Zur Synthese und Reaktivität von 3-[(Diphenylphosphan(o)yl)-methyl]-benzol-1,2-dichalkogenen mit Übergangsmetallen

Von der Fakultät Chemie der Universtität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Simon Hugo Schlindwein

aus Heidelberg

Hauptberichter:

Prof. Dr. D. Gudat

Prof. Dr. Th. Schleid

Prof. Dr. J. van Slageren

Mitberichter:

Prüfungsvorsitzender:

Tag der mündlichen Prüfung:

09.11.2018

Institut für Anorganische Chemie

der Universtität Stuttgart

2018

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

"Zur Synthese und Reaktivität von 3-[(Diphenylphosphan(o)yl)-methyl]-benzol-1,2-dichalkogenen mit Übergangsmetallen"

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled:

"On the synthesis and reactivity of 3-[(Diphenylphosphan(o)yle)-methyl]-benzo-

1,2-dichalkogenes with transitionmetals"

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Simon Hugo Schlindwein

Teile der vorliegenden Arbeit wurden vorab in folgenden Publikationen bereits veröffentlicht:

- "Ruthenium Catechol Phosphane Complexes as Metalloligands for the Controlled Assembly of Heterobimetallics"
 - S.H. Schlindwein, S. Hänisch, M. Nieger, D. Gudat Eur. J. Inorg. Chem. 2017, 32, 3834-3842
- "Synthesis and Spectroscopic Properties of "Charge-Inverted" Bis-benzenedithiolato-Complexes of Copper and Nickel"

S.H. Schlindwein, M.R. Ringenberg, M. Nieger, D. Gudat ZAAC **2017**, 643, 21, 1629-1634.

- "New Selective Synthesis of Dithiaboroles as a Viable Pathway to Functionalized Benzenedithiolenes and Their Complexes"

S.H. Schlindwein, K. Bader, C. Sibold, W. Frey, P. Neugebauer, M. Orlita, J. van Slageren, D. Gudat *Inorg. Chem.* **2015**, 55, 12, 6186-6194.

- "Molecular qubits based on potentially nuclear-spin-free nickel ions"

K. Bader, S.H. Schlindwein, D. Gudat, J. van Slageren *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19, 2525-2529.

Für Alle.

"Phantasie ist etwas, das sich manche Leute gar nicht vorstellen können."

– Gabriel Laub –

"Wir, die wir nicht an Gott glauben, brauchen die ganze Gerechtigkeit, sonst müssen wir verzweifeln."

– Albert Camus, Die Gerechten –

"It's good to know how the world works. It is not possible to be a scientist unless you believe that all the knowledge of the universe and all the power that it bestows, is of intrinsic value to <u>everyone</u>."

– Dr. Ma'bor Jetrel, Star Trek: Voyager –

"Die Leute in diesen Geschichten hatten stets die Gelegenheit umzukehren, nur taten sie's nicht. Sie gingen weiter, weil sie an irgendetwas geglaubt haben!" – Der Herr der Ringe: Die zwei Türme, J.R.R. Tolkien –

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. D. Gudat möchte ich für die Freiheiten danken, die er mir während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit gewährte, aber auch vor allem für seine Entschlossenheit mit der er mich zurück auf den Boden der Tatsachen holte und die dazu führte, die vielen angefangenen Fäden doch noch zu verknoten.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Th. Schleid für die Übernahme des Koreferats und bei Herrn Prof. Dr. J. van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Wolfgang Frey (Institut für organische Chemie) und Dr. Martin Nieger (Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Helsinki), ohne deren Beiträge zur Strukturaufklärung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. Frey danke ich außerdem für die Messung der Röntgenstrukturanalysen und die cineastischen Ratschläge.

Vielen Dank auch an Michaela Benzinger, Barbara Förtsch und Benjamin Rau für die Aufnahme der NMR-Spektren. Barbara Förtsch danke ich außerdem für die Anfertigung der Elementaranalysen und die Hilfestellungen die sie bei deren Aufklärung gab.

Joachim Trinkner und Markus Kramer danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Dr. Alexa Paretzki, Christina Sondermann, Leonie Reiners, Katharina Bayer und Dr. Mark Ringenberg danke ich für die Aufnahme der UV/Vis- und ESR-Spektren oder Cyclovoltammogramme.

Dr. Katharina Bader danke ich für die Anfertigung weiterer ESR-, sowie HFESR- und SQUID-Messungen zur Aufklärung der magnetischen Eigenschaften.

Ich bedanke mich herzlich auch bei Andreas Nägelein, Günther Jockers und Helmut Lenz für ihre wertvolle Unterstützung bei der Beschaffung von Chemikalien und Arbeitsmaterial.

Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt - Rüdiger Gayde und Michael Kube – sowie den Mitarbeitern der Glasbläserei – Martin Jergler und Jessica Holloway – danke ich für schnelle Hilfe und ihren praktischen Rat.

Großer Dank gilt meinen Kollegen Jan, Stefan, Markus, Joe, Oli, Biggi, Georgi, Daniela, Christoph, Manu, Mario, Michael. Ohne euch hätte das Ganze nicht annähernd so viel Spaß gemacht.

Danke auch an meine Bachelor und Forschungspraktikanten Annabelle, Susann, Immanuel, Carlo, Juliane, Anna und Mareike dafür, dass ihr mir mit euren Arbeiten die Anfänge jeden Chemikers immer wieder vor Augen führtet. Ein spezieller Dank an meine Französischlehrerin Vera Kabir für die Steine, die sie mir in den Weg legte und dass sie mir beibrachte Hindernisse zu überwinden und an ihnen zu wachsen. Weiterhin an Dr. Otto Bauer, dessen Vertrauen in meine Ehrlichkeit mich vielleicht erst zur Chemie brachte.

Ein liebevoller Dank gilt meinen Eltern, ohne deren stetige Ermutigung und bedingungslosen Rückhalt mein Weg lange vor der Promotion geendet hätte. Natürlich auch an Nicolas, Stefan, Adrian, Christian und Jan für unzählige Stunden Spaß und Freude in all den Jahren. Hätte ich euch nicht kennengelernt wäre ich gerade mal ein halber Mensch. Ein sportlicher Dank geht hierbei besonders an Jan, ohne den ich meine täglichen zehntausend Schritte nie so schnell vollgemacht hätte. Ein philosophischer Dank gebührt außerdem Nicolas, dessen tief verwurzelte, inspirierende Nachdenklichkeit ein steter Ansporn zu kritischem Denken war.

Zuletzt gebührt liebender Dank meiner Lebensgefährtin Lisa Lange, dem Salz in meiner Suppe, der Bratensoße zu meinen Spätzlen. Nicht einmal ein halber Mensch wäre ich ohne dich.

Inhalt

Inhaltsverzeichnis

Inhalt
Verwendete Abkürzungen
Zusammenfassung
Summary
1 Einleitung
1.1 Tertiäre, substituierte, ditopische und Catechol-Phosphane1
2 Zielsetzung 6
3 Synthese von Ruthenium-Catecholphosphan-Komplexen7
3.1 Deprotonierung von CX1 in Anwesenheit von Lewis-Basen
3.2 Synthese von Ru-Bis-pcat-Metalloliganden und eines bimetallischen Ru-Ti-Komplexes9
3.3 Synthese eines tripodalen Catecholphosphan-Metalloliganden und seines Titan-Komplexes 15
3.4 Synthese von Monocatecholphosphan-Komplexen18
4 Synthese phosphanfunktionalisierter Benzoldithiole
4.1 Synthese durch direkte Modifikation des Catecholphosphans EHX1 22
4.2 Mehrstufige Synthese phosphanfunktionalisierter Benzoldithiole aus Dichlorobenzaldehyd 24
4.3 Weitere Derivatisierung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol
5 Reaktionsmechanismus der BBr ₃ -vermittelten Dealkylierung von Benzol-1,2-dilsopropylthioethern
und Synthese neuer Dithioborole
5.1 Aufklärung des Reaktionsmechanismus der BBr ₃ -vermittelten Entschützung von Alkyl-aryl-
thioethern an Bisdiisopropylthiobenzol
5.2 Synthese neuer Dithioborole
6 Synthese von pbdt-Komplexen mit Übergangsmetallen der 10. Gruppe 40
6.1 Darstellung von Palladium-Komplexen der Ligandenzwischenstufen
6.2 Darstellung von pbdt-Komplexen von Platin und Nickel51
6.3 Darstellung von heterobimetallischen pbdt-Komplexen ausgehend von pbdt-Pd-Metalloliganden

7 Darstellung neuer homometallischer Münzmetall-Komplexe 60
7.1 Darstellung von Gold(I) und gemischtvalenten Gold(I)/(III) Komplexen
7.2 Darstellung von Silber(I)-Komplexen und -Clustern64
7.3 Darstellung von Kupfer(I)-Clustern
8 Bis(benzodithiolato)-Komplexe von Cobalt, Nickel und Kupfer
8.1 Anionische Bis(benzodithiolato)-Komplexe75
8.2Kationische Bis(benzodithiolato)-Komplexe
9 Experimentelles
9.1 Allgemeine Bemerkungen
9.2 Synthese und Charakterisierung
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxybenzo(para-cymol)- ruthenium(II)dichlorid CX9
Darstellung von Bis-tert-butylisocyanido-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-oxo-2-hydroxy-
benzo-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxy-benzo-ruthenium(II) CX3
Darstellung von 3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dioxo-benzochloronitrosyl-ruthenium(II)
CX5
Darstellung von Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxyalto-2-hydroxobenzo- triphenylphosphanruthenium(II) CX6
Darstellung von Bis(3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)(3-
[(diphenyl-phosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)-ruthenium(II) CX8
Darstellung von Oxobis(Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxyaltobenzo- triphenylphosphanruthenium(II)-μ-hydroxotitan(IV)) CX7 91
Darstellung von Oxobis(Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxyaltobenzo-
triphenylphosphanruthenium(II)-μ-hydroxotitan(IV)) EHX3 92
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-dichlorobenzol GX7
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-dichlorobenzol GX3
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzol GX4
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2-isopropylthio-1-thiobenzol GX6
Darstellung von Bis(3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2-isopropylthiobenzo)disulfid GX7797
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol GX9

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol GX10
Darstellung von 3-[(Methyldiphenylphosphonium)methyl]benzo-1,2-dithiol GX44100
Darstellung von (benzo[d][1,3]dithiyl-4-methyl)diphenylphosphan [GX10]CH ₂ 101
Darstellungvon4-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,3,2-N,N-dimethyl-2-amino-dithiaphosphol GX42 102
Darstellung von 4-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,3,2-2-chloro-dithiaphosphol GX41. 103
Darstellung von O,O'-(3-((diphenylphosphoryl)methyl)-1,2-benzo)bis(N,N-dimethyl- thiocarbamoat) GX1
Darstellung von O,O'-(3-((diphenylphosphanoyl)methyl)-1,2-benzo)bis(N,N-dimethyl- thiocarbamoato-palladiumdichlorid) GX2
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzo-palladiumdichlorid GX19
Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiolatopalladium-phenanthrolin GX21
Darstellungvon3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzo-palladium(II)dichlorid GX20
Darstellung von Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato)palladium(II)/platin(II) GX22/GX26
Darstellung von Bis((3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato)nickel/palladium) GX27/GX23
DarstellungvonBis((3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato))dichloro-trispalladium(II)) GX25 111
Darstellung von Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)palladium)digold(I)- triphenylphospahn-Komplexen GX29
Darstellung von μ-Nitrido-bis(triphenylphosphan) (PPN) Tris(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]- benzodithiolato)pentaargentat PPN [GX31] 113
Darstellungvon((Benzo[d][1,3]dithiyl-4-methyl)diphenylphosphan)bistriphenyl-phosphandisilber(I)dibromidGX32114
Allgemeine Vorschrift zu Versuchen der Darstellung mehrkerniger Cu(I)-pbdt-Komplexen [GX33]
Darstellung von Tris(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)pentacuprat)-Salzen 115

Darstellung von Triethylammonium/Tetraphenylphosphenium Bis[3-((diphenylphosphoryl)-
methyl)benzo-1,2-dithiolato]nickelat (III) HNEt ₃ /PPh4 [GX37] 117
Darstellung von Triethylammonium/Tetraethylammonium/Tetraphenylphosphenium Bis[3-
((diphenylphosphoryl)methyl)benzo-1,2-dithiolato]cobaltat (III) HNEt ₃ /NEt ₄ /PPh4[GX36] 118
Darstellung von Tetraphenylphosphenium Bis[3-((diphenylphosphoryl)methyl)benzo-1,2-
dithiolato]cuprat (III) PPh4[GX38]119
Darstellung von Bis[3-((diphenylphosphonio)methyl)benzo-1,2-dithiolato]Nickel(III)(Kupfer(III)
[GX47]/[GX48]
Darstellung von Bis[3-((diphenylphosphonio)methyl)benzo-1,2-dithiolato]Nickel(III)(Kupfer(III)
Hexafluorophosphaten [GX47]/[GX48]121
Darstellung von Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-2-thiol-1-thiolatogold(I)) GX30 122
Darstellung von Tetrakis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)-digold(I)digold(III)
GX31 123
Darstellung von (2,3-dimercaptobenzyl)diphenylphosphoniumtriflat H[GX10]OTf124
Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenylpalladium(II)3-[(Diphenylphosphanyl)-
methyl]benzo-1,2-dithiolat GX39 125
Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenylpalladium(II)-3-[(Diphenylphosphanyl)-
methyl]benzo-1,2-dithiolatokupfer(I) GX40 126
Generelle Darstellung von substituierten Benzo-1,3,2-dithiobromoborolen
10 Literatur

Verwendete Abkürzungen

Äq	Äquivalent
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
S	Singulett (NMR)
d	Dublett (NMR)
t	Triplett (NMR)
q	Quartett (NMR)
sept	Septett (NMR)
m	Multiplett (NMR)
IR	Infrarot
J	skalare Kopplungskonstante in der Kernresonanzspektroskopie [Hz]
DMAA	Dimethylacetamid
KOtBu	Kaliumtertbutanolat
EtOAc	Ethylacetat
MTBE	Methyltertbutylether
MeCN	Acetonitril
THF	Tetrahydrofuran
DCM	Dichlormethan
phen	1,10-Phenanthrolin
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
OAc	Acetat
Fc	Ferrocen
bdt	benzoldithiol

dcp	2,3-dichlorphenyl
Et	Ethyl
Me	Methyl
iPr	Isopropyl
$pcatH_2$	3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol
pbdtH ₂	3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-dithiol (P hosphanyl B enzol D i T hiol)
NKR	Newman-Kwart-Reaktion (Newman-Kwart-Umlagerung)
cod	1,5-Cyclooctadien
pyr	Pyridin
cym	<i>p</i> -Cymol

Zusammenfassung

Tertiäre Phosphane sind mit Abstand eine der wichtigsten Ligandenklassen zur Koordination von Übergangsmetallen.¹ Grundlage dieser Arbeit ist die Weiter- und Neuentwicklung von Protokollen zur Synthese mono- und multimetallischer Komplexe ditopischer Phosphanliganden. Diese Liganden weisen zusätzlich zu einem P-Donorzentrum zwei weitere Donorfunktionen (OH- oder SH-Gruppen) auf, deren Anordnung an einem starren Gerüst die selektive Koordination verschiedener Metallionen unterstützt. Hierdurch können heterobimetallische Komplex- bzw. Clusterverbindungen aufgebaut werden.



Abbildung 1: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Rutheniumcatecholphosphankomplexe.

Aufbauend auf grundlegenden Arbeiten von Bauer^{XXI}und ChikkaliXXII^{XXII}, sowie eigenen Vorarbeiten^{XX} ausgehend von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol **EHX1** wurden neue monometallische Ruthenium(II)-Komplexe zugänglich gemacht. Hierdurch wurden Metalloliganden erhalten, die neben der Koordination eines Metallzentrums durch ein, zwei oder drei Ligandenmoleküle **EHX1** außerdem noch freie Donorstellen für die Bindung weiterer Metalle zur Verfügung stellen. Die Stabilität der Metalloliganden erwies sich als stark abhängig von der Auswahl zusätzlicher neutraler Koliganden, während die Anordnung der freien Donorzentren oftmals von Wasserstoffbrücken ausgehend zwischen den freien Hydroxylgruppen dominiert wurde. Aus den Metalloliganden konnten gezielt mehrkernige Komplexe mit verschiedenen Metallen aufgebaut werden. So lieferte beispielsweise Verbindung **CX6** einen vierkernigen Komplex **CX7**, der sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Oxoverbrücktes Dimer vorliegt.



Abbildung 2: Synthese des heterobimetallischen Dimerkomplexes CX7.

Um die bisherigen, auf dem Catecholphosphanliganden basierenden, Arbeiten zu erweitern und die Möglichkeiten zur Synthese von bimetallischen Komplexen mit späten Übergangsmetallen auszuloten, sollte ein benzoldithiolsubstituiertes Phosphan zugänglich gemacht werden, in dem die Catecholeinheit formal durch eine "weichere" Benzoldithioleinheit ersetzt ist. Dies gelang in akzeptablen bis guten Gesamtausbeuten in einer mehrstufigen, in Abbildung 3 dargestellten, Synthese. Ausgangspunkt ist die Hydrophosphanierung von 2,3-Dichlorobenzaldehyd mit Diphenylphosphan und nachgelagerter oxophiler Umlagerung zu **GX3** sowie anschließender nukleophiler Substitution des Halogens mit Isopropylthiolaten.



Abbildung 3: Synthese von **GX10** und Schlüsselintermediate.

Der entstandene Alkyl-aryl-thioether konnte durch eine neu entwickelte und außerordentlich selektive Entschützung mittels BBr₃ dealkyliert werden. Nach hydrolytischer Zerstörung des intermediär entstandenen Dithiobromoborol hin zu **GX9**, wurde das entstandene Phosphanoxid mit LiAlH₄ in MTBE zum angestrebten Phosphan **GX10** umgesetzt.



Abbildung 4: Generelle Synthesevorschrift für die Entschützung von 1,2-di(isopropylthio)benzolen mit BBr₃. (R = H, S-ⁱPr)

Eingehende Untersuchungen zur BBr₃-vermittelten Spaltung der Aryl-ⁱPr-thioether zeigten, dass selektiv o-disubstituierte Benzol-di-ⁱPr-thioether entschützt wurden. Ein Überschuss an BBr₃ oder das Erhöhen der Temperatur beschleunigten dabei die Reaktion signifikant. Die entstandenen im Verlauf der Reaktionsuntersuchung synthetisierten neuen Benzodithiobromoborole wurden aufgrund der wenigen literaturbekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse vollständig charakterisiert. Die charakterisierten Zwischenstufen bei der Synthese von **GX10** wurden zur Untersuchung der Ligandeneigenschaften mit verschiedenen Palladiumvorläufern umgesetzt und die erhaltenen Komplexe ebenso vollständig charakterisiert. Die Strukturparameter der synthetisierten Verbindungen stimmen gut mit bereits literaturbekannten Vertretern überein.



Abbildung 5: Synthese verschiedener Palladium-Komplexe.

Die Reaktion von **GX10** mit Pd- und Pt-Acetylacetonaten verlief wie im Fall des Catecholphosphans **EHX1** unter Bildung von Bis-Chelatkomplexen mit monoanionischen P,S- bzw. P,O-koordinierten Liganden die in guten Ausbeuten isoliert werden konnten. Zentraler Unterschied zwischen beiden Typen von Komplexen ist allerdings, dass die Phosphan-thiolato-Komplexe als *trans*-Isomere anfallen, während in den Phosphan-catecholato-Komplexen, als Folge von H-Brücken zwischen den nicht koordinierten Hydroxyl-Gruppen, eine *cis*-Konfiguration stabilisiert wird.



Abbildung 6: Vergleich der Synthesen von Palladium- und Platinkomplexen mit dem Catecholphosphan **EHX1** und dem Phosphanylbenzodithiol **GX10**.

Kondensation des Phosphandithiols **GX10** mit komplexen Pd- oder Ni-Halogeniden in Gegenwart von Basen lieferte, anders als bei Reaktionen von **EHX1**, keine Einkernkomplexe, sondern homobi- oder trimetallische Produkte mit dianionischen, verbrückenden pbdt-Liganden (Abb. 7).



Abbildung 7: Synthese mono- und multinuklearer homometallischer Palladium- und Nickelkomplexe.

Als strukturelle Besonderheit treten in den bimetallsichen Komplexen kurze M-M-Abstände auf (**GX23**: 3.087 Å, **GX25**: 3.072 Å und **GX27**: 2.939 Å), während dies im trimetallischen Komplex **GX24** nicht der Fall ist.



Abbildung 8: Synthese heterometallischer Komplexe.

Obwohl das Differenzierungsvermögen der beiden unterschiedlichen Donorzentren (P bzw. S) für unterschiedliche Metalle in **GX10** geringer ist als im Catecholphosphan **EHX1**, ließen sich auch mit diesem Liganden bei geeigneter Reaktionsführung heterobi- und sogar heterotrimetallische Derivate kontrolliert erzeugen. Beispiele dafür sind die Reaktion von **GX22** mit (tht)AuCl bzw. von **GX10** zuerst mit (dppf)PdCl₂ und nachfolgend mit Cul. Die Stabilisierung der ungewöhnlichen, unsymmetrischen Koordination der beiden verbrückenden Liganden in **GX29** kommt dabei durch aurophile Wechselwirkungen zustande

Während bei den Reaktionen von **GX10** mit Ni/Pd/Pt-Verbindungen unter geeigneten Bedingungen noch Einkern-Komplexe erhalten werden konnten, wurde bei der Umsetzung mit komplexen Münzmetallhalogeniden eine Neigung zur Bildung von Clustern festgestellt. So lieferte die Umsetzung von **GX10** mit entsprechenden Metallsalzen von Silber und Kupfer anionische Komplexe der Zusammensetzung [M₅(pbdt)₃]⁻, die als Salze mit geeigneten Kationen isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten. Die Cu- und Ag-Komplexe unterschieden sich durch die relative Anordnung der Liganden.





Der Ag-Komplex zeigte hierbei eine dreizählige Symmetrie mit drei äuivalenten, der Kupferkomplex jedoch eine starre, unsymmetrische Struktur mit drei unterschiedlichen pbdt-Liganden. Die Rigidität des Gerüstes in **[GX33]**⁻ führt zu einer, in Abhängigkeit zum Gegenion, schwachen bis starken Lumineszenz, die sich bei **[GX31]**⁻ nicht beobachten lässt.

Im Unterschied zu den Reaktionen mit Cu(I) bzw. Ag(I)-Salzen zeigte die Reaktion von **GX10** mit (tht)AuCl ein Produkt mit völlig abweichender Struktur, das als bimetallischer Komplex **GX30** identifiziert wurde, und an Luft zum gemischtvalenten Komplex **GX302** oxidierte Beide Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Die Zuordnung der unterschiedlichen Oxidationsstufen Au(I) und Au(III) ließ sich eindeutig aufgrund der typischen Koordinationsumgebungen vornehmen. Die für

Au(III)-Dithiolatoverbindungen typische grüne Farbe gab keine Hinweise auf eine elektronische Kommunikation der Metallzentren.



Abbildung 10: Synthese von Goldkomplexen ausgehend von GX10.

Über eine vielseitige Koordinationschemie hinaus bot der pbdtH₂-Ligand **GX10** die Möglichkeit, durch Derivatisierung der Phosphan bzw. Dithioleinheiten weitere potentiell mehrzähnige Liganden mit unterschiedlichen Donorfunktionalitäten zu erzeugen. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Wege beschritten. Es konnten im Verlauf der mehrstufigen Synthese von **GX10** mehrere Zwischen- und Nebenprodukte isoliert und als neutrale (**GX4**) oder mono- (**GX6**) und dianionische (**GX9**) Komplexliganden eingesetzt werden (Abb. 5). Hierbei bewies vor allem das Dithiol **GX9** ein großes Potential für die Synthese von Co-, Ni- und Cu-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften (Abb. 11).



Abbildung 11: Synthese von bis(benzodithiolato)-Komplexen. X = Halogen, Kat = HNEt₃, NEt₄, PPh₄.

Alternativ gelang die nachträgliche Derivatisierung von Phosphanyl- oder Dithiolfunktionen von **GX10** durch Umsetzung mit MeI, DCM, PCl₃ (und nachfolgend PPh₂) sowie P(NMe₂)₃ (Abb. 12). Während sich die potentiellen P,P-Liganden **GX41** und **GX42** in ersten koordinationschemischen Studien als hochgradig labil gegenüber einer Fragmentierung unter Spaltung der PS-Bindungen erwiesen (z. B. konnte ausgehend von **GX42** nur der homoleptische pbdt-Komplex GX22 isoliert werden), eröffnete der Phosphonio-substituierte Ligand **GX44** einen einfachen Zugang zu kationischen Komplexen **GX47** und **GX48** (Abb. 11).



Abbildung 12: Modifikationen von GX10.

Abschließend wurden die synthetisierten Cobalt-, Nickel- und Kupferkomplexe unterschiedlicher Ionizität synthetisiert, vollständig charakterisiert und teilweise magnetisch sowie elektronisch genauer untersucht.

Die elektronischen Eigenschaften der anionischen Komplexe unterschieden sich nicht wesentlich zu bereits literaturbekannten Verbindungen ähnlicher Konstitution. Interessant waren jedoch die Unterschiede zu den ladungsinvertierten Komplexen. So zeigten die kationischen Komplexe **GX47** und **GX48** deutlich leichtere Reduktionen zu niederen Oxidationsstufen als die anionischen Verbindungen PPh₄[**GX37**] und PPh₄[**GX38**], was durch Coloumb-Wechselwirkungen erklärt werden konnte.

Summary

Tertiary phosphines are without a doubt one of the most important class of compounds in the coordination chemistry of transition metals.¹ Basis of the present thesis were the advancement and development of protocols for the synthesis of mono- and multimetallic complexes of ditopic phosphine ligands. These ligands possess, beside a P-donor center, an additional donor function (OH- or SH-

groups), that allow the selective and controlled coordination of different metal ions due to a rigid scaffold. Furthermore, these ligands may support the formation of heterobimetallic complexes or clusters.



Figure 13: Overview of the synthesized complexes.

Based on the foundational works of Bauer^{XXI}, Chikkali^{XXII}, as well as my own,^{XX} new monometallic complexes of Ruthenium(II) and 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzene-1,2-diol **EHX1** were synthesized. The obtained metalloligands featured one, two or three ligand molecules of **EHX1** as well as free donor sites to bind further metal ions. The stability of the metalloligands heavily depended on the selection of further neutral coligands, while the arrangement of the remaining free donor sites was dominated by hydrogen bridging between the hydroxy groups. Subsequently, multi-nuclear complexes consisting of different metals were synthesized and characterized. Reaction of **CX6** with Ti(O)(acac)₂

lead to a tetranuclear complex **CX7** which exists as an oxo-bridged dimer in solid state as well as in solution.



Figure 14: Synthesis of the binuclear dimeric complex CX7.

To extend the existing works on catecholphosphane ligands and to further broaden the range of possible metals for the synthesis of binuclear complexes of late transition metals, a benzenedithiol substituted phosphine should be synthesized in which the catechol-function is replaced by a "softer" benzenedithiol unit. This was possible in a multi-step synthesis (Figure 3) and acceptable to good yields were obtained. Starting point of the synthetic route was the hydrophosphination of 2,3-dichlorobenzaldehyde by diphenylphosphane and subsequent oxophilic rearrangement to **GX3**, which was followed by a nucleophilic substitution of the halogen by isopropylthiolates.



Figure 15: Synthesis of **GX10** and its key intermediates.

The resulting alkyl-aryl-thioether was selectively deprotected by a newly developed and extraordinarily selective dealkylation by BBr₃. After hydrolytic destruction of the intermediate dithiobromoborole to obtain **GX9**, the resulting phosphaneoxide was reduced in MTBE by LiAlH₄ to get the phosphane **GX10**.



Figure 16: General synthetic protocol for the deprotection of 1,2-di(isopropylthio)benzenes with BBr₃. (R = H, $S^{-i}Pr$)

Thorough investigation of the BBr₃ mediated cleaving of the aryl-ⁱPr-thioether showed, that selectively only o-substituted bezene-di-ⁱPr-thioether are deprotected. An excess of BBr₃ or the increase of temperature accelerated the reaction significantly. During these investigations multiple new benzodithiobromoboroles were synthesized, which were fully characterized to extend the small number of literature-known members of this compound class. The intermediate products of the synthesis of **GX10** were reacted with various palladium precursors and the obtained complexes fully characterized. The structural parameters are in good accordance with similar literature-known compounds.



Figure 17: Synthesis of various Pd-complexes.

Reaction of **GX10** with Pd- or Pt-acetylacetonates lead to formation of bis-chelated complexes, similar to those of reactions of Pd- or Pt-acetylacetonates with **EHX1**, with monoanionic P,S-coordinated ligands, which were isolated in good yields. A central difference between P,O- and P,S-coordinated complexes is the *trans*-arrangement of phosphane-thiolate-complexes in relation to the *cis*-arrangement of phosphane-catecholato-complexes. This was attributed to the prominent hydrogen

bridging of the hydroxyl groups, which is not present in the thiolate complexes and which promote a *cis*-arrangement.



Figure 18: Comparison of the synthesis of Pd- and Pt-complexes starting from catecholphosphane **EHX1** and phosphanyldithiobenzene **GX10**.

Condensation of phosphanylbenzenedithiol **GX10** with complex Pd- or Ni- halogenides in the presence of bases lead to the formation of homobi- or homotrimetallic products with dianionic, bridging pbdtligands (Fig. 19).



Figure 19: Synthesis of mono- and multinuclear homometallic palladium and nickel complexes.



Figure 20: Synthesis of heterobimetallic complexes.

Although both donor centers (P and S) prefer to bind to similar metals, it is possible to selectively coordinate certain metals to each donor by careful reaction with suited precursors. Heterobi- and even heterotrimetallic derivates were synthesized by this approach. Examples are the reaction of **GX22** with (tht)AuCl and **GX10** first with (dppf)PdCl₂ and subsequently Cul. Stabilization of the unusually asymmetric coordination of the bridging ligands in **GX29** is promoted by aurophilic interactions of the gold centers.

While reactions of **GX10** with Ni/Pd/Pt-precursors under certain conditions lead to mono-nuclear compounds, reactions of **GX10** with complex coinmetalhalogenides showed an affinity to the formation of clusters. Reacting **GX10** with the appropriate metal salts of silver and copper lead to anionic complexes of the setup $[M_5(pbdt)_3]^-$ which were isolated as salts by adding a suited cation $(PPN^+, [(12-Crown-6)_2Li]^+, NMe_4^+)$ and fully characterized. Relative arrangement of the ligands in Cuand Ag-complexes differs significantly.



M = Cu; Kat = NMe₄: **[GX33]** M = Ag; Kat = PPN : **[GX31]**

Figure 21: Synthesis of clustercompounds.

The Ag-complex showed a distinct threefold axial symmetry with three positions, while the Cu-complex featured a rigid asymmetric structure with three independent ligand molecules. The rigidity of the scaffold in **[GX33]** leads to a counterion-dependant luminescence, which could not be observed in **[GX31]**.

In contrast to reactions of **GX10** with Cu(I) or Ag(I) salts, reactions of **GX10** with (tht)AuCl lead to a product of completely different structure, subsequently identified as bimetallic complex **GX30**, which oxidizes to yield a mixed-valent complex **GX302** when exposed to air. Both compounds were fully characterized. The assignment of the oxidation states of Au(I) and Au(III) in **GX302** was unambiguously possible via the typical coordination both ions showed within the complex. Finally, the typical and distinct green color of **GX302** did not suggest any electronic communication between the metal centers.



Figure 22: Synthesis of gold complexes starting from GX10.

Furthermore, besides a rich coordination chemistry, the pbdtH₂ ligand **GX10** allowed for derivatization of the present phosphane- or dithiol-function to generate polydentate ligands of differing donor-functionality. To achieve that, two reaction paths were followed. During the synthesis of **GX10** several side- and intermediate products were obtained, isolated and employed as neutral (**GX4**), mono- (**GX6**)

or dianionic (**GX9**) ligands (Fig. 17). Especially **GX9** showed great promise for the synthesis of Co-, Niand Cu-complexes with interesting magnetic properties (Fig. 23).



Figure 23: Synthesis of bis(benzenedithiolato)-complexes. X = halogen, cat = HNEt₃, NEt₄, PPh₄.

Alternatively, the derivatization of phosphane- or dithio-function of **GX10** was feasible via reaction with MeI, DCM, PCI₃ or P(NMe₂)₃ (Fig. 24). While the potential P,P-ligands **GX41** and **GX42** showed high lability towards fragmentation and cleaving of the P,S-bond, a phosphonio-substituted ligand **GX44** granted access to cationic complexes **GX47** and **GX48** (Fig. 23).



Figure 24: Modifications of GX10.

Finally, cobalt- nickel- and copper-complexes of varying ionicity were synthesized, fully characterized and partially probed for their magnetic and electronic properties.

The electronic properties of the anionic complexes did not differ significantly in comparison to literature-known compounds of similar composition. Interestingly, the charge-inverted, cationic compounds **GX47** and **GX48** were easier to reduce to low oxidation states than the "normal" anionic compounds PPh₄[**GX37**] and PPh₄[**GX38**]. This effect was traced back to coulomb-interactions.

