

**Beiträge zur Stabilisierung von Thiocarbonyl-  
und Thiocarbonyl-*S*-Sulfid-Derivaten an  
Platin(0)komplexfragmenten**

**Dissertation**

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

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

eingereicht von Diplomchemiker

**Holm Petzold**

geboren am 12. September 1977 in Borna

Jena, den 8. Juni 2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2 FVP von [1,2,4]Trithiolanen</b>	<b>7</b>
<b>3 Synthese der Platin(0)komplexe mit NaBH<sub>4</sub></b>	<b>12</b>
3.1 Synthese der Bisphospine . . . . .	12
3.2 Synthese der Platin(0)komplexe . . . . .	15
3.3 Eigenschaften der Platin(0)komplexe . . . . .	18
3.4 Grenzen der Synthese von Platin(0)komplexen . . . . .	23
<b>4 Reaktionen von Pt(0) mit 1,2,4-Trithiolanen</b>	<b>28</b>
<b>5 Reaktionen von Pt(0) mit Bis-<math>\alpha</math>-Chlorooligosulfiden</b>	<b>41</b>
<b>6 Käfigverbindungen</b>	<b>50</b>
6.1 Einführung zu Käfigverbindungen . . . . .	50
6.2 Synthese von Käfigthionen . . . . .	54
6.3 Bisphosphin( $\eta^2$ -käfigthion)platin(0)komplexe . . . . .	60
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>67</b>
<b>8 Experimentelle Durchführung</b>	<b>72</b>
8.1 Reagenzien und Geräte . . . . .	72
8.2 FVP-Experimente . . . . .	73

8.3	Synthese von [1,2,4]Trithiolanen und deren Oxiden . . . . .	77
8.4	Herstellung von 1,2-Bis( <i>o</i> -bromphenyl)ethin . . . . .	82
8.5	Synthese von Platin(II)- und Platin(0)-Ausgangskomplexen . . . . .	85
8.6	Synthese der Platina[2,4,6]trithiancyclen . . . . .	94
8.7	Umsetzung der Bispentamethylen[1,2,4]trithiolane mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$ . . . . .	96
8.8	Umsetzung der Oligosulfide mit Pt(0) . . . . .	103
8.9	Synthese von Käfigverbindungen und Thionierungen . . . . .	109
8.10	Synthese der Käfigthionplatinkomplexe . . . . .	118
8.11	Synthese der Phosphinliganden und der verwendeten Ausgangs- verbindungen . . . . .	124
8.12	Kristallographische Daten zu den Röntgenstrukturanalysen . . . . .	127
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>141</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>143</b>
	<b>Selbständigkeitserklärung</b>	<b>145</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>146</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Abk.	Abkürzung
ber.	berechnet
Bu	Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
DC	Dünnschichtchromatogramm
DEI	Direct Electron Impact
Diff.elek.di.	Differenzelektronendichte
DMAD	Dimethylacetylendicarboxylat
dpp	Diphenylphosphino
dppb	1,4-Diphenylphosphinobutan
dppbe	1,2-Diphenylphosphinobenzol
dppe	1,2-Diphenylphosphinoethan
dppn	1,8-Diphenylphosphinonaphthalen
dtbpm	Ditertbutylphosphinomethan
FAB	Fast-Atom-Bombardment
FVP	Flash Vacuum Pyrolyse
gef.	gefunden
gem.	gemessen
GOOF	Goodness-of-Fit
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarotspektroskopie
Koppl.konst.	Kopplungskonstante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LR	Lawesson's Reagenz

M	Molpeak
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Meßtemp.	Meßtemperatur
MS	Massenspektroskopie
nba	<i>o</i> -Nitrobenzylalkohol
nbe	Norbornaen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (-spektroskopie)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
PTSA	<i>p</i> -Toluensulfonsäure
Refl.	Reflexe
$R_F$	ratio of fronts
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
sym.-unabh.	symmetrieunabhängig
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
Xyl.	Xylyl
Z	Zahl der Formeleinheiten
$\angle$	Winkel
$\triangle$	Ebene

Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mittels ORTEP32. Die Strukturen wurden als Stereobilder dargestellt.

# 1 Einleitung

Zur Entwicklung der modernen Chemie hat vor allem das zunehmende Verständnis von Reaktionsmechanismen beigetragen. Um diese Mechanismen aufzuklären, ist es von großen Interesse, die dabei auftretenden Zwischenprodukte nachzuweisen. Viele instabile Verbindungen lassen sich durch Komplexierung an Metallfragmente leicht stabilisieren und dadurch nachweisen.

Für die Stabilisierung von schwefelhaltigen reaktiven Zwischenstufen hat sich das  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(0)$ -Komplexfragment als geeignet erwiesen. So konnten etwa Dithiirane und Dithiiran-1-Oxide an diesem Fragment stabilisiert werden. [1–3] Diese Abfangreaktion beruht auf dem Einschub des Komplexfragmentes in eine Schwefel-Schwefel-Bindung. Diese Reaktion lässt sich ausnutzen, um so aus cyclischen Thiosulfinaten auf anderem Weg kaum zugängliche Sulfenatokomplexe des Platin(II) zu synthetisieren (siehe Abb. 1). [4–6]

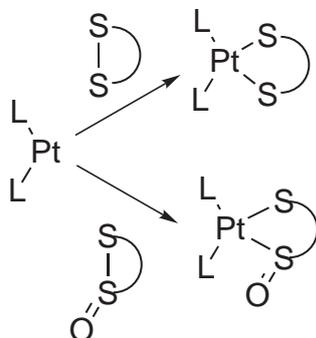


Abb. 1: Schematische Darstellung der Reaktion von Platin(0)komplexfragmenten mit Disulfiden und Thiosulfinaten zu Dithiolato- und Sulfenatothiolatokomplexen.

Im Grunde sollte die Synthese von Sulfenatokomplexen durch Oxidation von Thiolatokomplexen leicht durchführbar sein, in der Praxis gelingt dies nur in wenigen Fällen [7–10] oder wenn der Thiolatoligand als Brückenligand fungiert und

dadurch das zweite Elektronenpaar des Thiolatoliganden für die weitere Oxidation geschützt ist.

Dabei werden Sulfenatoliganden in einigen Enzymen gefunden, z.B. in der eisenhaltigen Nitrilhydratase. [11] In jüngster Zeit wurde berichtet, dass sie bei der Aktivierung von antitumoraktiven Rutheniumkomplexen eine wichtige Rolle spielen. [10] Mit dem  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(0)$ -Komplexfragment lassen sich aber nicht nur instabile Teilchen abfangen oder schwer herstellbare Liganden synthetisieren, es kann auch zum gezielten Auslösen des Zerfalls von Verbindungen ausgenutzt werden. [2, 6, 12, 13]

Das  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(0)$ -Komplexfragment selbst sollte sich durch Austausch des Phosphinliganden in seiner Reaktivität gezielt verändern lassen und auch Einfluss auf den Verlauf der Reaktion und die Stabilität der entstehenden Produkte haben.

Daher war das Hauptziel dieser Arbeit, durch Austausch der  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden gegen Bisphosphinliganden gezielt Einfluss auf Reaktivität und Verlauf der Reaktion der Platin(0)komplexe mit [1,2,4]Trithiolanen und  $\alpha$ -Chlorooligosulfiden zu nehmen.

## 2 FVP von [1,2,4]Trithiolanen

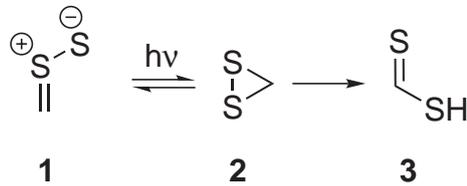


Abb. 2: Von MLOSTOŃ ET AL. in der Argonmatrix nachgewiesene Umwandlung des Thiosulfins **1** in Dithiiran **2** und Dithioameisensäure **3**.

Die meisten chemischen Reaktionen werden in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Dies ist notwendig, um den Molekülen die Möglichkeit zu geben, mit einander in Kontakt zu treten und die dabei frei werdende Reaktionswärme abzuführen. Feststoffe reagieren nur selten ausreichend schnell und selektiv miteinander.

Bei der Flash Vacuum Pyrolyse (FVP) wird ein Stoff im gasförmigen Zustand bei sehr geringem Druck durch ein heißes Quarzglasrohr geleitet. Die Temperatur der Heizzone beträgt dabei 500°C-1000°C. Je nach Länge, Breite, Füllung des Rohres und dem Arbeitsdruck kann man erreichen, dass jedes Molekül bei seinem Weg durch die Heizzone nur wenige Male an die Rohrwand trifft. Die Bedingungen sind vergleichbar dem kurzzeitigen Erhitzen in Lösung auf etwa 150°C bis 300°C. [14, 15]

Die Besonderheit des Verfahrens liegt darin, dass die entstehenden Teilchen auf Grund des geringen Druckes nicht miteinander reagieren können und die effektive Reaktionszeit sehr kurz ist. Die Teilchen werden nach Austritt aus der Heizzone an einem Kühlfinger bei tiefen Temperaturen (-78°C) auskondensiert.

Eine Verfeinerung der Technik ist das gleichzeitige Auskondensieren von Argon bei wenigen Kelvin über dem absoluten Nullpunkt. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, intermolekulare Reaktionen in der kondensierten Phase zu verhin-

dern. Diese Technik wurde von MLOSTOŃ ET AL. genutzt, um [1,2,4]Trithiolan **4** in Thioformaldehyd und das Thiosulfin **1** zu spalten und nachzuweisen. In der Argonmatrix konnten sie außerdem das Thiosulfin **1** in das Dithiiran **2** und anschließend in Dithioameisensäure **3** überführen. [16]

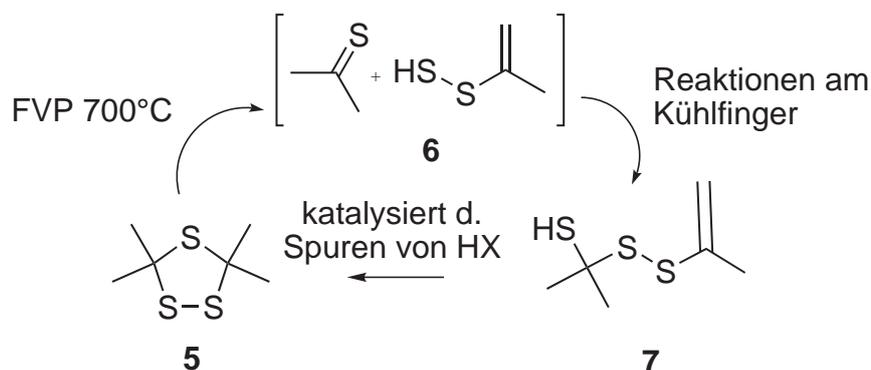


Abb. 3: Pyrolyse und Rückreaktion von Tetramethyl[1,2,4]trithiolan **5**

Die in der Matrix isolierten Teilchen lassen sich durch IR-Spektroskopie identifizieren, indem man die gemessenen mit berechneten Spektren vergleicht. Von Vorteil ist dabei, dass sich die Moleküle bei diesen tiefen Temperaturen oft im Schwingungsgrundzustand befinden, dadurch werden die IR-Banden sehr scharf, was die Zuordnung sehr erleichtert.

Pyrolysiert man das Tetramethyl[1,2,4]trithiolan **5** unter ähnlichen Bedingungen, erhält man nicht nur das Dimethylthiosulfin, stattdessen tritt zusätzlich ein [1,4]H-Shift zum (Prop-1-en-2-yl)disulfan **6** ein (siehe Abb. 3). [17] Im Rahmen meiner Arbeiten führte ich die Untersuchungen in der Gruppe von Prof. MLOSTOŃ fort. Dabei wurde eine vereinfachte Pyrolyseapparatur verwendet, an der die entstehenden Produkte nur an einem mit Ether/Trockeneis gekühlten Kühlfinger auskondensiert wurden.

Dabei stellte sich heraus, dass die gewählten Bedingungen (700°C, Rohr ohne Füllung und Auskondensation bei circa -90°C) hauptsächlich zu einem einzigen Produkt führten, welches ein streng riechendes farbloses Öl darstellt. Am Kühl-

finger war dabei deutlich die rote Farbe des Thioacetons zu erkennen, welche aber bei Raumtemperatur schnell verschwand.

Das erhaltene Öl zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale für olefinische Protonen bei 5,32 und 5,09ppm sowie zwei Signale bei 2,04 und 1,68ppm, die Methylgruppen zugeordnet werden können. Ein weiteres Signal wurde bei 2,47ppm gefunden, welches durch Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$  ausgelöscht wurde, gleichzeitig verschwand die Kopplung des Thiolprotons mit den Methylprotonen, die bei 1,68ppm auftreten. Die Intensitäten der Signale verhielten sich wie 1(5,32) : 1(5,09) : 1(2,47) : 3(2,04) : 6(1,68ppm) zueinander.

Im IR-Spektrum wurde eine Bande bei  $2549\text{cm}^{-1}$  gefunden, welche der S-H Schwingung zugeordnet werden kann, sowie Banden bei  $3081$  ( $=\text{CH}_2$ );  $2965/2919$  ( $\text{CH}_3$ ); und  $1624/1611\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). Unter Zuhilfenahme der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten  $141,2/111,4$  ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ),  $56,0$  ( $\text{CMe}_2$ ) und  $32,6/21,6\text{ppm}$  (Me) läßt sich der Verbindung die Struktur des 2-(2-(Prop-1-en-2-yl)disulfanyl)propan-2-thiol **7** zuordnen.

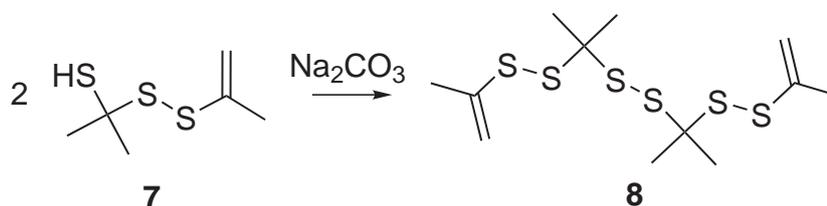


Abb. 4: Derivatisierung von **7** zu **8** durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Die Struktur von **7** konnte durch Oxidation der Thiolgruppen zur Disulfideinheit in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu Verbindung **8** weiter abgesichert werden (siehe Abb. 4). Werden zu **7** Spuren von Säure gegeben, entsteht wieder das Tetramethyl[1,2,4]trithiolan **5**.

Die Bildung von **7** läßt sich durch eine Reaktion vom (Prop-1-en-2-yl)disulfan **6** mit dem gleichzeitig entstandenen Thioacetone am Kühlfinger erklären. Erstaunlich ist, dass **7** durch Säure katalysiert sehr leicht den Ringschluß zurück zum

Tetramethyl[1,2,4]trithiolan **5** eingeht. Diese Nebenreaktion verhinderte bisher die Aufklärung der Verbindung **7**, da das zuvor verwendete  $\text{CDCl}_3$  offenbar Spuren von  $\text{HCl}$  enthielt und man daher nur **5** im Spektrum fand (siehe Abb. 3).

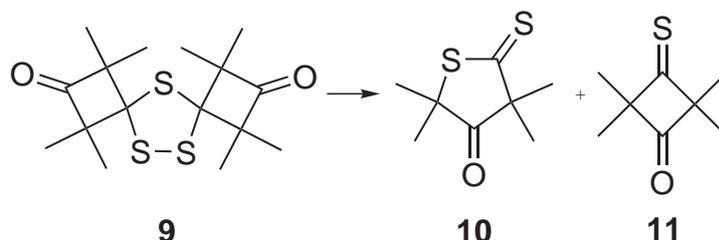


Abb. 5: Pyrolyse von spiro-2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-3-one[1,2,4]trithiolan **9**

Verwendet man statt des Tetramethyl[1,2,4]trithiolans **5** das Spiro-2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-3-on[1,2,4]trithiolan **9**, welches in  $\alpha$ -Position zu den Ringkohlenstoff-Atomen keine enolisierbaren Wasserstoffe besitzt, so reagiert das entstehende Thiosulfin nach der von SENNING und FABIAN beschriebenen Abfolge über das Dithiiran zum Dithioester (siehe Abb. 6). Man erhält aus der Pyrolyse von **9** daher hauptsächlich ein 1:1 Gemisch aus Dithiolacton **10** und Thioketon **11**. [18,19]

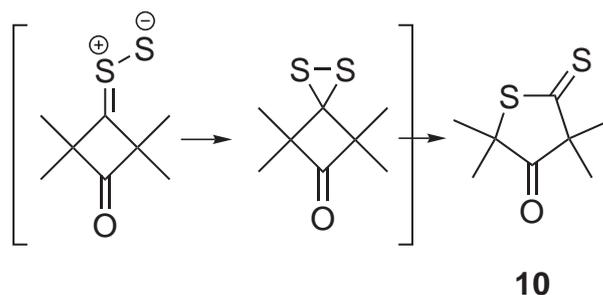


Abb. 6: Vermuteter Weg zur Bildung des Dithiolactons **10**

Für das Dithiolacton findet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale bei 1,62 und 1,35ppm entsprechend den zwei unterschiedlichen Paaren von Methylgruppen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man bei 242,8ppm das für Dithiolactone typische Sig-

nal des Thiocarbonylkohlenstoffes. Die Summenformel von  $C_8H_{11}S_2$  lässt sich aus dem Massenspektrum gut ableiten, außerdem zeigt es einen durch Abspaltung von Dimethylketen entstandenen Fragmentpeak bei  $86\frac{m}{z}$ . Die gefundenen Daten stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen überein, damit konnte die Identität von **10** geklärt werden. [20] Die beobachtete Enolisierung des Dimethylthiosulfins zum (Prop-1-en-2-yl)disulfan **6** erklärt, dass es bisher noch nicht gelungen ist, ein stabiles Dithiiran mit enolisierbaren Wasserstoffen herzustellen. Es wurde jedoch vor kurzem über die Synthese von monosubstituierten Dithiiranen berichtet. [21]

### 3 Effiziente Synthese von Bisphosphin( $\eta^2$ -olefin)-platin(0)komplexen durch Reduktion mit $\text{NaBH}_4$

#### 3.1 Synthesen der Bisphosphin Liganden dppn **12**, dppbe **13** und $\alpha\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ **14**

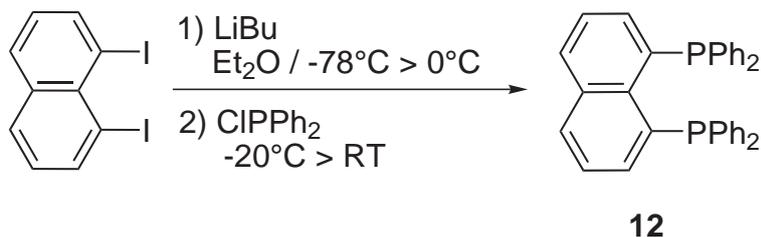


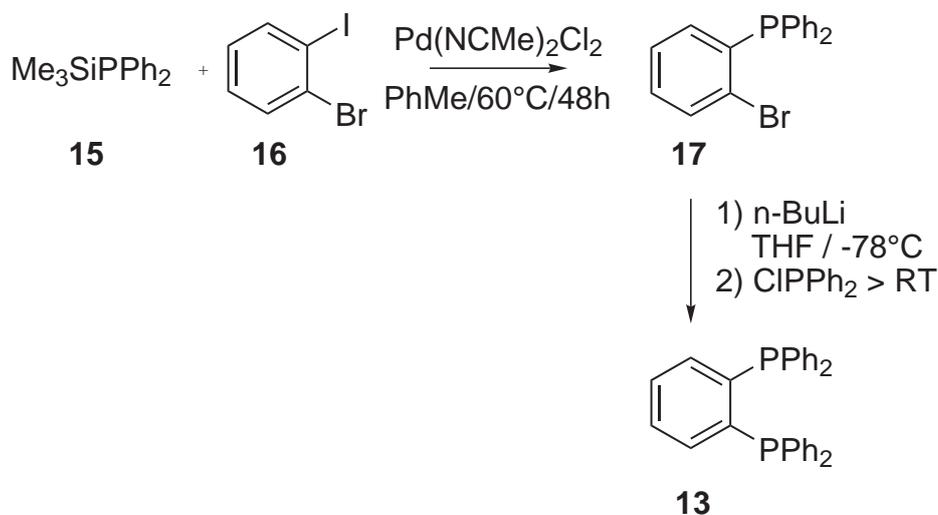
Abb. 7: Synthese des dppn-Liganden **12**

Für die Stabilisierung von Zwischenstufen der Reaktionen von Disulfiden mit Platin(0)komplexen kommt dem Phosphinliganden entscheidende Bedeutung zu. Für meine Arbeit sollten Bisphosphinliganden mit besonders starren Brückeneinheiten eingesetzt werden, außerdem sollten sie einen möglichst großen Bereich an  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Bisswinkeln ermöglichen.

Als ausgewählte Vertreter dieser Klasse wurden 1,8-Bisdiphenylphosphinonaphthalen (dppn) **12**, 1,2-Bisdiphenylphosphinobenzol (dppbe) **13** sowie  $\alpha,\alpha'$ -Bisdiphenylphosphino-*o*-xylol **14** synthetisiert. Im Folgenden soll kurz auf die modifizierten Synthesen eingegangen werden.

Der dppn-Ligand **12** wurde erstmalig von JACKSON [22,23] im Jahre 1993 synthetisiert. Der Ligand **12** wurde in der Komplexchemie aber bisher nur relativ selten eingesetzt. Verwendung fand der Ligand hauptsächlich bei der Synthese von lumineszenten Pt(II)- und Au(I)-komplexen [24, 25]. Diese zeigten zwar Fluoreszenz, welche aber vorwiegend auf die Naphthylbrücke zurückzuführen war.

Von Schmutzler et al. wurden Monosulfido- und Selenidoderivate von **12** auf

Abb. 8: Synthese des dppbe-Liganden **13**

ihre Koordinationseigenschaften hin untersucht, dabei konnte auch ein Wolfram(0)komplex erhalten [26] werden. Neuere Artikel befassen sich mit der Synthese von Pd(II)-, Ru(0)- und Os(0)-komplexen. [27–29] Die Synthese von **12** erfolgt aus dem 1,8-dilithiierten Naphthalin, welches aus Butyllithium und 1,8-Diodnaphthalin [30, 31] in Diethylether erhalten wird. Diese Synthesevariante ist ähnlich gut durchführbar wie die Umsetzung des schwerer darstellbaren 1,8-Dibromnaphthalin [32] mit elementarem Lithium [33]. Dabei ist es notwendig, die Reaktionsmischung für 30min auf etwa  $0^\circ\text{C}$  erwärmen zu lassen, da der eigentlich schnelle Lithium-Halogen-Austausch sonst nicht vollständig abläuft.

Nach Zugabe von  $\text{ClPPh}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  und Erwärmen auf RT fällt **12** als gelber feinkristalliner Feststoff aus, der noch mit Ethanol gewaschen, in Methylenchlorid gelöst und über Celite<sup>®</sup> filtriert wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels ist **12** für die meisten Zwecke sauber genug. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei 10,8ppm (siehe Abb. 7).

Den entsprechenden Platin(II)dichlorokomplex **18** erhält man am einfachsten durch Rühren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT für 1-2 Tage mit  $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ . **18** ist in den

gängigen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nahezu unlöslich, daher wurde **18** nur mittels Massenspektroskopie charakterisiert und wie erhalten weiterverwendet.

Der dppbe Ligand **13** wurde ebenfalls bisher recht wenig eingesetzt, da die seit längerem bekannte Synthese des  $\alpha$ -Dichlorphosphinobrombenzols nur in schlechten Ausbeuten gelang. STILLE [34] stellte 1987 eine einfache Synthese aus  $\alpha$ -Diphenylphosphinobrombenzol **17** und Diphenylphosphinchlorid vor. Das  $\alpha$ -Diphenylphosphinobrombenzol **17** wurde dabei durch palladiumkatalysierte Kuppelung von Trimethylsilyldiphenylphosphin **15** und  $\alpha$ -Iodbrombenzol **16** erhalten (siehe Abb. 8). Der Platin(II)dichlorokomplex **19** läßt sich wiederum durch Rühren in Methylenchlorid bei RT mit  $(\text{COD})\text{PtCl}_2$  erhalten.

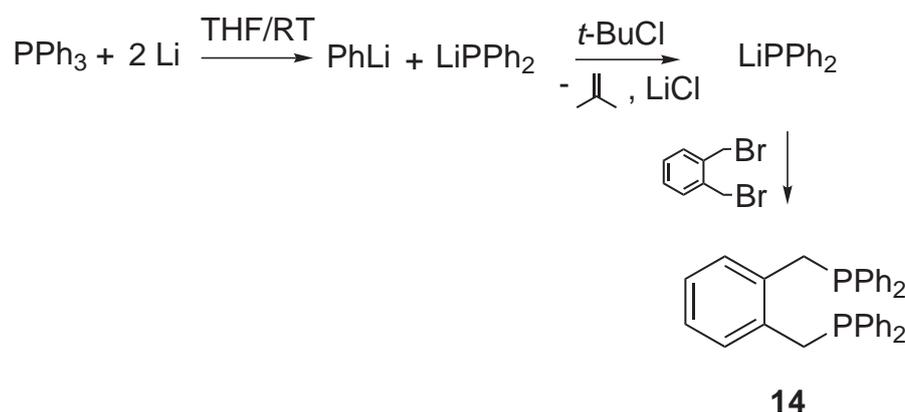


Abb. 9: Synthese des  $\alpha\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ -Liganden **14**

Die bisher im Detail veröffentlichte Synthese von **14** erfolgt in flüssigem  $\text{NH}_3$  aus  $\alpha,\alpha'$ -Bisbromo- $\alpha$ -xylol und Natriumdiphenylphosphin bei tiefen Temperaturen [35]. In [36] wird zwar erwähnt, dass **14** in THF aus  $\alpha,\alpha'$ -Bisbromo- $\alpha$ -xylol und  $\text{LiPPh}_2$  in hohen Ausbeuten erhalten wurde, es wurden aber keine Details und Ausbeuten genannt.

Die von mir unternommenen Versuche zeigen, dass die Synthese auf diesem Weg die wohl einfachere und ungefährlichere Variante ist (siehe Abb. 9). Dabei reagiert das  $\alpha,\alpha'$ -Bisbromo- $\alpha$ -xylol sehr schnell bei Raumtemperatur mit dem  $\text{LiPPh}_2$ , so

dass die Farbe des  $\text{LiPPh}_2$  als guter Indikator für das Ende der Reaktion dienen kann. **14** ist in Lösung luftempfindlich, aber beständig gegenüber Wasser und lässt sich aus Ethanol leicht umkristallisieren. Über das Verhalten von **14** als Ligand für verschiedene Übergangsmetalle wurde von BROWN ET AL. [36] ausführlich berichtet. Der Dichloridkomplex **20** wurde analog zu **18** und **19** erhalten.

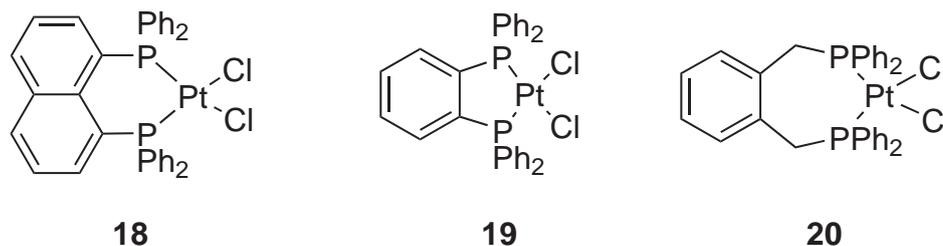


Abb. 10: Aus  $(\text{COD})\text{PtCl}_2$  hergestellte Bisphosphinplatin-dichloridkomplexe

### 3.2 Zur Synthese und Eigenschaften der Platin(0)komplexe

Für die Synthese von Platin(0)verbindungen aus den entsprechenden Dichlorokomplexen  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  haben sich im Allgemeinen drei Varianten durchgesetzt.

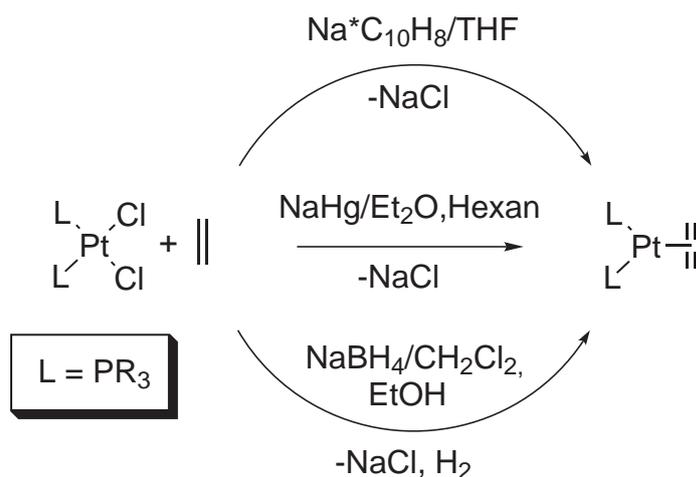


Abb. 11: Methoden zur Synthese von Platin(0)komplexen

Die erste ist die Reduktion mit Natriumnaphthalid unter einer Ethylenatmosphäre. Diese Synthese hat jedoch den Nachteil, dass der Komplex in Lösung erhalten wird. Diese Lösung kann nicht eingengt werden, da man das Ethylen aus dem Gleichgewicht entfernt und damit den Zerfall des Komplexes einleitet. Daher können die Komplexe nicht in Substanz erhalten werden. Sollen diese jedoch gleich weiter umgesetzt werden, so ist diese Methode relativ gut anzuwenden. Weitere Nachteile sind die Störung der Kristallisation der Komplexe durch das Naphthalin und die relativ hohe Reaktivität des Natriumnaphthalids, welche zur Zerstörung des Liganden führen kann.

Die zweite Methode ist die Reduktion mit Natriumamalgam. Sie hat den Vorteil, dass die Platin(0)komplexe aus der Lösung bei tiefen Temperaturen auskristallisiert werden können, da kein störendes Naphthalen vorhanden ist. Auch hier ist die hohe Reaktivität des Natriumamalgams von Nachteil.

Die einfachste Variante ist jedoch die Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ . Die Reaktion wird klassisch in Methylenchlorid/Ethanol unter Ethylenatmosphäre durchgeführt. Der Platin(0)komplex wird mit Ethanol ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser, Ethanol, Ether und Pentan gewaschen und an der Luft getrocknet. Von NAGEL [37] wurde eine sehr vereinfachte Synthese vorgestellt, die auch für die ersten hier durchgeführten Arbeiten als Grundlage diente. Der größte Nachteil ist, dass eine Ethylenatmosphäre für die Synthese benötigt wird.

Es stellte sich bald heraus, dass diese Methode für die Synthese im Halbmikromaßstab und für neue Platin(0)komplexe wenig geeignet ist.

Um das überschüssige  $\text{NaBH}_4$  und die daraus gebildeten Borsäurederivate zu entfernen, muß gründlich mit Wasser gewaschen werden. Um dieses Wasser wieder zu entfernen, muß nun mit Ethanol, Ether und Pentan gewaschen werden. Dabei zeigt sich, dass einige der Platin(0)komplexe in Ether oder Ethanol recht gut löslich sind und sich damit die Ausbeuten stark verringern. Bei dieser Vorgehensweise gibt es keine Möglichkeit, unumgesetztes Platin(II) abzutrennen.

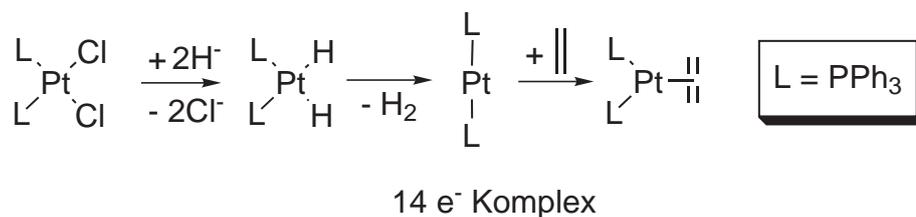


Abb. 12: Vorgeschlagener Mechanismus für die Reduktion von  
mit  $\text{NaBH}_4$ .

Die Verwendung von Methylchlorid als Lösungsmittel ist als kritisch zu betrachten, da Methylchlorid mit den Platin(0)komplexen zum Dichlorokomplex zurück reagieren kann. Es wird eigentlich nur wegen der geringen Löslichkeit der Dichlorokomplexe in Ethern verwendet. Bei der Reduktion wurde daher in folgender Weise vorgegangen: an Stelle des Ethylens wurde das feste, aber leicht sublimierbare Norbornaen verwendet. Als Lösungsmittel Ether/THF/Ethanol. Die Aufarbeitung erfolgt durch Waschen mit Wasser, wobei das im Wasser gelöste THF durch neues ersetzt wird.

Auf Grund der geringeren Flüchtigkeit des Norbornaens läßt sich das Lösungsmittel im Vakuum leicht entfernen. Die Komplexe werden am besten durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung der Komplexe in Ether oder THF kristallisiert. Ein Zersetzen der Komplexe verhindert die Zugabe eines größeren Überschusses an Norbornaen.

Durch diese Vorgehensweise konnten für einige der erwähnten Nachteile Lösungen gefunden werden, die es erlauben viele neue Platin(0)komplexe leicht und reproduzierbar herzustellen.

### 3.3 Chemische und physikalische Eigenschaften der Bisphosphin( $\eta^2$ -olefin)platin(0)komplexe

Platin(0)komplexe sind in der Literatur schon lange bekannt und wurden intensiv beforscht. [38–40] Als besonders stabil haben sich dabei Komplexe mit Phosphin- und Olefinliganden erwiesen. Besonders Phosphine mit elektronenziehenden Resten wie  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P(OPh)}_3$  oder gar  $\text{PF}_3$  stabilisieren die Oxidationsstufe 0 des Platins sehr gut.

Die Stabilisierung der Oxidationsstufe 0 wird hauptsächlich durch eine  $\pi$ -Rückbindung zwischen den besetzten d-Orbitalen des Platins mit den unbesetzten Hybridorbitalen aus d-Orbitalen des Phosphors und den  $\sigma^*$ -Orbitalen der R-P-Bindungen bewirkt. Aus diesem Grunde bildet besonders  $\text{PF}_3$  eine starke  $\pi$ -Rückbindung und stabilisiert Platin(0)komplexe sehr gut [40].

Olefine können sowohl mit Platin(0) als auch Platin(II) sehr gut wechselwirken. Beispiele für lange bekannte, relativ stabile Komplexe sind das Trisethylenplatin(0)  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  [41] oder das Zeise-Salz  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  [42, 43].

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Bisphosphinplatin(0)komplexe mit phenylsubstituierten Phosphinen eingesetzt, als deren Prototyp das  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **22** angesehen werden kann. Wie Röntgenstrukturanalysen ergeben haben, ist **22** wie alle Komplexe dieses Types weder ideal quadratisch planar noch ideal trigonal planar koordiniert. Über den Typ der Koordinationssphäre kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, da für die Ethylenbindung zum Platin zwei verschiedene Grenzstrukturen angenommen werden können.

Im ersten Fall fungieren das besetzte  $\pi$ -Orbital als  $\sigma$ -Donor und die besetzten d-Orbitale des Platinatoms bilden eine  $\pi$ -Rückbindung mit den leeren  $\pi^*$ -Orbitalen des Olefins. Man hat formal einen trigonal planaren Platin(0)komplex. In dem vorliegenden Fall ist die  $\pi$ -Rückbindung jedoch so groß, dass die beiden Elektronen dem Ethylen zugeschrieben werden können, man erhält also formal einen

Tab. 1: Daten zu den Pt(0)-Komplexen

Verbindung	Ligand	$^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$	$\angle(\text{P-Pt-P})$	Farbe
<b>23</b>	dppn	3027Hz	88° (gef.)	rot
			76° (ber.)	
<b>24</b>	dppbe	3159Hz	85° (gef.)	gelb
<b>25</b>	dppb	3338Hz	97° (ber.)	farblos
<b>26</b>	dpp( <i>o</i> -Xyl.)	3439Hz	104° (ber.)	farblos
<b>27</b>	$\text{PPh}_3$	3550Hz	112° (gef. in [35])	farblos

Platinacyclopropanring und somit einen Platin(II)komplex. [38]

Wie wir zeigen konnten, hat der Bisphosphinligand entscheidenden Einfluß auf die Stabilität der Platin(0)komplexe. Je kleiner der vom Liganden erzwungene  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Bisswinkel ist, desto geringer wird der Unterschied zwischen HOMO und LUMO [44–50] im Bisphosphinplatin(0)fragment und desto besser bindet es an das Olefin. [44–49]

Die Platin(0)komplexfragmente mit dem methylenverbrückten Bisphosphinliganden dtbpm ( $\eta^2$ -Bis(di-*t*butylphosphino)methan) werden als sogenannte „heiße“ 14-Elektronenfragmente bezeichnet, welche auf Grund des sehr kleinen Winkels  $\angle(\text{P-Pt-P})$  von etwa 78° an viele  $\pi$ -Systeme sehr gut binden. [44, 45, 47, 48] Es ist bekannt, dass Bisphosphin( $\eta^2$ -olefin)platin(0)komplexe leicht das Olefin abgeben können und linear koordinierte Bisphosphinplatin(0)komplexe bilden. Diese werden durch agostische Wechselwirkungen stabilisiert. [51]

Da für einen solchen Komplex ein  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel von 180° am günstigsten ist, wird die Abgabe des Olefins durch das Erzwingen eines kleinen  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkels verhindert. So zersetzt sich der (dppn)Pt(0)-Komplex **23** selbst nach einer Woche in olefinfreier Lösung nicht, wohingegen **27** bereits nach einigen Minuten sich zu zersetzen beginnt. Die Größe des  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkels läßt sich

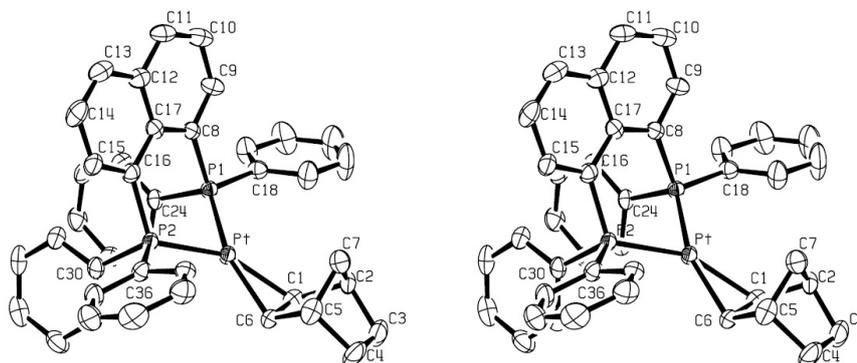


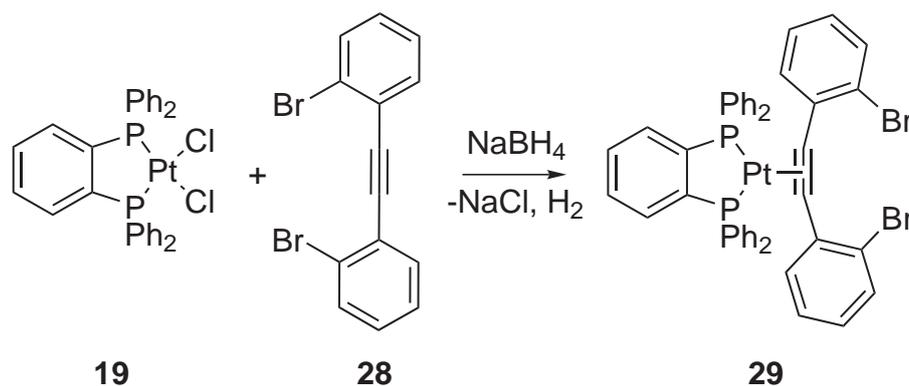
Abb. 13: Molekülstruktur von **23**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(2) 2,2532(14); Pt-P(1) 2,2528(14); Pt-C(1) 2,117(5); Pt-C(6) 2,109(5); C(6)-C(1) 1,469(8); P(2)-Pt-P(1) 88,67(5); C(1)-Pt-C(6) 40,7(2).

aus den  $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten abschätzen<sup>1</sup> (siehe Tab. 1).

