenon **12**

0,08 ml (1,4 mmol) Schwefelkohlenstoff

112 mg (1 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

166 mg (0,25 mmol) dppePtCl<sub>2</sub>

gelber Feststoff

Ausbeute: 115 mg (48 %)

C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OSiPt \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1010,571 g/mol)

ber.: C: 55,26; H: 5,09; S: 6,35 %

gef.: C: 55,04; H: 5,24; S: 6,48 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,10 (s; 21H; H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>; Isopropyl); 2,36 (m; 4H; dppe-Ethyl); 6,47 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,41 (m; 14H; H<sup>6</sup>; Aromat; Phosphin); 7,74 (m; 8H; Phosphin); 7,79 (d; 2H; H<sup>7</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11,3 (C<sup>2</sup>; Isopropyl); 18,6 (C<sup>1</sup>; Isopropyl); 27,8 (m; dppe-Ethyl); 92,6 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 107,0 (C<sup>4</sup>; Ethinyl); 120,4 (C<sup>10</sup>; =CH-); 125,8 (C<sup>5</sup>; Aromat); 127,4 (C<sup>7</sup>; Aromat); 128,3 (Phosphin); 129,1 (Phosphin); 131,7 (C<sup>6</sup>; Aromat); 132,8 (Phosphin); 140,6 (C<sup>8</sup>; Aromat); 184,6 (C<sup>9</sup>; C=O); 189,4 (C<sup>11</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 43,15 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2805 Hz); 44,10 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3014 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 968 ([M+H]<sup>+</sup>; 100 %); 625 (dppePtS)<sup>+</sup>; 28,1 %; 593 (dppePt)<sup>+</sup>; 11,2 %

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2153 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1614 cm<sup>-1</sup>; 1600 cm<sup>-1</sup> m

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 14d; Synthese nach AAV 4*

300 mg (1 mmol) *p*-Triisopropylsilylethinyl-acetophenon **12**

0,16 ml (2,8 mmol) Schwefelkohlenstoff

224 mg (2 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

351 mg (0,5 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

gelber Feststoff

Ausbeute: 245 mg (49 %)

C<sub>56</sub>H<sub>56</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OSiPd (1005,593 g/mol)

ber.: C: 66,88; H: 5,61; S: 6,38 %

gef.: C: 65,36; H: 5,70; S: 6,38 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,10 (s; 21H; H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>; Isopropyl); 6,60 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,19 (m; 12H; Phosphin); 7,30 (m; 18H; Phosphin); 7,39 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,74 (d; 2H; H<sup>7</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11,3 (C<sup>2</sup>; Isopropyl); 18,6 (C<sup>1</sup>; Isopropyl); 92,3 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 107,0 (C<sup>4</sup>; Ethinyl); 118,4 (C<sup>10</sup>; =CH-); 125,4 (C<sup>5</sup>; Aromat); 127,4 (C<sup>7</sup>; Aromat); 128,3 (m; Phosphin); 130,2 (Phosphin); 130,6 (Phosphin); 131,6 (C<sup>6</sup>; Aromat); 134,3 (m; Phosphin); 140,3 (C<sup>8</sup>; Aromat); 184,9 (C<sup>9</sup>; C=O); 189,1 (C<sup>11</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,35; 33,66; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 43 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 1005 ([M+H]<sup>+</sup>; 8,8 %); 662 ([(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS]<sup>+</sup>; 15,3 %); 630 ([(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>; 17,7 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2152 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1618 cm<sup>-1</sup>; 1599 cm<sup>-1</sup> m

*dppePd-Komplex 14e; Synthese nach AAV 4*

150 mg (0,5 mmol) *p*-Triisopropylsilylethynyl-acetophenon **12**

0,08 ml (1,4 mmol) Schwefelkohlenstoff

112 mg (1 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

144 mg (0,25 mmol) dppePdCl<sub>2</sub>

oranger Feststoff

Ausbeute: 110 mg (50 %)

C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OSiPt (879,445 g/mol)

ber.: C: 62,82; H: 5,73; S: 7,29 %

gef.: C: 61,69; H: 5,60; S: 7,12 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,10 (s; 21H; H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>; Isopropyl); 2,43 (m; 4H; dppe-Ethyl); 6,72 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,40 (m; 12H; Phosphin); 7,42 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,71 (m; 8H; Phosphin); 7,80 (d; 2H; H<sup>7</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11,3 (C<sup>2</sup>; Isopropyl); 18,6 (C<sup>1</sup>; Isopropyl); 26,9 (m; dppe-Ethyl); 92,5 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 107,0 (C<sup>4</sup>; Ethinyl); 119,9 (C<sup>10</sup>; =CH-); 125,6 (C<sup>5</sup>; Aromat); 127,4 (C<sup>7</sup>; Aromat); 129,3 (d; Phosphin); 129,8 (d; Phosphin); 131,7 (C<sup>6</sup>; Aromat); 132,8 (dd; Phosphin); 140,4 (C<sup>8</sup>; Aromat); 184,5 (C<sup>9</sup>; C=O); 192,3 (C<sup>11</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 50,99; 53,58; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 879 ([M+H]<sup>+</sup>; 74,3 %); 536 (dppePdS)<sup>+</sup>; 38,6 %); 504 (dppePd)<sup>+</sup>; 35,3 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2153 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1614 cm<sup>-1</sup>; 1599 cm<sup>-1</sup> m

*dppeNi-Komplex 14f; Synthese nach AAV 4*

90 mg (0,3 mmol) *p*-Triisopropylsilylethynyl-acetophenon **12**

0,05 ml (0,84 mmol) Schwefelkohlenstoff

67 mg (0,6 mmol) Kalium-*tert*-Butylat

79 mg (0,15 mmol) dppeNiCl<sub>2</sub>

gelbgrüner Feststoff

Ausbeute: 49 mg (39 %)

C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OSiNi \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (874,181 g/mol)

ber.: C: 63,88; H: 5,88; S: 7,34 %

gef.: C: 63,80; H: 5,66; S: 8,20%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,10 (s; 21H; H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>; Isopropyl); 2,27 (m; 4H; dppe-Ethyl); 6,59 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,41 (d; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz); 7,43 (m; 12H; Phosphin); 7,76 (d; 2H; H<sup>7</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,83 (m; 8H; Phosphin);

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11,2 (C<sup>2</sup>; Isopropyl); 18,6 (C<sup>1</sup>; Isopropyl); 25,9 (m; dppe-Ethyl); 92,5 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 106,9 (C<sup>4</sup>; Ethinyl); 117,4 (C<sup>10</sup>; =CH-); 125,6 (C<sup>5</sup>; Aromat); 127,4 (C<sup>7</sup>; Aromat); 129,1 (dd; Phosphin); 131,3 (Phosphin); 131,6 (C<sup>6</sup>; Aromat); 132,9 (dd; Phosphin); 140,0 (C<sup>8</sup>; Aromat); 184,9 (C<sup>9</sup>; C=O); 192,3 (C<sup>11</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 58,24; 59,94; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32 Hz

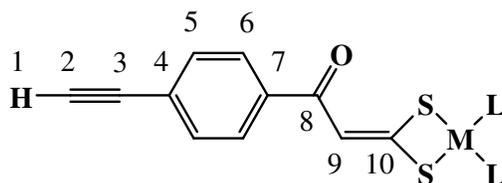
**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 831 ([M+H]<sup>+</sup>; 72,3 %); 488 (dppeNiS]<sup>+</sup>; 10,0 %); 456 (dppeNi]<sup>+</sup>; 9,6 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2155 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1616 cm<sup>-1</sup>; 1597 cm<sup>-1</sup> m

### 3.2.7. Abspaltung der Schutzgruppe der Verbindungen 14a, 14c und 14d; Synthese der ethinylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe 15a – 15c

#### AAV 5

Der jeweilige silylierte 1,1-Ethendithiolatokomplex **14a**, **14c** und **14d** wird in 10 ml THF gelöst. 2 Äquivalente Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in 10 ml THF werden zugegeben und die Reaktionsmischung wird 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 25 ml wässriger Schwefelsäure wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Ethanol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 15a; Synthese nach AAV 5*

150 mg (0,137 mmol) silylierter Komplex **14a**  
87 mg (0,274 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid  
gelbgrüner Feststoff

Ausbeute: 65 mg (50 %)

C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPt \* 1,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1065,315 g/mol)

ber.: C: 54,68; H: 3,69; S: 6,02 %

gef.: C: 54,67; H: 3,87; S: 6,81 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,11 (s; 1H; H<sup>1</sup>; Ethinyl); 6,40 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 7,25 (m; 12H; Phosphin); 7,40 (m; 18H; Phosphin); 7,46 (d; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,76 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 78,5 (C<sup>2</sup>; Ethinyl); 83,6 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 118,9 (C<sup>9</sup>; =CH-); 124,1 (C<sup>4</sup>; Aromat); 127,4 (C<sup>6</sup>; Aromat); 128,1 (m; Phosphin); 130,8 (Phosphin); 131,7 (C<sup>5</sup>; Aromat); 134,5 (m; Phosphin); 141,2 (C<sup>7</sup>; Aromat); 184,8 (C<sup>8</sup>; C=O); 186,0 (C<sup>10</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22,14 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3136 Hz); 23,23 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2907 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 938 ([M+H]<sup>+</sup>; 57,0 %); 751 [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>; 14,0 %); 719 [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]; 40,2 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2104 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1618 cm<sup>-1</sup>; 1597 cm<sup>-1</sup> m

*dppePt-Komplex 15b; Synthese nach AAV 5*

65 mg (0,067 mmol) silylierter Komplex **14c**  
42 mg (0,134 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid  
gelber Feststoff

Ausbeute: 27 mg (50 %)

C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPt \* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (896,701 g/mol)

ber.: C: 50,90; H: 3,60; S: 7,15%

gef.: C: 50,60; H: 4,35; S: 7,20%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,13 (s; 1H; H<sup>1</sup>; Ethinyl); 2,40 (m; 4H; dppe-Ethyl); 6,49 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 7,46 (m; 14H; H<sup>5</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz; Phosphin); 7,76 (m; 8H; Phosphin); 7,83 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25,9 (m; dppe-Ethyl); 78,7 (C<sup>2</sup>; Ethinyl); 83,5 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 120,4 (C<sup>9</sup>; =CH-); 124,2 (C<sup>4</sup>; Aromat); 127,5 (C<sup>6</sup>; Aromat); 129,1 (d; Phosphin); 131,6

(Phosphin); 131,8 (C<sup>5</sup>; Aromat); 132,8 (dd; Phosphin); 141,2 (C<sup>7</sup>; Aromat); 184,5 (C<sup>9</sup>; C=O); 189,7 (C<sup>11</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 43,21 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2808 Hz); 44,16 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3014 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 812 ([M+H]<sup>+</sup>; 9,2 %); 625 ([dppePtS]<sup>+</sup>; 8,8 %); 593 ([dppePt]<sup>+</sup>; 3,6 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2105 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1619 cm<sup>-1</sup>; 1599 cm<sup>-1</sup> m

### *(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 15c; Synthese nach AAV 5*

170 mg (0,169 mmol) silylierter Komplex **14d**

107 mg (0,338 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelber Feststoff

Ausbeute: 85 mg (59 %)

C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OPd \* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (934,189 g/mol)

ber.: C: 61,71; H: 4,10; S: 6,86 %

gef.: C: 61,05; H: 4,16; S: 7,73 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,08 (s; 1H; H<sup>1</sup>; Ethinyl); 6,59 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 7,02 (m; 12H; Phosphin); 7,40 (m; 18H; Phosphin); 7,46 (d; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz); 7,74 (d; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 78,5 (C<sup>2</sup>; Ethinyl); 83,6 (C<sup>3</sup>; Ethinyl); 118,4 (C<sup>9</sup>; =CH-); 123,9 (C<sup>4</sup>; Aromat); 127,5 (C<sup>6</sup>; Aromat); 128,3 (m; Phosphin); 130,6 (Phosphin); 131,7 (C<sup>5</sup>; Aromat); 134,3 (m; Phosphin); 140,9 (C<sup>7</sup>; Aromat); 184,8 (C<sup>8</sup>; C=O); 189,6 (C<sup>10</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,48; 33,63; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 43 Hz

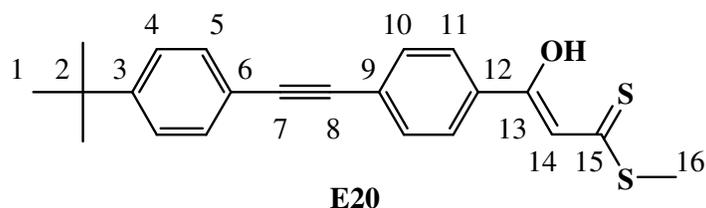
**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 849 ([M+H]<sup>+</sup>; 26,1 %); 694 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 2,8 %); 662 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS]<sup>+</sup>; 34,1 %); 630 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>; 35,3 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C≡C) 2105 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1615 cm<sup>-1</sup>; 1601 cm<sup>-1</sup> m

### **3.2.8. Synthese des *p*-ethinylsubstituierten β-Hydroxydithiozimtsäuremethylesters 16**

Es werden 673 mg (6 mmol) Kalium-*tert*-Butylat in 20 ml Diethylether bei -70°C suspendiert. Dazu wird eine Mischung aus 474 mg (3 mmol) *p*-(4-*tert*-Butylphenylethinyl)-acetophenon **11** und 0,25 ml (4,2 mmol) Schwefelkohlenstoff in 20 ml Diethylether bei -70°C getropft. Nach einstündigem Rühren bei -70°C und Erwärmen auf Raumtemperatur werden 0,18 ml (3 mmol) Iodmethan zugegeben, wobei eine orange Suspension gebildet wird. Nach weiterem zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen. Zum roten

Rückstand werden 50 ml verdünnte Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) und 50 ml Dichlormethan gegeben. Nach Phasentrennung wird die organische Phase je dreimal mit verdünnter Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die mobile Phase ist Dichlormethan/Hexan 1:1. Das Produkt wird als erste Fraktion isoliert.



gelber, feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 120 mg (11%)

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}$  ( $M = 366,515 \text{ g/mol}$ )

ber.: C: 72,09; H: 6,05; S: 17,50 %

gef.: C: 72,97; H: 6,03; S: 15,20 %

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,32$  (s; 9H,  $\text{H}^1$ ; *tert*-Butyl); 2,65 (s; 3H,  $\text{H}^{16}$ ;  $\text{SCH}_3$ ); 6,95 (s; 1H;  $\text{H}^{14}$ ; =CH-); 7,37 (d; 2H;  $\text{H}^4$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$ ); 7,47 (d; 2H;  $\text{H}^5$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$ ); 7,56 (d; 2H;  $\text{H}^{10}$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,8 \text{ Hz}$ ); 7,85 (d; 2H;  $\text{H}^{11}$ ; Aromat;  $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$ ); 15,05 (s; 1H; C-OH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17,1$  ( $\text{C}^{16}$ ;  $\text{SCH}_3$ ); 31,1 ( $\text{C}^1$ ; *t*Bu- $\text{CH}_3$ ); 34,8 ( $\text{C}^2$ ; *t*Bu-CH-); 88,3 ( $\text{C}^8$ ; Ethinyl); 92,7 ( $\text{C}^7$ ; Ethinyl); 107,9 ( $\text{C}^{14}$ ; -CH=); 119,7 ( $\text{C}^6$ ; Aromat); 125,4 ( $\text{C}^4$ ; Aromat); 126,5 ( $\text{C}^{11}$ ; Aromat); 127,2 ( $\text{C}^9$ ; Aromat); 131,5 ( $\text{C}^{10}$ ; Aromat); 131,8 ( $\text{C}^5$ ; Aromat); 133,5 ( $\text{C}^{12}$ ; Aromat); 152,1 ( $\text{C}^3$ ; Aromat); 168,2 ( $\text{C}^{13}$ ; C-OH); 217,2 ( $\text{C}^{15}$ ;  $\text{CS}_2$ )

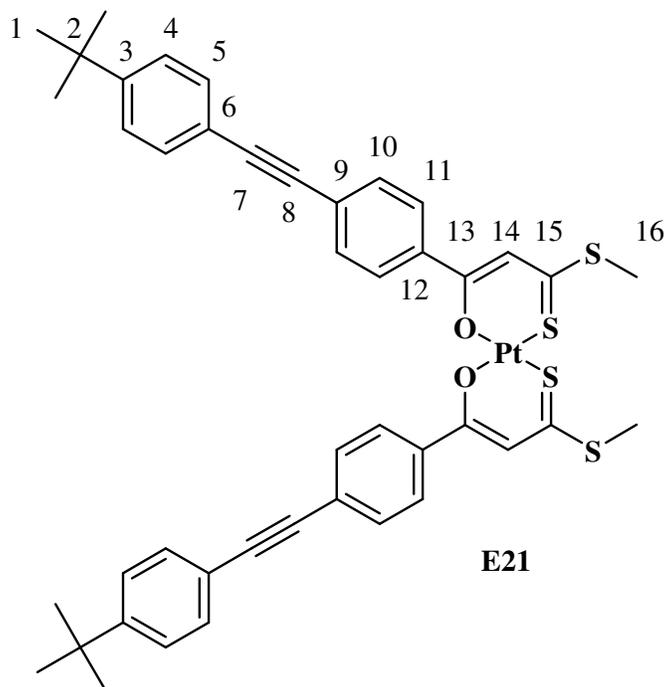
**Massenspektrum** (DEI):  $m/z = 366$  ( $\text{M}^+$ ; 100 %); 319 ( $\text{M}^+-47$ ; 91,4 %)

**IR** (KBr-Preßling):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) 2215 \text{ cm}^{-1}$  w;  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C}) 1581$ ;  $1550 \text{ cm}^{-1}$  s;  $\nu(\text{C}=\text{S}) 1246 \text{ cm}^{-1}$  s

### 3.2.9. Synthese des Platinkomplexes 17

73 mg (0,2 mmol) *p*-ethinylsubstituierter  $\beta$ -Hydroxydithiozimsäuremethylester **16**, 47 mg (0,1 mmol)  $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$  und 16 mg (0,2 mmol) Natriumacetat werden in 20 ml Acetonitril 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete rote Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Acetonitril gewaschen und in Dichlormethan aufgenommen. Nach Filtration über

Celite wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert.



roter, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 40 mg (43%)

$C_{44}H_{42}S_4O_2Pt \cdot 0,5 CH_2Cl_2$  (M = 968,584 g/mol)

ber.: C: 55,18; H: 4,47; S: 13,24 %

gef.: C: 55,60; H: 4,47; S: 12,60 %

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1,31 (s; 9H;  $H^1$ ; *tert*-Butyl); 2,62 (s; 3H;  $H^{16}$ ;  $SCH_3$ ); 7,09 (s; 1H;  $H^{14}$ ; =CH-); 7,36 (d; 2H;  $H^4$ ; Aromat;  $^3J_{HH}$  = 8,4 Hz); 7,48 (d; 2H;  $H^5$ ; Aromat;  $^3J_{HH}$  = 8,4 Hz); 7,56 (d; 2H;  $H^{10}$ ; Aromat;  $^3J_{HH}$  = 8,4 Hz); 7,99 (d; 2H;  $H^{11}$ ; Aromat;  $^3J_{HH}$  = 8,4 Hz)

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 17,6 ( $C^{16}$ ;  $SCH_3$ ); 31,1 ( $C^1$ ; *t*Bu- $CH_3$ ); 34,8 ( $C^2$ ; *t*Bu- $CH_2$ -); 88,7 ( $C^8$ ; Ethinyl); 92,4 ( $C^7$ ; Ethinyl); 112,4 ( $C^{14}$ ; -CH=); 119,9 ( $C^6$ ; Aromat); 125,4 ( $C^4$ ; Aromat); 126,6 ( $C^{11}$ ; Aromat); 127,1 ( $C^9$ ; Aromat); 131,4 ( $C^{10}$ ; Aromat); 131,9 ( $C^5$ ; Aromat); 138,0 ( $C^{12}$ ; Aromat); 152,0 ( $C^3$ ; Aromat); 172,7 ( $C^{13}$ ; C-OH); 178,2 ( $C^{15}$ ;  $CS_2$ )

Massenspektrum (DEI):  $m/z$  = 926 ( $M^+$ ; 1 %)

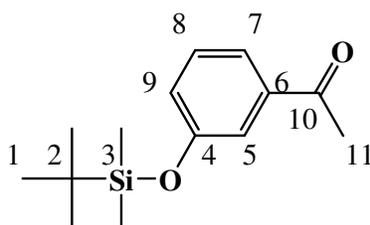
IR (KBr-Preßling) :  $\nu(C\equiv C)$  2215  $cm^{-1}$  w;  $\nu(C-O)$ ;  $\nu(C=C)$  1630; 1599; 1560  $cm^{-1}$  s;  $\nu(C=S)$  1262  $cm^{-1}$  s

### 3.2.10. Synthese der silylgeschützten Hydroxy-acetophenone 18 und 19

#### AAV 6

Eine Lösung von 5,5 g (36,7 mmol) Hydroxy-acetophenon **2** bzw. **3** 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<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und fünfmal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden dreimal mit 5%-iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt erhalten.