1 Einleitung

1.1 Tertiäre, substituierte, ditopische und Catechol-Phosphane

Tertiäre Phosphane sind mit Abstand eine der wichtigsten Ligandenklassen zur Koordination von Übergangsmetallen. ¹ Sie finden Anwendung in der Produktion von Pharmazeutika, Pestiziden, Kosmetika, bei der Herstellung von Polymeren, Farbstoffen sowie als Schlüsselbaustein in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.^{III} Der erste Phosphan-Übergangsmetallkomplex wurde 1857 von Hofmann beschrieben,^{III} doch erreichte die Koordinationschemie dieser vielseitigen Liganden erst in den späten 1960er Jahren ihren ersten Höhepunkt. Die Donoreigenschaften werden vor allem durch elektronische und sterische Aspekte dominiert. Beide Effekte wurden in den 1970er Jahren ausgiebig von Tolman^{IV} untersucht, der aus Untersuchungen an Nickeltricabonylkomplexen Ni(CO)₃(PR₃) erste Modellansätze zur Beschreibung elektronischer Parameter und sterischer Eigenschaften tertiärer Phosphane ableitete. Inzwischen findet diese Methodik seltener Anwendung, da durch theoretische Methoden attraktive Alternativen zur Bewertung der elektronischen Eigenschaften von Phosphanen entwickelt wurden.^V



Abbildung 25: Verschiedene in katalytischen Reaktionen eingesetzte Phosphane bzw. Phosphankomplexe.

Von ihren elektronischen Eigenschaften her sind Phosphane prinzipiell σ -Donatoren, die über das freie Elektronenpaar am Phosphor Elektronendichte auf ein (Übergangs-)Metall verschieben können. Die Stärke des σ -Donors wird direkt durch die Substituenten des Phosphans beeinflusst.^{VI} Einige Substituenten können darüber hinaus auch π -Akzeptoreigenschaften induzieren. Während Trialkylphosphane vernachlässigbare, Triarylphosphane eher schwache und Trialkylphosphite bereits merkliche π -Akzeptoreigenschaften aufweisen, zeigt PF₃ bereits ähnliche Koordinationseigenschaften wie CO.^{VI}

Die Bandbreite an Phosphanen, die direkte Anwendung in Forschung und Industrie finden, reicht von einfachen Verbindungen wie Tricyclohexyl- und Triphenylphosphan in Katalysatoren für Buchwald-Hartwing-Aminierungen ^{VII} oder dem Grubbs-Katalysator ^{VIII} über chirale und sterisch optimierte Phosphane wie BINAP oder X-Phos zur Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen oder der Durchführung effizienter C-C-Kupplungsreaktionen bis zu komplex strukturierten Phosphanen mit mehreren Donor-Zentren wie FesulPHOS,^{IX} das z. B. in 1,3-dipolaren Cycloadditionen Anwendung findet. Wie bereits erwähnt, sind durch zusätzliche funktionelle Gruppen substituierte Phosphane eine vielfältig einsetzbare Ligandenklasse, die sich exakt auf ihren Einsatzbereich abstimmen lässt. Da Phosphane häufig kinetisch sehr stabile Komplexe bilden, ist die Kombination eines Phosphans mit einem hemilabilen Co-Liganden eine interessante Möglichkeit die kinetische Stabilität der Komplexe an die jeweilige katalytische Anwendung anzupassen. So führt der Einsatz eines mit einem Alken kombinierten Phosphans bei Kreuzkupplungsreaktionen zur Bildung labiler Allylkomplexe als Zwischenstufe, welche die Reaktivität, als auch die Enantioselektivität, erhöhen. Beispiele für hemilabile Alkenyl-Phosphane wurden von Nyholm,^X Grützmacher^{XI} und Lei^{XII} beschrieben, wobei der von Lei vorgestellte Ligand Anwendung in der Suzuki-Kreuzkupplung findet.



Abbildung 26: Alkenylsubstituierte Komplexe.

Eine seit langem intensiv untersuchte Klasse bidentater Donoren sind P,N-Hybridliganden. So zeigen beispielsweise Komplexe des 2-Diphenylphosphanylanilins mit Iridium^{XIII} und Ruthenium^{XIV} Aktivität in Transferhydrogenierungen, in denen die Basizität der zusätzlichen Aminfunktion eine zentrale Rolle im Katalysemechanismus einnimmt. Weitere P,N-Liganden sind scorpionatbasierte Phosphane/Pyrazol-Hybridliganden die über Alkene in den Seitengruppen auf Carbosilandendrimeren verankert werden können, um stabile Gerüste zur Synthese von hochaktiven (Übergangs-)Metallkomplexen für die Katalyse zu schaffen (Abb. 27).^{XV}



Abbildung 27: Freier (links) und auf einem Carbosilandendrimer (rechts) verankerter scorpionatbasierter P,N-Hybridligand.

Als Alternative zu P,N-Hybridliganden werden Phosphane mit anhängenden und meist labilen Etherbzw. Hydroxy-Funktionen eingesetzt. Durch die unterschiedlichen Ligandeneigenschaften beider Donorzentren (P-Donoren bevorzugen weiche Metallzentren mit niedrigen Oxidationsstufen, O-Donoren harte Metallzentren höherer Oxidationsstufen) lassen sich nicht nur Chelatkomplexe
darstellen, in denen verschiedene Zustände im Verlauf eines Katalysezyklus stabilisiert werden können, sondern es ergibt sich auch die Möglichkeit bimetallische Komplexe ohne direkte Metall-Metall-Bindung bzw. Metalloliganden zu synthetisieren. Das Prinzip des Metalloliganden basiert darauf, dass ein potentiell mehrzähniger Ligand um ein erstes Metallzentrum organisiert wird, sodass die übrigen Donorfunktionen in der Lage sind weitere Metallzentren zu koordinieren. Beispiele hierfür sind DPPF ^{XVI} oder der Kläui-Tripod-Ligand ^{XVII}. Priya et al ^{XVIII} stellten einige Vertreter dieser Verbindungsklasse dar und untersuchten ihre Eigenschaften und Reaktivität.



Abbildung 28: Verschiedene von Priya et al dargestellte Phenolphosphane und deren Komplexe.

Es zeigte sich, dass Verbindungen wie **EHX15** gute Ausgangsverbindungen zur Synthese mehrkerniger Komplexe darstellen, sich jedoch Neben- und Zersetzungsreaktionen zeigten die in der kinetischen Labilität der Zr-O-Bindung begründet lagen.^{XVIII} Eine bessere Möglichkeit zum Aufbau metallorganischer Gerüste ist die Verwendung ditopischer multifunktionaler Liganden.



Abbildung 29: Erfolgreiche Synthese eines heterobimetallischen Komplexes (links) und Zersetzung durch Bildung eines kinetisch stabilen Platinkomplexes (rechts).

In diesen verfügt der Ligand über zwei oder mehr getrennte Bindungsstellen die spezifisch dafür optimiert sind bestimmte Metallionen zu koordinieren. Beispiele dafür sind die von Carroy dargestellten phosphanfunktionalisierten Makrozyklen, ^{XIX} oder die von Chikkali^{XXII} synthetisierten Catecholphosphane **EHX1** bzw. **EHX4** (Abb. 28), aus denen nach Bindung an geeignete Template eine Reihe von Metalloliganden (**EHX21**, **EHX22**, **EHX5** und **EHX6**, Abbildung 31) erhalten werden konnte.



Abbildung 30: Phosphanfunktionalisierte ditopische Liganden von Carroy.



Abbildung 31: Verschiedene ditopische Liganden und deren mono- sowie multimetallische Komplexe von Bauer und Chikkali. Umsetzungen der so erhaltenen Bausteine mit einem weiteren Lewis-Akzeptor ergaben schließlich Produkte wie mehrkernige makrocyclische Münzmetallkomplexe (EHX31), oder kinetisch stabile heterobimetallische Komplexe wie EHX32 und EHX33, von denen ersterer akzeptable Reaktivität als Katalysator in der Sonogashira Kupplung zeigte.

In eigenen Vorarbeiten zu dieser Dissertation^{XX} konnten erstmals Ruthenium-basierte Metalloliganden synthetisiert werden. In diesem Zusammenhang gelang auch die Darstellung eines Triscatecholphosphan-Metalloliganden (**EHX2**) mit einem [O₆]-Donorsatz, der dann zur Synthese eines heterobimetallischen Ruthenium-Titan-Komplexes mit außerordentlicher kinetischer Stabilität verwendet werden konnte.



Abbildung 32: Synthese von EHX2 aus EHX1.

Die Möglichkeit, durch Variation des Ru-Catecholphosphan-Motivs weitere Metalloliganden herzustellen und in kontrollierter Weise in Bimetallkomplexe überführen zu können, waren ein wesentlicher Ansporn für diese Arbeit.

2 Zielsetzung

Erste Untersuchungen der neuen Bis- und Triscatecholphasphanruthenium(II)komplexe zeigten deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten zu den bisher synthetisierten Palladium-Komplexen von Bauer und Chikkali. Zusätzlich zur Möglichkeit drei Catecholphosphane zu koordinieren zeigten sich auch Veränderungen bezügliche der Stabilität gegenüber Substitutionen durch andere Liganden sowie Redoxreaktionen. In weiteren Untersuchungen soll überprüft werden, ob sich durch die Auswahl geeigneter Co-Liganden luftstabile Biscatecholphosphanruthenium(II)komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols synthetisieren lassen die ähnlich zu den Verbindungen von Bauer und Chikkali eine [O₄]-Bindungstasche aufweisen, in der ein weiteres Metall koordiniert werden kann. Außerdem soll die Synthese des Triscatecholphosphankomplexes sowie seines bimetallischen Ru-Ti-Komplexes hinsichtlich Reinheit und Ausbeute optimiert werden.



Abbildung 33: 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol **EHX1** und 3-[(Diphenyl-phosphanyl)methyl]benzol-1,2-dithiol **GX10**.

Außerdem soll analog zum 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol **EHX1** (catphos) das 3-[(Diphenyl-phosphanyl)methyl]benzol-1,2-dithiol **GX10** (pbdt) zugänglich gemacht werden, um das bisherige ditopische hart(O)-weich(P) Bindungsmotiv der Catecholphosphane aufzubrechen und durch weich(S)-weich(P) Bindungszentren zu ersetzen. Damit sollen auch Bimetallkomplexe späterer Übergangsmetalle ermöglicht werden, die sich mittels des Catecholphosphans nicht realisieren lassen.

Unterschiede im Koordinationsverhalten von pcat- und pbdt-Komplexen sollen herausgearbeitet werden. Dazu sollen mono- und bimetallische pbdt-Komplexe mit Metallen der Gruppe 10 und 11 (aufgrund ihrer Neigung stabile P- sowie S-Bindungen, als auch interessante redoxaktive Komplexe zu bilden) synthetisiert und charakterisiert und dann ihre Strukturen denen analoger pcat-Komplexe gegenübergestellt werden. Ein wesentliches Ziel sollen dabei die Eignung einkerniger Komplexe als Metalloliganden und die Möglichkeit ihrer Überführung in heterobimetallische Produkte zu eruieren.

Schließlich sollen ausgewählte Komplexe auf ihre elektronischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften untersucht werden, da sich in der Literatur sowohl für Phosphan- als auch für Benzodithiolatokomplexe von Metallen der Gruppe 10 und 11 interessante Beispiele finden lassen.

3 Synthese von Ruthenium-Catecholphosphan-Komplexen

Die in eigenen Vorarbeiten^{XX} synthetisierten und protonierten Biscatecholphosphan-Verbindungen zeigten in ersten Versuchen zur Deprotonierung unselektive Reaktionen unter oxidativer Zersetzung. Auch die weitere Komplexierung eines harten frühen Übergangsmetallkations zeigte nur unzufriedenstellene Ergebnisse unter oxidativer Zersetzung des Biscatecholphosphankomplexes hin zu verbrückenden Monocatecholphosphanruthenium(III)-Verbindungen. Es war somit Ziel an die Ergebnisse von Bauer ^{XXI} sowie Chikkali ^{XXII} anzuknüpfen und selektive Syntheseprotokolle zu entwickeln, um einerseits deprotonierte Biscatecholatoruthenium(II)-Komplexe und außerdem den gezielten Einbau eines weiteren Übergangsmetalls in die erzeugten Metalloliganden zu ermöglichen.

3.1 Deprotonierung von **CX1** in Anwesenheit von Lewis-Basen.



Abbildung 34: Synthese von Komplex CX2.

CX1 sollte mittels Deprotonierung in die zu den Biscatecholphosphanpalladium(II)-Komplexen analogen Ruthenium(II)-Verbindungen überführt werden, um den Einfluss des Metallzentrums auf kinetische und redoxaktive Stabilität des Liganden zu untersuchen. Unter Annahme, dass das in zweiter Ligandensphäre durch Wasserstoffbrücken gebundene DMSO in **CX1** nach der Dehydrohalogenierung die Cl-Liganden ersetzen könnte, wurde erwartet, dass Reaktionen mit Basen in einer glatten Substitution einen neuen oktaedrischen Chelatkomplex mit monoanionischen Phosphanylcatecholato-Liganden liefern sollte. Versuche mit schwachen und starken Basen zeigten jedoch nicht die erwartete Reaktivität, sondern führten stets zur Oxidation und nachfolgender Zersetzung der Komplexe. Versuche in Zusammenarbeit mit Hänisch^{XXIII} zeigten, dass mit Pyridin, welches sowohl als Base wie auch als Neutralligand dienen kann, die glatte Überführung von **CX1** in die gewünschte Verbindung **CX2** erreicht werden kann. **CX2** ist gut löslich in organischen Lösemitteln und zeigt als Feststoff wie auch in Lösung eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Nicht entgaste Lösungen färben sich innerhalb von Sekunden grün. Eine NMR-Kontrolle der grünen Lösungen zeigte oxidierten Liganden sowie breite auf Paramagnetismus hindeutende ¹H-NMR-Spektren.



Abbildung 35: Synthese von Komplex CX3.

Um die hohe Sauerstoffempfindlichkeit von CX2 zu verringern wurde versucht, ausgehend von CX1 stärker gebundene Neutralliganden einzuführen. Hierfür wurde Tertbutylisocyanid aufgrund der hohen kinetischen Stabilität seiner Übergangsmetallkomplexe ausgewählt.^{XXIV} Durch Versetzen einer Lösung von CX1 in THF mit Tertbutylisocyanid und nachfolgender Zugabe von Triethylamin als Säurefänger war es möglich CX3 als mattgelben mikrokristallinen Feststoff zu isolieren und aus heißem DMF Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P21/c mit zwei DMF Solvatmolekülen. Der Komplex enthält neben den erwarteten zwei Isocyanid-Liganden je ein monoanionisches P,O-koordiniertes und ein neutrales P-koordiniertes Phosphan, sowie noch einen der ursprünglich zwei Chlorido-Liganden. Der Komplex CX3 ist wie erwartet weniger oxidationsempfindlich als CX2 und lässt sich ohne Probleme auch an Luft handhaben. Allerdings erfolgte nur eine unvollständige Deprotonierung, da einer der neutralen pcatH2-Liganden erhalten blieb. Im Verlauf der Reaktion wurde nur eine der vier OH-Gruppen deprotoniert, womit für den Ladungsausgleich ein Chlorid am Ruthenium verbleibt. Sowohl beide Phosphane als auch Isocyanide sind *trans*-konfiguriert, womit die übrigen Liganden Chlorid und Alkoholat ebenfalls in trans-Stellung zueinander verbleiben. Die Bindungslängen und -winkel bewegen sich im Rahmen bereits bekannter Verbindungen. XXV Interessant sind die auffällig starken intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den ortho-ständigen Sauerstoffatomen beider Liganden (O(1A) ··· O(1B) 2.484(5)Å), sowie die intermolekularen H-Brücken zwischen einem DMF Molekül und zwei unabhängigen Komplexmolekülen (O(1L) … O(2A) 2.786(5) Å; O(1L) … O(2A) 2.916(6) Å), was möglicherweise die schlechte Löslichkeit in nicht polaren Lösemitteln erklärt. Das zweite DMF Molekül hat keinen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen.



Abbildung 36: Struktur von **CX3** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvat, intermolekulare H-Brücken und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Darstellung der nicht an Bindungen beteiligten Kohlenstoffe in Drahtgestellweise. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und - winkel [°]: Ru(1)-P(1A) 2.334(1), Ru(1)-Cl(1) 2.431(1), Ru(1)-C(1C) 1.992(4), Ru(1)-O(1A) 2.126(3); C(1C)-Ru(1)-C(2C) 177.4(2), P(1A)-Ru(1)-P(1B) 174.3(1), Cl(1)-Ru(1)-O(1A) 175.3(1).

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das Aufspaltungsmuster eines A-X-Spinsystems, dessen große Kopplungskonstante (${}^{2}J_{PP}$ = 305 Hz) typisch für einen Komplex mit *trans*-orientierten Phosphanen ist. Im ¹H-NMR tritt ein stark entschirmtes Signal eines OH-Protons ($\delta^{1}H$ = 11.0 ppm) auf, das darauf hindeutet, dass die H-Brücken in Lösung Bestand haben und die im Festkörper gefundene Struktur auch in Lösung erhalten bleibt. Weiterhin ist die Verbindung stabil gegenüber Luft und Licht. Da die Anordnung der Liganden keine günstige Vororientierung für die Synthese heterobimetallischer Komplexe darstellt, wurde das Koordinationsverhalten von **CX3** nicht weiter untersucht und neue Modellverbindungen gesucht.

3.2 Synthese von Ru-Bis-pcat-Metalloliganden und eines bimetallischen Ru-Ti-Komplexes

Komplexe die ein Ruthenium enthalten, das zusätzlich von einem Nitrosylliganden koordiniert ist weisen in den meisten Fällen deutlich erhöhte Stabilität auf. Grund dafür, abgesehen von der hohen kinetischen Stabilität der Ru-N-Bindung, ist die Fähigkeit Ladung vom Metallzentrum in das π^* -(NO)-Orbital zu verschieben.^{XXVI} Bei oktaedrischen Rutheniumkomplexen mit einer linearen Ru-N-O-Einheit und einer N-O-Valenzschwingung größer als v(NO) = 1620 cm⁻¹ kann in diesen Verbindungen von der Anwesenheit eines Nitrosylkations ausgegangen werden.^{XXVI} Reaktion von (NO)(H₂O)₂RuCl₃ mit **EHX1** in Methanol unter Zugabe von Triethylamin liefert den Komplex **CX4** als braunen Feststoff. Nach Umkristallisation aus heißem Isopropanol wurden dunkle braunrote Kristalle erhalten. Die Verbindung ist stabil gegenüber Licht und Luft.



Abbildung 37: Synthese von Komplex CX4 und CX5.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P-1. Im Kristall liegen isolierte, verzerrt oktaedrische Moleküle vor, in denen zwei monoanionische pcat-Liganden chelatisierend über Phosphor und Sauerstoff gebunden sind. Im Gegensatz zu **CX3** halten die P-Donorfunktionen eine *cis*-Stellung zueinander ein. Die Sauerstoffatome der Phenolatgruppen sind entweder zur NO-Gruppe oder einem Phosphan *trans*-orientiert. Das verbleibende Chlorid verhindert auch in dieser Bindungssituation eine planare Anordnung des Catecholphosphans innerhalb des Oktaeders, indem es zu einem der Phosphane *trans*-koordiniert ist. Daraus resultiert eine räumliche Nähe der vier Sauerstoffatome der Catecholeinheiten, die möglicherweise die Koordination eines zweiten Metalls begünstigt. Die Ru-N-O Einheit ist annährend linear angeordnet (O(1)-N(1)-Ru(1) 173.1(3)°).

Wie in **CX3** zeigt **CX4** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein AX-Spinsystem mit einer deutlich niedrigeren Kopplungskonstante (${}^{2}J_{PP} = 19$ Hz), die darauf schließen lässt, dass die im FK gefundene *cis*-Anordnung der P-Donoratome auch in Lösung bestehen bleibt.

Durch Reaktion von **CX4** mit Kaliumthiocyanat oder Natriumbenzoat in Isopropanol war es möglich das Anion auszutauschen ohne den Komplex zu zersetzen. Kristalle des Benzoato-Komplexes **CX5** konnten aus heißem Isopropanol erhalten werden. Das Produkt kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe P-1 in Form eines Solvats, das isolierte neutrale Komplexe **CX5** zusammen mit einem Isopropanol und einem Wassermolekül pro Formeleinheit enthält. Zwischen den phenolischen OH-Gruppen des Komplexes **CX5** und den benachbarten ⁱPrOH-Molekülen (O(5)···O(1L) 2.682(2) Å; O(1L)···O(2) 2.667(2) Å) bzw. Benzoat-Anionen (O(3)···O(7) 2.768(2) Å) bestehen ausgeprägte Wasserstoffbrücken. Abgesehen vom im Vergleich zu **CX4** noch näher an 180° liegenden Bindungswinkel der Ru-N-O Einheit (O(1)-N(1)-Ru(1) 178.3(1)°) sind die übrigen Strukturparameter praktisch identisch.



Abbildung 38: Darstellung der Molekülstrukturen von CX4 (links) und CX5 (rechts) im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffbrücken in Türkis. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für CX4: Ru(1)-P(1A) 2.387(1), Ru(1)-Cl(1) 2.389(1), Ru(1)-O(1A) 2.092(3), Ru(1)-N(1) 1.741(3), N(1)-O(1) 1.159(4); Cl(1)-Ru(1)-N(1) 91.4(1), P(1A)-Ru(1)-P(1B) 97.1(1), Cl(1)-Ru(1)-O(1A) 88.7(1), Ru(1)-N(1)-O(1) 173.1(3), P(1A)-Ru(1)-O(1A) 88.6(1).

Der Umsatz von komplexen Rutheniumhalogeniden mit **EHX1** und Base unter Dehydrohalogenierung führte in den Fällen von **CX2**, **CX3** und **CX4** (**CX5**) zu den gewünschten monoanionischen Catecholphosphanliganden. Gleichzeitig offenbarten die Versuche eine, in Abhängigkeit von den ausgewählten Co-Liganden, hohe Strukturvielfalt der resultierenden Komplexe, weshalb durch Auswahl eines geeigneten komplexen Rutheniumhalogenids eine günstige Anordnung der monoanionischen Liganden um das Metallzentrum gewährleistet werden sollte. Da der sterische Anspruch des Catecholphosphans in etwa dem des Triphenylphosphans entspricht, wurde (PPh₃)₃RuCl₂ als günstige Ausgangsverbindung erachtet und mit **EHX1** in DCM umgesetzt und lieferte nach Aufarbeitung ein braunrotes Pulver. Komplex **CX6** ist stabil an Luft und Licht im Feststoff, zeigt jedoch schnelle Zersetzung in Lösung.





Abbildung 39: Synthese von Komplex CX6.

Ein ³¹P-NMR Spektrum bei Raumtemperatur in CD₂Cl₂ zeigte ein sehr breites Signal für die Phosphoratome der Catecholphosphane ($\delta^{31}P = 62.5$ ppm) sowie ein scharfes Triplet ($\delta^{31}P = 50.3$ ppm, ²J_{PP} = 37.9 Hz) im Verhältnis 2 : 1. Beim Abkühlen auf -90°C spaltet das breite Signal in zwei Dubletts von Dubletts auf, die zusammen mit dem Triplet ein AMX Spektrum liefern ($\delta^{31}P = 83.2$ (P^A), 51.3 (P^B), 42.2 (P^C) ppm; ²J_{AB} = 56.2 Hz, ²J_{AC} = 22.4 Hz, ²J_{BC} = 25.6 Hz). Ähnliche temperaturabhänige Koaleszenzphänomene lassen sich in den ¹H-NMR Spektren beobachten. Dies belegt eindeutig dynamische Phänomene, welche als Folge von Pseudorotationsprozessen in einem pentakoordinierten Komplex interpretiert werden können. Es gelang schließlich Einkristalle der Verbindung **CX6** aus einer konzentrierten DCM-Lösung zu erhalten und die Annahme mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zu bestätigen.



Abbildung 40: Darstellung von CX6 im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffbrücken in Türkis. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ru(1)-P(1A) 2.229(2), Ru(1)-P(1B) 2.316(2), Ru(1)-P(1C) 2.257(2), Ru(1)-O(1A) 2.124(3), Ru(1)-O(1B) 2.048(4); P(1A)-Ru(1)-P(1B) 99.1(1), P(1A)-Ru(1)-P(1C) 95.1(1), P(1B)-Ru(1)-P(1C) 100.6(1), O(1A)-Ru(1)-O(1B) 79.5(1), P(1A)-Ru(1)-O(1A) 89.6(1).

Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/n in Form eines Solvats, das neutrale Komplexe **CX6** zusammen mit zwei DCM und zwei MeOH Molekülen pro Formeleinheit enthält. Die Solvatmoleküle zeigen eine starke Fehlordnung, für welche kein zufriedenstellendes Modell gefunden werden konnte, sodass die entsprechenden Reflexe vor der Verfeinerung mittels einer SQUEEZE Operation^{XXVII} entfernt wurden. Das Vorhandensein von MeOH in der aus DCM umkristallisierten Verbindung, lässt sich auf das unzureichende Trocknen nach Fällung aus MeOH vor dem erneuten Lösen in DCM zurückführen.

Das Ruthenium besitzt eine verzerrte trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie. Der Komplex liegt als verzerrte pentagonale Bipyramide vor. Die axialen Positionen werden hierbei von einem Phosphoratom sowie einem Sauerstoffatom eines zweiten chelatisierenden Catecholphosphanliganden eingenommen. Das Triphenylphosphan ist hierbei äquatorial an das Ruthenium gebunden. Weiterhin zeigt die Verbindung eine schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den nicht am Ruthenium gebunden Sauerstoffen der Catecholeinheit (O(2A) ··· O(2B) 2.824(7) Å).

Ausgehend von den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse lassen sich die im NMR-Spektrum beobachteten dynamischen Prozesse mit einer Pseudorotation und dem damit einhergehenden Platztausch von O^{ax}, P^{eq} zu O^{eq}, P^{ax} der gebundenen Chelatringe erklären.

Da **CX6** trotz seiner begrenzten Stabilität eine für die Koordination eines weiteren Metalls günstige Vororientierung der freien O-Donoratome besitzt, wurden entsprechende Syntheseversuche unternommen.



Abbildung 41: Synthese des heterobimetallischen Komplexes CX7.

Aus Vorarbeiten^{XX} war bekannt, dass oxophile harte Metalle wie Titan oder Vanadium die beste Möglichkeit zur Synthese heterobimetallischer Komplexe darstellen. Da **CX6** im Vergleich zu **EHX2** (Abbildung 32) nur vier und nicht sechs Donoratome zur Bindung eines weiteren Metallions zur Verfügung stellt, wurde ein komplexes Titansalz gesucht, in dem die am Ti-Atom verfügbaren Koordinationsstellen durch verschiedene, unterschiedlich leicht substituierbare Liganden besetzt sind. Als geeignetes Substrat wurde Titanylbisacetylacetonat als Ausgangsverbindung gefunden. Reaktion dieses Komplexes mit **CX6** in DCM lieferte ein orangefarbenes, kristallines Produkt, das durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als Vierkernkomplex **CX7** identifiziert werden konnte.

In den monoklinen (P-1) Kristallen liegen molekulare Komplexe vor, in denen zwei (Ru-(μ-OH)-Ti)(cat)₂-Einheiten über ein drittes Sauerstoffatom verbrückt sind. Pro Formeleinheit sind zusätzlich zwei Solvensmoleküle (DCM) enthalten.

Der zusätzliche Sauerstoffligand, der zur Bildung der zentralen verbrückten Ti-O-Ti Einheit benötigt wird, stammt vermutlich von während der Reaktion anwesendem Wasser. Überraschenderweise wurde die freie Koordinationsstelle am pentakoordinierten Rutheniumatom des Edukts unter Beibehalt aller sonstigen Bindungen in **CX7** durch ein verbrückendes Hydroxyl-Anion abgesättigt. Das Titan bindet abgesehen von der zu Ruthenium verbrückenden Hydroxylgruppe wie erwartet die vier Sauerstoffatome der Catecholeinheiten zweier Pcat-Liganden sowie ein sechstes Sauerstoffatom, welches die (Ru-(μ-OH)-Ti)(cat)₂ Einheit zu einer zweiten verbrückt.



Abbildung 42: Struktur von **CX7** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ru(1)-P(1A) 2.318(1); Ru(1)-O(1) 2.147(2), Ti(1)-O(1) 1.988(3) , P(1B)-Ru(1)-P(1C) 95.0(1), P(1A)-Ru(1)-P(1C) 102.8(1), P(1C)-Ru(1)-O(1) 88.2(1), Ti(1)-O(3)-Ti(2) 173.1(2).

Der μ_2 -Hydroxoligand weist keine Wasserstoffbrücken zu benachbarten Sauerstoffen auf. Allgemein ist die Koordinationssphäre aller beteiligten Metallzentren oktaedrisch verzerrt und der ganze Komplex kann als Zusammenschluss zweier eckenverknüpfter Ti-zentrierter Oktaeder betrachtet werden, welche sich eine ihrer Flächen mit einem benachbarten Ru-zentrierten Oktaeder teilen. Der zusätzliche Sauerstoffligand der für die Bildung der zentralen (μ -OH)Ti-O-Ti(μ -OH) notwendig ist, hat seinen Ursprung vermutlich in anwesendem Wasser.



Abbildung 43: Polyederdarstellung der Koordinationssphären um Ru und Ti in CX7.

Komplex **CX7** ist Luft- und Lichtstabil und zeigt nur geringe Löslichkeit in polaren Lösemitteln was die spektroskopische Charakterisierung erschwert. Es wird nur ein Satz an scharfen Signalen im ¹H- und ³¹P-NMR Spekrum beobachtet, was darauf schließen lässt, dass der Komplex in Lösung nicht einem dynamischen Gleichgewicht unterliegt. Das ³¹P-NMR Spektrum zeigt ein ähnliches AMX-Spinsystem wie der Eduktkomplex **CX6**.

3.3 Synthese eines tripodalen Catecholphosphan-Metalloliganden und seines Titan-Komplexes

Die in den Vorarbeiten^{xx} entwickelte Synthese eines tripodalen Catecholphosphan-Metalloliganden benötigte, abgesehen von einer zusätzlichen Base, relativ lange Reaktionszeiten sowie mehrere Filtrationsschritte und eine Umkristallisation, um **EHX2** in akzeptabler Reinheit zu erhalten. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **EHX2** in Lösung gegenüber Sauerstoff musste außerdem stets in entgasten Lösemitteln gearbeitet werden. Dennoch war es in weiteren Versuchen möglich, Kalium durch ein anderes Metall (Titan) zu ersetzen und auch diesen Komplex zu charakterisieren.



Abbildung 44: Ursprüngliche Synthese der tripodalen Catecholphosphan-Metalloliganden.

Aufgrund der umständlichen Isolierung von **EHX2** sollte deshalb versucht werden, einen monometallischen tripodalen Metalloliganden anstelle des bimetallischen Kalium-Komplexes als Edukt für neue Heterobimetallkomplexe zu synthetisieren.



Abbildung 45: Vereinfachte Synthese eines Triscatecholphosphanruthenium-Komplexes.

Der tripodale Metallolgand **CX8** war in einfacher Weise durch Aufkochen einer Ethanollösung von **EHX1** (3 Äquiv.) und Ru(DMSO)Cl₄ zugänglich und fiel nach kurzer Reaktionszeit als hellgelbes, mikrokristallines Pulver an. Kristalle der Verbindung konnten aus einer gesättigten DCM-Lösung bei - 10 °C erhalten werden. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c als Solvat mit drei Molekülen DCM. Die Solvensmoleküle konnten aufgrund starker Fehlordnung nicht verfeinert werden und ihr Beitrag zu den berechneten Strukturfaktoren wurde bei der Verfeinerung mit Hilfe der SQUEEZE-Routine^{XXVII} unterdrückt. Das Rutheniumatom besitzt wie in **EHX2** eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre, in der die Phosphor- und Sauerstoffdonoratome jeweils facial angeordnet sind und die chelatisierenden P,O-Liganden eine "Propeller"-Stellung aufweisen. Eine Besonderheit ergibt sich bei den Ruthenium-Sauerstoff-Abständen, von denen zwei deutlich kürzer (2.138(3) – 2.139(3) Å für O(1B) und O(1C)) sind als der Dritte (2.215(3) Å für O(1A)), der deshalb einer koordinierten OH-Einheit zugeordnet wurde. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren von **CX8** zeigen große Ähnlichkeit mit denen von **EHX2**. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes verbreitertes Signal und das ¹H-NMR-Spektrum nur

einen Signalsatz für sowohl den intakten als auch die deprotonierten pcat-Liganden. Dies lässt darauf schließen, dass das "überzählige" OH-Proton nicht wie im Kristall lokalisiert ist, sondern infolge von Austauschprozessen über alle drei äquivalenten Positionen verteilt wird.



Abbildung 46: Molekülstruktur von **CX8** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffbrücken in Türkis. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ru(1)-P(1A) 2.300(1), Ru(1)-O(1A) 2.215(3), Ru(1)-O(1B) 2.139(3), Ru(1)-O(1C) 2.138(3), P(1A)-Ru(1)-P(1B) 99.9(1), P(1A)-Ru(1)-P(1C) 98.8(1), P(1B)-Ru(1)-P(1C) 104.0(1), O(1A)-Ru(1)-O(1B) 80.6(1), P(1A)-Ru(1)-O(1A) 88.1(1).