Der (dppn)Pt(0)-Komplex **23** sollte auf Grund der  $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ Kopplungskonstanten von 3027Hz einen sehr kleinen  $\angle(\text{P}-\text{Pt}-\text{P})$ -Winkel aufweisen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt jedoch das der  $\angle(\text{P}-\text{Pt}-\text{P})$ -Winkel  $88,67(5)^\circ$  beträgt (siehe Abb. 13). Dieser Wert liegt zwar am unteren Ende der bisher strukturell untersuchten Platin(0)komplexe mit Diphenylphosphinosubstituenten ( $101^\circ$ - $112^\circ$  [35]), dennoch ist er deutlich größer als an Hand der  $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten zu erwarten gewesen wäre ( $88^\circ$ (gef.)/ $76^\circ$ (ber.)). Jedoch ist zu bemerken, dass Komplex **23** in Lösung vermutlich effektiv einen kleineren  $\angle(\text{P}-\text{Pt}-\text{P})$ -Winkel aufweist, dafür spricht die Farbe und die hohe Stabilität der Olefinkomplexe.

Der kleine  $\angle(\text{P}-\text{Pt}-\text{P})$ -Winkel hat aber anscheinend nur einen geringen Einfluß auf die Platin-Olefin-Bindung (C-C-Bindungslänge des Olefins  $1,469(8)\text{Å}$  ( $1,42$ - $1,62\text{Å}$  [35]); Pt-C-Bindungslänge  $2,109(5)\text{Å}$  bzw.  $2,117(5)\text{Å}$  ( $2,00$ - $2,12\text{Å}$  [35])) lediglich die Längen der Pt-P-Bindungen ( $2,2532(14)\text{Å}$  bzw.  $2,2528(14)\text{Å}$ ) liegen

<sup>1</sup>abgeschätzt durch lineare Anpassung mit der Formel:  $\angle(\text{P}-\text{Pt}-\text{P}) = 85^\circ + \frac{X-3159\text{Hz}}{3550\text{Hz}-3159\text{Hz}} * (112^\circ - 85^\circ) = 85^\circ + \frac{X-3159\text{Hz}}{391\text{Hz}} * 27^\circ$

Abb. 14: Synthese des Platin(0)komplexes **29**

etwas unterhalb der üblicherweise angegebenen 2,26-2,34Å [35].

Mit dem  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel ändert sich auch die Farbe der Komplexe in charakteristischer Weise, so sind die Komplexe mit  $\angle(\text{P-Pt-P}) > 100^\circ$  farblos, Komplexe mit kleinerem  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel haben hingegen eine gelbe Farbe bis hin zum roten Komplex **23** mit einem  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel von  $88^\circ$ . Die genaue Ursache dieser Farbverschiebung konnte leider nicht geklärt werden. Vermutlich hängt sie vom  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel ab, da vergleichbare Komplexe mit Methylenbrücke und ohne Arylreste ebenfalls als orange/rote Verbindungen beschrieben sind. [47]

Auf Grund der erhöhten Stabilität der Komplexe lassen sich auch Platin(0)komplexe mit sehr reaktiven Gruppen darstellen. Um diese Tatsache zu untermauern, wurde Komplex **29** synthetisiert. Dazu wurde der Dichlorokomplex **19** in Anwesenheit des in *ortho*-Position bromierten Tolans **28** reduziert. Dabei konnte **29** auf einfache Weise erhalten werden.

**29** ist sehr stabil und kann aus Toluol leicht umkristallisiert werden. Die gefundene  $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante von 3184Hz liegt im erwarteten Bereich, im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes findet man keine weiteren Signale. Daraus läßt sich ableiten, dass keine Dehalogenierung des Tolanderivates **28** stattgefunden hat. Die richtige Elementaranalyse bestätigt die Summenformel der Verbindung, ebenso der Molpeak im Massenspektrum.

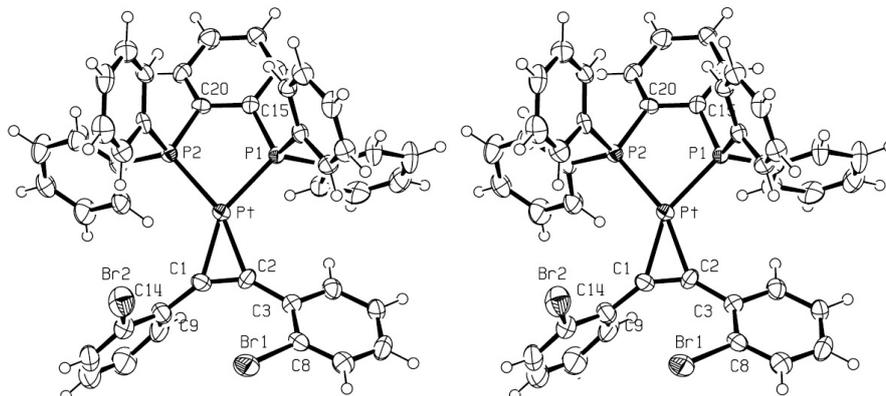


Abb. 15: Molekülstruktur von **29**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(2) 2,2692(19); Pt-P(1) 2,2466(18); Pt-C(1) 2,067(7); Pt-C(2) 2,034(7); C(2)-C(1) 1,303(11); P(2)-Pt-P(1) 84,90(7); C(1)-Pt-C(2) 37,0(3); C(1)-C(2)-C(3) 146,3(8); C(2)-C(1)-C(9) 147,0(8).

Es konnten durch Umkristallisieren aus Toluol röntgenfähige Kristalle gewonnen werden, so dass eine Struktur der Verbindung erhalten werden konnte (siehe Abb. 15). Dies bestätigt eindrucksvoll die Stabilisierung der Platin(0)-Olefin-Bindung durch den kleinen  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel.

Da die Reaktion von  $(\text{dppbe})\text{PtCl}_2$  mit  $\text{NaBH}_4$  in Anwesenheit des Dibromtolans **28** zum Komplex **29** führt, kann angenommen werden, dass während der Umsetzung kein 14-Elektronenkomplexfragment auftritt. Dieses würde mit hoher

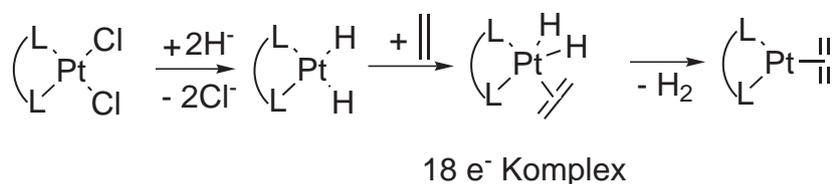


Abb. 16: Möglicher Mechanismus für die Reduktion der Platin(II)dichloridkomplexe mit kleinem  $\angle(\text{P-Pt-P})$  durch  $\text{NaBH}_4$

Wahrscheinlichkeit bevorzugt in die Aryl-Brom-Bindung insertieren.

Über die hohe Reaktivität von 14-Elektronenkomplexfragmenten mit kleinem  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel wurde bereits von WHITESIDES [46] und HOFMANN [44] berichtet. Unter anderem gelang ihnen der Einschub eines solches Komplexfragmentes in Aryl-Wasserstoff-Bindungen.

Ein möglicher<sup>2</sup> Mechanismus für die beschriebene Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  ist in Abb. 16 dargestellt.

### 3.4 Grenzen und Schwierigkeiten bei der Synthese von Platin(0)komplexen mit $\text{NaBH}_4$

Im Verlauf der Arbeiten wurde ebenfalls versucht, Bisphosphinplatin(0)komplexe mit größerem  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel zu synthetisieren. Dabei traten jedoch Schwierigkeiten auf, die einen Erfolg verhinderten. Hier soll kurz auf diese eingegangen und Wege zur Lösung derselbigen aufgezeigt werden.

Als Ligand wurde  $(\text{Mes})\text{Ph}_2\text{P}$  **30** eingesetzt, in der Hoffnung, dass die relativ kleine Änderung im Liganden im Vergleich zum  $\text{Ph}_3\text{P}$  prinzipiell keine große Änderung in der Reaktionssequenz mit sich bringt. Dabei gelang jedoch die Synthese des *cis*-Dichloroplatin(II)komplexes nach der allgemeinen Methode nicht ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in siedendem Toluol, 24h) [37].

Erst ein Wechsel auf Mesitylen als Lösungsmittel, ein Überschuß des Liganden **30** und Erhitzen am Rückfluß für mehrere Stunden führte zu einer Entfärbung der Suspension (siehe Abb. 17).

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man Signalgruppen, die zwei neuen Verbindungen zugeordnet werden können. Es handelte sich um  $(\text{MesPh}_2)\text{P}=\text{O}$  und

---

<sup>2</sup>Leider wurde über diesen möglichen Mechanismus bei *cis*-Dihydridkomplexen noch nicht detailliert berichtet. Er läßt sich aber aus den für die *trans*-Komplexe [52] und beschriebenen Reaktionen gut ableiten. [53]

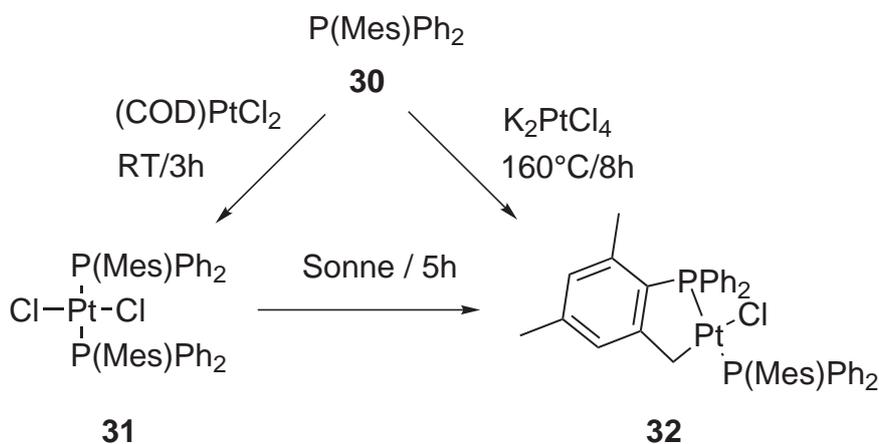


Abb. 17: Reaktion von Phosphin **30** mit  $(\text{COD})\text{PtCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ .

den einkernigen Bisphosphinoplatinkomplex **32**, der säulenchromatographisch gereinigt werden konnte.

Aus dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse erkennt man, dass hier eine Cyclometallierung an einer Methylgruppe des Phosphins stattgefunden hat, welche nun nach Abspaltung eines Wasserstoffes am Platin koordiniert. Der zweite Ligand koordiniert in *trans*-Position zum Phosphor dieses cyclometallierten Phosphins. Die gefundenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3215/2857\text{Hz}$ ;  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P})=430\text{Hz}$ ) stehen im Einklang mit der Struktur von Komplex **32**. Ähnliche Reaktionen sind aus der Literatur bekannt [54–56].

Auffälligstes Merkmal sind die sehr unterschiedlichen Bindungslängen der beiden Pt-P-Bindungen (Pt-P(1) 2,3307(9)Å; Pt-P(2) 2,2592(9)Å). Die Pt-P-Bindung zum nicht cyclometallierten Liganden ist 3% länger. Dies zeigt sich auch in den stark unterschiedlichen  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten. Für die analoge Verbindung, hergestellt aus  $(o\text{-Tolyl})_3\text{P}$ , findet man in der Literatur einen etwas geringeren Unterschied von 3092/2887Hz. [57, 58]

Palladiumkomplexe ähnlichen Typs zeigen oft erstaunliche katalytische Aktivität, als Beispiele hierfür seien die HECK-Olefinierung [59] und die Arylkupplung [60] nach SUZUKI genannt.

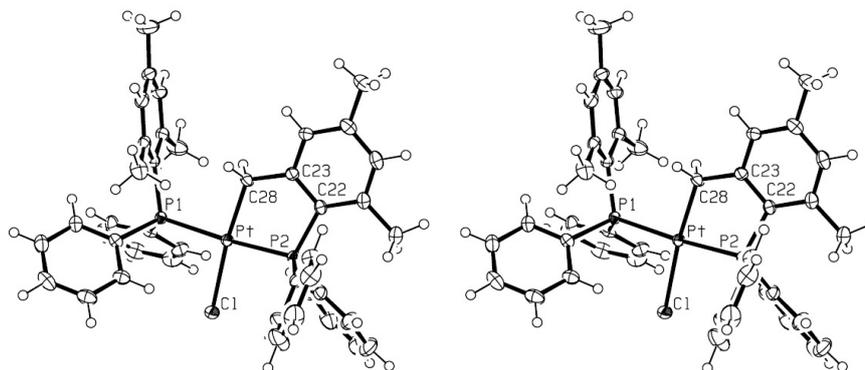


Abb. 18: Molekülstruktur von Komplex **32**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(1) 2,3307(9); Pt-P(2) 2,2592(9); Pt-Cl 2,4193(8); Pt-C(28) 2,062(3); C(28)-C(23) 1,513(5); C(23)-C(22) 1,394(5); P(2)-C(22) 1,809(3); P(1)-Pt-Cl 94,04(3); P(1)-Pt-C(28) 91,82(11); P(1)-Pt-P(2) 175,50(3); P(2)-Pt-Cl 90,46(3); P(2)-Pt-C(28) 83,68(11); Cl-Pt-C(28) 173,68(11).

Setzt man **30** in Methylenchlorid mit  $(\text{COD})\text{PtCl}_2$  um, so gelangt man zum *trans*- $((\text{Mes})\text{Ph}_2\text{P})_2\text{PtCl}_2$  **31** (siehe Abbildung 17), wie man leicht an der  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante von 2584 Hz erkennt und in der Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Die gefundene Reaktion lässt sich gut in die in der Literatur beschriebenen einordnen. [54]

Der Komplex **31** lässt sich einfach in Komplex **32** überführen, indem man eine Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  etwa 5 h der Frühlingssonne aussetzt. Man erhält eine 5:1 Mischung aus **32** und **31**.

Die Molekülstruktur von **31** zeigt keine wesentlichen Unterschiede zur im Jahr 2000 berichteten Struktur von *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  **33**. [61] Die erhöhte Störung der ideal quadratisch planaren Struktur durch den geringfügig größeren Liganden lässt sich am größeren  $\angle(\text{P}(1)\text{-Pt-Cl}')$  von  $94,14(4)^\circ$  in **31** und  $92,12^\circ$  in **33** erkennen. Interessanter Weise zeigt Komplex **31** eine gelbe Fluoreszenz als Feststoff.

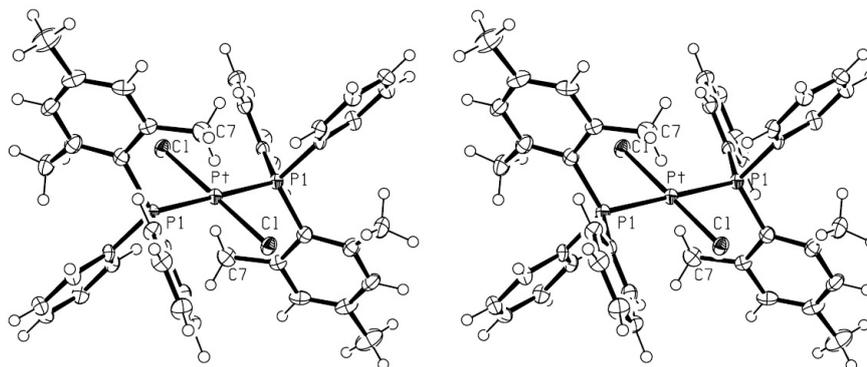


Abb. 19: Molekülstruktur von *trans*-((MesPh<sub>2</sub>)P)<sub>2</sub>Pt(II)Cl<sub>2</sub> **31**. Der Komplex besitzt ein Inversionszentrum im Pt-Atom und gehört zu Punktgruppe  $C_i$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-P(1) 2,3312(13); Pt-Cl 2,3053(11); P(1)-Pt-Cl 85,86(4); P(1)-Pt-Cl' 94,14(4).

Über ähnliche Beobachtung bei diesem Komplextyp ist in der Literatur meines Wissens noch nicht berichtet worden.

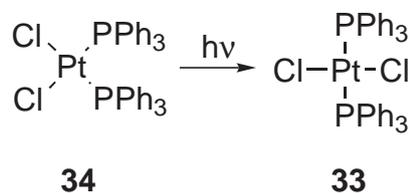


Abb. 20: Photochemische Isomerisierung des *cis*-Komplexes **34** zum *trans*-Komplex **33** [62]

Erstaunlich ist, dass es in keinem der beiden Fälle zu einer *cis*-Konfiguration der Phosphine kommt, obwohl die Synthese des *trans*-Komplexes **33** mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  nur indirekt gelingt oder am besten durch Photoisomerisation ausgehend von *cis*-Isomeren **34** erfolgt (siehe Abb. 20) [62].

Die Reduktion von **31** mit  $\text{NaBH}_4$  zum Platin(0)komplex gelang erstaunlicher Weise nicht. Es ist denkbar, dass sich die *trans*-Komplexe allgemein nicht auf

diese Art und Weise reduzieren lassen oder die entstehenden Platin(0)komplexe so instabil sind, dass sie sich schnell in andere nicht näher untersuchte Komplexe umwandeln.

## 4 Reaktionen von Bisphosphin( $\eta^2$ -olefin)platin(0)- komplexen mit [1,2,4]Trithiolanen und deren 1- und 4-Oxiden

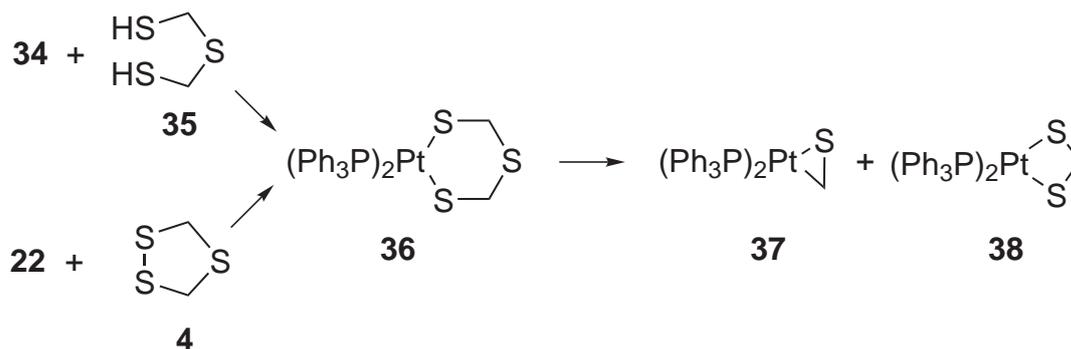
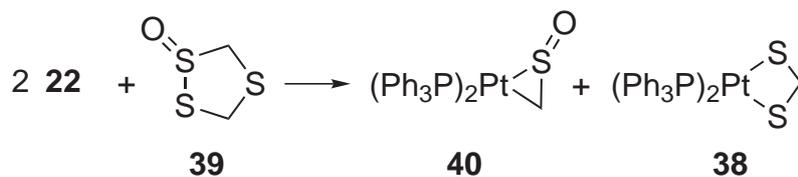


Abb. 21: Reaktion von **22** mit [1,2,4]Trithiolan **4**, die Zwischenstufe **36** wurde von BRÄUTIGAM durch Tieftemperatur  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. [3]

Setzt man [1,2,4]Trithiolan **4** mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **22** um, so beobachtet man den Zerfall in den bekannten Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-S}_2\text{CH}_2)$  **38** [63–65] und einen Thioformaldehydkomplex **37**, der bisher nicht isoliert werden konnte.

Die Reaktion verläuft über den Dithiolatokomplex **36**, wie NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen ergeben haben. [3] Ein weiterer Beweis für diese Reaktion ist in [66, 67] zu finden, dort wird berichtet, dass man durch Umsetzen von 1,3-Dimercapto-2-thiopropan **35** mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  **34** ebenfalls zum Komplex **36** gelangt.

Die angegebenen NMR-Daten zeigen jedoch eindeutig die Bildung des methylenverbrückten Dithiolatokomplexes **38** an. Die gleiche Reaktion beobachtet man, wenn man das 1-Oxid des [1,2,4]Trithiolanes **39** einsetzt. Statt des Thioketonkomplexes erhält man den Sulfinkomplex **40** und ebenfalls den Dithiolatokom-

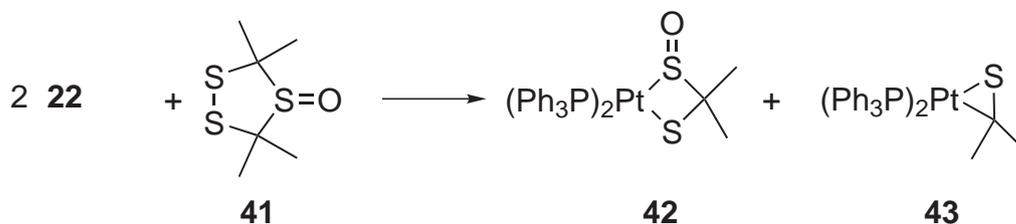
Abb. 22: Reaktion von **22** mit [1,2,4]Trithiolan-1-oxid **39** [3, 6, 68]

plex **38**. [3, 6] Die gleiche Reaktion ist auch vom Tetraphenyl- und Tetramethyltrithiolan-1-Oxid bekannt (siehe Abb. 22). [3, 6, 13, 68]

Vom Tetramethyl[1,2,4]trithiolan-4-oxid ist bekannt, dass es ebenfalls nach diesem Mechanismus zerfällt, hier erhält man den Thiolatosulfenatokomplex **42** und den Thioketonkomplex **43** (siehe Abb. 23). [6, 68]

Bei Verwendung des unsubstituierten [1,2,4]Trithiolan-4-oxides bleibt die Reaktion interessanter Weise auf der Stufe nach dem Einschub in die S-S-Bindung stehen und man erhält den Dithiolatokomplex **45** (siehe Abb. 24). [3, 6, 68] Offensichtlich wird der Zerfall durch Oxidation des Schwefels verhindert.

Wie von mir gezeigt werden konnte, läßt sich die Zwischenstufe auch durch Verwendung des dppe-Liganden an Stelle des  $PPh_3$  stabilisieren (siehe Abb. 25). Man erhält den Komplex **47**, dieser konnte vollständig charakterisiert werden. Im Vergleich zum am Thioetherschwefel oxidierten Dithiolatokomplex **48** erhält man für die Methylenwasserstoffe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein AB-Spinsystem, sondern nur ein einziges Signal für alle 4 Wasserstoffatome. Über ähnliche Kom-

Abb. 23: Reaktion von **22** mit Tetramethyl[1,2,4]trithiolan-4-oxid **41** [3, 6, 68]

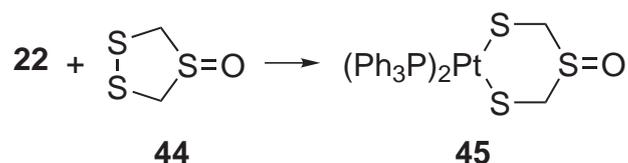


Abb. 24: Reaktion von **22** mit [1,2,4]Trithiolan-4-oxid **44** zum isolierbaren Komplex **45**. [3, 6, 68]

plexe mit Pd und Ni wurde schon berichtet, diese sind aber weitaus instabiler als Komplex **47**. [66, 67]

Sowohl von **47** als auch von **48** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Komplex **47** liegt im Festkörper fehlgeordnet vor, daher konnte die Struktur des [2,4,6]Trithiaplatinacyclus nicht vollständig aufgelöst werden. Eine genauere Diskussion dieses Teils des Moleküls ist somit nicht möglich (siehe Abb. 27).

Für **48** findet man im Festkörper für den [2,4,6]Trithiaplatinacyclus eine verzerrte Sesselkonformation (siehe Abb. 28). Alle vier Methylenwasserstoffatome sind symmetrieunabhängig. In Lösung ändert sich die Konformation jedoch schnell, so dass man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch zwei Signale für je einen Wasserstoff jeder Methylengruppe findet.

Die Komplexe **48** und **47** sind nahezu ideal quadratisch planar mit einem  $\angle(\text{P-Pt-P})$  von etwa  $86^\circ$  und einem  $\angle(\text{S-Pt-S})$  von etwa  $93^\circ$ . Die erhöhte Stabilität (dppe)Dithiolatokomplexes **47** im Vergleich zum analogen  $((\text{Ph}_3\text{P})_2)$ -Komplex **36**

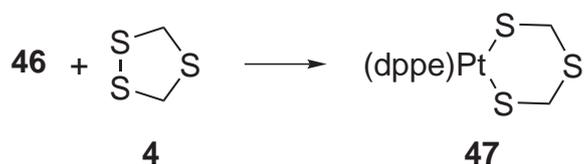


Abb. 25: Reaktion von **46** mit [1,2,4]Trithiolan **4** zum isolierbaren Komplex **47**

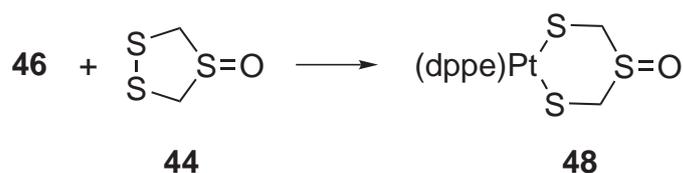


Abb. 26: Reaktion von **46** mit [1,2,4]Trithiolan-4-oxid **44** zum Dithiolato-komplex **48**

kann mit einer kinetischen Stabilisierung durch den dppe-Liganden begründet werden. Der dppe-Ligand verhindert eine Erhöhung des  $\angle(\text{P-Pt-P})$  im Übergangszustand (siehe Abb. 30) und erhöht damit die Aktivierungsenergie für den Zerfall.

Als weitere Ursache kann eine thermodynamische Stabilisierung in Betracht gezogen werden, da die Phosphoratome durch die Ethylbrücke enger zusammengehalten werden und damit die Abstoßung der Liganden untereinander verringert wird (**47** (**45**<sup>3</sup>): (P-P) 3,08Å(3,44Å),  $\angle(\text{P-Pt-P})$  86,5° (97°),  $\angle(\text{S-Pt-S})$  93,7° (90,8°)) (siehe Abb. 29). Ähnliche Effekte werden in der Literatur als Ursache für Koordinationsisomeren an Bisphosphinopalladium(II)thiocyanatkomplexen diskutiert. [69]

Eine Erklärung für die erhöhte Stabilität des am Thioether oxidierten Komplexes **45** besonders im Vergleich zum analogen unoxidierten Komplex **36** ist nicht leicht zu finden, da hier viele verschiedene Effekte zusammenspielen: hohe energetische Lage des abzuspaltenden Thioformaldehydes im Vergleich zu Thioacetone; ungünstige Konstellation des Sulfenatoliganden in *trans*-Position zu einem Phosphinliganden<sup>4</sup>; unterschiedliches Koordinationsvermögen von Thioether und

<sup>3</sup>Da für den nicht isolierbaren Komplex **36** keine Röntgenstrukturdaten erhältlich sind, wurden die Daten des am Thioether oxidierten Komplexes **45** als Vergleich in Klammern angegeben. Durch die Oxidation am Thioether sollte sich die Koordinationsumgebung des Pt-Atom nicht signifikant ändern.

<sup>4</sup>Dies erkennt man an einer signifikanten Verlängerung der Pt-P-Bindung in *trans*-Position

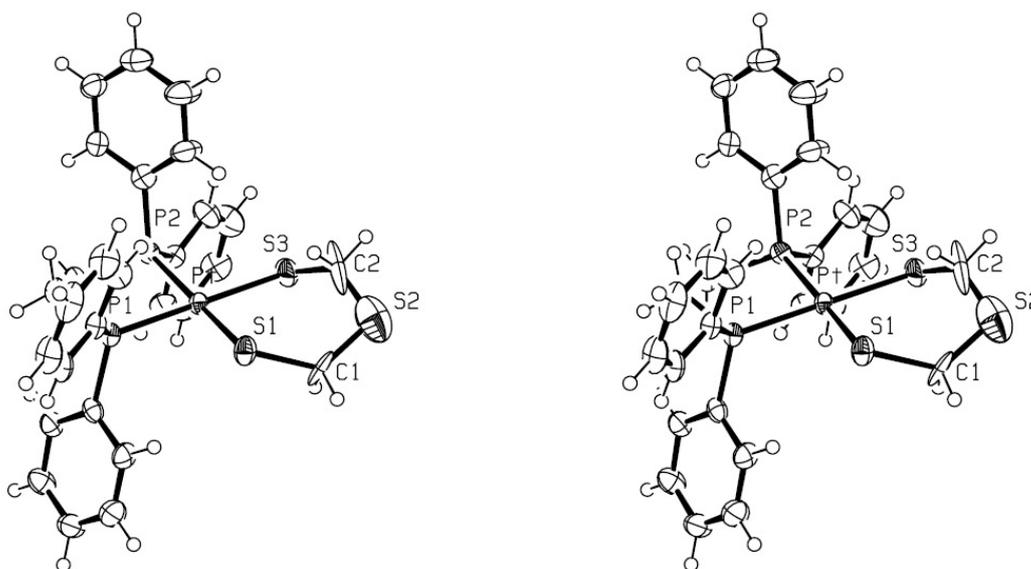


Abb. 27: Motiv der Molekülstruktur des Dithiolatoplatin(II)komplexes **47**.

Pt-P(2) 2,2458(14); Pt-P(1) 2,2475(14); Pt-S(1) 2,3365(15); Pt-S(3)  
2,3474(16); P(2)-Pt-P(1) 86,49(5); S(1)-Pt-S(3) 93,71(6).

Sulfoxid am Platinatom im Übergangszustand.

Wie man erkennt, verläuft der am Platin(0)komplexfragment stattfindende Zerfall von [1,2,4]Trithiolanen sowie deren 1- und 4-Oxiden immer nach dem gleichen Mechanismus ab. Die Reaktion beginnt mit dem Einschub des Platin(0)komplexfragmentes in die S-S-Bindung, danach erfolgt die Abspaltung des Thiocarbonyls bzw. des Sulfines. Dabei wird bei der Umsetzung des 1-Oxides selektiv das Sulfin und nicht das Thioketon abgespalten. [3, 6, 13, 68]

Diese Form der Spaltung ist begünstigt, da sie zu energetisch tiefer liegenden und stabileren Produkten führt. So sind Sulfine viel beständiger als Thioketone. Ein weiterer Grund kann in der bereits angesprochenen schwächeren Bindung des Sulfenates an das Platin im Vergleich zum Thiolat gesehen werden. Darum bildet sich der Dithiolatokomplex bevorzugt gegenüber dem Sulfenatodithiolatokomplex.  
zum Sulfenatoliganden (siehe Abb. 32 und 33).

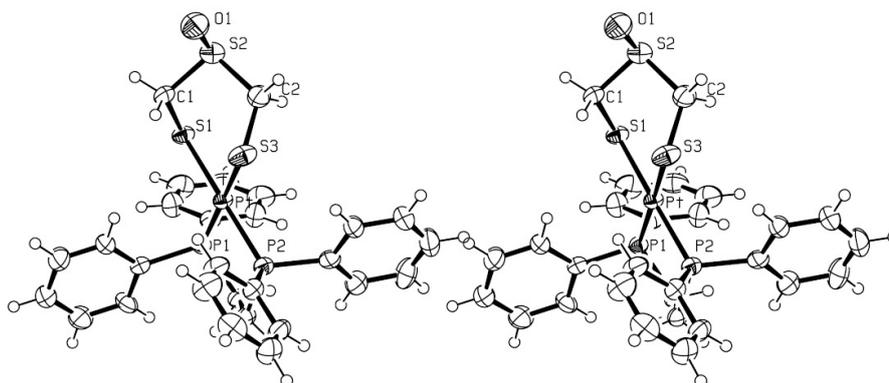


Abb. 28: Molekülstruktur des Dithiolatoplatin(II)komplexes **48**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(2) 2,2476(19); Pt-P(1) 2,2546(18); Pt-S(1) 2,3380(19); Pt-S(3) 2,347(2); S(1)-C(1) 1,812(8); S(2)-C(1) 1,796(8); S(2)-C(2) 1,832(8); C(2)-S(3) 1,772(9); S(2)-O(1) 1,481(6); P(2)-Pt-P(1) 86,02(7); S(1)-Pt-S(3) 92,92(7).

Die bei der Umsetzung von  $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$  **22** mit [1,2,4]Trithiolan und dessen 1- sowie 4-Oxid entstehenden Komplexe waren bisher nicht oder nur schwer synthetisch zugänglich, da es an geeigneten Ausgangsverbindungen fehlte oder die erhaltenen Gemische nicht getrennt werden konnten. [3, 6, 13, 68] Durch Verwendung des spiro-cyclohexylsubstituierten [1,2,4]Trithiolans **50** und dessen 1- **51** sowie 4-Oxides **49** konnte eine Verbesserung der Löslichkeit der entstehenden Komplexe erreicht und somit Wege zur Isolierung der entstehenden Thiolatosulfenato-**52**, Thioketon- **53**, Dithiolato- **54** und Sulfinkomplexe **55** gefunden werden. Alle vier Komplexe wurden dabei erstmalig vollständig charakterisiert.

Die Reaktionen wurden mit dem leichter zugänglichen  $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-nbe)$  **27** an Stelle von  $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$  **22** durchgeführt. Es wurde kein Unterschied in der Reaktivität von **22** und **27** festgestellt.

Das 1-Oxid **51** reagiert mit **27** bei RT bereits sehr schnell zu **53** und **55**. Die

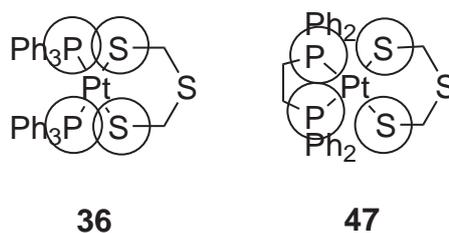


Abb. 29: Schematische Darstellung der Verringerung der Abstoßung zwischen den Liganden durch die erzwungene Verkleinerung des  $\angle(P-Pt-P)$ -Winkels.

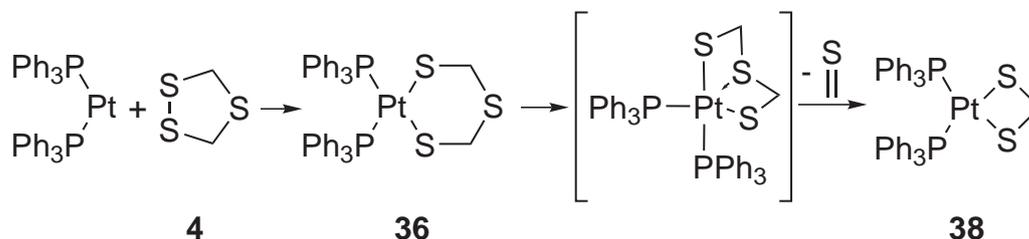


Abb. 30: Wahrscheinlicher Reaktionsweg für den Zerfall der Platinacyclen.

Reaktion von **27** mit **49** und **50** erfordert höhere Temperaturen, hier zeigt sich der bekannte Unterschied der Reaktivität von Disulfiden und Thiosulfonaten gegenüber **27**. [4, 5] Der Thioketonkomplex wurde unabhängig durch Umsetzung von **27** mit Cyclohexanthion erhalten.

Der Sulfinkomplex **55** konnte durch Säulenchromatographie vom Dithiolatokomplex **54** abgetrennt werden. Dabei ist die Wahl des Lösungsmittels, sowie eine sehr schnelle Chromatographie entscheidend. Als günstig hat sich eine Mischung aus THF/Hexan 1:2 als Laufmittel erwiesen. Die Wahl von Kieselgel 60 mit einer Körnung von  $0.043\text{-}0.063\mu\text{m}$  und Verwendung eines leichten Argondruckes zur Verkürzung der Verweilzeit auf der Säule führten zum Erfolg. Dabei ist von Vorteil, dass sich die  $R_f$ -Werte von Sulfinkomplex **55** und Dithiolatokomplex **54** durch die vorhandene bzw. nicht vorhandene  $S=O$ -Gruppe stark unterscheiden und somit die Trennung sehr gut ist. Für die Isolierung des Dithiolatokomplexes

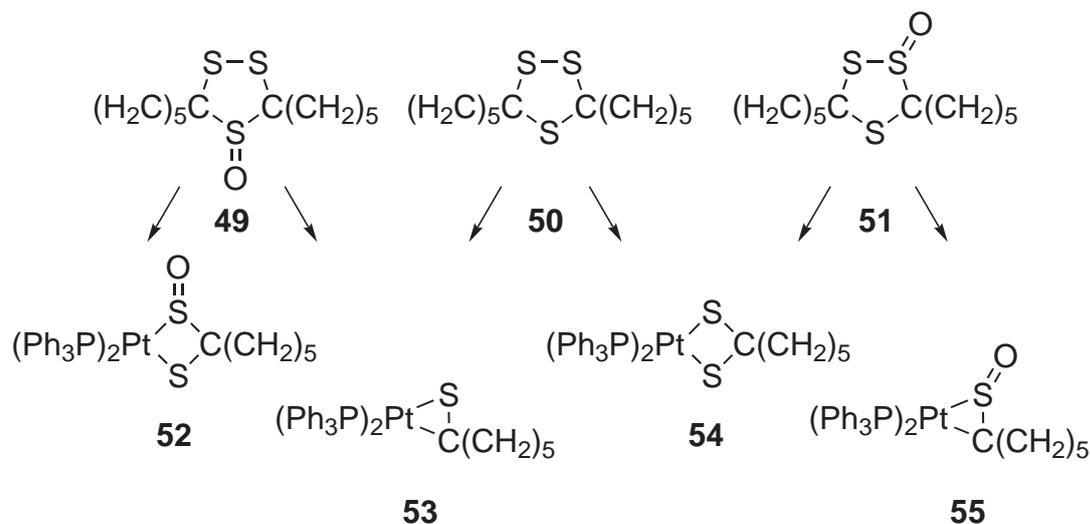


Abb. 31: Schematische Darstellung der bei der Umsetzung der [1,2,4,]Trithiolanederivate entstehenden Komplexe

**54** wurde eine andere Strategie entwickelt, da sich die  $R_f$ -Werte von **54** und **53** nur wenig unterscheiden.

Ausgehend von [1,2,4]Trithiolan **50** erhält man eine Mischung von Thioketonkomplex **53** und Dithiolatokomplex **54**. Diese wird zunächst durch Waschen mit Diethylether von leicht löslichen Verunreinigungen befreit. Danach wurden durch eine kurze Filtration über Kieselgel mit THF als Laufmittel restliche als Verunreinigung enthaltene Platin(0)komplexe und sehr polare Verunreinigungen abgetrennt.

Das Gemisch von Thioketonkomplex **53** und Dithiolatokomplex **54** wird in der gerade notwendigen Menge THF gelöst. Durch Eindiffundieren von Pentan in diese Lösung kristallisiert der Dithiolatokomplex **54** als schwach blassgelbe Kristalle aus. Durch Wiederholung des Vorganges läßt sich **54** elementaranalysenrein gewinnen. Da Komplex **54** über längere Zeit an der Luft oxidiert wird, hat es sich als notwendig erwiesen, die fraktionierte Kristallisation unter Argon durchzuführen. Für die Trennung Thiolatosulfenatokomplexes **52** vom Thioketonekomplex **53**

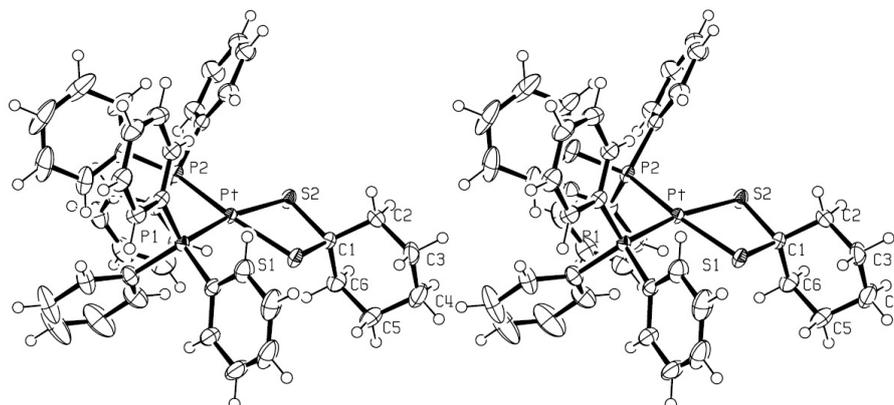


Abb. 32: Molekülstruktur des Dithiolatoplatin(II)komplexes **54**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(2) 2,2874(7); Pt-P(1) 2,2820(6); Pt-S(1) 2,3123(7); Pt-S(2) 2,3231(7); S(1)-C(1) 1,847(3); S(2)-C(1) 1,836(3); P(2)-Pt-P(1) 99,89(2); S(1)-Pt-S(2) 75,54(2).

aus der Umsetzung mit dem 4-Oxid **49** wurde eine ähnliche Strategie angewendet. Hier ist der Unterschied in der Löslichkeit zwischen **52** und **53** noch größer, so dass sich **52** sehr leicht elementaranalysenrein isolieren läßt.