*3*-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-acetophenon **18**; Synthese nach AAV 6



klares, gelbliches Öl

Ausbeute: 6,1 g (66%)

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si (250,4 g/mol)

ber.: C: 67,15; H: 8,89 %

gef.: C: 65,68; H: 8,86 %

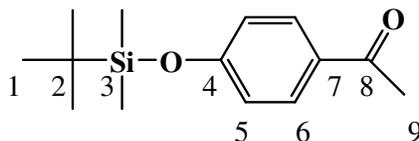
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,20 (s; 6H; H<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,97 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,55 (s; 3H; H<sup>11</sup>; O=CCH<sub>3</sub>); 7,02 (dd; 1H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz; H<sup>9</sup>; Aromat); 7,29 (t; 1H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz; H<sup>8</sup>; Aromat); 7,39 (s; 1H; H<sup>5</sup>; Aromat); 7,52 (d; 1H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz; H<sup>7</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -4,5 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,2 (C<sup>2</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 25,6 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 26,7 (C<sup>11</sup>; O=CCH<sub>3</sub>); 119,4 (C<sup>5</sup>; Aromat); 121,5 (C<sup>9</sup>; Aromat); 124,9 (C<sup>7</sup>; Aromat); 129,5 (C<sup>8</sup>; Aromat); 138,6 (C<sup>6</sup>; Aromat); 156,0 (C<sup>4</sup>; Aromat); 197,8 (C<sup>10</sup>; C=O)

Massenspektrum (DEI): m/z = 250 (M<sup>+</sup>; 33%); m/z = 193 (M<sup>+</sup>-57; 100%); m/z = 151 (M<sup>+</sup>-99; 14%)

IR (Nujol): ν(C=O) 1690 cm<sup>-1</sup> vs

4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-acetophenon **19**; Synthese nach AAV 6



farblose Kristalle; Schmelzpunkt: 35°C

Ausbeute: 7,5 g (80%)

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si (250,4 g/mol)

ber.: C: 67,15; H: 8,86 %

gef.: C: 67,54; H: 8,75 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,21 (s; 6H; H<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,96 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,52 (s; 3H; H<sup>9</sup>; O=C-CH<sub>3</sub>); 6,85 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; H<sup>5</sup>; Aromat); 7,85 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; H<sup>6</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -4,0 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,6 (C<sup>2</sup>; SiC); 26,0 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 26,7 (C<sup>9</sup>; O=C-CH<sub>3</sub>); 120,3 (C<sup>5</sup>; Aromat); 130,9 (C<sup>6</sup>; Aromat); 131,3 (C<sup>7</sup>; Aromat); 160,7 (C<sup>4</sup>; Aromat); 197,2 (C<sup>8</sup>; O=C)

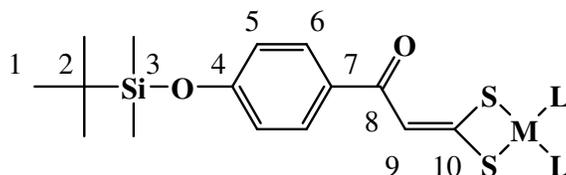
**Massenspektrum** (DEI): m/z=250 (M<sup>+</sup>; 95,5%); m/z=193 (M<sup>+</sup>-57; 100%); m/z=151 (M<sup>+</sup>-99; 91,8%)

### 3.2.11. Synthese der silylgeschützten 1,1-Ethendithiolatkomplexe 20a – 20e

#### AAV 7

Eine Mischung aus 500 mg (2 mmol) silylgeschütztem 4-Hydroxy-acetophenon **18** 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 eine orange Suspension gebildet wird. 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes wird nun als Suspension in 20 ml Dichlormethan zugegeben. Nach weiteren vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugesetzt, die gelbe bis orange Suspension wird gelöst. 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschließendem Entfernen 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.



*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 20a; Synthese nach AAV 7*

790 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelber, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 530 mg (50 %)

C<sub>51</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SiPt (1044,154 g/mol)

ber.: C: 58,66; H: 4,83; S: 6,14%

gef.: C: 58,63; H: 4,91; S: 6,32%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,18 (s; 6H; H<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,96 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 6,41 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 6,74 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>5</sup>, Aromat); 7,18 – 7,48 (m; 30H; Phenyl); 7,72 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = -9,7 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 17,1 (C<sup>2</sup>; SiC); 25,6 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 119,3 (C<sup>9</sup>; =CH-); 127,9 – 134,6 (m; Aromat und Phenyl); 158,4 (C<sup>4</sup>; Aromat); 183,1 (C<sup>8</sup>; C=O); 185,1 (C<sup>10</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 22,25 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3133 Hz); 23,43 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2895 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 1045 ([M+H]<sup>+</sup>; 5,8 %); m/z = 751 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>; 2,9 %); 718 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 8,7 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1617; 1596; 1570 cm<sup>-1</sup> s

*dppePt-Komplex 20b; Synthese nach AAV 7*

664 mg dppePtC<sub>2</sub>

gelber, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 590 mg (64 %)

C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SiPt (918,006 g/mol)

ber.: C: 53,64; H: 4,83; S: 6,99 %

gef.: C: 52,67; H: 4,53; S: 7,67 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,17 (s; 6H; H<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,97 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,37 (m; 4H; Ethylen); 6,47 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 6,76 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat); 7,38 (m; 12H; Phenyl); 7,71 – 7,78 (m; 10H; H<sup>6</sup>; Aromat und Phenyl)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = -4,4 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,2 (C<sup>2</sup>; SiC); 25,6 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 27,2 – 28,0 (m; Ethylen); 119,4 (C<sup>9</sup>; =CH-); 120,4 (C<sup>5</sup>; Aromat); 128,5 – 129,5 (m; Phenyl); 131,6 (C<sup>6</sup>; Aromat); 132,7 – 132,9 (m; Phenyl); 134,6 (C<sup>7</sup>; Aromat); 158,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 184,9 (C<sup>8</sup>; C=O); 187,0 (C<sup>10</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 43,02 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2976 Hz); 43,97 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3010 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 918 ([M+H]<sup>+</sup>; 18,9 %); m/z = 625 ([dppePtS]<sup>+</sup>; 32,5 %); m/z = 592 ([dppePt]<sup>+</sup>; 10,7 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1611; 1595; 1563 cm<sup>-1</sup> s

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 20c; Synthese nach AAV 7*

702 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

gelber, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 580 mg (61%)

C<sub>51</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SiPd (955,494 g/mol)

ber.: C: 64,10; H: 5,27; S: 6,71%

gef.: C: 63,87; H: 5,41; S: 6,50%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,15 (s; 6H; H<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,93 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 6,59 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 6,71 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat); 7,16 – 7,41 (m; 30H; Phenyl); 7,71 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = -4,4 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,1 (C<sup>2</sup>; SiC); 25,6 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 119,2 (C<sup>9</sup>; =CH-); 128,1 – 134,5 (m; Aromat und Phenyl); 158,0 (C<sup>7</sup>; Aromat); 185,3 (C<sup>8</sup>; C=O); 186,8 (C<sup>10</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,36; 33,56; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 955 ([M+H]<sup>+</sup>; 0,5 %); m/z = 694 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 3,3 %); m/z = 662 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS]<sup>+</sup>; 5,8 %); 630 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>; 7,4 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1613; 1595; 1571 cm<sup>-1</sup> s

*dppePd-Komplex 20d; Synthese nach AAV 7*

576 mg dppePdC<sub>2</sub>

gelber, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 475 mg (57 %)

C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SiPd (829,346 g/mol)

ber.: C: 59,37; H: 5,35; S: 7,73 %

gef.: C: 58,76; H: 5,10; S: 8,70 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,17 (s; 6H; H<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,94 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,42 (m; 4H; Ethylen); 6,72 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 6,75 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat); 7,37 (m; 12H; Phenyl); 7,69 (m; 8H; Phenyl); 7,79 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>6</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = -3,8 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,2 (C<sup>2</sup>; SiC); 25,6 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 25,9 – 27,2 (m; Ethylen); 119,3 (C<sup>5</sup>; Aromat); 119,9 (C<sup>9</sup>; =CH-); 128,9 – 130,1 (m; Phenyl); 131,5 (C<sup>6</sup>; Aromat); 132,7 – 132,9 (m; Phenyl); 134,3 (C<sup>7</sup>; Aromat); 158,2 (C<sup>4</sup>; Aromat); 185,0 (C<sup>8</sup>; C=O); 190,1 (C<sup>10</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 50,36; 53,09; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 829 ([M+H]<sup>+</sup>; 19,7 %); m/z = 536 ([dppePdS]<sup>+</sup>; 23,8 %); m/z = 504 ([dppePd]<sup>+</sup>; 28,7 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1597 cm<sup>-1</sup> s

*dppeNi-Komplex 20e; Synthese nach AAV 7*

528 mg dppeNiC<sub>2</sub>

gelber, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 400 mg (52%)

C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SiNi (781,616 g/mol)

ber.: C: 63,00; H: 5,67; S: 8,20%

gef.: C: 61,52; H: 5,55; S: 8,13%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,17 (s; 6H; H<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,94 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,27 (m; 4H; Ethylen); 6,58 (s; 1H; H<sup>9</sup>; =CH-); 6,74 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>5</sup>; Aromat); 7,44 (m; 12H; Phenyl); 7,73 – 7,85 (m; 10H; H<sup>6</sup>; Aromat und Phenyl)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = -4,4 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,1 (C<sup>2</sup>; SiC); 25,6 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 25,9 – 26,3 (m; Ethylen); 117,5 (C<sup>9</sup>; =CH-); 119,3 (C<sup>5</sup>; Aromat); 128,5 – 129,5 (m; Phenyl); 131,4 (C<sup>6</sup>; Aromat); 132,9 – 133,2 (m; Phenyl); 134,1 (C<sup>7</sup>; Aromat); 158,2 (C<sup>4</sup>; Aromat); 182,4 (C<sup>8</sup>; C=O); 185,6 (C<sup>10</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 57,95; 59,74; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32 Hz

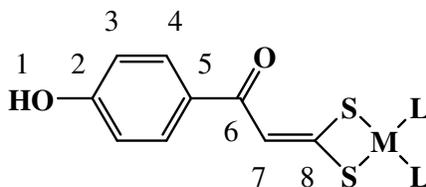
**Massenspektrum** (FAB in nba):  $m/z = 781$  ( $[M+H]^+$ ; 8,2 %);  $m/z = 488$  ( $[dppeNiS]^+$ ; 11,5 %)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O)$  1616; 1598; 1568  $cm^{-1}$

### 3.2.12. Synthese der 4-hydroxy-substituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **21a** – **21e** durch Abspaltung der Schutzgruppe

#### AAV 8

Der jeweilige silylgeschützte 1,1-Ethendithiolatokomplex **20a** – **20e** wird in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach fünf-tägigem 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  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt erhalten.



#### *(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 21a; Synthese nach AAV 8*

Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol

313 mg (0,3 mmol) silylierter  $(Ph_3P)_2Pt$ -Komplex **20a**

189 mg (0,6 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 155 mg (56 %)

$C_{45}H_{36}O_2S_2P_2Pt \cdot 1,5 CH_2Cl_2$  (1057,294 g/mol)

ber.: C: 52,82; H: 3,72; S: 6,07%

gef.: C: 53,62; H: 3,90; S: 6,20%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 6,20$  (s; 1H;  $H^7$ ; =CH-); 6,70 (d;  $^3J_{HH} = 8,4$  Hz; 2H;  $H^3$ ; Aromat); 7,33 – 7,37 (m; 30H; Phenyl); 7,60 (d;  $^3J_{HH} = 8,4$  Hz; 2H;  $H^4$ ; Aromat); 9,93 (s; 1H;  $H^1$ ; OH)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 114,7$  ( $C^3$ ; Aromat); 117,3 ( $C^7$ ; =CH-); 128,0 – 128,2 (m; Phenyl); 130,9 ( $C^4$ ; Aromat); 131,6 ( $C^5$ ; Aromat); 133,7 – 134,0 (m; Phenyl); 160,2 ( $C^2$ ; Aromat); 182,0 ( $C^6$ ; C=O); 182,9 ( $C^8$ ;  $CS_2$ )

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 21,65 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3111 Hz); 22,95 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2899 Hz);  
<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 930 ([M+H]<sup>+</sup>; 9,7 %); m/z = 751 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>;  
0,8 %); 718 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 4,2 %)

**IR** (Nujol): ν(OH, frei) 3300 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1587; 1566 cm<sup>-1</sup> s

*dppePt-Komplex 21b; Synthese nach AAV 8*

Reinigung durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan

550 mg silylierter dppePt-Komplex **20b**

379 mg (1,2 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 430 mg (90%)

C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (803,748 g/mol)

ber.: C: 52,30; H: 3,76; S: 7,98%

gef.: C: 52,18; H: 4,20; S: 7,27%

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2,63 (m; 4H; Ethylen); 6,28 (s; 1H; H<sup>7</sup>; =CH-); 6,76 (d;  
<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; 2H; H<sup>3</sup>; Aromat); 7,53 (m; 12H; Phenyl); 7,67 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; 2H; H<sup>4</sup>;  
Aromat); 7,77 – 7,80 (m; 8H; Phenyl); 9,99 (s; 1H; H<sup>1</sup>; OH)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 26,5 (Ethylen); 114,8 (C<sup>3</sup>; Aromat); 118,9 (C<sup>7</sup>; =CH-);  
128,9 – 129,2 (m; Phenyl); 131,5 (C<sup>4</sup>; Aromat); 131,8 (C<sup>5</sup>; Aromat); 132,4 – 132,5 (m;  
Phenyl); 160,3 (C<sup>2</sup>; Aromat); 182,9 (C<sup>6</sup>; C=O); 185,9 (C<sup>8</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (160 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 44,37 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2790 Hz); 45,55 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2992 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 8  
Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 804 ([M+H]<sup>+</sup>; 4,0 %); m/z = 625 ([dppePtS]<sup>+</sup>; 7,2 %);  
593 ([dppePt]<sup>+</sup>; 1,1 %)

**IR** (Nujol): ν(OH, frei) 3296 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1596; 1571 cm<sup>-1</sup> s

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 21c; Synthese nach AAV 8*

Reinigung durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan

500 mg silylierter (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex **20c**

375 mg (1,2 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 320 mg (63%)

$C_{45}H_{36}O_2S_2P_2Pd \cdot 0,5 CH_2Cl_2$  (883,702 g/mol)

ber.: C: 61,84; H: 4,22; S: 7,26%

gef.: C: 61,60; H: 4,28; S: 7,72%

**$^1H$ -NMR** (200 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 6,38$  (s; 1H;  $H^7$ ; =CH-); 6,66 (d;  $^3J_{HH} = 8,4$  Hz; 2H;  $H^3$ ; Aromat); 7,30 – 7,42 (m; 30H; Phenyl); 7,57 (d;  $^3J_{HH} = 8,4$  Hz; 2H;  $H^4$ ; Aromat); 9,90 (s; 1H;  $H^1$ ; OH)

**$^{13}C$ -NMR** (50 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 114,7$  ( $C^3$ ; Aromat); 118,3 ( $C^7$ ; =CH-); 128,3 – 128,4 (m; Phenyl); 130,8 ( $C^4$ ; Aromat); 131,2 ( $C^5$ ; Aromat); 133,7 – 133,9 (m; Phenyl); 160,1 ( $C^2$ ; Aromat); 183,0 ( $C^6$ ; C=O); 185,5 ( $C^8$ ;  $CS_2$ )

**$^{31}P$ -NMR** (80 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 32,26$ ; 33,25;  $^2J_{PP} = 44$  Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba):  $m/z = 841$  ( $[M+H]^+$ ; 2,1 %);  $m/z = 662$  ( $[(Ph_3P)_2PdS]^+$ ; 6,2 %); 630 ( $[(Ph_3P)_2Pd]^+$ ; 9,1 %)

**IR** (Nujol):  $\nu(OH, frei)$  3373  $cm^{-1}$  w;  $\nu(C=O)$  1595; 1567  $cm^{-1}$  s

#### *dppePd-Komplex 21d; Synthese nach AAV 8*

Reinigung durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan

373 mg silylierter dppePd-Komplex **20d**

284 mg (0,9 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 235 mg (74%)

$C_{35}H_{30}O_2S_2P_2Pd \cdot 0,5 CH_2Cl_2$  (757,554 g/mol)

ber.: C: 56,28; H: 4,12; S: 8,47%

gef.: C: 56,59; H: 4,32; S: 8,64%

**$^1H$ -NMR** (200 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2,72$  (m; 4H; Ethylen); 6,49 (s; 1H;  $H^7$ ; =CH-); 6,76 (d;  $^3J_{HH} = 8,6$  Hz; 2H;  $H^3$ ; Aromat); 7,54 (m; Phenyl); 7,66 (d;  $^3J_{HH} = 8,6$  Hz; 2H;  $H^4$ ; Aromat); 7,74 – 7,83 (m; Phenyl); 9,94 (s; 1H;  $H^1$ ; OH)

**$^{13}C$ -NMR** (50 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,2$  – 26,1 (Ethylen); 114,8 ( $C^3$ ; Aromat); 118,3 ( $C^7$ ; =CH-); 129,1 – 129,5 (m; Phenyl); 130,4 ( $C^4$ ; Aromat); 131,5 ( $C^5$ ; Aromat); 132,4 – 132,7 (m; Phenyl); 160,1 ( $C^2$ ; Aromat); 182,8 ( $C^6$ ; C=O); 188,6 ( $C^8$ ;  $CS_2$ )

**$^{31}P$ -NMR** (80 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 53,04$ ; 55,90;  $^2J_{PP} = 40$  Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba):  $m/z = 714$  ( $M^+$ ; 16,8 %);  $m/z = 536$  ( $[dppePdS]^+$ ; 9,4 %); 504 ( $[dppePd]^+$ ; 10,1 %)

**IR** (Nujol):  $\nu(OH, frei)$  3350  $cm^{-1}$  w;  $\nu(C=O)$  1594; 1559  $cm^{-1}$  s

*dppeNi-Komplex 21e; Synthese nach AAV 8*

Reinigung durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan

350 mg (0,45 mmol) silylierter dppeNi-Komplex **20e**

284 mg (0,9 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 240 mg (80%)

C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ni \* 1,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (794,756 g/mol)

ber.: C: 55,16; H: 4,19; S: 8,07%

gef.: C: 56,23; H: 4,35; S: 9,23%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2,53 (m; 2H; Ethylen); 6,33 (s; 1H; H<sup>7</sup>; =CH-); 6,52 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,4 Hz; 2H; H<sup>3</sup>; Aromat); 7,49 – 7,55 (m; 14H; H<sup>4</sup>; Aromat und Phenyl); 7,81 (m; 8H; Phenyl); 9,93 (s; 1H; H<sup>1</sup>; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 25,2 – 25,7 (m; Ethylen); 116,0 (C<sup>3</sup>; Aromat); 116,2 (C<sup>7</sup>; =CH-); 128,9 – 129,1 (m; Phenyl); 131,2 (C<sup>4</sup>; Aromat); 131,3 (C<sup>5</sup>; Aromat); 132,5 – 132,8 (m; Phenyl); 160,2 (C<sup>2</sup>; Aromat); 182,1 (C<sup>6</sup>; C=O); 183,5 (C<sup>8</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 58,56; 61,21; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 31 Hz

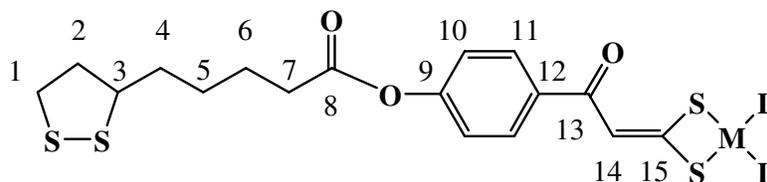
**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 667 ([M+H]<sup>+</sup>; 2,3 %); m/z = 488 ([dppeNiS]<sup>+</sup>; 1,0 %)

**IR** (Nujol): ν(OH, frei) 3197 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=O) 1610; 1568 cm<sup>-1</sup> s

**3.2.13. Synthese der DL-α-Liponsäure-substituierten 1,1-Ethendithiolatkomplexe 22a – 22e**

**AAV 9**

Ein Äquivalent DL-α-Liponsäure, ein Äquivalent des entsprechenden hydroxysubstituierten 1,1-Ethendithiolatkomplexes **21a – 21e**, 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 Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit verschiedenen Laufmittelkombinationen gereinigt, wobei das Produkt als erste Fraktion (R<sub>f</sub> = 0,9) erhalten wird.