Das aus EtOH gewonnene Rohprodukt kann direkt zur Synthese von **EHX3** verwendet werden, indem **CX8** mit Titan(IV)isopropoxid in THF umgesetzt wird.

Das erhaltene orange Pulver besitzt zwar bereits eine hohe Reinheit, kann aber zur Verbesserung der Reinheit aus heißem DMSO umkristallisiert werden, um analysenreines **EHX3** zu erhalten. Die Charakterisierung von **EHX3** durch spektroskopische Daten und Röntgenstrukturanalyse wurde bereits im Rahmen der Vorarbeiten zu dieser Arbeit^{XX} beschrieben und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden.



Abbildung 47: Synthese von EHX2 ausgehend von CX8.

3.4 Synthese von Monocatecholphosphan-Komplexen

Bauer^{XXI} und Chikkali^{XXII} beschrieben zwar eine Auswahl an Biscatecholphosphan-Komplexen, jedoch sollten im Rahmen dieser Arbeit auch Komplexe mit nur einem Catecholphosphanliganden synthetisiert werden. Diese Verbindungen stellen interessante Ziele auf dem Weg zu Templatkomplexen mit zwei unterschiedlichen Catecholphosphanen oder zu größeren Aggregaten der Form [(pcat)_nM_n] und damit homobimetallischen Komplexen dar.



Abbildung 48: Synthese des Monocatecholphosphankomplexes CX9.

Auch hier stellte die geeignete Auswahl eines Metallvorläufers die zentrale Herausforderung dar, da je nach Stabilität einer potentiellen M-O-Bindung die Hydroxyl-Funktionen deprotoniert und damit unerwünschte Nebenprodukte und Produktgemische entstehen könnten. Bis(dichloro(pcymene)ruthenium(II)) wurde als Ausgangsverbindung gewählt, da es über eine hinreichende Stabilität der Ruthenium-Halogenid-Bindungen verfügt und Spaltungsreaktionen des Dimers durch Phosphane in der Literatur gut dokumentiert sind. Zielverbindungen sind hierbei Komplexe mit monoanionischem Catecholphosphanliganden, die Redoxreaktionen sowohl am Metallzentrum als auch an der Catecholeinheit eingehen können. Als erstes Intermediat sollte hierbei zuerst das Dimer gespalten und die Phosphaneinheit das Ruthenium koordiniert werden. an Umsetzung von Bis(dichloro(p-cymene)ruthenium(II)) mit EHX1 in EtOH liefert ein intensiv oranges Pulver.

Das ³¹P-NMR zeigt ein Singulett bei 29.8 ppm, während das ¹H-NMR zwei scharfe Signale für die OH-Protonen zeigt, was erstens die gewünschte Erhaltung der beiden Hydroxylfunktionen anzeigt und zweitens eine statische Molekülstruktur ohne dynamische Austauschprozesse nahelegt.

Durch Überschichten einer DCM-Lösung von **CX9** mit Diethylether konnten Einkristalle gewonnen werden, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. Der Komplex kristallisiert solvensfrei in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Die Catecholeinheit ist über eine Spiegelebene fehlgeordnet.



Abbildung 49: Abbildung von **CX9** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Nur eine Domäne der Fehlordnung des Catechol-Substituenten ist hier gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Ru(1)-P(2) 2.353(1), Ru(1)-Cl(1) 2.435(1).

Die Ru-Cl- sowie Ru-C-Bindungslängen sind fast identisch mit denen des Eduktes, und auch die restlichen Bindungslängen weisen keine Besonderheiten auf.

Ausgehend von **CX9** sollte nun versucht werden, eine der Hydroxyl-Gruppen durch Einsatz einer schwachen Base zu deprotonieren um zu der monoanionischen Zielverbindung zu gelangen. Versuche, den P,O-Chelatkomplex durch eine solche Dehydrohalogenierung mit tertiären Aminen (Et₃N, Hünigbase, Pyridin) zu erhalten, verliefen stets unselektiv. Die gebildeten Produktgemische zeigten außerdem eine außerordentlich hohe Oxidationsempfindlichkeit. Aus einer Reaktion von **CX9** mit Pyridin konnten jedoch einige wenige Einkristalle eines Komplexes **CX10** erhalten werden. Auch dieser Komplex kristallisiert solvensfrei in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n. Durch das Lösen in Pyridin wurde das *p*-Cymol eliminiert und durch drei Pyridin-Moleküle ersetzt, die das leicht verzerrt oktaedrisch koordinierte Rutheniumatom in einer mer-Anordnung umgeben. Die anderen Positionen werden durch ein Chloridion sowie den einfach deprotonierten P,O-chelatisierenden Catecholphosphanliganden koordiniert. Die Bindungslängen liegen alle im erwarteten Rahmen, wobei

die Ru-P- und Ru-O-Bindungslängen nur minimale Unterschiede zu einem in der Literatur beschriebenen Tris(2-diphenylphosphanyl)phenolruthenium(III)-Komplex ^{XXVIII} mit einem fünf- statt sechsgliedrigen Chelatring in **CX10** aufweisen.



Abbildung 50: Synthese P,O-chelatkoordinierter Monocatecholphosphankomplexe.

Eine Alternative zur Erzeugung eines P,O-Chelatkomplexes durch nukleophile Substitution eines Chloridoliganden von CX9 durch ein Phenolat bietet ein elektrophiler Austausch der Chlorido-Liganden in CX9 gegen ein schwach koordinierendes Anion, welches dann leichter durch die phenolische OH-Funktion verdrängt werden kann. Hierzu wurde CX9 mit zwei Äquivalenten Silbertriflat in THF umgesetzt und die filtrierte Lösung unter Schutzgas langsam verdampft. Der dabei erhaltene Komplex CX11 konnte in Form trikliner Kristalle (P1) isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Der ionische Komplex CX11 liegt hierbei zusammen mit einem Solvensmolekül (THF) sowie den zwei Triflat-Anionen vor. Das Wasser ist hochgeordnet und die gesamte Struktur von einem mittelstarken bis starken Netzwerk von Wasserstoffbrücken durchzogen. Die phenolischen Protonen der Catecholeinheit bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden benachbarten Triflat-Anionen (O(5) ··· O(3T) 2.721(2) Å; O(4) ··· O(12T) 2.541(3) Å) und das koordinierte H_2O Molekül je eine Wasserstoffbrücke zu dem Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans (O(1W) \cdots O(1S) 2.647(2) Å) und einem der Triflat-Anionen eines benachbarten Ionenpaars (O(1W) ··· O(3T) 2.713(2) Å), wodurch eine polymere Struktur erzeugt wird. Der Phosphor-Ruthenium-Abstand (Ru(1)-P(1) 2.362(1) Å) ist trotz der doppelten positiven Ladung des komplexen Kations von **CX11** praktisch identisch mit der des Edukts CX9 (Ru(1)-P(1) 2.355(9) Å), und auch die Kohlenstoff-Ruthenium-Bindungen beider Verbindungen zeigen keine signifikanten Unterschiede. Der kationische Charakter von **CX11** (δ ³¹P = 29.3 ppm) führt im Vergleich zu **CX9** (δ^{31} P = 62.3 ppm) zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR Signals. Im ¹H-NMR bleibt die Anisochronie der CH₂-Protonen auch in einem relativ basischen Lösemittel wie DMSO-d₅ erhalten. Dies lässt darauf schließen, dass der P,O-Chelatring auch in Lösung bestehen bleibt. Zugabe von Basen (Et₃N, Hünigbase) führt, wie schon bei CX9, zu oxidativer Zersetzung.



Abbildung 51: Darstellung der Molekülstruktur von CX10 (links) und CX11 (rechts) im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffbrücken in Türkis. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden, THF und Triflatanionen (abgesehen von an Wasserstoffbrücken beteiligten Atomen) wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte
Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für CX11: Ru(1)-O(1W) 2.110(1), Ru(1)-P(1) 2.362(1), Ru(1)-O(4) 2.137(1), Ru(1)-C(21) 2.269(2), Ru(1)-C(22) 2.174(2), Ru(1)-C(23) 2.181(1); O(4)-Ru(1)-O(1W) 78.2(1), O(1W)-Ru(1)-P(1) 87.4(1), P(1)-Ru(1)-O(4) 83.5(1), Ru(1)-O(1W)-O(3T) 118.2(1).

4 Synthese phosphanfunktionalisierter Benzoldithiole

 $\begin{array}{c} R \\ O \\ O \\ N \\ S \end{array} \end{array}$

4.1 Synthese durch direkte Modifikation des Catecholphosphans EHX1

Abbildung 52: Ablauf der Newman-Kwart-Umlagerung an Thionourethanen.

Ein eleganter Zugang zu Benzolthiolen direkt aus Phenolen ist die Newman-Kwart-Umlagerung (NKR) von Thionourethanen.^{XXIX} Da diese Reaktivität auch für substituierte Catechole beobachtet werden kann, sollte die NKR auch auf die bisher verwendeten Systeme angewandt werden. Hierfür wurde zuerst aus dem Phosphanoxid **[EHX1]ox** und N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid in Anwesenheit von Triethylamin das Bisthionourethan **GX1** hergestellt und in sehr guten Ausbeuten nach Umkristallisation aus Acetonitril isoliert. ³¹P- und ¹H-NMR Spektren sowie eine Elementaranalyse bestätigten die Identität des Produktes zweifelsfrei. Thermolyse von **GX1** bei 150 – 300 °C erzeugten jedoch nur Gemische einer Vielzahl nicht identifizierter Zersetzungsprodukte.



Abbildung 53: Synthese von **GX1** aus **[EHX1]ox** und darauf folgende potentielle Umsetzung in einer Newman-Kwart-Umlagerung.

Da die Reaktionsbedingungen, in Anbetracht einer begrenzten thermischen Stabilität des Catecholphosphangerüsts, zu harsch gewählt waren, wurde versucht die NKR unter Verwendung eines Pd-Katalysators^{XXX} unter milderen Bedingungen durchzuführen. Auch bei Umsetzung von **GX1** mit einer katalytischen Menge (C₂H₃N)₂PdCl₂ wurde keine Bildung des gewünschten Produkts beobachtet. Allerdings konnte in den ³¹P-NMR Spektren ein neues Produkt identifiziert werden, dessen prozentualer Anteil in der Mischung in etwa dem des molaren Anteils Palladiums entsprach. Durch Umsetzung äquimolarer Mengen **GX1** und (C₂H₃N)₂PdCl₂ konnte dieses Produkt quantitativ erzeugt

und nach Überschichten der DMF-Lösung mit Diethylether in Form oranger Kristalle isoliert und als Pd-Komplex **GX2** identifiziert werden.



Abbildung 54: Synthese von GX2.

Die ³¹P- und ¹H-NMR Spektren von **GX2** unterscheiden sich nur marginal im Vergleich zu jenen von **GX1**. Der Palladiumkomplex kristallisiert monoklin in P2₁/c. Das Palladiumatom ist durch die beiden zum Ladungsausgleich benötigten *cis*-ständigen Chloridionen, sowie durch die chelatisierenden Thione von **GX1**, leicht verzerrt planar koordiniert. Das Palladium liegt unter dem Catecholring (Abstand zwischen Pd und Mittelpunkt des aromatischen Rings 3.182(4) Å). Die Bindungslängen und -winkel entsprechen denen bereits bekannter bekannter Mono- und Bisthiocarbamoylpalladiumkomplexe.^{XXXI} Erhitzen des Feststoffes oder einer Lösung von **GX2** führte zur Fällung eines schwarzen Feststoffes und der Entstehung mehrerer, nicht weiter identifizierter Nebenprodukte. Diese Befunde zeigten, dass auch eine katalytische Variante der NKR nicht zur Synthese eines phosphanfunktionalisierten Benzodithiols einsetzbar ist und die Synthese dieser Verbindungen auf anderem Wege realisiert werden muss.



Abbildung 55: Darstellung der Molekülstruktur von **CX2** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Pd(1)-Cl(1) 2.327(1), Pd(1)-S(42) 2.294(1), S(42)-C(41) 1.350(3), C(41)-N(43) 1.316(3), C(41)-O(4) 1.350(3), P(1)-O(1) 1.487(2).

4.2 Mehrstufige Synthese phosphanfunktionalisierter Benzoldithiole aus Dichlorobenzaldehyd



Abbildung 56: Retrosynthetischer Ansatz der Synthese eines phosphanfunktionalisierten Benzodithiols basierend auf 2,3-Dichlorobenzaldehyd.

Nachdem eine Synthese von **GX10** bzw. dem Phosphanoxid **GX9** durch direkte Umwandlung der Phenolfunktionen von **[EHX1]ox** nicht gelungen war, wurde eine Alternative gesucht um die Thiolfunktion aus einer anderen funktionellen Gruppe aufzubauen. In der Literatur ist bekannt, dass Arylthiole durch nukleophile aromatische Substitution von Halogenbenzolen mit Thiolaten und anschließender Thioetherspaltung zugänglich sind.^{XXXIIV} Ausgehend von dieser Annahme sollte eine Synthese von **GX10** auf dem in Abbildung 56 dargestellten Weg, ausgehend vom kommerziell erhältlichen Dichlorobenzaldehyd möglich sein. Analog zur Synthese des Catecholphosphans **EHX1** sollte zuerst die Einführung der Phosphanoxidfunktion durch Hydrophosphanierung von 2,3-Dichlorobenzaldehyd mit Diphenylphosphan und nachfolgender 1,3-oxophiler Umlagerung erfolgen. Eine Umsetzung nach dem Protokoll von Chikkali,^{XXII} unter Verwendung von DME als Lösemittel und *p*-Toluolsulfonsäure als saurem Katalysator, verlief unbefriedigend. Die Reaktion stoppte nach der zuerst stattfindenden Hydrophosphanierung, und das gebildete α -Hydroxyphosphan erwies sich beim Versuch der Umkristallisation aus Ethanol als hochgradig labil gegenüber einer Oxidation zum α -Hydroxyphosphanoxid **GX7** (Abbildung 57).



Abbildung 57: Synthese von GX7 und GX3 ausgehend von 2,3-Dichlorobenzaldehyd.

Es wurde vermutet, dass in Abwesenheit der zusätzlichen Hydroxyfunktionen im Aldehyd die Verwendung einer stärkeren Säure nötig ist. Somit wurde in einem weiteren Versuch Essigsäure als Lösemittel und Salzsäure als Säurekatalysator verwendet. Durch diese Veränderungen war es möglich **GX3** nach Umkristallisieren aus Ethanol rein zu erhalten. Die Phosphanoxide **GX3** und **GX7** wurden durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Beide Verbindungen kristallisieren solvensfrei (**GX7** orthorhombisch in P2₁2₁2; **GX3** monoklin in P2₁/n), wobei im Fall von GX3 einer der Ph-Ringe am Phosphor fehlgeordnet ist. Im Kristall von GX7 verbindet eine intermolekulare O-H···O(P)-Wasserstoffbrücke benachbarte Moleküle zu polymeren Ketten (O(1)-O(2#) 2.605(5) Å). Davon abgesehen weisen beide Moleküle praktisch identische Bindungslängen und –winkel auf. Deutlichere Unterschiede zeigen sich in den ³¹P- und ¹H-NMR Spektren. Im Vergleich zu **GX3** (δ ³¹P = 29.2 ppm) ist das Phosphoratom in **GX7** (δ ³¹P = 34.1 ppm) zu tieferem Feld verschoben und die Protonen der CH- bzw. der CH₂-Gruppen zeigen deutlich unterschiedliche Kopplungskonstanten (**GX3**: ²J_{PH} = 13.7 Hz; **GX7**: ²J_{PH} = 3.0 Hz). Die Unterschiede könnten darauf zurückzuführen sein, dass **GX7** in Lösung eine intramolekulare O-H···O(P)-Wasserstoffbrücke ausbildet und sich infolgedessen die Konformationen beider Moleküle in Lösung deutlicher unterschieden als im Festkörper.



Abbildung 58: Darstellung der Molekülstruktur von **GX7** (links) und **GX3** (rechts) im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffbrücken in Türkis. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] für **GX7**: P(1)-O(1) 1.496(1), O(2)-C(2) 1.418(2), O(1)-O(2) 2.605(2). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] für **GX3**: P(1)-O(1) 1.490(2), Cl(1)-C(2) 1.738(3).

Die nukleophile aromatische Substitution der Chloratome gelang in guten Ausbeuten durch Reaktion von **GX3** mit in-situ erzeugtem Kaliumisopropylthiolat in DMAA. Die Reaktionverfolgung mittels ³¹P-NMR Spektroskopie zeigte neben dem Entstehen des gewünschten Produkts **GX4** (δ ³¹P = 27.65 ppm) die Bildung von Zwischenprodukten wie den in *ortho*- bzw. *meta*-Position einfach substituierten Thioethern (Abbildung 59, δ ³¹P = 32.1 bzw. 31.9 ppm) an. Daneben konnte das Signal des

Nebenproduktes **GX5** (δ^{31} P = 13.35 ppm) beobachtet werden, welches mit längerer Reaktionsdauer deutlich an Intensität gewann, und auf das im weiteren Verlauf noch näher eingegangen wird.



Abbildung 59: Synthese von GX4 und GX5 sowie weitere Zwischenprodukte.

Die besten Ausbeuten an **GX4** wurden erhalten, wenn die Reaktion nach vier Tagen durch Zugabe von Wasser beendet wurde. Das Produkt konnte unter diesen Bedingungen zuerst als zähflüssiges Öl, nach mehrfacher Umkristallisation aus MTBE auch als Feststoff isoliert werden. Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung in Aceton konnten Einkristalle erhalten werden. **GX4** kristallisiert monoklin in P2₁/n als Rotationszwilling ohne weitere Solvensmoleküle. Die Phosphanoxide und die dazu am Benzylring *ortho*-ständige Thioisopropylgruppe zeigen eine transoide räumliche Anordnung, während die *meta*–orientierte Thioisopropylgruppe in der Ebene des Benzolringes vom Molekül weg zeigt. Eine weitergehende Diskussion von Bindungslängen und -winkeln ist in Anbetracht der Qualität des Kristalls (dünne Nadeln, Zwilling) und des Datensatzes nicht möglich.



Abbildung 60: Darstellung der Molekülstruktur von **GX4** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: C(19)-S(1) 1.847(8), S(1)-C(2) 1.785(8), C(2)-C(3) 1.42(1), P(1)-O(1) 1.465(6); C(2)-S(1)-C(19) 101.6(1).

³¹P-NMR Spektren in CDCl₃ zeigen ein im Vergleich zum Edukt (δ ³¹P = 29.2 ppm) weiter tieffeldverschobenes Signal für das Phosphoratom (δ ³¹P = 30.8 ppm). In den ¹H-NMR Spektren lassen sich Signale zweier unterschiedlicher Isopropylgruppen beobachten.

Durch ansäuern der wässrigen Waschlösungen aus der Aufarbeitung von **GX4** mit 1M Salzsäure konnten feine nadelförmige Kristalle von **GX6** erhalten und aus heißem Acetonitril als gelbe stäbchenförmige Kristalle isoliert werden. Durch langsames Verdampfen der wässrigen Waschphase an Luft ohne voriges Ansäuern bildeten sich blassgrüne Kristallnadeln, die als Disulfid **GX77** identifiziert und durch Umkristallisieren aus Aceton analyserein erhalten werden konnten.



Abbildung 61: Isolation von GX6 sowie Weiterreaktion von GX5 zu GX77 unter Lufteinwirkung.

Das Thiol **GX6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c ohne weitere Solvatmoleküle. Eine Wasserstoffbrücke zwischen der Thiolgruppe und dem Sauerstoffatom des Phosphanoxids (O(1)…S(1) 3.212(3) Å) führt dazu, dass sich die Phosphanoxidgruppe in Richtung des Dithiobenzols neigt. Die verbleibende Isopropylgruppe zeigt wie schon in **GX4** in der Ebene des Dithiobenzolrings weg vom Molekül. Das Disulfid **GX77** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 mit zwei Molekülen Aceton pro Formeleinheit und die Phenylsubstituenten an der Disulfidbrücke nehmen die erwartete gauche-Konformation ein. Die relative Ausrichtung der Phosphanoxid- und Thioethergruppen in beiden Molekülen ist ähnlich jener in **GX4**. Die Disulfid-Brücke (S(1) … S(3) 2.068(4) Å; C(4)-S(1)-S(3) 101.8(1)°, S(1)-S(3)-C(9) 102.0(1)°), deren Bindungslänge in etwa dem Mittelwert (2.044(31) Å) einer S-S-Bindung in der Literatur entspricht,^{XXXII} sei an dieser Stelle hervorgehoben. Die Bindungslängen in **GX77** und **GX6** ähneln denen in **GX4**.



Abbildung 62: Darstellung der Molekülstruktur von GX6 (links) und GX77 (rechts) im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffbrücken in Türkis. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für GX6:
 P(1)-O(1) 1.498(1), S(1)-C(4) 1.785(2), S(2)-C(3) 1.767(2), C(3)-C(4) 1.413(2), S(1)-O(1) 3.21(1); C(20)-S(2)-C(3) 105.5(1). Für GX7: S(1)-S(3) 2.068(4) Å; C(4)-S(1)-S(3) 101.8(1), S(1)-S(3)-C(9) 102.0(1).

Die chemischen Verschiebungen der Signale beider Verbindungen im ³¹P-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ sind sehr ähnlich (**GX6**: δ ³¹P = 29.2 ppm; **GX7**: δ ³¹P = 28.7 ppm). Im ¹H-NMR-Spektrum von **GX77** treten für die Methylenprotonen und die Methylgruppen der ⁱPrS-Reste jeweils zwei unterschiedliche Signale auf. Dies lässt sich auf den sterischen Anspruch des Liganden und die damit einhergehende Rotationshinderung der zentralen S-S-Bindung zurückführen. In **GX6** tritt hingegen nur ein Dublett für die CH₂-Gruppe sowie ein einzelnes Signal für die ⁱPr-Methylgruppen auf.

Die Entstehung von **GX6** kann auf den Überschuss von verwendetem Kaliumisopropylthiolat zurückgeführt werden, welches in der Lage ist, einen bereits gebildeten Aryl-Alkyl-Thioether^{XXXIII} unter Bildung von Diisopropylsulfid und dem beobachteten Arylthiolat zu spalten.

Die nächste Teilreaktion – die Entschützung der ⁱPr-Thioetherfunktionen in **GX4** – erwies sich im Folgenden als kritischster Schritt der gesamten Synthesesequenz. Im Verlauf erster Untersuchungen zeigte es sich, dass viele der etablierten Literaturmethoden zur Entschützung von Thioethern nicht auf **GX4** angewendet werden konnten. Versuche zur Spaltung von Thioethern mit Alkalimetallen oder starken Lewissäuren (z. B. elementarem Natrium in DMF), wie sie für ähnliche Verbindungen Anwendung finden,^{XXXIV,XXXV} verliefen entweder ohne Ergebnis, oder führten aufgrund der ähnlichen Reaktivität von P-C- und S-C-Bindungen zu unspezifischen Reaktionen und Zersetzungsprodukten. Lewisbasische Reagenzien wie Alkylthiolate zeigten eine unzureichende Aktivität und ermöglichten nur die Spaltung der *ortho*-ständigen Thioetherfunktion unter Bildung von **GX6**. Auf der Suche nach einem milderen Reagenz zur Entschützung wurden Versuche mit BBr₃ gestartet, das zum Zeitpunkt der 28 Untersuchungen als Reagenz zur Dealkylierung von Tertbutyl-thioethern etabliert war, in denen die Reaktion wegen der hohen Stabilität des intermediär in einer S_N1-Reaktion entstehenden Carbeniumions eine Entschützung unter besonders milden Bedingungen ermöglicht.^{XXXVI} Eine ¹¹B-NMR Reaktionskontrolle erlaubte es während der Reaktion von **GX4** mit BBr₃ in Fluorbenzol zwei Signale zu identifizieren, welche charakteristisch für ein Dithiobromoborol^{XXXVII} (δ ¹¹B = 51.6 ppm) bzw. ein BBr₃-Addukt einer Lewisbase (δ ¹¹B = -12.2 ppm) sind. Eine Reaktionsverfolgung im ¹H-NMR zeigte darüber hinaus, dass eine Abspaltung von Isopropylbromid erfolgt war. ^{XXXVIII} Beide Befunde zusammen sprachen dafür, dass die Entschützung erfolgreich verlaufen war. Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf -20 °C fiel ein schmutzig weißer Feststoff aus, der nach Abfiltration isoliert und durch NMR Spektroskopie sowie Elementaranalyse als Zwischenprodukt **GX8** identifiziert und schließlich mittels Methanolyse direkt zu **GX9** umgesetzt werden konnte.



Abbildung 63: Entschützung von Thioethern und Bildung von Dithioborolen durch Umsetzung mit BBr₃.

Aufgrund der bisherigen Berichte zur deutlich geringeren Reaktivität anderer Thioether als die 'Buoder Benzylderivate, war die saubere und selektive Dealkylierung von GX4 mittels BBr3 ein interessantes und, im Hinblick auf die Entstehung des isolierbaren Zwischenproduktes, unerwartetes Ergebnis. Im Lichte dieser Reaktionsergebnisse sollten Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und des Einflusses von Seitengruppen angestrengt werden. Die entsprechenden Untersuchungen werden an anderer Stelle besprochen (siehe Kapitel 5 Reaktionsmechanismus der BBr₃-vermittelten Dealkylierung von Benzol-1,2-dilsopropylthioethern und Synthese neuer Dithioborole). Durch Hydrolyse von GX8 war GX9 in guten Ausbeuten und praktisch analysenrein zugänglich. Zur Darstellung kristalliner Proben wurde das Produkt aus heißem Acetonitril umkristallisiert. GX9 kristallisiert orthorhombisch in Pbca ohne Solvensmoleküle. Wie schon in GX6 zeigt sich eine ähnlich ausgeprägte Wasserstoffbrücke des *ortho*-ständigen Thiols $(O(1) \cdots S(1) 3.255(5))$ Å) hin zum Phosphanoxid. Die S-C-Abstände der Benzodithiol-Einheit sind mit 1.775(2) Å bzw. 1.776(2) Å annähernd identisch und liegen sehr nahe an denen des Medians ähnlicher substituierter 1,2-Mercaptobenzole (S-C 1.774 Å).^{XXXIX, XL} Im ³¹P-NMR Spektrum zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Signals zu tieferem Feld ($\delta^{31}P$ = 35.6 ppm) im Vergleich zum Edukt, die ihren Ursprung vermutlich im Fehlen der Isopropyl-Gruppen und dem von ihnen ausgehenden induktiven Effekt hat. Im ¹H-NMR

Spektrum liefern beide Thiolfunktionen scharfe, getrennte Signale, von denen das weiter tieffeldverschobene Signal in ¹H,³¹P-HMQC-NMR Experimenten eine schwache Kopplung zum Phosphoratom zeigt. Das Produkt kann nach Fällung aus MeOH-Lösung auch als HBr-Addukt anfallen, was sich durch geringere Löslichkeit sowie stärkere Tieffeldverschiebung des Phosphoratoms (δ ³¹P = 48.5 ppm) bemerkbar macht. Beide Produkte sind lange Zeit an Luft und Licht stabil und zeigten erst nach Monaten leichte Verfärbungen.



Abbildung 64: Darstellung der Molekülstruktur von **GX9** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffbrücke in Türkis. Solvensmoleküle und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: P(1)-O(1) 1.500(1), S(1)-C(2) 1.775(2), S(2)-C(3) 1.776(2), C(2)-C(3) 1.407(3), S(1)-O(1) 3.25(1)

Angelehnt an die Protokolle zur Reduktion der Catecholphosphane^{XXI} wurde zur Reduktion des Phosphanoxids **GX9** mit LiAlH₄ in MTBE drei Tage unter Reflux umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung unter Luftausschluss und Umkristallisation aus entgastem Hexan oder Ethanol wurde das freie Methyl**p**hosphanyl**b**enzo**d**i**t**hiol **GX10** (pbdt) in guter Ausbeute und Reinheit als nadel- (Hexan) oder blockförmige (Ethanol) Kristalle erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das ³¹P-NMR Signal zeigt eine leichte Hochffeldverschiebung (δ ³¹P = -16.2 ppm) gegenüber dem des Catecholphosphans **EHX1** (δ ³¹P = -13.4 ppm), was gut im Einklang mit dem Ersetzen der Sauerstoffe durch die elektronenreicheren Schwefelatome ist.



Abbildung 65: Synthese von GX10.

Im ¹H-NMR Spektrum erscheint das Signal der CH₂-Gruppe nicht wie im Fall von **EHX1** als Dublett mit aufgelöster Kopplung (${}^{2}J_{PH} = 1.7$ Hz), ^{XXII} sondern als leicht verbreitertes Singulett. In einem HMQC-NMR-Experiment konnte jedoch ein Kreuzsignal zwischen Phosphoratom und CH₂-Gruppe bestätigt werden. **GX10** stellt das erste freie phosphanfunktionalisierte Benzol-1,2-dithiol dar. Es ist luftempfindlich und reagierte unter Sauerstoffeinwirkung zurück zu **GX9**.



Abbildung 66: Darstellung der Molekülstruktur von **GX10** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: S(1)-C(2) 1.769(2), S(2)-C(3) 1.771(2), C(2)-C(3) 1.408(1).

4.3 Weitere Derivatisierung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol.

Die leichte Derivatisierbarkeit der Phosphan- und Thiolgruppen in **GX9** und seinen Synthesevorstufen ermöglicht die einfache weitere Funktionalisierung der Donorzentren, so dass der pbdtH₂-Ligand potentiell als Vorstufe weiterer mono- oder ditopischer Liganden dienen kann. Als interessant für koordinationschemische Studien wurden vor allem Liganden mit alkylierten Phosphor- bzw. Schwefelatomen sowie Liganden in denen die Dithiolfunktion zu einem Phosphorsäurethioester umgesetzt wurde, erachtet. Auf die Synthese dieser Derivate wird im Folgenden eingegangen, während die komplexchemischen Studien in späteren Kapiteln (7.2 Darstellung von Silber(I)-Komplexen und -Clustern; 8.2Kationische Bis(benzodithiolato)-Komplexe) behandelt werden.



Abbildung 67: Versuch der Reduktion von GX4 (links) und S-Alkylierter pbdt-Ligand.

Die Darstellung eines potentiell dreizähnigen ditopen P,S,S-Neutralliganden mit einer Phosphan- und zwei Thioetherfunktionen ist im Prinzip durch eine Deoxygenierung von **GX4** (Abbildung 67) möglich. Unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Reduktionsversuche verliefen jedoch stets unselektiv. Da im weiteren Verlauf der Arbeit mit **[GX10]**CH₂ ein S-alkyliertes Derivat gut zugänglich war (siehe Kapitel 7.2 Darstellung von Silber(I)-Komplexen und -Clustern), wurde auf weitere Versuche zur Alkylierung der Thiole verzichtet.

Da Phosphanchalkogenide – zumindest gegenüber niedervalenten Metallzentren – schwächere Liganden sind als Aryl/Alkyl-Phosphane,^{XIX, XLI} kann **GX9** als potentiell zweizähniger monotoper [S₂]-Ligand angesehen werden, der prinzipiell in neutraler Form, oder nach Deprotoniertung als Monobzw. Dianion vorliegen kann. Eine Alternative zur Blockierung der Phosphanfunktion in **GX10** stellt hierbei die Quaternisierung des P-Atomes dar, was gleichzeitig zur Verringerung der Ladung führt. Als potentiell mögliche, koordinationschemische Anwendung könnten solche Liganden die Reduktion hoher negativer Überschussladung in Komplexen wie [(bdt)₂M]²⁻ bewirken, was zu Änderung des Redoxverhaltens oder der Löslichkeitseigenschaften führen könnte.

Die Darstellung eines phosphoniosubstituierten Dithiols **GX44** gelang hierbei quantitativ durch Verwendung von Methyliodid als Methylierungsreagenz in Acetonitril. **GX44** fällt in Form blockförmiger Kristalle direkt aus der Reaktionslösung aus und wurde vollständig charakterisiert (Abbildung 68).



Abbildung 68: Synthese des Phosphoniumligandensalzes GX44.

Die Verbindung scheint nicht vollständig stabil gegen Lichteinwirkung zu sein, da sich bei Lagerung unter Argon an Licht nach wenigen Tagen eine Gelbfärbung zeigte.

Kondensation der Dithiolgruppen mit PCl₃ oder P(NMe₂)₃ bietet die Möglichkeit zur Darstellung zweizähniger Hybridliganden mit zwei elektronisch unterschiedlichen P-Donorzentren. Umsetzungen von **GX10** mit beiden Reagenzien verliefen quantitativ, und die Produkte wurden zweifelsfrei als **GX41** und **GX42** identifiziert. Beide Phosphane zeigen eine ⁵J_{PP}-Kopplung (4.1 Hz für **GX41**; 9.3 Hz für **GX42**), wobei die Kopplung zwischen Diphenylphosphan- und P-NMe₂-Fragment schwächer ausfällt als bei PCI. Die Signale der CH₂-Gruppen liefern in den ¹H-Spektren beider Verbindungen infolge der Pyramidalisierung des endocyclischen Phosphoratoms AM-Spinsysteme.



Abbildung 69: Synthese von GX41 und GX42.