Da sowohl von **54** als auch von **52** sehr gute Röntgenstrukturanalysen<sup>5</sup> erhalten wurden, läßt sich hier ein Vergleich von Thiolato- und Sulfenatoligand gut durchführen.

Dabei zeigt sich, dass die Oxidation eines Thiolatoliganden zum Sulfenatoligand eine Verlängerung der P-Pt-Bindung in *trans*-Position zum Sulfenatoligand bewirkt, von Pt-P(1) 2,2820(6)Å in **54** auf Pt-P(1) 2,3193(6)Å in **52**. Die Pt-S-Bindung verlängert sich dagegen nur wenig, von Pt-S(2) 2,3231(7)Å in **54** auf Pt-S(2) 2,3336(6)Å in **52**.

<sup>5</sup>Beide Komplexe kristallisieren in der gleichen Raumgruppe mit annähernd gleichen Abmessungen der Elementarzelle aus, daher können Packungseffekte weitgehend ausgeschlossen werden. Außerdem ist es möglich, den dem Sulfenatoschwefel äquivalenten Thiolatoschwefel in **54** festzulegen, in diesem Fall ebenfalls S(2).

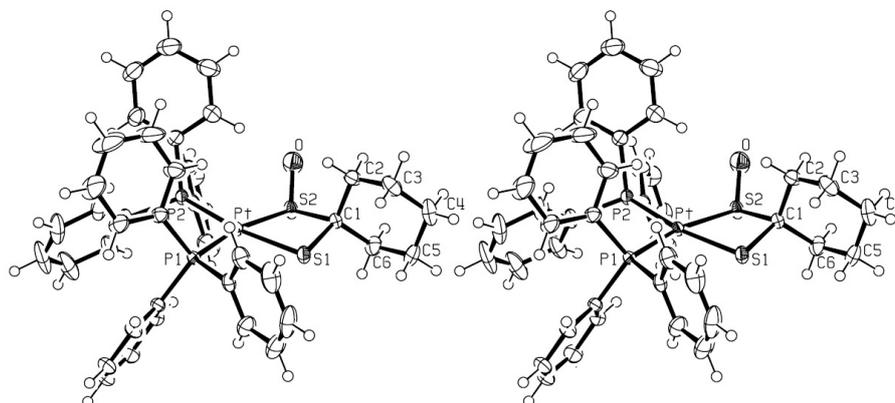


Abb. 33: Molekülstruktur des Thiolato-sulfenato-platin(II)komplexes **52**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(2) 2,2944(6); Pt-P(1) 2,3193(6); Pt-S(1) 2,3174(6); Pt-S(2) 2,3336(6); S(1)-C(1) 1,837(2); S(2)-C(1) 1,858(2); S(2)-O 1,503(2); P(2)-Pt-P(1) 100,01(2); S(1)-Pt-S(2) 74,33(2).

Diese Befunde zeigen, dass der Sulfenatoligand einen höheren *trans*-Einfluß ausübt. Dies steht auch im Einklang mit der im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefundenen Verringerung der  $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante von 2971Hz in **54** auf 2342Hz in **52**.

Von SCHENK wird die in Abbildung 34 gezeigte Mesomerie als Erklärung für die erhöhte  $\pi$ -Akzeptorstärke angegeben. [70] Diese Mesomerie ist allerdings etwas unwahrscheinlich, da die S=O-Bindung besser als  $\text{S}^+-\text{O}^-$  Bindung dargestellt wird, da es hier keine  $\pi$ -Bindung zwischen zwei p-Orbitalen gibt.

Wahrscheinlich liegt der Haupteffekt der Oxidation des Schwefels in einer Verkleinerung der p-Orbitale des Schwefels durch die Erhöhung der positiven Ladung am Schwefel und damit einer Abnahme des  $\pi$ -Donorvermögens des Schwefels und gleichzeitige Erhöhung der  $\sigma$ -Donor-Stärke. Weiterhin läßt sich eine Bildung von  $\pi$ -Akzeptororbitalen, die durch Hybridisierung von unbesetzten d-Orbitalen des Schwefels und dem  $\sigma^*$ -Orbital der S=O Bindung gebildet werden, diskutieren

(siehe Abb. 34, Vgl. auch S. 18). Im allgemeinen erscheint es schwierig, eine klare Aussage über die Art des Sulfenatoliganden zu treffen.

Als weiterer Unterschied ist eine Vergrößerung des Winkels zwischen den Ebenen  $\Delta(S\ Pt\ S)$  und  $\Delta(P\ Pt\ P)$  im oxidierten Komplex **52** zu finden (**52**  $22,61^\circ$ ; **54**  $8,72^\circ$ ).

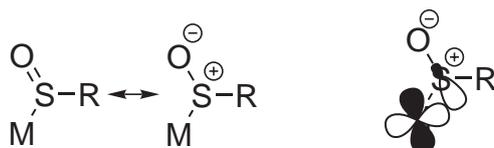


Abb. 34: Mögliche Mesomerien und Orbitalwechselwirkungen in Sulfenatokomplexen

Eine Übertragung von Elektronendichte in das  $\sigma^*$ -Orbital der  $S=O$ -Bindung läßt sich auch aus der Verlängerung der  $S=O$ -Bindung ( $1,503(2)\text{\AA}$  in **52**) im Vergleich zu Sulfoxiden, für die etwa  $1,48\text{\AA}$  angegeben werden, erkennen. Dies wird auch durch die Lage der Bande für die  $S=O$ -Steckschwingung bei  $990\text{cm}^{-1}$  betätigt, die im Spektrum von **54** nicht vorhanden ist. Ähnliche Beobachtungen werden in der Literatur beschrieben [1, 7, 8, 71, 72].

Noch längere  $S=O$ -Bindungen findet man in vergleichbaren Nickelkomplexen  $1,55\text{\AA}$  [8] und in  $\eta^2$ -gebundenen Sulfenatoliganden ( $1,548(3)\text{\AA}$  [9]), als auch wenn dieser als Brückenligand fungiert ( $1,62(2)\text{\AA}$  [72]).

Wie schon seit längerem bekannt, bilden Thioketone mit Platin(0)komplexen bereitwillig sehr stabile Komplexe, wobei das Thioketon *side-one* gebunden ist. Die Stabilität der Komplexe übertrifft bei weitem die der klassischen Olefinkomplexe. Aus Röntgenstrukturanalysen läßt sich den Komplexen auf Grund der sehr starken Olefinbindung eher die Struktur eines Platinthiacyclopropanes zuordnen und die resultierenden Komplexe als Platin(II)komplexe auffassen. Setzt man nun die Sulfine statt der Thioketone ein, so erhält man formal wiederum einen Sulfenatokomplex.

Bei Betrachtung der  $^1J(^{31}P^{195}Pt)$ -Kopplungskonstanten stellt man fest, dass hier eine Erhöhung der Kopplungskonstante für den dem Schwefel *trans*-ständigen Phosphor von 2838 Hz im Thioketonkomplex **53** auf 3075 Hz im Sulfinkomplex **55** zu finden ist, gleichzeitig verringert sich die  $^1J(^{31}P^{195}Pt)$ -Kopplungskonstante für den dem Kohlenstoff *trans*-ständigen Phosphor von 4600 Hz in **53** auf 3817 Hz in **55**. Im IR-Spektrum findet man eine Bande bei  $980\text{ cm}^{-1}$ , die der S=O-Schwingung zugeordnet werden kann.

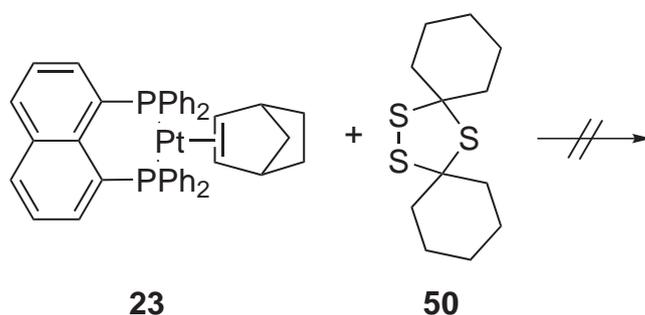


Abb. 35: Umsetzung von **23** mit [1,2,4]Trithiolan **50**, selbst nach 1 Woche bei RT liegen die Ausgangsstoffe nahezu unverändert vor.

Um möglicherweise auch bei der Umsetzung mit **50** die entsprechende Zwischenstufe nach Einschub des Platin(0)fragmentes in die Schwefel-Schwefelbindung zu erhalten, wurde **50** mit dem (dppn)Pt(0)komplex **23** umgesetzt. Selbst nach einer Woche bei RT konnte keine Reaktion beobachtet werden (siehe S. 101). Dies zeigt, dass die Platin(0)komplexe mit kleinen  $\angle(P-Pt-P)$  nur bedingt Reaktionen mit Disulfiden eingehen. Vermutlich reagieren sie nur, wenn sie klein genug sind, um vor Abspaltung des Olefins bereits am Platinkomplex zu koordinieren.

In Erweiterung der Reaktionen mit [1,2,4]Trithiolanen wurde auch die Reaktion mit dem [1,2,5]Trithiepan **56** getestet. Die Reaktion erfordert gleichfalls höhere Temperaturen und liefert ein roten Feststoff. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei 26,8 ppm mit  $^{195}Pt$ -Sateliten und einer  $^1J(^{31}P^{195}Pt)$ -Kopplungskonstanten von 3672 Hz gefunden. Die Größe der Kopplungskonstanten

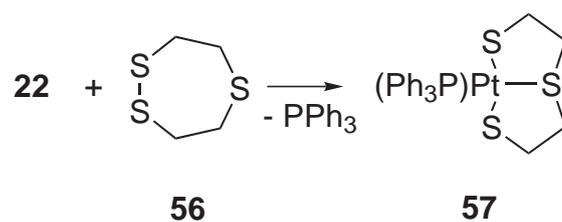


Abb. 36: Reaktion von **22** mit [1,2,5]Trithiepan **56** zu Dithiolatokomplex **57**

läßt darauf schließen, dass in *trans*-Position zum Phosphin ein Thioether koordiniert ist. Aufgrund des im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundenen Verhältnisses von Protonen der Phenylgruppen zu Protonen der Ethylbrücken von 15:8 und des gefundenen Molpeaks bei  $609 \frac{m}{z}$  kann dem Komplex die Struktur **57** zugeordnet werden.

## 5 Reaktionen von stabilen Bis- $\alpha$ -Chlorooligosulfiden mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ : Ein möglicher Nachweis des Thiosulfin/Dithiiran Gleichgewichts in Lösung

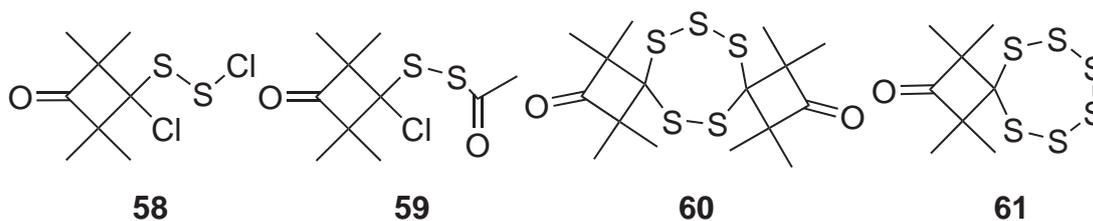


Abb. 37: Einige mit dem *spiro*-Tetramethylcyclobutanonrest substituierte Oligosulfide.

Seit HUISGEN die Existenz von Thiosulfinen durch Abfangreaktionen mit DMAD nachweisen konnte, besteht ein großes Interesse an der Synthese von stabilen Thiosulfinen. [20, 73] Von besonderem Interesse ist dabei die Frage, ob die Thiosulfine wie von SENNING postuliert im Gleichgewicht mit den wenig beständigen Dithiiranen stehen. [18, 19]

Dieses Gleichgewicht konnte bereits in der Argonmatrix bei sehr tiefen Temperaturen an den Grundkörpern des Thiosulfin **1** und Dithiirans **2** nachgewiesen werden (Vgl. Kap. 2 Abb. 2). Bei den bisher isolierten stabilen Dithiiranen [21, 74–79] konnten keine eindeutigen Beweise für die Existenz dieses Gleichgewichtes gefunden werden. In jüngster Zeit konnte das Dimethylthiosulfin ebenfalls in Matrix isoliert werden, dabei wurde ein weiteres Gleichgewicht zwischen dem Thiosulfin und einem durch [1,4]-H-Shift entstandenen Vinyl-disulfan gefunden (vgl. Kap. 2 Abb. 3). [17]

Dabei gelten die  $\alpha$ -Chlorosulfanylchloride als besonders geeignete Quelle für die

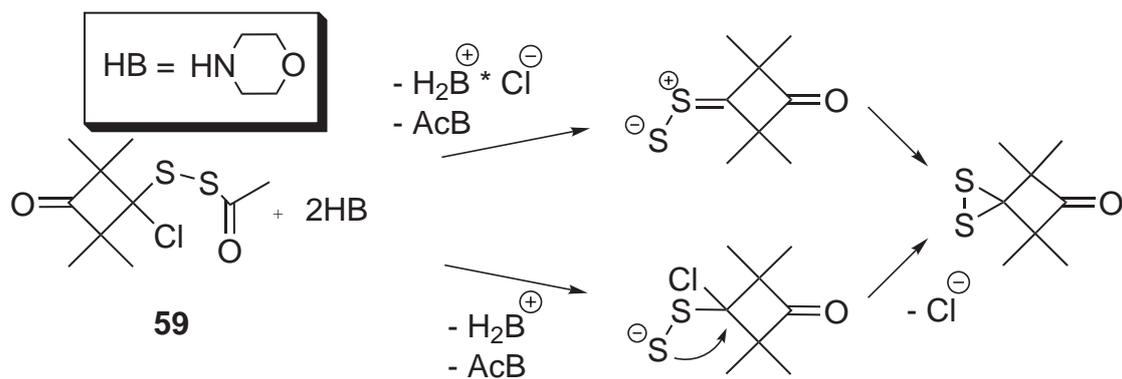


Abb. 38: Zwei Mögliche Mechanismen für die Bildung  
des Dithiirans

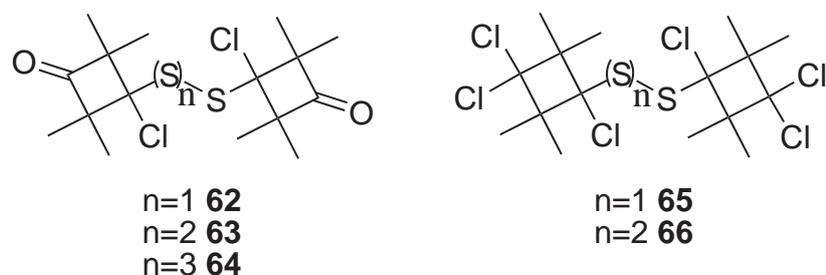


Abb. 39: Verwendete  $\alpha$ -Chlorooligosulfide.

Erzeugung von Thiosulfinen. [80]  $\alpha$ -Chlorsulfanylchloride sind allerdings in den meisten Fällen sehr unbeständig, hydrolyseempfindliche Verbindungen. Die von MLOSTOŃ vorgestellten Verbindungen stellen dabei eine Ausnahme dar. [81–84] Mit Hilfe dieser durch den Tetramethylcyclobutanonrest stabilisierten Verbindungen konnten bereits gute Fortschritte auf dem Weg zur Synthese von Thiosulfinen gemacht werden.

So konnten durch Umsetzen des  $\alpha$ -Chlordisulfanylchlorids **58** mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{S}$  in THF die typischen Reaktionsprodukte von Thiosulfinen gefunden werden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um cyclische Polysulfide wie z.B. [1,2,3,4,5,6]Hexathiepan **60** und [1,2,3,5,6]Pentathiepan **61** sowie Thioketon **11**. Weiterhin konnte durch Abspalten der Acetylgruppe im  $\alpha$ -Chlordisulfan **59** bei

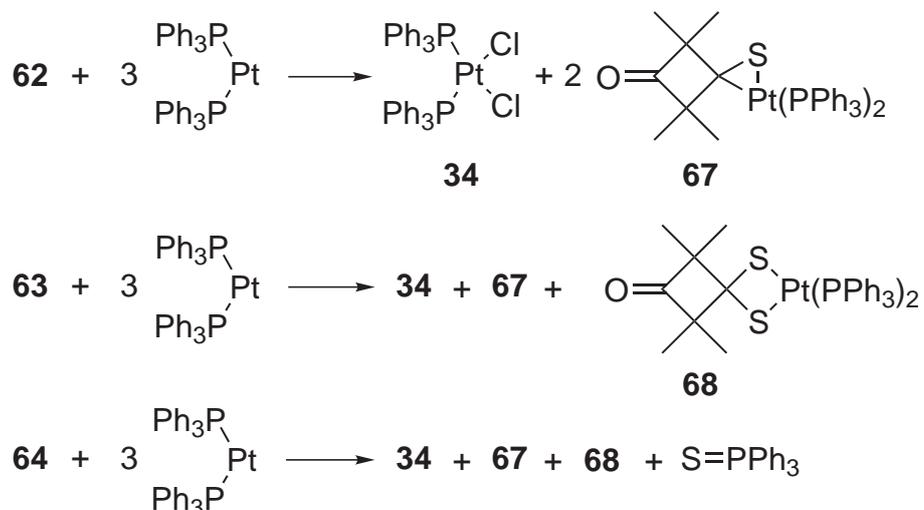


Abb. 40: Reaktion der Di-, Tri- und Tetrasulfide mit drei äquivalenten des  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(0)$ komplexfragmentes, die sich aus **22** oder **27** bilden.

-40°C das intermediär gebildete Dithiiran durch UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden. [85] Für dessen Bildung sind zwei Wege möglich: über Ringschluß oder über die Umwandlung des Thiosulfins in das Dithiiran (siehe Abb. 38).

Von BRÄUTIGAM wurden die  $\alpha$ -Chlordisulfanylchloride **62**, **63**, **64** hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **22** getestet. Er fand dabei ein sehr klares Produktverhältnis, das von der Anzahl der Schwefelatome in der Kette abhängt. [3] Im Fall des Disulfans erhielt er den Dichlorokomplex **34** und den Thioketonkomplex **67**. Setzt er nun das Trisulfan **63** mit **22** um, so erhält er wiederum **34**, **67** sowie den Dithiolatokomplex **68**, bei Verwendung von **64** die selben drei Produkte sowie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$  (siehe Abb. 40). Der Thioketonkomplex **67** läßt sich aus **27** und Thioketon **11** direkt herstellen.

Die Isolierung des Dithiolatokomplexes **68** stellte eine besondere Schwierigkeit dar, da er nur zu maximal 33% Anteil gebildet wird. Seine physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit und  $R_f$ -Wert ähneln sehr denen des ebenfalls entstehenden Thioketonkomplex **67**. Der Dithiolatokomplex **68** konnte durch fraktionierte

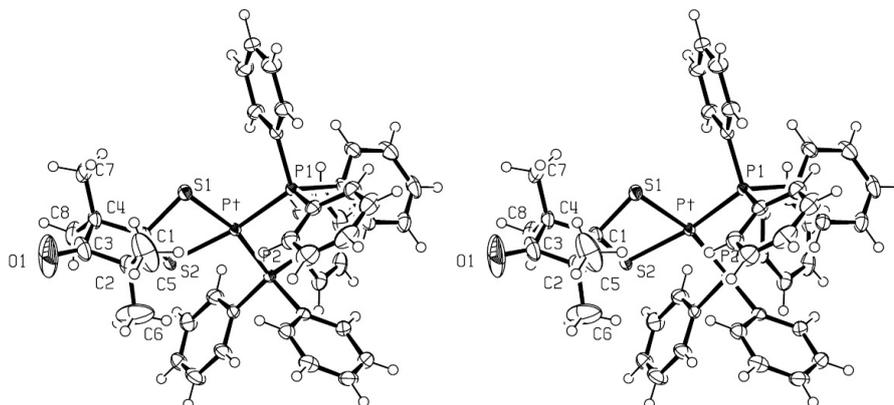


Abb. 41: Molekülstruktur des Dithiolatoplatin(II)komplexes **68**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-P(2) 2,2785(10); Pt-P(1) 2,2903(7); Pt-S(1) 2,3229(9); Pt-S(2) 2,3079(8); S(1)-C(1) 1,834(3); S(2)-C(1) 1,828(3); P(2)-Pt-P(1) 101,63(3); S(1)-Pt-S(2) 74,24(3); S(1)-C(1)-S(2) 101,08(13).

Kristallisation, wie in Abschnitt 4 beschrieben, isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man eine für Dithiolatokomplexe typische  $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante von 2962 Hz. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man, wie zu erwarten, ein Singulett bei 1,19 ppm für alle vier Methylgruppen.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die angenommene Struktur von **68**. Der Komplex ist verzerrt quadratisch planar koordiniert, auf Grund der sehr kleinen Methylen-Brücke zwischen den Schwefelatomen ist ein sehr kleiner  $\angle(\text{S-Pt-S})$  von  $75,27^\circ$  und ein großer  $\angle(\text{P-Pt-P})$  von  $101,63^\circ$  zu finden. Die Ebenen  $\triangle(\text{S Pt S})$  und  $\triangle(\text{P Pt P})$  stehen in einem Winkel von  $18,05^\circ$  zueinander, dieser ist etwas größer als der im vergleichbaren Komplex **54** (siehe Abschnitt 4). Der Winkel  $\angle(\text{S-C(1)-S})$  ist im Platina[2,4]dithietanring ( $101,08(13)^\circ$ ) größer als der in vergleichbaren [1,3]Dithietanringen, z.B. im Dimeren des Adamantanthions ( $94,24(4)^\circ$ ) [86].

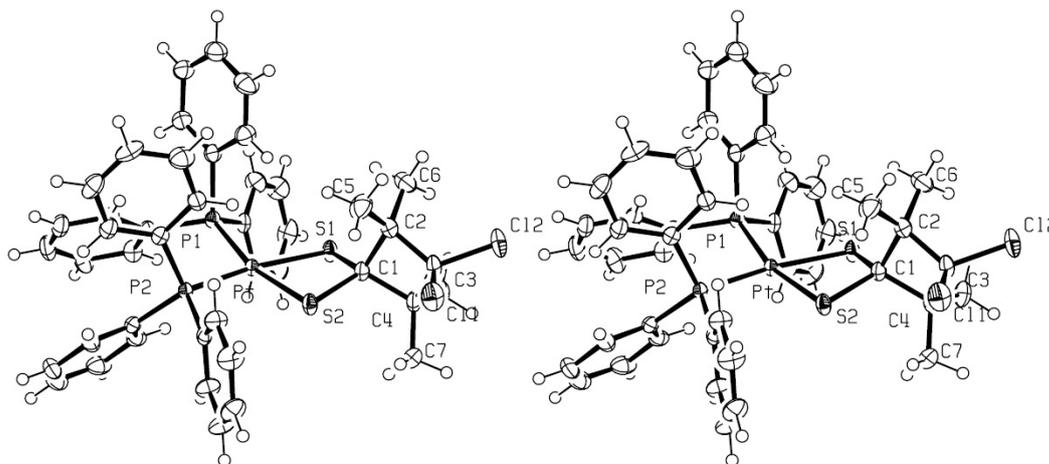


Abb. 42: Molekülstruktur des Dithiolatoplatin(II)komplexes **69**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-P(2) 2,2784(7); Pt-P(1) 2,2915(8); Pt-S(1) 2,3247(8); Pt-S(2) 2,3085(8); S(1)-C(1) 1,833(3); S(2)-C(1) 1,831(3); P(2)-Pt-P(1) 102,02(3); S(1)-Pt-S(2) 75,22(3); S(1)-C(1)-S(2) 101,00(15).

Die Reihe der untersuchten Trisulfane wurde um **66** erweitert, dabei konnte ebenfalls der Dithiolatokomplex **69** und der Thioketonkomplex **70** isoliert und vollständig charakterisiert werden. Zu beachten ist, dass die geminale Dichlorideinheit nicht angegriffen wird. **69** besitzt im Kristall eine ähnliche Struktur wie **68**. Durch den Ersatz der Carbonyleinheit durch das geminale Dichlorid nimmt der Vierring nun eine für Cyclobutane typische verzerrte Form ein. Der Winkel zwischen den Ebenen  $\triangle(C2\ C1\ C4)$  und  $\triangle(C2\ C3\ C4)$  beträgt  $22,41^\circ$ . Der Winkel der Ebenen  $\triangle(S\ Pt\ S)$  und  $\triangle(P\ Pt\ P)$  beträgt  $19,29^\circ$ .

Bei allen Reaktionen wurden im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum fast keine Nebenprodukte gefunden. Dies läßt auf einen einheitlichen Reaktionsmechanismus schließen. Einen ersten Hinweis darauf gibt das Verhältnis, in dem die Produkte gebildet werden. Bei der Umsetzung des Disulfans **62** entstehen Dichlorokomplex **34** und Thioketonkomplex **67** ungefähr im Verhältnis 1:2. Beim Trisulfan entstehen **34**, **67** und der Dithiolatokomplex **68** ungefähr im Verhältnis 1:1:1.

Eine Reaktion, die drei Produkte liefert, sollte über mehrere Stufen verlaufen, daher wurden Tieftemperatur  $^{31}P$ -NMR-Untersuchungen der Reaktion von **27** mit **63** durchgeführt (siehe S. 105 Abb. 72). Die Bildung von Reaktionsprodukten wird schon bei etwa  $-30^{\circ}C$  beobachtet, der größte Teil der Edukte liegt jedoch noch unregiert vor. Bei etwa  $-15^{\circ}C$  gewinnt die Reaktion deutlich an Geschwindigkeit, bei  $-5^{\circ}C$  und etwa 30min hat der größte Teil von **27** reagiert.

Bei  $5^{\circ}C$  und weiteren 20min Reaktionszeit sind keine Signale von **27** im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum mehr zu erkennen. In den Spektren findet man keine Signale, die nicht den Verbindungen **34**, **67** oder **68** zugeordnet werden können. Das Verhältnis beträgt dabei zu jeder Zeit etwa  $1(\mathbf{34}) : 1.2(\mathbf{67}) : 0.8(\mathbf{68})^6$ .

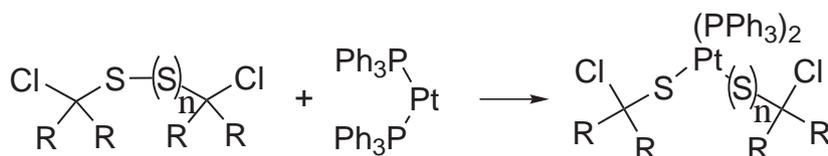


Abb. 43: Erster Schritt der Reaktion von **27** mit den Bis- $\alpha$ -chlorooligosulfiden.

Ein Reaktionsmechanismus könnte wie folgt aussehen: Ein Platin(0)komplexfragment inseriert oxidativ in eine der S-S-Bindungen. Der entstehende Dithiolatokomplex ist extrem instabil und wandelt sich unter Abgabe des Thiosulfins und des Thioketons in den Dichlorokomplex **34** um. Das Thioketon bildet sehr schnell mit **27** den Thioketonkomplex **67**. Das gebildete Thiosulfin wandelt sich in das Dithiiran um, dieses sollte schnell mit **27** zum Dithiolatokomplex **68** reagieren. Zum einen ist die schnelle Reaktion von Dithiiranen mit **22** von ISHII [1,2] beschrieben wurden, zum anderen sollte die S-S-Bindung in Dithiiranen durch die gegenseitige Abstoßung der besetzten p-Orbitale<sup>7</sup> sehr reaktiv sein [74].

Es wäre ebenfalls möglich, dass Thiosulfin und Thioketon über die bekannte

<sup>6</sup>Das Verhältnis wurde an Hand der Integration der Signale im  $^{31}P$ -NMR ermittelt, dabei liegt der Fehler auf Grund der  $^1H$ -Entkopplung bei weniger als 10%. Dies wurde aus Vergleich

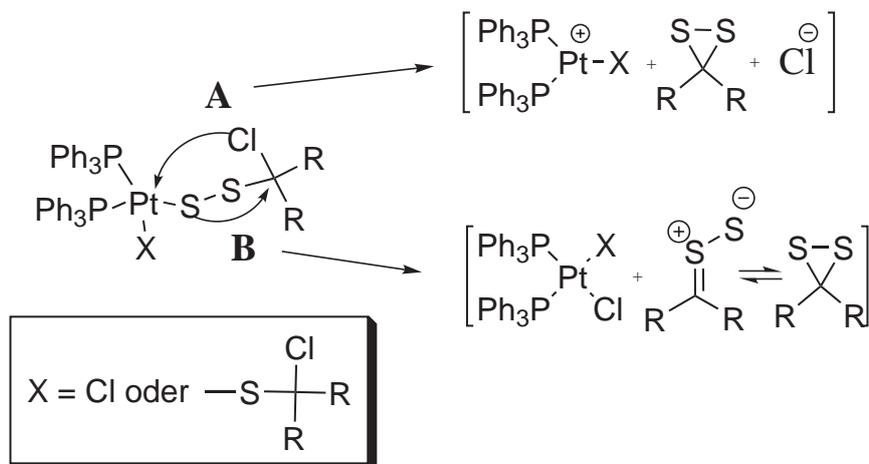
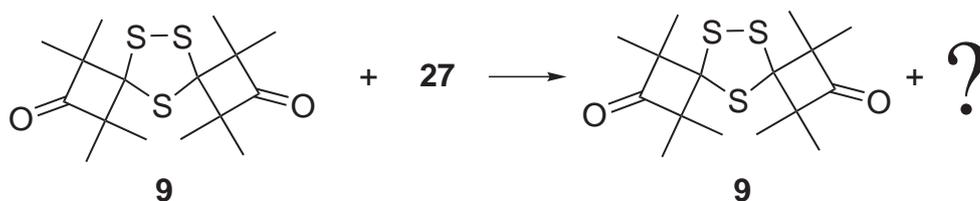


Abb. 44: Zwei Wege zur Bildung des Dithiiranes.

[3+2]-Cycloaddition [20, 73] sehr schnell zum [1,2,4]Trithiolan **9** reagieren und dieses mit **27** über den in Kapitel 4 beschriebenen Weg zu **67** und **68** führt. Diese Möglichkeit ist allerdings auszuschließen. Erstens liegen Thioketon und Dithiiran/Thiosulfon bedingt durch die schnelle Abfangreaktion stets in sehr geringen Konzentrationen vor. Zweitens zeigt die Erfahrung, dass anspruchsvoll substituierte [1,2,4]Trithiolane erst bei viel höheren Temperaturen mit **27** reagieren. [3,12]

Abb. 45: Testreaktion von **27** mit dem [1,2,4]Trithiolan **9**.

Um diese Möglichkeit sicher auszuschließen, wurde **9** mit **27** umgesetzt, dabei kommt es offensichtlich sehr schnell zu einer Reaktion, wie man an der Rotfärbung der Lösung erkennt. Es fällt ebenfalls ein oranger Feststoff aus, der aber in  $\text{CDCl}_3$

von  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer Mischung von **34** und **67** gefunden

<sup>7</sup>Das ist auch neben der hohen Ringspannung der Hauptgrund für deren geringe Stabilität.

unerwartet schlecht löslich war. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnten keine Hinweise auf die in  $\text{CDCl}_3$  gut löslichen Komplexe **67** oder **68** gefunden werden, es wurden lediglich kleinere Mengen  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}$  gefunden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden die zwei Singuletts der Methylgruppen von **9** unverändert beobachtet. Bei dem orangen Feststoff handelt es sich wahrscheinlich um Polymerisationsprodukte von **27**. Auf eine eingehendere Untersuchung wurde aus Zeit- und Kostengründen verzichtet.

Auch hier stellt sich die Frage, ob das Dithiiran vielleicht über einen intramolekularen Ringschluß am sehr nucleophilen Thiolat gebildet wird (Weg **A**, Abb. 44). Dies ist auf Grund der hohen sterischen Abschirmung des Ringkohlenstoffes jedoch unwahrscheinlich. Vielmehr ist die Bildung des Thiosulfins und dessen Umlagerung in das etwas stabilere Dithiiran [19] in Betracht zu ziehen (Weg **B**, Abb. 44).

Die Reaktion von **62** mit dem **27** sehr ähnlichen ( $\text{dpp}(o\text{-Xyl.})$ )Platin(0)komplex **26** verläuft viel langsamer. Hier findet man nach 15min bei Raumtemperatur die Ausgangsstoffe noch unverändert vor. Nach längerer Reaktionszeit finden sich im Spektrum ebenfalls die analogen Komplexe, wobei der Anteil des Dithiolatkomplexes sehr gering ist, was sich auf die geringe Lebensdauer des Dithiirans zurückführen läßt. Auf eine weitere Auftrennung des Gemisches wurde verzichtet.

Für eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung sei hier kurz auf die zwei prinzipiellen Möglichkeiten der Reaktion von Platin(0)komplexen des verwendeten Typs mit Disulfiden eingegangen, welche in Abb. 46 am Beispiel des Dithiirans dargestellt ist.

Im allgemeinen nimmt man an, dass zunächst durch Abspalten des Olefins ein koordinativ stark ungesättigtes  $14e^-$ -Fragment entsteht und dieses dann oxidativ in die S-S-Bindung inseriert (Weg **B**, Abb. 46). Die zweite hypothetische Möglichkeit ist eine Präkoordination des Disulfides an das  $16e^-$ -System, Bildung eines  $18e^-$ -Komplex gefolgt von der Abspaltung des Olefins und der oxidativen

Insertion in die S-S-Bindung (Weg **A**, Abb. 46).

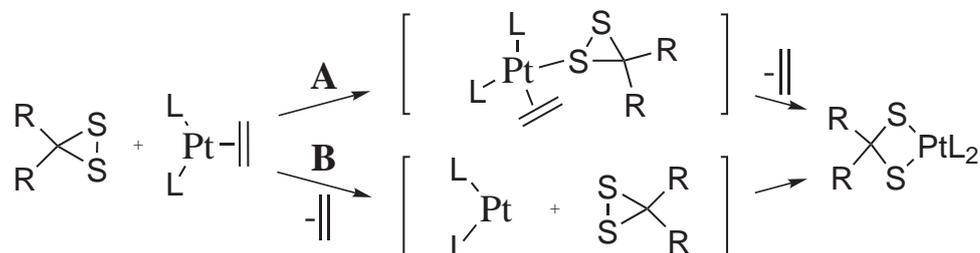


Abb. 46: Möglichkeiten der Reaktion von Platin(0)komplexen mit Dithiiranen.

Welcher der beiden Mechanismen bei einer Reaktion abläuft, hängt wahrscheinlich stark vom verwendeten Disulfid und Platin(0)komplex ab. Aus den gesammelten Erfahrungen heraus sollten Platin(0)komplexe mit kleinen  $\angle(P-Pt-P)$  eher nach Weg **A** und sterisch stark abgeschirmte Disulfide eher nach Weg **B** reagieren. Als Beispiele seien die schnelle Reaktion des  $dpppePt(0)$ komplexes **46** mit dem unsubstituierten [1,2,4]Trithiolan **4** (Weg **A**) und die langsame Reaktion von **26** mit dem Trisulfan **63** genannt (Weg **B**). Nach einem ähnlichen Mechanismus wie Weg **A** scheinen Thioketone mit Platin(0)komplexen zu reagieren, allerdings um Größenordnungen schneller als die Disulfide.

## 6 Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8,11-dion und seine Derivate: ein System mit eigenem chemischen Verhalten

### 6.1 Einführung zu Käfigverbindungen

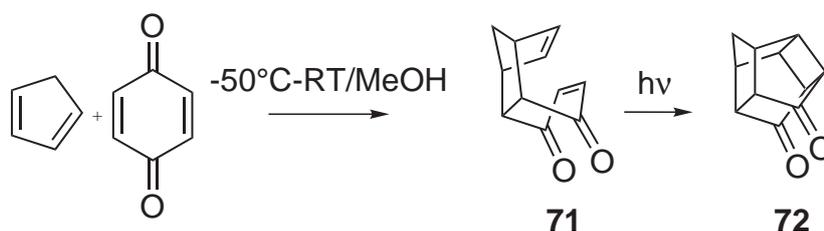


Abb. 47: Synthese des Käfiggrundkörpers **72**

Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8,11-dion **72** ist auf Grund seiner einfachen Synthese eine schon sehr lange bekannte Verbindung. Sie läßt sich durch DIELS-ALDER-Cyclisierung zu **71** und anschließende photochemische [2+2]Cycloaddition leicht aus Cyclopentadien und Benzochinon herstellen, dabei liegen die Ausbeuten bei über 85% und die Synthese kann leicht im 100g-Maßstab im Labor durchgeführt werden. Ebenfalls wurden in der Vergangenheit substituierte Cyclopentadiene und 1,4-Benzochinone für die Synthese dieser Käfigsysteme eingesetzt. Durch die räumliche Nähe<sup>8</sup> der beiden Carbonylgruppen in **72** beeinflussen sich diese gegenseitig, z. B. wird von Grignardverbindungen nur eine Carbonylgruppe angegriffen, da die andere sofort mit dem sich bildenden Alkoholat zum Halbacetal weiterreagiert. [87]

Weiterhin ist es möglich, mit Ethylenglykol selektiv eine der zwei Carbonylgruppen durch Erhitzen in Toluol am Wasserabscheider in das cyclische Ketal zu überführen. Die zweite Carbonylgruppe bleibt dabei erhalten, da sie durch die

<sup>8</sup>der Abstand der beiden Carbonylkohlenstoffe beträgt dabei etwa 2,6Å

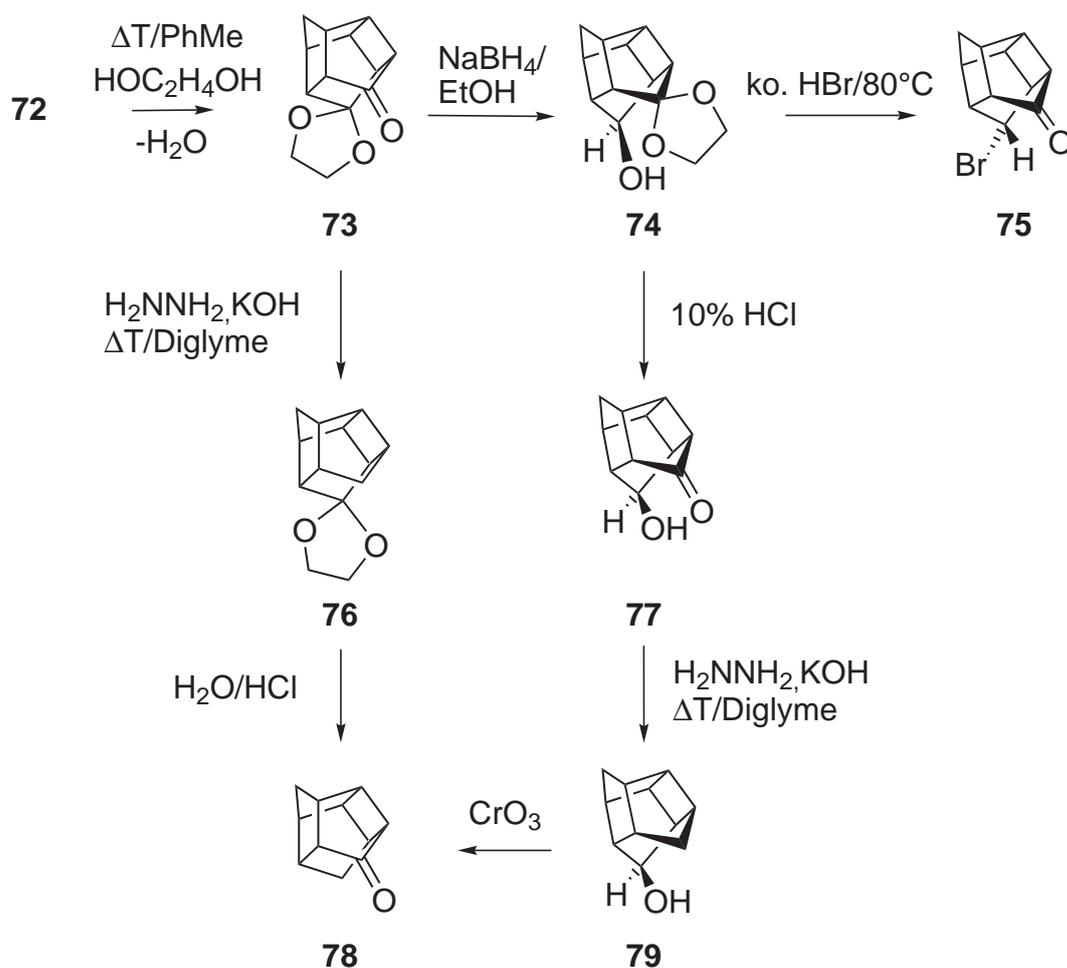


Abb. 48: Synthese von verschiedenen Käfigverbindungen. [88–90]

benachbarte Ketalgruppe blockiert wird. [88] Das Monoketal **73** entsteht dabei nahezu quantitativ. **73** dient als Ausgangsstoff für viele Synthesen, in denen nur eine der beiden Carbonylgruppen verändert werden soll. [88–90]

Verbindungen dieses Typs sind von besonderem Interesse. Sie bieten die Möglichkeit, gezielt funktionelle Gruppen zur Reaktion zu bringen und deren gegenseitige Wechselwirkung zu untersuchen. Von SAUERS wurde z. B. die photochemische Abstraktion von Wasserstoffen aus Kohlenwasserstoffen untersucht. Er nutzte dazu die Möglichkeit, durch gezielte Umwandlung des Käfigsystems **72** verschiedene Gruppen direkt über dem  $\pi$ -System einer Carbonylgruppe zu fixieren. [87]

Ein besonders interessantes Beispiel für die gegenseitige Beeinflussung von eng bei einander liegenden Gruppen findet man in der Käfigverbindung **74**, die sehr leicht durch Reduktion von **73** mit  $\text{NaBH}_4$  hergestellt werden kann. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man eine für Alkohole nicht untypische starke Abhängigkeit des Signals der OH-Gruppe von der Konzentration (2,96ppm/5,28ppm).