*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 22a; Synthese nach AAV 9*

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1

93 mg (0,1 mmol) desilylierter (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex **21a**

21 mg (0,1 mmol) DL- $\alpha$ -Liponsäure

25 mg (0,12 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 70 mg (63 %)

C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>S<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pt \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1160,669 g/mol)

ber.: C: 55,36; H: 4,26; S: 11,05%

gef.: C: 55,56; H: 4,33; S: 10,85%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,53 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,70 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,88 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,41 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,53 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,10 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,56 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 6,39 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,00 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,14 – 7,46 (m; 30H; Phenyl); 7,82 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,6 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,1 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,6 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,5 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,1 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,2 (C<sup>3</sup>; -CH-); 118,7 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,8 (C<sup>10</sup>; Aromat); 128,0 – 128,1 (m; Phenyl); 129,5 (q; Phenyl); 130,7 (C<sup>11</sup>; Aromat); 134,4 – 134,5 (m; Phenyl); 138,7 (C<sup>12</sup>; Aromat); 152,5 (C<sup>9</sup>; Aromat); 171,5 (C<sup>8</sup>; C=O; Ester); 184,5 (C<sup>13</sup>; C=O); 185,4 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22,15 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3110 Hz); 23,31 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2905 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): m/z = 1119 ([M+H]<sup>+</sup>; 2,7 %); 751 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>; 2,7 %); 719 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 9,5 %)

**IR** (Nujol):  $\nu$ (C=O; Ester) 1746 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (C=O) 1619; 1597; 1583 cm<sup>-1</sup>

*dppePt-Komplex 22b; Synthese nach AAV 9*

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1

500 mg (0,62 mmol) desilylierter dppePt-Komplex **22a**

128 mg (0,62 mmol) DL- $\alpha$ -Liponsäure

153 mg (0,74 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 280 mg (45%)

C<sub>43</sub>H<sub>42</sub>S<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pt (992,055 g/mol)

ber.: C: 52,06; H: 4,27; S: 12,83%

gef.: C: 51,86; H: 4,30; S: 12,84%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,53 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,72 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,89 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,39 (m; 5H; Ethylen; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,54 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,11 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,56 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 6,46 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,03 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,41 (m; 12H; Phenyl); 7,73 (m; 8H; Phenyl); 7,87 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 24,5 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 27,0 – 28,2 (m; Ethylen); 28,6 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,1 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,5 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,4 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,1 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,2 (C<sup>3</sup>; -CH-); 120,3 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,9 (C<sup>10</sup>; Aromat); 129,0 – 129,2 (m; Phenyl); 131,6 (C<sup>11</sup>; Aromat); 132,7 (m; Phenyl); 138,7 (C<sup>12</sup>; Aromat); 152,6 (C<sup>9</sup>; Aromat); 171,5 (C<sup>8</sup>; C=O; Ester); 184,3 (C<sup>13</sup>; C=O); 189,0 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 43,12 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2805 Hz); 44,06 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3013 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): 625 (dppePtS]<sup>+</sup>; 0,7 %); 593 (dppePt]<sup>+</sup>; 0,2 %)

**IR** (KBr-Preßling): ν(C=O; Ester) 1756 cm<sup>-1</sup>; ν(C=O) 1616; 1597 cm<sup>-1</sup>

#### *(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 22c; Synthese nach AAV 9*

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1

250 mg (0,3 mmol) desilylierter (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex **21c**

62 mg (0,3 mmol) DL-α-Liponsäure

74 mg (0,36 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 110 mg (36%)

C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>S<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pd \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1072,009 g/mol)

ber.: C: 59,94; H: 4,61; S: 11,96%

gef.: C: 59,56; H: 4,64; S: 11,37%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,50 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,71 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,88 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,44 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,53 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,10 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,57 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 6,60 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,01 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,18 – 7,39 (m; 30H; Phenyl); 7,83 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 24,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,6 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,1 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,6 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,5 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,2 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,2 (C<sup>3</sup>; -CH-); 118,3 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,8 (C<sup>10</sup>; Aromat); 128,3 – 128,4 (m; Phenyl); 129,5 (q; Phenyl); 130,7 (C<sup>11</sup>; Aromat); 134,3 –

134,4 (m; Phenyl); 138,0 (C<sup>12</sup>; Aromat); 151,8 (C<sup>9</sup>; Aromat); 170,7 (C<sup>8</sup>; C=O; Ester); 183,5 (C<sup>13</sup>; C=O); 187,4 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,51; 33,51; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 44 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): 662 ([Ph<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>PdS]<sup>+</sup>; 3,6 %); 630 ([Ph<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>; 7,6 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O; Ester) 1746 cm<sup>-1</sup>; ν(C=O) 1618; 1597; 1582 cm<sup>-1</sup>

*dppePd-Komplex 22d; Synthese nach AAV 9*

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1

286 mg (0,4 mmol) desilylierter dppePd-Komplex **21d**

83 mg (0,4 mmol) DL-α-Liponsäure

99 mg (0,48 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 100 mg (29%)

C<sub>43</sub>H<sub>42</sub>S<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pd (903,395 g/mol)

ber.: C: 57,16; H: 4,69; S: 14,20%

gef.: C: 56,97; H: 4,66; S: 14,00%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,51 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,71 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,91 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,41 (m; 5H; Ethylen; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,54 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,11 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,54 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 6,71 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,04 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,42 (m; 12H; Phenyl); 7,73 (m; 8H; Phenyl); 7,90 (d; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,6 Hz; 2H; H<sup>11</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 24,2 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 26,0 – 26,6 (m; Ethylen); 28,3 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 33,8 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,2 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,1 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 39,8 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 55,9 (C<sup>3</sup>; -CH-); 119,5 (C<sup>14</sup>; =CH-); 120,6 (C<sup>10</sup>; Aromat); 128,5 – 129,3 (m; Phenyl); 131,3 (C<sup>11</sup>; Aromat); 132,5 (m; Phenyl); 138,2 (C<sup>12</sup>; Aromat); 152,1 (C<sup>9</sup>; Aromat); 171,2 (C<sup>8</sup>; C=O; Ester); 184,0 (C<sup>13</sup>; C=O); 191,3 (C<sup>15</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 50,85; 53,45; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): 536 (dppePdS]<sup>+</sup>; 0,3 %); 504 (dppePd]<sup>+</sup>; 0,6 %)

**IR** (Nujol): ν(C=O; Ester) 1755 cm<sup>-1</sup>; ν(C=O) 1614; 1597; 1572 cm<sup>-1</sup>

*dppeNi-Komplex 22e; Synthese nach AAV 9*

mobile Phase: Dichlormethan/Essigester 10:1

200 mg (0,3 mmol) desilylierter dppeNi-Komplex **21e**

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)

ber.: C: 54,37; H: 4,61; S: 13,05%

gef.: C: 54,17; H: 4,45; S: 13,05%

**$^1H$ -NMR** (200 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1,55 (m; 2H;  $H^5$ ;  $-CH_2-$ ); 1,75 (m; 4H;  $H^4$ ;  $H^6$ ;  $-CH_2-$ ); 1,91 (m; 1H;  $H^2$ ;  $-CH_2-$ ); 2,28 (m; 4H; Ethylen); 2,44 (m; 1H;  $H^2$ ;  $-CH_2-$ ); 2,54 (t; 2H;  $H^7$ ;  $-CH_2-$ ); 3,11 (m; 2H;  $H^1$ ;  $-CH_2-$ ); 3,57 (m; 1H;  $H^3$ ;  $-CH-$ ); 6,58 (s; 1H;  $H^{14}$ ;  $=CH-$ ); 7,02 (d;  $^3J_{HH} = 8,4$  Hz; 2H;  $H^{10}$ ; Aromat); 7,45 (m; 12H; Phenyl); 7,80 (m; 8H; Phenyl); 7,85 (d;  $^3J_{HH} = 8,4$  Hz; 2H;  $H^{11}$ ; Aromat)

**$^{13}C$ -NMR** (50 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 24,6 ( $C^5$ ;  $-CH_2-$ ); 25,7 – 26,3 (m; Ethylen); 28,6 ( $C^4$ ;  $-CH_2-$ ); 34,1 ( $C^7$ ;  $-CH_2-$ ); 34,6 ( $C^6$ ;  $-CH_2-$ ); 38,5 ( $C^1$ ;  $-CH_2-$ ); 40,2 ( $C^2$ ;  $-CH_2-$ ); 56,2 ( $C^3$ ;  $-CH-$ ); 117,3 ( $C^{14}$ ;  $=CH-$ ); 120,9 ( $C^{10}$ ; Aromat); 129,1 – 129,2 (m; Phenyl); 131,4 ( $C^{11}$ ; Aromat); 133,0 (m; Phenyl); 138,3 ( $C^{12}$ ; Aromat); 152,6 ( $C^9$ ; Aromat); 171,5 ( $C^8$ ; C=O; Ester); 184,8 ( $C^{13}$ ; C=O); 185,1 ( $C^{15}$ ;  $CS_2$ )

**$^{31}P$ -NMR** (80 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 58,27; 59,94;  $^2J_{PP} = 33$  Hz

**Massenspektrum** (FAB in nba): 855 ( $[M+H]^+$ ; 2,1 %); 488 ( $(dppeNiS)^+$ ; 3,6 %); 456 ( $(dppeNi)^+$ ; 1,8 %)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O; \text{Ester})$  1755  $cm^{-1}$ ;  $\nu(C=O)$  1616; 1595; 1578  $cm^{-1}$

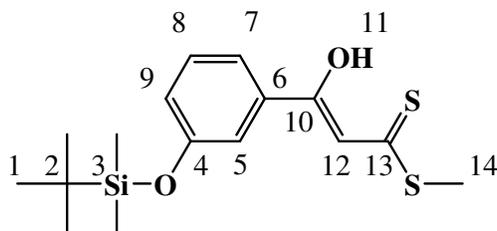
### 3.2.14. Synthese der silylgeschützten Dithiozimtsäuremethylester 23 und 24

#### AAV 10

Bei einer Temperatur von  $-70^\circ C$  wird zu einer Suspension von 2,24g (20 mmol) Kalium-*tert*-Butylat in 50 ml Diethylether eine Lösung von 2,5g (10 mmol) silylgeschütztem Hydroxyacetophenon **18** bzw. **19** und 0,83 ml (14 mmol) Schwefelkohlenstoff in 50 ml Diethylether zuge tropft. Die gelbe Suspension wird 1 Stunde bei  $-70^\circ C$  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  $Na_2SO_4$  und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohpro-

dukt als rotes Öl erhalten. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Hexan 2:1), das Produkt wird als erste Fraktion isoliert.

*3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-β-hydroxydithiozimtsäuremethylester 23; Synthese nach AAV 10*



gelbes Öl

Ausbeute: 1,72 g (50%)

$C_{16}H_{24}O_2S_2Si$  (340,57 g/mol)

ber.: C: 56,42; H: 7,10; S: 18,83 %

gef.: C: 56,69; H: 6,87; S: 17,99 %

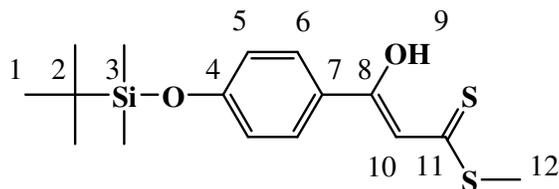
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0,21 (s; 6H;  $H^3$ ;  $Si(CH_3)_2$ ); 0,97 (s; 9H;  $H^1$ ;  $SiC(CH_3)_3$ ); 2,65 (s; 3H;  $H^{14}$ ;  $SCH_3$ ); 6,90 (s; 1H;  $H^{12}$ ; =CH-); 6,96 (dd; 1H;  $H^9$ ; Aromat); 7,28 (t; 1H;  $H^8$ ; Aromat); 7,33 (s; 1H;  $H^5$ ; Aromat); 7,44 (d; 1H;  $H^7$ ; Aromat); 15,06 (s; 1H;  $H^{11}$ ; OH)

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -4,5 ( $C^3$ ;  $Si(CH_3)_2$ ); 18,1 ( $C^2$ ;  $SiC(CH_3)_3$ ); 17,0 ( $C^{14}$ ;  $SCH_3$ ); 25,6 ( $C^1$ ;  $SiC(CH_3)_3$ ); 107,9 ( $C^{12}$ ; =CH-); 118,2 ( $C^5$ ; Aromat); 119,5 ( $C^9$ ; Aromat); 123,5 ( $C^7$ ; Aromat); 129,6 ( $C^8$ ; Aromat); 135,6 ( $C^6$ ; Aromat); 156,0 ( $C^4$ ; Aromat); 169,0 ( $C^{10}$ ; C-OH); 217,1 ( $C^{13}$ ; 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):  $\nu(OH, \text{assoziert})$  3350  $cm^{-1}$  vw;  $\nu(C-O)$ ;  $\nu(C=C)$  1588; 1567  $cm^{-1}$  vs;  $\nu(C=S)$  1235  $cm^{-1}$  vs

4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäuremethylester **24**; Synthese nach AAV 10:



gelbes Pulver

Ausbeute: 0,96 g (28%)

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si (340,568 g/mol)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,22 (s; 6H; Si(H<sup>3</sup>; CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,98 (s; 9H; H<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,64 (s; 3H; H<sup>12</sup>; SCH<sub>3</sub>); 6,93 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz; H<sup>5</sup>; Aromat); 6,97 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,85 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz; H<sup>6</sup>; Aromat); 15,15 (s; 1H; H<sup>9</sup>; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -4,5 (C<sup>3</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 16,7 (C<sup>12</sup>; SCH<sub>3</sub>); 18,0 (C<sup>2</sup>; SiC); 25,3 (C<sup>1</sup>; SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 107,0 (C<sup>10</sup>; =CH-); 120,1 (C<sup>5</sup>; Aromat); 126,7 (C<sup>7</sup>; Aromat); 128,4 (C<sup>6</sup>; Aromat); 159,3 (C<sup>4</sup>; Aromat); 169,4 (C<sup>8</sup>; HO-C); 215,6 (C<sup>11</sup>; S<sub>2</sub>C)

**Massenspektrum** (DCI mit Wasser): m/z = 341 ((M+H)<sup>+</sup>; 100%); m/z = 293 ((M+H)<sup>+</sup>-48; 23,9%); m/z = 235 ((M+H)<sup>+</sup>-106; 13,4%)

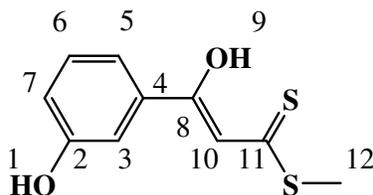
**IR** (KBr-Preßling):  $\nu$ (OH, assoziiert) 3436 cm<sup>-1</sup> m;  $\nu$ (C-O);  $\nu$ (C=C) 1585; 1567 cm<sup>-1</sup> s;  $\nu$ (C=S) 1235 cm<sup>-1</sup> vs

### 3.2.15. Abspaltung der Schutzgruppe, Synthese der Verbindungen **25** und **26**

#### AAV 11

Ein Äquivalent des silylierten Hydroxydithiozimtsäureesters **23** bzw. **24** in 60 ml Tetrahydrofuran (über KOH getrocknet) und zwei Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid werden drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser gelben Suspension werden 50 ml wässriger Schwefelsäure (c = 2 mol/l) gegeben, wobei sich der Niederschlag löst. Nach vierstündigem Rühren wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das entstehende rote Öl säulenchromatographisch (Kieselgel; Dichlormethan) gereinigt.

*3-Hydroxy-β-hydroxydithiozimtsäuremethylester 25; Synthese nach AAV 11:*



1,54 g (4,52 mmol) 3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-β-hydroxydithiozimtsäuremethylester **23**

2,83 g (9,04 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelber feinkristalliner Feststoff

Ausbeute: 0,60 g (59%)

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (226,3 g/mol)

ber.: C: 53,07; H: 4,45; S: 28,34 %

gef.: C: 52,89; H: 4,18; S: 28,11 %

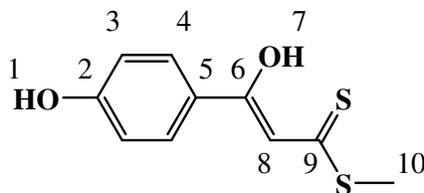
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2,65 (s; 3H; H<sup>12</sup>; SCH<sub>3</sub>); 7,00 (dd; 1H; H<sup>7</sup>; Aromat); 7,17 (s; 1H; H<sup>10</sup>; =CH-); 7,30 (t; 1H; H<sup>6</sup>; Aromat); 7,34 (s; 1H; H<sup>3</sup>; Aromat); 7,44 (d; 1H; H<sup>5</sup>; Aromat); 9,82 (s; 1H; H<sup>1</sup>; OH); 15,11 (s; 1H; H<sup>9</sup>; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 16,9 (C<sup>12</sup>; SCH<sub>3</sub>); 107,5 (C<sup>10</sup>; =CH-); 113,1 (C<sup>3</sup>; Aromat); 117,5 (C<sup>7</sup>; Aromat); 119,6 (C<sup>5</sup>; Aromat); 134,4 (C<sup>6</sup>; Aromat); 137,4 (C<sup>4</sup>; Aromat); 157,7 (C<sup>2</sup>; Aromat); 168,8 (C<sup>8</sup>; C-OH); 217,2 (C<sup>11</sup>; C=S)

**Massenspektrum** (DEI): m/z = 226 (M<sup>+</sup>; 82%); m/z = 179 (M<sup>+</sup>-47; 100%); m/z = 121 (M<sup>+</sup>-105; 77%)

**IR** (Nujol): ν(OH, assoziiert) 3390 cm<sup>-1</sup> m; ν(C-O); ν(C=C) 1574; 1493 cm<sup>-1</sup> vs; ν(C=S) 1242 cm<sup>-1</sup> vs

*4-Hydroxy-β-hydroxydithiozimtsäuremethylester 26; Synthese nach AAV 11:*



0,65 g (1,9 mmol) 4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-β-hydroxydithiozimtsäuremethylester **24**

0,99 g (3,8 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid

gelbe Kristalle; Schmelzpunkt: 104-106°C

Ausbeute 0,32 g (75%)

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (226,298 g/mol)

ber.: C: 53,07; H: 4,45; S: 28,34 %

gef.: C: 53,12; H: 4,25; S: 27,75 %

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2,63 (s; 3H; H<sup>10</sup>; SCH<sub>3</sub>); 6,88 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,7 Hz; H<sup>3</sup>; Aromat); 7,17 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,89 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,7 Hz; H<sup>4</sup>; Aromat); 10,47 (s; 1H; H<sup>1</sup>; Ph-OH); 15,29 (s; 1H; H<sup>7</sup>; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 107,1 (C<sup>8</sup>; =CH-); 115,7 (C<sup>3</sup>; Aromat); 126,6 (C<sup>5</sup>; Aromat); 128,9 (C<sup>4</sup>; Aromat); 159,0 (C<sup>2</sup>; Aromat); 169,4 (C<sup>6</sup>; HO-C); 215,9 (C<sup>9</sup>; S<sub>2</sub>C)

**Massenspektrum** (EI): m/z=226 (M<sup>+</sup>; 82%); m/z=179 (M<sup>+</sup>-47; 100%); m/z=121 (M<sup>+</sup>-105; 91%)

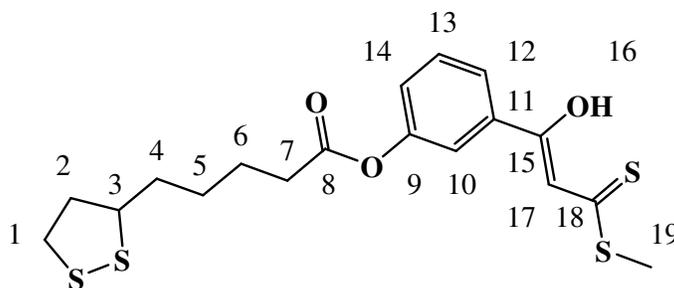
**IR** (Nujol): ν(OH, frei) 3584 cm<sup>-1</sup> m, ν(OH, assoziiert) 3396 cm<sup>-1</sup> m, ν(C-O); ν(C=C) 1604; 1572 cm<sup>-1</sup> vs; ν(C=S) 1228 cm<sup>-1</sup> vs

### 3.2.16. Veresterung mit DL-α-Liponsäure; Synthese der Verbindungen 27 und 28

#### AAV 12

Ein Äquivalent DL-α-Liponsäure, ein Äquivalent des entsprechenden Hydroxy-β-Hydroxy-dithiozimtsäuremethylesters **25** bzw. **26**, 1,2 Äquivalente *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und eine Spatelspitze 4-(*N,N'*-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 Kieselgel (Dichlormethan) gereinigt, wobei das Produkt als erste Fraktion (R<sub>f</sub> = 0,9) erhalten wird.