Aus Et₂O konnten feine nadelförmige Kristalle der Verbindung **GX42** erhalten werden, die kristallographisch charakterisiert wurden. P(1) ragt aus dem ansonsten planaren annellierten bicyclischen Ringsystem heraus, wobei die P-N-Bindung fast senkrecht zur Ringebene des Bicyclus verläuft. Mit einem P(1)-S(4)-Abstand von 3.674(1) Å kann eine P,S-Chelatkoordination als wahrscheinlich betrachtet werden, wobei die benachbarte NMe₂-Gruppe sterische Einschränkungen mit sich bringt. Denkbar wäre z. B. die Koordination eines Münzmetallsalzes wie Cul, um trigonale Komplexe zu erzeugen.



Abbildung 70: Molekülstruktur von **GX44** (links) und **GX42** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] für **GX44**: S(1)-C(4) 1.782(3), S(2)-C(5) 1.755(3), P(1)-C(20) 1.778(3), C(4)-C(5) 1.404(4). Für **GX42**: S(4)-C(4) 1.769(4), S(5)-C(5) 1.760(4), C(4)-C(5) 1.393(5), P(1')-S(4) 2.116(1), P(1')-S(5) 2.151(1), P(1')-N(2') 1.667(3).

Umsetzungen von **GX41** mit (cod)PdCl₂ verliefen unselektiv und lieferten Produktgemische, in denen das Hauptprodukt spektroskopisch und kristallographisch als pbdt-Komplex **GX23** identifiziert werden konnte. Struktur und Eigenschaften dieses Komplexes werden genauer in Kapitel 6.2 Darstellung von pbdt-Komplexen von Platin und Nickelvorgestellt. Die erhaltenen Befunde sind so zu erklären, dass offenbar das Molekülgerüst von **GX41** in Gegenwart des Übergangsmetallsubstrats nicht stabil ist und eine, unter PS-Bindungsspaltung erfolgende, Bildung eines Dithiolatokomplexes begünstigt ist. Es wurden keine weiteren Versuche zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen angestellt.

5 Reaktionsmechanismus der BBr₃-vermittelten Dealkylierung von Benzol-1,2-dilsopropylthioethern und Synthese neuer Dithioborole

5.1 Aufklärung des Reaktionsmechanismus der BBr₃-vermittelten Entschützung von Alkyl-aryl-thioethern an Bisdiisopropylthiobenzol

Für eine mechanistische Untersuchung der Umwandlung von Benzol-1,2-dilsopropylthioethern unter Einwirkung von BBr₃ zu Dithioborolen wurde als möglichst einfaches Edukt 1,2-Bis(isopropylthio)benzol GX66 gewählt. Bei Verfolgung der Umsetzung von GX66 in Fluorbenzol mit einem Äquivalent BBr₃ bei Zimmertemperatur mittels ¹H- und 11B-NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass das Edukt langsam unter Freisetzung von Isopropylbromid unter gleichzeitiger Bildung einer neuen borhaltigen Spezies reagierte. Aufgrund der Beobachtung, dass dieses Produkt nur noch über eine einzelne Isopropylgruppe mit zwei diastereotypen CH₃-Gruppen und einen unsymmetrisch substituierten aromatischen Ring verfügte, wurde dem Produkt die Konstitution eines intramolekular donorstabilisierten Dibromborans GX11 zugewiesen. Die weitere Fragmentierung zum 1,3,2-Dithiobromoborol GX12 und einem weiteren Äquivalent ⁱPrBr setzte bei Raumtemperatur ein, verlief jedoch erst nach Erwärmen auf 70 °C vollständig. Das bereits in der Literatur XLII beschriebene Endprodukt GX12 wurde durch ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten sowie eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig identifiziert.



Abbildung 71: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Entschützung von Thioethern am Beispiel von 1,2-Bis(isopropylthio)benzol.

Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass die Anwesenheit eines Überschusses an BBr₃ in einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion resultierte. Interessanterweise zeigte sich für das überschüssige BBr₃ kein stationäres NMR-Signal, sondern ein Singulett, dessen Position sich von einem

Anfangswert von 1 ppm kontinuierlich bis zu einem Endwert von ~34 ppm verschob, der nach vollständigem Umsatz des Isopropylthioethers erreicht wurde und in etwa der chemischen Verschiebung von reinem BBr₃ entspricht. Diese sich während der Reaktion verändernde chemische Verschiebung lässt sich mit dem schnellen Austausch zwischen freiem BBr₃ und einem Thioetheraddukt der noch bestehenden Isopropylthioethergruppen (siehe Abbildung 71) erklären.

Die Bildung eines Lewisaddukts aus Thioether und BBr₃ konnte durch ¹H- und ¹¹B-NMR-Messungen auch bei Umsetzung von ⁱPr-Thiobenzol und BBr₃ nachgewiesen werden; allerdings wurden in diesem Fall selbst nach Erwärmen auf 70 °C keine Anzeichen für eine Reaktion unter Abspaltung von ⁱPrBr und Bildung eines Arylthioborans beobachtet. Dies kann als erster Hinweis auf einen möglichen kooperativen Effekt der benachbarten zweiten Thioetherfunktion in 1,2-Bis(isopropylthio)benzol gewertet werden. Um dies zu überprüfen, wurde 1,3-Bis(isopropylthio)benzol ebenfalls in Fluorbenzol mit BBr₃ bei 70 °C umgesetzt. Auch in diesem Fall konnte zwar die Bildung von BBr₃-Addukten, aber keinerlei Spaltung der Thioethergruppen beobachtet werden, was diese Annahme weiter untermauerte. Abschließend lässt sich feststellen, dass die erfolgreiche Umsetzung von **GX66** zu **GX12** vor allem auf der Bildung des in Abbildung 71 gezeigten, durch den kooperativen Effekt der benachbarten Thioether donorstabilisierten Boreniumions und der nachfolgenden Eliminierung eines thermodynamisch stabilen Teilchens (ⁱPrBr) beruht.

5.2 Synthese neuer Dithioborole

Das im vorangehenden Abschnitt entwickelte Protokoll zur doppelten Dealkylierung von 1,2-Di(alkylthio)benzolen eröffnet interessante Möglichkeiten zur Darstellung polyfunktioneller Dithioborole und Benzolthiole. Die zu dieser Thematik an den Substraten **GX68** - **71** durchgeführten Synthesen annelierter Polycyclen mit ein bis drei Dithiaborolen sind in Abbildung 72 dargestellt. Die Synthesen von **GX12** und **GX13** wurden in Kooperation mit Carlo Sibold durchgeführt. Die Produkte wurden nach Aufarbeitung kristallin isoliert und durch NMR, Elementaranalyse^{XLIII} und ggfs. durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Um den Einfluss der benachbarten Schwefelgruppe genauer zu untersuchen, wurden nach dem eigenentwickelten Protokoll weitere, möglichst mehrfachsubstituierte, Isopropylthioether umgesetzt. Einige der folgenden Arbeiten (**GX12** und **GX13**) wurden unter Zusammenarbeit mit Carlo Sibold im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt.

Die Reaktion von **GX68** mit BBr₃ lieferte nach Aufarbeitung das bicyclische Dithiaborol **GX13**. Das Vorhandensein einer verbleibenden SⁱPr-Gruppe mit koordinierter BBr₃-Einheit wurde durch ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestätigt.



Abbildung 72: Übersicht der dargestellten Dithiabromoborole.



Abbildung 73: Darstellung der Molekülstrukturen (von oben links nach unten rechts) von **GX16, GX14, GX15** und **GX18** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Beobachtung, dass auch bei verlängerten Reaktionszeiten (72 h bei 70 °C) keine Spaltung der verbliebenen Thioetherfunktion erfolgt, kann als weitere Bestätigung für den vorgestellten kooperativen Reaktionsmechanismus gelten.

Entschützung von **GX69** mit BBr₃ verliefen laut ¹H- und ¹¹B-NMR-Reaktionskontrolle nicht vollständig. Aufarbeitung des Rohprodukts durch fraktionierte Kristallisation aus der Reaktionslösung lieferte in zwei ersten Fraktionen nadelförmige Kristalle von **GX14** als Hauptprodukt (48%), welche durch Filtration isoliert wurden. Waschlösungen (Hexan) dieser Filtration wurden mit der Mutterlauge vereinigt und bei -20 °C aufbewahrt, wodurch eine geringe Menge blockförmiger Kristalle erhalten, und nach NMR und Röntgenstrukturanalyse als **GX15** identifiziert wurden. Die Entstehung des erhaltenen Produktgemischs kann ausgehend von der Annahme erklärt werden, dass die Bildung des ersten Dithiaborolrings nach dem vorgeschlagenen Mechanismus sowohl an den äußeren Thioethersubstituenten in 1,2- bzw. 3,4-Position als auch an den inneren Substituenten in 2,3-Position stattfinden kann. Im ersten Fall kann im zweiten Schritt eine weitere Dealkylierung zu **GX14** erfolgen, 38
während **GX15** nur noch isolierte Thioetherfunktionen enthält, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind.

Nochmaliges Einengen der Reaktionslösung und erneutes Lagern bei –20 °C lieferte wenige plättchenförmige Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch als **GX16** identifiziert wurden. Dieses Produkt stellt ein Intermediat der Synthese von **GX14** dar, in dem der Dithiaborolring in 1,2-Position bereits geschlossen ist, während an den 3,4-Positionen nur eine der beiden Thioetherfunktionen gespalten wurde und die an 4-Position verbleibende an ein -SBBr₂-Fragment koordiniert ist. **GX16** ist ein Analog zum spektroskopisch nachgewiesenen **GX11**, und seine Darstellung lieferte eine weitere Bestätigung für den postulierten Mechanismus.

Umsetzung von **GX70** mit BBr₃ lieferte einen feinen kristallinen Niederschlag, der abfiltriert und mit Fluorbenzol und Hexan gewaschen wurde. Der Feststoff wurde aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nur mittels Elementaranalyse charakterisiert, jedoch damit eindeutig als **GX17** identifiziert.

Aus den vereinigten Waschphasen der Reaktion zu **GX17** wuchsen bei -20 °C Kristalle, die spektroskopisch, kristallographisch und mittels Elementaranalyse zweifelsfrei **GX18** zugeordnet werden konnten. Die Entstehung dieses Produkts ist wie die von **GX13** und **GX15** dadurch zu erklären, dass eine vollständige Alkylierung nur möglich ist, wenn zuerst die 1,2-, dann 3,4- und schließlich 5,6-Positionen entschützt werden. Falls nach Entschützen der 1,2- erst die 4,5-Position entschützt wird, werden keine benachbarten ⁱPrS-Gruppen mehr für eine kooperative Entschützung zur Verfügung gestellt. Interessanterweise verhindert die sterische Abschirmung der Thioethergruppen durch die benachbarten Schwefelatome der Dithiaborolringe von **GX18** eine weitere Adduktbildung mit überschüssigem BBr₃.

Bindung	GX16	GX14	GX15	GX18	Noth ^{XLIV}
S(1)-B(1)	1.787(3)	1.73(2)	1.787(4)	1.788(2)	1.93(1)
B(1)-Br(1)	1.910(3)	1.93(2)	1.902(4)	1.912(2)	2.03(1)
S(3)-B(2)	1.895(3)	1.80(2)	1.984(5)		
B(2)-Br(2)	2.015(3)	1.92(2)	1.988(4)		
S(4)-B(2)	1.969(3)	1.79(2)			

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der neuen Dithiabromoborole GX13, GX14, GX15 und GX18.

Diese neuen Kristallstrukturen erweitern die bisher spärlichen Literaturbeispiele von Sulfanylboranen sowie Halogenodithiaborolen. Die einzigen beiden übrigen kristallographisch charakterisierten Vertreter der Bromodithiaborole sind Verbindungen von Nöth und Pollitz,^{XLIV} die sich beide, aufgrund ihrer tetraedrischen Koordination, nur bedingt für einen Vergleich eignen. Dies führt zu einer

39

Aufweitung der B-S- bzw. Br-B-Bindungen. Die bisher literarturbekannten Verbindungen zeigen dabei ähnliche Strukturmotive wie die neu synthetisierten Vertreter. Nur die geschlossenen Ringsysteme zeigen alle eine planare Anordnung, während die sulfanylkoordinierten BBr₃-Einheiten alle verzerrt tetraedrische, bzw. pyramidale Geometrien zeigen. Die planaren Benzodithioborolringe in allen Verbindungen zeigen eine Anordnung in Schichten und weisen signifikante intermolekulare S-Br (3.571 - 3.625 Å) Wechselwirkungen auf, die deutlich kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals Radien (S-Br 3.68 Å).^{XLV}



Abbildung 74: Exemplarisch für die synthetisierten Halogenoborane ist hier ein Ausschnitt der π-Stapelwechselwirkungen (links) sowie der S-Br-Wechselwirkungen (rechts) in GX16 dargestellt. Die gestrichelten blauen Linien heben intermolekulare Kontakte zwischen verschiedenen Schichten hervor, die kürzer als die Van-der-Waals-Radien sind. Kontaktabstände [Å]: B(1)-S(2) 3.644, B(2)-S(1) 3.644, C(5)-B(1) 3.504; S(4)-Br(3) 3.564, Br(1)-S(3) 3.591.

Die dargestellten Dithiaborole sind gegenüber Wasser empfindlich und lassen sich durch Methanolyse problemlos in die freien Thiole überführen, die in ausgewählten Fällen in guten Ausbeuten isoliert wurden.

6 Synthese von pbdt-Komplexen mit Übergangsmetallen der 10.

Gruppe

Da viele Arbeiten zur Komplexchemie der Catecholphosphane mit Pd(II) durchgeführt wurden, Thiolato- und Sulfanylkomplexe dieses Metalls gut erforscht sind, und Pd(II) gegenüber diesen Ligandentypen außerdem große Redoxstabilität zeigt, wurde dieses Metall auch als Einstieg in die koordinationschemischen Studien mit pbdt-Liganden gewählt. Als Liganden wurden dafür neben dem eigentlichen pbdtH₂ **GX10** auch weitere Liganden eingesetzt, in denen das P-Atom (**GX4**, **GX6**, **GX9**) bzw. eine oder beide Thiolfunktionen (**GX4**, **GX6**) durch Oxygenierung bzw. Alkylierung geschützt sind. Ziel dieser Untersuchungen war sowohl die Synthese homoleptischer Komplexe mit Koordination von zwei pbdt-Liganden an einem Metall als auch heteroleptischer Komplexe, in denen das Metall einer {(pbdt)M}-Einheit weitere Liganden trägt, und die als potentielle Vorstufen für die Synthese mehrkerniger Komplexe von Interesse sein könnten. Als Beispiele solcher Produkte werden einige Synthesen homo- und heteroleptischer Pd-Mehrkernkomplexe bzw. solche aus Pd und einem weiteren Metall diskutiert. Die Untersuchungen werden durch Studien von Ni- und Pt-Analoga ausgewählter Pd-Komplexe abgerundet.

6.1 Darstellung von Palladium-Komplexen der Ligandenzwischenstufen

Bei Reaktionen des pcat-Liganden mit Pd(II)-Salzen kann nur eine P,O-Koordination beobachtet werden. Da P- und S-Donorliganden jedoch ein sehr ähnliches Koordinationsverhalten zeigen, könnte die Koordination eines eher weichen Pd(II)-Ions an beiden Stellen (P,S- bzw. S,S-Chelat) des pbdt-Liganden erfolgen. Um die Pd-Affinität der S-Zentren zu belegen, wurden zunächst Reaktionen von Pd(II)-Verbindungen mit verschiedenen Kombinationen von Thioether/Thiolfunktion und durch Oxygenierung geschütztem Phosphansubstituenten durchgeführt. So verliefen Reaktionen von **GX4**, **GX6** und **GX9** mit (cod)PdCl₂ bzw. (phen)PdCl₂ unter Bildung der stabilen Chelatkomplexe **GX19**, **GX20** und **GX21**. Die Reaktion von **GX4** erfolgte glatt unter Eliminierung von cod, während bei der Reaktion von **GX6** und **GX9** der Zusatz einer Base (NEt₃) notwendig war. Die Komplexe wurden durch Umkristallisation (**GX19:** DCM/Et₂O; **GX20:** DCM/MeOH, **GX21:** DMF/Et₂O) rein isoliert und durch NMR-, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

	GX19	GX20	GX21
S(2)-Pd(1)	2.249(1)	2.287(1)	2.243(2)
S(2)-C(3)	1.778(3)	1.784(4)	1.773(6)
C(3)-C(4)	1.413(6)	1.394(5)	1.411(9)
S(2)-C(20)	1.868(4)	1.860(5)	
Literatur	R(SR) ₂ -Pd-X ₂ ^{XLVI}	R(SR)(S)-Pd-L ₂ ^{XLVII}	RS ₂ -Pd-L ₂ ^{XLVIII}
Literatur S(2)-Pd(1)	R(SR) ₂ -Pd-X ₂ ^{XLVI} 2.256(12)	R(SR)(S)-Pd-L ₂ ^{XLVII} 2.290(12)	RS ₂ -Pd-L ₂ ^{xLVIII} 2.285(13)
Literatur S(2)-Pd(1) S(2)-C(3)	R(SR) ₂ -Pd-X ₂ ^{XLVI} 2.256(12) 1.785(10)	R(SR)(S)-Pd-L ₂ ^{XLVII} 2.290(12) 1.757(12)	RS ₂ -Pd-L ₂ ^{xLVIII} 2.285(13) 1.755(11)
Literatur S(2)-Pd(1) S(2)-C(3) C(3)-C(4)	R(SR) ₂ -Pd-X ₂ ^{XLVI} 2.256(12) 1.785(10) 1.378(11)	R(SR)(S)-Pd-L ₂ XLVII 2.290(12) 1.757(12) 1.405(19)	RS2-Pd-L2xLVIII 2.285(13) 1.755(11) 1.385(10)

 Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für GX19, GX20 und GX21 und des Medians literaturbekannter Komplexe

 ähnlicher Konstitution. (L = Neutralligand, X = Halogen)

Die Pd-S- und S-C-Bindungen in **GX19**, **GX20** und **GX21** ähneln sich sehr und zeigen einmal mehr, dass sich Thiolat und Thioether in ihren Koordinationseigenschaften kaum unterscheiden.

GX19 kristallisiert solvensfrei in der monoklinen RG *P*T. Die PdCl₂-Einheit in **GX19** liegt in der durch den Benzolring und die beiden S-Atome definierten Ebene. Die ⁱPr-Substituenten an den pyramidal

koordinierten S-Atomen und die Ph₂PO-Gruppe sind so angeordnet, dass sie alternierend ober- und unterhalb dieser Ebene liegen.



Abbildung 75: Synthese von GX19 (links oben), GX20 (rechts oben) und GX21 (unten).

Da bei **GX6** bereits ein freies Thiol im Liganden enthalten war, wurde der Reaktionsmischung in DCM Triethylamin zugesetzt um entstehendes HCl abzufangen. Das Reaktionsgemisch färbte sich innerhalb von Minuten rötlich und wurde nach zwölf Stunden mit MeOH überschichtet und **GX20** als hellrote Kristalle isoliert, sowie vollständig charakterisiert. **GX20** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*T mit einem Molekül MeOH pro Formeleinheit, das eine Wasserstoffbrücke zu einem der beiden Phosphanoxidfragmente ausbildet (O(1L) ··· O(1) 2.694(3) Å). Die Thiolat- und Thioether-Liganden sind jeweils transständig zueinander um das quadratisch planare Palladium angeordnet. Die verbliebenen ⁱPr-Substituenten an den äußeren pyramidal koordinierten S-Atomen und die Ph₂PO-Gruppe sind so angeordnet, dass sie alternierend ober- und unterhalb der [PdS₄]-Ebene liegen.



Abbildung 76: Molekülstruktur von **GX19** (links) und **GX20** (rechts) im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht

abgebildet. Wasserstoffbrücken in blau. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 2.

Umsetzungen von **GX9** mit (phen)PdCl₂ in DCM führten zu einem wenig löslichen dunkelroten Pulver, das abfiltriert und aus heißem DMF rekristallisiert und als **GX21** identifiziert werden konnte.

GX21 zeigt wie eingangs erwähnt schlechte bis mäßige Löslichkeit in allen gängigen Lösemitteln. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigte acht verschiedene Phenanthrolin Protonen, was mit der Bildung eines konfigurationsstabilen quadratisch planaren Komplexes vereinbar ist. **GX21** ist im Kristall über die planaren Phenanthroline und Benzodithiole zu ausgedehnten Schichten gepackt (Abstand 3.401(8) - 3.663(6) Å). Diese werden über π -Stapelwechselwirkungen (siehe Abbildung 77) erzeugt und müssen erst aufgebrochen werden, bevor das Molekül in Lösung gehen kann. Arbeiten von Annabelle Krauß^{XLIX} zeigten, dass bei Verbindungen des Typs (pbdt)Zn(phen) diese auch in Lösung bestehen bleiben, was sich in der Bildung von Dimeren bzw. Oligomeren zeigt. Die Bindungslängen und –winkel in der Thiolat-Palladium-Phenanthrolin-Einheit sind praktisch identisch mit denen von (phen)Pd(bdt).^L



Abbildung 77: Darstellung der Molekülstruktur von **GX21** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Stapelwechselwirkung zwischen [S₂Pd(phen)] im Festkörper angedeutet durch blaue Linien. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 2.

Im Unterschied zu den bisher in diesem Abschnitt behandelten Liganden, sind im pbdt **GX10** sowohl die Phosphan- als auch die Dithioleinheit koordinationschemisch aktiv. Da die bisher beschriebenen Untersuchungen gezeigt haben, dass die Bildung von Thiolat-Komplexen durch die Coliganden, wie auch die Anwesenheit der Hilfsbase beeinflusst wird, sollte eine entsprechende Einstellung der Reaktionsbedingungen ein probates Mittel zur Steuerung der P,S-Selektivität des pbdt-Liganden darstellen. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die Reaktion von (dppf)PdCl₂ in Anwesenheit von KOtBu, bzw. Pd(acac)₂, mit **GX10** untersucht. Hierdurch sollte im ersten Fall ein fest gebundener Coligand (dppf) zusammen mit einem Überschuss an Base die [S₂]-Koordination bevorzugen, wodurch das freie Phosphan erhalten bleibt. Da im zweiten Fall durch die Abspaltung des acac-Liganden nur

eines der Thiole deprotoniert wird, sollte die verbliebene SH- und P-Donoreinheit um die zweite, freie Koordinationsstelle konkurrieren.



Abbildung 78: Synthese von GX39.

Das ausgefallene orange Pulver konnte mittels ESI-Massenspektrum, Elementaranalyse und NMR eindeutig als **GX39** identifiziert werden. ¹H- und ³¹P-Spektren zeigen je zwei Signale für unterschiedliche Ph₂P-Cp-Fragmente was, wie im Fall von **GX21** auf die Bildung eines konfigurationsstabilen quadratisch planaren Komplexes hinweist. Das ³¹P-NMR-Spektrum hingegen enthielt erwartungsgemäß ebenso zwei unterschiedliche PPh₂-Einheiten des DPPF Liganden. Die beiden Fc-PPh₂-Gruppen zeigen eine mittelstarke Kopplung (²J_{PP} = 39.2 Hz), wobei das räumlich nähere der beiden dppf-Phosphane eine schwache ⁶J_{PP}-Kopplung (2.8 Hz) zum Phosphor des pbdt-Liganden zeigt. Es konnten keine Einkristalle von **GX39** erhalten werden, jedoch wurden wenige gelbe Plättchen isoliert, die sich bei der Röntgenstrukturanalyse als das Oxidationsprodukt von **GX39** identifizieren ließen. Im Vergleich zu den Pd-S-Bindungen in **GX21** (2.2546(2) bzw. 2.2438(3) Å) sind die jeweiligen Abstände in **GX39** minimal verlängert (2.2872 bzw. 2.3063 Å), während die übrigen Ligandenabstände nur marginale Unterschiede aufzeigen.



Abbildung 79: Darstellung der Molekülstruktur des oxidierten **GX39** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] für **GX39**: P(1)-Pd(1) 2.313(2), Pd(1)-S(1) 2.287(2), S(1)-C(10) 1.778(8), C(10)-C(9) 1.40(1), P(3)-O(1) 1.487(5),

Reaktionen von **GX10** mit Pd(OAc)₂ ergaben neben verbleibendem, nicht umgesetztem Liganden zwei Produkte, die im ³¹P-NMR-Spektrum Singuletts bei 65.4 (Hauptprodukt, 84%) und 57.2 (Nebenprodukt, 8%) sowie nicht reagiertem **GX10** (Nebenprodukt, 8%) lieferten.



Abbildung 80: Selektive Synthese von GX22.

Reaktionen von **GX10** mit Pd(acac)₂ hingegen ergaben in den ³¹P-NMR-Spektren jedoch selektiv ein einzelnes Signal bei 65.4 ppm, dass dem Produkt **GX22** zugeordnet werden konnte. Die Aufklärung des Nebenproduktes gelang durch weitere Experimente, die in einem späteren Teil des Kapitels besprochen werden. **GX22** wurde als gelbes, mikrokristallines Pulver isoliert und zeigt schlechte Löslichkeit in allen außer sehr polaren Lösemitteln. ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten deuteten auf ein symmetrisch koordiniertes Palladium und das Verbleiben eines Thiols pro Liganden im Komplex hin. Durch Umkristallisieren aus DMF konnten Einkristalle erhalten werden, die die Identität von **GX22** als quadratisch planarer Pd-Komplex mit zwei P,S-gebundenen, monoanionischen pbdt-Liganden eindeutig bestätigen.



Abbildung 81: Molekülstruktur von **GX22** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvensmoleküle und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Winkel [°] für **GX22**: P(1)–Pd(1)–S(1) 91.73(4), P(1)–Pd(1)–S(1)* 88.27(4). Für Bindungsabstände [Å] siehe Tabelle 3.

GX22 kristallisiert monoklin in P2₁/n zusammen mit einem Solvensmolekül DMF. Im Gegensatz zu dem Komplex des Sauerstoffanalogons **EHX5** sind die Liganden *trans*-angeordnet. Dies wird auf das Fehlen von H-Brücken zwischen den Liganden zurückgeführt, die eine *cis*-Konfiguration stabilisieren könnten. Stattdessen weist die Ausrichtung der verbleibenden SH-Gruppen intramolekular auf die Fläche eines benachbarten Phenylrings. Die Strukturparameter der P,S,Pd-Chelateinheit sind denen des von Rheingold synthetisierten Bis-(Diphenylphosphanyl-benzolthiolato)Palladium(II)-Komplexes sehr ähnlich. ^{II}

Der Einfluss der Struktur des eingesetzten Pd-Komplexes auf den Koordinationsmodus des Liganden **GX10** wird eindrucksvoll durch das unterschiedliche Ergebnis der Reaktion von Pd(acac)₂ und (cod)PdCl₂ verdeutlicht: während im ersten Fall lediglich die Bildung eines Komplexes beobachtet wird, reagiert (cod)PdCl₂ unselektiv zu einer Mischung mehrerer Produkte, in der neben **GX22** und freiem Liganden auch noch zwei weitere Signale bei 71.3 und 57.2 ppm vorliegen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass bei den untersuchten Reaktionen neben **GX22** auch Komplexe gebildet werden, die ein stöchiometrisches Metall/Ligand-Verhältnis von 1:1 und möglicherweise oligomere Strukturen aufweisen. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde **GX10** in Gegenwart von zwei Äquivalenten KOtBu mit einer äquimolaren Menge (cod)PdCl₂ in Acetonitril unter der Annahme umgesetzt, dass in Abwesenheit eines Überschusses von **GX10** eine Bindung beider Thiolatfunktionen zur koordinativen Absättigung des Metalls notwendig sei. Eine ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle zeigte, dass wie schon bei der Reaktion im Verhältnis 2:1, dieselben Produkte entstehen, wobei in diesem Fall **GX22** allerdings das Nebenprodukt darstellt.



Abbildung 82: Synthese von GX23.

Der dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert, in THF gelöst und mehrfach umkristallisiert um den noch verbleibenden Anteil an **GX22** zu verringern. Eine Röntgenstrukturanalyse, ³¹P- sowie ¹H-NMR-Spektren und Elementaranalyse bestätigten schließlich die Identität des kristallinen Produkts als **GX23**. **GX23** kristallisiert als Solvat mit einem Molekül THF pro Formeleinheit in der monoklinen RG P2₁ als Inversionszwilling zweier chiraler Domänen. Beide Palladiumatome sind hierbei von einer P,**S**- und einer **S**,S-Chelateinheit jeweils eines Liganden quadratisch planar koordiniert. Die jeweils mittleren S-Atome beider Liganden koordinieren verbrückend an beide Pd-Atome, was zu einer Pyramidalisierung der Schwefelatome führt. Dies führt, zusammen mit dem "kurzen" Ligandenrückgrat, zu einer 46

Verkippung der Phosphaneinheit aus der Ebene der Benzodithiolate, wodurch der Komplex eine "Schalenform" erhält, an dessen Boden sich die beiden Palladiumatome befinden. Das terminale Schwefelatom weist eine etwas kürzere Bindung zum Palladium auf, als das Verbrückende (siehe Tabelle 3).



Abbildung 83: Darstellung der beiden enantiomeren Formen von **GX23** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt.

Interessanterweise zeigen die Palladiumatome einen recht kurzen Abstand (Pd-Pd 3.087(1) - 3.107(1) Å), der knapp unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien (Pd(II)-Pd(II) 3.26 Å ^{LII}) liegt. Erklärung hierfür ist möglicherweise die Faltung des Komplexes, die beide Palladiumatome näher zueinanderschiebt. Diese Annäherung kann auch bei einem bereits bekannten, strukturell eng verwandten Bis(triphenylphosphan-ethandithiolatopalladium(II))-Komplex beobachtet werden (Pd-Pd 3.038 Å). ^{LIII} Zentrale Ursache für die Annährung der beiden Metallzentren ist die deutlich ausgeprägte Pyramidalisierung der verbrückenden μ₃-S-Atome.

Wurde die Synthese von **GX23** unter Verwendung von Aminbasen wie Triethylamin oder Pyridin durchgeführt, entstand neben **GX22** auch noch ein drittes Produkt, dessen ³¹P-NMR-Signal weiter zu tiefem Feld verschoben war als das von **GX22**. Im Zuge von Folgeversuchen (auf welche später im Kapitel eingegangen wird) wurde eine solche Reaktionslösung in Pyridin/THF in der Mikrowelle 30 min auf 180 °C erhitzt. Beim Abkühlen und Ruhen der Lösung an Zimmertemperatur schieden sich feine hellrote Prismen ab. ³¹P- und ¹H-NMR-Daten einer Lösung dieser Kristalle in CD₂Cl₂ ließen vermuten, dass eine zu **GX23** sehr ähnliche Verbindung vorliegt. Aus der NMR-Probe konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Strukturlösung ergab unerwarteterweise, dass ein trimetallischer Komplex **GX24** aus drei pbdt-Dianionen und drei Pd(II)-

Atomen vorliegt. Die Pd-S- bzw. Pd-P-Abstände sind minimal kürzer als jene des bimetallischen Komplexes **GX22** (siehe Tabelle 3). Die Palladiumatome, die in **GX23** eine recht hohe räumliche Nähe aufweisen, sind in der trimeren Verbindung deutlich weiter voneinander entfernt (Pd-Pd 3.912(1) - 4.152(1) Å). Das Molekül weist kein Symmetriezentrum auf, wodurch alle drei pbdt-Liganden unterschiedlich sind. Da in Lösung nur ein Satz an Signalen für alle drei Liganden beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass das Molekül in Lösung einer Inversion der P,Pd,S,C₃-Chelatringe unterliegt, wodurch die drei Liganden äquivalent werden.



Abbildung 84: Molekülstruktur von **GX24** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt.

Da angenommen wurde, dass **GX24** durch eine donorinduzierte Umlagerung (Aminbasen bzw. überschüssiges Phosphan oder Lösemittel) von **GX23** entsteht, wurde in einem zweiten Versuch isoliertes **GX23** unter denselben Bedingungen umgesetzt. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch kein trimetallischer Komplex erhalten werden. Es wurde daher vermutet, dass das dritte, bei der Reaktion von **GX10** mit (cod)PdCl₂ beobachtete, und bislang noch unbekannte Nebenprodukt, Ursache für die Entstehung von **GX24** war. Da dieses Nebenprodukt nur bei der Reaktion von **GX10** mit 48

(cod)PdCl₂ (1:1) in Gegenwart von Aminbasen als Säurefänger auftauchte und die Stöchiometrie der Reaktion erfordert, dass neben GX22 auch ein Produkt mit einem Überschuss an Pd entstehen sollte, wurde in einer weiteren Reaktion **GX10** mit einem Überschuss (cod)PdCl₂ (2:3) in THF/DMSO (95:5) unter Zugabe von Triethylamin umgesetzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur wurde ein oranges Pulver erhalten, das auch in anderen Lösemitteln schlechte Löslichkeit zeigte. Ein ³¹P-NMR Spektrum in DMSO-d₆ zeigte jedoch ein im Vergleich zu den anderen Komplexen stark tieffeldverschobenes Signal bei 71.9 ppm, was gut zu dem in den Reaktionslösungen beobachteten bisher nicht identifizierten Signal passte. ¹H-NMR-Spektren zeigten einen einzigen, einem vollständig deprotonierten Liganden zuzuordnenden Signalsatz, was für das Vorliegen eines Komplexes spricht, der entweder nur einen einzigen oder mehrere symmetrieäquivalente pbdt-Liganden enthält. Aus einer heißen, konzentrierten DMSO-Lösung konnten dicke rhombische orangefarbene Kristalle erhalten werden, deren spektroskopische, elementaranalytische und röntgendiffraktometrische Daten die eindeutige Identifizierung der Verbindung als GX25 erlaubten. In diesem Komplex sind drei Palladiumatome verzerrt quadratisch planar von insgesamt zwei GX10-Liganden und zwei Chlorid-Anionen umgeben. Die beiden äußeren Metallatome sind jeweils durch einen pbdt-Liganden P,S-Chelat, sowie durch das äußere S-Atom des zweiten pbdt-Liganden und einem Chloridanion koordiniert. Das mittlere Metallatom ist dagegen durch die bdt-Funktionen S,Skoordiniert. Der Kristall enthält pro Formeleinheit noch ein Molekül DMSO, das keine Interaktion mit dem Komplex aufweist. Auch in diesem Komplex ist als Folge der pyramidalen Koordination der μ_{3} verbrückenden S-Atome und der daraus resultierenden gegenseitigen Verkippung der Koordinationsebenen benachbarter Metallatome die Bildung einer "Tasche" zu erkennen.