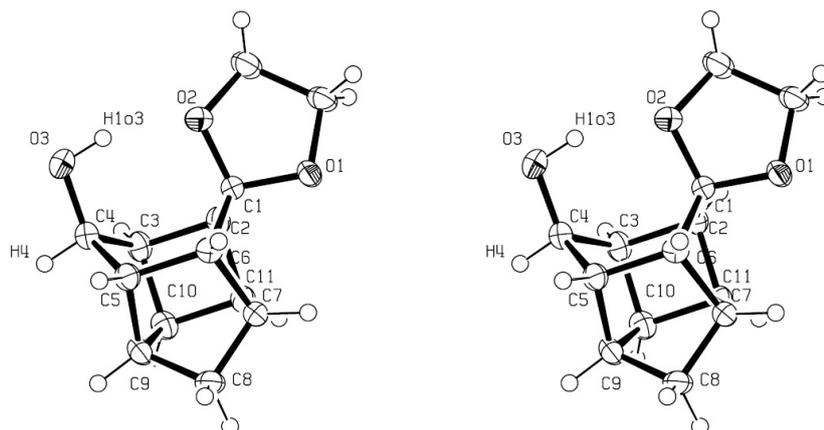


Abb. 49: Molekülstruktur Monoalkohols **74**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : O(1)-C(1) 1,431(2); O(2)-C(1) 1,422(2); O(3)-C(4) 1,419(2); C(5)-C(6) 1,578(3); C(2)-C(3) 1,567(3); C(8)-C(9) 1,516(3); O(1)-C(1)-O(2) 103,79(14); C(2)-C(1)-C(6) 101,78(16); C(3)-C(4)-C(5) 100,51(16).

Gleichzeitig verschieben sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum alle Signale, besonders deutlich das Signal des der OH-Gruppe am nächsten gelegenen Wasserstoffes H(4) (4,5ppm/3,6ppm) und alle Signale im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Dabei beobachtet man zwischen dem Proton der OH-Gruppe (H1O3) und H(4) eine große  $^3\text{J}(\text{H,H})$ -Kopplung von 11Hz. Hier wurden zunächst starke intermolekulare Wasserstoffbrücken als Ursache vermutet. In der Röntgenstruktur liegen alle Moleküle jedoch wohl separiert, ohne deutlich erkennbare intermolekulare Wechselwirkungen vor, was für Alkohole eher ungewöhnlich ist.

Das Proton der OH-Gruppe (H1O3) zeigt dabei auf den *endo*-Sauerstoff O(2)

der benachbarten Ketalgruppe. Die Ursache dafür ist hohe Spannung im Molekül, die die beiden Sauerstoffatome fest zusammendrückt (O(3)-O(2) 2,662Å). Die große Spannung im Molekül lässt sich ebenfalls am vergrößerten Abstand C(1)-C(4) mit 2,839Å erkennen. Das Proton besitzt einen negativen Ionenradius und vermag damit die Abstoßung zwischen den Sauerstoffatomen zu verringern. Die Wasserstoffbrücke ist nicht wie üblich linear sondern leicht gewinkelt. Die gefundene Geometrie erklärt auch die große Kopplungskonstante zwischen H(4) und H(H1O3).

Überführt man eine der beiden Ketogruppen der Verbindung **72** durch Reduktion nach HUANG-MINLON<sup>9</sup> in eine Methylengruppe, so erhält man das Monoketon **78**, bei welchem die *re*- und *si*-Seiten sehr unterschiedlich abgeschirmt sind. Diese Verbindung eignet sich daher sehr gut für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen. Diese Tatsache reduziert etwas den Nachteil, dass das Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-on **78** vollkommen unsymmetrisch ist und meist nur als Racemat zur Verfügung steht.

Eine weitere bemerkenswerte Reaktion, die eingehender untersucht wurde, ist die Umwandlung des Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecangerüsts in das (D<sub>3</sub>)-Trishomocubangerüst, welche auf verschiedene Arten erfolgen kann. So konnte DEKKER et al. Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-endo-8-ol durch Erhitzen in Eisessig und Schwefelsäure als Katalysator in 70% Ausbeute in das (D<sub>3</sub>)-Trishomocuban-4-ol überführen. [90]

---

<sup>9</sup>Von den in Abb. 48 dargestellten Wegen zum Monoketon **78** wird oft der längere Weg über die als Alkohol geschützte Carbonylgruppe und spätere Entschützung mit CrO<sub>3</sub> gegangen. Der Grund liegt in der scheinbar schlechteren Ausbeute bei der Reduktion nach HUANG-MINLON, diese gelingt aber in Ausbeuten bis 80%. Leider scheint sich das recht stabile Ketal **76** aber beim Entschützen umzulagern, was zu Nebenprodukten führt, die nur schlecht abgetrennt werden können. [89, 90]

## 6.2 Zur Synthese von Thioketonen abgeleitet vom Penta- cyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8,11-dion

Thioketone sind die höheren Homologe der Ketone. Sie zeigen jedoch auf Grund der schwächeren  $\pi$ -Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff ein etwas anderes Reaktionsverhalten und eine geringere Stabilität, so werden sie z.B. von metallorganischen Reagenzien nicht nucleophil am Kohlenstoff angegriffen, sondern hauptsächlich am Schwefelatom. Sie sind im Gegensatz zu den Ketonen sehr gute Dipolarophile und reagieren sehr schnell mit Diazoverbindungen und anderen 1,3-Dipolen. [91] Besonders die einfachen Vertreter neigen zur Hydrolyse und Polymerisation. So ist Thioformaldehyd bei Raumtemperatur selbst in verdünnten Lösungen nur für sehr kurze Zeit stabil. Die Thioketone lassen sich jedoch sehr gut durch Anbringen sterisch anspruchsvoller Reste stabilisieren.

Das 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutan-1-on **11** ist im Kühlschrank praktisch unbegrenzt haltbar [82]. Thioketone sind unpolarer als die analogen Ketone und daher in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die leichte Hydrolysierbarkeit und Flüchtigkeit der einfachen Vertreter geben ihnen meist einen sehr unangenehmen Geruch, welcher aber fast ausschließlich auf Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte<sup>10</sup> zurückzuführen ist.

Für die Synthese von Thioketonen haben sich vor allem drei Verfahren durchgesetzt. Das wohl bekannteste und am meisten verwendete Reagenz zur Herstellung von Thioketonen aus Ketonen ist das Lawesson's-Reagenz (LR). Dieses kann durch Erhitzen am Rückfluß von  $P_2S_5$  in Anisol leicht hergestellt werden. [92] Die Thioketone erhält man durch Erhitzen des entsprechenden Ketonen mit LR in To-

---

<sup>10</sup>Frisch durch Säulenchromatographie gereinigtes Thiofenchon **80** riecht ähnlich dem Fenchon, erst nach einiger Zeit zeigt es einen für viele schwefelhaltige organische Verbindungen typischen unangenehmen Geruch. Diese Aussage beruht auf eigener Erfahrung, auch das leicht sublimierende aber sehr stabile 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutan-1-on **11** besitzt keinen unangenehmen Geruch.

luol, aber auch THF wird häufig als Lösungsmittel verwendet. Die Triebkraft für die Reaktion stammt von der Knüpfung einer sehr starken P-O-Bindung.

Die Reaktion verläuft über einen cyclischen Übergangszustand, der in manchen Fällen auch der Endpunkt der Reaktion ist. So ist es nicht möglich, Adamantanon mit LR in Thioadamantanon zu überführen. In diesen Fällen gelingt die Thionierung meist durch Erhitzen mit  $P_2S_5$  in Pyridin. Der Hauptnachteil dieser beiden Methoden ist, dass man das LR meist in großen Überschuß verwenden muß. Außerdem besitzt sowohl LR als auch  $P_2S_5$  einen unangenehmen Geruch, beide Reagenzien hydrolysieren an der Luft sehr leicht und bilden Schwefelwasserstoff.

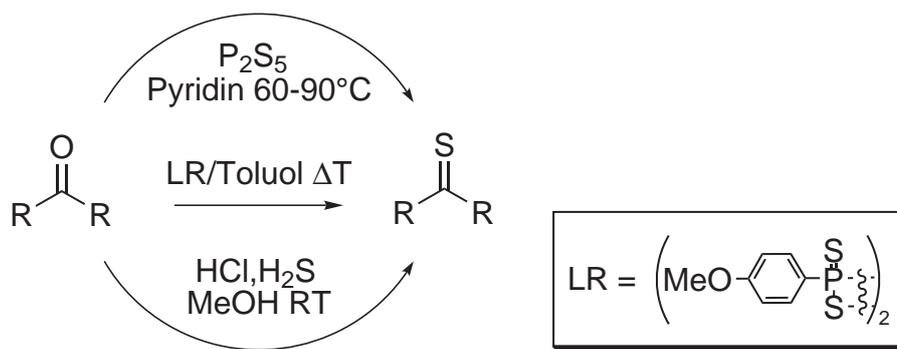


Abb. 50: Gängige Methoden zur Überführung von Ketonen in Thioketone

Ein zweiter Nachteil liegt darin, dass die Thionierung erst bei höheren Temperaturen ablaufen und dadurch empfindliche Thioketone schon wieder weiterreagieren können. Die dritte Möglichkeit ist die Synthese mit  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$ . Dabei wird üblicherweise in Methanol bei Raumtemperatur gearbeitet. Es ist jedoch oft nötig, das Keton vorher in das Ketal zu überführen. In manchen Fällen reicht es auch, das Ketal *in situ* zu erzeugen, z.B. durch Zugabe von Orthoestern.

Der klare Vorteil dieser Methoden liegt darin, dass weniger Nebenprodukte entstehen. Die Reaktion ist oft schon nach 15 Minuten bei Raumtemperatur be-

endet. Besonders gut lassen sich auf diese Weise Thiofenchon **80** [93], als auch die weniger beständigen Thioketone wie Thioaceton oder Cyclohexathion [94,95] erhalten.

In neuester Zeit sind verbesserte Verfahren ausgearbeitet worden, hier sei nur Thionierung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{S}_5$  bei der statt in Pyridin in Acetonitril gearbeitet wird [96] oder mit *in situ* erzeugtem  $\text{B}_2\text{S}_3$  [97], mit welchen Ketone sehr schell in Thioketone überführt werden können, genannt. Weiterhin hat sich Bis(trimethylsilyl)sulfid **81** als sehr effektives Thionierungsreagenz erwiesen [98].

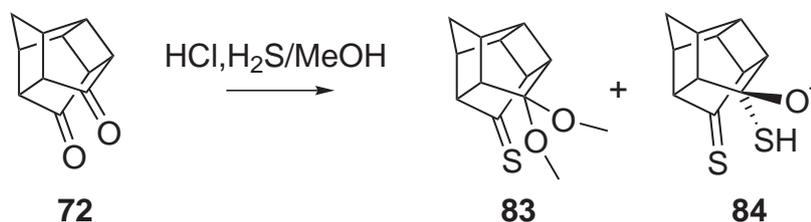
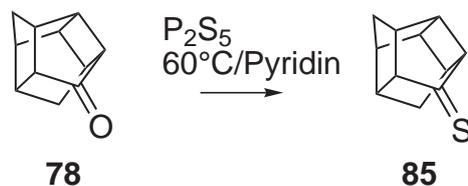


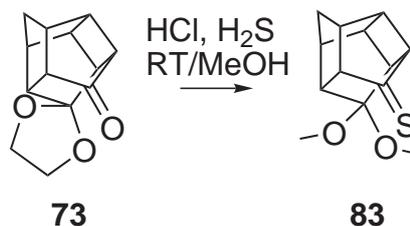
Abb. 51: Synthese von Käfigthionen mit  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$

Wie bereits erwähnt, erhöhen sterisch anspruchsvolle Reste die Stabilität der Thioketone, das Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecangerüst ist bisher nur wenig auf seine Fähigkeit hin untersucht, Thioketone zu stabilisieren. Es ist bekannt, dass das Dithioketon **82** des Diketons **72** sehr instabil ist und bisher nur in Lösung erhalten wurde. [97] MLOSTON und ROMANSKI untersuchten die Thionierung von **72** mit  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$  näher. Sie konnten dabei das 11,11-dimethoxysubstituierten Käfigthion **83** und das 11-Mercapto-11-methoxysubstituierte Käfigthion **84** isolieren. Weiterhin gelang es ihnen, das monosubstituierte Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-on **45** mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Pyridin in das Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-thion **85** in Ausbeuten größer 70% zu überführen. [89]

Um das von der Rückseite stark abgeschirmte 11,11-Dimethoxysubstituierte Thioketon **83** für die Reaktion mit Platin(0)komplexen zu erhalten, wurde versucht, die Synthese nach ROMANSKI nachzuvollziehen. Überraschenderweise wurde bei

Abb. 52: Synthese von **85** aus **78** mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Pyridin

Verwendung der Monoketalverbindung **73** an Stelle des Diketones **72** Thioketon **83** in bis zu 60% isolierter Ausbeute erhalten. Diese überraschende Erhöhung der Selektivität und Ausbeute ist wohl am ehesten der Aktivierung durch die vorherige Ketalisierung zuzuschreiben (vgl. auch S. 55). Als einziges nennenswertes Nebenprodukt entstand dabei das Dimethoxymonoketal **86**. Eine Optimierung der Synthese scheint möglich zu sein, so dass sich die Ausbeuten noch steigern lassen.

Abb. 53: Synthese des 11,11-dimethoxysubstituierten Käfigthions **83** durch Einleitung von  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$  in eine methanolische Lösung von **73**

Thioketon **83** eignet sich hervorragend als leicht zugängliche Ausgangsverbindung für die Synthese von neuen Käfigverbindungen, da es zwei sehr reaktive Gruppen enthält, die ganz verschiedene Reaktionen eingehen können. Dabei ist **83** selbst sehr stabil, läßt sich leicht isolieren, für lange Zeit ohne nennenswerte Zersetzung lagern und besitzt keinen störenden Geruch.

Auf Grund der bereits früher angesprochenen räumlichen Nähe der Carbonylgruppen in **72** sollte auch eine Wechselwirkung zwischen Ketalfunktion und Thioketonfunktion in **83** zu erwarten sein. Wie man in der Röntgenstrukturanalyse

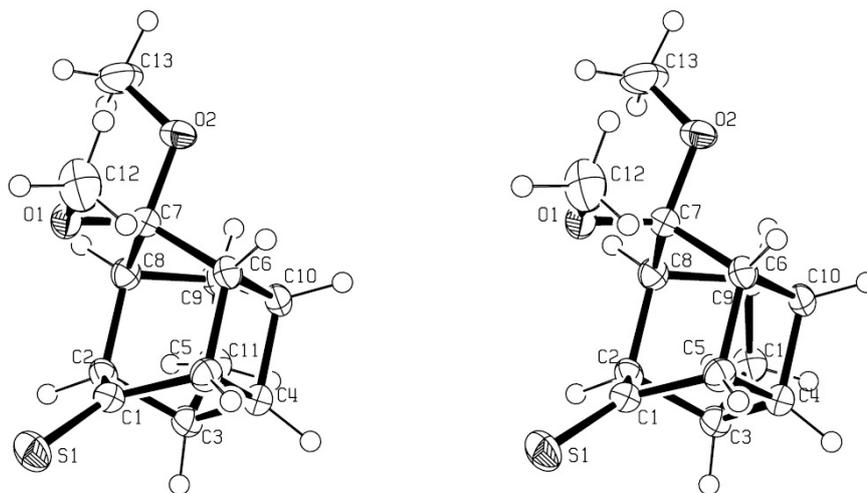


Abb. 54: Molekülstruktur des 11,11-dimethoxysubstituierten Käfigthions **83**. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] : S(1)-C(1) 1,6205(19); C(1)-C(5) 1,504(2); C(1)-C(2) 1,502(2); C(7)-O(1) 1,4071(19); C(7)-O(2) 1,4177(18); O(1)-C(7)-O(2) 111,41(12); C(5)-C(1)-C(2) 104,57(13); C(5)-C(1)-S(1) 127,41(13); C(2)-C(1)-S(1) 127,33(12).

erkennt, ist der Sauerstoff O(1) der *endo*-Methoxygruppe nur 2,7 $\text{\AA}$  zum Thiocarbonylkohlenstoff C(1) entfernt. Außerdem ist S(1) etwa  $10^\circ$  aus der Ebene  $\triangle(\text{C}(2) \text{C}(1) \text{C}(5))$  in Richtung *exo*-Position verschoben (Abb. 54 und 63). Beide Tatsachen schränken die Reaktivität der Thiocarbonylgruppe für Cycloadditionen usw. ein und bedingen die ungewöhnlich hohe Beständigkeit der Verbindung **83**<sup>11</sup>.

Die Stabilität von S=C-Bindung steigt in der Reihe Thioketon < Thioester < Thioamid. [91] Daher sollte sich die Stabilität der Käfigthione durch Austausch des Ketons durch einen Ester erhöhen lassen. Der beste Weg ein Keton

<sup>11</sup>Dies äußert sich vor allem in der Beständigkeit gegenüber Diazoverbindungen, so wird eine Mischung von Diphenyldiazomethan selbst nach zwei Tagen nicht durch einen Überschuss Thioketon **83** entfärbt.

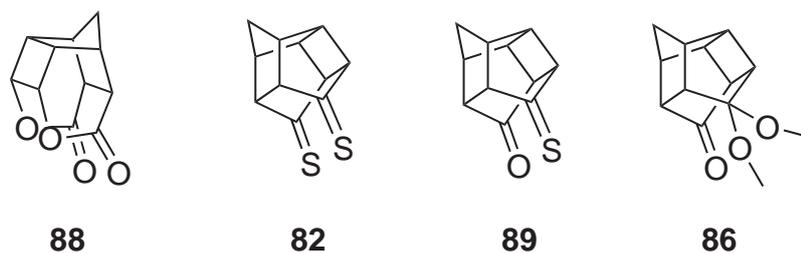
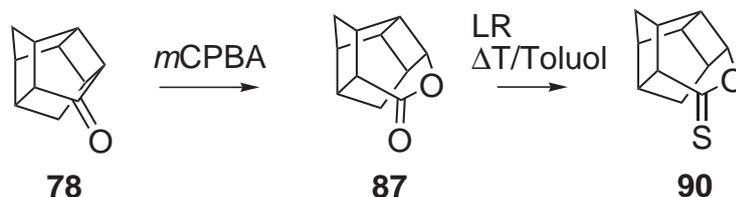


Abb. 55: Einige verwendete Käfigverbindungen

in den entsprechenden Ester zu überführen, stellt dabei die BAEYER-VILLIGER-Oxidation dar. Hier sollte man jedoch mit der Entstehung von schwer trennbaren konstitutionsisomeren Lactonen rechnen. Erstaunlicherweise entsteht bei der Reaktion sowohl vom Mono-, als auch vom Diketon jeweils ein Isomer im großem Überschuß, so dass es sich durch Umkristallisieren sowohl Mono- **87** als auch Dilacton **88** leicht rein darstellen läßt. [99]

Abb. 56: Synthese Thiolactons **90** mit LR ausgehend von Lacton **87**

Monolacton **87** konnte mit LR in Toluol durch Erhitzen am Rückfluß leicht in das Thiolacton **90** überführt werden. Dabei scheint das Monothiolacton **90** stabiler als das analoge Thioketon **85** zu sein. Auffälligster Unterschied ist die für Thioester typische schwach gelbe Farbe verglichen mit der roten Farbe des Thioketons **85**. Durch die Thionierung verschiebt sich das Signal des Carbonylkohlenstoffes im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 174,4ppm zu 224,9ppm, was einen typischen Wert für diese Gruppe darstellt.

Besonders interessant im Hinblick auf mechanistische Untersuchungen ist das Dithioketon **82**. Deshalb wurde versucht, die relativ neue Methode von DEGL'INNO-

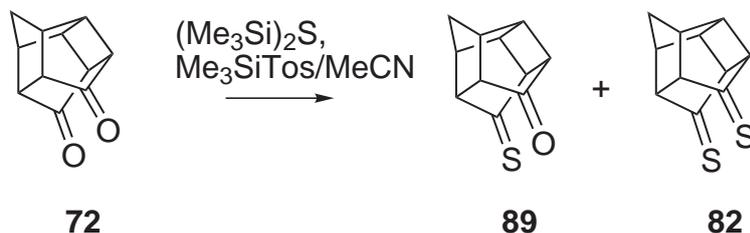


Abb. 57: Thionierung mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  **81** nach DEGL'INNOCENTI [98]

CENTI [98] anzuwenden, welche sich als sehr geeignet erwies. Die Reaktionsmischung färbt sich sehr schnell nach Zugabe des Katalysators für kurze Zeit rot, dann orange. Die orange Farbe ist dabei dem Dithion **82** und die rote Farbe vermutlich dem Monothion **89** zuzuschreiben (siehe Abb. 57). Leider ist das Dithion **82** sehr hydrolyseempfindlich und polymerisiert sehr schnell. Es konnte aus den genannten Gründen nicht isoliert werden. Es gelang jedoch, das Monothion durch Abfangen mit **27** am  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(0)$ -Komplexfragment zu stabilisieren (siehe auch Kap. 6.3 S. 65).

### 6.3 Bisphosphin( $\eta^2$ -käfigthion)platin(0)komplexe

Seit langem ist bekannt, dass Thioketone mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **22** sehr schnell zu den  $\eta^2$ -gebundenen Thioketonkomplexen reagieren. Diese sehr schnelle Reaktion ist nicht zuletzt auch einer der Gründe, warum die bisher vorgestellten Reaktionen zu so klaren Produktgemischen führen. Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Reaktionen und Verbindungen sollten die Grenzen dieser Reaktion und deren Selektivität gegenüber der Reaktion mit den Käfigthionen ausgetestet werden.

Die Stabilität der entstehenden Komplexe ist ausgezeichnet, sie sind zum Teil wesentlich stabiler als die in dieser Arbeit vorgestellten Dithiolatokomplexe. Auf Grund der schnellen Komplexbildung der Thioketone kann hier ein Reaktionsmechanismus nach Weg **A** in Abb. 46 angenommen werden.

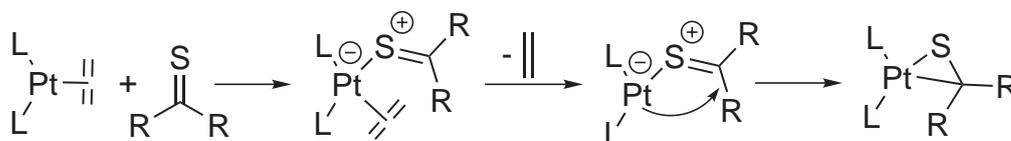


Abb. 58: Vorschlag für einen Mechanismus für die Reaktion von Thioketonen mit Platin(0)komplexen

Da die Reaktion auch mit sterisch anspruchsvollen Thioketonen sehr schnell verläuft, ist eine Koordination des sterisch abgeschirmten Thiocarbonylkohlenstoffes im Übergangszustand unwahrscheinlich. Da der Schwefel in Thioketonen im Gegensatz zum Sauerstoff in Ketonen eher elektrophil ist, wird dieser zuerst am elektronenreichen Platinzentrum koordinieren und dann das Olefin abspalten. Danach wird die Pt-C-Bindung geknüpft. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Abb. 58 schematisch dargestellt. Ähnliche Mechanismen werden in jüngster Zeit für die Abspaltung von Sauerstoff aus Palladiumkomplexen durch elektronenarme Olefine diskutiert. [100]

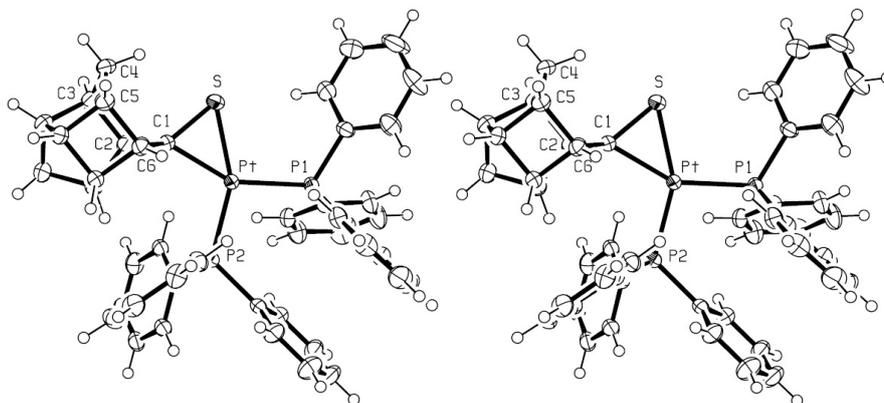


Abb. 59: Molekülstruktur des  $(\text{Ph}_3\text{P})_2$ -platin(0)thioketonkomplexes **91**.

Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] : Pt-P(2) 2,2559(10); Pt-P(1) 2,2974(10); Pt-S 2,2833(11); Pt-C(1) 2,145(4); S-C(1) 1,778(4); P(2)-Pt-P(1) 101.86(4); S-Pt-C(1) 47,22(11).

Tab. 2:  $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ - und ( $^1\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Koppl.-konst.) in [Hz] der Thioketonkomplexe.

Ligand / Thioketon	<b>83</b>		<b>85</b>		<b>11</b>	
PPh <sub>3</sub>	4287/2843 (11,5)	<b>92</b>	4454/2858 (11,5)	<b>91</b>	4587/2803	<b>67</b>
dpp( <i>o</i> -Xyl.) <b>14</b>	4617/2744	<b>93</b>			4314/2756 (10)	<b>94</b>
dppbe <b>13</b>	4059/2620 (36)	<b>95</b>	<i>exo</i> 4285/2641 (36)	<b>96</b>		
			<i>endo</i> 4203/2534(27)	<b>96</b>		
dppn <b>12</b>	3879/2444 (18)	<b>97</b>	3972/2472 (28)	<b>98</b>		

Zunächst wurde der am einfachsten zugängliche Thioketonkomplex **91** synthetisiert. Dabei wurde, wie zu erwarten war, ausschließlich der *endo*-gebundene Komplex erhalten. Von ihm konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Eindiffundieren von Ether und Methanol in eine Lösung von **91** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewonnen werden.

In der Röntgenstrukturanalyse erkennt man die *side-on*-Koordination des Thioketons an das Platin(0)fragment. Dabei ist die S-C-Bindung durch die Koordination stark verlängert und entspricht mit einer Länge von 1,756(7)Å eher einer S-C-Einfachbindung als einer Doppelbindung. Die Längen der Pt-C und Pt-S Bindungen liegen, wie bei allen Komplexen dieses Types, im Bereich von normalen Einfachbindungen. Man kann daher die Struktur der Komplexe als Platina-thiacyclopropanring auffassen. Die P-Pt-Bindung in *trans*-Position zum Schwefel (2,2559(10)Å) ist signifikant kürzer als die P-Pt-Bindung in *trans*-Position zum Kohlenstoff (2,2974(10)Å).

Die gefundenen  $^1\text{J}({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten liegen dabei im erwarteten Bereich. Dabei zeigt sich eine nicht so ausgeprägte Abhängigkeit der  $^1\text{J}({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten von  $\angle(\text{P-Pt-P})$ -Winkel wie bei den Platin(0)verbindungen, mit wachsendem  $\angle(\text{P Pt P})$  steigen auch hier die Kopplungskonstanten.

Durch die Komplexierung des Thioketones am Platin(0) ändert sich die Hybridisierung des Thiocarbonylkohlenstoffatoms von sp<sup>2</sup> hin zu sp<sup>3</sup>. Als Maß für diese

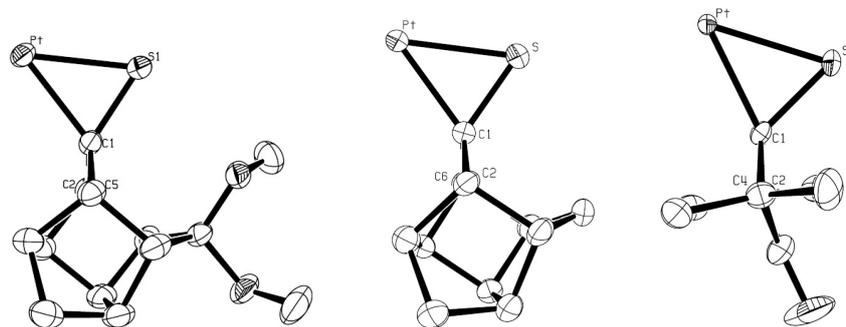


Abb. 60: Vergleich der Abknickung der S-C-Bindung in den Platin(0)-thioketonkomplexen **93**, **91** und **98**

Pyramidalisierung kann die Summe der Winkel zwischen den Resten und der C-S-Bindung angesehen werden. Sie ändert sich von  $360^\circ$  für einen  $sp^2$ -Kohlenstoff auf  $336^\circ$  für einen  $sp^3$ -Kohlenstoff. In Komplex **91** beträgt diese Summe  $343^\circ$  den gleichen Wert findet man in Komplex **93**, obwohl hier die Pyramidalisierung zu einer starken Annäherung des Schwefels an die gegenüberliegende Methoxygruppe führt.

Durch die Komplexierung am Platin(0)fragment kommt es in **93** jedoch zu einer starken Änderung im Thioketonliganden (siehe Abbildung 63). Der Abstand C(1)-C(7) und O(1)-C(1) erhöht sich auf  $2,811\text{\AA}$  bzw.  $2,966\text{\AA}$ . Jedoch verringert sich der Abstand zwischen O(1) und S(1) von  $3,451\text{\AA}$  im freien Thioketon auf  $2,872\text{\AA}$ . Dieser Abstand liegt weit unter der Summe der van der Waals-Radien, welche  $3,3\text{\AA}$  beträgt [39]. Das zeigt, wie stark das Komplexfragment an das Thioketon bindet.

Eine viel größere Pyramidalisierung des Thiocarbonylkohlenstoffes findet man im Komplex **98** hier beträgt die Summe der entsprechenden Winkel nur  $330^\circ$ . Diese große Änderung der Hybridisierung ist vermutlich auf Abstoßung einer Phenylgruppe des dppn-Liganden mit den Methylgruppen um C(5) und C(7) (siehe Abb. 61).

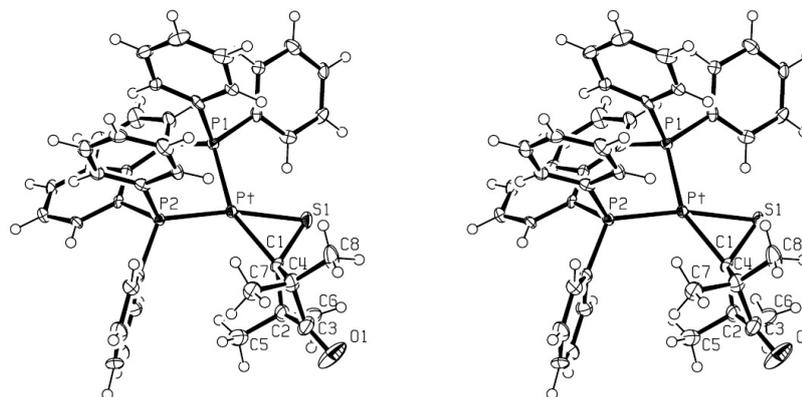


Abb. 61: Molekülstruktur des 1,8-Bis-diphenylphosphinonaphtylplatin(0)-thioketonkomplexes **98**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(2) 2,2468(15); Pt-P(1) 2,2713(16); Pt-S(1) 2,2784(16); Pt-C(1) 2,134(6); S(1)-C(1) 1,756(7); P(2)-Pt-P(1) 87.81(6); S(1)-Pt-C(1) 46,77(17).

Bei all diesen Umsetzung wurde das Thioketon in der *exo*-Position komplexiert. Setzt man den (dppbe)Platin(0)komplex mit dem Monothioketon **85** bei RT um, so erhält man ein 1:4 Gemisch aus vermutlich *exo*- und *endo*-Isomer. Die Struktur wurde auf Grund der korrekten Elementaranalyse der Mischung, der Molmasse im MS und vor allem auf Grund der  $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten zugeordnet (*exo*-Isomer :  $^1J(\text{P},\text{Pt})=4285/2641\text{Hz}$   $^2J(\text{P},\text{P})=36\text{Hz}$ ; *endo*-Isomer :  $^1J(\text{P},\text{Pt})=4203/2534\text{Hz}$   $^2J(\text{P},\text{P})=27\text{Hz}$ ).

Diese starke Bindung und vor allem die schnelle Bildung der Thioketonkomplexe machen Platin(0)komplexe geeignet für den Nachweis von intermediär auftretenden Thioketonen.

Die schnelle Bildung läßt sich aber auch zur gezielten Synthese von Thioketonkomplexen nutzen. Unter Ausnutzung dieser Methode konnte der mit einer Keto-Gruppe substituierte Käfigthionkomplex **99** synthetisiert werden. Das Thioketon ist vermutlich zu instabil, um isoliert zu werden, dagegen läßt sich der Thioke-

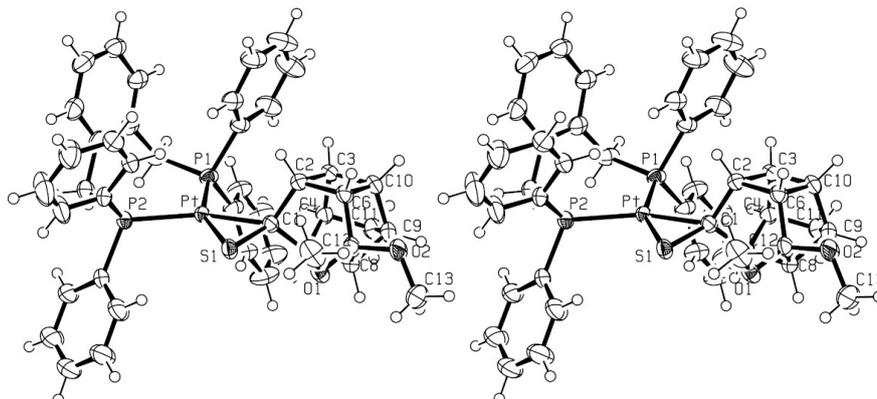


Abb. 62: Molekülstruktur des Platin(0)komplexes **93** des 11,11-dimethoxy-substituierten Käfigthions. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : Pt-P(2) 2,2559(10); Pt-P(1) 2,2974(10); Pt-S 2,2833(11); Pt-C(1) 2,145(4); S-C(1) 1,778(4); P(2)-Pt-P(1) 101.86(4); S(1)-Pt-C(1) 46,22(11);

tonkomplex **99** sehr leicht aufarbeiten.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man zwei Dubletts mit Pt-Satelliten ( $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 4367/2906\text{Hz}$ ;  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 6\text{Hz}$ ), welche im zu erwartenden Bereich liegen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man bei 219,4ppm das Signal für die Carbonylgruppe und im IR-Spektrum die starke Absorption der C=O Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1735\text{cm}^{-1}$ .

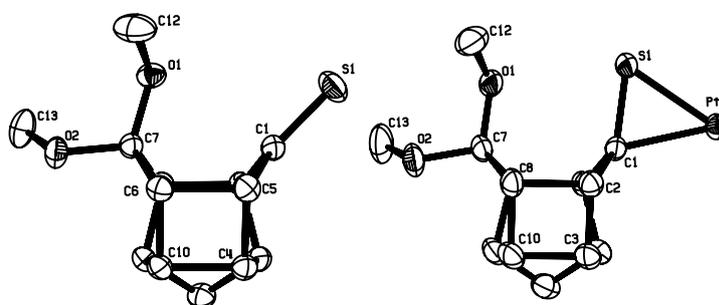


Abb. 63: Vergleich der Käfigstruktur im freien Thioketon **83** und im Platin(0)thioketonkomplex **93**. Intramolekulare Abstände im freien/gebundenen Thioketon: O(1)-C(1) 2,698/2,966Å; C(1)-C(7) 2,694/2,811Å; S(1)-O(1) 3,451/2,872Å;  $\angle(\Delta(C(1) C(2) C(5))\Delta(C(6) C(7) C(8)))$  72,80/79,19°.

## 7 Zusammenfassung

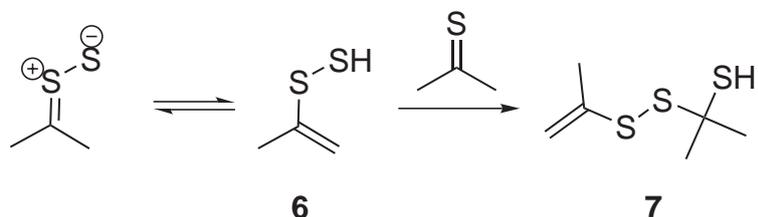


Abb. 64: Enolisierung des Dimethylthiosulfins zum Disulfan **6** und dessen Reaktion mit Thioaceton zur charakterisierten Verbindung **7**.

In meiner Arbeit habe ich mich intensiv mit Zerfallsreaktionen von [1,2,4]Trithiolanen und  $\alpha$ -Chlorooligosulfiden beschäftigt. Der Zerfall von [1,2,4]Trithiolanen wurde während eines zweimonatigen Aufenthaltes in der Gruppe von Prof. Mlostoń mit Hilfe der FVP untersucht. Durch diese Arbeiten konnten wichtige Beiträge zum Verständnis der Chemie von enolisierbaren Thiosulfinen gewonnen werden. Das bei der Pyrolyse von Tetramethyl[1,2,4]Trithiolan **5** entstehende 2-(2-(Prop-1-en-2-yl)disulfanyl)propan-2-thiol **7** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Derivatisierung charakterisiert werden. Über diese Reaktionen wird in Kürze berichtet werden. [17]

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen vielversprechende neue Wege zur Synthese von Thiolato und Sulfenatoplatin(II)komplexen auf. Es konnte gezeigt werden, dass Platin(0)komplexe sowohl für die Erzeugung als auch Stabilisierung und Nachweis von reaktiven schwefelhaltigen Intermediaten geeignet sind.