3-(1,2-Dithiolan-3-pentanoyl)- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäuremethylester **27**; Synthese nach AAV  
**12**:



530 mg (2,34 mmol) 3-Hydroxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäuremethylester **25**

483 mg (2,34 mmol) DL- $\alpha$ -Liponsäure

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

oranger feinkristalliner Feststoff; Schmelzpunkt 54 – 56°C

Ausbeute: 0,74 g (76%)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (414,62 g/mol)

ber.: C: 52,14; H: 5,35; S: 30,93 %

gef.: C: 52,25; H: 5,06; S: 31,20 %

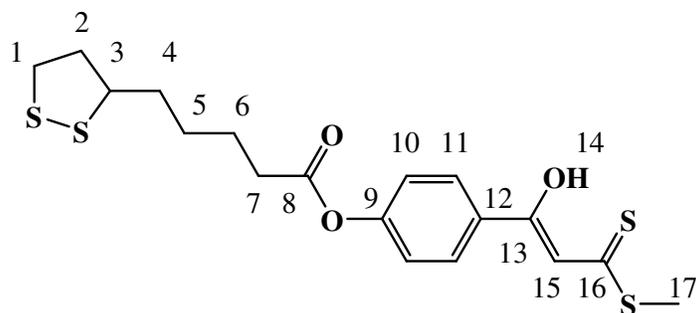
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,53 (m; 2H; H<sup>5</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 1,71 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 1,92 (m; 1H; H<sup>2</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 2,44 (m; 1H; H<sup>2</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 2,58 (t; 2H; H<sup>7</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 2,63 (s; 3H; H<sup>19</sup>; SCH<sub>3</sub>); 3,10 (m; 2H; H<sup>1</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 3,58 (m; 1H; H<sup>3</sup>; –CH–); 6,88 (s; 1H; H<sup>17</sup>; =CH–); 7,34 (t; 1H; H<sup>13</sup>; Aromat); 7,36 (d; 1H; H<sup>14</sup>; Aromat); 7,70 (s; 1H; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,91 (d; 1H; H<sup>12</sup>; Aromat); 15,11 (s; 1H; H<sup>16</sup>; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16,9 (C<sup>19</sup>; SCH<sub>3</sub>); 24,4 (C<sup>4</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 28,6 (C<sup>5</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 33,8 (C<sup>7</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 34,6 (C<sup>6</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 38,5 (C<sup>1</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 40,2 (C<sup>2</sup>; –CH<sub>2</sub>–); 56,3 (C<sup>3</sup>; –CH–); 107,9 (C<sup>17</sup>; =CH–); 121,5 (C<sup>10</sup>; Aromat); 125,4 (C<sup>12</sup>; Aromat); 125,8 (C<sup>14</sup>; Aromat); 128,8 (C<sup>13</sup>; Aromat); 137,8 (C<sup>11</sup>; Aromat); 150,8 (C<sup>9</sup>; Aromat); 168,8 (C<sup>15</sup>; C–OH); 217,2 (C<sup>18</sup>; C=S)

**Massenspektrum** (DEI): m/z = 414 (M<sup>+</sup>; 62%); m/z = 381 (M<sup>+</sup>-33; 24%); m/z = 189 (M<sup>+</sup>-225; 90%); m/z = 121 (M<sup>+</sup>-293; 100%)

**IR** (KBr-Preßling):  $\nu$ (OH, assoziiert) 3432 cm<sup>-1</sup> s;  $\nu$ (C=O, Ester) 1759 cm<sup>-1</sup> vs;  $\nu$ (C–O);  $\nu$ (C=C) 1591; 1569 cm<sup>-1</sup> vs;  $\nu$ (C=S) 1235 cm<sup>-1</sup> vs;  $\nu$ (C–O, Ester) 1174 cm<sup>-1</sup> vs

4-(1,2-Dithiolan-3-pentanoyl)- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäuremethylester **28**; Synthese nach AAV  
12:



450 mg (2 mmol) 4-Hydroxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäuremethylester **26**

412 mg (2 mmol) DL- $\alpha$ -Liponsäure

495 mg (2,4 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

gelbe Kristalle; Schmelzpunkt: 100-102°C

Ausbeute: 0,5 g (62%)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (414,617 g/mol)

ber.: C: 52,14; H: 5,35; S: 30,93 %

gef.: C: 51,86; H: 5,56; S: 31,15 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,56 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,74 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,92 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,44 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,58 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,63 (s; 3H; H<sup>17</sup>; SCH<sub>3</sub>); 3,12 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,58 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 6,90 (s; 1H; H<sup>15</sup>; =CH-); 7,16 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,7 Hz; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,88 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,7 Hz; H<sup>11</sup>; Aromat); 15,06 (s; 1H; H<sup>14</sup>; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17,1 (C<sup>17</sup>; SCH<sub>3</sub>); 24,5 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,6 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,0 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,5 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,4 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,1 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,2 (C<sup>3</sup>; -CH-); 107,6 (C<sup>15</sup>; =CH-); 121,9 (C<sup>10</sup>; Aromat); 128,0 (C<sup>11</sup>; Aromat); 131,6 (C<sup>12</sup>; Aromat); 153,3 (C<sup>9</sup>; Aromat); 168,1 (C<sup>8</sup>; O=C-O); 171,3 (C<sup>13</sup>; HO-C); 217,2 (C<sup>16</sup>; S<sub>2</sub>C)

**Massenspektrum** (DCI mit Wasser): m/z=415 ((M+1)<sup>+</sup>; 100%); m/z=367 ((M+1)<sup>+</sup>-48; 4,8%); m/z=309 ((M+1)<sup>+</sup>-106; 7,8%)

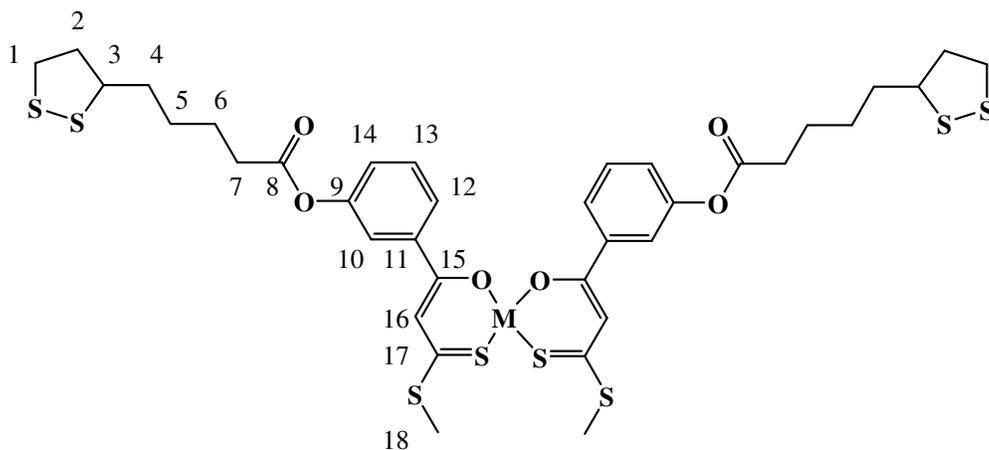
**IR** (KBr-Preßling):  $\nu$ (OH, assoziiert) 3395 cm<sup>-1</sup> m;  $\nu$ (C=O, Ester) 1759 cm<sup>-1</sup> vs;  $\nu$ (C-O);  $\nu$ (C=C) 1591; 1570 cm<sup>-1</sup> vs;  $\nu$ (C=S) 1255; 1236 cm<sup>-1</sup> s

### 3.2.17. Synthese der O,S-Chelatkomplexe 29a – 30c

#### AAV 13

124 mg (0,3 mmol) des jeweiligen (1,2-Dithiolan-3-pentanoyl)- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäuremethylesters **27** bzw. **28**, 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 Kieselgur und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als Feststoff erhalten und durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan gereinigt.

#### 3-substituierte O,S-Chelatkomplexe 29a – 29c



#### Pt-Komplex 29a; Synthese nach AAV 13:

71 mg (PhCN)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

roter feinkristalliner Feststoff

Ausbeute 78 mg (51%)

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Pt (1022,30 g/mol)

ber.: C: 42,29; H: 4,14; S: 25,09 %

gef.: C: 41,17; H: 4,13; S: 22,06 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,57 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,69 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,87 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,40 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,54 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,63 (s; 3H; H<sup>18</sup>; SCH<sub>3</sub>); 3,10 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,51 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 7,02 (s; 1H; H<sup>16</sup>; =CH-); 7,26 (d; 1H; H<sup>H14</sup>; Aromat); 7,42 (t; 1H; H<sup>H13</sup>; Aromat); 7,67 (s; 1H; H<sup>H10</sup>; Aromat); 7,87 (d; 1H; H<sup>H12</sup>; Aromat)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17,6 (C<sup>18</sup>; SCH<sub>3</sub>); 24,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,7 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,1 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,6 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,5 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,2 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,2 (C<sup>3</sup>; -CH-); 112,3 (C<sup>16</sup>; =CH-); 120,4 (C<sup>10</sup>; Aromat); 124,4 (C<sup>12</sup>; Aromat); 124,7 (C<sup>C14</sup>; Aromat); 129,8 (C<sup>13</sup>; Aromat); 140,4 (C<sup>11</sup>; Aromat); 151,0 (C<sup>9</sup>; Aromat); 171,7 (C<sup>8</sup>; C=O; Ester); 172,5 (C<sup>15</sup>; C-O-M); 178,9 (C<sup>17</sup>; C=S-M)

**Massenspektrum** (Mikro-ESI in CHCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH): m/z = 1044,5 ([M + Na]<sup>+</sup>; 100%)

**IR** (Nujol): ν(C=O, Ester) 1756 cm<sup>-1</sup> m; ν(C-O); ν(C=C) 1500 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=S) 1264 cm<sup>-1</sup> m

*Pd-Komplex 29b; Synthese nach AAV 13*

57 mg (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

roter feinkristalliner Feststoff

Ausbeute 120 mg (86%)

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Pd (933,64 g/mol)

ber.: C: 46,31; H: 4,53; S: 27,48 %

gef.: C: 46,38; H: 4,59; S: 27,03 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,54 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,73 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,90 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,44 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,57 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,68 (s; 3H; H<sup>18</sup>; SCH<sub>3</sub>); 3,12 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,58 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 7,06 (s; 1H; H<sup>16</sup>; =CH-); 7,25 (d; 1H; H<sup>14</sup>; Aromat); 7,46 (t; 1H; H<sup>13</sup>; Aromat); 7,67 (s; 1H; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,86 (d; 1H; H<sup>12</sup>; Aromat)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17,5 (C<sup>18</sup>; SCH<sub>3</sub>); 24,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,7 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,1 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,6 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,5 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,2 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,2 (C<sup>3</sup>; -CH-); 110,7 (C<sup>16</sup>; =CH-); 121,0 (C<sup>10</sup>; Aromat); 124,8 (C<sup>12</sup>; Aromat); 125,3 (C<sup>14</sup>; Aromat); 129,6 (C<sup>13</sup>; Aromat); 139,9 (C<sup>11</sup>; Aromat); 150,8 (C<sup>9</sup>; Aromat); 171,6 (C<sup>8</sup>; C=O; Ester); 177,3 (C<sup>15</sup>; C-O-M); 183,8 (C<sup>17</sup>; C=S-M)

**Massenspektrum** (Mikro-ESI in CHCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH): m/z = 957 ([M + Na]<sup>+</sup>; 65%)

**IR** (Nujol): ν(C=O, Ester) 1748 cm<sup>-1</sup> s; ν(C-O); ν(C=C) 1513; 1491 cm<sup>-1</sup> s; ν(C=S) 1258 cm<sup>-1</sup> m

*Ni-Komplex 29c; Synthese nach AAV 13:*

37 mg Ni(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O

roter feinkristalliner Feststoff

Ausbeute 78 mg (51%)

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Ni (885,91 g/mol)

ber.: C: 48,80; H: 4,78; S: 28,69 %

gef.: C: 48,46; H: 4,77; S: 28,71 %

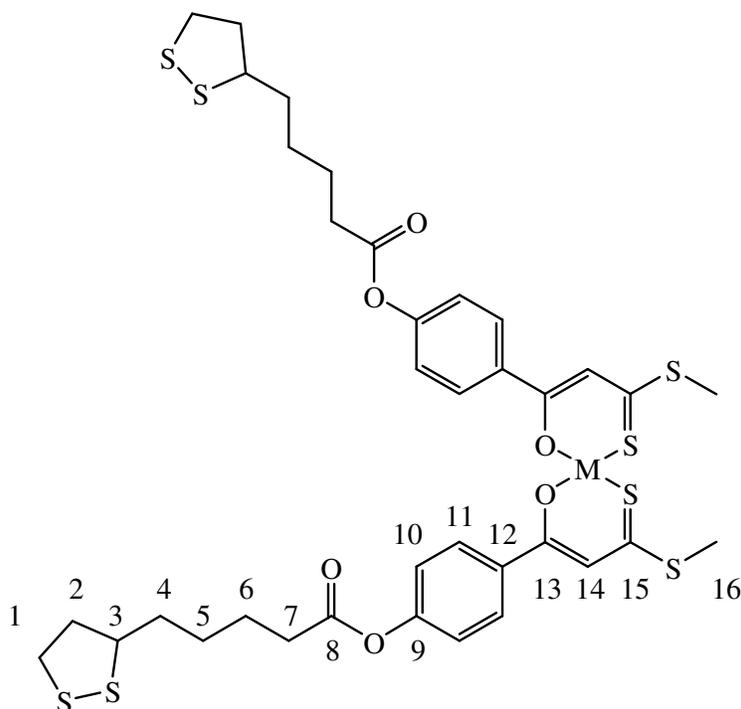
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,52 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,71 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,90 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,42 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,56 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,59 (s; 3H; H<sup>18</sup>; SCH<sub>3</sub>); 3,11 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,55 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 7,03 (s; 1H; H<sup>16</sup>; =CH-); 7,20 (d; 1H; H<sup>14</sup>; Aromat); 7,38 (t; 1H; H<sup>13</sup>; Aromat); 7,51 (s; 1H; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,70 (d; 1H; H<sup>12</sup>; Aromat)

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17,0 (C<sup>18</sup>; SCH<sub>3</sub>); 24,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,7 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,1 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,6 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,5 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,2 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,3 (C<sup>3</sup>; -CH-); 110,3 (C<sup>16</sup>; =CH-); 120,5 (C<sup>10</sup>; Aromat); 124,7 (C<sup>12</sup>; Aromat); 124,8 (C<sup>14</sup>; Aromat); 129,7 (C<sup>13</sup>; Aromat); 139,2 (C<sup>11</sup>; Aromat); 150,8 (C<sup>9</sup>; Aromat); 171,7 (C<sup>8</sup>; C=O; Ester); 176,9 (C<sup>15</sup>; C-O-M); 184,8 (C<sup>17</sup>; C=S-M)

**Massenspektrum** (Mikro-ESI in CHCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH): m/z = 908 ([M + Na]<sup>+</sup>; 100%)

**IR** (Nujol): ν(C=O, Ester) 1751 cm<sup>-1</sup> m; ν(C-O); ν(C=C) 1515; 1497 cm<sup>-1</sup> w; ν(C=S) 1263 cm<sup>-1</sup> m

#### 4-substituierte O,S-Chelatkomplexe 30a – 30c



*Pt-Komplex 30a; Synthese nach AAV 13:*

71 mg (PhCN)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

rotes Pulver; Schmelzpunkt: 138-140°C

Ausbeute 76 mg (50%)

$C_{36}H_{42}O_6S_8Pt$  (1022,298 g/mol)

ber.: C: 42,29; H: 4,14; S: 25,09 %

gef.: C: 41,66; H: 4,18; S: 23,75 %

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1,55$  (m; 2H;  $H^5$ ;  $-CH_2-$ ); 1,68 (m; 4H;  $H^4$ ;  $H^6$ ;  $-CH_2-$ ); 1,85 (m; 1H;  $H^2$ ;  $-CH_2-$ ); 2,34 (m; 1H;  $H^2$ ;  $-CH_2-$ ); 2,42 (t; 2H;  $H^7$ ;  $-CH_2-$ ); 2,56 (s; 3H;  $H^{16}$ ;  $SCH_3$ ); 3,08 (m; 2H;  $H^1$ ;  $-CH_2-$ ); 3,52 (m; 1H;  $H^3$ ;  $-CH-$ ); 7,00 (s; 1H;  $H^{14}$ ;  $=CH-$ ); 7,10 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,8$  Hz;  $H^{10}$ ; Aromat); 7,96 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,8$  Hz;  $H^{11}$ ; Aromat)

**$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 17,6$  ( $C^{16}$ ;  $SCH_3$ ); 24,6 ( $C^4$ ;  $-CH_2-$ ); 28,7 ( $C^5$ ;  $-CH_2-$ ); 34,2 ( $C^7$ ;  $-CH_2-$ ); 34,6 ( $C^6$ ;  $-CH_2-$ ); 38,5 ( $C^1$ ;  $-CH_2-$ ); 40,2 ( $C^2$ ;  $-CH_2-$ ); 56,3 ( $C^3$ ;  $-CH-$ ); 112,3 ( $C^{14}$ ;  $=CH-$ ); 121,9 ( $C^{10}$ ; Aromat); 128,6 ( $C^{11}$ ; Aromat); 136,5 ( $C^{12}$ ; Aromat); 152,9 ( $C^9$ ; Aromat); 171,3 ( $C^8$ ;  $O=C-O$ ); 178,2 ( $C^{13}$ ;  $M-O-C$ ); 181,3 ( $C^{15}$ ;  $S_2C$ )

**Massenspektrum** (APCI in Toluol +  $CHCl_3$ ):  $m/z = 1021,7$  ( $M^+$ ; 14%)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O, \text{Ester}) 1754 \text{ cm}^{-1}$  s;  $\nu(C-O)$ ;  $\nu(C=C) 1598 \text{ cm}^{-1}$  s;  $\nu(C=S)$ ;  $1260 \text{ cm}^{-1}$  s

*Pd-Komplex 30b*; Synthese nach **AAV 13**:

57 mg  $(PhCN)_2PdCl_2$

oranges Pulver; Schmelzpunkt: 124-126°C

Ausbeute 84 mg (60%)

$C_{36}H_{42}O_6S_8Pd$  (933,638 g/mol)

ber.: C: 46,31; H: 4,53; S: 27,48 %

gef.: C: 44,99; H: 4,38; S: 26,71 %

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1,60$  (m; 2H;  $H^5$ ;  $-CH_2-$ ); 1,76 (m; 4H;  $H^4$ ;  $H^6$ ;  $-CH_2-$ ); 1,86 (m; 1H;  $H^2$ ;  $-CH_2-$ ); 2,51 (m; 1H;  $H^2$ ;  $-CH_2-$ ); 2,54 (t; 2H;  $H^7$ ;  $-CH_2-$ ); 2,68 (s; 3H;  $H^{16}$ ;  $SCH_3$ ); 3,19 (m; 2H;  $H^1$ ;  $-CH_2-$ ); 3,62 (m; 1H;  $H^3$ ;  $-CH-$ ); 7,11 (s; 1H;  $H^{14}$ ;  $=CH-$ ); 7,21 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,7$  Hz;  $H^{10}$ ; Aromat); 8,03 (d; 2H;  $^3J_{HH} = 8,7$  Hz;  $H^{11}$ ; Aromat)

**$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 17,5$  ( $C^{16}$ ;  $SCH_3$ ); 24,6 ( $C^4$ ;  $-CH_2-$ ); 28,7 ( $C^5$ ;  $-CH_2-$ ); 34,2 ( $C^7$ ;  $-CH_2-$ ); 34,6 ( $C^6$ ;  $-CH_2-$ ); 38,5 ( $C^1$ ;  $-CH_2-$ ); 40,2 ( $C^2$ ;  $-CH_2-$ ); 56,3 ( $C^3$ ;  $-CH-$ ); 110,6 ( $C^{14}$ ;  $=CH-$ ); 121,7 ( $C^{10}$ ; Aromat); 129,2 ( $C^{11}$ ; Aromat); 135,9 ( $C^{12}$ ; Aromat); 153,3 ( $C^9$ ; Aromat); 171,4 ( $C^8$ ;  $O=C-O$ ); 177,6 ( $C^{13}$ ;  $M-O-C$ ); 182,9 ( $C^{15}$ ;  $S_2C$ )

**Massenspektrum** (APCI in Toluol +  $CHCl_3$ ):  $m/z = 932,5$  ( $M^+$ ; 9%)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O) 1754 \text{ cm}^{-1}$  s;  $\nu(C-O)$ ;  $\nu(C=C) 1598$ ;  $1559 \text{ cm}^{-1}$  s;  $\nu(C=S) 1257 \text{ cm}^{-1}$  s

*Ni-Komplex 30c; Synthese nach AAV 13:*

37 mg Ni(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O

oranges Pulver; Schmelzpunkt: 164-166°C

Ausbeute 75 mg (56%)

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Ni (885,908 g/mol)

ber.: C: 48,80; H: 4,78; S: 28,69 %

gef.: C: 50,03; H: 5,19; S: 28,00 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,59 (m; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,81 (m; 4H; H<sup>4</sup>; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,96 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,48 (m; 1H; H<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,51 (t; 2H; H<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 2,66 (s; 3H; H<sup>16</sup>; SCH<sub>3</sub>); 3,19 (m; 2H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,65 (m; 1H; H<sup>3</sup>; -CH-); 7,11 (s; 1H; H<sup>14</sup>; =CH-); 7,17 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,7 Hz; H<sup>10</sup>; Aromat); 7,91 (d; 2H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,7 Hz; H<sup>11</sup>; Aromat)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16,6 (C<sup>16</sup>; SCH<sub>3</sub>); 24,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 28,7 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,2 (C<sup>7</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 34,6 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 38,5 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 40,2 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 56,3 (C<sup>3</sup>; -CH-); 110,2 (C<sup>14</sup>; =CH-); 121,6 (C<sup>10</sup>; Aromat); 128,7 (C<sup>11</sup>; Aromat); 135,1 (C<sup>12</sup>; Aromat); 153,2 (C<sup>9</sup>; Aromat); 171,4 (C<sup>8</sup>; O=C-O); 177,1 (C<sup>13</sup>; M-O-C); 184,0 (C<sup>15</sup>; S<sub>2</sub>C)

**Massenspektrum** (APCI in Toluol + CHCl<sub>3</sub>): m/z = 884,6 (M<sup>+</sup>; 100%)

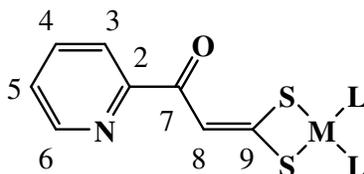
**IR** (Nujol): ν(C=O) 1753 cm<sup>-1</sup> s; ν(C-O); ν(C=C) 1601; 1589 cm<sup>-1</sup> s; ν(C=S) 1256 cm<sup>-1</sup> s

### 3.2.18. Synthese pyridylsubstituierter 1,1-Ethendithiolatokomplexe 31a – 33f

#### AAV 14

Eine Lösung aus 121 mg (1 mmol) des entsprechenden Pyridyl-Methylketons **4**, **5** bzw. **6** und Schwefelkohlenstoff im Überschuß (0,08 ml; 1,4 mmol) in 20 ml Diethylether wird bei -70°C zu einer Suspension von 224 mg (2 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml Diethylether getropft. Die orange Suspension wird eine Stunde bei -70°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 0,5 mmol des Metallsalzes, gelöst bzw. suspendiert in 20 ml Dichlormethan, werden zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugegeben. Nach Phasentrennung wird die organische Phase solange mit Wasser gewaschen, bis sie farblos ist. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt in Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Die Komplexe werden als kristalline Feststoffe erhalten, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2-pyridylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe **31a** – **31f**



*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 31a; Synthese nach AAV 14*

395 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

grüner kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 254°C

Ausbeute: 210 mg (46%)