Der Abstand der Palladiumatome (3.072(1) - 3.095(1) Å) liegt abermals unter dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Palladium(II). Die S(2A)-Pd(3) bzw. S(2B)-Pd(1)-Abstände ist im Vergleich zu den anderen verbrückend gebundenen Schwefelatomen mit 2.438(3) Å bzw. 2.453(2) Å außergewöhnlich lang (2.299(2) Å, 2.270(2) Å, 2.302(2) Å; siehe Tabelle 3), was vermutlich in der Ausbildung der ungewöhnlichen "taschenartigen" Konfiguration begründet liegt.



Abbildung 85: Molekülstruktur von **GX25** im Kristall (rechts). Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt.

Die übrigen Strukturparameter unterscheiden sich nicht wesentlich von bereits bekannten Verbindungen. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktion von **GX25** mit überschüssigem **GX10** den Grund für die Entstehung von **GX24** darstellt, da hier bereits eine Koordination vorliegt, die die vermutlich kinetisch gehemmte Bildung von **GX24** erleichtert. Dies kann durch das Verschwinden des Signals von **GX25** in der Reaktionslösung von **GX23** und dem gleichzeitigen Entstehen von **GX24** nach der Reaktion in der Mikrowelle untermauert werden.



Abbildung 86: Darstellung der Produktzusammensetzung der Umsetzung von **GX10** mit (cod)PdCl2.

Abschließend kann die unselektive äquimolare Reaktion zwischen **GX10** und (cod)PdCl₂ unter Verwendung von Aminbasen durch die Bildung mehrerer Produkte erklärt werden, die in der Summe das eingesetzte Metall:Ligand-Verhältnis von 1:1 abbilden. Alle Produkte konnten durch unabhängige Synthesen in Substanz dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Die Gesamtreaktion unterstreicht die Ähnlichkeit zwischen den Phosphan- und Thiolat-Funktionen des pbdt-Liganden als Donor für weiche Übergangsmetallionen und belegt die Notwendigkeit überlegter Synthesestrategien zur spezifischen Darstellung einzelner Zielverbindungen.

Tabelle 3: Bindungslängenvergleich [Å] a	der synthetisierten pbdt-Pd-Komplexe
--	--------------------------------------

	GX22	GX23	GX24	GX25
Pd-Pd		3.107(1)		3.0948(7)
Pd-P	2.293(1)	2.275(3)	2.260(1)	2.253(2)
Pd-S(terminal)	2.326(1)	2.316(2)	2.287(1)	
Pd-S(verbrück.)		2.343(4)	2.312(1)	2.300(2);2.453(2)
C-S(terminal)	1.768(5)	1.779(9)	1.762(2)	
C-S(verbrück)		1.784(8)	1.768(2)	1.778(4);1.785(4)

In Tabelle 3 sind die Bindungslängen der Palladium-pbdt-Komplexe **GX22 - GX25** aufgelistet. Ein klarer Trend lässt sich bei Pd-P-Bindung erkennen, deren Länge mit Zunahme der Palladiumkerne pro Ligandmolekül abnimmt.

6.2 Darstellung von pbdt-Komplexen von Platin und Nickel



Abbildung 87: Synthese von GX26.

Um zu überprüfen ob die für Pd(II)-pbdt-Komplexe gefundene strukturelle Vielfalt auch mit den anderen Metallen der Gruppe 10 realisierbar ist, sollten zu den dargestellten Pd-Komplexen analoge Verbindungen mit Nickel und Platin synthetisiert werden.

Die analog zur Synthese von **GX22** durchgeführte Reaktion von Pt(acac)₂ mit **GX10** im Verhältnis 1:2 in DCM lieferte ein Produkt in Form eines weißgelben Pulvers, das durch Filtration isoliert werden konnte und selbst in polaren Lösemitteln eine deutlich schlechtere Löslichkeit als **GX22** zeigte. Umkristallisation aus siedend gesättigten DMF-Lösungen führte zu blassgelben, stäbchenförmigen Kristallen, die mittels NMR-Spektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse vollständig als Solvat der Zusammensetzung **GX26** x DMF charakterisiert wurden.



Abbildung 88: Molekülstruktur von **GX26** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **GX26**: Pt(1)-P(1) 2.282(2), Pt(1)-S(1) 2.332(2), S(1)-C(4) 1.755(5), P(1)-Pt(1)-S(1) 91.9(1), P(1)-Pt(1)-S(1)* 88.1(1).

Die Kristallstruktur von **GX26** ist isotyp zu der von **GX22** und zeigt genauso einen Komplex, in dem zwei P,S-koordinierte Chelatliganden quadratisch planar an das zentrale Platinatom koordiniert sind und ansonsten identische molekulare Konformationen und intermolekuklare Wechselwirkungen aufweisen. Die Strukturparameter beider Komplexe sind praktisch identisch und zeigen keine signifikanten Abweichungen von Bindungslängen und –winkeln was mit den sehr ähnlichen Atom- bzw. Ionenradien von Pd(II) bzw Pt(II) gut in Einklang steht.

Umsetzungen von (cod)PtCl₂ mit **GX10** in äquimolarem Verhältnis in Gegenwart von Triethylamin führten jedoch im Unterschied zur analogen Reaktion mit (cod)PdCl2 nur zu undefinierten, teils paramagnetischen Produktgemischen, die nicht weiter charakterisiert wurden.

Zu den Versuchen mit Pt-Komplexen komplementäre Ergebnisse wurden jedoch bei Umsetzungen von **GX10** mit Ni-Salzen erhalten. In diesem Fall lieferte die Reaktion von **GX10** mit Ni(H₂O)Cl₂ im Verhältnis 2:1 in MeCN ein nicht weiter charakterisierbares Produktgemisch, während aus der Umsetzung im

Verhältnis 1:1 ein braunrotes Pulver erhalten wurde, das nach Umkristallisation aus DCM oder THF eindeutig spektroskopisch, elementar- und röntgenstrukturanalytisch als **GX27** identifizert wurde.



Abbildung 89: Synthese von GX27.

Während das Paladiumanalogon in der Raumgruppe P2₁ kristallisiert, liegt **GX27** in P-1 mit jeweils einem DCM-Molekül pro Komplexeinheit vor. Die Ni-P (2.165(1) - 2.179(1) Å) und Ni-S (2.159(1) - 2.188(1) Å) Abstände sind erwartungsgemäß kürzer als in **GX23** (Pd-P 2.264(2) - 2.275(2) Å; Pd-S 2.312(3) - 2.351(2) Å). Auffällig ist jedoch, dass die Ni-S etwa gleichlang wie die Ni-P Bindung ausfällt, bei **GX23** jedoch die Pd-S deutlich länger als die Pd-P Bindung ist. Grund dafür ist die ausgeprägte Thiophilie des Nickels. Es findet sich allerdings wie in **GX23** auch in **GX27** die Faltung der beiden Liganden innerhalb des Komplexes, wobei die Entfernung zwischen den beiden Nickelatomen zum Palladiumkomplex **GX23** (Pd···Pd 3.087(1) - 3.107(1) Å), sich nicht wesentlich unterscheidet (Ni···Ni 2.939(1) Å) und auch deutlich über dem doppelten Van-der-Waals-Radius für Ni(II) liegt (2.7 Å).^{IIV}

Die übrigen Strukturparameter sind einem bereits bekannten Bis(Triphenylphosphanethandithiolatonickel(II)) **EHX10** und weiteren Verbindungen des Typs [NiS₃P]^{LV} sehr ähnlich und auch Faltung des Komplexes und Annäherung der Nickelatome finden sich **EHX10** wieder.^{LVI}



Abbildung 90: Molekülstruktur von **GX27** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **GX27**: Ni(1)-Ni(2) 2.939(1), P(1B)-Ni(1) 2.165(1), Ni(1)-S(1B) 2.183(1), Ni(1)-S(2A) 2.168(1), Ni(1)-S(1A) 2.159(1); P(1B)-Ni(1)-S(1B) 93.3(1), P(1B)-Ni(1)-S(2A) 94.9(1), Ni(1)-S(1B)-Ni(2) 84.6(1).

6.3 Darstellung von heterobimetallischen pbdt-Komplexen ausgehend von pbdt-Pd-Metalloliganden

Da **GX22** im Gegensatz zu den Catecholphosphankomplexen (siehe Kapitel 3 Synthese von Ruthenium-Catecholphosphan-Komplexen) über "weiche" Thiole statt "harter" Alkohole als zweite Koordinationsstelle verfügt, deren Fähigkeit zur Bindung eines weiteren "weichen" Metallzentrums im Zuge der Bildung der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Synthese homobimetallischer Komplexe dokumentiert werden konnte, sollte untersucht werden, ob sich der Komplex auch als Metalloligand zur Darstellung heterobimetallischer Komplexe mit zwei verschiedenen "weichen" Metallzentren eignet. Da sich in den Anfängen der vorliegenden Arbeit Rutheniumsalze (siehe Kapitel 3 Synthese von Ruthenium-Catecholphosphan-Komplexen) als vielseitige und gut handhabbare Ausgangsverbindungen erwiesen hatten, wurde in einer ersten Reaktion versucht, **GX22** mit (NO)RuCl₃ in DMF mit NEt₃ als Säurefänger umzusetzen. Eine ³¹P-NMR-Kontrolle der Reaktion zeigte das Entstehen mehrerer Produkte und damit einen unselektiven Reaktionsverlauf an. Nach 24 Stunden bildeten sich wenige blockförmige dunkelrote Kristalle, die durch Filtration isoliert werden konnten und für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Abbildung 91: Darstellung des trimeren Monomers von **GX28**. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] für **GX28**: Ru(1)-N(1) 1.861(3), N(1)-O(1) 1.158(4), Ru(1)-P(1A) 2.,327(1), Ru(1)-S(1A) 2.415(1), Ru(1)-S(2C)* 2.479(1), S(1A)-(Pd1) 2.303(1), Pd(1)-P(1B) 2.283(1), S(1A)-C(4A) 1.772(4).

Die Verbindung kristallisiert triklin in P-1 mit sieben Lösemittelmolekülen DMF, von denen die Reflexe zweier Lösemittelmoleküle mittels Squeeze^{XXVII} unterdrückt wurden. Überraschenderweise zeigt **GX28** ein Dimer eines heterotrimetallischen (siehe Abbildung 92). Komplexes aus zwei Palladium und einem Nitrosylrutheniumfragment, die von insgesamt nur drei **GX10** Liganden umgeben sind. Palladium weist hierbei eine verzerrt quadratisch planare, Ruthenium eine verzerrt oktaedrische Umgebung auf und verbrückt über das terminal koordinierte Schwefelatom eines an Ruthenium gebundenen Liganden zu einem weiteren trimeren Komplex.

Strukturell zeigt der Komplex große Ähnlichkeit zum homotrimetallischen Komplex **GX24**. Die Palladiumatome von **GX28** weisen eine identische Koordinatonsumgebung auf, das Ruthenium ist jedoch äquatorial von drei verbrückenden Schwefel- sowie dem Stickstoffatom des Nitrosylmoleküls umgeben, während die axiale Position von einem Phosphan sowie dem Schwefelatom eines weiteren Monomers besetzt wird.



Sieler 2000

GX28

Abbildung 92: Vergleich zwischen Sielers Ru(NO)-Komplex sowie GX28.

Bei einem Vergleich der Strukturparameter mit einer sehr ähnlichen, jedoch ionischen Verbindung von Sieler (siehe Abbildung 92) fällt auf,^{LVII} dass die Ru-N-Bindung dort (1.756(3) Å) deutlich kürzer als in **GX28** (1.861(3) Å) ausfällt. Interessanterweise handelt es sich bei **GX28** nicht um eine ionische Verbindung, was den Rückschluss zulässt, dass eine Reduktion stattfand. Somit handelt es sich um Ru(III) in **GX28** und Ru(IV) in (NO)RuCl₃(H₂O)₂. Die geringe, für ergänzende Untersuchungen nicht ausreichende Ausbeute, sowie das Auftreten eines überzähligen pbdt-Liganden legen die Vermutung nahe, dass es sich um ein Zufallsprodukt und nicht das Ergebnis einer selektiven Reaktion handelt.

Da die Reaktion mit Ruthenium nicht den gewünschten Verlauf nahm und die Konstitution von **GX22** vermeintlich ungünstig für die Ausbildung einer [S₄]-Tasche zur Koordination eines einzigen Metallatoms ist, wurde versucht die freien Thiole jeweils mit einem einzelnen Metall abzusättigen. Für diese Reaktion wurde (PPh₃)AuCl gewählt, da dieses mit Thiolaten in den meisten Fällen lineare oder maximal trigonal koordinierte Komplexe bildet. Umsetzung von **GX22** mit (PPh₃)AuCl im Verhältnis 1:2 in DMF mit NEt₃ als Hilfsbase lieferte nach Aufarbeitung ein bronzefarbenes Pulver. ³¹P-NMR-Reaktionskontrollen zeigten, dass im Verlauf der Reaktion ein PPh₃-Molekül freigesetzt worden war. Gleichzeitig war ein neues Produkt entstanden, das im ³¹P-NMR-Spektrum drei Signale im Verhältnis 1:1:1 lieferte. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der isolierten Verbindung zeigen, dass die Verbindung zwei pbdt-Liganden in unterschiedlicher Koordinationsumgebung enthält, deren NMR-Signale als Folge einer gegenseitigen schwachen Spinkopplung zu Dubletts (J_{PP} = 7.7 Hz) aufgespalten sind. Das P-Atom im verbleibenden PPh₃-Liganden zeigt keine Kopplungen zu den übrigen P-Atomen. Durch

ESI-Massenspektren und Elementaranalyse konnte die Zusammensetzung (pbdt)₂(PPh₃)Au₂Pd bestätigt werden.



Abbildung 93: Synthese von GX29.

Da für diese Zusammensetzung verschiedene Konfigurationsisomere denkbar sind, führte erst eine Röntgenstrukturanalyse zur zweifelsfreien Klärung der Struktur. Das Produkt kristallisiert als Solvat mit je einem Molekül Chloroform und Ethylacetat, die jedoch keine Wechselwirkung mit ihrer Umgebung aufweisen. Das Palladiumatom ist im Gegensatz zu **GX22** quadratisch planar von einer P,S- sowie einer S,S-Chelateinheit koordiniert. Eines der Goldzentren ist verzerrt linear durch ein Schwefelatom des P,Sund das Phosphoratom des S₂-gebundenen Liganden der Pd(pbdt)₂-Einheit koordiniert. Auch hier fand, ähnlich wie in der Reaktion mit (NO)RuCl₃, eine Umlagerung des Liganden am Palladium statt.



Abbildung 94: Molekülstruktur von **GX29** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvensmoleküle und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome

der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **GX29**: P(1A)-Pd(1) 2.265, Pd(1)-S(1A) 2.357(2), S(1A)-Au(1) 2.402(2), Au(1)-S(2A) 2.587(2), S(2A)-Au(2) 2.357(2), S(1A)-C(4A) 1.776(7), P(1B)-Au(2) 2.275; P(1B)-Au(2)-S(2A) 164.1(1), S(1A)-Au(1)-S(2A) 85.5(1), S(2A)-Au(1)-P(1C) 124.2(1), Pd(1)-S(1A)-Au(1) 114.3(1).

Das zweite Goldatom wird von einem PPh₃ und den S-Atomen des am Pd P,S-gebundenen Chelatliganden T-förmig koordiniert. Zwischen den beiden Au-Atomen besteht eine schwache aurophile Wechselwirkung (Au(1) ··· Au(2) 3.065(1) Å). Die beiden beschriebenen Reaktionen mit Ruund Au-Komplexen zeigten, dass **GX22** im Verlauf der Komplexierungsreaktionen leicht unter intramolekularer Isomerisierung oder unter dem Verlust wenigstens eines der pbdt-Liganden reagierte und damit nicht hinreichend stabil, oder wenigstens kinetisch inert für den Einsaz als definierter Metalloligand ist.



Abbildung 95: Synthese von **GX40**.

Angesichts der unzureichenden kinetischen Stabilität ergibt sich die Frage, ob vielleicht ein Ligand mit S₂-koordiniertem pbdt ein besseres Templat für die Darstellung heterobimetallischer Komplexe abgibt. Ein geeigneter Vorläufer steht in **GX39** zur Verfügung. In der Tat liefert dessen Reaktion mit Kupfer(I)iodid in THF den Komplex **GX40**, der nach Aufarbeitung analysenrein erhalten und vollständig charakterisiert werden konnte.



Abbildung 96: Molekülstruktur von **GX40** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **GX29**: P(1A)-Pd(1A) 2.328(1), Pd(1A)-S(1A) 2.306(2), S(1A)-Cu(1A) 2.364(2), Cu(1A)-P(3A) 2.234, Cu(1A)-I(1A) 2.512(1); Pd(1A)-S(1A)-Cu(1A) 107.2(1), S(1A)-Cu(1A) 122.47(5).

Anders als das freie Phosphan zeigt das an Kupfer koordinierte P,S-Chelat zusätzlich zu der Kopplung zwischen den *cis*-ständigen P-Atomen der dppf-Einheit untereinander weitere Kopplungen beider P-Atome mit dem P-Atom im pbdt-Liganden, die zudem deutlich stärker ausfallen als in **GX39** (**GX40**: ⁴J_{PP} = 10.5 Hz, 24.3 Hz; **GX39**: ⁵J_{PP} = 2.8 Hz). Die deutlich erhöhte Wechselwirkung könnte auf das Auftreten eines neuen Kopplungswegs über beide Metallatome (P-Cu-S-Pd-P) zurückzuführen sein. Die Strukturparameter der Cu-I (Media 2.56(9) Å) Cu-P-(Media 2.24(4) Å), Pd-P-(Media 2.94(4) Å) bzw. Pd-S-Bindungen (Media 2.29(4) Å) ^{LVIII} weisen keine signifikanten Unterschiede zu bereits literaturbekannten analogen Komplexen auf.

7 Darstellung neuer homometallischer Münzmetall-Komplexe

Einwertige Kationen der Münzmetalle besitzen eine anerkannte Affinität sowohl zu Phosphan- als auch Thiolatliganden und neigen in Kombination mit solchen Liganden oft zur Bildung von Clustern mit interessanten Eigenschaften. ^{LIX} Die guten Erfahrungen mit der Synthese eines bimetallischen Au(I),Pd(II)-Komplexes stimulierten weitere Untersuchungen zur Darstellung homometallischer pbdt-Münzmetallkomplexe. Auch sollte versucht werden, pbdt-Silber-Komplexe zu synthetisieren, um Vergleiche mit den pcat-Silber-Komplexen von Chikkali^{XXII} ziehen zu können.

7.1 Darstellung von Gold(I) und gemischtvalenten Gold(I)/(III) Komplexen

Für die folgenden Versuche wurde (tht)AuCl als Ausgangsverbindung gewählt, da sich sowohl der tht-Ligand als auch das Chloridion leicht substituieren lassen und sich somit ideale Voraussetzungen für die Synthese von mehrkernigen Komplexen bieten. Ein ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung einer Reaktion des pbdt-Liganden mit (tht)AuCl im Verhältnis 2:1 in THF zeigte ein einziges sehr breites Signal bei ~3 ppm. Nach Entfernen des THFs im Vakuum und Umkristallisation des Rohproduktes in DMF/Et₂O zeigten die entsprechenden nadelförmigen Kristalle jedoch keine Löslichkeit in THF oder anderen wenig polaren Lösemitteln. Röntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse und NMR-Daten der Kristalle belegten, dass sich unter Deprotonierung einer Thiolgruppe ein bimetallischer Komplex **GX30** gebildet hatte. Beide Gold-Zentren sind verzerrt linear von einem Phosphan des pbdt-Liganden sowie von dem *ortho*-Schwefelatom des jeweils anderen koordiniert. **GX30** kristallisiert ohne Solvensmoleküle als isolierte Komplexmoleküle in der Raumgruppe P2₁/n. Die Goldatome neigen sich aus der linearen Umgebung leicht aufeinander zu. Der lange intramolekulare Au-Au Abstand von 3.487(1) Å spricht jedoch gegen eine aurophile Wechselwirkung und die Anordnung der Au-Atome ist daher vermutlich durch eine leicht konvergente Anordnung der Donorelektronenpaare der S,P-Liganden zu erklären.



Abbildung 97: Synthese von GX30.

Die übrigen Strukturparameter sind denen bereits bekannter Verbindungen sehr ähnlich.

Es wurde vermutet, dass sich der Ligand unter Bildung eines protonierten Phosphoniumions, aufgrund der stark erhöhten Acidität einer an Gold koordinierten Thiolgruppe abspaltet (Siehe Kapitel 7.2 Darstellung von Silber(I)-Komplexen und -Clustern). Daher wird angenommen, dass in der Lösung ein dynamisches Gleichgewicht aus **GX30** und protoniertem Ligand vorliegt.



Abbildung 98: Molekülstruktur von GX30 im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für GX30: P(1)-Au(1) 2.276(1), S(1)-Au(1) 2.315(1), S(1)-C(4) 1.782(5), C(4)-C(5) 1.412(6), Au(1)-Au(1)* 3.497(1); P(1)-Au(1)-S(1)* 167.9(1).

Wurden Reaktionslösungen zu **GX30** oder Lösungen von isoliertem **GX30** in DMSO über mehrere Wochen aufbewahrt, färbten sich diese langsam grün. Dieser Vorgang beschleunigte sich signifikant, wenn die Probe der Luft ausgesetzt war. Um diese Reaktion noch stärker zu forcieren, wurde **GX30** in DMSO suspendiert und die Mischung 24 h bei 70 °C an Luft gerührt. Der dabei erhaltene grüne Feststoff wurde abfiltriert und die verbleibende Lösung bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 7 Tagen bildeten sich dicke blockförmige Kristalle, die mittels Elementaranalyse, ESI-Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse eindeutig als gemischtvalenter Au(I)/Au(III) Komplex **GX302** identifiziert wurden.



Abbildung 99: Synthese von GX302.

Das chirale **GX302** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 als Racemat und besteht aus vier pbdt-Liganden und je zwei Gold(I)- und Gold(III)-Atomen, von denen die Phosphaneinheiten linear die Au(I) und die Dithiolatgruppen quadratisch planar die Au(III)-Zentren koordinieren. Der Komplex liegt als geschlossener, vierkerniger, chiraler Makrozyklus vor. Die Bindungslängen und –winkel der [AuS₄]⁻ sowie der [AuP₂]⁺ Einheit sind praktisch identisch mit denen des Salzes von Schmidbaur,^{LX} wobei der Ladungsausgleich in **GX302** zwischen den kationischen Au(I)-Phosphaneinheiten und den anionischen Au(III)-bdt-Einheiten jedoch intramolekular stattfindet.



Abbildung 100: Molekülstruktur von **GX302** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **GX302**: Au(2)-P(1B) 2.298(2), Au(2)-P(1B) 3.137(2), Au(1)-S(1A) 2.318(2), S(1A)-C(4A) 1.781(7); P(1A)-Au(2)-P(1B) 1.59.6(1).

Durch die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Metallkationen können in **GX302** unterschiedliche Oxidationsstufen stabilisiert werden. Dieser zwitterionische Charakter von **GX302** ist vielleicht eine Erklärung für die schlechte Löslichkeit der Verbindung in allen außer sehr polaren Lösemitteln. In **GX302** lassen sich die Oxidationsstufen der Zentralatome zweifelsfrei festlegen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit konnten jedoch Komplexe synthetisiert werden, in denen die Metall-Dithiolat-Einheit nicht-unschuldigen Charakter aufweist (siehe Kapitel 8 Bis(benzodithiolato)-Komplexe von Cobalt, Nickel und Kupfer).

7.2 Darstellung von Silber(I)-Komplexen und -Clustern



Abbildung 101: Umsetzung von GX10 mit AgOTf. Entstehende Nebenprodukte konnten nicht weiter identifiziert werden.

Umsetzung von **GX10** mit AgOTf lieferte Lösungen, in deren ³¹P-NMR-Spektren ähnlich der Reaktion zu den Gold-Komplexen beobachtet wurden. Durch Aufbewahren der Reaktionslösung bei -28 °C konnten nadelförmige Kristalle isoliert werden, die NMR-spektroskopisch und Röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.



Abbildung 102: Molekülstruktur von [**GX10**]H im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffatome außer an Phosphor wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Überraschenderweise kristallisiert aus der Reaktionslösung ein aus dem pbdt-Liganden abgeleitetes Phosphoniumsalz **[GX10]**H aus. Die Strukturparameter des Kations in **[GX10]**H zeigten keine Auffälligkeiten gegenüber bereits bekannten protonierten Alkyl/Aryl-Phosphanen^{LXI}. Die verbleibende Reaktionslösung wurde nach der Kristallisation **[GX10]**H mittels ³¹P-NMR untersucht, jedoch lieferte die Reaktion eine Vielzahl von Signalen, sodass die verschiedenen Neben- und Hauptprodukte nicht weiter identifiziert werden konnten. Wie bei der im vorigen Absatz beschriebenen Umsetzung von **GX10** mit (tht)AuCl kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion unter Abspaltung eines Protons erfolgt. Es ist anzunehmen, dass eine ähnliche Reaktivität bei der Bildung des Gold-Komplexes **GX29** vorliegt. Um eine selektivere Reaktion zu ermöglichen, wurde **GX10** mit (PPh₃)AgCl unter Zusatz eines Säurefängers NEt₃ in Chloroform umgesetzt. Eine ¹H- und ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle zeigte die Freisetzung von PPh₃ sowie das Entstehen von Triethylaminhydrochlorid. Durch Kationentausch mit MePPh₃Cl war es möglich gelbe blockförmige Kristalle zu isolieren, die sich durch eine Röntgenstrukturanalyse als Silbersalz eines mehrkernigen Silberkomplexes [(PPh₃)**GX31**][MePPh₃] identifizieren ließen.



Abbildung 103: Synthese von PPh₃[**GX31**]MePPh₃.

Die hochsymmetrische Verbindung kristallisiert trigonal in der Raumgruppe R3 als Doppelsalz mit einem Äquivalent Triethylamminhydrochlorid sowie einem Molekül CHCl₃ pro Formeleinheit. Die Elementarzelle wird durch eine Stapelfolge der einzelnen Moleküle entlang ihrer dreizähligen Drehachsen parallel zur c-Achse aufgebaut, wobei die Komplexmoleküle **[GX31]** sich auf den Ecken und der gedrittelten Raumdiagonale der Elementarzelle befinden. Das komplexe Anion besteht aus drei formal monoanionischen Ag-(S,S-Dithiolato)-Fragmenten, die über zwei weitere Silberionen (Ag(4), Ag(5)) an die *ortho*- bzw. *meta*-ständigen S-Atome aller drei Einheiten gebunden sind.

Der PPh₃-Ligand bindet an Ag(4) wodurch dem gesamten Komplex eine 3-zählige Symmetrie erhalten bleibt. Die Drehachse verläuft durch die Atome P(21)-Ag(4)-Ag(5). Auch findet, wie schon bei der Gold-Verbindung **GX29**, keine Bildung sechsgliedriger Chelatringe durch Koordination von P- und S-Atomen des gleichen Liganden an ein Silberion statt. Der recht große Ag-Ag-Abstand^{LXII} (2.976(1) - 2.989(1) Å) erlaubt es, eine d10-d10-Wechselwirkung auszuschließen. Das zentrale Silberatom des Clusters Ag(4) ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die PPh₃-Ag-Bindung (P(21)-Ag(5) 2.593(2) Å) eine der längsten bekannten Ag-PPh₃-Bindung in analogen Komplexen (Median für 78 Verbindungen des Typs PPh₃AgS₃ 2.43(4) Å; ^{LXIII} Maximum 2.584(8) ^{LXIV} Å) darstellt. ^{LXV} Dies liegt vermutlich im sterischen Anspruch der übrigen Liganden begründet. Der relativ lange Ag-P-Abstand legt nahe, dass das PPh₃-Fragment nur schwach gebunden ist. Dies wird weiter bestätigt, da es bei Aufarbeitung der Kristalle nicht am Komplex verblieb und sich als freies Triphenylphosphan im ³¹P-NMR-Spektrum der Waschlösung beobachten ließ.

Eine gezielte Synthese ausgehend von AgOTf und KOtBu als Base in THF ermöglichte es **[GX31]**HNEt₃ ohne koordiniertes PPh₃ NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Beim Versuch der Umkristallisiation aus DMSO-Aceton wurde ein instabiles gelbes Addukt DMSO**[GX31]**HNEt₃ erhalten, welches sich im Vakuum bei 50 °C wieder zersetzte und annähernd farbloses **[GX31]**HNEt₃ zurückließ.



Abbildung 104: Molekülstruktur des PPh₃**[GX31]**-Anions im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. P(1)-Ag(1)-S(4)-S(5)-Einheiten sind kristallographisch äquivalent. Solvate, MePPh₃-Kationen, Wasserstoffatome und Triethylammoniumhydrochlorid wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **GX31**: P(21)-Ag(4) 2.593(1), Ag(4)-S(4) 2.618(2), Ag(1)-P(1) 2.394(2), Ag(1)-S(4) 2.524(1), S(5)-Ag(5) 2.525(2), Ag(5)-Ag(4) 2.976(1); P(21)-Ag(4)-S(4) 93.84, P(1)-Ag(1)-S(4) 141.31(5).

Um das Produkt weiter aufzureinigen und zu überprüfen, ob die Strukturparameter des Komplexes sich ohne koordiniertes PPh₃ ändern, wurde in den folgenden Versuchen das HNet₃-Kation gegen ein PPN-Kation ausgetauscht.



Abbildung 105: Synthese und Umkristallisation von [GX31]PPN.

Es war möglich **[GX31]**PPN aus siedendem MeNO₂ analytisch rein zu erhalten und zu charakterisieren. Im Unterschied zu PPh₃**[GX31]**MePPh₃ kristallisiert **[GX31]**PPN triklin in P-1, was möglicherweise auf die Anwesenheit eines weniger symmetrischen Gegenions und kokristallisierter Solvensmoleküle (MeNO₂) zurückzuführen ist. Auch bei Wegfall der kristallographischen dreizähligen Achse zeigten die Strukturparameter des **[GX31]**PPN-Anions große Ähnlichkeit zu denen von PPh₃**[GX31]**MePPh₃. Durch die Symmetrieerniedrigung sind nur noch zwei **[GX31]** pro Elementarzelle enthalten. Das deutlich größere PPN-Kation sitzt nun auf der Achsenmitten der b-Achse. Der Ag-Ag-Abstand fällt ohne die Koordination eines PPh₃ in PPN**[GX31]** deutlich kürzer aus (Ag(1)-Ag(3) 2.817(1) Å) als in MePPh₃**[GX31]**PPh₃ (Ag(4)-Ag(5) 2.976(1) Å), was sich mit der Änderung der Koordinationsumgebung des zuvor verzerrt tetraedrisch umgebenen Silberions, in eine trigonal planare Anordnung erklären lässt.



Abbildung 106: Molekülstruktur des [**GX31**]-Anions im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvate, PPN-Kation und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **[GX31]**: Ag(1)-Ag(4) 2.817(1), Ag(1)-S(1B) 2.591(1), Ag(2)-S(2B) 2.569(1), Ag(2)-P(1A) 2.383(1), Ag(2)-S(1B) 2.498(1), S(2C)-Ag(4) 2.482(1); S(1B)-Ag(2)-P(1A) 151.7(1).

Bei den Versuchen zur selektiven Synthese von **[GX31]** fiel auf, dass bei Verwendung von DCM anstelle von CHCl₃ als Lösemittel ein neues Produkt entstand. Aus der Umsetzung zwischen **GX10**, PPh₃AgCl, NEt₃ und PPh₄Br in DCM konnten nach Überschichten der Reaktionslösung mit MTBE farblose nadelförmige Kristalle isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse eindeutig als **GX32** charakterisiert werden. Die beiden Silberatome sind tetraedrisch umgeben und über zwei Bromidionen miteinander verknüpft. Ein Silberion wird zusätzlich von zwei PPh₃-Molekülen und das zweite durch das P- und ein S-Atom des chelatisierenden Thioether-Phosphan-(Hybrid)-Liganden **[GX10]**CH₂ koordiniert.



Abbildung 107: Vollständige Reaktion mit Zwischenprodukt zu GX32.

Das verbleibende Schwefelatom der Methylenbrücke zeigt keine Koordination. Offenbar reagierten **GX10** und DCM unter S-Alkylierung zunächst zu einem cyclischen Bis-Thioether, der dann mit AgBr (entstanden aus der Halogenidmetathese aus (Ph₃)AgCl und PPh₄Br) und PPh₃ zu **GX32** reagiert.