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Chlorooligosulfanen mit dem Platin(0)komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  **22** gelang vermutlich die Erzeugung von Thiosulfinen und der Nachweis des umgelagerten Dithiirans durch Stabilisierung am  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(0)$ -Komplexfragment in Lösung (siehe S. 43). Über die Ergebnisse wird in Kürze berichtet werden. [101]

Die bei der Umsetzung von Bis(pentamethylen[1,2,4]trithiolan **50** und dessen 1-

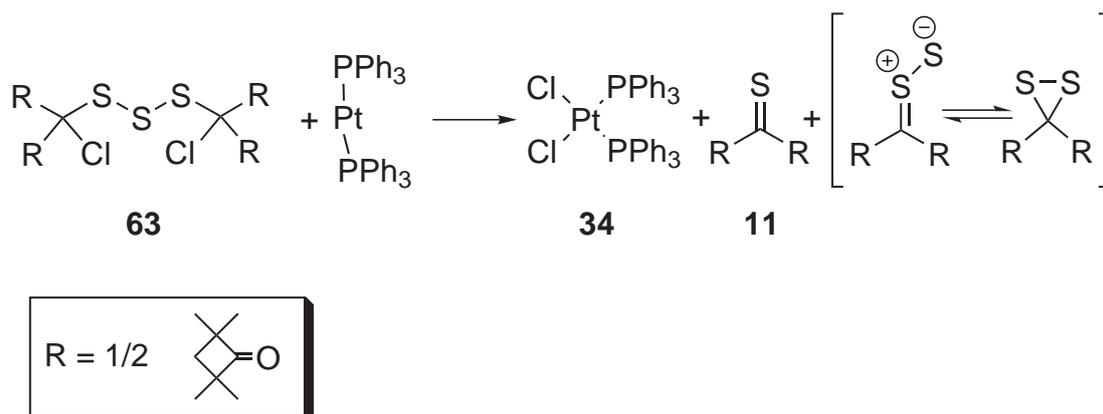


Abb. 65: Vermutete Bildung und Umlagerung eines Thiosulfins in ein Dithiiran aus der Reaktion eines  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(0)$ -Fragmentes mit dem  $\alpha$ -Chlorotrithiolan **63**.

und 4-Oxides mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$  **27** entstehenden Komplexe **52**, **53**, **54**, **55** konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden (siehe S. 34).

Durch den Vergleich von Thiolato- und Sulfenatoligand in den Komplexen **54** und **52** konnten gesicherte Daten zur Änderung der Koordinationseigenschaften durch Oxidation von Thiolen zu Sulfenaten in durch ein Kohlenstoff verbrückten Dithiolatkomplexen gewonnen werden.

Die Reaktion verläuft über die Insertion eines Platin(0)fragmentes in die Schwefel-Schwefelbindung des [1,2,4]Trithiolans und anschließenden Zerfall unter Abspaltung eines Thioketons bzw. Sulfins zu den Komplexen **54** und **52**. Durch Stabilisierung der Zwischenstufe unter Verwendung von dppe an Stelle von  $\text{PPh}_3$  konnte der Mechanismus weiter abgesichert werden (siehe S. 28 und 32).

Weiterhin konnte eine Reihe von Platin(0)komplexen mit den dppbe- und dppn-Liganden hergestellt werden. Dabei wurde die Synthese der Platin(0)komplexe vereinfacht und es wurde gezeigt, dass sich auf diese Weise eine große Zahl von Platin(0)komplexen in kleinem Maßstab und in hoher Reinheit auf einfache Weise darstellen lässt (siehe S. 17).

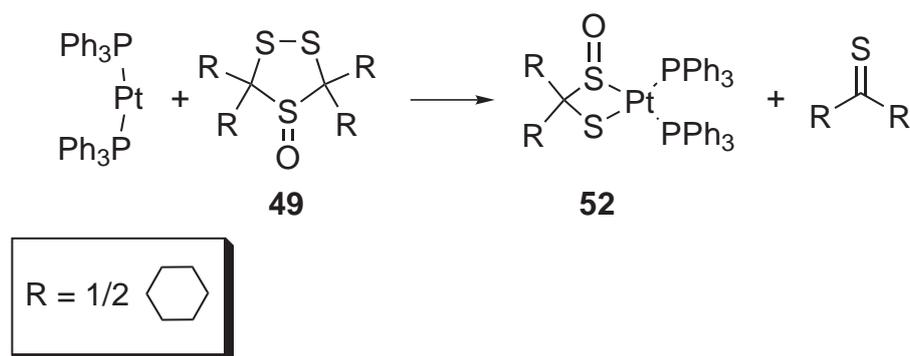


Abb. 66: Synthese des Thiolatosulfenatokomplexes **52** ausgehend von [1,2,4]Trithiolan-4-oxid **49**.

Die Reaktion des (dppn)Pt(0)komplexes **23** mit dem Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan **50** führte unerwarteterweise nicht zum Ziel. Da mit einer Verkleinerung des  $\angle(\text{P}-\text{Pt}-\text{P})$ -Winkels die Bindung des Olefins an das Platin(0)komplexfragment stark zunimmt, können keine reaktiven Platin(0)fragmente frei werden (siehe S. 39 und 101).

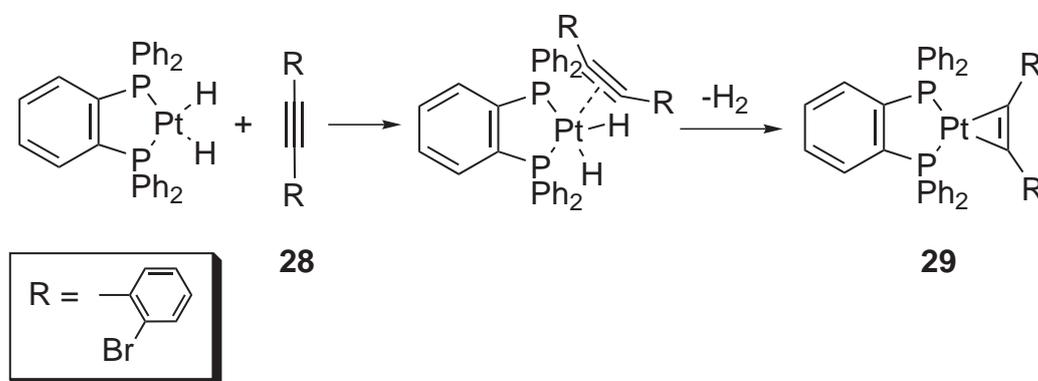


Abb. 67: Bildung des vermutlich ersten arylbromidsubstituierten Platin(0)komplexes **29**.

Diese Vermutung wurde durch die Isolierung des (dppbe)Platin(0)adduktes des Bis-*o*-Brom-Tolans bestätigt, in diesem Komplex findet man keinen Einschub des Platin(0)fragmentes in die Aryl-Brom-Bindung (siehe S. 21 und 91).

Schließlich wurde die Synthese von Käfigthioketonen intensiv untersucht, dabei konnte die Synthese des stark von der Rückseite abgeschirmten Thiones **83** stark verbessert werden. Das Thioketon **83** zeichnet sich durch eine hohe Beständigkeit aus, die hauptsächlich durch die benachbarte Dimethoxygruppe verursacht wird und eine Umhybridisierung des Thioketonkohlenstoffs von  $sp^2$  zu  $sp^3$  erschwert (siehe S. 57).

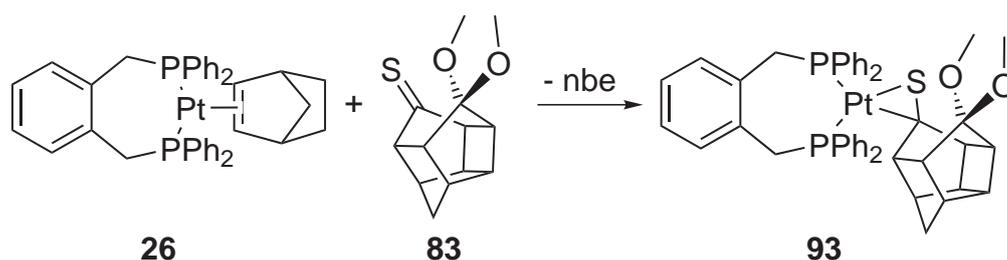


Abb. 68: Synthese des Thioketonkomplexes **93** aus dem stark von der Rückseite abgeschirmten Thioketon **83**.

Durch Umsetzen der Platin(0)komplexe mit Käfigthionen konnte eine Vielzahl von Käfigthionplatin(0)komplexen erhalten werden. Besonders interessant sind hierbei die Komplexe **92**, **93**, **95**, **97** des dimethoxysubstituierten Käfigthions **83**. Hier findet man einen sehr kurzen intermolekularen Abstand zwischen Sauerstoff und Schwefel von etwa  $2,8\text{\AA}$ , welcher etwa  $0,5\text{\AA}$  kürzer als der van der Waals-Radius ist (siehe S. 66).

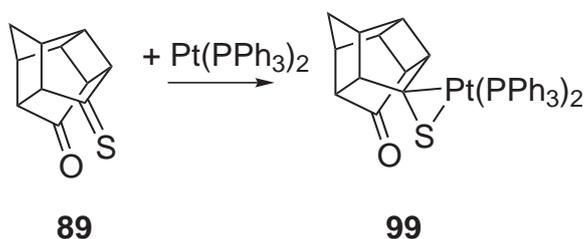


Abb. 69: Synthese des Thioketonkomplexes **99** durch Abfangen des *in situ* erzeugten Monothioketons **89**.

Durch Verwendung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  **81** als Thionierungsreagenz konnte das Monothioketon **89** *in situ* hergestellt und am  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Komplexfragment als Thioketonkomplex **99** stabilisiert werden (siehe S. 65).

## 8 Experimentelle Durchführung

### 8.1 Reagenzien und Geräte

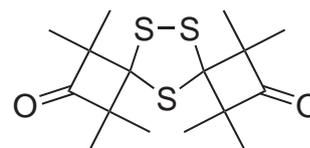
Alle umgesetzten Reagenzien und Lösungsmittel waren von kommerzieller Qualität, wenn angegeben erfolgte die Reinigung nach den üblichen Methoden [92]. Der Verlauf der Reaktionen wurde, wenn angegeben, durch Dünnschichtchromatographie nach der aufsteigenden Methode verfolgt. Dazu wurden DC-Alufolien mit Kieselgelbeschichtung F<sub>254</sub> der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht bei 254 und 366nm. Für die präparative Säulenchromatographie diente als stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße 0,2-0,05mm, wenn nicht anders angegeben) der Firma Merck. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Mikroskop mit Heiztisch ST25 der Firma Franz Küstner Nachf. Dresden gemessen und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem 2000 FT-IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer. Sie wurden wie folgt angegeben, Wellenzahl der Bande gefolgt von der Intensität (s - stark, m - mittel, w - schwach). Die Massenspektren wurden an einem Gerät Finnagen Mat SSQ 710 bzw. Mat 95 XL aufgenommen. Die Messungen der NMR-Spektren erfolgte, wenn nicht anders angegeben, an einem 200MHz Gerät AC200 der Firma Bruker. Die 400MHz Spektren wurden an einem Gerät AC400 der Firma Bruker gemessen. Alle Spektren der Verbindung **48** wurden an einem 400MHz Delta-NMR der Firma Jeol aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind auf die Lösungsmittelsignale bezogen. Die Verbindungen **5**, **50** [102], **39**, **44** [103, 104] und **81** [105] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. **11**, **62**, **63**, **64**, **65**, **66**, **68**, **69**, **70**, **100** wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. G. Mlostoń erhalten. Alle anderen Substanzen wurden kommerziell erworben. Die Synthese der Platinkomplexe erfolgte unter Schutzgas die Aufarbeitung wurde an der Luft durchgeführt, wenn nicht anders angegeben.

## 8.2 FVP-Experimente mit [1,2,4]Trithiolanen

### 8.2.1 Synthese von spiro-2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-3-on[1,2,4]trithiolan **9**

Synthese nach [85]

Thioketon **11** (304mg, 2mmol) und Schwefel (64mg, 4mmol) werden in Xylen (1ml) gelöst und 3 Tage auf 125°C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer Kugelrohrdestille abgezogen und das erhaltene Rohprodukt aus Hexan



**9**

umkristallisiert. Eine weitere Reinigung durch Sublimation bei 70°C und 0,5mbar

ist möglich.

Ausbeute (400mg; 1,1mmol; 60%) als weißer Feststoff.

$C_{16}H_{24}O_2S_3$  (344,56g/mol)

Smp. 88-92°C;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,41 (s, 12H); 1,48 (s, 12H).

### 8.2.2 FVP von spiro-2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-3-on[1,2,4]trithiolan **9**

Bei 450°C:

[1,2,4]Trithiolan **9** (50mg) wurde mit der beschriebenen Apparatur pyrolysiert. Es wurde eine 1:1 Mischung aus **9** und **10** erhalten. Die Produkte konnten an Hand der  $^1H$ -NMR Spektren zugeordnet werden.

Bei 1000°C:

Das [1,2,4]Trithiolan **9** (50mg) wurde in einem Heizrohr mit Füllung pyrolysiert. Es wurde eine Mischung aus vielen unidentifizierbaren Substanzen erhalten.

Bei 700°C:

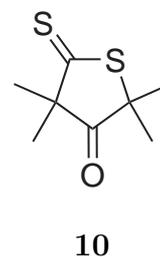
200mg **9** wurden mit der beschriebenen Apparatur pyrolysiert. Es wurde eine Mischung aus verschiedenen Zersetzungsprodukten und Dithiolacton **10** erhalten. **10** wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Hexan/CHCl<sub>3</sub> 1:3) gereinigt und aus Pentan bei -78°C umkristallisiert.

Ausbeute 40mg (0,21mmol 38%) leicht sublimierende gelbe kristalline Nadeln.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (188,31g/mol)

R<sub>f</sub>=0,5 (Petrolether/CHCl<sub>3</sub> 1:3); Smp. 32-39°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,62 (s, 6H); 1,35ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 242,8 (C=S); 216,5 (C=O); 63,2; 61,2; 28,0 (CH<sub>3</sub>); 27,7ppm (CH<sub>3</sub>); IR (CsI) (in cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (CH<sub>3</sub>); 2929 (CH<sub>3</sub>); 1736 (C=O);

MS (DEI):  $\frac{m}{z}$  = 188 (Basispeak, M<sup>+</sup>), 86 (40%, Me<sub>2</sub>C=C=O<sup>+</sup>).

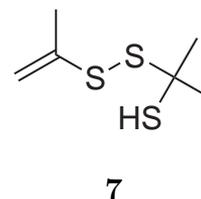


### 8.2.3 FVP von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon **101**

Thioketon **101** (50mg) wurde bei 700°C pyrolysiert, es wurde eine komplexe Mischung aus verschiedenen Zersetzungsprodukten erhalten.

### 8.2.4 FVP von 2,2,4,4-Tetramethyl[1,2,4]trithiolan **5**

Das [1,2,4]Trithiolan **5** (300mg, 1,6mmol) wurde pyrolysiert, dabei wurde ein nahezu farbloses Öl erhalten, welches mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vom Kühlfinger gewaschen wurde. Das erhaltene Produkt war für die spektroskopische Charakterisierung sauber genug. Es wurde als 2-(2-(Prop-1-en-2-yl)disulfanyl)propan-2-thiol **7** identifiziert.



Ausbeute (280mg; 1,5mmol; 93%) farbloses Öl.

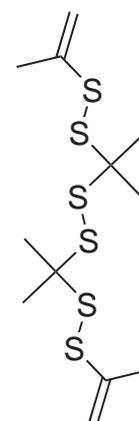
$C_6H_{12}S_3$  (180,35g/mol)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 5,32 (q  $^4J(^1H^1H)=0,7Hz$ , 1H, =CH<sub>2</sub>); 5,09 (q,  $^4J(^1H^1H)=1,4Hz$ , 1H, =CH<sub>2</sub>); 2,47 (m,  $^4J(^1H^1H)=0,8Hz$ , 1H, SH mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 2,04 (dd  $^4J(^1H^1H)=1,4Hz$   $^4J(^1H^1H)=0,7Hz$ , 3H, CH<sub>3</sub>); 1,68ppm (d,  $^4J(^1H^1H)=0,8Hz$ , 6H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 141,2; 111,4; 56,0; 32,6; 21,6ppm; IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3081$  (=CH<sub>2</sub>); 2965 (CH<sub>3</sub>); 2919 (CH<sub>3</sub>); 2549 (SH); 1624; 1611 (C=CH<sub>2</sub>).

### 8.2.5 Dimerisierung von 7 zu 8 mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**7** (200mg, 1,1mmol) wird in THF (5ml) gelöst und 0,5g einer 1:1 Mischung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaHCO<sub>3</sub> zugegeben, die Suspension wird für 24 Stunden gerührt (nach 2h wurden 50% Umsatz beobachtet). Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Es werden 150mg (0,42mmol, 76%) von **8** als gelbes Öl erhalten. Der Verbindung wurde die Struktur des durch S-S-Bindungsbildung entstehenden Produktes von **7** zugeordnet.

Ausbeute (150mg; 0,42mmol; 76%) gelbes Öl.



**8**

$C_6H_{12}S_3$  (180,35g/mol)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 5,35 (q  $^4J(^1H^1H)=0,5Hz$ , 1H, =CH<sub>2</sub>); 5,13 (q,  $^4J(^1H^1H)=1,4Hz$ , 1H, =CH<sub>2</sub>); 2,03 (m, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,64ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 141,4; 111,8; 63,1; 28,7; 21,6ppm; IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3083$  (=CH<sub>2</sub>); 2962 (CH<sub>3</sub>); 2918 (CH<sub>3</sub>); 1624; 1611 (C=CH<sub>2</sub>); MS (DEI):  $\frac{m}{z} =$

147 (100%,  $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{SSC}(\text{CH}_3)_2]^+$ ); 179 (26%,  $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{SSC}(\text{CH}_3)_2]^+$ ); 211 (10%,  $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{SSC}(\text{CH}_3)_2\text{SS}]^+$ ); 253 (15%,  $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{SSC}(\text{CH}_3)_2\text{SSCMe}_2]^+$ ); 285 (2%,  $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{SSC}(\text{CH}_3)_2\text{SSCMe}_2\text{S}]^+$ ).

### 8.2.6 Reaktion von **7** mit Iod zu **5**

Zu einer Lösung von **7** (80mg, 0,44mmol) in  $\text{CDCl}_3$  (0,5ml) wird ein Überschuß  $\text{I}_2$  gegeben. Die Lösung wird über Nacht stehengelassen. Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum findet man nur noch ein Singulett, welches **5** zugeordnet werden kann. Vermutlich katalysieren Spuren von HI oder HCl den Ringschluß zum 2,2,4,4-Tetramethyl[1,2,4]trithiolan **5**.

### 8.2.7 Reaktion von **7** mit $\text{CH}_2\text{N}_2$ und MeI

**7** wurde mit einer  $\text{CH}_2\text{N}_2$  Lösung in Petrolether bei  $0^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach 2h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel entfernt und **7** wurde unverändert wiedererhalten.

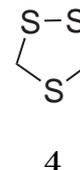
Eine Lösung von **7** und MeI in THF wurde 24h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird **7** unverändert wieder gewonnen. Wird  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Hilfsbase eingesetzt, wird die Umwandlung zu **8** beobachtet.

### 8.3 Synthese von [1,2,4]Trithiolanen und deren Oxiden

#### 8.3.1 Synthese des [1,2,4]Trithiolans 4

Synthese nach [106]

In einem 1l Dreihalskolben werden  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (33g, 138mmol) und Schwefel (7g, 28mmol  $\text{S}_8$ ) in Wasser (250ml) bei Raumtemperatur gerührt, bis sich eine klare orange Lösung gebildet hat. Dann wird  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300ml) zugegeben und über Nacht weiter gerührt. Man trennt die organische Phase ab und wäscht erst gründlich mit verdünnter Hydrogencarbonatlösung und dann mit Wasser. Danach wird das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur abgezogen und der verbleibende Rückstand destilliert (Sdp.  $120^\circ\text{C}$  bei 3mbar).



Ausbeute (1-2g; 8-16mmol) gelbe Flüssigkeit.

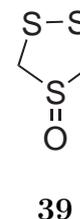
$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3$  (124g/mol)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,19ppm (s, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 45,3ppm; MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 124$  (Basispeak+Molpeak); 45 (50%); 78 (15%).

#### 8.3.2 Synthese des [1,2,4]Trithiolan-1-Oxids 39

In einem 100ml Einhalskolben wurde [1,2,4]Trithiolan 4 (1g, 8mmol) in Aceton (50ml) gelöst, dann wurde Natriummetaperiodat (3,2g; 16mmol), gelöst in destilliertem Wasser (5ml), zugegeben. Die Lösung wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei kann die Reaktion mittels DC (Kieselgel, Diethylether) verfolgt werden. Das ausgefallene Natriumiodat und Natriumperiodat wurde abfiltriert. Die verbliebene Lösung wurde auf 20ml eingeeengt und mit Methylenchlorid (2 x 25ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Diethylether)

Ausbeute (250mg; 1,8mmol; 23%) leicht gelbes Öl.



$C_2H_4S_3O$  (140g/mol)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): AB-Spinsystem (S(=O)- $CH_aH_b$ -S) 3,98 (d) und 4,61 (d)

$^2J(H_aH_b)=12Hz$ ; AB-Spinsystem (S- $CH_cH_d$ -S) 4,39 (d) und 4,70ppm (d)

$^2J(H_cH_d)=10Hz$ ;  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): (S(=O)- $CH_2$ -S) 69,1; (S- $CH_2$ -S) 43,4ppm.

### 8.3.3 Synthese des [1,2,4]Trithiolan-4-Oxids 44

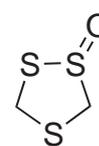
In einem 100ml Schlenkgefäß wurde [1,2,4]Trithiolan **4** (1g, 8mmol) in  $CH_2Cl_2$  (20ml) gelöst, auf  $-78^\circ C$  gekühlt und portionsweise *m*-CPBA (70%ig) (1,72g; 7mmol) über 30min zugegeben und noch vier Stunden weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  (400ml) gelöst, mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Das verbleibende Produkt wurde aus Heptan/Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute (200mg; 1,4mmol; 18%) weißer Feststoff.

$C_2H_4S_3O$  (140g/mol)

Smp.  $79,5^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): AB-Spinsystem (S(O)- $CH_aH_b$ -S) 4,22 (d) und

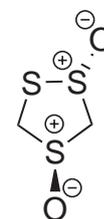
3,94ppm (d)  $^2J(H_aH_b)=12Hz$ ;  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 67,2ppm.



44

### 8.3.4 Synthese des [1,2,4]Trithiolan-*trans*-1,4-Dioxids 102

In einem 100ml Schlenkgefäß werden [1,2,4]Trithiolan **4** (1g, 8mmol) in  $CH_2Cl_2$  (30ml) gelöst, auf  $-78^\circ C$  gekühlt und portionsweise *m*-CPBA(70%ig) (4g, 16mmol) über 30min zugegeben. Es wird noch 24 Stunden gerührt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand mit Diethylether (3x10ml) gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser oder MeCN umkristallisiert.



102

Ausbeute (500mg; 3,2mmol; 40%) weißer Feststoff.

$C_2H_4S_3O_2$  (156g/mol)

Smp. 150°C u. Zers.;  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ ): AB-Spinsystem (S(=O)-CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>-S(=O)) 5,26 (d) und 4,80 (d)  $^2J(H_aH_b)=12Hz$ ; (S(O)-CH<sub>c</sub>H<sub>d</sub>-S) 4,90 (d) und 4,76ppm (d)  $^2J(H_cH_d)=12Hz$ ;  $^{13}C$ -NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO): (S(O)-CH<sub>2</sub>-S(O)) 87,8; (S-CH<sub>2</sub>-S(O)) 61,2ppm; IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2973$ ; 1105; 1024; 840; IR (Me-CN-Lösung) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1094/1067$  (S=O); MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 94$  (Basispeak); 46 (70); 126 (44); 140 (18); 157 (Molpeak+1) (17);

EA: gef. C: 15,43%, H: 2,63%, S: 58,74%;

ber. C: 15,37%, H: 2,58%, S: 61,57%.

### 8.3.5 Synthese des Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan-1-oxid **51** und -4-oxid **49**

Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan **50** (1g, 3,8mmol) wurde in  $CH_2Cl_2$  (20ml) gelöst, bei 0°C wurde *m*-CPBA (70%-ige) (1,2g; 5,4mmol), gelöst in  $CH_2Cl_2$  (10ml), zutropft. Nachdem langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde zweimal mit  $NaHCO_3$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingengt. Das erhaltene Gemisch von Trithiolanoxiden wird säulenchromatographisch aufgearbeitet ( $SiO_2$ , Hexan/Ether 3:1). Dabei werden 70mg des 1-Oxides, 240mg des 4-Oxides sowie eine 2:1 Gemisch zweier höherer Oxide erhalten.

Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan-1-oxid **51**:

Ausbeute (70mg; 0,25mmol; 6,6%) leicht gelbes Öl läßt sich aus Diethylether kristallisieren.

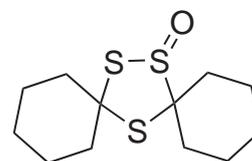
$C_{12}H_{20}OS_3$  (277,49g/mol)

Smp. 46°C;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,25-2,1 (m, 4H); 2,1-1,9

(m, 4H); 1,8-1,3 (m, 12H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 95,5 (qt.

C); 82,3(qt. C); 45,9; 43,6; 36,8; 32,4; 29,5; 26,8; 26,1; 25,6; 25,0; 24,7; 24,2; 23,0ppm; IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2920$  (s); 1447 (s); 1098 (s, S=O);

EA: gef. C: 52,15%, H: 6,59%, S: 35,01%;



**51**

ber. C: 52,13%, H: 7,29%, S: 34,79%.

Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan-4-oxid **49**:

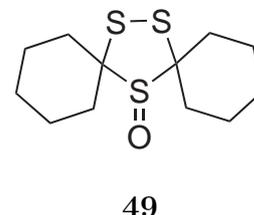
Ausbeute (240mg; 0,86mmol; 23%)

$C_{12}H_{20}OS_3$  (277,49g/mol)

Smp. 115°C u. Zers.;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,09 (m); 1,97 (dm); 1,90 (dt); 1,78 (m); 1,63 (m); 1,33 (m);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 84,6 (qt. C); 33,7; 28,2; 25,2; 24,6; 23,1; IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2931$  (s); 1443 (s); 1067 (s, S=O);

EA: gef. C: 52,06%, H: 7,21%, S: 34,92%;

ber. C: 52,13%, H: 7,29%, S: 34,79%.

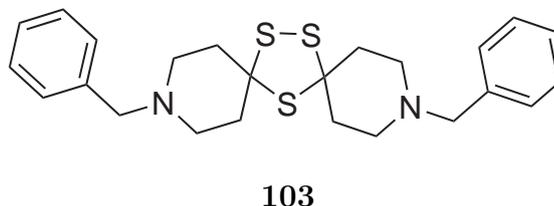


höhere Oxide (nicht eindeutig charakterisierbar, Gemisch von 2 Verbindungen):

MS (DEI): 131 (Basispeak, Cyclohexylsulfon); 81 (90,  $S_2O$ ); 114 (60, Cyclohexylthion); 228 (15, Dioxid- $S_2O$ ); 293 (20, Molpeak Dioxid); 309 (7%, Molpeak Trioxid);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,5-1,2 (m);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): Verb 1 (30% Anteil): 103,5 (qt. C); 93,1 (qt. C); Verb 2 (70% Anteil): 91,4 (qt. C); 86,7 (qt. C); Verb 1 oder 2: 36,9; 36,3; 35,0; 32,3; 32,0; 30,9; 30,0; 26,5; 26,0; 25,5; 24,9; 24,7; 24,72; 24,68; 24,5; 24,4; 24,1; 24,0; 23,2; 22,5; 21,6.

### 8.3.6 Synthese des 4-spiro(1-Benzylpiperidin)[1,2,4]trithiolan **103**

Die Synthese erfolgte analog der von ASINGER [102] beschriebenen, jedoch wurde nach Zugabe der Essigsäure mit 10%iger NaOH wieder basisch gemacht und dann mit Ether extrahiert. Der Ether wurde



möglichst schnell am Rotationsverdampfer abgezogen. Es ist darauf zu achten, dass möglichst alles n-Butylamin entfernt wird, um die Rückreaktion zu vermei-

den. Es wurde noch einmal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute etwa 35% 4-spiro(1-Benzylpiperidin)[1,2,4]trithiolan **103**

$C_{24}H_{30}N_2S_3$  (442,70g/mol)

Smp. 95°C u. Zers.;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,09(m); 7,31(s,10H); 3,52(s,4); 2,56(m,8H); 2,3(m,8H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 137,9; 128,7; 127,9; 126,8; 78,2; 62,5; 52,7; 38,8; MS (DEI):  $\frac{m}{z}$  = 173(Basispeak), 204 (85%), 237 (72%), 442 (Molpeak, 25%);

EA: gef. C: 64,78%, H: 6,72%, N: 6,29%, S: 21,87%;

ber. C: 65,12%, H: 6,83%, N: 6,33%, S: 21,73%.

## 8.4 Herstellung von 1,2-Bis(*o*-bromophenyl)ethin 28

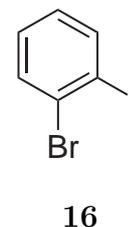
### 8.4.1 Synthese von *o*-Bromiodbenzol 16

Synthese nach [34]

Farbloses Öl (Smp. 12°C).

$C_6H_4BrI$  (282,90g/mol)

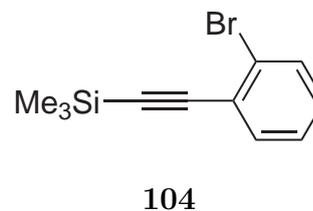
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,84 ((dd,  $^3J(^1H^1H) = 7,8Hz$ ), ( $^4J(^1H^1H) = 1,6Hz$ ), 1H); 7,60 ((dd,  $^3J(^1H^1H) = 8Hz$ ), ( $^4J(^1H^1H) = 1,6Hz$ ), 1H); 7,18 ((dt,  $^3J(^1H^1H)=7,6Hz$ ), ( $^4J(^1H^1H)=1,6Hz$ ), 1H); 6,97ppm ((dt,  $^3J(^1H^1H)=7,6Hz$ ), ( $^4J(^1H^1H)=1,6Hz$ ), 1H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 140,2; 132,6; 129,6; 129,3; 128,3; 101,2 (C-I).



### 8.4.2 Synthese von (2-(*o*-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan 104

Synthese nach [107]; Reaktion unter Argon.

In einem 100ml Schlenkgefäß wurde *o*-Bromiodbenzenen **16** (5,5g; 19,5mmol) in Triethylamin (50ml) gelöst. Es wurden  $(Ph_3P)_2PdCl_2$  (100mg) und CuI (100mg) zugegeben, der Schlenk mit einem Septum verschlossen und über eine Spritze Trimethylsilylacetylen (2,2g; 0,23mmol) zugespritzt. Die Lösung



verfärbte sich recht bald schwarz und nach einiger Zeit fiel  $Et_3N \cdot HI$  aus. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, der ausgefallene Feststoff über Celite<sup>®</sup> abfiltriert und nochmals mit Ether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt und der Rückstand in einer Kugelrohrdestille destilliert.

Ausbeute (4,2g; 16,6mmol; 85%) farbloses Öl.

$C_{11}H_{13}BrSi$  (253,21g/mol)

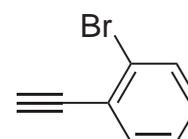
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,53 ((dd,  $^3J(^1H^1H) = 7,6Hz$ ), ( $^4J(^1H^1H) = 1,8Hz$ ), 1H); 7,46

((dd,  $^3J(^1H^1H) = 7,6\text{Hz}$ ), ( $^4J(^1H^1H) = 1,8\text{Hz}$ ), 1H); 7,20 ((dt,  $^3J(^1H^1H) = 7,6\text{Hz}$ ), ( $^4J(^1H^1H) = 1,8\text{Hz}$ ), 1H); 7,11 ((dt,  $^3J(^1H^1H) = 7,8\text{Hz}$ ), ( $^4J(^1H^1H) = 1,8\text{Hz}$ ), 1H); 0,27 (s, 9H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 133,6; 132,3; 129,5; 126,8; 125,7; 125,2; 103,0; 99,6; -0,2.

### 8.4.3 Synthese von *o*-Bromethinylbenzen 105

Synthese nach [107]

(2-(*o*-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan **104** (1,4g; 5,5mmol) wurden in THF (30ml) gelöst. Zu der Lösung wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  TBAF (1,8g; 5,7mmol) gelöst in THF (10ml) langsam zuge-



**105**

tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde bei RT noch 2 Stunden gerührt. Es wurden 100ml Ether zugegeben, mit Wasser

mehrmals gründlich gewaschen, über eine kleine Silicaschicht filtriert und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden ein leicht gelbes Öl erhalten welches nicht weiter aufgearbeitet wurde.

Ausbeute (1,1g; Noch Lösungsmittel anhaftend aber nahezu quantitative Ausbeute.)

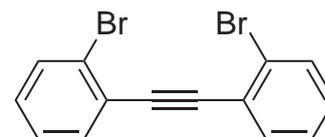
$\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}$  (195,06g/mol)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,5(m, 2H); 7,1(m, 2H); 3,33(s, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 134,0; 132,4; 129,9; 126,9; 125,5; 124,2; 81,7(2 C, die sich überlagern).

### 8.4.4 Synthese von 1,2-Bis(*o*-bromophenyl)ethin 28

nach [107]; Reaktion unter Argon.

Es wurden *o*-Bromethinylbenzen **105** (1,1g; 5,5mmol berechnet für 100% Ausbeute beim Entschützen) und *o*-Bromiodbenzen **16** (1,5g; 5,3mmol) in Triethylamin (20ml) gelöst. CuI (50mg) und



**28**

(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (50mg) wurden zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich bald schwarz und es fiel Et<sub>3</sub>NHI aus. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht weitergerührt, das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organischen Extrakte mit Wasser, NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und nochmal mit Wasser gewaschen. durch eine kurze Schicht Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, und der Rückstand umkristallisiert.

Ausbeute (1,2g; 3,6mmol; 65%) weißer Feststoff.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (336,02g/mol)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,59 ((dm, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 8Hz), 2H); 7,27 ((dt, (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 8Hz), (<sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 1,4Hz), 1H); 7,16 ((dt, (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 8Hz), (<sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H) = 1,8Hz), 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 133,6; 132,5; 129,7; 127,0; 125,5; 125,0; 92,2.

## 8.5 Synthese von Platin(II)- und Platin(0)- Ausgangskomplexen

### 8.5.1 Synthese des $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ **34**

Synthese abgewandelt nach [37]

$\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (2g; 4,8mmol) wird mit  $\text{PPh}_3$  (3,7g; 14,4mmol) verrieben und in 25ml Toluol suspendiert<sup>12</sup>. Das Gemisch wird ca. 10 Stunden bis zum Verschwinden der rosa Farbe des  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  unter Rückfluß erhitzt. Es wird abgesaugt und mit Ethanol, viel Wasser, Ethanol und reichlich Diethylether gewaschen.

Ausbeute (3,5g; 4,4mmol; 92%) weißes Pulver.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{PtCl}_2$  (789g/mol)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,27ppm (m, 30H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 18,1ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2928\text{Hz}$ )).

### 8.5.2 Synthese des $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ **106**

Synthese abgewandelt nach [37]

Es wurde statt in einer geschlossenen Apparatur in einem Erlenmeyerkolben gearbeitet, um den Ethylenbedarf zu verringern. Die Ausbeute und Reinheit leidet darunter nicht. Es wurde  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  **34** (1g; 1,3mmol) in 10ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in 10ml Ethanol suspendiert und  $\text{NaBH}_4$  (220mg; 5,8mmol) portionsweise zugegeben, mit 40 ml Ethanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute (750mg; 1mmol; 76%) leicht bräunliches Pulver

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Pt}$  (747g/mol)

$^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ): 6,9 (m, 18H); 7,4 (m, 12H); 2,45ppm (d,

---

<sup>12</sup>wichtig ist es, die teilweise großen Kristalle des  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  sehr klein zu verreiben

$4\text{H}(^3\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=2,7\text{Hz})$  mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^2\text{J}(^1\text{H}^{195}\text{Pt})=60,5\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $\text{d}_8$ ): 38,3ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3743\text{Hz}$ )).

### 8.5.3 Synthese des (dppe)PtCl<sub>2</sub> 107

Es wurde 500mg 1,2-Bis(Diphenylphosphin)ethan (dppe) (500mg, 1,25mmol) und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (500mg; 1,2mmol) in 100ml Toluol 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wurde der Niederschlag über eine Schlenkfritte abgesaugt und dieser mit 50ml Aceton extrahiert; dabei fällt ein schneeweißes, feinkristallines Produkt aus, welches abgesaugt und getrocknet wird.

Ausbeute (700mg; 1,05mmol; 87%) schneeweißes Pulver.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>P<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (665g/mol)

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,83 (m, 8H); 7,46 (m, 12H); 2,22ppm (d, 4H, ( $^2\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=18,2\text{Hz}$ ));  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub> + DMSO- $\text{d}_6$  3:1): 50,3ppm (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3620\text{Hz}$ )).

### 8.5.4 Synthese des (dppe)Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 46

Synthese leicht abgewandelt nach [4]

In einen 250ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich und Schlenkansatz wurde (dppe)PtCl<sub>2</sub> **107** (1g; 1,5mmol) eingewogen. In einem Präparaterohr wurde NaBH<sub>4</sub> (335mg, 9mmol) eingewogen und dieses am Dreihalskolben so befestigt, daß der Inhalt langsam zugegeben werden konnte. Durch den Tropftrichter wurden ketyliertes THF (10ml) und Ethanol (10ml) gegeben. Die Suspension wurde auf 0°C gekühlt, und Ethylen aus einem Ballon eingeleitet. Das NaBH<sub>4</sub> wurde langsam zugegeben, dabei färbte sich die Lösung gelb, es wurde noch etwa 30min bei 0°C unter Ethylenatmosphäre weitergerührt. Es wurde Ethanol (80ml) zugetropft. Der Niederschlag wurde abgefrittet,

dann mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute (700mg; 1,1mmol; 73%) eines gelben Pulvers, welches unter Argon / Ethylen bei -20°C gelagert wird.

$C_{28}H_{30}P_2Pt$  (631g/mol)

$^1H$ -NMR (Benzen- $d_6$ ): 7,0 (m, 12H); 7,75 (m, 8H); 2,89 (d, ( $^3J(^1H^{31}P)$ )=1,5Hz) mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^2J(^1H^{195}Pt)$ =60,1Hz), 4H, ( $\eta^2$ - $C_2H_4$ ); 2,03ppm (d, ( $^2J(^1H^{31}P)$ )=13,3Hz) mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^3J(^1H^{195}Pt)$ =16Hz), 4H, Ethylenbrücke);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ): 57,9ppm (s, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)$ )=3302Hz))

### 8.5.5 Synthese der Norbornaen-Pt(0)komplexe **23**, **24**, **25**, **26**, **27**

Allgemeine Vorschrift:

Der entsprechende Dichlorokomplex(100-150mg) wurde in THF (8ml) und Ethanol (2ml) unter Argon in einem Schlenkgefäß suspendiert und Norbornaen (250mg) zugegeben. Danach wurde festes  $NaBH_4$  (zirka 20mg) am besten in Form von kleinen Körnchen zugegeben und über Nacht gerührt. Danach hatte sich das Platindichlorid meist vollständig gelöst und die Lösung war je nach Ligand farblos (**14**, **108**, **109**), gelb (**13**) bis rot (**12**) gefärbt. Es war nur eine leicht Trübung durch oxidiertes  $NaBH_4$  erkennbar. Dann wurde im Schlenkgefäß mit Wasser (2x5ml) gewaschen, die Phasen mit Hilfe einer Pipette getrennt. Dabei wurde jeweils so viel Ether/THF zugegeben, dass sich der Platinkomplex gut löst. Die nach dem Waschen klare<sup>13</sup> organische Phase wurde über  $Na_2SO_4$  getrocknet, das Lösungsmittel durch Kälte destillation abgezogen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt ist für die meisten Zwecke sauber genug, alle Komplexe lassen sich gut (außer **24**) aus einer norbornaenhaltigen Lösung durch Eindiffundieren von Pentan kristallisieren. Die Platin(0)komplexe zeichnen sich durch eine dramatisch erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, so

<sup>13</sup>War die Phase noch trüb, wurde zusätzlich über Celite<sup>®</sup> filtiert.

ist der (dppn)Pt(0)komplex **23** in Ether sehr gut löslich, der Platin(II)komplex **18** aber in nahezu allen Lösungsmitteln unlöslich. Die Ausbeuten hängen im Allgemeinen von der Qualität der Platin(II)komplexe ab, die Reaktion ist jedoch quantitativ. Wird auf die Kristallisation verzichtet, werden isolierte Ausbeuten von 60-90% erreicht.