C<sub>44</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt (M = 914,886 g/mol);

ber.: C: 57,76; H: 3,86; N: 1,53; S: 7,01%

gef.: C: 56,62; H: 3,86; N: 1,42; S: 6,97%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,11 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,19 (m; 18H; Phosphin); 7,29 (q; 1H; H<sup>3</sup>); 7,42 (dd; 12H; Phosphin); 7,66 (dt; J<sub>1</sub> = 17 Hz; J<sub>2</sub> = 2 Hz; 1H; H<sup>5</sup>); 8,00 (d; J = 8 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,49 (d; J = 4 Hz; 1H; H<sup>6</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 118,4 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 75 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5,1 Hz); 122,0 (C<sup>3</sup>); 124,9 (C<sup>5</sup>); 128,0 (t; Phosphin); 129,4 (dd; Phosphin); 130,7 (d; Phosphin); 134,5 (m; Phosphin); 136,3 (C<sup>4</sup>); 148,1 (C<sup>6</sup>); 157,0 (C<sup>2</sup>); 184,4 (C<sup>7</sup>; C=O); 186,9 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22,18 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3098 Hz); 23,48 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2902 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 916 ([M+H]<sup>+</sup>; 2,2%); 751 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS ]<sup>+</sup>; 1,6%); 719 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt ]<sup>+</sup>; 2,1%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1616; 1579; 1563 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 399 (4,68) nm

*(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 31b; Synthese nach AAV 14*

251 mg (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

grüner kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 265°C

Ausbeute: 188 mg (60%)

C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt (M = 626,646 g/mol)

ber.: C: 38,33; H: 5,63; N: 2,23; S: 10,23%

gef.: C: 37,86; H: 5,75; N: 1,84; S: 10,09%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,15 (m; 18H; –CH<sub>3</sub>; Phosphin); 1,85 (m; 12H; –CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 7,23 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH–); 7,28 (q; 1H; H<sup>3</sup>); 7,73 (dt; J<sub>1</sub> = 15 Hz; J<sub>2</sub> = 2 Hz; 1H; H<sup>5</sup>); 8,12 (d; J = 7 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,58 (d; J = 5 Hz; 1H; H<sup>6</sup>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,1 (–CH<sub>3</sub>; Phosphin); 16,0 (–CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 119,4 (C<sup>8</sup>; =CH–; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 53 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,5 Hz); 122,1 (C<sup>3</sup>); 124,9 (C<sup>5</sup>); 136,3 (C<sup>4</sup>); 148,1 (C<sup>6</sup>); 157,2 (C<sup>2</sup>); 184,2 (C<sup>7</sup>; C=O); 189,5 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,34 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2815 Hz); 8,93 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2973 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): = 627 ([M+H]<sup>+</sup>; 58,4%); 463 ([Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>; 18,7%); 431 ([Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 17,3%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1619; 1580; 1563 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 399 (4,30) nm

#### *dppePt-Komplex 31c; Synthese nach AAV 14*

332 mg dppePtCl<sub>2</sub>

grüner kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 200°C

Ausbeute: 134 mg (34%)

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 831,204 g/mol)

ber.: C: 49,85; H: 3,64; N: 1,69; S: 7,72%

gef.: C: 49,32; H: 3,77; N: 1,71; S: 7,56%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,38 (m; 4H; –CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 7,20 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH–); 7,50 – 7,36 (m; 14H; H<sup>3</sup>; Phosphin); 7,77 – 7,68 (m; 10H; H<sup>5</sup>; Phosphin); 8,07 (d; J = 8 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,56 (d; J = 4 Hz; 1H; H<sup>6</sup>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27,7 (–CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 119,4 (C<sup>8</sup>; =CH–; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 64 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5,0 Hz); 122,1 (C<sup>3</sup>); 125,0 (C<sup>5</sup>); 129,1 (d; Phosphin); 131,6 (Phosphin); 132,8 (m; Phosphin); 136,3 (C<sup>4</sup>); 148,1 (C<sup>6</sup>); 157,1 (C<sup>2</sup>); 184,4 (C<sup>7</sup>; C=O); 185,9 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 42,97 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2822 Hz); 44,01 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2992 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 11 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 789 ([M+H]<sup>+</sup>; 5,7%); 625 ([dppePtS]<sup>+</sup>; 2,5%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1618; 1580; 1565 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 391 (4,51) nm

#### *(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 31d; Synthese nach AAV 14*

351 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

grüner kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 220°C

Ausbeute: 165 mg (40%)

$C_{44}H_{35}S_2P_2NOPd \cdot 0,5 CH_2Cl_2$  (M = 868,692 g/mol)

ber.: C: 61,52; H: 4,18; N: 1,61; S: 7,38%

gef.: C: 61,95; H: 4,34; N: 1,54; S: 7,68%

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7,11 (s; 1H;  $H^8$ ; =CH-); 7,19 (m; 18H; Phosphin), 7,30 (q; 1H;  $H^3$ ); 7,45 (dd; 12H; Phosphin); 7,65 (dt;  $J_1$  = 15 Hz;  $J_2$  = 2 Hz; 1H;  $H^5$ ); 8,02 (d; J = 5 Hz; 1H;  $H^4$ ); 8,49 (d; J = 4 Hz; 1H;  $H^6$ )

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 117,9 ( $C^8$ ; =CH-;  $^4J_{CP}$  = 3,7 Hz); 121,7 ( $C^3$ ); 124,8 ( $C^5$ ); 128,3 (t; Phosphin); 129,8 (dd; Phosphin); 130,6 (d; Phosphin); 134,4 (m; Phosphin); 136,2 ( $C^4$ ); 148,1 ( $C^6$ ); 156,7 ( $C^2$ ); 184,3 ( $C^7$ ; C=O); 190,6 ( $C^9$ ;  $CS_2$ )

$^{31}P$ -NMR (160 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 32,85; 33,20;  $^2J_{PP}$  = 44 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 825 ( $M^+$ ; 4,0%); 662 ( $[(Ph_3P)_2PdS]^+$ ; 7,7%); 630 ( $[(Ph_3P)_2Pd]^+$ ; 5,4%)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O)$  1614; 1582; 1565  $cm^{-1}$ ; s

**UV-VIS** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 393 (4,36) ; 331 (4,30) nm

#### *dppePd-Komplex 31e; Synthese nach AAV 14*

287 mg dppePdCl<sub>2</sub>

grüner kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 268°C

Ausbeute: 221 mg (63%)

$C_{34}H_{29}S_2P_2NOPd$  (M = 700,078 g/mol)

ber.: C: 58,33; H: 3,60; N: 2,00; S: 9,16%

gef.: C: 57,20; H: 4,16; N: 1,96; S: 9,15%

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2,44 (m; 4H; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 7,23 (s; 1H;  $H^8$ ; =CH-); 7,43 – 7,36 (m; 14H;  $H^3$ ; Phosphin); 7,76 – 7,68 (m; 10H;  $H^5$ ; Phosphin); 8,10 (d; J = 8 Hz; 1H;  $H^4$ ); 8,54 (d; J = 4 Hz; 1H;  $H^6$ )

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 26,5 (-CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 119,5 ( $C^8$ ; =CH-;  $^4J_{CP}$  = 4,3 Hz); 122,1 ( $C^3$ ); 124,9 ( $C^5$ ); 129,3 (m; Phosphin); 131,6 (Phosphin); 132,9 (m; Phosphin); 136,3 ( $C^4$ ); 148,1 ( $C^6$ ); 156,9 ( $C^2$ ); 184,3 ( $C^7$ ; C=O); 193,5 ( $C^9$ ;  $CS_2$ )

$^{31}P$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 50,59; 53,00;  $^2J_{PP}$  = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 700 ( $[M+H]^+$ ; 11,1%); 536 ( $[dppePdS]^+$ ; 9,7%); 504 ( $[dppePd]^+$ ; 4,7%)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O)$  1612; 1580; 1564  $cm^{-1}$ ; s

**UV-VIS** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 386 (4,49); 329 (4,32) nm

*dppeNi-Komplex 31f; Synthese nach AAV 14*

264 mg dppeNiCl<sub>2</sub>

grüner kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 258°C

Ausbeute: 111 mg (34%)

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NONi \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 694,814 g/mol)

ber.: C: 59,63; H: 4,35; N: 2,02; S: 9,23%

gef.: C: 61,09; H: 4,52; N: 2,19; S: 9,62%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,27 (m; 4H; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 7,32 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,42 (m; 14H; H<sup>3</sup>; Phosphin); 7,78 – 7,66 (m; 10H; H<sup>5</sup>; Phosphin); 8,03 (d; J = 8 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,50 (d; J = 4 Hz; 1H; H<sup>6</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26,6 – 25,3 (m; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 117,0 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,0 Hz); 122,0 (C<sup>3</sup>); 124,9 (C<sup>5</sup>); 129,1 (d; Phosphin); 131,3 (Phosphin); 133,0 (m; Phosphin); 136,3 (C<sup>4</sup>); 148,1 (C<sup>6</sup>); 156,6 (C<sup>2</sup>); 185,1 (C<sup>7</sup>; C=O); 186,7 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

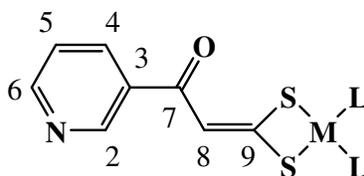
<sup>31</sup>P-NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 57,91; 59,67; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32 Hz

Massenspektrum (FAB, nba): m/z = 652 ([M+H]<sup>+</sup>; 18,7%); 488 ([dppeNiS]<sup>+</sup>; 7,1%)

IR (Nujol): ν(C=O) 1617; 1578; 1563 cm<sup>-1</sup>; s

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 396 (4,51); 343 (4,38) nm

*3-Pyridylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatkomplexe 32a – 32f*



*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 32a; Synthese nach AAV 14*

395 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

dunkelgelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 221°C

Ausbeute: 137 mg (30%)

C<sub>44</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 957,352 g/mol)

ber.: C: 55,83; H: 3,79; N: 1,46; S: 6,70%

gef.: C: 56,21; H: 4,20; N: 1,36; S: 5,44%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,38 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,63 – 7,17 (m; 30H; Phosphin); 7,67 (dd; J<sub>1</sub> = 8 Hz; J<sub>2</sub> = 6 Hz; 1H; H<sup>5</sup>); 8,07 (dt; J<sub>1</sub> = 8 Hz; J<sub>2</sub> = 4 Hz 1H; H<sup>4</sup>); 8,55 (dd; J<sub>1</sub> = 5 Hz; J<sub>2</sub> = 2 Hz; 1H; H<sup>6</sup>); 8,97 (d; J = 2 Hz; 1H; H<sup>2</sup>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 119,2 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 71 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5,5 Hz); 123,0 (C<sup>5</sup>); 134,5 – 128,0 (Phosphin); 135,1 (C<sup>4</sup>); 136,2 (C<sup>3</sup>); 149,1 (C<sup>2</sup>); 151,1 (C<sup>6</sup>); 183,7 (C<sup>7</sup>; C=O); 187,6 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18,27 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3106 Hz); 19,44 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2947 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 915 ([M+H]<sup>+</sup>; 5,1%); 718 ([Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 5,5%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1619; 1583 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 392 (4,24) nm

*(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 32b; Synthese nach AAV 14*

251 mg (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 196°C

Ausbeute: 135 mg (43%)

C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt (M = 626,646 g/mol)

ber. C: 38,33; H: 5,63; N: 2,23; S: 10,23%

gef.: C: 38,34; H: 5,42; N: 2,22; S: 10,57%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,14 (m; 18H; -CH<sub>3</sub>); 1,80 (m; 12H; -CH<sub>2</sub>-); 6,48 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,26 (dd; J<sub>1</sub> = 12 Hz; J<sub>2</sub> = 4 Hz; H<sup>5</sup>); 8,14 (d; J = 8 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,58 (d; J = 4 Hz; 1H; H<sup>6</sup>); 9,04 (s; 1H; H<sup>2</sup>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,1 (-CH<sub>3</sub>); 16,1 (-CH<sub>2</sub>-); 119,5 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 59 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5,1 Hz); 123,2 (C<sup>5</sup>); 135,1 (C<sup>4</sup>); 136,3 (C<sup>3</sup>); 149,0 (C<sup>2</sup>); 151,1 (C<sup>6</sup>); 183,4 (C<sup>7</sup>; C=O); 190,2 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,45 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2821 Hz); 9,17 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2995 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 627 ([M+H]<sup>+</sup>; 100%); 465 [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>; 14,0%); 431 [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 31,0%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1609; 1579 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 390 (4,35) nm

*dppePt-Komplex 32c; Synthese nach AAV 14*

332 mg dppePtCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 220°C

Ausbeute: 157 mg (40%)

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt (M = 788,738 g/mol)

ber.: C: 51,77; H: 3,71; N: 1,77; S: 8,13%

gef.: C: 52,43; H: 3,91; N: 1,60; S: 7,38%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,41 (m; 4H; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 6,49 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,82 – 7,28 (m; 21H; Phosphin; H<sup>5</sup>); 8,16 (dt; J<sub>1</sub> = 6 Hz; J<sub>2</sub> = 2 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,60 (dd; J<sub>1</sub> = 5 Hz; J<sub>2</sub> = 2 Hz; 1H; H<sup>6</sup>); 9,06 (d; J = 1 Hz; 1H; H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27,7 (-CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 120,0 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 60 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,9 Hz); 123,2 (C<sup>5</sup>); 133,2 – 128,0 (Phosphin); 135,1 (C<sup>4</sup>); 136,3 (C<sup>3</sup>); 149,0 (C<sup>2</sup>); 151,1 (C<sup>6</sup>); 183,4 (C<sup>7</sup>; C=O); 191,6 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 43,40 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2816 Hz); 44,25 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3016 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 789 ([M+H]<sup>+</sup>; 11,8%); 625 ([dppePtS]<sup>+</sup>; 9,6%); 593 ([dppePt]<sup>+</sup>; 2,6%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1606; 1581 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 385 (4,60) nm

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 32d; Synthese nach AAV 14*

351 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 183°C

Ausbeute: 240 mg (58%)

C<sub>44</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPd \* 0,5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 868,692 g/mol)

ber.: C: 61,52; H: 4,18; N: 1,61; S: 7,38%

gef.: C: 61,93; H: 4,29; N: 1,69; S: 7,96%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,60 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,43 – 7,17 (m; 31H; Phosphin); 8,09 (dt; J<sub>1</sub> = 8 Hz; J<sub>2</sub> = 4 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,56 (dd; J<sub>1</sub> = 5 Hz; J<sub>2</sub> = 2 Hz; 1H; H<sup>6</sup>); 9,00 (d; J = 1 Hz; 1H; H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 118,0 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,3 Hz); 123,0 (C<sup>5</sup>); 134,4 – 128,2 (Phosphin); 135,0 (C<sup>4</sup>); 135,9 (C<sup>3</sup>); 149,0 (C<sup>2</sup>); 150,9 (C<sup>6</sup>); 183,6 (C<sup>7</sup>; C=O); 191,2 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,63; 33,59; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 43 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 826 ([M+H]<sup>+</sup>; 3,4%); 662 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdS ]<sup>+</sup>; 4,2%); 630 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd ]<sup>+</sup>; 7,6%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1610; 1582 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 370 (4,58); 331 (4,51) nm

*dppePd-Komplex 32e; Synthese nach AAV 14*

287 mg dppePdCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 163°C

Ausbeute: 168 mg (48%)

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPd (M = 700,078 g/mol)

ber.: C: 58,33; H: 3,60; N: 2,00; S: 9,16%

gef.: C: 57,05; H: 4,11; N: 2,28; S: 10,81%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,46 (m; 4H; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 6,71 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,76 – 7,25 (m; 21H; Phosphin; H<sup>5</sup>); 8,15 (dt; J<sub>1</sub> = 8 Hz; J<sub>2</sub> = 4 Hz; 1H; H<sup>4</sup>); 8,58 (dd; J<sub>1</sub> = 5 Hz; J<sub>2</sub> = 2 Hz; 1H; H<sup>6</sup>); 9,06 (d; J = 2 Hz; 1H; H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26,6 (-CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 119,5 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,2 Hz); 123,1 (C<sup>5</sup>); 133,0 – 129,1 (Phosphin); 135,0 (C<sup>4</sup>); 136,1 (C<sup>3</sup>); 149,1 (C<sup>2</sup>); 151,0 (C<sup>6</sup>); 183,4 (C<sup>7</sup>; C=O); 194,2 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 51,45; 53,88; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 700 ([M+H]<sup>+</sup>; 6,5%); 536 ([dppePdS]<sup>+</sup>; 3,0%); 504 ([dppePd]<sup>+</sup>; 4,7%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1603; 1581 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 378 (4,55); 327 (4,39) nm

*dppeNi-Komplex 32f; Synthese nach AAV 14*

264 mg dppeNiCl<sub>2</sub>

dunkelgelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 224°C

Ausbeute: 153 mg (47%)

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NONi (M = 652,348 g/mol)

ber.: C: 62,59; H: 4,48; N: 2,15; S: 9,83%

gef.: C: 63,24; H: 4,66; N: 1,56; S: 8,09%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,29 (m; 4H; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 6,57 (s; 1H; H<sup>8</sup>; =CH-); 7,80 – 7,25 (m; 21H; Phosphin; H<sup>5</sup>); 8,10 (s; 1H; H<sup>4</sup>); 8,58 (s; 1H; H<sup>6</sup>); 9,02 (s; 1H; H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25,9 (-CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 117,1 (C<sup>8</sup>; =CH-; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3,8 Hz); 123,2 (C<sup>5</sup>); 133,2 – 128,0 (Phosphin); 135,5 (C<sup>4</sup>); 136,7 (C<sup>3</sup>); 149,6 (C<sup>2</sup>); 152,6 (C<sup>6</sup>); 184,4 (C<sup>7</sup>; C=O); 187,5 (C<sup>9</sup>; CS<sub>2</sub>)

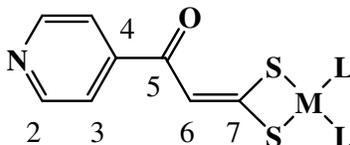
<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 58,70; 60,16; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 652 ([M+H]<sup>+</sup>; 16,8%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1607; 1579 cm<sup>-1</sup>; s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 390 (4,15); 340 (4,05) nm

*4-Pyridylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatkomplexe 33a – 33f*



*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 33a; Synthese nach AAV 14*

395 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 171 °C

Ausbeute: 169 mg (37%)

C<sub>44</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt (M = 914,886 g/mol)

ber.: C: 57,76; H: 3,86; N: 1,53; S: 7,01%

gef.: C: 56,87; H: 4,08; N 1,29; S 7,33%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,27 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,49 – 7,20 (m; 30H; Phosphin); 7,54 (d; J = 6 Hz; 2H; H<sup>3</sup>); 8,59 (d; J = 5 Hz; 2H; H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 118,1 (C<sup>6</sup>; =CH-; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 63 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5,9 Hz); 121,3 (C<sup>3</sup>); 134,9 – 128,4 (Phosphin); 147,9 (C<sup>4</sup>); 150,3 (C<sup>2</sup>); 183,5 (C<sup>5</sup>; C=O); 189,2 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21,77 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3138 Hz); 22,60 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2933 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 915 ([M+H]<sup>+</sup>; 14,0%); 751 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS ]<sup>+</sup>; 6,6%); 719 ([ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt ]<sup>+</sup>; 14,0%)

**IR** (Nujol):  $\nu$ (C=O) 1609; 1586 cm<sup>-1</sup>;s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 395 (4,37); 340 (4,26) nm

*(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt-Komplex 33b; Synthese nach AAV 14*

251 mg (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 149 °C

Ausbeute: 157 mg (50%)

C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt (M = 626,646 g/mol)

ber.: C: 38,33; H: 5,63; N: 2,23; S: 10,23%

gef.: C: 37,80; H: 5,47; N: 2,01; S: 9,70%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,18 (m; 18H; –CH<sub>3</sub>; Phosphin); 1,82 (m; 12H; –CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 6,47 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH–); 7,66 (d; J = 6 Hz; 2H; H<sup>3</sup>); 8,63 (d; J = 6 Hz; 2H; H<sup>2</sup>)  
**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,1 (–CH<sub>3</sub>; Phosphin); 16,0 (–CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 119,2 (C<sup>6</sup>; =CH–; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 61 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,8 Hz); 121,2 (C<sup>3</sup>); 147,7 (C<sup>4</sup>); 150,1 (C<sup>2</sup>); 183,3 (C<sup>5</sup>; C=O); 191,9 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)  
**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,50 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2823 Hz); 9,20 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2997 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 21 Hz  
**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 627 ([M+H]<sup>+</sup>; 71,5%); 463 ([Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>; 10,8%); 431 ([Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>; 20,6%)  
**IR** (Nujol): ν(C=O) 1609; 1587 cm<sup>-1</sup>;s  
**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 396 (4,70) nm

*dppePt-Komplex 33c; Synthese nach AAV 14*

332 mg dppePtCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 175°C

Ausbeute: 197 mg (50%)

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NOPt (M = 788,738 g/mol)

ber.: C: 51,77; H: 3,71; N: 1,77; S: 8,13%

gef.: C: 51,97; H: 3,69; N: 1,73; S: 8,06%

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,41 (m; 4H; –CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 6,46 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH–); 7,81 – 7,41 (m; 20H; Phosphin); 7,66 (d; J = 6 Hz; 2H; H<sup>3</sup>); 8,78 (d; J = 6 Hz; 2H; H<sup>2</sup>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27,7 (–CH<sub>2</sub>–; Phosphin); 119,8 (C<sup>6</sup>; =CH–; <sup>3</sup>J<sub>CPt</sub> = 60 Hz; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,9 Hz); 121,2 (C<sup>3</sup>); 133,1 – 127,9 (Phosphin); 147,8 (C<sup>4</sup>); 150,0 (C<sup>2</sup>); 183,4 (C<sup>5</sup>; C=O); 193,5 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 39,66 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2821 Hz); 40,51 (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3018 Hz); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 11 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 789 ([M+H]<sup>+</sup>; 3,4%); 625 ([dppePtS]<sup>+</sup>; 2,2%); 593 ([dppePt]<sup>+</sup>; 0,8%)