Abbildung 108: Molekülstruktur von **GX32** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvat (MTBE) und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **GX32**: P(1)-Ag(2) 2.394(1), S(1)-Ag(2) 3.022(1), Br(2)-Ag(2) 2.646(19, Ag(1)-Br(2) 2.790(1), Ag(1)-P(3) 2.449(1); Br(2)-Ag(2)-S(1) 91.2(1), P(1)-Ag(2)-S(1) 85.8(1), Br(1)-Ag(2)-S(1) 114.9(1).

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Lösung von **GX10** in DCM mit NEt₃ versetzt. ¹H-NMRspektroskopisch konnte innerhalb von 1 h ein quantitativer Umsatz zu [**GX10**]CH₂ beobachtet werden. In Kontrollexperimenten ohne Zugabe von Base blieb die Reaktion aus. Die Reaktionsdauer ließ sich durch die Zugabe eines fremdionigen Zusatzes wie PPh₄Br auf 15 min reduzieren. [**GX10**]CH₂ wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.

7.3 Darstellung von Kupfer(I)-Clustern

Als geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Kupferkomplexen mit dem Liganden **GX10** wurden Cu(I)-Acetonitrikomplexe gewählt, die einen guten Kompromiss hinsichtlich leichter Zugänglichkeit und ausreichender Stabilität einerseits, sowie Löslichkeit und kinetischer Labilität andererseits bieten. Eine Reaktion von **GX10** mit Cu(MeCN)₄PF₆ bzw. Cu(MeCN)₄ClO₄ in THF führte unerwarteterweise zur Bildung eines Gelees. Dieser Befund ist vermutlich dadurch zu erklären, dass eine spontane Bildung von Cu-Thiolatokomplexen erfolgte und die dabei freigesetzten Säuren HPF₆ und HClO₄ als effektive Polymerisationskatalysatoren wirken. Weitere Versuche wurden daher in Gegenwart geeigneter Basen durchgeführt. Reaktion von **GX10** mit NEt₃ und Cu(MeCN)₄Cl₄ ergab ein

Produkt, das im ³¹P-NMR-Spektrum drei verbreiterte Signale mit relativen Intensitäten von 1:1:1 lieferte. Die Signalverbreiterung kann als Folge von Spinkopplungen zwischen den ³¹P-Spins und benachbarten quadrupolaren (I = 3/2) ^{63/65}Cu-Kernen erklärt werden. Weiterhin konnte in dem nach Aufarbeitung erhaltenen Produkt ein Triethylammoniumkation nachgewiesen werden. Deshalb wurde davon ausgegangen, dass analog wie bei der Reaktion von GX10 mit AgOTf ein Komplex [(pbdt)₃Cu₅][Et₃NH] mit analoger Struktur wie **GX31** erhalten wurde. Die Isolation des Produktes stellte sich aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit als diffizil heraus. Um eine Kristallisation zu erleichtern wurde versucht, das Ammoniumion gegen eine Reihe anderer Kationen (Kat = Li⁺, Na⁺, K⁺, PPN⁺, PPh₄⁺, NEt₄⁺) auszutauschen. Die erhaltenen Salze Kat[GX33] wurden in allen Fällen NMRspektroskopisch identifiziert, jedoch war es nicht möglich analytisch reine Proben zu gewinnen. Dies gelang jedoch durch Verwendung von Bis[12-Krone-4]lithium-, [2.2.2]Kryptandkalium- oder Tetramethylammonium-Kationen. Hierdurch war es möglich die Identität des Komplexes zweifelsfrei über NMR- und ESI-MS-Experimente aufzuklären. Hierbei legten die ³¹P- und ¹H-NMR-Untersuchungen trotz übereinstimmender Summenformel $[M_5(pbdt)_3]$ eine abweichende Struktur nahe. Da für jeden Liganden des Komplexes ein eigenes Signalset im NMR identifiziert und zugeordnet werden konnte wurde, im Gegensatz zu [GX31], von einem unsymmetrisch substituierten Komplex ausgegangen.

Die vollständige Charakterisierung der Produkte Kat**[GX33]** (Kat = [2.2.2]Kryptandkalium, NMe₄⁺, [12-Krone-4)₂Li]) belegte, dass Komplexe mit derselben Bruttozusammensetzung wie PPN[GX31] vorliegen, deren Anionen sich jedoch in der Gestalt der Koordinationsumgebung unterscheiden. NMe₄[GX33] kristallisiert monoklin in C2/c und enthält drei Liganden mit unterschiedlichen Koordinationsmodi (Ligand A: P,S-Chelat, S,S-Chelat, alle S-Atome verbrückend; Ligand B: S,S-Chelat, alle S-Atome verbrückend; Ligand C: S,S-Chelat, nur ein S-Atom verbrückend). Die fünf Kupferatome spannen zwei annähernd gleichschenklige eckenverknüpfte Dreiecke (Cu(1) - Cu(2) - Cu(3)) bzw. Cu(3) - Cu(4) - Cu(5)) auf , wobei sich ein kurzer Abstand zwischen den äußeren und dem verbrückenden Kupferatom (Cu(1/2/4/5)-Cu(3)-Abstand: 2.636-2.712 Å) in einer schwachen Verzerrung der trigonalplanaren Koordinationsumgebung aller Metallzentren niederschlägt. Bei genauerer Betrachtung fällt die Ausbildung von zwei kantenverknüpften [Cu₃S₃]-Ringen auf. Das S(1B)-Schwefelatom weist eine Koordination zu drei Kupferatomen mit zwei längeren (Cu(4)-S(1B) 2.363(1) Å, (Cu(2)-S(1B) 2.362(2) Å) und einem kürzeren (Cu(...)-S(1B) 2.289(1) Å) Abständen (?) auf. Die Winkel zwischen den drei Bindungen (69.0(1)°, 70.1(1)°) sind im Vergleich zu den übrigen verbrückenden Bindungen etwas spitzer. Die zusätzliche dritte Koordination kann auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt werden, die in der räumlichen Nähe von Kupferkationen und Liganden begründet liegt. Die Strukturparameter im Komplex [(12-Krone-4)₂Li][GX33] weichen von denen des NMe₄-Salzes nur marginal ab. Die Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass in NMe₄[GX33] eine sehr schwache Wasserstoffbrücke zwischen einer Methylgruppe des NMe4-Kations mit dem nicht verbrückend 70

koordinierten Schwefelatom des Komplexanions ausgebildet wird, während das Lithiumion in [(12-Krone-4)₂Li]**[GX33]** mit zwei Kronenethermolekülen einen Sandwich-Komplex bildet und dieser keinerlei Wechselwirkungen mit dem Anion zeigt. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind im Einklang mit den Beobachtungen der NMR-Experimente.



Abbildung 109: Abbildung des Anions [**GX33**] im Kristall. Solvat (MeCN), Kation (NMe₄ oder [(12-Krone-4)₂Li]) und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für **[GX33]**: S(1B)-Cu(4) 2.363(1), S(1B)-Cu(5) 2.289(1), S(1B)-Cu(2) 2.362(2), S(1B)-C(4B) 1.789(6), P(1C)-Cu(5) 2.194(1); Cu(2)-S(1B)-Cu(4) 70.1(1), Cu(4)-S(1B)-Cu(5) 69.0(1).

Alle Salze mit dem Anion **[GX33]** zeigten Lumineszenz unter Bestrahlung mit UV-Licht. Da das Derivat [(crypt-2.2.2)₂K]**[GX33]** die höchste analytische Reinheit aufwies, wurden mit diesem Fluoreszenz-Messungen angestellt. Im Absorptionsspektrum zeigte sich eine sehr breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 390 nm, die nach Anregung zu einer deutlich schärferen Emissionsbande mit einem Maximum bei 512 nm führt.



Abbildung 110: Intensitätsnormiertes Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (grün) der Verbindung [(crypt-2.2.2)₂K]**[GX33].**

Beim Vergleich mit den Silberkomplexen fiel auf, dass diese interessanterweise keine erwähnenswerte Fluoreszenz zeigen. Dies wird auf den unterschiedlichen Aufbau der Kupfer- und Silber-Komplexe zurückgeführt.

Aufgrund des geringeren Ionenradius von Cu(I) rücken die pbdt-Liganden näher aneinander. Dies führt dazu, dass **[GX31]** eine helikale Struktur besitzt, der in Lösung effektiv eine C3-Symmetrie zukommt, während **[GX33]** C1-symmetrisch ist, da ein Ligand in der Peripherie der Helix eine den beiden anderen entgegengesetzte Orientierung hat. Die Helixstruktur von **[GX31]** erlaubt eine einfache Inversion des Drehsinns der Schraube und ist damit konformativ beweglich; dagegen ist **[GX33]** starr. Die hohe Starrheit wird vermutlich durch ein M₃-koordiniertes S-Atom (S(1B)) verursacht, die hauptursächlich für das Fehlen einer C₃-Symmetrie verantwortlich ist. In einem solchen starren System kann die aufgenommene Anregungsenergie nicht durch Relaxation des Moleküls auf interne Freiheitsgrade verteilt werden, sondern wird bevorzugt in Form eines Lichtquants emittiert. Die exakte Natur der elektronischen Anregung konnte nicht abschließend geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden. Abschließend lässt sich sagen, dass die Lumineszenz einen ersten Hinweis auf interessante elektronische Eigenschaften des Komplexanions **[GX33]** gibt.

Weiterhin konnten allerdings im Zuge dieser Versuche verschiedene strukturverwandte Abbauprodukte nachgewiesen und charakterisiert werden. Zwei Beispiele hierfür sind die Reaktionen mit Lithiumhydrid und Hünigbase. Nach Durchführung der Reaktion mit Hünigbase in Acetonitril konnten sehr wenige gelbe blockförmige Kristalle isoliert werden, die sich jedoch nicht als postuliertes Produkt (HNEtⁱPr₂)**[GX33]** herausstellten, sondern als hexametallisches Komplexsalz (HNEtⁱPr₂)₂[(pbdt)₄Cu₆] **GX34**. Da die Spektren der Reaktionslösungen und der Mutterlaugen der Kristalle keine zusätzlichen ³¹P-NMR-Signale neben jenen von **GX33** aufwiesen, muss es sich hierbei um ein gering konzentriertes Nebenprodukt handeln. Im Komplex sind zwei Kupferatome tetraedrisch von zwei P,S-gebundenen Chelatliganden koordiniert und formen mit den verbleibenden Schwefelatomen und vier weiteren Kupferatomen eine verbrückende [Cu₄S₄]-Krone, die die tetraedrischen [(P,S)₂Cu] Fragmente miteinander verbindet. **GX34** zeigt unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) ein Fluoreszenzphänomen, welches jedoch aufgrund der geringen isoliertern Produktmenge nicht weiter untersucht werden konnte.



Abbildung 111: Molekülstruktur von GX34 im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Solvat (MeCN), Kationen (HNEtⁱPr₂) und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Ausgewählte
 Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für GX34: S(3B)-Cu(1B) 2.350(2), Cu(1B)-P(1B) 2.259(2), S(3B)-Cu(3B) 2.54(2), Cu(3B)-S(2A) 2.202(2); Cu(2A)-S(2A)-Cu(3B) 81.5(1), Cu(3B)-S(3B)-Cu(1B) 119.8(1).

In der Reaktion mit LiH wurden nach einer Woche Lagerung des Rohproduktes in THF wenige rote blockförmige Kristalle erhalten und röntgenkristallographisch als ein bimetallischer Komplex **GX35** der Zusammensetzung [(Opbdt)₄Cu₅Li₂(THF)₂] mit einem oxidierten pbdt-Liganden identifiziert.

Eines der Kupferatome (Cu(3)) ist verzerrt quadratisch planar von den bdt-Einheiten zweier Liganden **GX9** umgeben. Die vier Schwefelatome dieser Liganden zeigen eine verbrückende Koordination zu jeweils einem weiteren benachbarten Kupferatom (Cu(1), Cu(2), Cu(4) und Cu(5)), deren Koordinationssphäre durch die S-Atome zweier weiterer pbdt-Liganden vervollständigt wird. Insgesamt wird jedes dieser vier Metallatome trigonal planar von drei S- und jedes S-Atom μ_2 -verbrückend von zwei Cu-Atomen koordiniert. Es entsteht eine topf- bzw. korbartige Struktur aus

einem kronenartigen Cu₄S₄-Ring über einem CuS₄-Boden. Die Sauerstoffatome der vier Phosphanoxideinheiten koordinieren an insgesamt zwei Lithium-Atome, deren Koordinationssphäre von je einem Schwefelatom der [Cu₄S₄]-Krone sowie einem THF-Molekül komplettiert wird.



Abbildung 112: Molekülstruktur von **GX35** im Kristall. Thermalellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet, überschüssige Solvate (THF) aufgrund der schlechten Datenqualität mittels SQUEEZE entfernt. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Auf Angabe von Bindungslängen wurde aufgrund der Daten- als auch Kristallqualität verzichtet.

Aus Gründen der Elektroneutralität ist davon auszugehen, dass das quadratisch planar koordinierte Kupfer (Cu(3)) in der Oxidationstufe +2 vorliegt. Komplexe mit demselben Koordinationsmotiv werden in Kapitel 8 Bis(benzodithiolato)-Komplexe von Cobalt, Nickel und Kupfer besprochen. **GX35** ist vermutlich ein Folgeprodukt, das durch ungewollte Oxidation von **GX33** entstand. Da zwar alle Phosphane, aber nur ein Kupfer oxidiert sind, ist möglicherweise von einer nachgelagerten Oxidation des Phosphans, durch vorherige Oxidation des Kupfers auszugehen, da Cu(II)-Ionen in der Lage sind Phosphane zu Phosphanoxiden zu oxidieren.
8 Bis(benzodithiolato)-Komplexe von Cobalt, Nickel und Kupfer

In vielen der bisher besprochenen Komplexe zeigt sich das bereits in der Literatur gut untersuchte M(bdt)₂-Koordinationsmotiv. Diese Komplexe stellen aufgrund ihrer oftmals ungewöhnlichen elektronischen (Elekrokatalysatoren) ^{LXVI} sowie magnetischen Eigenschaften interessante Zielverbindungen dar.^{LXVII,LXVIII} Es wurde als erstrebenswertes Ziel erachtet, den Einfluss, der durch die Diphenylphosphanoyl-Gruppen vergrößerten Ligandensphäre, auf die Komplexe des "nichtunschuldigen" bdt-Fragments in **GX9** mit Co, Ni und Cu zu untersuchen.

8.1 Anionische Bis(benzodithiolato)-Komplexe

Reaktion von **GX9** mit Acetaten von Kobalt, Nickel und Kupfer in EtOH unter Zusatz von NEt₃ bzw. NaOAc (gefolgt von einem Kationenautausch) lieferte die Komplexe HNEt₃/NEt₄[**GX36**], HNEt₃/NEt₄/PPh₄[**GX37**] und PPh₄[**GX38**], die in Substanz isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten.



Abbildung 113: Synthese der anionischen Bisdithiolatkomplexe. Kat = NEt₄, PPh₄, PPN, HNEt₃; X = Halogen.



Abbildung 114: Darstellung der Molekülstrukturen der Komplexanionen der Salze HNEt₃**[GX36]** (links), PPh₄**[GX37]** (mitte), PPh₄**[GX38]** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Für ausgewählte Bindungslängen siehe Tabelle 4.

Salze mit gleichen Kationen kristallisieren isotyp. Die Opbdt-Liganden sind im Festkörper stets *trans*-ständig angeordnet und die Metallatome verzerrt quadratisch planar umgeben. In den EtOH-Solvaten von **[GX36]** und **[GX37]**-Salzen bilden die Phosphanoxid-Einheiten eine H-Brücke zum benachbarten Lösemittelmolekül aus. Die Strukturparameter der einzelnen Verbindungen sind praktisch identisch und weisen auch keine Besonderheiten im Vergleich mit Verbindungen der Konstitution (Kation)[bdt₂M] auf.^{LXIX}

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen der anionischen Bisbenzodithiolato-Komplexe HNEt₃[GX36], PPh₄[GX37], und PPh₄[GX38], sowie der kationischen Komplex e [GX47]PF₆ und [GX48]PF₆

	HNEt3[GX36]	PPh4[GX37]	PPh4[GX38]	[GX47]PF ₆	[GX48]PF ₆
P-0	1.492(2)	1.485(3)	1.485(2)		
M-S	2.1697(7)	2.150(1)	2.1725(6)	2.1504(8)	2.1776(7)
S-C	1.757(2)	1.737(4)	1.757(2)	1.744(2)	1.756(3)
C-C	1.407(4)	1.407(4)	1.398(2)	1.412(4)	1.403(5)

Alle synthetisierten Komplexe sind intensiv farbig wobei im Falle des Kupferkomplexanions **[GX38]** die schwächste Färbung wahrnehmbar ist. In DCM-Lösung besitzt **[GX36]** eine tiefblaue, **[GX37]** eine intensiv dunkelgrüne und **[GX38]** eine giftgrüne Farbe. Die UV-Vis-Spektren von **[GX36]**, **[GX37]** und **[GX38]** unterscheiden sich nicht signifikant von den bereits von Wieghardt und Neese experimentell und theoretisch untersuchten Komplexen.^{LXX} Wie in den bekannten Verbindungen werden die langwelligsten Banden in den Spektren von **[GX36]** und **[GX37]** LMCT- bzw. MLCT-Übergängen zugeordnet, während die beiden ersten Anregungen im Kupferkomplex **[GX38]** d-d bzw. π - π^* -Übergangen zugeschrieben werden können.



Abbildung 115: UV-Vis Spektren von PPh4[GX38] (schwarz), PPh4[GX37] (rot), NEt4[GX36] (blau) in DCM.

Lösung der Cu-Komplexe PPh₄**[GX38]** liefern normale NMR-Spektren, was in Übereinstimmung mit Literaturbefunden für ähnliche Komplexe für einen diamagnetischen Charakter des Komplexes spricht. ^{LXXI} Während die paramagnetischen Nickelkomplexe keine interpretierbaren NMR-Signale aufweisen, zeigen die paramagnetischen Cobaltkomplexe gut zuweisbare und stark temperaturabhängige ¹H- und ³¹P-NMR-Signale. Genauere Untersuchungen zeigten, dass wie in dem/den diamagnetischen Kupfer-Komplex(en) **GX38** und **GX48** zwei Sätze von NMR-Signalen auftreten. Im Cobaltkomplex **GX36** können die getrennten Signale jedoch nur bei tiefer Temperatur beobachtet werden, während bei Raumtemperatur Koaleszenz zu einem einzigen Mittelwertsignal auftritt. Die dargestellten Befunde können dahingehend interpretiert werden, dass in Lösung eine Gleichgewichtsmischung aus dem im Festkörper nachgewiesenen *trans*-Isomer und einem *cis*-Isomer vorliegt. Diese wandeln sich im Falle des Co-Komplexes ineinander um, was bereits bei strukturell analogen Komplexen beobachtet wurde. ^{LXXII} Auch wenn für den Ni-Komplex keine NMR-Daten vorliegen, wird hier ein ähnliches Verhalten angenommen.

Zur weiteren Charakterisierung der paramagnetischen Verbindungen [HNEt₃]**[GX36]**, sowie [NEt₄]**[GX37]** zu erhalten, wurden beide Komplexe in Zusammenarbeit mit Dr. Katharina Bader und Dr. Milan Orlita mittels SQUID-Magnetometrie sowie ESR-, HFESR- und FIR-Spektroskopie untersucht. Erste Hinweise auf das Vorhandensein zweier magnetisch aktiver Spezies lieferte eine Untersuchung mit DC-SQUID (direct current SQUID), die eine unerwartete Temperaturabhängigkeit von χ T zeigten. Da aufgrund der Struktur der Verbindungen im Festkörper eine antiferromagnetische Kopplung ausgeschlossen werden konnte, wurden X-Band ESR-Spektren bei 9.47 GHz und 5 – 150 K aufgenommen. Das bei 5 K aufgenommene Spektrum zeigte hierbei drei Signale mit vergleichbarer Intensität sowie ein viertes mit niedriger Intensität. Die Daten können als Überlagerung der Linien von zwei S = ½ Systemen mit rhombischen g-Tensoren mit ähnlichen Werten der Hauptkomponenten und relativen Häufigkeiten von 1: 0,5 betrachtet werden.



Abbildung 116: X-Band EPR-Spektren von HNEt₃[GX37] (Pulver) bei unterschiedlichen Temperaturen (150 K, 9.47 GHz).

Begründungen für dieses Verhalten könnten in der Koexistenz von Haupt- und weiteren kristallinen oder amorphen Nebenphasen, partieller Verwitterung oder Unterschieden in der Kristallpackung zu finden sein.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Magnetismus des Cobaltkomplexes HNEt₃**[GX36]** wurde durchgeführt. Simulationen von M als Funktion von k_B ·T bzw. von χ T als Funktion von T unter Annahme eines Systems mit S = 1 ergaben annehmbare Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Daten. Die mit Senkung der Temperatur zunehmende Abweichung zwischen Simulation (Abbildung 118) und experimentellen Daten liegt im Rahmen der Messungenauigkeit, weist jedoch darauf hin, dass eine paramagnetische Verunreinigung vorliegt. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Cobalt-Komplexe und die Auftragung der Magnetisierung gegen das magnetische Feld erlaubte es, die Messungen annähernd perfekt zu simulieren (S = 1). Dass auch die HFESR-Messungen kein detektierbares Signal für **[GX36]** lieferten ist ein klarer Hinweis auf die sehr große Nullfeldaufspaltung des Co-Komplexes.



Abbildung 117: ESR von HNEt₃[GX37] (rot: simuliert, blau: gemessen).



Abbildung 118: Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (links) und Temperaturabhängigkeit von χT von NEt₄**[GX36]** (rechts).

Die eingehendere Untersuchung der Nullfeldaufspaltung mittels Nahinfrarot-Spektroskopie zeigte mehrere Signale. Dies weist auch hier auf das Vorhandensein mehrerer magnetischer Spezies hin und ist abermals gut inEinklang zu bringen mit der Existenz mehrerer Isomere oder Polymorphe.

8.2Kationische Bis(benzodithiolato)-Komplexe



Abbildung 119: Synthese von neutralen (GX45, GX46) und kationischen (GX47, GX48) Komplexen.

Der Phosphonium-bdt-Ligand **GX44** (Me-pbdtH₂) erlaubt die Synthese von Nickel- und Kupferkomplexen der Zusammensetzung [(Me-pbdt)₂M]⁺, sie sich von den analogen anionischen Komplexen von **GX9** nur durch das Vorzeichen der Ladung unterscheiden und eine Möglichkeit bieten, den Einfluss der Ionizität auf die elektronischen Eigenschaften dieser Spezies zu untersuchen.



Abbildung 120: Darstellung der Molekülstrukturen der Komplexanionen der Salze **[GX47]**PF₆ und **[GX48]**PF₆ im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die C-Atome der Liganden wurden mit Hilfe eines Drahtgittermodells dargestellt. Für ausgewählte Bindungslängen siehe Tabelle 4.

Für die Darstellung solcher kationischer bis-bdt-Komplexe wurde **GX44**, in Analogie zur Synthese von **GX9**, in Ethanol mit Natriumacetat und Cu(OAc)₂ x 2 H₂O bzw. Ni(OAc)₂ x 4 H₂O umgesetzt. Hierbei zeigte sich ein erster Unterschied in den Reaktionen beider Liganden. In beiden Fällen entstehen keine löslichen Produkte, sondern vielmehr schwerlösliche gelbe Feststoffe, die mittels Elementaranalyse und, im Fall von Nickel, mit ³¹P-CPMAS-NMR Spektroskopie als die Neutralkomplexe **GX45** und **GX46** mit zweiwertigen Zentralmetallen identifiziert wurden.

Die Verbindungen sind an Luft stabil, weshalb für die folgende Oxidation ein stärkeres Oxidationsmittel gewählt werden musste. Umsetzen der isolierten Zwischenprodukte mit Ferroceniumhexafluorophosphat in DMF lieferte intensiv grüne Lösungen, aus denen ebenfalls grün gefärbte, kristalline Produkte isoliert werden konnten, die zweifelsfrei als **[GX47]**PF₆ und **[GX48]**PF₆ charakterisiert wurden. Die Kristalle beider Verbindungen sind triklin (Raumgruppe P-1) und isotyp. Die Strukturparameter der Thiolat-Metall-Einheit sind praktisch identisch mit denen der Phosphanoxidkomplexe PPh₄**[GX37]** und PPh₄**[GX38]**, allerdings ist die Verzerrung der quadratisch planaren Koordinationsgeometrie der Metallatome hin zum Tetraeder weniger stark ausgeprägt.

UV/VIS-Spektren von PPh₄**[GX37/38]** sind praktisch identisch mit jenen von **[GX47/48]**PF₆ und zeigen, dass die Ionizität keinen Einfluss auf die elektronischen Anregungsprozesse hat. Die ESR Untersuchungen legen außerdem nahe, dass die Ladung außerdem keinen Einfluss auf die Spinverteilung ausübt (siehe Abbildung 121).



Abbildung 121: Beobachtete (orange) und simulierte (blau) X-Band ESR-Spektren von **[GX47]**PF₆. Die Simulation wurde durch die Überlagerung zweier Resonanzen erhalten (Komponente 1: g_{xx} 2.1839, g_{yy} 2.0421, g_{zz} 2.0075, rel. Gewichtung 0.2435; Komponente 2: g_{iso} = 2.075, rel. Gewichtung 1.18).

Wie schon die unterschiedlichen Synthesebedingungen nahelegen, ist aber ein Einfluss auf das Redoxverhalten zu erwarten. Um diesen Aspekt genauer zu beleuchten wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Mark Ringenberg cyclovoltammetrische Untersuchungen vorgenommen. Die Messungen zeigten, dass der Ni-Komplex PPh₄[GX37] wie [GX47]PF₆ sowohl eine reversible Reduktion als auch Oxidation eingeht, allerdings ist die Lage der Standardpotentiale um jeweils 0.09 V zu höheren Werten verschoben. Der Oxidationsvorgang ist nach Wieghardt und Neese auf der [Ni(bdt)₂]-Einheit lokalisiert, was den Schluss nahelegt, dass die positive Überschussladung im vorliegenden Komplex im Wesentlichen auf den Phosphonio-Gruppen lokalisiert ist, wodurch sich die Elektronendichte in der Zentraleinheit kaum ändert. Eine Verschiebung der Lagen lässt sich ebenso bei den Kupferverbindungen PPh₄[GX38] und [GX48]PF₆ beobachten. So erfahren beide Verbindungen eine reversible Reduktion in einem ähnlichen Potentialbereich (-1.05 für [GX38]⁻; -0.84 V für [GX48]⁻) doch zeigt [GX37]⁻ eine weitere irreversible Oxidation und GX48 eine zusätzliche quasi-reversible Reduktion (-1.73 V), die bei der jeweils anderen Verbindung nicht beobachtet werden konnten. Die reversible Reduktion kann in beiden Fällen demselben Prozess zugeordnet werden.

Durch Verwendung von ESR-spektro-elektrochemie konnte gezeigt werden, dass sowohl die Reduktion der Nickel-Komplexe **[GX37]**⁻ und **[GX47]**⁻ durch eine Abnahme des ESR-Signals, als auch die Reduktion der Kupfer-Komplexe **[GX38]**⁻ und **[GX48]**⁻ durch das Auftauchen eines ESR-Signals (siehe Abbildung 123) begleitet wird.



Abbildung 122: Cyclovoltammogramme von PPh₄[GX37] (hellgrau) und GX47 (schwarz) (links); sowie von PPh₄[GX38] (schwarz) und GX48 (hellgrau) (rechts) in CH₂Cl₂ mit [NBu₄]PF₆ 0.01 mol/l bei 25 °C und Scanrate von 200 mV s⁻¹.

Diese Werte zeigen, dass die kationischen Verbindungen leichter reduziert werden können, was sich durch Coulomb-Effekte erklären lässt. Die unterschiedliche Ionizität verschiebt die Zugänglichkeit einzelner Redox-Vorgänge: Während der anionische Cu-Komplex **GX38** oxidierbar ist, kann der kationische Komplex **GX48** nicht weiter oxidiert werden. Stattdessen geht dieser eine weitere Reduktion zu einem Produkt mit bislang unbekannter Kombination von Oxidationsstufen ein (siehe Abbildung 122).



Abbildung 123: ESR-Spektren von gefrorenen Lösungen von PPh₄**[GX38]** (links) und **[GX48]**PF₆ (rechts) bei -105 °C nach der elekrochemischen Reduktion. Simulierte Spektren in blau, experimentelle Daten in orange. Simulationsparameter: axial g-tensor with $g_{\perp} = 2.0195$, $g_{\parallel} = 2.087$ und A_{\perp} (^{63/65}Cu) = 112.83 MHz, A_{\parallel} (^{63/65}Cu) = 484.06 MHz (oben); axial g-tensor mit $g_{\perp} = 2.020$, $g_{\parallel} = 2.085$ und A_{\parallel} (^{63/65}Cu) = 111.8 MHz, A_{\parallel} (^{63/65}Cu) = 480.3 MHz (unten).

9 Experimentelles

9.1 Allgemeine Bemerkungen

Aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit vieler Präparate wurden die Arbeiten - soweit notwendig - unter Schutzgasatmosphäre (katalytisch gereinigtes, sauerstofffreies Argon 5.0) unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden, falls nicht anderweitig vermerkt, nach bekannten Verfahren getrocknet. ^{LXXIII} Falls nötig wurden die Lösemittel mittels drei "Einfrieren-Abpumpen-Auftauen"-Zyklen oder durch 15-minütiges Spülen mit Argon entgast. Die übrigen Reagenzien wurden dem Bestand entnommen oder käuflich erworben und – soweit erforderlich – durch geeignete Verfahren vor der Verwendung gereinigt.

Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer "Büchi B-545" Schmelzpunktbestimmungsapparatur.

FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Messungen wurden auf einem Thermofischer Nicolet iS5 FTIR-Spektrometer mittels iD5 ATR-Zubehör mit ZnSe-Kristall und ATR-Korrektur durchgeführt.

UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem TIDAS Diodenarray der Firma J&M Analytik AG von Katharina Beyer oder Dr. Sabine Strobel durchgeführt.

Fluoreszenz-Messungen

Die Fluoreszenz-Analysen wurden von Philip Netzsch (Universtität Augsburg, AK Höppe) an einem Horiba FluoroMax-4 durchgeführt.

Magnetische Messungen

Die Superconducting quantum interference device (SQUID)-Messungen wurden an einem Quantum Design MPMS3135 Magnetometer durch Dr. Katharina Bader vorgenommen.

Elementaranalysen

Die C,H,N,S-Analysen wurden von B. Förtsch mit einem Elementar Micro Cube Analyser bestimmt. Hinweise auf stöchiometrische Mengen von Lösungsmitteln in Solvaten aus ¹H-NMR-Spektren und Röntgenstrukturanalysen wurden bei den Berechnungen berücksichtigt. Abweichungen von der berechneten Zusammensetzung von Solvaten sind in der Regel einem nichtstöchiometrischen Lösungsmittelgehalt als Folge von Verwitterung geschuldet.

Massenspektren

ESI-Massenspektren (Elektrospray-Ionisation) wurden von J. Trinkner oder M. Kramer am Institut für organische Chemie mit einem Bruker Daltonics-micrOTOF-Q Quadrupolmassenspektrometer gemessen. Es werden nur die charakteristischen Fragmente angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch den Vergleich gemessener mit simulierten Isotopenmustern. Die angegebene nominelle Masse kennzeichnet das Isotopomer mit der höchsten Intensität.

Die El-Massenspektren wurden von J. Trinkner im Institut für organische Chemie mit einem Varian MAT 711 mit 70 eV gemessen.

NMR-Spektren

Die ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren wurden, falls nicht anders angegeben, bei 303 K auf Bruker Avance 400 oder 250 Spektrometern aufgenommen. Ein Teil der Messungen wurden von M. Benzinger, B. Förtsch oder Prof. D. Gudat durchgeführt.

¹H-NMR: 600.1/400.1/250.0 MHz, ext. Standard: TMS, δ = 0.0 (Ξ = 100.000000 MHz).

¹³C-NMR: -/100.5/62.9 MHz, ext. Standard: TMS, δ = 0.0 (Ξ = 25.1454004 MHz).

³¹P-NMR: -/161.9/101.2 MHz, ext. Standard: 85% H3PO4, δ = 0.0 (Ξ = 40.480747 MHz).

¹¹B-NMR: -/128.4/80.3 MHz, ext. Standard: BF3 · OEt2, δ = 0.0 (Ξ = 32.083974 MHz).

Versuche zur Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren lieferten z. T. mangels ausreichender Substanzmengen oder infolge schlechter Löslichkeit keine verwertbaren Ergebnisse. In strittigen Fällen wurden Signalzuordnungen durch Messung zweidimensionaler NMR-Spektren abgesichert (¹H,³¹P-HMQC; ¹H-COSY; ¹H-NOESY; ¹H,¹³C-HSQC; ¹H,¹³C-HMBC).

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Verwendet wurde ein Diffraktometer vom Typ Bruker Kappa Apex II Duo (Mo K_a-Strahlung, λ = 0.71703 Å, oder Cu K_a-Strahlung, λ = 1.54178 Å) mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryostream 700 Kühlvorrichtung. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programmpakete SHELXS, SHELLXL und SHELXLTL-Plus verwendet. Die Messungen der Datensätze wurden von Herrn Dr. W. Frey und die Strukturlösung und -verfeinerung in einigen Fällen durch Dr. D. Förster und Dipl. Chem. J. Bender vorgenommen. Kristallographische Daten und weitere Einzelheiten zur Strukturlösung sind dem tabellarischen Anhang zu entnehmen.