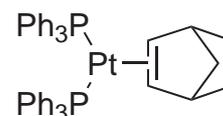
(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-nbe) **27**:

C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Pt (813,80g/mol)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,28 (m, 30H); 2,32 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>195</sup>Pt)=64,4Hz), 2H); 2,26 (s, 2H); 1,6-0,7 (m, 5H); 0,18 (d J=8Hz, 1H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 37,5ppm (s, mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=3550Hz));

EA: gef. C: 63,53%, H: 5,00%;

ber. C: 63,46%, H: 4,95%.



**27**

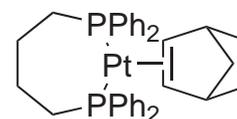
(dppb)Pt(η<sup>2</sup>-nbe) **25**:

C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>Pt (715,70g/mol)

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): 7,55 (m, 8H); 7,00 (m, 12H); 2,68 (m, 3H); 2,51 (s, 2H); 2,28 (m, 4H); 1,60 (m, 4H); 1,28 (m, 4H); 0,41 (d J= 8Hz, 1H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): 29,3ppm (s, mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=3338Hz));

EA: gef. C: 58,91%, H: 5,35%;

ber. C: 58,74%, H: 5,65%.

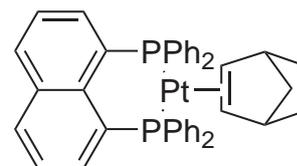


**25**

(dppn)Pt(η<sup>2</sup>-nbe) **23**:

C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Pt·1,5THF (893,90g/mol)

UV/Vis λ (log(ε)) : 298 (4,2); 445nm (2,95); <sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): 7,51 (m, 2H); 7,41 (m, 2H); 7,30 (m, 8H); 6,88 (m, 12H); 2,97 (s, 2H); 2,83 (s mit



**23**

$^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^2\text{J}({}^1\text{H}^{195}\text{Pt})=63,6\text{Hz}$ ), 2H); 1,77 (m, 2H); 1,59 (m, 1H); 1,42 (m, 2H); 0,61 (d  $\text{J} = 8\text{Hz}$ , 1H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $\text{d}_8$ ): 25,3ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3027\text{Hz}$ )); MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 690$  (M-nbe,Basispeak); 784 (Molpeak, 40%);

EA: gef. C: 62,98%, H: 5,38%;

ber. C: 63,15%, H: 5,41%.

(*o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ )Pt( $\eta^2$ -nbe) **26**:

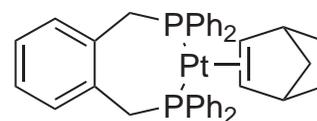
$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Pt} \cdot 2\text{THF}$  (907,95g/mol)

$^1\text{H}$ -NMR (Toluol- $\text{d}_8$ ): 7,5 (m, 8H); 7,0 (m, 12H); 6,59 (m, 2H); 6,13 (m, 2H); 3,83 (m, P- $\text{CH}_2$ -Ar, 4H); 2,67 (s, 2H); 2,42 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^2\text{J}({}^1\text{H}^{195}\text{Pt})=62\text{Hz}$ ),

2H); 1,552 (m, 2H); 1,25 (m, 2H); 1,01 (m, 2H); 0,322 (bs, 1H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $\text{d}_8$ ): 19,84ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3439\text{Hz}$ )); MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 66$  (Basispeak); 668 (M-nbe, 25%); 762 (Molpeak, 7%);

EA: gef. C: 62,08%, H: 6,05%;

ber. C: 62,17%, H: 5,99%.



**26**

(dppbe)Pt( $\eta^2$ -nbe) **24**:

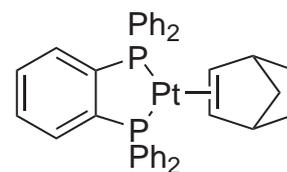
$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Pt}$  (735,69g/mol)

UV/Vis  $\lambda$  ( $\log(\epsilon)$ ) : 304nm( 3,95);  $^1\text{H}$ -NMR (Toluol- $\text{d}_8$ ): 7,55 (m, 8H); 6,9 (m, 16H); 3,05 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^2\text{J}({}^1\text{H}^{195}\text{Pt})=66\text{Hz}$ ), 2H); 3,02 (s, 2H); 1,75 (m, 2H); 1,42 (m, 2H); 1,2-1,5 (m, 3H); 0,55 (d,  $\text{J} = 8\text{Hz}$ , 1H);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $\text{d}_8$ ): 58,1ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3159\text{Hz}$ )); MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 640$  (M-nbe,Basispeak); 735 (Molpeak, 15%);

EA: gef. C: 60,11%, H: 4,69%;

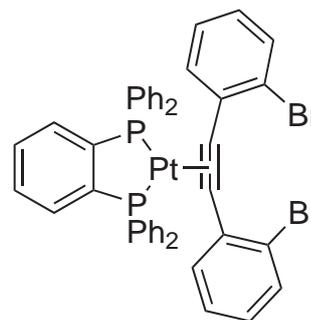
ber. C: 60,41%, H: 4,66%.



**24**

8.5.6 Synthese von (dppbe)Pt( $\eta^2$ -28) 29

Es wurde ähnlich wie bei der Synthese der Norbornaenkomplexe vorgegangen. Für das Gelingen der Synthese ist es entscheidend, dass zuerst der Hydridokomplex vollständig gebildet wird. Dieser wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und danach wird **28** zugegeben. Nach 2 h wurde die Reaktionmischung über Kieselgel filtiert und dann eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Das erhaltene Rohprodukt ist sehr sauber. Unter Einfluß von



29

Licht zerfällt der Komplex vermutlich unter Einschub des Platinkomplexfragmentes in die Ethinyl-Aryl-Bindung, dies lässt sich an Hand der Kopplungskonstanten im  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=1755/2451\text{Hz}$ ;  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P})=5\text{Hz}$ ) erkennen. Sehr ähnliche Reaktionen sind schon von MÜLLER [47] beschrieben worden.

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (977,56g/mol)

$^1\text{H}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ): 7,63 (m, dppbe, 10H); 7,42 (d;  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7,5\text{Hz}$ ; Tolan-H; 2H); 7,42 (d;  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8,5\text{Hz}$ ; Tolan-H; 2H); 6,93 (m, dppbe, 14H); 6,82 (dd,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2 \times 7,5\text{Hz}$ ; Tolan-H, 2H); 6,60 (dd,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7,5\text{Hz}$  u.  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8,5\text{Hz}$ ; Tolan-H, 2H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ): 51,3ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3184\text{Hz}$ )); MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak, nba); 721 ((dppbe)PtBr, 40%); 797 ((dppbePt(Ph-Br), 18%); 821 ((dppbePt(CC-Ph-Br), 4%); 897 ( $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 18%); 897 (Molepeak, 7%);

EA: gef. C: 54,09%, H: 3,55%, Br: 16,77%;

ber. C: 54,06%, H: 3,30%, Br: 16,35%.

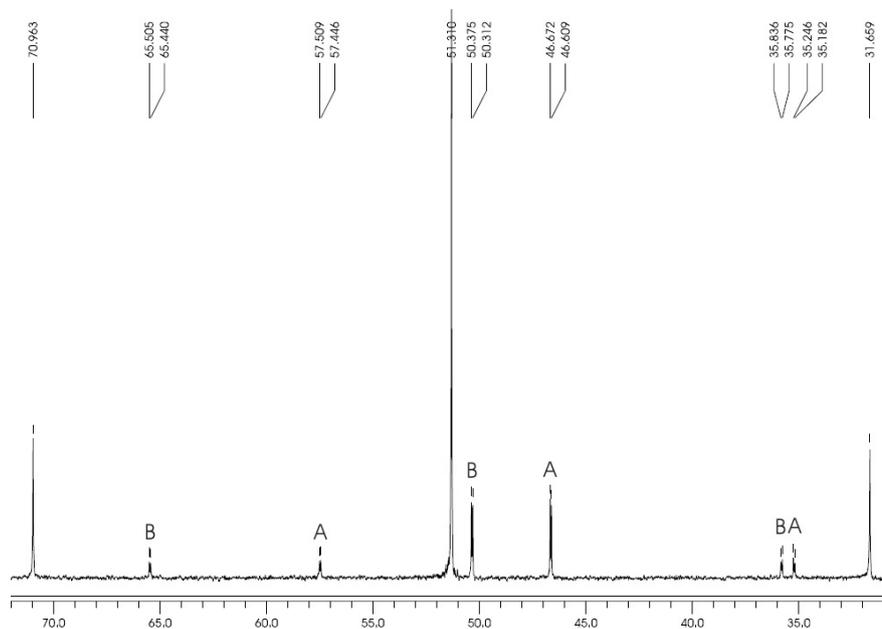
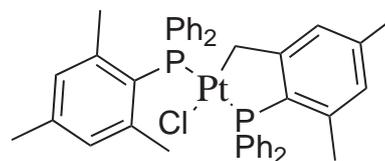


Abb. 70:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **29** nach 3 Wochen. Die mit A/B bezeichneten Signale können dem durch Einschub des Pt(0)-Fragments in die Arylethynylbindung entstehenden Komplex zugeordnet werden.

### 8.5.7 Synthese des cyclometallierten *trans*-(MesPh<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>PtCl-Komplexes

#### 32

Es wurde K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (150mg; 0,36mmol) und MesPh<sub>2</sub>P **30** (300mg; 1mmol) in Mesitylen (10ml) etwa 10h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde beendet, als die Suspension nur noch leicht rosa gefärbt war. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel mit Hilfe



#### 32

einer Kugelrohrdestille abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO<sub>2</sub>; Ether). Der Komplex wird dabei als erste größere Fraktion (R<sub>f</sub>=0.6) erhalten. Das Rohprodukt kann durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **32** in THF oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert werden.

Ausbeute (120mg; 0,135mmol; 37,5%) farblose Kristalle. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Rohproduktes findet man lediglich Signale für **30**, dessen Oxid und **32**.

$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{ClP}_2\text{Pt}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (923,19g/mol)

Smp. 240°C;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,9-7,76 (m, 8H); 7,40-7,36 (m, 6H); 7,29-7,24 (m, 6H); 6,84 (d, 2H)  $^4\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=3\text{Hz}$ ; 6,80 (s, 1H); 6,68 (s, 1H); 2,87 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat., 2H)  $^3\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=5,4\text{Hz}$ ,  $^2\text{J}(^1\text{H}^{195}\text{Pt})=92\text{Hz}$ ; 2,31 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 2,12 (s, 6H); 1,66 (s, 3H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AB-Spinsystem ( $\text{P}_a\text{P}_b$ ) 44,9ppm (d, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3215\text{Hz}$ )) und 22,5ppm (d, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2857\text{Hz}$ ))  $^2\text{J}(\text{P}_a\text{P}_b)=430\text{Hz}$ ; MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 303$  (Basispeak), 802 (20%, Molpeak-Cl);

$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{ClP}_2\text{Pt}\cdot 1/2\text{THF}$  (874,31g/mol)

EA: gef. C: 60,65%, H: 5,38%, Cl: 4,09%;

ber. C: 60,44%, H: 5,19%, Cl: 4,05%;

$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{ClP}_2\text{Pt}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (923,19g/mol)

EA: gef. C: 55,86%, H: 4,81%, Cl: 11,27%;

ber. C: 55,94%, H: 4,69%, Cl: 11,52%.

Wesentlich eleganter läßt sich **32** durch Einwirken von Sonnenstrahlen auf eine Lösung von **31** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten: Es wurden 40mg **31** in einem Probengläschen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3ml) gelöst und in einem mit Wasser gefüllten Bescherglas an einem sonnigen Frühlingstag 5 Stunden der Sonne ausgesetzt, dabei entfärbte sich die anfänglich gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand vollständig in  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR wurden nur Signale für **32** und **31** gefunden im Verhältnis 4:1. Ausbeute 80%.

### 8.5.8 Synthese des *trans*-(MesPh<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>-Komplexes **31**

In einem 100ml Rundkolben wurde MesPh<sub>2</sub>P **30** (150mg; 0,5mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30ml) gelöst. (COD)PtCl<sub>2</sub> (70mg; 0,18mmol) wurde in mehreren Portionen, in

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20ml) gelöst, zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Die klare Lösung wurde noch 20 Stunden gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, mit Ether (2x5ml) gewaschen und in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wieder aufgenommen. Durch Eindiffundieren von Ether in diese Lösung erhält man gelbe Kristalle von **31**.

Ausbeute (130mg; 0,15mmol; 83%) gelbe (gelb fluoreszierende) Kristalle.

C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (874,71g/mol)

Smp. 218°C u. Zers.; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

7,86-7,76(m, 8H); 7,38-7,24(m, 12H); 6,84(s,

4H); 2,286(s, 12H); 2,271(s, 6H); <sup>13</sup>C-

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 142,8(t, J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P)=5,1Hz);

139,9; 135,8(t, J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P)=6,1Hz); 131,6(t,

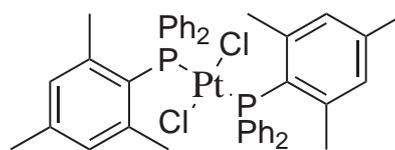
J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P)=27Hz); 130,9(t, J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P)=4,1Hz); 130,1; 127,6(t, J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P)=5,2Hz);

123,5(t, J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P)=28Hz); 25,1(t, J(<sup>13</sup>C<sup>31</sup>P)=3,7Hz); 21,0; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR

(CDCl<sub>3</sub>): 14,0ppm (s, mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=2584Hz));

EA: gef. C: 57,43%, H: 5,03%, Cl: 7,98%;

ber. C: 57,67%, H: 4,84%, Cl: 8,11%;

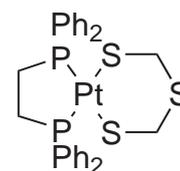


**31**

## 8.6 Synthese der Platina[2,4,6]trithiancyclen

### 8.6.1 Synthese des (dppe)Pt(-(S-CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>S) **47**

In einem Zentrifugenschlenk wurde [1,2,4]Trithiolan **4** (35mg, 0,28mmol) in THF (10ml) gelöst. In einem weiteren Schlenk wurden (dppe)Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) **46** (150mg, 0,2mmol) in THF (20ml) gelöst. Über einen Teflonschlauch wurde die gelbe (dppe)Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-Lösung bei -21°C zur gut gerührten [1,2,4]Trithiolanlösung getropft. Es wurde auf zirka 10°C

**47**

erwärmt und das Lösungsmittel durch Kälteedestillation auf zirka 5ml eingengt. Zum Ausfällen wurde Pentan (10ml) zugegeben, der Niederschlag zentrifugiert und mit Pentan gewaschen. Durch fraktionierte Kristallisation aus THF mit Pentan erhält man **46** als dünne gelbe Plättchen.

Ausbeute (120mg; 0,16mmol; 82%) gelbes Pulver.

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>3</sub> (727g/mol)

Smp. 130°C u. Zers.; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,76 (m, 8H); 7,46 (m, 12H); 4,35 (d, (<sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>31</sup>P))=8,4Hz) mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>195</sup>Pt)=54Hz), 4H, -S-CH<sub>2</sub>-S-); 2,28ppm (d, 4H, (<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>31</sup>P))=18Hz) mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>195</sup>Pt)=25Hz), 4H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 48,61ppm (s, mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=2757Hz)); MS : trotz vieler Versuche kein aussagekräftiges MS erhalten; IR (CsI) (in cm<sup>-1</sup>): 3050 (Ar-H), 2905 (C-H), 1968, 1894, 1818, 1727 (Aromaten C-C), 1484, 1435, 1207, 1104, 821, 747, 715, 704, 690, 531, 485 (PC<sub>3</sub>);

EA: gef. C: 46,65%, H: 3,94%, S: 13,70%;

ber. C: 46,86%, H: 3,93%, S: 13,40%.

Auf gleiche Art und Weise läßt sich der entsprechende Dithiolatokomplex aus [1,2,4]Trithiolan **4** und dem (dppbe)Pt(0)komplex herstellen. Der Komplex kann-

te noch nicht vollständig charakterisiert werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,31 (d, ( $^4\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=8,2\text{Hz}$ ) mit  $^{195}\text{Pt-Sat.}$  ( $^3\text{J}(^1\text{H}^{195}\text{Pt})=53\text{Hz}$ ),  $-\text{S-CH}_2\text{-S-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 49,3ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt-Sat.}$  ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2744\text{Hz}$ )).

### 8.6.2 Synthese des (dppe)Pt(-(S-CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>S=O) 48

Es wurden **44** (25mg, 0,17mmol) in Toluol (10ml) und (dppe)Pt( $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ ) **46** (100mg; 0,16mmol) in Toluol (20ml) gelöst. Die Komplexlösung wurde bei 0°C langsam zur Lösung von **44** getropft, dabei verfärbte sich die Lösung leicht hellgrün und ein schwachgelber Feststoff fiel aus. Es wurde noch 15min bei RT gerührt. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

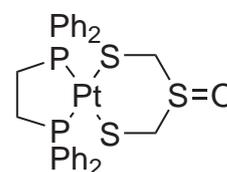
Ausbeute (60mg; 50%) eines fahlgelben Pulvers

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{PtS}_3\text{O}$  (743g/mol)

Smp. 218°C;  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,78 (d,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H})=7,2\text{Hz}$ , 4H) ( $\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=11,6\text{Hz}$ )<sup>14</sup>; 7,71 (d,  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H})=7,6\text{Hz}$ , 4H) ( $\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=12,0\text{Hz}$ )<sup>14</sup>; 7,48 (m, 12H); 4,25 (d,  $^2\text{J}(^1\text{H}_a^1\text{H}_b)=12,6\text{Hz}$  mit  $^{195}\text{Pt-Sat.}$  ( $^3\text{J}(^1\text{H}_a^{195}\text{Pt})=51,6\text{Hz}$ ),  $2\text{H}_a$ ,  $-\text{S-CH}_a\text{H}_b\text{-S-}$ ) ( $^4\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=6,4\text{Hz}$ )<sup>14</sup>; 4,01 (d,  $^2\text{J}(^1\text{H}_b^1\text{H}_a)=12,6\text{Hz}$  mit  $^{195}\text{Pt-Sat.}$  ( $^3\text{J}(^1\text{H}_b^{195}\text{Pt})=59,6\text{Hz}$ ),  $2\text{H}_b$ ,  $-\text{S-CH}_a\text{H}_b\text{-S-}$ ) ( $^4\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=7,2\text{Hz}$ )<sup>14</sup>; 2,35 (s, mit  $^{195}\text{Pt-Sat.}$  ( $^3\text{J}(^1\text{H}^{195}\text{Pt})=38,4\text{Hz}$ ), 4H,  $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$ ) ( $^2\text{J}(^1\text{H}^{31}\text{P})=24\text{Hz}$ )<sup>14</sup>;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 46,68ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt-Sat.}$  ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2790\text{Hz}$ ); IR (CsI) (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053 (Ar-H), 2935(C-H), 1484, 1435, 1188, 1104, 1027 (S=O), 824, 748, 715, 705, 691, 531, 486 ( $\text{PC}_3$ );

EA: gef. C: 46,47%, H: 4,02%, S: 12,54%;

ber. C: 45,83%, H: 3,85%, S: 13,11%.



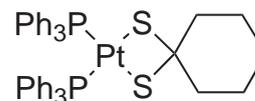
**48**

<sup>14</sup>gewonnene Daten aus Vergleich des nicht  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten Spektrums

## 8.7 Umsetzung der Bispentamethylen[1,2,4]trithiolane mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$

### 8.7.1 Umsetzung des Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan **50** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$ **27**

In einem Schlenkgefäß wurde **27** (120mg; 0,15mmol) in Toluol (10ml) gelöst. Zu der klaren leicht gelben Lösung wurde **50** (30mg; 0,11mmol) als Feststoff zugegeben. Die Lösung färbte sich rot, durch DC Kontrolle konnte kein Umsatz festgestellt werden. Es wurde 3 Stunden bei 50°C



**54**

weitergerührt, per DC konnte die Bildung der Komplexe **53** und **54** festgestellt werden. Es wurde auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel abgezogen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Rohproduktes zeigte die Bildung von **53** und **54** im Verhältnis etwa 1:1 an. Zur Isolierung von **54** wurde das Rohproduktgemisch in THF (7ml) gelöst, durch eine mit einer kleinen Schicht Kieselgel gefüllte Pipette filtriert, mit wenig THF nachgespült. Die erhaltenen gelbliche Lösung wurde zur Trockne eingeeengt, mit Ether (2x5ml) gewaschen, in möglichst wenig THF gelöst nochmals durch eine mit Zellstoff gefüllte Pipette filtriert. Die nun klare Lösung wurde in einem Probegläschen in ein mit Ether (zirka 7ml) gefüllten Schlenk gestellt. Innerhalb von 1 Tag bildeten sich gelbe Kristalle von **54**, der Ether wurde durch Neuen ersetzt und noch einmal 1 Tag stehen gelassen. Die überstehende Lösung wurde mit Hilfe einer Pipette abgenommen und die erhaltenen Kristalle getrocknet. Um elementaranalysenreine Kristalle zu erhalten, wurde die Kristallisation noch zweimal wiederholt.

Ausbeute (40mg, 0,046mmol; 61% nach einmaligen Kristallisieren) **54** gelbe Kristalle.

Dithiolatokomplex **54**:

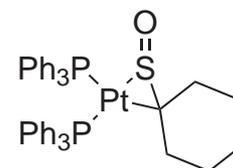
$C_{42}H_{40}P_2PtS_2$  (865,92g/mol)

Smp. 275°C u. Zers.;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,44 (m, 12H); 7,30 (m, 6H); 7,2 (m, 12H); 1,86 (m, 4H); 1,44 (m, 4H); 1,25 (m, 2H);  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 135,0 (t,  $J(^{13}C^{31}P)=5,5Hz$ ); 131,0 (m); 130,5; 127,9 (t,  $J(^{13}C^{31}P)=5,2Hz$ ); 68,1 (s, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^2J(^{13}C^{195}Pt)=58Hz$ )); 50,5 (s, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^3J(^{13}C^{195}Pt)=23Hz$ )); 25,9; 23,3;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 24,76ppm (s, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=2971Hz$ )) MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak); 718 (1,2); 752 (Molpeak-Cyclohexathion, 1,0%); 865 (Molpeak, 0,5%); IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ): 3073, 3052, 2925, 2850, 1967(w), 1903(w), 1820(w), 1628(bs), 1480, 1434(s), 1185, 1095(s), 1028, 1014, 998, 743(s), 693(s), 542/525/515/497( $PC_3$ ); EA: gef. C: 58,15%, H: 4,74%, S: 7,19%; ber. C: 58,26%, H: 4,66%, S: 7,41%.

Bei der Synthese des Dithiolatokomplexes **54** wurde die Bildung eines neuen Punktes auf dem DC beobachtet, der beim wiederholten Umkristallisieren trotz schöner Kristalle nicht verschwand. Wurden alle Arbeiten insbesondere die Kristallisation unter Luftausschluß durchgeführt, so bildete sich kein Nebenprodukt. Daher wurden in einem 100ml Rundkolben mit Stopfen elementaranalysenreine 20mg des Komplexes **54** eine Woche in THF (10ml) gerührt, von Zeit zu Zeit wurde mit einer Pipette frische Luft in den Kolben geblasen. Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR zeigte die Bildung von  $O=PPh_3$  und zwei neuen Platinkomplexen (14,5ppm(s,  $^1J(^{31}P^{195}Pt)=2573Hz$ ) und (AB-Spinsystem: 21,2ppm(d,  $^1J(^{31}P^{195}Pt)=3054Hz$ ) und 15,2ppm(d,  $^1J(^{31}P^{195}Pt)=2417Hz$ )  $^2J(^{31}P^{31}P)=18,5Hz$ ;) an. Sie lagen im Verhältnis 1( $O=PPh_3$ ):1,5:3 vor. Auf Grund der geringen Substanzmenge wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

### 8.7.2 Umsetzung des Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan-1-oxid **51** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$ **27**

In einem Schlenkgefäß wurde **27** (120mg; 0,15mmol) in Toluol (10ml) gelöst. **51** (25mg, 0,09mmol), gelöst in Ether (3ml), wurde in Portionen mit einer Pipette zugegeben. Dabei färbte sich die Reaktionslösung gelb, per DC konnte innerhalb von 5min nach Zugabe von **51** die Bildung von **54** beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde noch eine

**55**

Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingengt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte die Bildung von **54** und **55** im Verhältnis etwa 1:1 an. Zur Isolierung von **55** wurde das Gemisch säulenchromatographisch aufgearbeitet ( $\text{SiO}_2$ , THF/Hexan 1:2 0.043-0.063 $\mu\text{m}$ , 2,5x10cm, Argonüberdruck etwa 0,2bar). Die Chromatographie wurde innerhalb von einer Stunde komplett abgeschlossen. Komplex **55** wurde als letzte Fraktion  $R_f=0,2$  erhalten. Kristallisieren aus THF/Pentane lieferte elementaranalysenreine weiße Kristalle von **55**,

Ausbeute (25mg, 0,03mmol, 40%) **55** als weiße Nadeln.

Sulfinkomplex **55**:

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{OP}_2\text{PtS}$  ( 849,86g/mol)

Smp. 193°C u. Zers.;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,4-7,1 (m, 30H); 1.7-1.0ppm (m, 10H);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AB-Spinsystem ( $\text{P}_a\text{P}_b$ ) 27,4ppm (d, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3817\text{Hz}$ )) und 26,4ppm (d, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3075\text{Hz}$ ))

$^2\text{J}(\text{P}_a\text{P}_b)=24\text{Hz}$ ; MS (Fab in nba):  $\frac{m}{z} = 719$  (Basispeak); 850 (Molpeak, 15%);

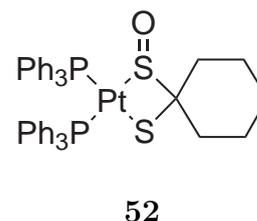
IR (KBr) (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072, 3053, 2923, 2847, 1968 (w), 1900 (w), 1816 (w), 1634 (bs), 1480, 1434 (s), 1183, 1095 (s), 1027, 1011, 997, 983 (bs)(S=O), 743 (s), 695 (s), 538/521/510/497 ( $\text{PC}_3$ );

EA: gef. C: 59,23%, H: 4,86%, S: 3,43%;

ber. C: 59,36%, H: 4,74%, S: 3,77%.

### 8.7.3 Umsetzung des Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan-4-oxid **49** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$ **27**

Im einem Schlenk wurde **27** (120mg; 0,15mmol) in Toluol (10ml) gelöst. Zu der klaren leicht gelben Lösung wurde **49** (40mg; 0,14mmol) als Feststoff zugegeben. Die Lösung färbte sich orange. Es wurde 3 Stunden bei 50°C weitergerührt, per DC konnte die Bildung der Komplexe **53**



und **52** festgestellt werden. Es wurde auf RT abgekühlt, das Lösungsmittel abgezogen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Rohproduktes zeigte die Bildung von **53** und **52** im Verhältnis etwa 1:1 an. Zur Isolierung von **54** wurde das Rohproduktgemisch in THF (15ml) gelöst, durch eine mit einer kleinen Schicht Kieselgel gefüllte Pipette filtriert. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde zur Trockne eingedunstet, mit Ether (2x5ml) gewaschen, in möglichst wenig THF gelöst nochmals durch eine mit Zellstoff gefüllte Pipette filtriert. Die nun klare Lösung wurde in einem Probegläschen in ein mit Ether (zirka 10ml) gefülltes Schlenk gestellt. Innerhalb von 1 Tag bildeten sich gelbe Kristalle von **52**. Die überstehende Lösung wurde mit Hilfe einer Pipette abgenommen und die erhaltenen Kristalle getrocknet.

Ausbeute (35mg, 0,039mmol; 52% nach einmaligen Kristallisieren) gelbe Kristalle.

Thiolatosulfenatokomplex **52**:

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{OP}_2\text{PtS}_2$  (881,92g/mol)

Smp. 222°C u. Zers.;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,504-7,181 (m, 30H); 1,98-1,3 (m, 10H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AB-spinsystem ( $\text{P}_a\text{P}_b$ ) 21ppm (d, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.

( $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3324\text{Hz}$ ) und 19,8ppm (d, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2342\text{Hz}$ ))  
 $^2J(\text{P}_a\text{P}_b)=16\text{Hz}$ ; MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak); 718 (20); 767  
 (Molpeak-Cyclohexathion, 24%); 882 (Molpeak, 4%); IR (KBr) (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3054,  
 2927, 2852, 1969 (w), 1818 (w), 1632 (bs), 1481, 1435 (s), 1185, 1096 (s), 1019,  
 998, 995 (b)/955 (b) (S=O), 744 (s), 693 (s), 539/523/513/497 (PC<sub>3</sub>);

EA: gef. C: 56,71%, H: 4,61%, S: 7,02%;

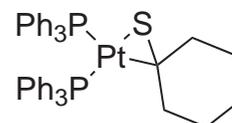
ber. C: 57,20%, H: 4,57%, S: 7,27%.

#### 8.7.4 NMR-spektroskopische Umsetzung von (dppn)Pt( $\eta^2$ -nbe) **23** mit Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan **50**

In einem NMR-Röhrchen wurde **23** (15mg; 0,017mmol) in Toluol-d<sub>8</sub> (0,5ml) gelöst und Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan **50** (10mg; 0,038mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR verfolgt. Unmittelbar nach Zugabe konnte keine Reaktion beobachtet werden, nach 1 Woche bei Raumtemperatur hatte sich die Farbe der Lösung noch nicht geändert, es wurde daher für 4h auf 80°C erhitzt. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR wurde **23** nahezu unverändert wiedergefunden (siehe Abb. 71).

#### 8.7.5 Synthese von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt( $\eta^2$ -S=C(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) **53**

In einem 100ml Dreihalskolben wurde Cyclohexanondie-  
 thylketal (1g, 5,8mmol) in 30ml Nonane gelöst. Durch ei-  
 ne Gaseinleitungsrohr, welches kurz über der gutgerührten  
 Lösung endete, wurde mit H<sub>2</sub>S begast. Durch ein Septum  
 wurden einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Die  
 Lösung färbte sich schnell rot und ein Teil des H<sub>2</sub>S wurde  
 zu Schwefel reduziert. Nach etwa 30min Reaktionszeit wurde mit Argon nachge-  
 spült um einen Großteil des H<sub>2</sub>S zu vertreiben. Dann wurde mit NaHCO<sub>3</sub> und



**53**

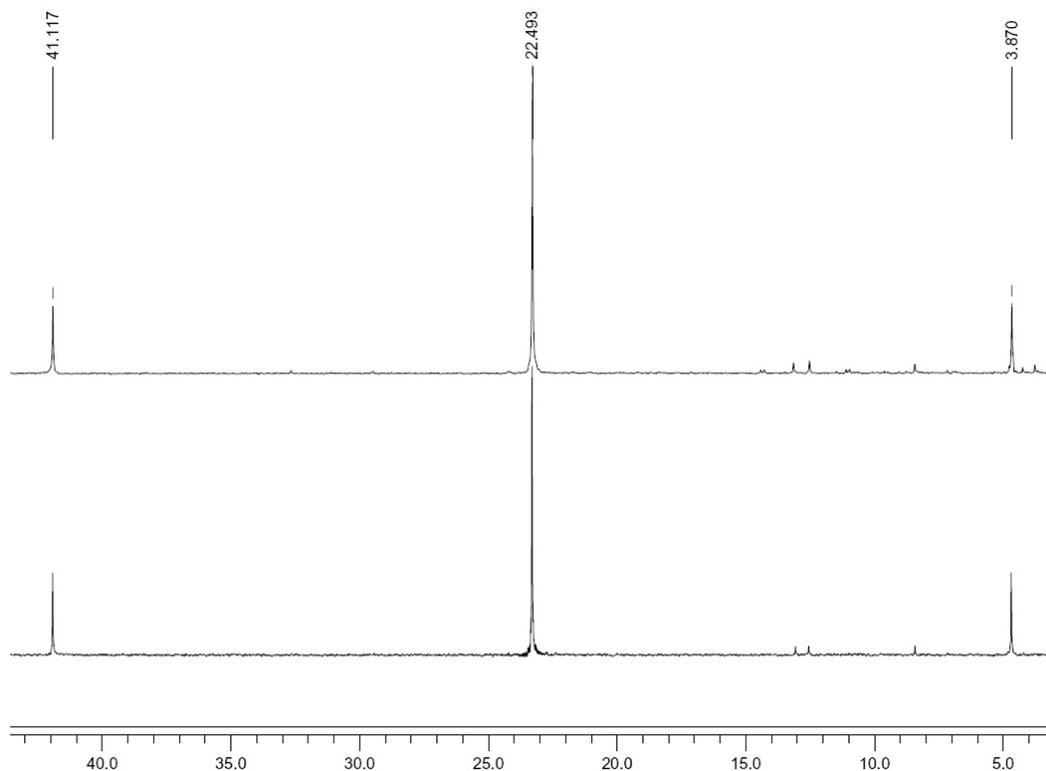


Abb. 71:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reaktion von  $(\text{dppn})\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$  **23** mit Bispentamethylen[1,2,4]trithiolan **50** unmittelbar nach der Zugabe von **50** und nach 1 Woche bei RT.

Wasser gewaschen und die rote Lösung in einen Schlenk gefüllt. Das Nonane wurde im Vakuum in eine Stickstoffkühlfalle destilliert, dabei geht der Großteil des Cyclohexathions mit über. Zu der so gewonnenen Lösung von Cyclohexathion in Nonane wurde **27** (80mg; 0,10mmol), in Toluol gelöst, zugegeben. Es wurde noch 30min bei Raumtemperatur gerührt, zur Trockne eingeengt, mit Ether gewaschen und in THF (15ml) aufgenommen. Es wurde noch einmal über Kieselgel filtriert und die Lösung auf etwa 5ml eingeengt. Durch Eindiffundieren von Pentan wurden weiße Kristalle von **53** erhalten, die noch einmal auf diese Weise kristallisiert wurden.

Ausbeute (50mg; 0,06mmol; 60%) weiße Kristalle.

$C_{42}H_{40}P_2PtS$  (833,86g/mol)

Smp. 234°C u. Zers.;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,39-7,30 (m, 12H); 7,24-7,11 (m, 18H); 1,6-1,4 (m, 9H); 0,87 (m, 1H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 135,4-133,4 (m, ipso-C der Ph-Gruppen); 133,8 (m); 129,2 (m); 127,3 (m); 86,3(d,  $^2J(^{13}C^{31}P)=55Hz$ ); 43,8; 33,1 (d,  $^3J(^{13}C^{31}P)=8,5Hz$  mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^2J(^{13}C^{195}Pt)=45Hz$ )); 27,4;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): AB-spinsystem ( $P_aP_b$ ) 28,2ppm (d, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=4600Hz$ )) und 27,0ppm (d, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=2838Hz$ ))  $^2J(P_aP_b)=16Hz$ ; MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak,nba); 719 (Molpeak-Cyclohexathione, 1%); IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ): 3052, 2921, 2844, 1964 (w), 1626 (b), 1479, 1434 (s), 1183, 1094 (s), 1027, 1014, 998, 742, 695 (s), 542/521/511/497 ( $PC_3$ );

EA: gef. C: 60,19%, H: 4,82%, S: 3,67%;

ber. C: 60,49%, H: 4,83%, S: 3,85%.

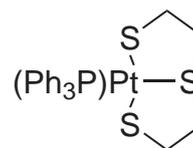
### 8.7.6 Synthese von $(Ph_3P)Pt(SCH_2CH_2)_2S$ 57

In einem Schlenkgefäß wurde **27** (70mg; 0,085mmol) und [1,2,5]Trithiepan (30mg; 0,2mmol) in THF (5ml) für 3 Stunden auf 60°C erhitzt. Aus der rot gefärbten Lösung fiel ein Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Feststoff nochmals gründlich mit THF gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde in  $CH_2Cl_2$  gelöst und durch Eindiffundieren von THF/Pentan kristallisiert.

Ausbeute (15mg; 0,025mmol; 30%) rote Kristalle.

$C_{22}H_{23}PPtS_3$  (609,67g/mol)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,64(m, 6H); 7,39 (m, 9H); 3,58-2,88 (m, 8H);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 26,8 (s, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=3672Hz$ )); MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 262$  (Basispeak); 609 (Molpeak, 25%);



57

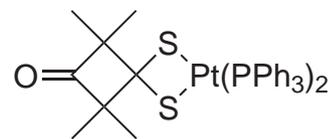
## 8.8 Umsetzung der $\alpha$ -Chlorooligosulfide mit Bistriphenylphosphinplatin(0)olefinkomplexen

### 8.8.1 Umsetzung von 1,3-Bis(1-chloro-2,2,4,4-tetramethyl-3-oxocyclobutan-1-yl)disulfid **62** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$ **27**

Disulfid **62** (30mg, 0,08mmol) wurde in Toluol (10ml) gelöst und **27** (65mg, 0,08mmol), gelöst in Toluol (10ml), wurde langsam bei 10°C zugegeben. Bald darauf fiel ein weißer Feststoff aus. Die leicht gelbe Suspension wurde eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Der erhaltene Rückstand bestand aus einer Mischung von **34** and **67**, welche noch eine kleine Menge unumgesetztes Disulfan **62** enthielt.

### 8.8.2 Umsetzung von 1,3-Bis(1-chloro-2,2,4,4-tetramethyl-3-oxocyclobutan-1-yl)trisulfid **63** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})$ **27**

Trisulfid **63** (33mg, 0,08mmol) wurde in Toluol (10ml) gelöst und **27** (130mg, 0,16mmol), gelöst in Toluol (10ml), wurde langsam bei 10°C zugegeben. Dabei färbte sich die Lösung gelb und bald darauf fiel ein weiß-gelber Feststoff aus. Die gelbe Suspension wurde eine weitere Stunde gerührt. Das



**68**

Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Es wurde eine Mischung aus **68**, **67** und **34** erhalten, welche noch Anteile von überschüssigem **63** enthielt. Um **68** zu erhalten, wurden die löslichen Anteile in THF (15ml) gelöst, die Lösung über Celite<sup>®</sup> filtriert, um **34** zu entfernen. Die erhaltene Lösung wurde auf 5ml eingengt. Durch Eindiffundieren von Pentan (7ml) über 2 Tage konnte **68** fraktioniert aus der Lösung auskristallisiert werden. Die restliche Lösung wurde verworfen. Komplexe **67** und **34** konnten an Hand der <sup>31</sup>P-NMR Signale und DC-Vergleich mit Referenzsubstanzen zugeordnet werden.

Dithiolatokomplex **68**:

Ausbeute (26mg, 54%) bezogen auf **27** gelbe Kristalle geeignet für Röntgenstrukturanalyse.

$C_{44}H_{42}OP_2PtS_2 \cdot THF$  (980,06g/mol)

Smp. 239-241°C u. Zers.;  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 7,38-7,48 (m, 12H); 7,05-7,24 (m, 18H); 1,19ppm (s, 12H);  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 223,52 (C=O); 134,78 (t,  $J(^{13}C^{31}P)=11Hz$ ); 131,54 (m); 130,3; 125,93 (t,  $J(^{13}C^{31}P)=10,5Hz$ ); 88,03; 70,91; 22,68ppm ( $CH_3$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 24,93ppm (s, mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=2962Hz$ )); IR (CsI) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1769$  (C=O); 542/525/514/496 ( $PC_3$ ); MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak, nba); 719 ( $Pt(PPh_3)_2$ , 20%); 837 ( $M^+-O=C=C(Me_2)$ , 8%); 908 ( $M^++H$ );

EA: gef. C: 58,41%, H: 5,03%, S: 6,40%;

ber. C: 58,82%, H: 5,14%, S: 6,54%.