**IR** (Nujol): ν(C=O) 1609; 1588 cm<sup>-1</sup>;s

**UV-VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 391 (4,28) nm

*(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd-Komplex 33d; Synthese nach AAV 14*

351 mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 146°C

Ausbeute: 231 mg (56%)

$C_{44}H_{35}S_2P_2NOPd \cdot 0,5 CH_2Cl_2$  (M = 868,692 g/mol)

ber.: C: 61,52; H: 4,18; N: 1,61; S: 7,38%

gef.: C: 61,18; H: 4,37; N: 1,76; S: 7,75%

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6,58 (s; 1H;  $H^6$ ; =CH-); 7,43 – 7,21 (m; 30H; Phosphin); 7,60 (d; J = 6 Hz; 2H;  $H^3$ ); 8,59 (d; J = 6 Hz; 2H;  $H^2$ )

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 117,8 ( $C^6$ ; =CH-;  $^4J_{CP}$  = 4,5 Hz); 120,7 ( $C^3$ ); 134,4 – 128,2 (Phosphin); 147,4 ( $C^4$ ); 150,0 ( $C^2$ ); 183,5 ( $C^5$ ; C=O); 192,8 ( $C^7$ ;  $CS_2$ )

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 32,67; 33,62;  $^2J_{PP}$  = 43 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 826 ( $[M+H]^+$ ; 1,8%); 662 ( $[(Ph_3P)_2PdS]^+$ ; 2,5%); 630 ( $[(Ph_3P)_2Pd]^+$ ; 5,0%)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O)$  1610; 1586  $cm^{-1}$ ; s

**UV-VIS** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 386 (4,20); 330 (4,16) nm

#### *dppePd-Komplex 33e; Synthese nach AAV 14*

287 mg dppePdCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 188°C

Ausbeute: 252 mg (72%)

$C_{34}H_{29}S_2P_2NOPd$  (M = 700,078 g/mol)

ber.: C: 58,33; H: 3,60; N: 2,00; S: 9,16%

gef.: C: 58,04; H: 4,16; N: 1,95; S: 9,01%

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2,48 (m; 4H; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 6,68 (s; 1H;  $H^6$ ; =CH-); 7,50 – 7,39 (m; 14H;  $H^3$ ; Phosphin); 7,66 (d; J = 6 Hz; 1H;  $H^4$ ); 7,75 – 7,70 (m; 10H;  $H^5$ ; Phosphin); 8,62 (d; J = 5 Hz; 1H;  $H^6$ )

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 119,2 ( $C^6$ ; =CH-;  $^4J_{CP}$  = 4,3 Hz); 121,2 ( $C^3$ ); 132,9 – 129,2 (Phosphin); 147,5 ( $C^4$ ); 150,0 ( $C^2$ ); 183,3 ( $C^5$ ; C=O); 196,0 ( $C^7$ ;  $CS_2$ )

$^{31}P$ -NMR (160 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 51,74; 54,11;  $^2J_{PP}$  = 42 Hz

**Massenspektrum** (FAB, nba): m/z = 700 ( $[M+H]^+$ ; 5,6%); 536 ( $[dppePdS]^+$ ; 2,8%); 504 ( $[dppePd]^+$ ; 3,6%)

**IR** (Nujol):  $\nu(C=O)$  1605; 1580  $cm^{-1}$ ; s

**UV-VIS** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 386 (3,63); 326 (3,45) nm

#### *dppeNi-Komplex 33f; Synthese nach AAV 14*

264 mg dppeNiCl<sub>2</sub>

gelber kristalliner Feststoff; Schmelzpunkt: 215°C

Ausbeute: 186 mg (57%)

C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NONi (M = 652,348 g/mol)

ber.: C: 62,59; H: 4,48; N: 2,15; S: 9,83%

gef.: C: 61,93; H: 4,41; N: 2,18; S: 9,69%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,29 (m; 4H; -CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 6,54 (s; 1H; H<sup>6</sup>; =CH-); 7,81 – 7,40 (m; 20H; Phosphin); 7,61 (s; 2H; H<sup>3</sup>); 8,60 (s; 2H; H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26,0 (-CH<sub>2</sub>-; Phosphin); 116,9 (C<sup>6</sup>; =CH-; <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4,2 Hz); 121,2 (C<sup>3</sup>); 133,0 – 129,2 (Phosphin); 147,1 (C<sup>4</sup>); 150,1 (C<sup>2</sup>); 184,2 (C<sup>5</sup>; C=O); 189,2 (C<sup>7</sup>; CS<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 58,82; 60,33; <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33 Hz

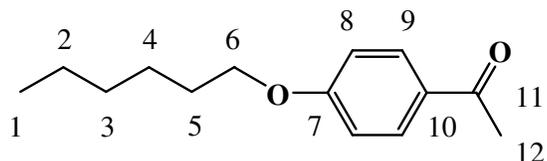
Massenspektrum (FAB, nba): m/z = 652 ([M+H]<sup>+</sup>; 8,2%)

IR (Nujol): ν(C=O) 1612; 1593 cm<sup>-1</sup>; s

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 396 (4,55); 340 (4,44) nm

### 3.2.19. Synthese des 4-Hexyloxyacetophenons 34

6,8 g (50 mmol) 4-Hydroxyacetophenon **3** und 7,0 g (51 mmol) Kaliumcarbonat, welches vorher 24 Stunden lang bei 200°C ausgeheizt wird, werden in 75 ml Acetonitril suspendiert. Nach Erwärmen dieser farblosen Suspension zum Sieden werden 10,5 ml (75 mmol) *l*-Bromhexan zugetropft. Nach 20stündigem Erhitzen am Rückfluß wird der weiße Niederschlag abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene farblose Öl wird in Diethylether aufgenommen. Nach Zugabe von 50 ml wässriger Natriumhydroxid-Lösung (c = 2 mol/l) werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung (c = 2 mol/l) und dreimal mit Wasser gewaschen sowie über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt erhalten.



hellgelbes Öl

Ausbeute: 9,45 g (85%)

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (220,298 g/mol)

ber.: C: 76,32; H: 9,15 %

gef.: C: 76,28; H: 9,32 %

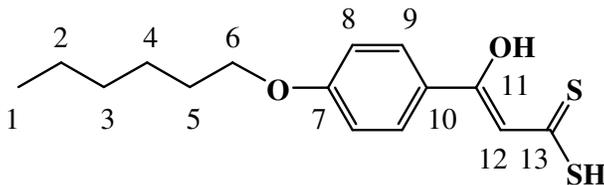
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,91$  (t; 3H;  $\text{H}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ ); 1,41 (m; 6H;  $\text{H}^2 - \text{H}^4$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 1,79 (qui; 2H;  $\text{H}^5$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 2,53 (s; 3H;  $\text{H}^{12}$ ;  $-\text{CH}_3$ ); 4,01 (t; 2H;  $\text{H}^6$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 6,91 (d; 2H;  $\text{H}^8$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 8,8$  Hz; Aromat); 7,91 (d; 2H;  $\text{H}^9$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 8,8$  Hz; Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13,9$  ( $\text{C}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ ); 22,5 ( $\text{C}^2$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 25,5 ( $\text{C}^{12}$ ;  $-\text{CH}_3$ ); 26,1 ( $\text{C}^4$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 28,9 ( $\text{C}^5$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 31,1 ( $\text{C}^3$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 68,1 ( $\text{C}^6$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 114,0 ( $\text{C}^9$ ; Aromat); 129,9 ( $\text{C}^{10}$ ; Aromat); 130,4 ( $\text{C}^8$ ; Aromat); 163,0 ( $\text{C}^7$ ; Aromat); 196,5 ( $\text{C}^{11}$ ;  $\text{O}=\text{C}$ )

**Massenspektrum** (DEI):  $m/z = 220$  ( $\text{M}^+$ ; 100%);  $m/z = 205$  ( $\text{M}^+ - 15$ ; 32,0%);  $m/z = 136$  ( $\text{M}^+ - 84$ ; 37,2%)

### 3.2.20. Synthese der 4-Hexyloxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **35**

4,48 g (40 mmol) Kalium-*tert*-Butylat wird bei  $-70^\circ\text{C}$  in 40 ml Diethylether suspendiert. Es werden 4,4 g (20 mmol) 4-Hexyloxyacetophenon **34** und 1,6 ml (28 mmol) Schwefelkohlenstoff bei  $-70^\circ\text{C}$  zugetropft, wobei eine gelb-orange Suspension gebildet wird. Nach dreistündigem Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  wird auf Raumtemperatur erwärmt und 100 ml Wasser zugegeben. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mit verdünnter Schwefelsäure ( $c = 2$  mol/l) bis  $\text{pH} = 4$  angesäuert. Die rote Lösung wird viermal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als rotes Öl erhalten, aus dem die Verbindung **35** nach Zugabe von Hexan bei  $0^\circ\text{C}$  kristallisiert werden kann.



oranger, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 4,7 g (79%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_2$  (296,44 g/mol)

ber.: C: 60,77; H: 6,80; S: 21,63 %

gef.: C: 60,44; H: 6,97; S: 21,04 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,90$  (t; 3H;  $\text{H}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ ); 1,40 (m; 6H;  $\text{H}^2 - \text{H}^4$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 1,79 (qui; 2H;  $\text{H}^5$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 4,00 (t; 2H;  $\text{H}^6$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 5,29 (s; 1H; SH); 6,92 (d; 2H;  $\text{H}^8$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 9,0$

H<sub>z</sub>; Aromat); 6,91 (s; 1H; H<sup>12</sup>; =CH-); 7,83 (d; 2H; H<sup>9</sup>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9,0 Hz; Aromat); 15,42 (s; 1H; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14,0 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>3</sub>); 22,5 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 25,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 29,0 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 31,5 (C<sup>3</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 68,4 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 107,4 (C<sup>12</sup>; =CH-); 114,8 (C<sup>9</sup>; Aromat); 125,3 (C<sup>10</sup>; Aromat); 129,1 (C<sup>8</sup>; Aromat); 163,2 (C<sup>7</sup>; Aromat); 173,2 (C<sup>11</sup>; C-OH); 208,7 (C<sup>13</sup>; CS<sub>2</sub>)

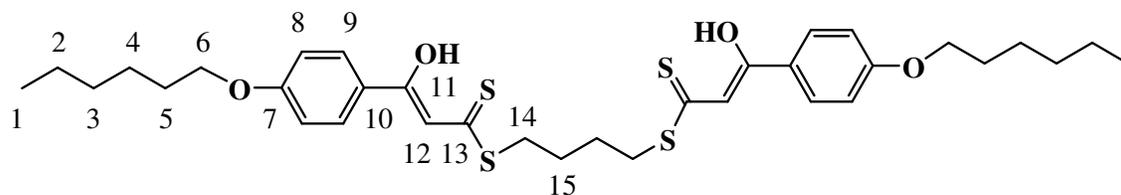
**Massenspektrum** (DCI mit H<sub>2</sub>O): m/z = 297 ([M+H]<sup>+</sup>; 100%); m/z = 263 ([M+H]<sup>+</sup>-34; 19,0%)

### 3.2.21. Synthese der S-R-S-verbrückten β-Hydroxydithiozimtsäureester 36 – 38

#### AAV 15

Je nach verwendetem organischen Halogenid werden je 2 bzw. 3 Äquivalente Tetrabutylammoniumbromid und Natriumhydroxid in 20 ml Wasser gelöst. Eine Lösung der 4-Hexyloxy-β-hydroxydithiozimtsäure **35** in 30 ml Trichlormethan wird zugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Phasentrennung wird die rote organische Phase eine Stunde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Halogenid wird zugegeben, wobei eine sofortige Aufhellung der Reaktionsmischung zu orange zu beobachten ist. Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt als dunkelgelber Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wird in Methanol suspendiert und die Suspension zum Sieden erhitzt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Trichlormethan/Hexan umkristallisiert.

*Butylen-verbrückter Ligand 36; Synthese nach AAV 15*



1,93 g (6 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid

0,24 g (6 mmol) Natriumhydroxid

1,77 g (6 mmol) 4-Hexyloxy-β-hydroxydithiozimtsäure **35**

647 mg (3 mmol) 1,4-Dibromethan

gelber, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 980 mg (50%)

C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (646,968 g/mol)

ber.: C: 63,12; H: 7,17; S: 19,82 %

gef.: C: 62,43; H: 7,37; S: 19,26 %

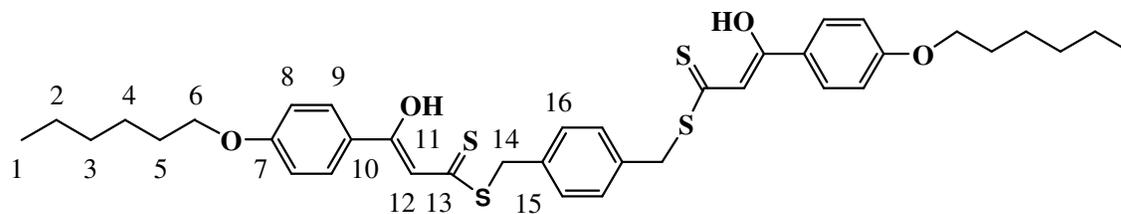
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,89 (t; 3H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>3</sub>); 1,32 (m; 4H; H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,45 (qui; 2H; H<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,78 (qui; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,86 (qui; 2H; H<sup>15</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,30 (t; 2H; H<sup>14</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,99 (t; 2H; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 6,87 (s; 1H; H<sup>12</sup>; =CH-); 6,91 (d; 2H; H<sup>8</sup>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,9 Hz; Aromat); 7,82 (d; 2H; H<sup>9</sup>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,9 Hz; Aromat); 15,20 (s; 1H; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14,0 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>3</sub>); 22,6 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 25,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 27,6 (C<sup>15</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 29,0 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 31,5 (C<sup>3</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 32,5 (C<sup>14</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 68,3 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 107,2 (C<sup>12</sup>; =CH-); 114,6 (C<sup>9</sup>; Aromat); 125,9 (C<sup>10</sup>; Aromat); 128,7 (C<sup>8</sup>; Aromat); 162,5 (C<sup>7</sup>; Aromat); 170,1 (C<sup>11</sup>; C-OH); 214,1 (C<sup>13</sup>; CS<sub>2</sub>)

Massenspektrum (DCI mit H<sub>2</sub>O): 648 ([M+H]<sup>+</sup>; 3,2%); 221 ([M+H]<sup>+</sup> - 427; 100%)

IR (Nujol): ν(C-O); ν(C=C) 1605; 1582; 1563 cm<sup>-1</sup> s; ν(C=S) 1229 cm<sup>-1</sup>

*p*-Xylyl-verbückter Ligand **37**; Synthese nach AAV 15



1,29 g (4 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid

0,16 g (4 mmol) Natriumhydroxid

1,18 g (4 mmol) 4-Hexyloxy-β-hydroxydithiozimtsäure **35**

520 mg (2 mmol) Dibrom-*p*-Xylol

gelber Feststoff

Ausbeute: 1,1 g (53%)

C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (695,008 g/mol)

ber.: C: 65,67; H: 6,67; S: 18,45 %

gef.: C: 65,04; H: 6,90; S: 17,97 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,89 (t; 3H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>3</sub>); 1,33 (m; 4H; H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,46 (qui; 2H; H<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,78 (qui; 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,99 (t; 2H; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 4,48 (s; 2H; H<sup>14</sup>;

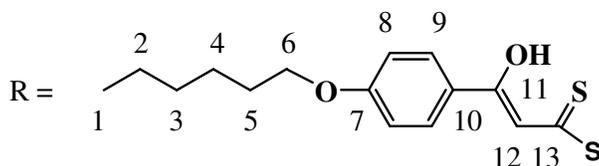
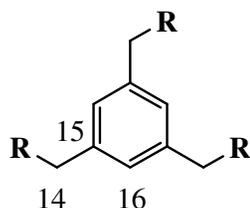
-CH<sub>2</sub>-); 6,87 (s; 1H; H<sup>12</sup>; =CH-); 6,91 (d; 2H; H<sup>8</sup>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,9 Hz; Aromat); 7,32 (s; 2H; H<sup>16</sup>; Aromat); 7,81 (d; 2H; H<sup>9</sup>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,9 Hz; Aromat); 15,12 (s; 1H; OH)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14,0 (C<sup>1</sup>; -CH<sub>3</sub>); 22,5 (C<sup>2</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 25,6 (C<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 29,0 (C<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 31,5 (C<sup>3</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 37,4 (C<sup>14</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 68,3 (C<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 106,8 (C<sup>12</sup>; =CH-); 114,7 (C<sup>9</sup>; Aromat); 125,8 (C<sup>10</sup>; Aromat); 128,7 (C<sup>8</sup>; Aromat); 129,5 (C<sup>16</sup>; Aromat); 135,2 (C<sup>15</sup>; Aromat); 162,6 (C<sup>7</sup>; Aromat); 170,6 (C<sup>11</sup>; C-OH); 213,2 (C<sup>13</sup>; CS<sub>2</sub>)

**Massenspektrum** (DCI mit H<sub>2</sub>O): 696 ([M+H]<sup>+</sup>; 1,8%); 221 ([M+H]<sup>+</sup> - 475; 100%)

**IR** (Nujol): ν(C-O); ν(C=C) 1607; 1585; 1564 cm<sup>-1</sup> s; ν(C=S) 1239 cm<sup>-1</sup>

*1,3,5-Tris-methylbenzol-verbückter Ligand 38; Synthese nach AAV 15*



1,93 g (6 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid

0,24 g (6 mmol) Natriumhydroxid

1,77 g (6 mmol) 4-Hexyloxy-β-hydroxydithiozimtsäure **35**

710 mg (2 mmol) 1,3,5-Trisbromomethylbenzol

gelber Feststoff

Ausbeute: 1,23 g (61%)

C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (1003,458 g/mol)

ber.: C: 64,63; H: 6,63; S: 19,17 %

gef.: C: 64,02; H: 6,83; S: 18,75 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,89 (t; 3H; H<sup>1</sup>; -CH<sub>3</sub>); 1,32 (m; 4H; H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,44 (qui, 2H; H<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 1,78 (qui, 2H; H<sup>5</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 3,99 (t; 2H; H<sup>6</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 4,43 (s; 2H; H<sup>14</sup>; -CH<sub>2</sub>-); 6,87 (s; 1H; H<sup>12</sup>; =CH-); 6,90 (d; 2H; H<sup>8</sup>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9,0 Hz; Aromat); 7,28 (s; 2H; H<sup>16</sup>; Aromat); 7,81 (d; 2H; H<sup>9</sup>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,9 Hz; Aromat); 15,10 (s; 1H; OH)

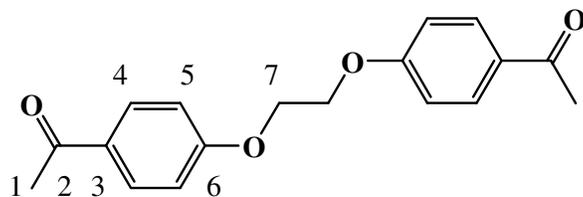
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14,0$  ( $\text{C}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ );  $22,6$  ( $\text{C}^2$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $25,6$  ( $\text{C}^4$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $29,0$  ( $\text{C}^5$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $31,5$  ( $\text{C}^3$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $37,3$  ( $\text{C}^{14}$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $68,3$  ( $\text{C}^6$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $106,8$  ( $\text{C}^{12}$ ;  $=\text{CH}-$ );  $114,6$  ( $\text{C}^9$ ; Aromat);  $125,8$  ( $\text{C}^{10}$ ; Aromat);  $128,8$  ( $\text{C}^8$ ; Aromat);  $129,1$  ( $\text{C}^{16}$ ; Aromat);  $136,9$  ( $\text{C}^{15}$ ; Aromat);  $162,6$  ( $\text{C}^7$ ; Aromat);  $170,6$  ( $\text{C}^{11}$ ;  $\text{C}-\text{OH}$ );  $212,9$  ( $\text{C}^{13}$ ;  $\text{CS}_2$ )

**Massenspektrum** (DCI mit  $\text{H}_2\text{O}$ ):  $221$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$  -  $782$ ;  $100\%$ )

**IR** (Nujol):  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1601$ ;  $1583$ ;  $1564$   $\text{cm}^{-1}$  s;  $\nu(\text{C}=\text{S})$   $1237$   $\text{cm}^{-1}$

### 3.2.22. Synthese des 1,2-(*p*-Acetylphenoxy)-ethan 39

6,8 g (50 mmol) 4-Hydroxyacetophenon **3** und 7,0 g (51 mmol) Kaliumcarbonat, welches vorher 24 Stunden lang bei  $200^\circ\text{C}$  ausgeheizt wird, werden in 80 ml Acetonitril suspendiert. Nach Erwärmen der farblosen Suspension zum Sieden werden 2,15 ml (25 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft. Nach 24stündigem Erhitzen am Rückfluß werden 100 ml wässrige Natriumhydroxid-Lösung ( $c = 2$  mol/l) und 50 ml Diethylether zugegeben, wobei die entstandene farblose Suspension teilweise gelöst wird. Der verbleibende Niederschlag wird abgesaugt, mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung ( $c = 2$  mol/l), Wasser und Diethylether gewaschen und getrocknet.



weißer Feststoff

Ausbeute: 1,8 g (25%)

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (298,32 g/mol)

ber.: C: 72,47; H: 6,08 %

gef.: C: 72,12; H: 6,14 %

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,52$  (s; 3H;  $\text{H}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ );  $4,38$  (m; 2H;  $\text{H}^7$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $6,95$  (d; 2H;  $\text{H}^5$ ;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,8$  Hz; Aromat);  $7,92$  (d; 2H;  $\text{H}^4$ ;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,8$  Hz; Aromat)