CV-Messungen

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden von Leonie Reinders, Dr. Sarah Kemper oder Katharina Bayer mit einem PAR Modell 273A Potentiostaten durchgeführt. Es wurde eine Dreielektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, Pt-Draht als Gegenelektrode und Ag-Pseudo-Referenzelektrode verwendet. Als Elektrolyt wurde [Bu₄N][PF₆] (0.01 mol/l) verwendet. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt.

ESR-Messungen

Die ESR-Messungen wurden von Dr. Mark Ringenberg oder Dr. Alexa Paretzki mit einem X-Band (9.5GHz) ESP300 Spektrometer von Brukergemessen.

9.2 Synthese und Charakterisierung

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxybenzo(para-cymol)-

ruthenium(II)dichlorid CX9



3-[(Diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxybenzol (300 mg, 1.00 mmol) wurde zusammen mit [(p-cym)RuCl₂]₂ (295 mg, 0.49 mmol) in EtOH (20 ml) gelöst und über Nacht gerührt. Der gebildete orange Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit EtOH und Et₂O (je 3 x 15 ml) gewaschen. (Ausbeute: 571 mg, 93%). Einkristalle konnten durch Überschichten einerDCM-Lösung mit Et₂O gewonnen werden.

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 29.8. – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 0.75 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CH₃), 1.71 (s, 3H, CH₃), 2.26 (sept, ³J_{HH}) 6.8 Hz, 1 H, CH), 3.78 (d, ²J_{PH} = 10.0 Hz, 2 H, CH₂), 5.19 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2 H, cym), 5.37 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2 H, cym), 5.49 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, cat), 6.01 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, cat), 6.35 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, cat), 7.26-7.51 (m, 6 H, Ph), 7.59-7.83 (m, 5 H, Ph + OH), 8.97 (s, 1 H, OH). Elementaranalyse berechnet für C₂₉H₃₁Cl₂O₂PRuCl₂ (614.51): C 56.68, H 5.09; gefunden: C 56.42, H 5.12.

Darstellung von Bis-tert-butylisocyanido-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-oxo-2-hydroxy-benzo-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxy-benzo-ruthenium(II) **CX3**



Bis-(3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxy-benzo)-Ruthenium(II)dichlorid) (150 mg, 0.16 mmol) wurde in entgastem THF (10 ml) gelöst und mit t-butyl-isocyanid (36 μl, 0.32 mmol) versetzt. Nachdem sich die Farbe von rot zu gelb verändert hatte, wurde ein Überschuss NEt₃ (0.1 ml, 0.7 mmol) hinzugegeben. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, die Lösung behalten und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen (10 ml), das Produkt mittels Zugabe von Et₂O (20 ml) gefällt und schließlich aus heißem DMF umkristallisiert (Ausbeute: 96 mg, 61%).

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 42.6 (d, ²J_{PP} = 305 Hz), 28.5 (d, ²J_{PP} = 305 Hz, 1 P). – ¹H NMR (THF-d₈): δ = 0.0 (s, 9 H, *t*Bu), 0.6 (s, 9 H, *t*Bu), 3.3 (m, 2 H, CH₂) 4.2-4.1 (m, 2 H, CH₂), 5.1 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, cat), 5.81 (s, 1 H, OH), 6.01 (s, 1 H, OH), 6.15 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, cat), 6.42 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, cat), 6.45 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, cat), 6.50 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, cat), 6.72 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, cat), 7.45-7.14 (m, 14 H, Ph), 7.83-7.72 (m, 2 H, Ph), 8.11-7.94 (m, 4 H, Ph), 11.00 (s, 1 H, OH). Ausgewählte IR-Banden (ATR): vOH = 3490 cm⁻¹, vCN = 2126 cm⁻¹. Elementaranalyse berechnet für C₄₈H₅₁O₄N₂P₂RuCl · CH₂Cl₂ (1000.34): C 58.66, H 5.32, N 2.79; gefunden: C 58.82, H 5.35, N 2.80.

Darstellung von 3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dioxo-benzochloronitrosyl-ruthenium(II) CX4



 $(NO)RuCl_3(H_2O)_2$ (136 mg, 0.5 mmol) wurde in MeOH (20 ml) gelöst und mit 3-[(Diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxybenzol (300 mg, 1.00 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde der braune Niederschlag abfiltriert, mit MeOH und Et₂O (je 3 x 15 ml) gewaschen und der Feststoff im Vakuum getrocknet. (Ausbeute: 323 mg, 81%). Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus heißem Isopropanol erhalten.

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 57.7 (d, ²J_{PP} = 18.7 Hz), 52.3 (d, ²J_{PP} = 18.7 Hz). – ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.52-7.16 (m, 10 H, Ph), 7.13-6.97 (m, 9 H, Ph + OH), 6.84-6.70 (m, 3 H, Ph + cat), 6.66-6.53 (m, 3 H, cat), 6.35 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, Ph), 6.12 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, Ph), 5.96 (br, 1 H, OH), 4.1 (t, ²J_{PH} = ²J_{HH} = 12.0 Hz, 1 H, CH₂), 3.5 (dd, ²J_{PH} = 16.8 Hz, ²J_{HH} = 13.9 Hz, 1 H, CH₂), 3.2 (dd, ²J_{PH} = 14.7 Hz, ²J_{HH} = 12.5, 1 H, CH₂), 2.0 (t, ²J_{PH} = ²J_{HH} = 10.7 Hz, 1 H, CH₂), 1.52 (s, 1H, H₂O). Ausgewählte IR-Banden (ATR): vOH = 3395 cm⁻¹, vNO = 1814 cm⁻¹. Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₂ClNO₅P₂Ru · H₂O (799.16): C 57.11 H 4.29 N 1.75; gefunden: 57.28 H 4.31 N 1.64.

Anmerkung zur Synthese von CX5 und Substitution des Chloratoms durch Benzoat.

CX5 wurde durch kochen von einer kleinen Menge **CX4** mit einem großen Überschuss Natriumbenzoat in Isopropanol als wenige dunkelrote Kristalle erhalten, die nur mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert untersucht wurden.

Darstellung von Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxyalto-2-hydroxobenzo-

triphenylphosphanruthenium(II) CX6



Ru(PPh₃)₃Cl (468 mg, 0.5 mmol) wurden in entgastem DCM (15 ml) gelöst und mit 3-[(Diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxybenzol (300 mg, 1.0 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in MeOH aufgenommen und der braunrote Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde mit MeOH und Et₂O gewaschen (je 3 x 15 ml) und danach im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 332 mg, 68%). Einkristalle konnten aus einer gesättigten DCM Lösung bei -5 °C gewonnen werden.

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 83.0 (dd, ²*J*_{PP} = 55.2 Hz, 25 Hz), 51.2 (dd, ²*J*_{PP} = 55.2 Hz, 25 Hz, PPh₃), 42.4 (t, ²*J*_{PP} = 25 Hz). - ¹H NMR (THF, RT): δ = 7.50 (s, 2 H, OH), 7.34-6.98 (m, 23 H, Ph), 6.84-6.73 (m, 4 H, Ph), 6.62-6.50 (m, 6 H, Ph), 6.48-6.36 (m, 2 H, Ph), 6.41 (d, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, cat), (6.07 (dd, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, cat), 5.71 (d, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, cat), 2.89 (dd, ²*J*_{HH} = 12.8 Hz, ²*J*_{PH} = 10.9 Hz, 2 H, CH₂), 2.76 (dd, ²*J*_{HH} = 12.8 Hz, ²*J*_{PH} = 12.1 Hz, 2 H, CH₂). Elementaranalyse berechnet für C₅₆H₄₇O₄P₃Ru₂·0.5 CH₂Cl₂ (977.98): C 66.50, H 4.74; gefunden: C 66.56, H 4.85. Darstellung von Bis(3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)(3-[(diphenyl-phosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)-ruthenium(II) **CX8**



(DMSO)₄RuCl₂ (150 mg, 0.33 mmol) wurden in entgastem EtOH (20 ml) gelöst und mit -[(Diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxybenzol (300 mg, 1.0 mmol) sowie Triethylamin (1 ml, 4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 min auf Reflux erhitzt und danach über Nacht gerührt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit EtOH und Et₂O gewaschen (je 3 x 15 ml) und schließlich im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 332 mg, 68%). Einkristalle konnten aus einer gesättigten DCM Lösung bei -5 °C gewonnen werden.

³¹P {¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 54.9 (br). – ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.23 (br, 6 H, Ph), 7.02-6.81 (br, 24 H, Ph), 6.67 (d, ³J_{HH} = 7.62 Hz, 3 H, cat), 6.50 (dd, ³J_{HH} = 7.62 Hz, ³J_{HH} = 7.82 Hz, 3 H, cat), 6.43 (d, ³J_{HH} = 7.82 Hz, 3 H, cat), 3.43 (q, ³J_{HH} = 7.01 Hz, Et₂O), 3.27 (br, 6 H, CH₂), 1.16 (t, ³J_{HH} = 7.01 Hz, Et₂O).

Darstellung von Oxobis(Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxyaltobenzotriphenylphosphanruthenium(II)-μ-hydroxotitan(IV)) **CX7**



[{Ti(μ -O)(acac)₂}₂] (13 mg, 0.055 mmol) wurden in entgastem DCM (10 ml) gelöst und mit Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxyalto-2-hydroxobenzo-triphenylphosphanruthenium(II) (50 mg, 0.055 mmol) versetzt. Nach 30 min begannen sich orangene Kristalle zu bilden, die nach 12h durch Filtration abgetrennt und mit DCM sowie Et₂O (je 3 x 5 ml) gewaschen wurden (Ausbeute: 29 mg, 44%).

³¹P {¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 57.2 (dd, ²J_{PP} = 30 Hz), 55.0 (dd, ²J_{PP} = 30 Hz, PPh₃), 52.7 (dd, ²J_{PP} = 30 Hz). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 7.49 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1 H, Ph), 7.39 (br, 2 H, Ph), 7.28 (t, ³J_{HH} = 7.4, 1 H, Ph), 7.24 (br, 2 H, Ph), 7.18-7.08 (m, 6 H, Ph), 7.07-6.89 (m, 16 H, Ph + OH), 6.84 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, Ph), 6.82-6.74 (m, 6 H, Ph), 6.02-5.92 (m, 3 H, cat), 5.75 (t, ³J_{HH} = 7.68 Hz, 1 H, cat), 5.49 (d, ³J_{HH} = 7.32, 1H, cat), 5.13 (d, ³J_{HH} = 7.17 Hz, 1 H, cat), 3.83 (br, 1 H, CH₂), 3.28 (s, H₂O), 3.07 (br, 1 H, CH₂) 2.2 (d, ²J_{HH} = 11.2 Hz, 1 H, CH₂). Elementaranalyse berechnet für C₁₁₂H₉₂O₁₁P₆Ru₂Ti₂·CH₂Cl₂ · H₂O (2200.61): C 61.68, H 4.40; gefunden: C 61.32 H 4.64.

Darstellung von (Tris-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-benzoldiol-triphenylphosphan)ruthenium(II)-titan(IV)) **EHX3**



Ti(OiPr)₄ (16 mg, 47 μ mol) wurde in entgastem THF (10 ml) gelöst und mit Bis(3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)(3-[(diphenyl-phosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)-ruthenium(II) (50 mg, 47 μ mol) versetzt. Nach 30 min begann sich ein oranger Feststoff zu bilden, der nach 12h durch Filtration abgetrennt, mit THF sowie Et₂O (je 3 x 5 ml) gewaschen und schließlich aus siedendem DMSO umkristallisiert wurde um ein grell oranges mikrokristallines Pulver zu erhalten. (Ausbeute: 43 mg, 82%).

³¹P {¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 57.0 (s). – ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.37 (br, 6 H, Ph), 7.29 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3 H, Ph), 7.27 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 6 H, Ph), 7.07 (t, ³J_{HH} = 7.61Hz, 6 H, Ph), 6.73 (t, ³J_{HH} = 7.55 Hz, 6 H, Ph), 6.34 (d, ³J_{HH} = 7.77 Hz, 3 H, cat), 6.27 (dd, ³J_{HH} = 7.57 Hz, ³J_{HH} = 7.77 Hz, 3 H, cat), 5.50 (d, ³J_{HH} = 7.57 Hz, 3 H, cat), 5.41 (br, 6H, Ph), 3.79 (br, 3 H, CH₂), 2.55 (s, 12H, DMSO), 2.42 (br, 3 H, CH₂). Elementaranalyse berechnet für C₅₇H₄₅O₆P₃RuTi·DMSO (1145.97): (2200.61): C 61.43, H 4.53; gefunden: C 61.14 H 4.63.

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-dichlorobenzol GX7



2,3-Dichlorbenzaldehyd (5.0 g, 29 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus Essigsäure (5 ml) und Ethanol (20 ml) gelöst und Diphenylphosphan (5.0 ml, 29 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 °C für 12 h erwärmt, danach auf Zimmertemperatur abgekühlt und der Luft ausgesetzt. Die farblosen Kristalle wurden abfiltriert und nochmals aus EtOH (20 ml) umkristallisiert (Ausbeute 9.95 g, 91 %).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 34.14 (s). ¹H NMR (CDCl3): δ = 5.12 (br s, 1 H, OH), 6.11 (d, ²J_{PH} = 3.0 Hz, 1 H), 7.12 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, dcp), 7.26–7.73 (m, 10 H, Ph + dcp), 7.77–8.00 (m, 2 H). Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₅Cl₂O₂P (377.20): C 60.50, H 4.01; gefunden: C 60.01, H 4.05.



2,3-Dichlorbenzaldehyd (5.0 g, 29 mmol) wurde in einer entgasten Mischung aus Essigsäure (20 ml) und konz. Salzsäure (10 ml) gelöst und Diphenylphosphan (5.0 ml, 29 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 °C für 12 h erwärmt, danach auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Reaktion mit kaltem demin. Wasser beendet. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und aus EtOH (30 ml) umkristallisiert (Ausbeute 9.38 g, 91 %).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 29.2 (s). ¹H NMR (CDCl3): δ = 3.84 (d, ²J_{PH} = 13.8 Hz, 2 H), 7.03 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H), 7.23 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H), 7.32–7.50 (m, 7 H), 7.59–7.69 (m, 4 H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 35.6 (d, ¹J_{PC} = 66.1 Hz), 127.0 (d, ⁵J_{PC} = 2.7 Hz), 128.6 (d, ²J_{PC} = 11.8 Hz), 129.1 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz), 130.1 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz), 131.1 (d, ³J_{PC} = 9.3 Hz), 131.9 (d, ¹J_{PC} = 100.1 Hz), 132.1 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz), 132.2 (d, ²J_{PC} = 7.5 Hz), 132.7 (d, ³J_{PC} = 5.6 Hz), 133.11 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz). Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₅Cl₂OP (361.2): C 63.18, H 4.19; gefunden: C 62.79, H 4.18.

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzol GX4



KOtBu (7.76 g, 69 mmol) wurde in DMAA (25 ml) gelöst und in der Kälte mit 2-Propanthiol (6.5 ml, 69 mmol) versetzt. Nach 10 min wurde 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-dichlorobenzol (5.00 g, 14 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 4 Tage auf 105 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Zimmertemperatur gekühlt und die Reaktion mit kaltem Wasser (200 ml) beendet. Die basische wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 ml) extrahiert, die vereinten organischen Phasen erst mit Wasser, dann mit konzentrierter NaCl-Lösung gewaschen (je 3 x 50 ml) und schließlich über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus sehr wenig heißem Aceton umkristallisiert (Ausbeute 5.18 g, 85%).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 30.8 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H), 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H), 3.20 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H), 3.30 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H), 4.17 (d, ²J_{PH} = 14.3 Hz, 2 H), 7.04 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H), 7.13 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H), 7.29–7.49 (m, 7 H), 7.56–7.68 (m, 4 H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 22.7 (s), 23.2 (s), 36.3 (s), 36.4 (d, ¹J_{PC} = 66.1 Hz), 39.8 (s), 126.2 (d, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz), 127.4 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz), 128.7 (d, ⁵J_{PC} = 2.5 Hz), 128.4 (d, ³J_{PC} = 11.7 Hz), 131.2 (d, ²J_{PC} = 9.8 Hz), 131.7 (d, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz), 132.3 (d, ¹J_{PC} = 99.4 Hz), 133.1 (d, ²J_{PC} = 7.3 Hz), 137.9 (d, ³J_{PC} = 7.1 Hz), 144.9 (d, ⁴J_{PC} = 2.5 Hz). EI-MS: 440.1 (berechnet: 440.14). Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₂₉OPS₂ (440.60): C 68.15, H 6.63, S 14.55; gefunden: C 67.96, H 6.69, S 14.60.

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2-isopropylthio-1-thiobenzol GX6



Die extrahierte basische wässrige Phase der Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2bis(isopropylthio)benzol wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit 1 M Salzsäure und danach mit demin. Wasser gewaschen (je 3 x 30 ml) und der noch feuchte Rückstand aus siedendem Acetonitril umkristallisiert. Das Produkt kristallisiert als gelbe Nadeln (Ausbeute 502 mg, 9%).

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 29.2 (s). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, CH₃), 3.19 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, CH), 3.77 (d, ³J_{PH} = 13.7 Hz, 2 H, CH₂), 5.47 (s, 1H, SH), 6.85 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, bdt), 7.02 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, bdt), 7.23 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, bdt), 7.32–7.47 (m, 6 H, Ph-H), 7.59–7.69 (m, 4 H, Ph-H). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 22.1 (s), 35.6 (d, ¹J_{PC} = 66.1 Hz), 38.4 (s), 127.0 (d, ⁵J_{PC} = 2.7 Hz), 128.6 (d, ²J_{PC} = 11.8 Hz), 129.1 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz), 130.1 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz), 131.1 (d, ³J_{PC} = 9.3 Hz), 131.9 (d, ¹J_{PC} = 100.1 Hz), 132.1 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz), 132.2 (d, ²J_{PC} = 7.5 Hz), 132.7 (d, ³J_{PC} = 5.6 Hz), 133.11 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz). Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₂₃OPS₂ (398.52): C 66.31, H 5.82, S 16.09; gefunden: C 66.14, H 5.76, S 16.01.

Darstellung von Bis(3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2-isopropylthiobenzo)disulfid GX77



Die extrahierte basische wässrige Phase der Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2bis(isopropylthio)benzol wurde 72 h der Luft ausgesetzt. Über diesen Zeitraum formten sich schwach grüne nadelförmige Kristalle die abfiltriert, mit demin. Wasser (5 x 30 ml) gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet wurden (Ausbeute 612 mg, 11%).

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 28.7 (s). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.31 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6 H, CH₃), 1.37 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6 H, CH₃), 2.34 (dd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{PH} = 15.1 Hz, 2 H, CH₂), 4.41 (m, 4 H, CH + CH₂), 6.76 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, bdt), 7.03 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, bdt), 7.16 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, bdt), 7.29–7.62 (m, 20 H, Ph-H). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 22.61 (s), 36.75 (d, ¹J_{PC} = 66.1 Hz), 38.4 (s), 127.0 (d, ⁵J_{PC} = 2.7 Hz), 128.6 (d, ²J_{PC} = 11.8 Hz), 129.1 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz), 130.1 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz), 131.1 (d, ³J_{PC} = 9.3 Hz), 131.9 (d, ¹J_{PC} = 100.1 Hz), 132.1 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz), 132.2 (d, ²J_{PC} = 7.5 Hz), 132.7 (d, ³J_{PC} = 5.6 Hz), 133.11 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz). (+)-ESI-MS: 709.08 [M+H⁺]. Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₂₃OPS₂ · H₂O (398.52): C 65.00, H 5.70, S 15.77; gefunden: C 64.95, H 5.76, S 15.76.

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol GX9



Eine im Eisbad gekühlte Lösung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzol (2.0 g, 4.5 mmol) in Fluorbenzol (20 ml) wurde mit BBr₃ (1.3 ml, 13.5 mmol) versetzt und nach Erwärmen auf Zimmertemperatur für 12 h auf 70 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung über Nacht bei - 28 °C aufbewahrt währenddessen sich ein weißbrauner Niederschlag bildete, der abfiltriert, mit kaltem Fluorbenzol (2 x 5 ml) und Hexan (3 x 15 ml) gewaschen und schließlich in Methanol gelöst wurde. Nach 1 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und die Prozedur wiederholt bis sich der ölige Rückstand verfestigte (Ausbeute 1.61 g, 72%). Wird nach ersten Hinzufügen von Methanol direkt MTBE (15 ml) hinzugesetzt, wird das Produkt als HBr-Addukt erhalten.

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 48.5 (s, HBr Addukt), 38.6 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.46 (s, 1 H), 3.89 (s, 1 H), 4.43 (d, ³J_{PH} = 14.1 Hz, 2 H), 7.05 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 8.0 Hz, 1 H), 7.29 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1 H), 7.39 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H), 7.49–7.56 (m, 4 H), 7.63–7.72 (m, 6 H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 37.7 (d, ¹J_{PC} = 67.1 Hz), 126.7 (d, ⁵J_{PC} = 2.9 Hz), 128.3 (d, ⁴J_{PC} = 3.3 Hz), 128.4 (d, ³J_{PC} = 4.7 Hz), 128.6 (d, ³J_{PC} = 11.8 Hz), 129.8 (d, ³J_{PC} = 6.2 Hz), 131.2 (d, ²J_{PC} = 9.3 Hz), 131.8 (d, ¹J_{PC} = 99.3 Hz), 132.1 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz), 134.4 (d, ²J_{PC} = 8.6 Hz), 136.5 (d, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz). Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₇OPS₂ (356.44): C 64.02, H 4.81, S 17.99; gefunden: C 63.42, H 4.86, S 17.52. Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₇OPS₂. HBr (437.35): C 52.18, H 4.15, S 14.66; gefunden: C 51.74, H 4.19, S 14.53.

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol GX10



Eine Lösung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol in MTBE (80 ml) wurde mit LiAlH₄ (320 mg, 8.4 mmol) unter Kühlung versetzt und danach für 3 Tage refluxiert. Die Reaktion wurde mit 1 M entgaster Salzsäure beendet und die wässrige Phase mit entgastem MTBE (2 x 50 ml) unter Ausschluss von Luft extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zuerst mit Wasser und danach mit konzentrierter NaCl-Lösung (je 2 x 30 ml) gewaschen. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Produkt als leicht violetter kristalliner Feststoff erhalten (Ausbeute 770 mg, 81%).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆): $\delta = -16.2$ (s). ¹H NMR (C₆D₆): $\delta = 3.26$ (s, 2 H, CH₂), 3.70 (br s, 2 H, SH), 6.17–6.29 (m, 2 H, bdt), 6.58–6.65 (m, 1 H, bdt), 6.76–6.85 (m, 6 H, Ph), 7.05–7.14 (m, 4 H, Ph). ¹³C{¹H} (C₆D₆): $\delta = 36.4$ (d, ¹J_{PC} = 16.3 Hz), 125.8 (d, ³J_{PC} = 1.8 Hz) 127.8 (d, ⁴J_{PC} = 1.3 Hz), 128.0 (s), 128.3 (d, ³J_{PC} = 6.5 Hz), 128.6 (s), 133.1 (d, ²J_{PC} = 18.1 Hz), 133.1 (s) 137.8 (d, ¹J_{PC} = 16.2 Hz), 138.8 (s), 139.0 (s). Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₇PS₂ (340.45): C 67.03, H 5.03, S 18.83; gefunden: C 66.83, H 5.34, S 18.38.



Zu einer Lösung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (2 g, 5.9 mmol) in MeCN wurde Methyliodid (0.74 ml, 11.9 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für zwei Stunden im Ultraschallbad behandelt und danach bei -28 °C über Nacht aufbewahrt. Die großen quaderförmigen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem MeCN (5 ml) und Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 2.58 g, 91%).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 21.5 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.68 (d, ²J_{PH} = 13.37 Hz, 3 H), 3.56 (s, 1 H), 3.94 (s, 1H), 5.07 (d, ²J_{PH} = 15.29 Hz, 2 H), 6.97 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H), 7.25-7.38 (m, 2 H), 7.51-7.77 (m, 10 H). ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ = 8.9 (d, ¹J_{PC} = 54.9 Hz), 30.8 (d, ¹J_{PC} = 49.5 Hz), 127.8 (s), 129.4 (s), 130.1 (s), 130.2 (d, ³J_{PC} = 12.5 Hz), 133.1 (d, ²J_{PC} = 10.1 Hz), 133.1 (s) 135.2 (d, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz), 137.7 (s), 138.01 (s). Elementaranalyse berechnet für C₂₀H₂₀IPS₂ (355.47): C 49.80, H 4.18, S 13.29; gefunden: C 49.35, H 4.23, S 13.21.

Darstellung von (benzo[d][1,3]dithiyl-4-methyl)diphenylphosphan [GX10]CH2



GX10 (20 mg, 60 μmol) wurde in DCM (2 ml) vorgelegt, mit NEt₃ (30μ ml, 0.22 mmol) versetzt und bis zum Entfärben gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand komplett in CD₂Cl₂ aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

 ${}^{31}P{}^{1}H{}$ NMR (CD₂Cl₂): δ = -16.8 (s). ${}^{1}H$ NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.56 (s, 1 H), 3.34 (s, 2H, P-CH₂), 4.47 (s, 2 H, S-CH₂-S), 6.53 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1 H, bdt), 6.76 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1 H, bdt), 7.00 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2 H, bdt), 7.27-7.49 (m, 10 H, Ph).

Darstellung von 4-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,3,2-N,N-dimethyl-2-amino-dithiaphosphol **GX42**



3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (1 g, 2.95 mmol) wurde in Et₂O gelöst und mit Tris(dimethylamino)phosphan (0.54 ml, 3.0 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der trockene Rückstand aus heißem Hexan umkristallisiert (Ausbeute 0.95 g, 78%).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆): δ = 84.9 (d, ⁵J_{PP} = 4.1 Hz), 15.7 (⁵J_{PP} = 4.1 Hz). ¹H NMR (C₆D₆): δ = 2.13 (d, ³J_{PH} = 11.2 Hz, 6 H), 3.61 (dd, ²J_{PH} = 21.3 Hz, ³J_{PH} = 11.2 Hz, 2 H), 6.59-6.69 (m, 2 H), 6.99-7.09 (m, 6 H), 7.22-7.29 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 7.35-7.48 (m, 4 H). ¹³C{¹H} (C₆D₆): δ = 38.2 (dd, ¹J_{PC} = 17.7 Hz, ⁴J_{PC} = 0.7 Hz), 38.6 (dd, ¹J_{PC} = 16.6 Hz, ⁷J_{PC} = 0.9 Hz), 121.9 (dd, ³J_{PC} = 5.8 Hz, ⁵J_{PC} = 2.6 Hz), 125.1 (dd, ⁴J_{PC} = 1.8 Hz, ⁴J_{PC} = 1.1 Hz), 128.0 (d, ³J_{PC} = 2.0 Hz), 128.3 (dd, ³J_{PC} = 6.5 Hz, ⁶J_{PC} = 0.8 Hz), 128.5 (dd, ³J_{PC} = 7.1 Hz), 133.1 (dd, ²J_{PC} = 19.5 Hz, ⁷J_{PC} = 3.6), 134.1 (dd, ²J_{PC} = 9.6 Hz, ³J_{PC} = 5.7 Hz), 138.6 (d, ²J_{PC} = 15.4 Hz), 138.8 (d, ²J_{PC} = 15.3 Hz), 139.3 (d, ¹J_{PC} = 47.1 Hz). Elementaranalyse berechnet für C₂₁H₂₁NP₂S₂ (413.47): C 61.00, H 5.12, N 3.39, S 15.51; gefunden: C 60.36, H 5.38, N 3.34, S 15.26.

Darstellung von 4-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,3,2-2-chloro-dithiaphosphol GX41



3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (1 g, 2.95 mmol) wurde in Et₂O gelöst und mit Trichlorphosphan (0.26 ml, 3.0 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der trockene Rückstand aus heißem Hexan umkristallisiert (Ausbeute 0.95 g, 78%).

³¹P{¹H} NMR (THF-d₈): δ = 157.0 (d, ⁵J_{PP} = 9.8 Hz), -13.1 (d, ⁵J_{PP} = 9.8 Hz). ¹H NMR (THF-d₈): δ = 3.54 (d, ²J_{HH} = 13.6 Hz, 1 H), 3.54 (d, ²J_{HH} = 13.6 Hz, 1 H), 6.77 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H), 6.97 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H), 7.16-7.23 (m, 6 H), 7.28-7.35 (m, 4 H), 7.43 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H). ¹³C{¹H} (THF-d₈): 37.4 (dd, ¹J_{PC} = 16.7 Hz, ⁵J_{PC} = 0.9 Hz), 123.4 (dd, ³J_{PC} = 5.9 Hz, ⁵J_{PC} = 2.8 Hz) 126.6 (dd, ³J_{PC} = 8.4 Hz), 127.1 (dd, ⁴J_{PC} = 5.92, ⁹J_{PC} = 0.7 Hz), 128.0 (dd, ³J_{PC} = 6.7 Hz, ⁸J_{PC} = 0.9 Hz), 128.4 (d, ⁴J_{PC} = 7.4 hz), 132.9 (dd, ²J_{PC} = 19.2 Hz, ⁷J_{PC} = 3.6 Hz), 134.2 (dd, ²J_{PC} = 9.5 Hz, ³J_{PC} = 5.2 Hz), 138.5 (d, ²J_{PC} = 15.3 Hz), 138.8 (d, ²J_{PC} = 15.4 Hz). Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₅ClP₂S₂ (404.85): C 56.37, H 3.73, S 15.84; gefunden: C 56.45, H 3.80, S 16.09.

Darstellung von O,O'-(3-((diphenylphosphoryl)methyl)-1,2-benzo)bis(N,N-dimethyl-thiocarbamoat) GX1



3-[(Diphenylphosphanoyl)methyl]benzo-1,2-diol (2 g, 6.5 mmol) wurde in THF gelöst und mit Triethylamin (0.96 ml, 13 mmol) sowie nachfolgend mit (N,N-dimethylthiocarbamoylchlorid) (1.6 g, 13.0 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde die Reaktionsmischung filtriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrates im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Ethanol gewaschen und aus heißem Acetonitril umkristallisiert (Ausbeute 2,98 g, 92%).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 30.4 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.85 (s, 3 H, CH₃), 3.19 (s, 3 H, CH₃), 3.33 (s, 3 H, CH₃), 3.37 (s, 3 H, CH₃), 3.47-3.80 (m, 2 H, CH₂), 7.00 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, cat), 7.13 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, cat), 7.22 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, cat), 7.32-7.53 (m, 6 H, Ph), 7.54-7.64 (m, 2 H, Ph), 7.65-7.83 (m, 2 H, Ph). Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₂₇N₂O₃PS₂ (498.6): C 60.22, H 5.46, N 5.62; gefunden: C 60.18, H 5.45, N 5.70.

Darstellung von O,O'-(3-((diphenylphosphanoyl)methyl)-1,2-benzo)bis(N,N-dimethyl-thiocarbamoatopalladiumdichlorid) **GX2**



O,O'-(3-((diphenylphosphanoyl)methyl)-1,2-benzo)bis(N,N-dimethyl-thiocarbamoat) (300 mg, 0.6 mmol) wurde in DMF (10 ml) gelöst und mit (COD)PdCl₂ (171 mg, 0.6 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (20 ml) überschichtet und über drei Tage gelagert. Die entstandenen orangen Kristalle wurden durch Filtration von der Lösung getrennt, mit Diethylether (3 x 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 337 mg, 83%).

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 30.2 (s). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.30 (s, 3 H, CH₃), 3.35 (s, 3 H, CH₃), 3.41 (s, 3 H, CH₃), 3.45 (s, 3 H, CH₃), 3.63-3.90 (m, 2 H, CH₂), 6.82 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, cat), 6.89 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H, cat), 7.20 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H, cat), 7.36-7.55 (m, 6 H, Ph), 7.56-7.67 (m, 2 H, Ph), 7.68-7.81 (m, 2 H, Ph). 34.0 (d, ¹J_{PC} = 65.3 Hz), 40.7 (s), 41.1 (s), 42.7 (s), 43.5 (s), 122.3 (d, ⁴J_{PC} = 3.1 Hz), 127.6 (d, ⁵J_{PC} = 3.0 Hz), 128.9 (d, ³J_{PC} = 11.8 Hz), 130.4 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz), 131.2 (d, ³J_{PC} = 9.1 Hz), 132.0 (d, ⁴J_{PC} = 1.2 Hz), 133.7 (d, ¹J_{PC} = 98.0 Hz), 143.9 (d, ³J_{PC} = 5.0 Hz), 144.0 (d, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz), 180.0 (s), 185.8 (s). Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₂₇Cl₂N₂O₃PPdS₂ (675.92): C 44.42, H 4.03, N 4.14, S 9.49; gefunden: C 44.41, H 4.14, N 4.41, S 9.42.