### 8.8.3 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Trisulfan **63** mit **27**

Eine Lösung von **27** (4mg, 0,013mmol) und **63** (32mg, 0,04mmol) in  $CD_2Cl_2$  wurde bei  $-75^\circ C$  hergestellt und unmittelbar mit  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie im Bereich von  $-30^\circ C$  bis  $+5^\circ C$  verfolgt. Bereits bei  $-30^\circ C$  wurden die Komplexe **34**, **67** und **68** sowie der größte Teil noch nicht umgesetztes **27** gefunden. Die Reaktion war bei  $+5^\circ C$  in weniger als 20 min beendet. Das Verhältnis der Produkte wurde zu 1(**34**) : 1.2(**67**) : 0.8(**68**) gefunden.

### 8.8.4 Umsetzung von 1,3-Bis(1-chloro-3,3-dichloro-2,2,4,4-tetramethylcyclobutan-1-yl)trisulfid **66** mit $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_2)$ **22**

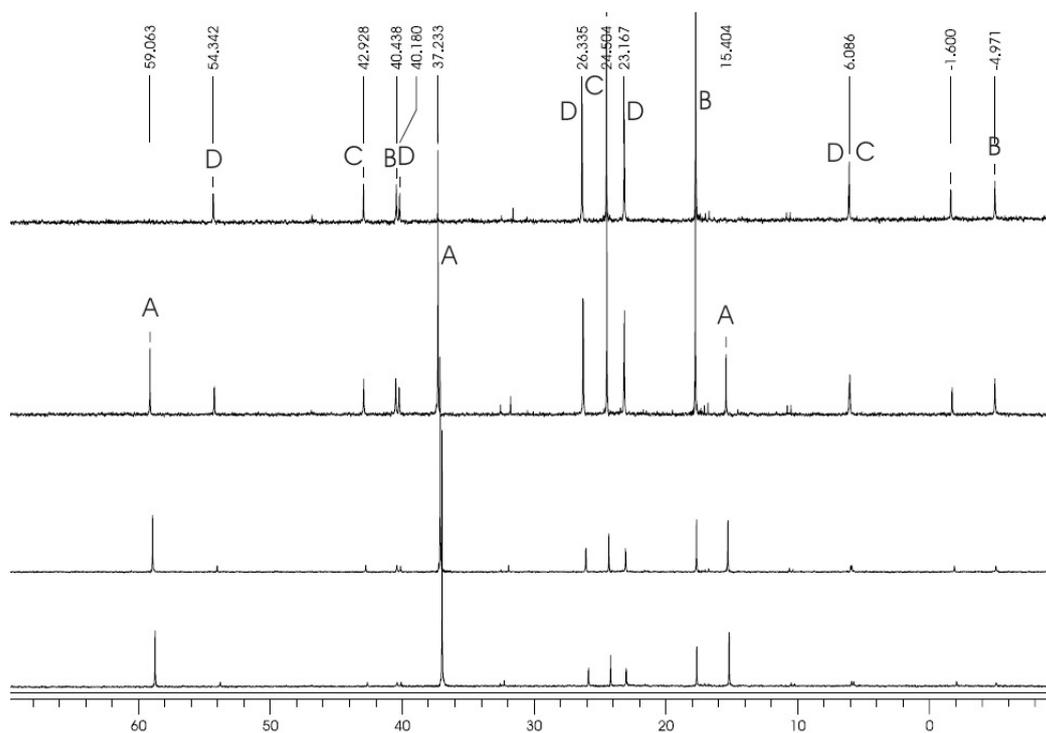
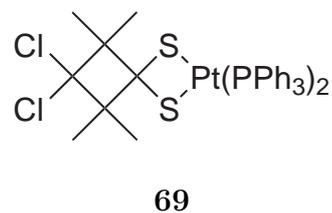


Abb. 72:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Tieftemperaturumsetzung von **27** mit dem Trisulfan **63** ( $T = -30/-15/-5/5^\circ\text{C}$ ;  $t = 5/18/33/51\text{min}$ ; von unten nach oben). Die Signale wurden wie folgt zugeordnet, **A** zum Pt(0)-Komplex **27**, **B** zum Dichlorokomplex **34**, **C** zum Dithiolatokomplex **68** und **D** zum Thioketonkomplex **67**.

Umsetzung und Aufarbeitung erfolgen analog zur Umsetzung von **63** mit **27** aus Trisulfid **66** (42mg, 0.08mmol) und **22** (120mg, 0.16mmol). Man erhält analog eine Mischung von **69**, **70** and **34**.



Dithiolatokomplex **69**:

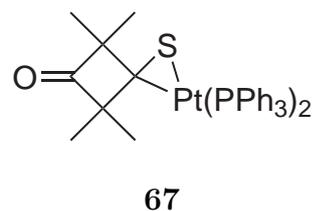
Ausbeute (39 mg, 70%) bezogen auf **22** gelbe Kristalle geeignet für Röntgenstrukturanalyse.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{PtS}_2 \cdot \text{THF}$  (1034,97g/mol)

Smp. 153°C u. Zers.;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,43 (m, 12H); 7,29 (m, 6H); 7,18 (m, 12H); 1,34 (s, 12H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 134,47 (t,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=11\text{Hz}$ ); 130,45 (m); 130,1; 127,51 (t,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=10,2\text{Hz}$ ); 101,68; 70,40; 61,14; 25,72 ( $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 25,25ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2967\text{Hz}$ )); IR (CsI) (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 870$  (C-Cl); 542/524/514/497 ( $\text{PC}_3$ ); MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak); 719 ( $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ), 20%; 837 ( $\text{M}^+-\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{Me}_2)$ ), 8%; 908 ( $\text{M}^++\text{H}$ ); EA: gef. C: 55,66%, H: 4,88%, S: 6,04%; ber. C: 55,70%, H: 4,87%, S: 6,20%.

### 8.8.5 Synthese des Thioketonkomplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-11})$ **67**

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von Thioke-  
ton **11** (29 mg, 0,2 mmol) in Toluol (5 ml) wurde **22**  
(70 mg, 0,1mmol) in Toluol (5ml) gelöst zugetropft.  
Die klare Lösung wurde eine weitere Stunde bei RT  
gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum ent-  
fernt und der Rückstand in THF (3ml) gelöst, über  
Celite<sup>®</sup> filtriert. Durch Eindiffundieren von Pentan in die Lösung konnte **67**  
fraktioniert kristallisiert werden.



Ausbeute (43mg, 45%) bezogen auf **22** weiße Kristalle.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{PtS}$  (875,89g/mol)

Smp. 252-255°C u. Zers.;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,70 (m, 6H); 7,49 (m, 12H); 7,25 (m, 6H); 7,18 (m, 6H); 1,30 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^4J(^1\text{H}^{195}\text{Pt})=7,3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,75ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 222,45(C=O); 136,13 (m); 134,75 (m); 133,42 (m); 132,00 (d,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=10\text{Hz}$ ); 131,90 (d,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=3\text{Hz}$ ); 130,01 (d,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=47\text{Hz}$ ); 128,80 (d,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=12\text{Hz}$ ); 127,98 (dd,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=13,9/12,0\text{Hz}$ ); 99,70; 69,67;

28,31 (d,  ${}^4J({}^{13}\text{C}^{31}\text{P})=3,2\text{Hz}$ ,  ${}^3J({}^{13}\text{C}^{195}\text{Pt})=22,1\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 25,65ppm (dd,  ${}^4J({}^{13}\text{C}^{31}\text{P})=3,2\text{Hz}$ ,  ${}^4J({}^{13}\text{C}^{31}\text{P})=7,6\text{Hz}$ ,  $J({}^{13}\text{C}^{195}\text{Pt})=39,6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ );  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AB-spinsystem ( $\text{P}_a\text{P}_b$ ) 26,8 (s, mit  ${}^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( ${}^1J({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=4587\text{Hz}$ )) und 23,3ppm (s, mit  ${}^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( ${}^1J({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2803\text{Hz}$ ))  ${}^2J(\text{P}_a\text{P}_b)=<5\text{Hz}$  (n. b.); IR (CsI) (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1760$  (C=O); 549/520/511/496 ( $\text{PC}_3$ ); MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 262$  (Basispeak,  $\text{PPh}_3^+$ ); 719 ( $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ , 2%); 875 ( $\text{M}^+$ , <1%);

EA: gef. C: 59,98%, H: 4,93%, S: 3,41%;

ber. C: 60,34%, H: 4,83%, S: 3,66%.

### 8.8.6 Synthese des Thioketonkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-100})$ **70**

Synthese erfolgte analog zu Komplex **22**.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{PtS}\cdot\text{THF}$  (1002,91g/mol)

Smp.  $>250^\circ\text{C}$ ;  ${}^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,52 (m, 6H); 7,16-

7,25 (m, 12H); 7,1 (m, 12H); 1,30 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,95

(s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  ${}^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 136,10 (m); 134,8

(m); 134,3 (m); 133,8 (m); 129,71 (m); 129,3 (m);

128,26 (m); 127,49 (m); 101,15 (d,  $J({}^{13}\text{C}^{31}\text{P})=13,5\text{Hz}$ ); 99,8 (d,  $J({}^{13}\text{C}^{31}\text{P})=65\text{Hz}$ );

59,47; 30,68 (m,  $\text{CH}_3$ ); 29,26 (m,  $\text{CH}_3$ );  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AB-Spinsystem

( $\text{P}_a\text{P}_b$ ) 27,3ppm (s, mit  ${}^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( ${}^1J({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=4537\text{Hz}$ )) und 23,0ppm (s, mit

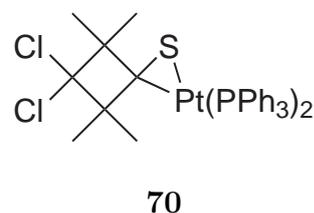
${}^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( ${}^1J({}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2747\text{Hz}$ ))  ${}^2J(\text{P}_a\text{P}_b)=<8\text{Hz}$ (n. b.); IR (CsI) (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 880$  (C-Cl), 538/522/512/496 ( $\text{PC}_3$ ); MS (FAB):  $\frac{m}{z} = 378$  (Basispeak); 720

( $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ , 16%); 896 ( $\text{M}^+\text{-Cl}$ , <1%);

EA: gef. C: 57,35%, H: 5,00%, S: 2,95%;

ber. C: 57,48%, H: 5,03%, S: 3,20%.



### 8.8.7 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Trisulfan **63** mit $(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe}))$ **26**

In einem NMR-Röhrchen wurde **26** in (Toluol- $d_8$ ) gelöst und etwa 1,1 Äquivalente des Trisulfans **63** bei RT zugegeben. Nach mehrmaligen Schütteln wurde die Probe  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ausgangsstoffe lagen noch unverändert vor. Nach einer Woche im Tiefkühlschrank wurde die gleiche Probe nochmals vermessen. Es konnten folgende Komplexe zugeordnet werden: Platin(0)komplex **26** (s, 19,6ppm;  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3421\text{Hz}$ ), Dichloridkomplex **20** (s, 1,6ppm;  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3576\text{Hz}$ ), Thioketonkomplex **94** (d, 5,8ppm;  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=4333\text{Hz}$ ; d, 4,8ppm;  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2758\text{Hz}$ ;  $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P})=9\text{Hz}$ ) sowie vermutlich der entsprechende Dithiolatokomplex (s, 7,4ppm;  $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2835\text{Hz}$ ).

### 8.8.8 NMR-Daten von $(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PtCl}_2)$ **20**

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ): 7,87 (m, 8H); 7,46 (m, 12H); 6,85 (m, 2H); 6,13 (m, 2H); 3,92 (m, 4H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ): 1,6ppm (s, mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3577\text{Hz}$ )).

### 8.8.9 Synthese von $(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-11}))$ **94**

Die Synthese wurde ausgehend vom Platin(0)komplex **26** und Thioketon **11** im NMR-Röhrchen durchgeführt und führt unmittelbar und quantitativ zu **94**. Auf weitere Synthesen und Aufarbeitung wurde aus Zeit und Kostengründen verzichtet.

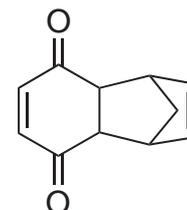
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ): 6,2 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=4314\text{Hz}$ )) und 5,9 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2756\text{Hz}$ ))  $^2\text{J}(\text{P}_a\text{P}_b)=10\text{Hz}$ .

## 8.9 Synthese von Käfigverbindungen und Thionierungen

### 8.9.1 Synthese des *endo*-Diels-Alder-Produktes aus Cyclopentadien und Benzochinon **71**

Synthese nach [108]

In einem 250ml Einhalskolben wurde Benzochinon (21.2g; 196mmol) in Methanol (100ml) gelöst. Zu der Lösung wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (13.15g; 199mmol) Cyclopentadien gelöst in Methanol (20ml) zugegeben. Es wurde langsam auf RT erwärmt und noch 3h gerührt, aus der klaren Lösung fiel **71** im Kühlschrank in Form gelbe Kristalle aus. Weiteres Einengen des Lösungsmittels lieferte mehr **71**. Die Verbindung wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute (25g; 139mmol; 70%) gelbe Kristalle.



**71**

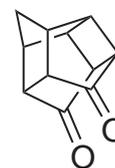
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (174,2g/mol)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,4 (s); 5,87 (t); 3,35 (sep); 3,05 (dd); AB-spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 1,35 (dt) und 1,25ppm (dt)  $^2\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)=19\text{Hz}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 199,0; 141,7; 135,3; 48,35; 48,0ppm.

### 8.9.2 Synthese von Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8,11-dion **72**

Synthese nach [108]

25g (139mmol) des DIELS-ALDER-Produktes wurde in Essigester (150ml) gelöst und für etwa 5h in einer UV-Aperatur bestrahlt. Die Reaktion wurde mit  $^1\text{H-NMR}$  verfolgt werden. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel auf etwa 100ml eingengt, beim Stehen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  fiel **72** in Form farb- loser Nadeln aus. Weiteres Einengen des Lösungsmittels liefert mehr **72**.



**72**

Ausbeute (24g; 135mmol; 95%) weiße Nadeln Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]-undecan-8,11-dion **72**.

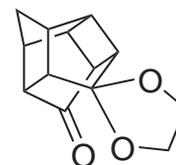
C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (174,2g/mol)

Smp. 240°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,06 (m); 2,83 (m); 2,68 (m); 2,58 (s); AB-Spinsystem (CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>) 1,94 (d) und 1,77ppm (d) <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)=12Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 211,9; 54,5; 44,4; 43,5; 40,2; 38,5ppm.

### 8.9.3 Synthese von Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8,11-dionmonoethylenketal **73**

Synthese nach [88]

Es wurde Diketon **72** (44g; 253mmol), Etylenglykol (18g, 290mmol) und PTSA (300mg) in Toluol (100ml) gelöst und 1h am Wasserabscheider gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100ml) zugegeben. Es wurde mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser



**73**

gründlich gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es wurde aus Ether/Hexan umkristallisiert, man erhält **73** als prächtige farblose Kristalle.

Ausbeute etwa (52g; 239mmol; 94%) farblose Kristalle von Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8,11-dion-monoethylenketal. **73**

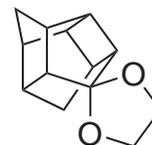
C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (218,25g/mol)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,9 (m); 3,83 (m); 2,92 (q); 2,78 (m); 2,58 (m); 2,43 (m); AB-Spinsystem (CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>) 1,83 (d) und 1,54ppm (d) <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)=11Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 215,0; 113,9; 65,6; 64,5; 53,0; 50,7; 45,8; 42,8; 42,3; 41,4; 41,3; 38,7; 36,3ppm.

### 8.9.4 Synthese von Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-on-monoethylenketal **76**

Synthese nach [90]

Es wurden **73** (10g; 46mmol) und Hydrazinmonohydrat (12,6g, 250mmol) in Diethylenglykol (80ml) gelöst und 3h auf 120°C erwärmt. Es wurde auf etwa 80°C abgekühlt, danach wurde festes KOH (12g, 210mmol) zugegeben eine Destillationsapparatur aufgesetzt und langsam auf 240°C (Innenthermometer)



**76**

erwärmt und diese Temperatur für 30min gehalten, dabei destillierte überschüssiges Hydrazin und Wasser ab. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde Wasser (160ml) zugegeben und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die organische Phase wurde gründlich mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält **76** als leicht braunes Öl. Weitere Reinigung des Produktes ist nicht nötig.

Ausbeute etwa (8,5g; 42mmol; 91%) leicht braunes Öl.

$C_{13}H_{16}O_2$  (204,25g/mol)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,85 (m); 3,72 (m); 2,65 (m); 2,52 (m); 2,38 (bs); 2,24 (m); 1,97 (m); AB-Spinsystem (CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>) 2,09 (d) und 1,02 (dt) <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)=12Hz; AB-Spinsystem (CH<sub>c</sub>H<sub>d</sub>) 1,63 (d) und 1,20ppm (d) <sup>2</sup>J(H<sub>c</sub>H<sub>d</sub>)=11Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 116,8; 65,4; 62,5; 47,7; 47,4; 44,2; 42,9; 42,0; 40,1; 39,7; 35,8; 35,1; 28,9ppm.

### 8.9.5 Synthese von Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-on **78**

Synthese nach [90]

Es wurde **78** (8,5g; 42mmol) in 10%-iger Salzsäure (100ml) 3h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, eingengt und aus Pentan umkristallisiert.

Bei -20°C kristallisierten weiße Plättchen aus.

Ausbeute (4,2g; 26mmol; 62%)

$C_{11}H_{12}O$  (160,21g/mol)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,86 (m); 2,68 (bd); 2,63 (m); 2,47 (m);

2,4 (m); 2,21 (m); AB-Spinsystem ( $CH_aH_b$ ) 1,78 (d) und 1,44

(dt)  $^2J(H_aH_b)=11Hz$ ; AB-Spinsystem ( $CH_cH_d$ ) 1,39 (d) und

1,33ppm (dt)  $^2J(H_cH_d)=13Hz$ ;  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 221,1; 52,9; 48,5; 48,2; 44,3;

43,6; 43,2; 39,4; 37,5; 36,6; 31,0ppm.



78

### 8.9.6 Synthese von endo-11-Hydroxy-pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-on-monoethyleneketal 74

Synthese nach [88]

Es wurde **73** (5g; 23mmol) in Ethanol (50ml) gelöst, zu dieser Lösung wurde  $NaBH_4$  (1g; 7mmol) gelöst in Ethanol/Wasser (10ml) langsam bei 0°C zugetropft. Nach beendeter Zugabe

wurde noch 3h bei Raumtemperatur weitergerührt, wieder auf 0°C abgekühlt und so lange 3%-ige HCl zugetropft bis das

$NaBH_4$  zerstört ist und eine klare Lösung entstanden war. Dabei darf der pH-Wert nicht über 7 steigen. Danach wurde mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert, mit Wasser gewaschen über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es wurde ein nahezu sauberes leicht gelbliches Öl erhalten, welches in Ether/Pentan kristallisiert wurde.

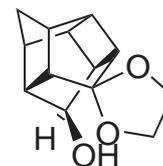
Ausbeute (4,2g; 19mmol; 82%) weiße Kristalle.

$C_{13}H_{16}O_3$  (220,26g/mol)

Smp. 56°C;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$  (etwa 20mg/ml)): 4,5 (t,CH-OH); 3,69 (m); 3,60

(m); 2,96 (bs,-OH); 2,77 (m); 2,56 (m); 2,42 (m); 3,33 (m); AB-Spinsystem

( $CH_aH_b$ ) 1,80 (d) und 1,45 (d)  $^2J(H_aH_b)=10Hz$ ;  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 122,2; 81,1;



74

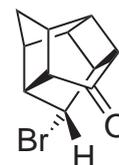
67,8; 62,0; 54,6; 53,1; 45,0; 44,3; 43,4; 43,3; 42,5; 42,3; 41,444; 41,396ppm;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  (etwa 200mg/ml)): AB-Spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 5,28 (d,-OH) und 3,60 (dt,CH-OH)  $^3\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)=11\text{Hz}$ ; 3,95 (m); 3,85 (m); 2,5 (m); 2,25 (m); 2,12 (m); AB-Spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 1,58 (d) und 1,00 (d)  $^2\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)=10\text{Hz}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 115,7; 72,2; 65,4; 62,8; 47,1; 46,6; 44,5; 43,5; 39,8; 39,1; 38,9; 38,8; 34,9ppm.

### 8.9.7 Synthese von exo-11-Brom-pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-on **75**

Synthese nach [88]

Monohydroxyverbindung **74** (1g; 4,5mmol) wurde in konz. HBr (10ml) 3h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser (10ml) verdünnt, die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser/MeOH umkristalisiert. **75** wurde als weiße Kristallnadeln erhalten.



**75**

Ausbeute (550mg; 2,3mmol; 51%)

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}$  (239,11g/mol)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,5 (s,CH-Br); 3,25 (s); 3,12 (m); 2,93 (d,  $\text{J}=10\text{Hz}$ ); 2,75 (s); 2,58 (m); 2,40 (m); AB-Spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 1,88 (d) und 1,32 (d)  $^2\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)=12\text{Hz}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 216,2; 56,4; 54,5; 53,6; 47,7; 46,8; 45,3; 44,1; 43,0; 36,6( $\text{CH}_2$ ); 35,9; MS (DEI):  $\frac{m}{z} = 240$  (Molpeak)(10%), 159 (Basispeak)( $\text{M}^+\text{-Br}$ ).

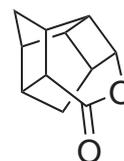
### 8.9.8 Synthese von 12-Oxapentacyclo[5.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-11-on **87**

Synthese nach [99]

Monoketon **78** (500mg; 3,2mmol) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10ml) und  $\text{NaHCO}_3$  (300mg; 3,5mmol) gelöst in Wasser hinzugegeben (10ml). Zu dem Zweiphasengemisch wurde 70%ige *m*-CPBA (900mg; 4,0mmol) portionsweise bei  $0^\circ\text{C}$  zugegeben. Es wurde noch 5 Stunden gerührt, mit  $\text{NaHCO}_3$  und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt und der Rückstand aus Ether/Pentan umkristallisiert. Ausbeute (210mg; 1,2mmol; 37%) weißer kristalliner Feststoff.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (176,21g/mol)

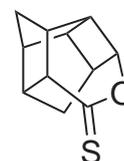
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,75 (t,  $J=8\text{Hz}$ ); 2,96 (m); 2,71 (m); 2,50 (s); 2,33 (s); 1,53 (m); 1,37 (d,  $J=11\text{Hz}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 174,4; 70,9; 47,9; 47,7; 42,9; 41,0; 40,9; 37,8; 37,7; 37,1; 29,7.



87

### 8.9.9 Synthese von 12-Oxapentacyclo[5.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-11-thion **90**

Monolacton **87** (100mg; 0,56mmol) und LR (450mg; 1,02mmol) wurde in Toluol (20ml) 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die anfänglich farblose kalte Lösung war nach der Reaktion gelb gefärbt. Nach dem Abkühlen wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert, das Lösungsmittel abezogen. Das Rohprodukt wurde durch präperative Dünnschichtchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ; Hexan/Ether 1:2) gereinigt. **90** wird aus der leicht gelben Bande bei  $R_f=0.7$  isoliert.



90

Ausbeute (30mg; 0,15mmol; 28%) schwach gelbes Öl. Kann aus Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden gelbes Pulver.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$  (192,28g/mol)

Smp.  $68^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,01 (t,  $J=8\text{Hz}$ , 1H); 3,61 (m, 1H); 3,05 (m, 1H); 2,77 (m, 1H); 2,56 (m, 3H); 2,29 (m, 1H); AB-Spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 1,62 (d, 1H) und 1,32 (d, 1H)  $^2J(\text{H}_a\text{H}_b)=11,5\text{Hz}$ ; 1,58 (s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 224,9; 75,0; 58,8; 49,0; 43,4; 42,9; 41,5; 37,5; 36,9; 36,7; 29,7; MS (DEI):  $\frac{m}{z} =$

192 (Basispeak, Molpeak);

EA: gef. C: 68,75%, H: 6,16%, S: 16,76%;

ber. C: 68,71%, H: 6,29%, S: 16,68%.

### 8.9.10 Synthese des Dilactons **88**

Synthese nach [99]

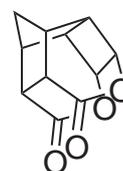
Das Dilacton **88** wurde auf gleiche Weise erhalten, wie für das Monolacton **87** beschrieben. Nur wurde die dreifache Menge *m*-CPBA und NaHCO<sub>3</sub> eingesetzt. Die überschüssige *m*-CPBA wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> vor der Aufarbeitung zerstört. **88** ist in Ether relativ schwer löslich und lässt sich gut aus Ethanol umkristallisieren.

Ausbeute (50%) weißes kristallines Pulver.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (206,20g/mol)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5,14 (m, 2H); 3,24 (m, 2H); 2,91 (m, 4H); 1,75 (s, 2H);

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 169,5; 73,9; 45,2; 39,9; 39,6; 36,3.



**88**

### 8.9.11 Synthese von pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-thion **85**

Synthese nach [89]

Monoketon **78** (1g; 6,3mmol) und P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (400mg) wurden in frisch destilliertem Pyridin (30ml) gelöst. Zum Entfernen von Wasser wurde im Ölpumpenvakuum getrocknetes MgSO<sub>4</sub> (500mg) zugegeben. Die Suspension wurde 5h auf 60° erhitzt, dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot. Es wurde auf



**85**

Raumtemperatur abgekühlt und die überstehende Lösung wurde mit Hilfe einer Pipette von ausgefallenen Phosphorverbindungen abgetrennt und mit Pentan (2x5ml) extrahiert. Die organische Phase wurde zur Trockne eingengt, der Rückstand in Pentan (20ml) gelöst, wieder eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>; Pentan/Hexan 3:1).

Ausbeute (600mg; 3,4mmol; 54%) roter Feststoff der bei RT schmilzt.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>S(176,28g/mol)

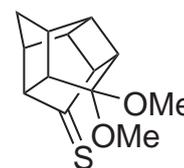
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,20 (m); 3,1-2,91 (m); 2,79 (m); 2,65 (m); 2,50 (m); AB-Spinsystem (CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>) 1,84 (d) und 1,475 (d) <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)=12,6Hz; AB-Spinsystem (CH<sub>c</sub>H<sub>d</sub>) 1,51 (d) und 1,335 (dt) <sup>2</sup>J(H<sub>c</sub>H<sub>d</sub>)=10,5Hz und für (t) J(H<sub>d</sub>H<sub>x</sub>)=3,5Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 270,5 (C=S); 66,4; 57,9; 50,0; 47,8; 47,1; 42,8; 42,0; 41,1; 36,3; 30,3.

### 8.9.12 Synthese von 11,11-Dimethoxypentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecan-8-thion **83**

Synthese nach [89]

In einem 100ml Dreihalskolben wurde **73** (1g; 4,5mmol) in wasserfreien MeOH (20ml) gelöst. Durch ein Gaseinleitungsrohr, welches kurz über der Flüssigkeit endete, wurde ein Gemisch von H<sub>2</sub>S/HCl für zirka 1h eingeleitet. Dabei färbte sich die Lösung recht schnell rot bis orange. Es wurde noch 30 min weitergerührt. Danach wurde die Lösung auf eine kräftig gerührte Suspension von KOH (5g) in H<sub>2</sub>O (30ml) und Eis (20g) gegossen. nach dem Erwärmen auf RT wurde mit Ether extrahiert, mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub> gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Ausbeute (720mg; 3,1mmol; 68%) rote Rhomben.



**83**

$C_{13}H_{16}O_2S(236,33g/mol)$

Smp. 62°C (orange Plättchen) und Smp. 44°C (rote Rhomben);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ : 3,18 (m, 1H); 3,14 (s, O-Me<sub>a</sub>); 3,12 (m, 1H); 3,02 (s, O-Me<sub>b</sub>); 2,94 (m, 2H); 2,83 (m, 1H); 2,81 (m, 1H); 2,67 (m, 1H) 2,62(m, 1H) AB-spinsystem ( $CH_aH_b$ ) 1,80 (d) und 1,46 (d)  $^2J(H_aH_b)=11,2Hz$ ;  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 264,63 (C=S); 108,4 (C(O-Me)<sub>2</sub>); 62,5; 53,5; 53,1; 50,7(O-Me<sub>b</sub>); 48,4(O-Me<sub>a</sub>); 46,4; 45,2; 44,2; 40,8; 39,8; 37,3(CH<sub>2</sub>); IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2979$  (s); 2864; 2827; 1457; 1351; 1320; 1274; 1186; 1153(s); 1135 (s); 1098 (s); 1065 (s); 1017; 937; 900; 849; 825; 756; 589; 508;

EA: gef. C: 66,14%, H: 6,85%, S: 13,83%;

ber. C: 66,07%, H: 6,82%, S: 13,57%.

Sulfin von **83** 1:1 Gemisch E/Z, erhalten durch Oxidation mit *m*-CPBA:

leichtgelbes Öl:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ : 4,08 (m, 1H); 3,94 (m, 1H); 3,3 (m, etwa 2H); 2,99 (s, 1Me); 2,95 (s, 3Me); 2,9-2,3 (m); AB-Spinsystem ( $CH_aH_b$ ) 1,64 (d, Aufspaltung durch E/Z-Isomere) und 1,27 (d)  $^2J(H_aH_b)=11,2Hz$ ;  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 199,1 und 198,75 (C=S=O); 108,2 (C(O-Me)<sub>2</sub> fallen zusammen); 50,40; 50,33; 49,3; 48,0; 47,6; 44,0; 43,8; 43,6; 42,8; 42,7; 42,1; 41,3; 40,0; 39,9; 36,5; 36,4; 36,1; 35,8.

### 8.9.13 Synthese von Thiofenchon **80**

Synthese nach [93]

$C_{10}H_{16}S(168,30g/mol)$

Smp. 32°C (orange Kristalle);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ : 2,27 (s, 1H); 1,78 (m, 2H); 1,71 (m, 2H); 1,59 (m, 2H); 1,28 (s, 3H); 1,21 (m, 1H); 1,13 (s, 3H); 1,10 (s, 3H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 280,3 (C=S); 66,2; 57,7; 46,9; 43,7; 35,4; 28,6; 26,4; 25,0; 19,1.

## 8.10 Synthese der Käfigthionplatinkomplexe

### 8.10.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Thioketonkomplexe

Es wurde der Platin(0)komplex (0,1mmol) in Toluol (10ml) gelöst und zum Thioketon (0,3mmol) gelöst in 5ml Toluol langsam bei 0°C zugetropft. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde mittels DC (THF/Hexan 1:1) kontrolliert, die Reaktion ist vollständig, wenn am Startpunkt des DC kaum mehr Platin(0)komplex liegen bleibt. Nach beendeter Reaktion wurde zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Ether gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde in THF (zirka 5-10ml) gelöst, und durch eine kleine Schicht Kieselgel filtriert. Die meisten Komplexe konnten durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung des Komplexes in THF kristallisiert werden.

$\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt( $\eta^2$ -**83**) **93**:

C<sub>45</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PtS·THF (978,03g/mol)

Smp. 198°C u. Zers.; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

7,94 (m, 2H); 7,80 (m, 2H); 7,60 (m, 2H); 7,36 (m, 14H); 6,88 (m, 2H); 6,42 (d

J=7,5Hz, 1H); 6,23 (d J=7Hz, 1H); 3,87

(m, 3H); 3,69 (m, 1H); 3,20 (s, 3H); 3,04 (s, 3H); 2,44 (t J=6Hz, 1H); 2,30

(m, 2H); 2,18 (m, 1H); 2,03 (m, 2H); 1,92 (m, 1H); AB-Spinsystem (CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)

1,05 (d) und 0,51 (d) <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)=10,5Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 136,3 (m); 135,5

(m); 135,2 (m); 134,9 (m); 134 (m); 133,7; 133,2; 131,6 (m); 131,3; 130,8; 130,6;

129,6 (m); 128,1 (m); 127,7 (m); 126,2 (m); 108,7; 78,3 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=57Hz,

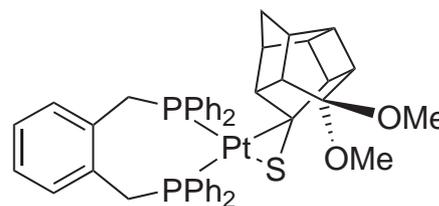
S=C); 57,0; 51,4; 49,7; 49,3; 47,9 (d, J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=9Hz); 46,5; 45,1; 42,3; 41,9 (d,

J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=12Hz); 41,5 (d, J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=28Hz); 39,2; 37,1 (d, J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=19Hz);

33,1ppm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 10,6 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=4617Hz))

und 6,9 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=2744Hz));

EA: gef. C: 59,91%, H: 5,47%, S: 3,03%;

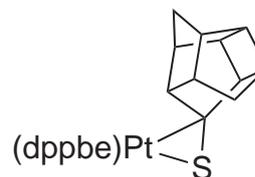


**93**

ber. C: 60,17%, H: 5,36%, S: 3,28%.

(dppbe)Pt( $\eta^2$ -**85**) **96**:

Gemisch aus *exo*- und *endo*-Komplex im Verhältnis 4:1, welches sich nicht trennen ließ.



**96**

$C_{41}H_{36}P_2PtS$  (817,82g/mol)

Smp. 280°C u. Zers.;

MS (Fab in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak, nba); 673 ((dppbe)Pt=S, 40%); 817 ( $M^+$ , 88%); IR (KBr) (in  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3052$ ; 2950; 2856; 1630 (bs); 1481; 1446; 1435 (s); 1303; 1182; 1098 (s); 1027; 998; 744; 694; 669; 551; 528; 506;

EA: gef. C: 60,21%, H: 4,44%, S: 3,92%;

ber. C: 59,97%, H: 4,56%, S: 3,71%.

*exo*-Komplex :

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): AB-Spinsystem ( $CH_aH_b$ ) 1,33(d) und 0,77ppm(d)

$^2J(H_aH_b)=10Hz$ ;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 51,4 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=2641Hz$ )) und 42,3ppm (d mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=4285Hz$ ))  $^2J(P_aP_b)=36Hz$ ;

*endo*-Komplex :

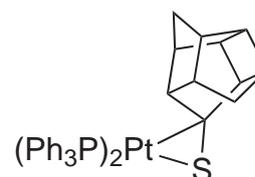
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 51,7 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=2534Hz$ )) und 47,8ppm (d mit  $^{195}Pt$ -Sat. ( $^1J(^{31}P^{195}Pt)=4203Hz$ ))  $^2J(P_aP_b)=27Hz$ .

( $Ph_3P$ ) $_2Pt(\eta^2$ -**85**) **91**:

$C_{47}H_{42}P_2PtS$  (895,93g/mol)

Smp. 230°C u. Zers.;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

7,32-7,10 (m, 30H); 2,37 (m, 1H); 2,29 (m, 2H); 2,10 (m, 4H); 1,65 (s, 1H); 1,00 (m, 1H); 0,46 (m, 1H); AB-Spinsystem ( $CH_aH_b$ )



**91**

1,19 (d) und 0,59ppm (d)  $^2J(H_aH_b)=11,5\text{Hz}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 27,0 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=4454\text{Hz}$ )) und 24,1ppm (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2858\text{Hz}$ ))  $^2J(P_aP_b)=11,5\text{Hz}$ ; MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak, nba), 719 ( $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2, 16\%$ ), 895 (1,5%,  $\text{M}^+$ ); IR (KBr) (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3071, 3052, 2948$  (s), 2856, 1965 (w), 1898 (w), 1815 (w), 1630 (bs), 1479, 1434 (s), 1310, 1302, 1181, 1095 (s), 1068, 1027, 999, 970, 948, 846, 742 (s), 694 (s), 540/520/511/498 ( $\text{PC}_3$ );

EA: gef. C: 63,05%, H: 5,02%, S: 3,28%;

ber. C: 63,01%, H: 4,73%, S: 3,58%.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-83})$  **92**:

$\text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}$  (955,98g/mol)

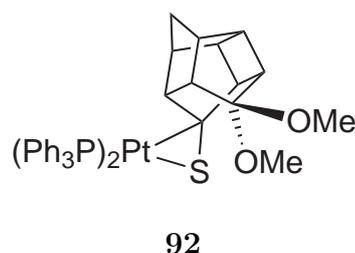
Smp.  $218^\circ\text{C}$  u. Zers.;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

7,34-7,09 (m, 30H); 3,23 (s, 3H); 3,08 (s, 3H); 2,6-2,3 (m, 5H); 2,2-2,0 (m, 2H); AB-spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 1,14 (d) und 0,55

(d)  $^2J(H_aH_b)=10,5\text{Hz}$ ; 0,39 ppm(m, 1H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 28,3 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=4287\text{Hz}$ )) und 23,9ppm (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2843\text{Hz}$ ))  $^2J(P_aP_b)=11,5\text{Hz}$ ; MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 719$  ( $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ , Basispeak); 724 ( $\text{M}^+\text{-OMe}$ , 8%); 755 ( $\text{M}^+$ , 8%); IR (KBr) (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3052; 2968; 2858; 2823; 1635; 1479; 1434; 1330; 1183; 1120; 1094; 1052; 1013; 990; 742; 694; 540/521/511$  ( $\text{PC}_3$ );

EA: gef. C: 61,44%, H: 4,92%, S: 3,03%;

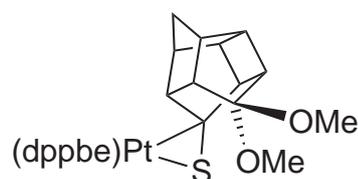
ber. C: 61,56%, H: 4,85%, S: 3,35%.



$(\text{dppbe})\text{Pt}(\eta^2\text{-83})$  **95**:

$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}$  (877,87g/mol)

Smp.  $243^\circ\text{C}$  u. Zers.;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,65-7,10



(m, 24H); 3,34 (s, 3H); 3,10 (s, 3H); 2,59 (m, 1H);  
 2,48 (bs, 1H); 2,37 (m, 2H); 2,28 (m, 3H); 2,22  
 (m, 1H) AB-Spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 1,32 (d) und  
 0,67ppm (d)  $^2\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)=10,5\text{Hz}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 51,1 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.  
 ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=4059\text{Hz}$ )) und 42,3ppm (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2620\text{Hz}$ ))  
 $^2\text{J}(\text{P}_a\text{P}_b)=36\text{Hz}$ ; MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z} = 302$  (Basispeak); 673 ((dppbe)Pt=S,  
 80%); 846 ( $\text{M}^+\text{-OMe}$ , 98%); 877 ( $\text{M}^+$ , 84%); IR (KBr) (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 2967,  
 2858, 2822, 1970 (w), 1819 (w), 1630 (bs), 1481, 1435 (s), 1330, 1288, 1274, 1183,  
 1145, 1120 (s), 1098 (s), 1051 (s), 1013, 990, 983 (bs) (S=O), 743 (s), 695 (s),  
 538/521/510/497 ( $\text{PC}_3$ );  
 EA: gef. C: 58,52%, H: 4,66%, S: 3,64%;  
 ber. C: 58,83%, H: 4,59%, S: 3,65%.

(dppn)Pt( $\eta^2$ -**83**) **97**:

$\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}$  (927,93g/mol)

Smp. 224°C u. Zers.; UV/Vis  $\lambda(\log(\epsilon))$  : 230 (4,8);

294nm (4,2);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,96 (d  $\text{J}=6,5\text{Hz}$ ,  
 2H); 7,38-6,90 (m, 24H); 3,31 (s, 3H); 3,10 (s, 3H);

2,59 (m, 1H); 2,60-2,33 (m, 5H); 2,14 (m, 2H);

AB-Spinsystem ( $\text{CH}_a\text{H}_b$ ) 1,24 (d) und 0,62 (d)  $^2\text{J}(\text{H}_a\text{H}_b)=10,5\text{Hz}$ ; 0,79 (m, 1H);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 14,5 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=3879\text{Hz}$ )) und

10,6 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat. ( $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})=2444\text{Hz}$ ))  $^2\text{J}(\text{P}_a\text{P}_b)=18\text{Hz}$ ; MS (FAB in

nba):  $\frac{m}{z} = 307$  (Basispeak, nba); 896 (45%,  $\text{M}^+\text{-OMe}$ ); 927 (8%,  $\text{M}^+$ ); IR (KBr)

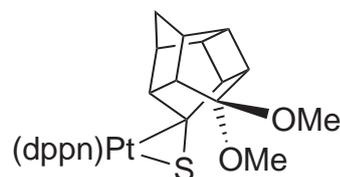
(in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 2963, 2857, 2823 (w), 1967 (w), 1817 (w), 1628 (bs), 1480, 1435

(s), 1329, 1274, 1183, 1145, 1120 (s), 1092 (s), 1052 (s), 1013, 989, 824, 772, 745,

693 (s), 589, 520/497 ( $\text{PC}_3$ ), 475, 456;

EA: gef. C: 60,72%, H: 4,72%, S: 3,23%;

ber. C: 60,83%, H: 4,56%, S: 3,46%.