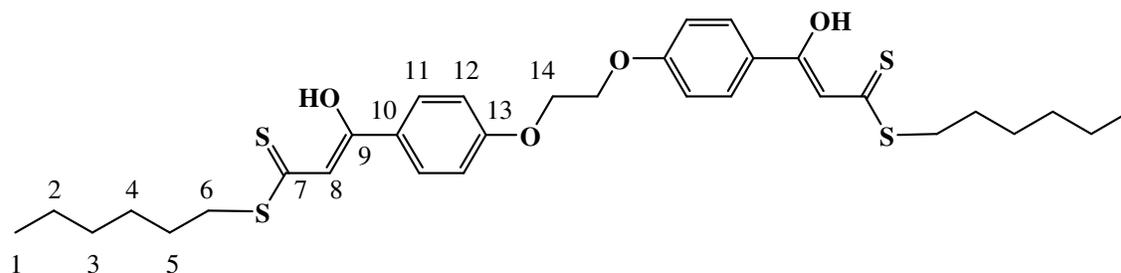
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26,3$  ( $\text{C}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ );  $66,4$  ( $\text{C}^7$ ;  $-\text{CH}_2-$ );  $114,2$  ( $\text{C}^4$ ; Aromat);  $130,6$  ( $\text{C}^5$ ; Aromat);  $130,7$  ( $\text{C}^6$ ; Aromat);  $162,3$  ( $\text{C}^3$ ; Aromat);  $196,6$  ( $\text{C}^2$ ;  $\text{O}=\text{C}$ )

**Massenspektrum** (DEI):  $m/z = 298$  ( $\text{M}^+$ ;  $100\%$ );  $m/z = 283$  ( $\text{M}^+ - 15$ ;  $93,7\%$ );  $m/z = 163$  ( $\text{M}^+ - 135$ ;  $30,4\%$ )

**IR** (Nujol):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1674$   $\text{cm}^{-1}$  vs

### 3.2.23. Synthese des O–R–O-verbrückten Liganden 40

Zu einer Lösung von 897 mg (8 mmol) Kalium-*tert*-Butylat in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei -70°C eine Lösung von 596 mg (2 mmol) 1,2-(*p*-Acetylphenoxy)-ethan **39** und 0,33 ml (5,6 mmol) Schwefelkohlenstoff getropft. Nach dreistündigem Rühren bei -70°C werden 0,56 ml (4 mmol) 1-Bromhexan zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Eine orange Suspension wird gebildet, die 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Es werden 50 ml Dichlormethan und 100 ml verdünnte Schwefelsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) zugegeben. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein oranger Feststoff erhalten, der chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt wird.



gelber Feststoff

Ausbeute: 450 mg (36%)

$C_{32}H_{42}S_4O_4$  (618,916 g/mol)

ber.: C: 62,10; H: 6,84; S: 20,72 %

gef.: C: 61,06; H: 6,89; S: 21,18 %

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,88$  (t; 3H;  $\text{H}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ ); 1,51 (m; 4H;  $\text{H}^2 - \text{H}^5$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 3,22 (t; 2H;  $\text{H}^6$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 4,40 (s; 2H;  $\text{H}^{14}$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 6,87 (s; 1H;  $\text{H}^8$ ;  $=\text{CH}-$ ); 6,98 (d; 2H;  $\text{H}^{12}$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 8,8 \text{ Hz}$ ; Aromat); 7,85 (d; 2H;  $\text{H}^{11}$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 8,8 \text{ Hz}$ ; Aromat); 15,19 (s; 1H; OH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14,0$  ( $\text{C}^1$ ;  $-\text{CH}_3$ ); 22,5 ( $\text{C}^2$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 28,0 ( $\text{C}^4$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 28,7 ( $\text{C}^5$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 31,4 ( $\text{C}^3$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 33,4 ( $\text{C}^6$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 66,5 ( $\text{C}^{14}$ ;  $-\text{CH}_2-$ ); 107,3 ( $\text{C}^8$ ;  $=\text{CH}-$ ); 114,7 ( $\text{C}^{11}$ ; Aromat); 126,9 ( $\text{C}^{10}$ ; Aromat); 128,7 ( $\text{C}^{12}$ ; Aromat); 161,6 ( $\text{C}^{13}$ ; Aromat); 169,5 ( $\text{C}^9$ ; C–OH); 215,4 ( $\text{C}^7$ ;  $\text{CS}_2$ )

**Massenspektrum** (DCI mit  $\text{H}_2\text{O}$ ): 620 ( $\text{M}+\text{H}$ ) $^+$ ; 0,5%); 236 ( $[\text{M}+\text{H}]^+ - 384$ ; 100%)

**IR** (Nujol):  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1606; 1590  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\nu(\text{C}=\text{S})$  1234  $\text{cm}^{-1}$

## 4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Metallkomplexen, die Mono- oder Dianionen aryl- bzw. heteroarylsubstituierter  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und deren Ester als Liganden enthalten. Ziel war dabei die Untersuchung des Komplexierungsverhaltens sowie des Reaktionsvermögens dieser Verbindungen in Abhängigkeit der Substitution. Dabei wurden modifizierte Synthesevorschriften entwickelt und angewendet.

Verschieden substituierte Methylketone wurden mit Schwefelkohlenstoff unter Verwendung von Kalium-*tert*-Butylat als Base zu 1,1-Ethendithiolato-Dianionen umgesetzt. Diese können zu den  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren protoniert oder mit Alkylbromid entsprechend verestert werden (Abb. 4.1.).

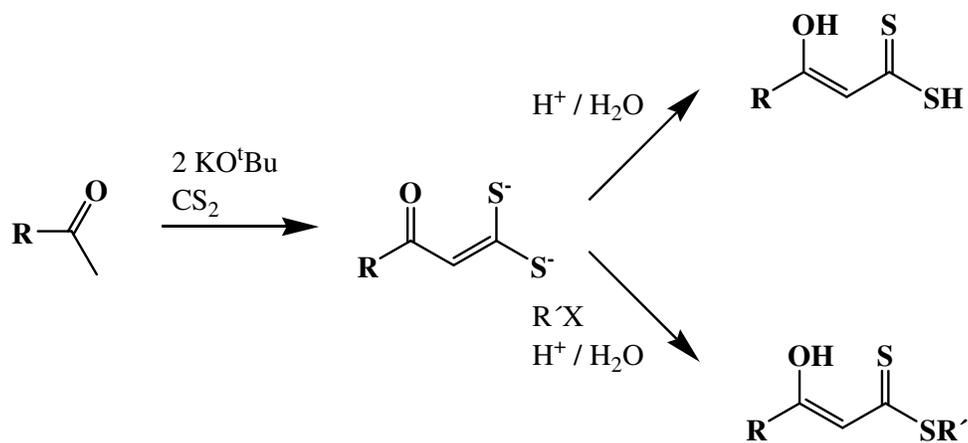


Abb. 4.1.: Synthese der  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren und ihrer Ester

Folgende Methylketone wurden verwendet: 4-Bromacetophenon **1**, 3- und 4-Hydroxyacetophenon (**2**, **3**) sowie 2-, 3-, und 4-Pyridylmethylketon (**4**, **5**, **6**).

Die 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäure **7** und der 4-Brom- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäurehexylester **8** konnten analytisch rein isoliert werden. Anhand dieser Modellverbindungen wurde das komplexchemische Verhalten dieser Verbindungsklasse untersucht. Die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren wirken nach zweifacher Deprotonierung mit Natriumacetat als dianionischer Ligand. Die Komplexbildung erfolgt dabei ausschließlich über die beiden Schwefelatome. Es wurden 1,1-Ethendithiolatokomplexe mit den Übergangsmetallkomplexfragmenten

(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(II) (**9a**), (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(II) (**9b**), dppePt(II) (**9c**), (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(II) (**9d**), dppePd(II) (**9e**) und dppeNi(II) (**9f**) hergestellt (Abb. 4.2.).

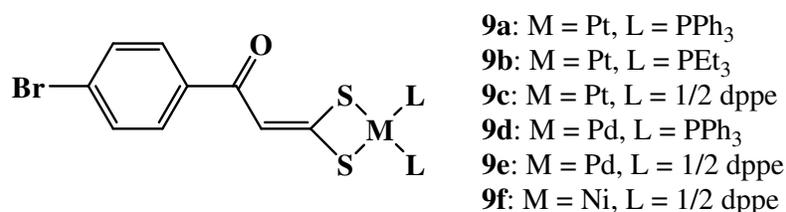


Abb. 4.2.: *p*-Bromsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe

Die Verbindungen wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Zusätzlich konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(II)-Komplexes **9b** durchgeführt werden (Abb. 4.3.).

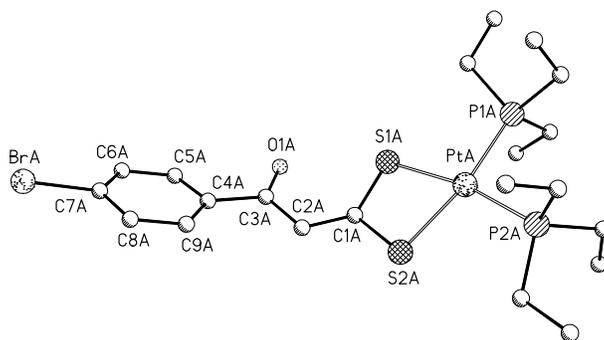


Abb. 4.3.: Struktur des Komplexes **9b** im Kristall

Die  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäureester bilden nach Deprotonierung monoanionische, zwei-zählige Liganden, bei denen die Komplexierung über das Sauerstoff- und das Thiocarbonyl-Schwefelatom erfolgt. Mit diesen Liganden wurden O,S-Bischelatkomplexe mit Pt(II) (**10a**), Pd(II) (**10b**) und Ni(II) (**10c**) als Zentralmetall synthetisiert und durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht. Zur endgültigen Strukturaufklärung konnten die drei Komplexe röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Als Beispiel ist in Abb. 4.4. der Ni-Komplex **10c** gezeigt.

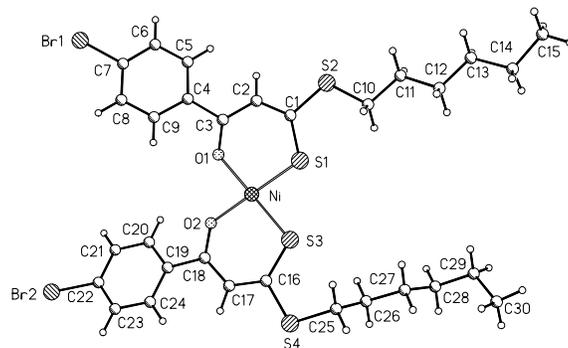
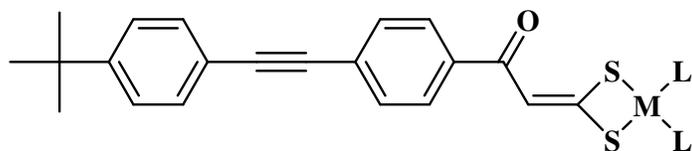
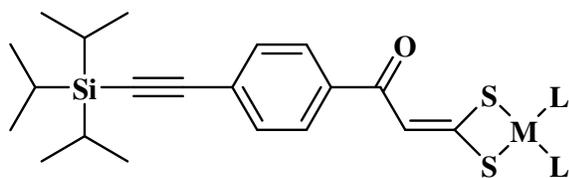


Abb. 4.4.: Struktur des Ni-Komplexes **10c** im Kristall

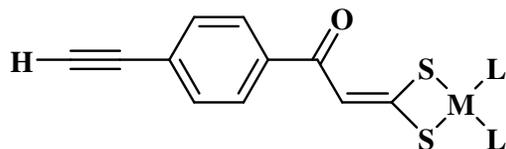
*p*-Bromacetophenon **1** wurde zuerst mit *4-tert*-Butylphenylacetylen und Triisopropylacetylen umgesetzt. Daraus konnten die ethynylsubstituierten 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **14f** hergestellt werden. Die Verbindungen **15a** – **15c** entstanden durch Abspaltung der Schutzgruppe der Komplexe **14a**, **14c** und **14d**.



**13a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**13b:** M = Pt, L = PEt<sub>3</sub>  
**13c:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**13d:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>  
**13e:** M = Pd, L = 1/2 dppe  
**13f:** M = Ni, L = 1/2 dppe



**14a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**14b:** M = Pt, L = PEt<sub>3</sub>  
**14c:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**14d:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>  
**14e:** M = Pd, L = 1/2 dppe  
**14f:** M = Ni, L = 1/2 dppe

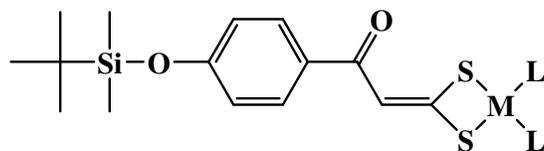


**15a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**15b:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**15c:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>

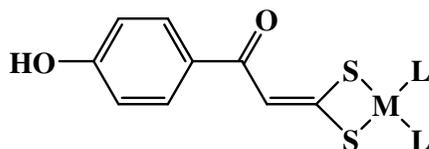
Abb. 4.5.: Ethynylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe **13a** – **15c**

Aufgrund der Instabilität der Produkte konnten keine silyl- und damit auch keine hydroxy-substituierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuren erhalten werden. In diesem Fall wurde ein modifi-

zierter Syntheseweg etabliert, um zunächst silylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe in einer Eintopfsynthese (**20a** – **20e**) herzustellen (Abb. **4.6**). Diese können mit Tetra-n-butylammoniumfluorid entschützt werden (**21a** – **21e**).



**20a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**20b:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**20c:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>  
**20d:** M = Pd, L = 1/2 dppe  
**20e:** M = Ni, L = 1/2 dppe



**21a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**21b:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**21c:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>  
**21d:** M = Pd, L = 1/2 dppe  
**21e:** M = Ni, L = 1/2 dppe

Abb. **4.7**.: Silyl- und hydroxysubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe **20a** – **21e**

Vom (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(II)-Komplex **21a** konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

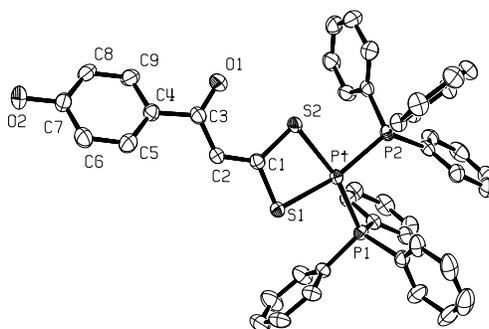


Abb. **4.8**.: Struktur von Komplex **21a** im Kristall

In dieser Arbeit ist es erstmalig gelungen, Reaktionen an Komplexen dieser Verbindungsklasse durchzuführen. Die Hydroxyfunktion am Aromaten der 1,1-Ethendithiolatokomplexe konnte mit DL- $\alpha$ -Liponsäure unter Verwendung von DCC / DMAP verestert werden (Abb. **4.9**). Grundlage hierfür ist die sehr große Stabilität der Komplexe **21a** – **21e**, was eine Vielzahl weiterer Reaktionen und Anwendungen möglich macht.

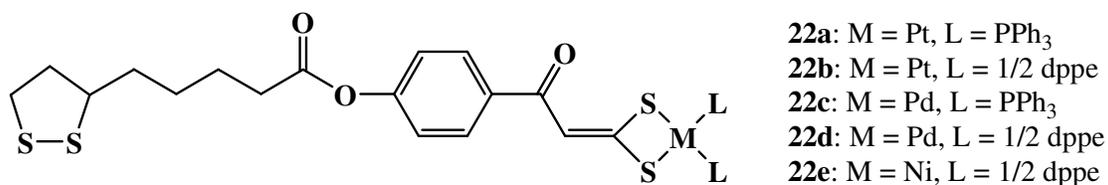


Abb. 4.9.: DL- $\alpha$ -Liponsäure-substituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe **22a** – **22e**

Sowohl die silyl- als auch die hydroxysubstituierten  $\beta$ -Hydroxydithiozimsäureester sind stabil. Es konnten 3- und 4-substituierte, DL- $\alpha$ -Liponsäure-veresterte  $\beta$ -Hydroxydithiozimsäuremethylester **27** und **28** synthetisiert werden. Diese können wiederum als mono-anionische, zweizählige Chelatliganden wirken. Die Pt(II), Pd(II) und Ni(II)-Komplexe **29a** – **30c** wurden hergestellt (Abb. 4.10.).

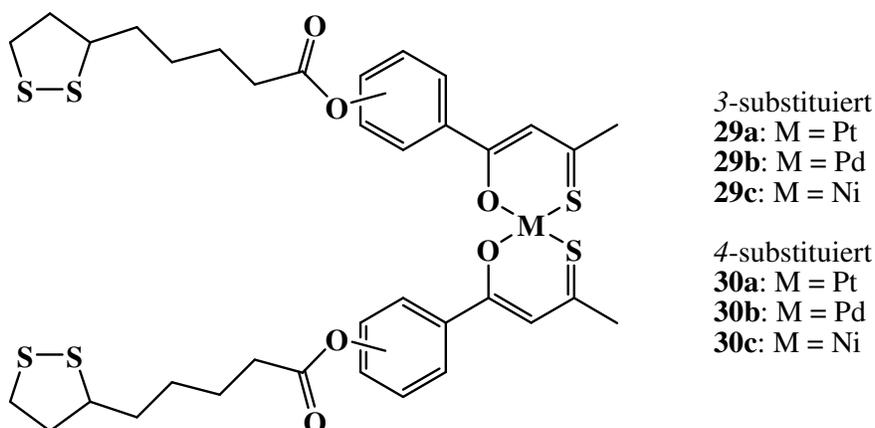
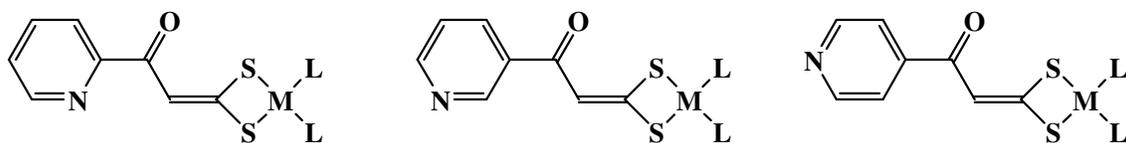


Abb. 4.10.: DL- $\alpha$ -Liponsäure-substituierte O,S-Chelatkomplexe **29a** – **30c**

Auch für die pyridylsubstituierten Verbindungen gelang es bislang nicht, die entsprechenden  $\beta$ -Hydroxydithiocarbonsäuren analysenrein zu synthetisieren. Die Rohprodukte sind unlöslich, sodass eine weitere Reinigung und spätere Umsetzung nicht möglich ist. Um dennoch Komplexe zugänglich zu machen, kam erneut der modifizierte Syntheseweg zur Anwendung, wonach die 1,1-Ethendithiolatokomplexe **31a** – **33f** hergestellt werden können (Abb. 4.11.).



**31a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**31b:** M = Pt, L = PEt<sub>3</sub>  
**31c:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**31d:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>  
**31e:** M = Pd, L = 1/2 dppe  
**31f:** M = Ni, L = 1/2 dppe

**32a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**32b:** M = Pt, L = PEt<sub>3</sub>  
**32c:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**32d:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>  
**32e:** M = Pd, L = 1/2 dppe  
**32f:** M = Ni, L = 1/2 dppe

**33a:** M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>  
**33b:** M = Pt, L = PEt<sub>3</sub>  
**33c:** M = Pt, L = 1/2 dppe  
**33d:** M = Pd, L = PPh<sub>3</sub>  
**33e:** M = Pd, L = 1/2 dppe  
**33f:** M = Ni, L = 1/2 dppe

Abb. 4.11.: Pyridylsubstituierte 1,1-Ethendithiolatokomplexe **31a** – **33f**

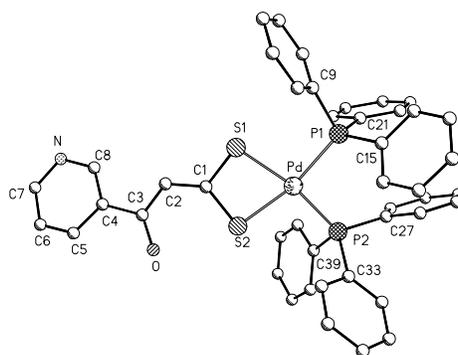


Abb. 4.12.: Struktur des Komplexes **32d** im Kristall

Das Stickstoffatom im Pyridylring besitzt ein freies Elektronenpaar, wodurch sich weitere Reaktionsmöglichkeiten ergeben könnten. Anhaltspunkte für diese Vermutung liefern die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 2-pyridylsubstituierten Komplexe **31a** – **31f**. Die Signale der Methinprotonen erscheinen aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen mit dem Pyridyl-Stickstoffatom zu tiefem Feld verschoben. Die Komplexe **31a** – **33f** könnten so eine weitere Möglichkeit zur Koordination bieten.

Am Beispiel der 4-Hexyloxy-β-hydroxydithiozimsäure gelang erstmals die Synthese der S–R–S-verbrückten Verbindungen **36** – **38** durch selektive Deprotonierung der SH-Funktion und Umsetzung mit einem Di- (**36**, **37**) bzw. Trihalogenid (**38**) (Abb. 4.13.). Es konnte bestätigt werden, dass die Keto-Form, also das Ethendithiolato-Strukturelement, nicht nur

unter Einfluß von Metallzentren, sondern allgemein die stabilere gegenüber der Enol-Form ist.

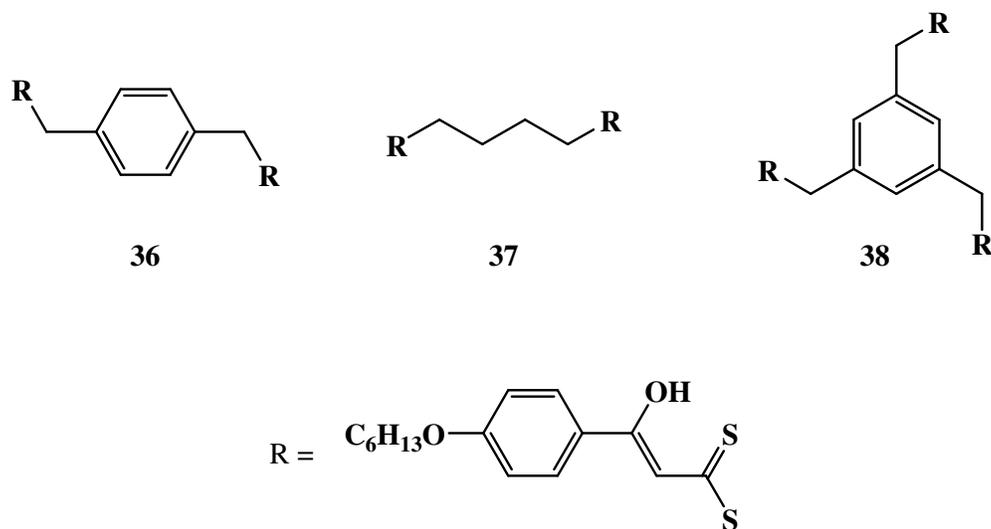


Abb. 4.13.: S–R–S-verbrückte Verbindungen 36 – 38

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch eine zweifache Umsetzung eines O–R–O-verbrückten Acetophenons mit Schwefelkohlenstoff zum O–R–O-verbrückten Bis- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäureester **40** möglich ist (Abb. 4.14.).

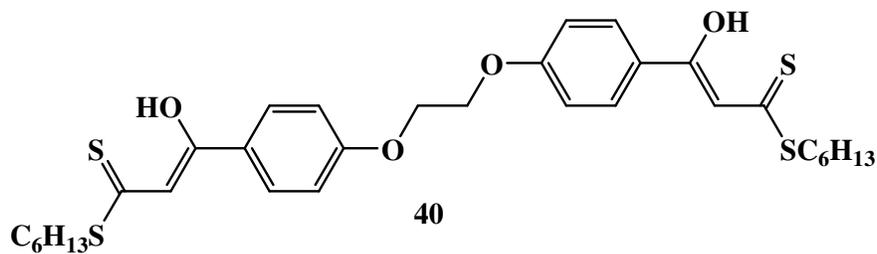


Abb. 4.14.: O–R–O-verbrückte Verbindung 40

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3865
- [2] V. Meyer, H. Wege, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *15*, 3525
- [3] P. Yates, T. R. Lynch, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1477
- [4] P. Yates, T. R. Lynch, D. R. Moore, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1467
- [5] P. Yates, D. R. Moore, T. R. Lynch, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1456
- [6] C. Kelber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1252
- [7] C. Kelber, A. Schwarz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1693
- [8] R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2861
- [9] R. Gompper, H. Schaefer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 591
- [10] A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1398
- [11] A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2182, 2187, 2194
- [12] F. C. V. Larsson, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5341
- [13] E. Söderbäck, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 362
- [14] S. R. Ramadas, P. S. Srinivasan, J. Ramachandran, V. V. S. K. Sastry, *Synthesis* **1983**, 605
- [15] R. K. Dieter, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3029
- [16] L. Dalgaard, H. Kolind-Andersen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2077
- [17] G. Singh, S. S. Bhattacharjee, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* **1982**, 693
- [18] O. Arjona, J. A. Cereceda, M. L. Quiroga, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2137
- [19] S. K. Nair, R. Samuel, C. V. Asokan, *Synthesis* **2001**, *4*, 573
- [20] R. Saumweber, C. Robl, W. Weigand, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 83
- [21] R. Saumweber, *Dissertation*, Universität München **1995**
- [22] D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233
- [23] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *26*, 301, 436
- [24] G. Grötsch, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, C38
- [25] H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, H. W. Viljoen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1963
- [26] W. Weigand, G. Bosl, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1339
- [27] W. Weigand, R. Saumweber, P. Schulz, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48 b*, 1080
- [28] J. Buchweitz, R. Gompper, K. Polborn, C. Robl, M. T. Sailer, W. Weigand, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 23

- [29] 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
- [30] C. Alvarez-Toledano, E. Delgado, B. Donnadieu, E. Hernandez, G. Martin, F. Zamora, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 351, 119
- [31] J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8916
- [32] J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 47
- [33] J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, J. M. Rehm, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1332
- [34] J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2913
- [35] S. Huertas, M. Hissler, J. E. McGarrah, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1183
- [36] W. Paw, S. D. Cummings, M. A. Mansour, W. B. Connick, D. K. Geiger, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 125
- [37] M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 115
- [38] J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, Y. Garcia-Sanchez, P. G. Jones, M. Bardaji, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7516
- [39] J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, Y. Garcia-Sanchez, M. Perez-Cadenas, *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 8859
- [40] J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, M. Perez-Cadenas, P. G. Jones, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7200
- [41] J. Vicente, P. Gonzalez-Herrero, Y. Garcia-Sanchez, P. G. Jones, D. Bautista, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1, 115
- [42] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, D. Bautista, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2051
- [43] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6193
- [44] J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, P. Gonzalez-Herrero, R. Guerrero, *Gold Bulletin* **1998**, 31, 126
- [45] 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
- [46] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4268
- [47] J. Vicente, M. T. Chicote, P. Gonzalez-Herrero, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1997**, 2047

- [48] S. Kawasuchi, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *70*, 51
- [49] M. Cox, J. Darken, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 29
- [50] S. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 59
- [51] G. Dorange, R. Kergoat, J. E. Guerschais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3835
- [52] G. Dorange, J. E. Guerschais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 43
- [53] C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1201
- [54] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712
- [55] M. A. Lang, K. Sünkel, W. Ponikwar, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 311
- [56] W. Weigand, *Habilitationsschrift*, Universität München, **1994**
- [57] C. Miller, P. Cuendet, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877
- [58] S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551
- [59] M. Akram, M. C. Stuart, D. K. Y. Wong, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *504*, 243
- [60] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. F. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729
- [61] A. Mori, T. Shimada, T. Kondo, A. Sekiguchi, *Synlett* **2001**, *5*, 649
- [62] R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1411
- [63] A. V. Vasiliev, A. P. Rudenko, *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 1555
- [64] A. Arques, D. Aunon, P. Molina, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4337
- [65] C. Markert, W. Bannwarth, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1877
- [66] H. Remmele, A. Köllhofer, H. Plenio, *Organometallics* **2003**, *22*, 4098
- [67] K. Schubert, T. Alpermann, T. Niksch, H. Görls, W. Weigand, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2006**, *632*, 1033
- [68] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3679
- [69] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *8*, 627
- [70] S. Berchmans, C. Ramalechume, V. Lakshmi, V. Vegnaraman, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2583
- [71] L. Sun, B. Johnson, T. Wade, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8869
- [72] Y. Dong, S. Abaci, C. Shannon, *Langmuir* **2003**, *19*, 8922
- [73] T. M. Villey, A. M. Vance, C. Bostedt, T. van Buuren, R. Meulenberg, L. J. Terminello, C. S. Fadley, *Langmuir* **2004**, *20*, 4939
- [74] C. Duan, M. E. Meyerhoff, *Mikrochim. Acta* **1995**, *117*, 195
- [75] 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

- [76] H. Endo, T. Nakaji-Hirabayashi, S. Morokoshi, M. Gemmei-Ide, H. Kitano, *Langmuir* **2005**, *21*, 1314
- [77] R. Karamanska, B. Mukhopadhyay, D. A. Russell, R. A. Field, *Chem. Commun.* **2005**, 3334
- [78] H. Azebara, W. Mizutani, Y. Suzuki, T. Ishida, Y. Nagawa, H. Tokumoto, K. Hiratani, *Langmuir* **2003**, *19*, 2115
- [79] K. Kim, W. S. Jeon, J. K. Kang, J. W. Lee, S. Y. Jon, T. Kim, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2293
- [80] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Gavina, F. M. Romero, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6959
- [81] S. M. Schiller, R. Naumann, K. Lovejoy, H. Kunz, W. Knoll, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 219; *Int. Ed.* **2003**, *42*, 208
- [82] 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
- [83] L. He, J. W. F. Robertson, J. Li, I. Kärcher, S. M. Schiller, W. Knoll, R. Naumann, *Langmuir* **2005**, *21*, 11666
- [84] J. Kunze, J. Leitch, A. L. Schwan, R. J. Faragher, R. Naumann, S. Schiller, W. Knoll, J. R. Dutcher, J. Lipkowski, *Langmuir* **2006**, *22*, 5509
- [85] J. Luo, S. S. Isied, *Langmuir* **1998**, *14*, 3602
- [86] P. D. Beer, J. J. Davis, D. A. Drillsma-Milgrom, F. Szemes, *Chem. Commun.* **2002**, 1716
- [87] S. Berchmans, P. J. Thomas, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4647
- [88] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups In Organic Synthesis*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York **1999**, 273
- [89] E. J. Corey, A. Venkatesvarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190
- [90] R. S. Varma, J. B. Lamture, M. Varma, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3029
- [91] N. S. Wilson, B. A. Keay, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 153
- [92] N. S. Wilson, B. A. Keay, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 187
- [93] P. M. Kendall, J. V. Johnson, C. E. Cook, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1421
- [94] E. Haslam, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2409
- [95] B. J. Balcom, N. O. Petersen, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1922
- [96] R. S. Osborn, D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 359
- [97] L. Ouahab, A. Mousser, A. Boultif, D. Grandjean, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1397

- [98] K. Schubert, R. Saumweber, H. Görls, W. Weigand, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2003**, 629, 2091
- [99] K. Schubert, H. Görls, W. Weigand, *Heteroatom Chem.* **2005**, 16, 369
- [100] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1985**, 90, 233
- [101] A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233
- [102] J. Chengebroyen, M. Linke, M. Robitzer, C. Sirlin, M. Pfeffer, *J. Oranomet. Chem.* **2003**, 687, 313
- [103] B. Neumann, T. Hegmann, R. Wolf, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1998**, 105
- [104] T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Bögel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 991
- [105] E. Ceci, R. Cini, J. Konopa, L. Maresca, G. Natile, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 876
- [106] C. Navarro-Ranninger, I. Lopez-Solera, V. M. Gonzalez, J. M. Perez, A. Alvarez-Valdez, A. Martin, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5181
- [107] D. J. de Geest, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun. I* **1998**, 358
- [108] M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3575
- [109] K. Campbell, C. J. Kuehl, M. J. Ferguson, P. J. Stang, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7266
- [110] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1403
- [111] S. Yamada, T. Misono, S. Tsuzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9862
- [112] S. E-Zayed, A.-El Fattah A. Harb., *Mans. J. Pharm. Sci. 2*, **1988**, 118
- [113] Zuleta, J. A., Bevilacqua, J. M., Proserpio, D. M., Harvey, P. D., Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2396
- [114] M. Albrecht, M. Schneider, *Synthesis* **2001**, 15, 2234
- [115] R. W. Saalfrank, H. Maid, N. Mooren, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 323
- [116] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1998.
- [117] K. A. Jensen, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1936**, 229, 238
- [118] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439
- [119] A. Winzer, E. Born, *Z. Chem.* **1970**, 10(11), 438.
- [120] M. J. Hudson, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 40.
- [121] H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 499, 31.
- [122] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 218

## 6. Anhang

### Kristalldaten

Verbindung	<b>9b</b>	<b>10a</b>
Summenformel	$C_{21}H_{35}OS_2BrP_2Pt \cdot 0,5 CH_2Cl_2$	$C_{30}H_{36}O_2S_4Br_2Pt$
Molmasse (g/mol)	747,01	911,74
Kristallgröße (mm)	0,02 x 0,02 x 0,01	0,02 x 0,02 x 0,01
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Kristallfarbe	farblos	rot
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (pm)	2255,14(2)	1374,89(2)
b (pm)	1145,49(1)	1439,91(2)
c (pm)	2264,82(3)	3345,36(5)
$\alpha$ (°)	90,00	90,00
$\beta$ (°)	108,313(1)	99,340(1)
$\gamma$ (°)	90,00	90,00
V (nm <sup>3</sup> )	5,5539(1)	6,5350(2)
Z	8	8
D <sub>calcd</sub> (g*cm <sup>-3</sup> )	1,787	1,853
$\lambda$ (pm)	71,069	71,069
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	68,66	70,22
$\Theta$ Bereich (°)	1,11-27,47	2,08-27,48
Indexbereich	h (-29/29) k (-13/14) l (-29/29)	h (-17/17) k (-18/17) l (-43/43)
R-Werte	$R1_{obs} = 0,0314$ $wR2_{obs} = 0,0710$ $R1_{all} = 0,0430$ $wR2_{all} = 0,0762$	$R1_{obs} = 0,0517$ $wR2_{obs} = 0,1172$ $R1_{all} = 0,1265$ $wR2_{all} = 0,1556$
GOF	1,032	0,793

Verbindung	<b>10b</b>	<b>10c</b>
Summenformel	$C_{30}H_{36}O_2S_4Br_2Pd$	$C_{30}H_{36}O_2S_4Br_2Ni$
Molmasse (g/mol)	823,05	775,36
Kristallgröße (mm)	0,02 x 0,02 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,03
Kristallsystem	triklin	monoklin
Kristallfarbe	rot	rot
Raumgruppe	P-1	C2/c
a (pm)	1401,63(1)	3976,99(7)
b (pm)	1522,34(1)	1094,06(2)
c (pm)	3326,08(3)	1566,98(4)
$\alpha$ (°)	89,944(1)	90,00
$\beta$ (°)	80,892(1)	109,143(1)
$\gamma$ (°)	68,869(1)	90,00
V (nm <sup>3</sup> )	6,52424(9)	6,4410(2)
Z	8	8
D <sub>calcd</sub> (g*cm <sup>-3</sup> )	1,676	1,599
$\lambda$ (pm)	71,069	71,069
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	33,01	33,70
$\Theta$ Bereich (°)	1,58-27,52	2,27-27,50
Indexbereich	h (-18/17) k (-19/15) l (-43/42)	h (-51/51) k (-13/14) l (-20/20)
R-Werte	R1 <sub>obs</sub> = 0,0499 wR2 <sub>obs</sub> = 0,1038 R1 <sub>all</sub> = 0,0816 wR2 <sub>all</sub> = 0,1173	R1 <sub>obs</sub> = 0,0440 wR2 <sub>obs</sub> = 0,0799 R1 <sub>all</sub> = 0,0880 wR2 <sub>all</sub> = 0,0930
GOF	1,006	1,003

Verbindung	20a	26
Summenformel	$C_{45}H_{36}O_2S_2P_2Pt \cdot 3 CH_2Cl_2$	$C_{10}H_{10}O_2S_2$
Molmasse (g/mol)	1184,67	226,30
Kristallgröße (mm)	0,02 x 0,02 x 0,01	0,03 x 0,03 x 0,02
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Kristallfarbe	farblos	farblos
Raumgruppe	Pbca	P2 <sub>1</sub> /c
a (pm)	1510,32(2)	932,36(2)
b (pm)	2539,48(4)	540,82(1)
c (pm)	2581,02(4)	2049,68(5)
$\alpha$ (°)	90,00	90,00
$\beta$ (°)	90,00	100,017(1)
$\gamma$ (°)	90,00	90,00
V (nm <sup>3</sup> )	9,8993(3)	1,01777(4)
Z	8	4
D <sub>calcd</sub> (g*cm <sup>-3</sup> )	1,590	1,477
$\lambda$ (pm)	71,069	71,069
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	33,45	4,91
$\Theta$ Bereich (°)	2,24-27,48	2,22-27,49
Indexbereich	h (-15/19) k (-25/32) l (-33/33)	h (-11/12) k (-5/7) l (-26/26)
R-Werte	R <sub>1obs</sub> = 0,0339 wR <sub>2obs</sub> = 0,0754 R <sub>1all</sub> = 0,0594 wR <sub>2all</sub> = 0,0853	R <sub>1obs</sub> = 0,0321 wR <sub>2obs</sub> = 0,0836 R <sub>1all</sub> = 0,0445 wR <sub>2all</sub> = 0,0903
GOF	0,997	1,019

Verbindung	<b>32d</b>
Summenformel	$C_{44}H_{35}OS_2NP_2Pd \cdot CH_2Cl_2$
Molmasse (g/mol)	911,12
Kristallgröße (mm)	0,03 x 0,03 x 0,02
Kristallsystem	triklin
Kristallfarbe	gelb
Raumgruppe	P-1
a (pm)	1020,91(5)
b (pm)	1307,62(7)
c (pm)	1744,70(7)
$\alpha$ (°)	101,068(3)
$\beta$ (°)	104,410(2)
$\gamma$ (°)	105,885(3)
V (nm <sup>3</sup> )	2,08341(17)
Z	2
D <sub>calcd</sub> (g*cm <sup>-3</sup> )	1,452
$\lambda$ (pm)	71,069
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	7,86
$\Theta$ Bereich (°)	2,15-27,48
Indexbereich	h (-12/13) k (-16/16) l (-22/22)
R-Werte	R <sub>1obs</sub> = 0,0655 wR <sub>2obs</sub> = 0,1549 R <sub>1all</sub> = 0,1061 wR <sub>2all</sub> = 0,1799
GOF	1,017

## Abkürzungsverzeichnis

Folgende Abkürzungen und Symbole werden in der vorliegenden Arbeit verwendet:

TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylchlorsilan
DCC	<i>N, N'</i> -Dicyclohexyl-carbodiimid
DMAP	<i>N, N'</i> -(Dimethylamino)-pyridin
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
qui	Quintett
m	Multiplett
$\delta$	chemische Verschiebung

EI	Elektronenstoßionisation, 70eV
DCI	Direkte Chemische Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
m/z	Verhältnis Masse/Ladung

vs	sehr stark
s	stark
m	mittelstark
w	schwach
vw	sehr schwach
v	Wellenzahl

$\lambda_{\max}$	Wellenzahl des Absorptionsmaximums
lg $\epsilon$	Absorptionskoeffizient

## **Danksagung**

All denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken:

Herrn Prof. Dr. W. Weigand für die interessante Aufgabenstellung, für seine stete Diskussionsbereitschaft, für die vielseitige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit und nicht zuletzt für seine menschliche Kompetenz.

Frau Prof. Dr. E. Klemm für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Weigand, insbesondere meinen Laborkollegen Dr. S. Bräutigam und Dipl.-Chem. T. Niksch, sowie Dr. M. Dörr, Dr. H. Petzold, Dipl.-Chem. C. Rothenburger, Dipl.-Chem. T. Alpermann und Frau K. Landrock für das angenehme Arbeitsklima und anregende Diskussionen. Vielfältige Ratschläge und fachliche Kompetenz in vielen Fragestellungen halfen über manche Hürde hinweg.

Herrn Dr. Görls für die Anfertigung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. Friedrich, Frau Blayer und Frau Rambach für das Messen der NMR-Spektren.

Herrn Dr. Poppitz, Frau Heineck und Frau Schönau für die Anfertigung und Diskussion der Massenspektren.

Frau Schönfeld und Frau Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen.

Allen meinen Freunden für ihre Unterstützung vor allem in persönlich schweren Zeiten und nicht zuletzt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglichten und mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Dem Freistaat Thüringen für die Gewährung eines Landesgraduiertenstipendiums, insbesondere Frau Böhm für ihren persönlichen Einsatz.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Angaben:**

Name: Schubert, Karsten  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Geburtsdatum: 01.05.1976  
Geburtsort: Rudolstadt  
Adresse: Schwarzburger Chaussee 49, 07407 Rudolstadt

### **Ausbildung:**

September 1983 bis Juli 1991 Polytechnische Oberschule, Rudolstadt  
September 1991 bis Juni 1995 Gymnasium „Fridericianum“, Rudolstadt, Abschluss Abitur (Leistungskurse Mathematik, Englisch)  
August 1995 bis September 1996 Zivildienst im Kreiskrankenhaus Rudolstadt  
Oktober 1996 bis September 2000 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Abschluss Diplom (Schwerpunktfach Anorganische Chemie; Wahlpflichtfach Analytische Chemie)  
Oktober 2000 bis Juli 2001 Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie, AG Prof. Weigand, zur Herstellung schwefelhaltiger Liganden und deren komplexchemisches Verhalten)  
August 2001 bis September 2001 Industriepraktikum bei der BASF AG Ludwigshafen  
seit 01.10.2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, AG Prof. Weigand, Promotionsstudent (Graduiertenstipendium des Landes Thüringen),

Jena, im Oktober 2006

## Publikationen

K. Schubert, T. Alpermann, T. Niksch, H. Görls, W. Weigand, *Synthese und Charakterisierung funktionalisierter  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäuren und deren Ester. Komplex-chemisches Verhalten gegenüber Ni(II), Pd(II) und Pt(II)*.

Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 1033

K. Schubert, H. Görls, W. Weigand, *Synthesis and Analytical Characterisation of Novel Pyridyl-Substituted 1,1-Ethenedithiolato Complexes*.

Heteroatom Chem. **2005**, 16, 5, 369

K. Schubert, R. Saumweber, W. Weigand, *Funktionalisierte  $\beta$ -Hydroxydithiozimtsäure-derivate als Liganden. Kristallstrukturanalyse von 4-Hydroxy- $\beta$ -hydroxydithiozimtsäuremethylester*

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 2091

## Vorträge

4. Mitteldeutschen Anorganiker-Nachwuchssymposium, Jena, 19.09.2006

*Coordination Chemistry of Sulfur-Containing Ligands – Transition Metal Complexes of  $\beta$ -Hydroxydithiocarboxylic Acids and their Esters*

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, im Oktober 2006

Karsten Schubert