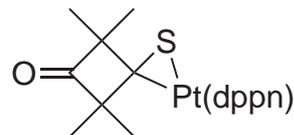


**97**

(dppn)Pt( $\eta^2$ -**11**) **98**:

C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>O<sub>P</sub><sub>2</sub>PtS (847,84g/mol)

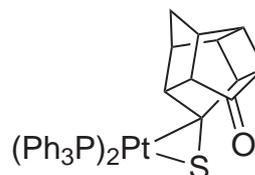
Smp. 263°C u. Zers.; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,05 (m, 2H); 7,79 (m, 1H); 7,48-6,99 (m, 23H); 1,20 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>195</sup>Pt)=5,5Hz), 6H); 0,711 (s, 6H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 11,7 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=3972Hz)) und 9,5 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=2472Hz)) <sup>2</sup>J(P<sub>a</sub>P<sub>b</sub>)=28Hz; MS (DEI):  $\frac{m}{z}$  = 42 (Basispeak); 776 (30%, M<sup>+</sup>-Me<sub>2</sub>=C=O), 818 (1,5%), 847(1,0%, M<sup>+</sup>); IR (KBr) (in cm<sup>-1</sup>): 3054, 2956, 2919, 2854, 1967 (w), 1752 (s) (C=O), 1628 (bs), 1480, 1435 (s), 1327, 1313, 1183, 1158, 1093 (s), 1027, 999, 876, 825, 772, 745, 694 (s), 589, 524/521/500 (PC<sub>3</sub>); EA: gef. C: 59,11%, H: 4,57%, S: 3,46%; ber. C: 59,50%, H: 4,52%, S: 3,78%.



**98**

### 8.10.2 Synthese von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt( $\eta^2$ -**89**) **99**

In einem Schlenkkolben wurde das Diketon **72** (200mg, 1,14mmol) und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S<sup>15</sup> **81** (80mg; 0,45mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10ml) gelöst. Es wurden 2 Tropfen Trimethylsilyltosylat zugegeben und 1 Stunde bei RT gerührt, dabei färbte sich die Lösung schwach rot. Es wurden etwa 10 Tropfen Et<sub>3</sub>N zugegeben, und die vollständige Neutralisation an Hand des pH-Wertes geprüft. Dann wurde (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt( $\eta^2$ -nbe) **27** (100mg; 0,12mmol) gelöst in Toluol (10ml) zugetropft. Es



**99**

<sup>15</sup>Vorsicht!!! (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S **81** hat einen extrem starken Geruch der sehr weitreichend ist und an einem Gasleitungsschaden erinnert, es ist daher nur in kleinen Mengen unter einem gut ziehenden Abzug möglichst bei Regenwetter zu arbeiten.

wurde noch 30min bei RT gerührt über Kieselgel filtriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde in THF (etwa 15ml) gelöst, filtriert und auf 5ml eingengt. In die erhaltene Lösung wurde Et<sub>2</sub>O eindiffundieren gelassen. Dabei kristallisiert der Komplex als weiße Kristallnadeln aus.

Ausbeute (45mg; 0,05mmol; 43%) weiße Kristallnadeln.

C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>OP<sub>2</sub>PtS (909,91g/mol)

ab. 215°C Zers.; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-7,11 (m, 30H); 2,99 (m, 1H); 2,59 (m, 2H); 2,45 (m, 2H); 2,26 (m, 1H); 1,90 (m, 1H); AB-Spinsystem (CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>) 1,43 (d) und 0,93 (d) <sup>2</sup>J(H<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)=11Hz; 0,79 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 219,4 (C=O); 134,3 (m, Ph); 129,4 (m, Ph); 127,8 (m, Ph); 87,6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=61Hz); 63,8; 57,8 (d, J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=10Hz); 52,5; 50,0 (d, J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C)=11Hz); 49,0; 43,8; 43,5; 37,6; 35,0; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 26,2 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=4367Hz)) und 24,3 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat. (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>195</sup>Pt)=2906Hz)) <sup>2</sup>J(P<sub>a</sub>P<sub>b</sub>)=6Hz; MS (FAB in nba):  $\frac{m}{z}$  = 719 (Basispeak, Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 909 (M<sup>+</sup>, 9%); IR (KBr) (in cm<sup>-1</sup>): 3053, 2974, 2861, 1969 (w), 1902 (w), 1815 (w), 1735 (s, C=O), 1629 (bs), 1479 (s), 1434 (s), 1310, 1182, 1158, 1137, 1095 (s), 1027 (s), 1027, 998, 965, 742 (s), 694 (s), 541, 520/511 (PC<sub>3</sub>);

EA: gef. C: 61,40%, H: 4,48%, S: 3,39%;

ber. C: 62,04%, H: 4,43%, S: 3,52%.

## 8.11 Synthese der Phosphinliganden und der verwendeten Ausgangsverbindungen

### 8.11.1 Synthese von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalen **12**

In einem 100ml Dreihalskolben wurde 1,8-Diodnaphthalin

(1g; 2,6mmol) in Et<sub>2</sub>O(70ml) gelöst. Die Lösung wurde mit Trockeneis/Aceton auf -78°C gekühlt und mit Hilfe einer Spritze n-BuLi (4,6ml einer 1,4M-Lösung; 6,5mmol) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt, und noch 15min weitergerührt. Danach wurde wieder auf

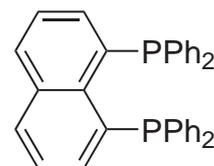
-78 °C abgekühlt und Diphenylphosphinchlorid (1,55g; 7mmol) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und noch 2 Stunden weitergerührt, dabei fiel **12** als gelbes Pulver aus. Es wurde Ethanol (10ml) zugegeben, abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über Celite<sup>®</sup> filtriert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Produkt war für die meisten Zwecke von ausreichender Qualität. Ausbeute (800mg; 1,6mmol; 62%) gelbes Pulver.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>P<sub>2</sub> (496,52g/mol)

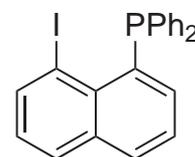
Smp. 231°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,84 (m, 2H); 7,41-7,12 (m, 24H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -10,1(s).

Wird nach Zugabe des n-BuLi nicht ausreichend lange bei RT gerührt so erfolgt nur teilweise Lithierung und man erhält größere Mengen des (1-Iodonaphthalen-8-yl)diphenylphosphin **110**. Diese Verbindung ist in warmen Ethanol recht gut löslich und lässt sich dadurch leicht abtrennen. Durch Umkristallisieren aus Ethanol erhält man **110** als schöne gelbe Würfel.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>IP (438,24g/mol)



**12**



**110**

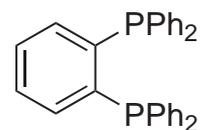
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,31 (d,  $J = 7,5\text{Hz}$ , 1H); 7,86 (d,  $J = 8\text{Hz}$ , 1H); 7,80 (d,  $J = 7,5\text{Hz}$ , 1H); 7,3 (m, 12H); 7,09 (t  $J = 7,5\text{Hz}$ , 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Signal bei 92,2 typisch für Ar-I;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -8,9(s).

### 8.11.2 Synthese von 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzen 13

Synthese nach [34]

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{P}_2$  (446,46g/mol)

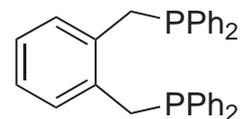
Smp.  $183^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,20 (m, 22H); 7,05 (m, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 143,6 (t  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P}) = 10\text{Hz}$ ); 137,0 (t  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P}) = 2,5\text{Hz}$ ); 133 (m); 129,0 (s); 128,2 (m);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -10,0(s).



13

### 8.11.3 Synthese von (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ) 14

In einem 100ml Dreihalskolben wurde  $\text{PPh}_3$  (3g, 11,4mmol) und Li-Sand (140mg; 20mmol) vorgelegt. Es wurden 50ml trockenes THF zugegeben, nach kurzer Zeit beginnt die Lösung sich tief rot zu färben. Es wird über Nacht weitergerührt und über Celite<sup>®</sup> fil-



14

triert und unter Eiskühlung vorsichtig *t*-BuCl(1,1g; 12mmol) zugegeben und noch 2 Stunden bei RT weitergerührt. Es wurde 1,2-Bis(bromomethyl)benzol (1,58g; 6mmol) langsam zugegeben, dabei entfärbte sich die Lösung und war am Ende der Zugabe nur noch schwach gelb gefärbt. Es wurde Ethanol (5ml) zugegeben, über Celite<sup>®</sup> filtriert, zur Trockne eingengt und mehrmals aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute (1,7g; 3,6mmol; 60%) weißer Feststoff.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{P}_2$  (474,17g/mol)

Smp. 115°C;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,27 (m, 20H); 6,88 (m, 2H); 6,71 (m, 2H); 3,28 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 138,2 (d,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=15\text{Hz}$ ); 135,5 (m); 133,0 (d,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=19\text{Hz}$ ); 131,1 (m); 130,6 (m); 128,4 (d,  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=20\text{Hz}$ ); 128,3; 125,9; 33,2 (d  $J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})=10\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -9,7(s).

## 8.12 Kristallographische Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

	Verb. <b>29</b>	Verb. <b>31</b>	Verb. <b>74</b>
Datenbanknummer	2829	2690	2689
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
M <sub>R</sub> [g/mol]	977,55	874,69	220,26
Meßtemp. [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
krist. Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]	1,782	1,604	1,469
Raumgruppe (Nr.)	P2(1)/n	P – 1	P2(1)/c
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Gitterparameter			
a (in Å)	11,1456(4)	9,0444(5)	6,3911(3)
b	22,1637(7)	10,7649(7)	20,5833(15)
c	15,3986(4)	10,9280(7)	7,7138(6)
α (in °)	90	108,021(3)	90
β	106,710(2)	102,374(3)	101,157(4)
γ	90	107,775(3)	90
Volumen d. EZ [Å <sup>3</sup> ]	3643,3(2)	905,75(10)	995,57(12)
Z	4	1	4
Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	61,64	41,39	1,03
F(000)	1896	436	472
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,04x0,04x0,03	0,03x0,03x0,03	0,04x0,04x0,04
hkl-Bereich	-13 ≤ h ≤ 14 -28 ≤ k ≤ 26 -19 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -9 ≤ l ≤ 10	-6 ≤ h ≤ 8 -26 ≤ k ≤ 21 -14 ≤ l ≤ 12
gem. Refl.	23208	6222	6544
Refl. m. F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ≥ 2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	6160	3745	1381
sym.-unabh. Refl.	8185	4082	2254
Completeness to θ [%]	98,3	98,5	98,9
Abs. Cor. Transm.		nd.	nd.
max.:			
min.:			
Parameters/Restraints	242/1	214/0	210/0
GOOF	1,024	1,021	1,015
R1 <sub>all</sub> (R1 <sub>obs</sub> )	0,0800(0,0544)	0,0542(0,0449)	0,1025(0,0492)
wR2 <sub>all</sub> (wR2 <sub>obs</sub> )	0,1463(0,1328)	0,0868(0,0819)	0,1226(0,1000)
Diff.elek.di. (min/max) [ $\frac{e}{\text{Å}^3}$ ]	3,193/-2,345	0,745/-1,139	0,219/-0,221
θ Meßbereich	2,30° ≤ 27,47°	2,08° ≤ 27,46°	1,98° ≤ 27,47°

Tab. 3: Parameter der Röntgenstrukturanalysen (dppbe)Platin(0)-tolankomplex **29**, *trans*-Platin(II)dichloridkomplex **31** und Käfigverbindung **74**

	Verb. <b>32</b>	Verb. <b>23</b>	Verb. <b>83</b>
Datenbanknummer	2688	2622	2499
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>41</sub> ClP <sub>2</sub> Pt ·1/2THF	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> P <sub>2</sub> Pt ·1.5THF	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S
M <sub>R</sub> [g/mol]	874,28	893,88	236,32
Meßtemp. [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
krist. Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]	1,526	1,543	1,363
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> - 1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
Kristallfarbe	farblos	yellow	farblos
Gitterparameter			
a (in Å)	10,2949(3)	11,8301(4)	12,6607(5)
b	12,6995(2)	20,6532(6)	7,4838(4)
c	14,8974(5)	15,7673(4)	12,5451(6)
α (in °)	81,821(2)	90	90
β	87,485(2)	92,359(2)	104,275(3)
γ	80,704(2)	90	90
Volumen d. EZ [Å <sup>3</sup> ]	1902,12(9)	3849,2(2)	1151,95(9)
Z	2		
Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	38,74	37,66	2,63
F(000)	876	1800	504
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,04x0,03x0,03	0,03x0,03x0,02	0,08x0,08x0,06
<i>hkl</i> -Bereich	-13 ⇐ <i>h</i> ⇐ 11 -16 ⇐ <i>k</i> ⇐ 16 -19 ⇐ <i>l</i> ⇐ 17	-15 ⇐ <i>h</i> ⇐ 14 -26 ⇐ <i>k</i> ⇐ 24 -20 ⇐ <i>l</i> ⇐ 20	-16 ⇐ <i>h</i> ⇐ 15 -9 ⇐ <i>k</i> ⇐ 9 -15 ⇐ <i>l</i> ⇐ 16
gem. Refl.	13599	27139	7444
Refl. m. $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	7656	6250	2054
unabh. Refl.	8658	8803	2597
Completeness to $\theta$	99,1%	99,5%	99%
Abs. Cor. Transm.	nd.	nd.	nd.
max.:			0,9844
min.:			0,9793
Parameters/Restraints	435/0	419/0	145/0
GOOF	1,016	1,029	1,041
R1 <sub>all</sub> (R1 <sub>obs</sub> )	0,0396(0,0321)	0,0777(0,0437)	0,0534(0,0388)
wR2 <sub>all</sub> (wR2 <sub>obs</sub> )	0,0795(0,0755)	0,1052(0,0934)	0,1102(0,1016)
Diff.elek.di. (min/max) [ $\frac{e}{\text{Å}^3}$ ]	1,580/-1,477	2,259/-2149	0,243/-0,259
$\theta$ Meßbereich	2,62° ≤ 27,47°	2,59° ≤ 27,50°	3,19° ≤ 27,41°

Tab. 4: Parameter der Röntgenstrukturanalysen für *o*-metalierten Komplex **32**, (dppn)Platin(0)komplex **23** und Käfigthion **83**

	Verb. <b>93</b>	Verb. <b>98</b>	Verb. <b>91</b>
Datenbanknummer	2495	2494	2434
Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS ·1/2THF	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> OP <sub>2</sub> PtS	C <sub>47</sub> H <sub>42</sub> P <sub>2</sub> PtS ·1/2MeOH
M <sub>R</sub> [g/mol]	941,94	847,81	911,92
Meßtemp. [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
krist. Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]	1,407	1,650	1,521
Raumgruppe (Nr.)	P2(1)/c	P2(1)/c	P – 1
Kristallfarbe	schwach gelb	schwach gelb	farblos
Gitterparameter			
a (in Å)	12,5748(3)	13,2547(8)	12,3922(3)
b	16,0328(3)	15,3119(9)	12,4405(3)
c	22,0765(5)	17,0103(9)	14,1382(4)
α (in °)	90	90	83,6130(10)
β	92,7950(10)	98,701(4)	75,2450(10)
γ	90	90	70,8800(10)
Volumen d. Elem. [Å <sup>3</sup> ]	4445,53(17)	3412,6(3)	1990,55(9)
Z	4	4	2
Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	33,12	43,01	36,92
F(000)	1896	1688	914
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,04x0,04x0,03	0,05x0,05x0,04	0,04x0,04x0,03
hkl-Bereich	-16 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 20 -26 ≤ l ≤ 28	0 ≤ h ≤ 17 -20 ≤ k ≤ 20 -22 ≤ l ≤ 21	-16 ≤ h ≤ 16 -14 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 16
gem. Refl.	29053	15140	13871
Refl. m. F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ≥ 2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	7742	4622	8065
unabh. Refl.	10184	7935	9029
Completeness to θ	99,7%	97,7%	99,1%
Abs. Cor. Transm.	nd.	nd.	multi-scan
max.:	0,9072	0,8468	0,6314
min.:	0,8789	0,8137	0,5811
Parameters/Restraints	480/0	424/0	470/1
GOOF	1,032	0,949	1,051
R1 <sub>all</sub> (R1 <sub>obs</sub> )	0,0597(0,0371)	0,1028(0,0456)	0,0391(0,0319)
wR2 <sub>all</sub> (wR2 <sub>obs</sub> )	0,0999(0,0900)	0,1051(0,0869)	0,0883(0,0838)
Diff.elek.di. (min/max) [ $\frac{e}{\text{Å}^3}$ ]	1,104/-1,111	0,961/-2,060	2,279/-0,902
θ Meßbereich	2,24° ≤ 27,48°	2,11° ≤ 27,85°	2,25° ≤ 27,46°

Tab. 5: Parameter der Röntgenstrukturanalysen für Thioketonkomplexe **93**, **98** und **91**

	Verb. <b>52</b>	Verb. <b>54</b>	Verb. <b>47</b>
Datenbanknummer	2495	2494	2434
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> OP <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> P <sub>2</sub> PtS <sub>3</sub>
M <sub>R</sub> [g/mol]	881,89	865,89	717,71
Meßtemp. [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
krist. Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]	1,577	1,550	1,774
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> – 1	<i>P</i> – 1	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Gitterparameter			
a (in Å)	10,5086(2)	10,4720(2)	8,8320(2)
b	11,3733(2)	11,4799(3)	23,1538(4)
c	16,6699(4)	16,6495(3)	13,3482(2)
α (in °)	76,040(1)	75,337(1)	90
β	74,247(1)	73,691(1)	100,185(1)
γ	83,006(1)	82,905(1)	90
Volumen d. Elem. [Å <sup>3</sup> ]	1857,50(7)	1855,49(7)	2686,62(9)
Z	2	2	4
Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	40,08	40,09	55,91
F(000)	880	864	1408
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,02x0,02x0,01	0,02x0,02x0,02	0,02x0,02x0,02
<i>hkl</i> -Bereich	-13 ⇐ <i>h</i> ⇐ 13 -14 ⇐ <i>k</i> ⇐ 14 -21 ⇐ <i>l</i> ⇐ 20	-13 ⇐ <i>h</i> ⇐ 13 -14 ⇐ <i>k</i> ⇐ 14 -21 ⇐ <i>l</i> ⇐ 20	-11 ⇐ <i>h</i> ⇐ 10 -29 ⇐ <i>k</i> ⇐ 30 -14 ⇐ <i>l</i> ⇐ 17
gem. Refl.	13298	13452	16519
Refl. m. $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	8026	7656	4836
unabh. Refl.	8451	8262	6118
Completeness to $\theta$	99,4%	98,9%	99,3%
Abs. Cor. Transm.	nd.	nd.	
max.:			0,8964
min.:			0,8964
Parameters/Restraints	433/0	424/0	307/0
GOOF	1,023	1,015	1,049
R1 <sub>all</sub> (R1 <sub>obs</sub> )	0,0244(0,0223)	0,0269(0,0233)	0,0575(0,0395)
wR2 <sub>all</sub> (wR2 <sub>obs</sub> )	0,0556(0,0545)	0,0579(0,0560)	0,0999(0,0925)
Diff.elek.di. (min/max) [ $\frac{e}{\text{Å}^3}$ ]	0,939/-1,383	0,968/-1,061	1,663/-2,147
$\theta$ Meßbereich	2,02° ≤ 27,46°	2,11° ≤ 27,31°	2,57° ≤ 27,48°

Tab. 6: Parameter der Röntgenstrukturanalysen für Dithiolatokomplexe **52**, **54** und **47**

	Verb. <b>48</b>	Verb. <b>68</b>	Verb. <b>69</b>
Datenbanknummer	1939	2029	2071
CCDC		269760	269761
Summenformel	$C_{28}H_{28}P_2PtS_3$ ·CHCl <sub>3</sub>	$C_{44}H_{42}OP_2PtS_2$ ·THF	$C_{44}H_{42}Cl_2P_2PtS_2$ ·THF
$M_R$ [g/mol]	972,45	980,03	1034,93
Meßtemp. [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
kris. Dichte [g/cm <sup>-3</sup> ]	1,775	1,514	1,571
Raumgruppe(Nr.)	$P2(1)/c$	$P-1$	$P-1$
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Gitterparameter			
a (in Å)	16,2108(4)	11,589(2)	11,8316(1)
b	13,6271(4)	13,303(3)	13,6480(2)
c	18,1346(4)	15,949(3)	15,7996(2)
$\alpha$ (in °)	90	90,38(3)	89,242(1)
$\beta$	114,684(2)	105,91(3)	71,801(1)
$\gamma$	90	113,48(3)	65,601(1)
Volumen d. Elem. [Å <sup>3</sup> ]	3639,99(16)	2150,2(7)	2187,35(5)
Z	4	2	2
Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	45,8	34,73	35,34
F(000)	1904	988	1040
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,02x0,02x0,01	0,02x0,02x0,01	0,02x0,02x0,01
<i>hkl</i> -Bereich	-21 $\leftarrow$ <i>h</i> $\leftarrow$ 21 -15 $\leftarrow$ <i>k</i> $\leftarrow$ 17 -23 $\leftarrow$ <i>l</i> $\leftarrow$ 23	-15 $\leftarrow$ <i>h</i> $\leftarrow$ 14 -17 $\leftarrow$ <i>k</i> $\leftarrow$ 17 -20 $\leftarrow$ <i>l</i> $\leftarrow$ 20	-15 $\leftarrow$ <i>h</i> $\leftarrow$ 15 -16 $\leftarrow$ <i>k</i> $\leftarrow$ 17 -20 $\leftarrow$ <i>l</i> $\leftarrow$ 19
gem. Refl.	14342	16061	16617
Ref. m. $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	5172	9141	8927
unab. Refl.	8316	9761	9717
Completeness to $\theta$	99,6%	99,2%	97%
Abs. Cor. Transm.		multi-scan	multi-scan
max.:	0,9556	0,3426	0,4731
min.:	0,9140	0,4778	0,3423
Parameters/Restraints	410/0	496/0	484/0
GOOF	0,954	1,015	1,014
$R1_{all}(R1_{obs})$	0,1081(0,0544)	0,026(0,023)	0,032(0,027)
$wR2_{all}(wR2_{obs})$	0,1397(0,1195)	0,058(0,057)	0,070(0,068)
Diffelekdi. (min/max) [ $\frac{e}{A^3}$ ]	1,754/-2,561	0,980/-1,051	1,654/-1,420
$\theta$ Meßbereich	2,47° $\leq$ 27,48°	2,62° $\leq$ 27,47°	2,01° $\leq$ 27,46°

Tab. 7: Parameter der Röntgenstrukturanalysen für Dithiolatokomplexe **48**, **68** und **69**

## Literatur

- [1] Ishii, A.; Saito, M.; Murata, M.; Nakayama, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 979-982.
- [2] Ishii, A.; Murata, M.; Oshida, H.; Matsumoto, K.; Nakayama, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3716-3721.
- [3] Bräutigam, S. Thesis, Friedrich-Schiller Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Jena, 2003.
- [4] Weigand, W.; Bosl, G.; Robl, C.; Amrein, W. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1047-1051.
- [5] Wunsch, R.; Bosl, G.; Robl, C.; Weigand, W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 352-358.
- [6] Weigand, W.; Bräutigam, S.; Mloston, G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 167-175.
- [7] Grappenhuis, C. A.; Darensbourg, M. Y. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 451-459.
- [8] Buonomo, R. M.; Font, I.; Maguire, M. J.; Reibenspies, J. H.; Tuntulani, T.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8299-8300.
- [9] Kung, I.; Schweitzer, D.; Shearer, J.; Taylor, W. D.; Jackson, H. L.; Lovell, S.; Kovacs, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8299-8300.
- [10] Wang, F.; Xu, J.; Habtemariam, A.; Bella, J.; Sadler, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17734-17743.
- [11] Nagashima, S.; Nakasako, M.; Naoshi, D.; Tsujimura, M.; Takio, K.; Odaka, M.; Yohda, M.; Kamiya, N.; Endo, I. *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 347-351.

- [12] Weigand, W.; Wünsch, R.; Robl, C.; Mlostoń, G.; Nöth, H.; Schmidt, M. *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 453-458.
- [13] Weigand, W.; Wünsch, R.; Polborn, K.; Mlostoń, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1518-1522.
- [14] McNab, H. *Aldr. Acta* **2004**, *37*, 19-26.
- [15] Duffy, E. F.; Foot, J. S.; McNab, H.; Milligan, A. A. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2677-2683.
- [16] Mlostoń, G.; Romanski, J.; Reisenauer, H. P.; Maier, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 393-396.
- [17] Maier, G.; Reisenauer, H. P.; Romanski, J.; Petzold, H.; Mlostoń, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, im Druck.
- [18] Senning, A. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1006-1008.
- [19] Fabian, J.; Senning, A. *Sulfur Rep.* **1998**, *21*, 1-42.
- [20] Huisgen, R.; Rapp, J.; Huber, H. *Liebigs Ann. Rec.* **1997**, *7*, 1517-1523.
- [21] Ishii, A.; Kawai, T.; Noji, M.; Nakayama, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6693-6699.
- [22] Jackson, R. D.; James, S.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3-C4.
- [23] van Soolingen, J.; de Lang, R.-J.; den Besten, R.; Klusener, P. A. A.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Brandsma, L. *Synth. Commun.* **1995**, *25(11)*, 1741-1744.
- [24] Song, J.-E.; Kim, B.-O.; Ha, Y. *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 191-194.

- [25] Yam, V. W.-W.; Chan, C.-L.; Choi, S. W.-K.; Wong, K. M.-C.; Cheng, E. C.-C.; Yu, S.-C.; Ng, P.-K.; Chan, W.-K.; Cheung, K.-K. *Chem. Commun.* **2000**, 53–54.
- [26] Karaçar, A.; Freytag, M.; Thönnessen, H.; Jones, J. O. P. G.; Bartsch, R.; Schmutzler, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2361–2372.
- [27] James, S. L.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 299–301.
- [28] Bruce, M. I.; Humphrey, P. A.; Okucu, S.; Schmutzler, R.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1805–1812.
- [29] Bruce, M. I.; Humphrey, P. A.; Schmutzler, R.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2415–2420.
- [30] Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1421–1423.
- [31] Katz, H. E. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5027–5032.
- [32] Kiely, J. S.; Nelson, L. L.; Boudjouk, P. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1480.
- [33] Letsinger, R. L.; Gilpin, J. A.; Vullo, W. J. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 672–674.
- [34] Tunney, S. E.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 748–753.
- [35] Camalli, M.; Caruso, F.; Chaloupka, S.; Leber, E.; Rimml, H.; Venanzi, L. M. *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 2263–2274.
- [36] Brown, M. D.; Levason, W.; Reid, G.; Watts, R. *Polyhedron* **2005**, 24, 75–87.
- [37] Nagel, U. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1998–1999.

- [38] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität*; Walter de Gruyter Berlin-New York: 2. ed.; 1995.
- [39] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter Verlag: 101. ed.; 1995.
- [40] Gade, L. H. *Koordinationschemie*; Wiley-VCH: 1998.
- [41] Crascall, L. E.; Spencer, J. L. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 126-32.
- [42] Zeise, W. C. *Poggendorfs Ann.* **1827**, *6*, 632.
- [43] Zeise, W. C. *Poggendorfs Ann.* **1831**, *21*, 497.
- [44] Hofmann, P.; Heiß, H.; Neiteler, P.; Müller, G.; Lachmann, J. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 935-938.
- [45] Hofmann, P.; a. Perez-Moya, L.; Krause, M. E.; Kumberger, O.; Müller, G. *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45b*, 898-908.
- [46] Hackett, M.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1449-1462.
- [47] Müller, C.; Iverson, C. N.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9718-9719.
- [48] Iverson, C. N.; Lachicotte, R. J.; Müller, C.; Jones, W. D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5320-5333.
- [49] Hofmann, P.; Heiß, H.; Müller, G. *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42B*, 395-409.
- [50] Piacenza, M.; Rakow, J.; Hyla-Kryspin, I.; Grimme, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 213-221.
- [51] Otsuka, S.; Yoshida, T.; Matsumoto, M.; Nakatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5850-5858.

- [52] Paonessa, R. S.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1138-1140.
- [53] Scrivanti, A.; Campostrini, C.; Carturan, G. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 187-189.
- [54] Baber, R. A.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Wingad, M. J. W. R. L. *Dalton Trans.* **2005**, 659-667.
- [55] Fornies, J.; Martin, A.; Navarro, R.; Sicilia, V.; Villarroya, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 1826-1833.
- [56] Chappell, S. D.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1051-1057.
- [57] Cheney, A. J.; Mann, B. E.; Shaw, B. L.; Slade, R. M. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3833-3842.
- [58] Cheney, A. J.; McDonald, W. S.; O'Flynn, K.; Shaw, B. L.; Turtle, B. L. *J. C. S. Chem. Comm.* **1972**, 128-129.
- [59] Herrmann, W. A.; Broßmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C.-P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989-1992.
- [60] Beller, M.; Fischer, H.; Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Broßmer, C. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992-1993.
- [61] Johansson, M. H.; Otto, S. *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, e12-e15.
- [62] Mastin, S. H.; Haake, P. *Chem. Commun.* **1970**, 202.
- [63] Shaver, A.; Lai, R. D.; Bird, P. H.; Wickramasinghe, W. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2555-2558.
- [64] Yam, V. W.-W.; Yeung, P. K.-Y.; Cheung, K.-K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 267-269.

- [65] Fong, S.-W. A.; Hor, T. S. A. *Dalton Trans.* **1999**, 639-651.
- [66] Schmidt, M.; Hoffmann, G. G. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, C5-C8.
- [67] Schmidt, M.; Hoffmann, G. G. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2190-2196.
- [68] Bräutigam, S.; Wunsch, R.; Weigand, W.; Majchrzak, A.; Mlostoń, G. The Sixth International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-6), Łódź, Poland. In *Book of Abstracts, S4-O-2*; 2001.
- [69] Palenik, G. J.; Steffen, W. L.; Mathew, M.; Li, M.; Meek, D. W. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 125.
- [70] Schenk, W. A.; Frisch, J.; Adam, W.; Precht, F. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3329-3331.
- [71] Aucott, S. M.; Milton, H. L.; Robertson, S. D.; Slawin, A. M. Z.; Walker, G. D.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1666-1676.
- [72] Aucott, S. M.; Kilian, P.; Robertson, S. D.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 895 – 902.
- [73] Huisgen, R. *Phosphorus, Sulfur and Silicon Relat. Elem.* **1989**, *43*, 63-94.
- [74] Nakayama, J.; Ishii, A. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *77*, 221-284.
- [75] Ishii, A.; Akazawa, T.; Ding, M.-X.; Honjo, T.; Maruta, T.; Nakamura, S.; Nagaya, H.; Ogura, M.; Teramoto, K.; Shiro, M.; Hoshino, M.; Nakayama, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 509-523.
- [76] Ishii, A.; Kawai, T.; Tekura, K. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1978-1980.
- [77] Ishii, A.; Akazawa, T.; Ding, M.-X.; Honjo, T.; Nakayama, J.; Hoshino, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4914-4915.

- [78] Ishii, A.; Akazawa, T.; Maruta, T.; Nakayama, J.; Hoshino, M.; Shiro, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 777-779.
- [79] Ishii, A.; Maruta, T.; Teramoto, K.; Nakayama, J. *Sulfur Lett.* **1995**, *18*, 237-242.
- [80] Still, I. W. J.; Kutney, G. W.; McLean, D. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 555-560.
- [81] Koch, K. N.; Mloston, G.; Senning, A. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 83-86.
- [82] Mlostoń, G.; Majchrzak, A.; Rutkowska, M.; Woznicka, M.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 2624-2636.
- [83] Majchrzak, A.; Janczak, A.; Mloston, G.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2272-2283.
- [84] Linden, A.; Majchrzak, A.; Cavegn, J.; Mloston, G.; Heimgartner, H. *Acta Cryst. C* **2002**, *58*, 1-5.
- [85] Mlostoń, G.; Majchrzak, A.; Søtofte, A. S. I. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5690-5695.
- [86] Linden, A.; Fu, C.; Majchrzak, A.; Mloston, G.; Heimgartner, H. *Acta Cryst. C* **2002**, *58*, o231-o234.
- [87] Casal, H. L.; McGimpsey, W. G.; Scaiano, J. C.; Bliss, R. A.; Sauers, R. *J. Am. Chem. Soc* **1986**, *108*, 8255-8259.
- [88] Eaton, P. E.; Cassar, L.; Hudson, R. A.; Hwang, D. R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1445-1448.
- [89] Romański, J.; Mlostoń, G. *Synthesis* **2002**, *10*, 1355-1358.
- [90] Dekker, T. G.; Oliver, D. W. *S. Afr. J. Chem.* **1979**, *32*, 45-48.

- [91] Metzner, P. *Synthesis* **1992**, 1185-1199.
- [92] Becker, H. G. *et al. Organikum*; WILEY-VCH: 20. ed.; 1999.
- [93] Barton, D. H. R.; Guziec, F. S.; Shahak, I. *J. C. S. Perkin I* **1974**, 1794-1799.
- [94] Mayer, R.; Morgenstern, J.; Fabian, J. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 157-167.
- [95] Mayer, R.; Berthold, H. *Ber.* **1963**, 96, 3096-3097.
- [96] Polshettiwar, V.; Kaushik, M. P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6255-6257.
- [97] Steliou, K.; Mrani, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3104-3106.
- [98] Degl'Innocenti, A.; Capperucci, A.; Mordini, Alessandro and Reginato, G.; Ricci, A.; Cerreta, F. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 873-876.
- [99] Marchand, A. P.; Kumar, V. S.; Hariprakash, H. K. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2072-2077.
- [100] Popp, B. V.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2804-2805.
- [101] Petzold, H.; Bräutigam, S.; Görls, H.; Weigand, W.; Celeda, M.; Mloston, G. *Chem. Eur. J.* **2006**, im Druck.
- [102] Asinger, F.; Thiel, M.; Lipfert, G. *Just. Lieb. Ana. d. Chemie* **1959**, 627, 195-201.
- [103] Wratten, S. J.; Faulkner, D. J. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2465-2467.
- [104] Petzold, H.; Bräutigam, S.; Görls, H.; Uhlemann, W. W. U.; Geßner, R.; Kiefer, W.; Majchrzak, J. P. A.; Mlostoń, G. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1897-1908.
- [105] So, J.-H.; Boudjouk, P. *Synthesis* **1989**, 306-307.

- [106] Morita, K.; Kobayashi, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1967**, *15*, 988.
- [107] van Meurs, P. J.; Janssen, R. A. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5712-5719.
- [108] Wenkert, E.; Yoder, J. E. *J. Org. Chem* **1970**, *35*, 2986.

# Veröffentlichungen

## Publikationen

- M. Dörr, H. Petzold, G. Völksch, W. Weigand; *Herstellung von Eisen(II)-sulfid-Nano- und Mikropartikeln in inversen Micellen*, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1113-1115 (2003)
- H. Petzold, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, U. Uhlemann, R. Geßner, W. Kiefer, J. Popp, A. Majchrzak, G. Mlostoń; *Oxidations of sulfur rich heterocycles - new S-oxides of the parent 1,2,4-trithiolane and its tetramethyl derivative: synthesis and structural investigations*, Inorg. Chim. Acta **357**, 1897-1908 (2004)
- H. Petzold, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, M. Celeda, G. Mlostoń; *Study on Platinum(II) Induced Formation of Dithiiranes*, Chem. Eur. J., im Druck
- G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Romanski, H. Petzold, G. Mlostoń; *Generation and Rearrangements of Thioacetaldehyde S-Sulfide (Methylthiosulfine) and Thioacetone S-Sulfide (Dimethylthiosulfine)*, Eur. J. Org. Chem., im Druck

## Vorträge

09/2005 3. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchssymposium, Leipzig:

H. Petzold, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, A. Majchrzak, G. Mlostoń; *Coordination Chemistry of Reactive Oligosulfanes*

## Poster

11/2004 VII OG2 LNOPOLSKIE SYMPOZJUM SEKCJII CHEMII HETEROORGANICZEJ PTChem, Łódź, Polen:

H. Petzold, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, A. Majchrzak, G. Mlostoń; *Oxidation of 1,2,4-Trithiolanes and their Decomposition into  $(Ph_3P)_2Pt$ -adducts of Dithiranes, Dithirane-1-oxides, Sulfines and Thioketones*

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei meinem Betreuer Herrn Prof. Wolfgang Weigand möchte ich mich für die interessante Thematik, die gewährte große Freiheit, die Anregungen, die persönlichen Gespräche und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken.

Prof. Grzegorz Mlostoń und seinen Mitarbeitern Marcin Jasiński, Marta Woźnicka, Dr. Jarosław Romański und Małgorzata Celeda danke ich für die herzliche Aufnahme während meines Forschungsaufenthalts in Łódź, für die stets fruchtbaren Diskussionen und die Zusammenarbeit.

Bei Prof. Rainer Beckert möchte ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens bedanken.

Meinen Arbeitskreiskollegen Karin Landrock, Heike Müller, Dr. Mark Dörr, Dr. Silvio Bräutigam, DC Karsten Schubert, Dr. Alexander Martin, DC Sven Harms, DC Jochen Windhager, DC Claudia Rothenburger, DC Tobias Nicksch, DC Theodor Alpermann und Andreas Wagner danke ich für die vielen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Den Studenten Thomas Weisheit und DC Matthias Pohl danke ich für Unterstützung bei der Synthese.

Der Graduiertenförderung des Freistaates Thüringen danke ich für Gewährung des zweijährigen Stipendiums. Dem DAAD danke ich für die Aufstockung dieses Stipendiums während des zweimonatigen Aufenthaltes im Arbeitskreis von Prof. Mlostoń in Łódź.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern Institutes für deren Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanken:

- Herrn Dr. Friedrich, Frau Rambach und Frau Blayer für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn Dr. Görls für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen
- Herrn Dr. Poppitz, Frau Schönau und Frau Heineck für die Aufnahme der IR- und MS-Spektren
- Frau Jacob für die Glasbläserarbeiten
- Frau Sentis für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren
- Frau Schönfeld und Frau Lentvoigt für engagierte Messung der Elementaranalysen.

Besonderer Dank gilt meiner Christiane, meiner Familie und Freunden für die stete Unterstützung und die vielen schönen Jahre in Jena.

# Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 8. Juni 2006

# Lebenslauf

Name: **Petzold**  
Vorname: **Holm**  
Geburtsdatum: **12. September 1977**  
Geburtsort: **Borna**

08/1984-07/1994 **Paul-Günther-Schule** in Geithain  
08/1994-07/1997 **Berufliches Gymnasium** in Espenhain  
*Allgemeine Hochschulreife*  
10/1998-07/2003 Chemiestudium an der **Friedrich-Schiller-Universität** in Jena  
Schwerpunktfach: Anorganische Chemie  
Wahlpflichtfächer: Bioanorganische Chemie  
sowie Theoretische Chemie  
*Diplomchemiker*  
09/2003 Annahme als Doktorand  
10/2003-03/2004 wissenschaftliche Hilfskraft  
(Betreuung von Forschungsstudenten)  
04/2004-03/2006 Stipendium der Landesgraduiertenförderung von Thüringen  
10/2004-12/2004 Forschungsaufenthalt an der Universität Łódź, Polen  
bei Prof. G. Mlostoń (DAAD-Kurzzeitstipendium)  
seit 04/2006 wissenschaftliche Hilfskraft  
(Seminar ACII Chemie (Lehramt))

Jena, den 8. Juni 2006