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzo-palladiumdichlorid GX19



3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzol (300 mg, 0.68 mmol) wurde in DCM (10 ml) gelöst und mit (COD)PdCl₂ (194 mg, 0.68 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (20 ml) überschichtet und über drei Tage gelagert. Die entstandenen orangen Kristalle wurden durch Filtration von der Lösung getrennt, mit Diethylether (3 x 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 273 mg, 65%).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 28.9 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 1.30 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.42 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 1.59 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 3.40 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, C H), 3.88 (dd, ²J_{PH} = 18.8 Hz, ²J_{HH} = 14.9 Hz, 1 H, CH₂), 4.00 (sept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, CH), 4.15 (dd, ²J_{PH} = 18.8 Hz, ²J_{HH} = 14.9 Hz, 1 H, CH₂), 7.04 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz), 7.39–7.89 (m, 12 H, Ph/bdt), 8.04 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, bdt). Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₂₉Cl₂OPPdS₂ (617.9): C 48.59, H 4.73, S 10.38; gefunden: C 48.23, H 4.87, S 10.96.

Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiolatopalladium-phenanthrolin GX21



3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol (200 mg, 0.56 mmol) wurde in DCM (10 ml) gelöst und mit (phen)PdCl₂ (201 mg, 0.56 mmol) sowie Triethylamin (0.2 ml, 1.44 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde der tiefrote Feststoff abfiltriert mit DCM und Et₂O (je 3 x 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 251 mg, 70%). Einkristalle konnten aus heiß gesättigter DMF Lösung erhalten werden.

³¹P{¹H} NMR (DMF-d₇): δ = 29.2 (s). ¹H NMR (DMF-d₇): δ = 4.34 (d, ²J_{PH} = 13.75 Hz, 2 H, CH₂), 6.89 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1 H, cat), 7.12 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, cat), 7.29 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1 H, cat), 7.68-7.79 (m, 6 H, Ph), 8.13-8.20 (m, 4 H, Ph), 8.39 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, phen), 8.41 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, phen), 8.53 (s, 2 H, phen), 9.18 (dd, ³J_{HH} = 3.8 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, 1 H, phen), 9.20 (dd, ³J_{HH} = 3.8 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, 1 H, phen), 9.29 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, 1 H, phen), 9.40 (dd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, 1 H, phen). Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₂₇Cl₂N₂O₃PPdS₂ (641.05): C 58.02, H 3.62, N 4.37, S 10.00; gefunden: C 57.00, H 3.67, N 4.28, S 10.22. Darstellung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzo-palladium(II)dichlorid **GX20**



3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2-isopropylthio-thiobenzol (300 mg, 0.75 mmol) wurde in DCM (10 ml) gelöst und mit (COD)PdCl₂ (107 mg, 0.375 mmol) sowie NEt₃ (0.1 ml, 0.75 mmol) versetzt. Nach 12 h wurde das Reaktionsgemisch mit MeOH (20 ml) überschichtet und für drei Tage gelagert. Die entstandenen orangerosa Kristalle wurden durch Filtration von der Lösung getrennt, mit Diethylether und Methanol (3 x 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 290 mg, 86%).

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 29.9 (s). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH₃), 3.32 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, C H), 3.99 (br, 2 H, CH₂), 6.90 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.66 Hz, 2 H, bdt), 7.05 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, bdt), 7.26–7.43 (m, 12 H, Ph), 7.56(d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, bdt), 7.65–7.75 (m, 8 H, Ph). Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₄₄O2P₂PdS₄ · ½ CH₃OH (917.4): C 58.26, H 5.05, S 13.98; gefunden: C 58.14, H 4.93, S 14.02.

Darstellung GX22/GX26

von



Eine Mischung aus Pd(acac)₂ (45 mg, 0.15 mmol) und 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2dithiol (100 mg, 0.30 mmol) wurden in THF (10 ml) im Ultraschallbad behandelt bis ein gelber Niederschlag zu erkennen war. Das Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit THF (3 x 10 ml) gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet (Ausbeute 104 mg, 89%).

GX22 (M = Pd)

³¹P{¹H} NMR (DMF-d₇): δ = 65.4 (s). – ¹H NMR (DMF-d₇): δ = 3.65 (m, 4 H, CH₂), 5.54 (s, 2 H, SH), 6.65 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, bdt), 6.76 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, bdt), 7.10 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, bdt), 7.67–7.80 (m, 6 H, Ph), 8.07–8.18 (m, 4 H, Ph). (+)-ESI-MS: 806.98[M + Na]. Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₂PdP₂S₄ (785.28): C 58.12, H 4.11, S 16.33; gefunden: C 58.13, H 4.16, S 15.98.

GX26 (M = Pt)

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 57.6 (s, ¹J_{PtP} = 2891.4 Hz). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 4.04 (br, ²J_{PtH} = 45.8 Hz, 4 H, CH₂), 5.16 (s, 2 H, SH), 6.89 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, bdt), 7.07 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, bdt), 7.34 (d, ³J_{HH} = 7.6Hz, 2 H, bdt), 7.43–7.61 (m, 6 H, Ph), 7.79–7.95 (m, 4 H, Ph). (+)-ESI-MS: 896.04 [M + Na]. Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₂PtP₂S₄ (873.95): C 52.22, H 3.69, S 14.67; gefunden: C 52.41, H 3.91, S 14.30.

Bis((3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato)nickel/palladium)

Darstellung

von

GX27/GX23



3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (200 mg, 0.6 mmol) wurde in entgastem MeCN (20 ml) gelöst und mit Kaliumtertbutanolat (135 mg, 1.2 mmol) und nachfolgend mit Pd(cod)Cl₂ (171 mg, 0.6 mmol) oder NiCl₂(H₂O)₆ (143 mg, 0.6 mmol) versetzt im Ultraschallbad behandelt bis ein rotbrauner Niederschlag zu erkennen war. Das Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit MeCN (3 x 10 ml) gewaschen und mit THF oder DCM (20 - 30 ml) vom Filter gelöst. Die klare Lösung wurde auf ¼ des Volumens eingeengt und bei -28 °C aufbewahrt. Die tief dunkelroten Kristalle wurden filtriert, mit kaltem THF (5 ml) und Et₂O (3 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Mutterlauge und Waschlösungen wurden vereint um eine zweite Fraktion Kristalle zu erhalten. (Ausbeute für Nickel: 191 mg, 68 %; Ausbeute für Palladium 139 mg, 48 %)

GX27 (*M* = *Ni*):

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 51.9 (s). – ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.26 (br d, ²J_{HH} = 12.9 Hz, 2 H, CH₂), 3.44 (br dd, ²J_{PH} = 14.8 Hz, ²J_{HH} = 12.9 Hz, 2 H, CH₂), 6.25 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, bdt), 6.64 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, bdt), 6.64 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, bdt), 7.11–7.23 (m, 4 H, Ph), 7.24–7.40 (m, 6 H, Ph), 7.45–7.61 (m, 6 H, Ph), 7.95–8.09 (m, 4 H, Ph). (+)-ESI-MS: 794.94 [M⁺], 814.93 [M+Na]. Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₀Ni₂P₂S₄ · 2 C₄H₈O (936.06): C 58.87, H 4.94, S 13.67; gefunden: C 58.68, H 4.90, S 13.64.

GX23 (M = Pd):

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 57.3 (s). – ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.62-3.84 (m, 4 H, CH₂), 6.19 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, bdt), 6.53 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, bdt), 6.93 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H, bdt), 7.11–7.30 (m, 4 H, Ph), 7.31–7.46 (m, 6 H, Ph), 7.48–7.63 (m, 6 H, Ph), 7.76–7.92 (m, 4 H, Ph). (+)-ESI-MS: 890.89 [M + 3 H.] Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₀Pd₂P₂S₄ · C₄H₈O (961.79): C 52.45, H 3.98, S 13.33; gefunden: C 51.69, H 3.82, S 13.17.
Darstellung von Bis((3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato))dichloro-trispalladium(II)) GX25



3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (200 mg, 0.6 mmol) wurde in einem THF/DMSO (95:5; 10 ml) Gemisch gelöst, mit einem Überschuss (cod)PdCl₂ (256 mg, 0.9 mmol) und NEt₃ (0.17 ml, 1.2 mmol) versetzt und danach für 30 min bei 180 °C mit Mikrowellenstrahlung behandelt. Der orange Feststoff wurde abgetrennt und aus siedendem DMSO (10 ml) umkristallisiert. Nach Abkühlen wurden die leuchtend orangen Kristalle abfiltriert, mit DMSO (5 ml) und Aceton (3 x 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. (Ausbeute: 247 mg, 72%)

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 71.9 (s). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3.86-4.08 (m, 4 H, CH₂), 6.47 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, bdt), 6.81 (m, 6 H, Ph + bdt), 7.04-7.19 (m, 6 H, Ph), 7.31 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, bdt), 7.64–7.79 (m, 6 H, Ph), 8.20-8.30 (m, 4 H, Ph). Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{30}Pd_{3}P_{2}S_{4} \cdot C_{2}H_{6}OS$ (1145.13): C 41.95, H 3.17, S 14.00; gefunden: C 41.83, H 3.16 S 13.95.

Darstellung von Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)palladium)digold(I)triphenylphospahn-Komplexen **GX29**



Eine Suspension von Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato)palladium(II) (80 mg, 0.1 mmol) wurde mit Tetraphenylphosphangold(I)chlorid (99 mg, 0.2 mmol) sowie Triethylamin (0.05 ml, 0.4 mmol) in CHCl₃ (5 ml) versetzt, worauf sich die trübe Lösung sofort klärte. Das Reaktionsgemisch wurde, nachdem es über Nacht gerührt wurde mit MeOH versetzt worauf sich ein goldoranger Niederschlag bildete, der abfiltriert, mit MeOH und Et₂O (je 3 x 10 ml) gewaschen und schließlich durch Überschichten einer gesättigten CHCl₃ Lösung mit Ethylacetat umkristallisiert wurde (Ausbeute 115 mg, 80 %).

 ${}^{31}P{}^{1}H{}$ NMR (CDCl₃): $\delta = 64.5$ (d, ${}^{6}J_{PP} = 7.7$ Hz), 36.1 (s), 19.1 (d, ${}^{6}J_{PP} = 7.7$ Hz). – ${}^{1}H$ NMR (CDCl₃): $\delta = 3.42$ -3.54 (m, 1 H, CH₂), 3.59 (d, ${}^{2}J_{PH} = 12.0$ Hz, 2 H, CH₂), 3.98-4.12 (m, 1 H, CH₂), 6.12 (d, ${}^{3}J_{HH} = 7.7$ Hz, 1 H, bdt), 6.35 (dd, ${}^{3}J_{HH} = 7.7$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 7.6$ Hz, 1 H, bdt), 6.88–7.09 (m, 4 H, bdt), 7.09-7.41 (m, 22 H, Ph), 7.43–7.67 (m, 10 H, Ph), 8.03 (br, 1H, Ph), 8.22 (br, 2 H, Ph). Elementaranalyse berechnet für C₅₆H₄₅Au₂P₃PdS₄ · CHCl₃ · C₄H₇O₂ (1439.5): C 46.73, H 3.15, S 8.91; gefunden: C 46.72, H 3.16, S 8.98.

Darstellung von μ-Nitrido-bis(triphenylphosphan) (PPN) Tris(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)pentaargentat PPN**[GX31]**



Eine Lösung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (300 mg, 0.88 mmol) in THF (20 ml) wurde zuerst mit Silbertriflat (377 mg, 1.47 mmol) und, nachdem sich der Feststoff gelöst hatte, mit einem Überschuss Triethylamin (0.3 ml, 2.16 mmol) versetzt. Die Lösung färbte sich sofort gelb und wurde daraufhin über Nacht gerührt, worauf sich ein hellgelber Feststoff bildete. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in EtOH (30 ml) suspendiert, mit einem Überschuss Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid (1 g, 1.74 mmol) versetzt und für zwei Stunden bei 50 °C mit Ultraschall behandelt. Der voluminöse Feststoff wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser, dann EtOH und schließlich Et₂O (je 3 x 30 ml) gewaschen und aus heißem Aceton umkristallisiert. Geeignete Einkristalle konnten aus heißem Nitromethan gewonnen werden (Ausbeute: 521 mg, 85%).

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 20.6 (s), 12.9 (d, ¹J_{PAg} = 514.6 Hz,), 12.9 (d, ¹J_{PAg} = 595.4 Hz). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3.69 (m, 3 H, CH₂), 3.69 (m, 3 H, CH₂), 6.06 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 3 H, bdt), 6.36 (dd, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 3 H, bdt), 7.41 (m, 3 H, bdt) 7.31-7.98 (m, 60 H, Ph_{Lig} + Ph_{PPN}). (-)-ESI-MS: 1554.62 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₉₃H₇₅Ag₅NP₅S₆ (2093.2): C 53.36, H 3.61, N 0.67 S 9.19; gefunden: C 52.94, H 3.71, N 0.71, S 8.98.

Darstellung von phosphandisilber(I)dibromid **GX32**



Zu einer Lösung von **GX10** (300 mg, 0.88 mmol) und NEt₃ (0.3 ml, 2.16 mmol) in DCM (15 ml) wurde erst PPh₄Br (420 mg, 1 mmol) und zuletzt AgOTf (429 mg, 1.46 mmol) gegeben. Das Lösemittel wurde entfernt, der Rückstand mit MeOH (3 x 15 ml) gewaschen und schließlich in Chloroform (8 ml) aufgenommen sowie mit MTBE (30 ml) überschichtet. Die farblosen Nadeln wurden filtriert, mit MTBE gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 529 mg, 48 % bezogen auf **GX10**).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 5.5 (s), -4.9 (s). – ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.37 (d, ²J_{PH} = 6.7 Hz, 2 H, P-CH₂), 4.30 (s, 2 H, S-CH₂-S), 6.21 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1 H, bdt), 6.55 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1 H, bdt), 6.90 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, bdt), 7.09-7.53 (m, 40 H, Ph). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 36.2 (s), 36.6 (d, ¹J_{PC} = 8.0 Hz), 121.0 (d, ³J_{PC} = 5.5 Hz), 125.7 (d, ⁴J_{PC} = 2.8 Hz), 127.6 (d, ⁵J_{PC} = 3.5 Hz), 128.7 (d, ³J_{PC} = 9.5 Hz), 128.8 (d, ³J_{PC} = 9.0 Hz), 129.9 (d, ⁴J_{PC} = 1.6 Hz) 130.2 (d, ⁴J_{PC} = 1.5 Hz), 132.0 (d, ¹J_{PC} = 21.4 Hz) 132.6 (d, ¹J_{PC} = 24.8 Hz), 133.5 (d, ²J_{PC} = 15.6 Hz), 134.1 (d, ¹J_{PC} = 16.3 Hz), 137.5 (d, ³J_{PC} = 5.2 Hz), 139.5 (d, ⁴J_{PC} = 3.2 Hz). Elementaranalyse berechnet für C₉₃H₇₅Ag₅NP₅S₆ · CHCl₃ (1371,95): C 49.90, H 3.53, S 4.67; gefunden: C 49.74, H 3.48, S 4.87.

Allgemeine Vorschrift zu Versuchen der Darstellung mehrkerniger Cu(I)-pbdt-Komplexen [GX33]

In einer generellen Vorschrift wurde stets zu einer Lösung pbdt (0.44 mmol, 1 Äq) in Lösemittel (20 ml; THF, MeOH, DME, Dioxan, DMF, DMSO, Toluol, Benzol, Xylol, MeNO₂, CHCl₃, CS₂, DMPU, Propylencarbonat) vorgelegt und zuerst mit Base (0.88 mml, 2 Äq; MH, NR₃, MOH; M = Alkalimetall) und schließlich mit veränderlichen Äquivalenten Cu(I)-Salz versetzt (0.44 – 0.88 mmol, 1 – 2 Äq; CuOTf, CuCl, Cul, CuBF₄(MeCN)₄). In allen Versuchen entstanden gelbe bis orangefarbene Pulver, die unter UV-Licht schwache bis starke Lumineszenz und generell niedrige Löslichkeit in unpolaren und polaren organischen Lösemitteln zeigten.

Darstellung von Tris(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)pentacuprat)-Salzen



Eine Lösung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (150 mg, 0.44 mmol) in THF (15 ml) wurde zuerst mit Kaliumtertbutanolat (99 mg, 0.88 mmol) sowie [2.2.2]Kryptand (331 mg, 0.88 mmol) und Cu(MeCN)₄ClO₄ (240mg, 0.73 mmol) versetzt. Die Lösung färbte sich sofort gelb und wurde daraufhin über Nacht gerührt worauf sich ein gelber Feststoff bildete. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MeOH (30 ml) suspendiert, im Falle des Tetramethylammonium-Salzes außerdem mit einem Überschuss Tetramethylammoniumchlorid (493 mg, 4.5 mmol) versetzt und für zwei Stunden bei 50 °C mit Ultraschall behandelt, der Feststoff abfiltriert, gründlich mit Wasser, dann MeOH und schließlich Et₂O (je 3 x 30 ml) gewaschen und aus heißem Acetonitril umkristallisiert. Geeignete Einkristalle konnten aus heißem Nitromethan gewonnen werden (Für [(2.2.2)K]: Ausbeute 234 mg, 91%; für NMe₄: 140 mg, 69%).

Für NMe₄[GX33]:

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 2.70 (s), -1.19 (s), -18.13 (s). - ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3.02 (s, 12 H, NMe₄), 3.28 (d, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 1H, CH₂), 3.70 (br, 1H, CH₂), 3.75 (dd, ²J_{HH} = 12.1 Hz, ²J_{PH} = 13.0 Hz, 1H, CH₂), 4.04 (dd, ²J_{HH} = 12.4 Hz, ²J_{PH} = 14.58 Hz, 1H, CH₂), 4.14 (br, 1H, CH₂), 4.27 (dd, ²J_{HH} = 12.4 Hz, 1H, ³J_{PH} = 4.9 Hz, 1 H, CH₂), 5.60 (br, 1 H, bdt), 6.12 (br, 1 H, bdt), 6.32 (br, 1 H, bdt), 6.40 (br, 1 H, bdt), 6.47 (br, 2 H, bdt), 6.97-7.76 (m, 32 H, bdt + Ph), 8.06 (br, 2 H, Ph). (-)-ESI-MS: 1332.8 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₆₁H₅₇Cu₅NP₃S₆ · C₂H₃N (1407.2): C 52.25, H 4.18, N 1.93 S 13.28; gefunden: C 51.86, H 4.18, N 1.73 S 13.34.

Für [(2.2.2)K]**[GX33]**:

(-)-ESI-MS: 1332.8 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₇₅H₈₁Cu₅N₂O₆P₃S₆ (1748.6): C 51.52, H 4.67, N 1.60 S 11.00; gefunden: C 51.14, H 4.73, N 1.68 S 10.81

Darstellung von Triethylammonium/Tetraphenylphosphenium Bis[3-((diphenylphosphoryl)methyl)benzo-1,2-dithiolato]nickelat (III) HNEt₃/PPh₄**[GX37]**



 $HNEt_3^+ / PPh_4^+$

Eine Lösung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol (200 mg, 0.56 mmol) in entgastem Ethanol (20 ml) wurde zuerst mit NEt₃ (0.16 ml, 1.12 mmol) und kurz darauf mit Ni(H₂O)₆Cl₂ (67 mg, 0.28 mmol) versetzt. Die tiefviolette Lösung wurde für 4 h gerührt, der Reaktionsraum danach mit Luft gefüllt und dann über Nacht an Luft gerührt woraufhin ein tiefgrüner Feststoff entstand. Der Feststoff wurde abfiltriert, gründlich (3 x 30 ml) mit EtOH gewaschen und schließlich mit einem Überschuss HNEt₃Cl (383 mg, 2.80 mmol) / NEt₄Cl (464 mg, 2.80 mmol) / PPh₄Cl (1.05 g, 2.80 mmol) aus heißem Methanol, Ethanol oder Aceton umkristallisiert (Ausbeute für HNEt₃: 204 mg, 78%; Ausbeute für PPh₄: 220 mg, 70%).

Für HNEt₃[GX37]:

(-)-ESI-MS: 765.96 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₄₆NiNO₂P₂S₄ (869.7): C 60.76, H 5.33, N 1.61, S 14.46; gefunden: C 60.68, H 5.42, N 1.55, S 14.71.

Für PPh₄[GX37]:

(-)-ESI-MS: 765.96 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₆₂H₅₀NiNO₂P₃S₄ · H₂O (1123.9): C 66.32, H 4.49, S 11.42; gefunden: C 66.47, H 4.64, S 11.41.

Darstellung von Triethylammonium/Tetraethylammonium/Tetraphenylphosphenium Bis[3-((diphenylphosphoryl)methyl)benzo-1,2-dithiolato]cobaltat (III) HNEt₃/NEt₄/PPh₄**[GX36]**



HNEt₃⁺ / NEt₄⁺ / PPh₄⁺

Eine Lösung von 3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol (200 mg, 0.56 mmol) in entgastem Ethanol (20 ml) wurde zuerst mit NEt₃ (0.16 ml, 1.12 mmol) und kurz darauf mit $Co(H_2O)_6Cl_2$ (67 mg, 0.28 mmol) versetzt. Die gelbbraune Lösung wurde für 4 h gerührt, der Reaktionsraum danach mit Luft gefüllt und dann über Nacht an Luft gerührt, woraufhin ein tiefgrüner Feststoff entstand. Der Feststoff wurde abfiltriert, gründlich (3 x 30 ml) mit EtOH gewaschen und schließlich mit einem Überschuss HNEt₃Cl (383 mg, 2.80 mmol) / NEt₄Cl (464 mg, 2.80 mmol) / PPh₄Cl (1.05 g, 2.80 mmol) aus heißem Methanol, Ethanol oder Aceton umkristallisiert (Ausbeute für HNEt₃: 186 mg, 74%; Ausbeute für PPh₄: 220 mg, 81%)

Für NEt₄[GX36]:

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 99.7 (br s). – ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = -33.7 (2 H), -25.7 (2 H, bdt), -21.6 (2 H, bdt), -4.5 (8 H, Ph), 1.7 (12 H, Ph), 7.0 (12 H, Ph), 9.7 (8 H, Ph), 21.3 (4 H, Ph). (-)-ESI-MS: 766.96 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₄₆H₅₀CoNO₂P₂S₄ (898.03): C 61.52, H 5.61, N 1.56, S 14.28; gefunden: C 61.09, H 5.67, N 1.68, S 14.29.

Für HNEt₃[GX36]:

(-)-ESI-MS: 766.96 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₄₆CoNO₂P₂S₄ (869.7): C 60.76, H 5.33, N 1.61, S 14.46; gefunden: C 60.39, H 5.46, N 1.74, S 14.48.

Für PPh₄[GX36]:

(-)-ESI-MS: 766.96 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₆₂H₅₀CoO₂P₃S₄ · CH₄O (1138.21): C 66.48, H 4.69, S 11.27; gefunden: C 66.41, H 4.90, S 11.27.

Bis[3-((diphenylphosphoryl)methyl)benzo-1,2-

Darstellung von Tetraphenylphosphenium dithiolato]cuprat (III) PPh₄**[GX38]**



3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol (204 mg, 0.6 mmol) wurde in entgastem EtOH (30 ml) gelöst und mit NaOAc (136 mg, 1.8 mmol) sowie $Cu(OAc)_2(H_2O)_2$ (0.3 mmol, 60 mg) versetzt. Die rotbraune Suspension wurde für 2 h unter Luftaufschluss und dann über Nacht an Luft gerührt. Die grüne Suspension wurde danach mit PPh₄Cl (1.1 g, 3.0 mmol) versetzt und die Suspension bis zum Lösen allen Feststoffes erhitzt. Das Produkt scheidet sich während des Abkühlens als dunkelgrüne Mikrokristalle ab (Ausbeute 201 mg, 58%).

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 27.89 (s), 27.85 (s). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3.83 (d, ²J_{PH} = 7.7 Hz, 2 H, CH₂), 6.7 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, bdt), 6.85 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, bdt), 6.98 (m, 2 H, bdt), 7.46-7.61 (m, 12 H, Ph), 7.69-7.89 (m, 24 H, Ph), 7.93-8.03 (m, 4 H, Ph). (-)-ESI-MS: 771.0 [M⁻]. Elementaranalyse berechnet für C₆₂H₅₀CuO₂P₃S₄ · H₂O · C₂H₆O (1156.9): C 65.37, H 4.91, S 10.91; gefunden: C 65.24, H 4.88, S 10.97.

Bis[3-((diphenylphosphonio)methyl)benzo-1,2-dithiolato]Nickel(III)(Kupfer(III)

Darstellung
[GX47]/[GX48]

von



GX44 (289 mg, 600 μmol) wurde in EtOH (20 ml) gelöst. NaOAc (136 mg, 1.8 mmol) und M(OAc)₂(H2O)_x (M = Ni, Cu; 300 μmol) wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht an Luft gerührt. Die braungelben Niederschläge wurden abfiltriert und gründlich mit H₂O, EtOH und CHCl₃ (je 520 ml) gewaschen. Die erhaltenen Pulver waren in allen gängigen Laborlösemitteln unlöslich und wurden als Rohprodukte für weitere Reaktionen verwendet (Ausbeute: 89% für **GX45**; 86% für **GX46**).

GX45

31P{1H} CP-MAS NMR: δ = 22.8 (s), 18.1 (s). Berechnet fürC₄₀H₃₆NiP₂S₄ • H₂O: (783.16): C 61.31 H 4.89 S 16.37; gefunden: C 61.52 H 4.84 S 16.27.

GX46:

Der Paramagnetismus von **GX46** verhinderte die Aufnahme interpretierbarer NMR Spektren. Berechnet für C₄₀H₃₆CuP₂S₄·H₂O (810.48): C 60.93 H 4.86 S 16.26; gefunden C 60.33 H 4.63 S 16.44. Darstellung von Bis[3-((diphenylphosphonio)methyl)benzo-1,2-dithiolato]Nickel(III)(Kupfer(III) Hexafluorophosphaten **[GX47]/[GX48]**



Komplex GX45 bzw. GX46 (je 200 mg, 255 μmol) wurden in DMF (15 ml) suspendiert und Ferroceniumhexafluorophosphat (84.4 mg, 255 μmol) hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich instantan zu einem intensive grün und wurde danach über Nacht gerührt. Die Produkte wurde durch hinzugabe von MTBE (50 ml) gefällt und die Niederschläge abfiltriert und gründlich mit EtOH und dann MTBE (je 320 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Acetonitril aufgenommen, die Lösung durch Celite filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene grüne Pulver im Vakuum getrocknet. (Ausbeute: 81% für **[GX47]**PF₆; 58% for **[GX48]**PF₆). Einkristalle wurden durch überschichten einer DMF-Lösung mit MTBE erhalten. Die Elementaranalyse wurde im Falle von **[GX47]**PF₆ aus den Einkristallen, im Falle von **[GX48]**PF₆ aus dem Rohprodukt erhalten.

[GX47]PF₆:

Der Paramagnetismus von **[GX47]**PF₆ verhinderte die Aufnahme interpretierbarer NMR Spektren. (+)- **ESI-MS**: m/e = 764.05 ([**47**]). Berechnet für C₄₀H₃₆F₆NiP₃S₄ · 1.5 C₃H₇NO (875.26): C 52.39 H 4.59 N 2.06 S 12.57; gefunden C 51.75 H 4.63 N 1.96 S 12.25.

[GX48]PF₆:

¹H NMR (dDMSO-d₆): δ = 7.98–7.78 (m, 12 H, Ph), 7.74–7.65 (m, 8 H, Ph), 6.96–6.82 (m, 4 H, bdt), 6.56–6.48 (m, 2 H, bdt), 4.51 (d, 2JPH = 15.4 Hz, 2 H, CH2), 4.49 (d, 2JPH = 15.4 Hz, 2 H, CH2), 2.58 (d, 2JPH = 14.1 Hz 3 H, CH3), 2.57 (d, 2JPH = 14.0 Hz 3 H, CH3). ³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 23.76 (s), 23.64 (s), –142.95 (sept, 1JPF = 711 Hz, PF₆). (+)-**ESI-MS**: *m/e* = 769.05 ([**48**]). C40H36CuF6P3S4·H2O: calcd. C 51.47 H 4.10 S 13.74%; found C 51.49 H 4.91, S 13.76%. Die Anwesenheit von Wasser durch ein CDCl₃ Spektrum der Verbindung bestätigt. Darstellung von Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-2-thiol-1-thiolatogold(I)) GX30



3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (204 mg, 0.6 mmol) wurde in entgastem THF (10 ml) gelöst und mit Au(tht)Cl (0.3 mmol, 96 mg) versetzt, die farblose Lösung erst 2 h unter Luftaufschluss und dann über Nacht an Luft gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand in DMF aufgenommen und die Lösung mit MTBE überschichtet. Das Produkt wird als weiße Kristalle erhalten (Ausbeute 309 mg, 48%).

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 31.90 (s). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3.83 (d, ²J_{PH} = 12.3 Hz, 4 H, CH₂), 5.09 (s br, 2 H, SH), 6.44 (br, 2 H, bdt), 6.65 (br, 2 H, bdt), 7.28 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, bdt), 7.46-7.65 (m, 12 H, Ph), 7.81-7.98 (m, 8 H, Ph). (+)-ESI-MS: 1071.01.0 [M-H⁺]. Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{32}Au_2P_2S_4$ (1072.79): C 42.54, H 3.01, S 11.95; gefunden: C 42.97, H 3.13, S 11.92.

Darstellung von Tetrakis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)-digold(I)digold(III) GX31



Elemental Analysis: C, 42.62; H, 2.82; Au, 36.79; P, 5.79; S, 11.98

Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-2-thiol-1-thiolatogold(I)) (80 mg, 75 µmol) wurde in DMSO (5 ml) gelöst und bei 100 °C der Luft ausgesetzt. Über drei Tage färbte sich die farblose Lösung grün, wonach die Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Blockförmige dunkelgrüne Kristalle schieden sich am Gefäßrand ab, die nur in siedendem DMSO löslich waren (Ausbeute 28 mg, 35%).

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 36.21 (s). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3.83-3.23 (m, 4 H, CH₂), 4.46-4.57 (m, 4 H, CH₂), 6.42 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, bdt), 6.69 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, bdt), 7.01 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 4 H, bdt), 7.33-7.41 (m, 8 H, Ph), 7.43-7.52 (m, 16 H, Ph), 7.61-7.69 (m, 8 H, Ph), 7.71-7.80 (m, 8 H, Ph). (+)-ESI-MS: 2162.997 [M+Na]. Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₂Au₂P₂S₄ (1072.79): C 42.62, H 2.82, S 11.98; gefunden: C 42.31, H 2.78, S 11.93.

Darstellung von (2,3-dimercaptobenzyl)diphenylphosphoniumtriflat H[GX10]OTf



Produkt fällt als Nebenprodukt bei der Synthese von Gold oder Silberkomplexen des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-thiols ohne Hilfsbase an.

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 5.75 (d, ¹J_{PH} = 525 Hz). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.09 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H), 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H), 3.20 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H), 3.30 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H), 4.17 (d, ³J_{PH} = 14.3 Hz, 2 H), 7.08 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H), 7.13 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 11 H), 7.30 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H), 7.49-7.60 (m, 4 H, Ph), 7.63-7.76 (m, 6 H, Ph), 8.32 (d, ¹J_{PH} = 524.7 Hz, 1 H, PH). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 28.9, 128.1, 128.8, 130.1, 130.2, 130.6, 133.5, 133.6, 135.5, 135.6, 138.2.

Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenylpalladium(II)3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolat **GX39**



3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol (204 mg, 0.6 mmol) wurde in entgastem Methanol (15 ml) gelöst und mit Kaliumtertbutanolat (135 mg, 1.2 mmol) sowie (dppf)PdCl₂ (439 mg, 0.6 mmol) versetzt. Die orange Suspension wurde für 2 h gerührt, dann filtriert, der Rückstand mit MeOH und Et₂O (je 3 x 15 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Überschichten einer entgasten konzentrierten Lösung in CHCl₃ mit MTBE umkristallisiert. (Ausbeute: 501 mg, 84%)

³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ = 25.8 (d, ²J_{PP} = 39.2 Hz), 22.7 (dd, ²J_{PP} = 39.2 Hz, ⁶J_{PP} = 2.9 Hz), -17.5 (br s). – ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 3.32 (br, 2 H, CH₂), 3.89 (br, 2 H, Fc), 4.26 (br, 2 H, Fc), 4.59 (br, 2 H, Fc), 4.55 (br, 2 H, Fc), 6.30 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, bdt), 6.56 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, bdt), 6.94 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, bdt), 7.11-7.51 (m, 22 H, bdt), 7.60-7.74 (m, 4 H, Ph), 7.83-7.98 (m, 4 H, Ph). (+)-ESI-MS: 1021.04 [M+Na]. Elementaranalyse berechnet für C₅₃H₄₃FeP₃PdS₄ · ½ CHCl₃ · ½ C₅H₁₂O (1102.5): C 60.98, H 4.52, S 5.81; gefunden: C 61.05, H 4.33, S 5.89. Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenylpalladium(II)-3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolatokupfer(I) **GX40**



GX39 (150 mg, 0.15 mmol) wurde in THF (15 ml) gelöst und mit Kupfer(I)iodid (29 mg, 0.15 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und bei -28 °C über zwei Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Die dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert, mit kaltem THF (3 x 5 ml) und Et₂O (3 x 15 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 120 mg, 60%). Die so erhaltenen Kristalle waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet.

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 25.7 (dd, ²J_{PP} = 37.5 Hz, ⁶J_{PP} = 10.4 Hz), 23.2 (dd, ²J_{PP} = 37.5 Hz, ⁶J_{PP} = 24.4 Hz), -18.1 (br, P-Cu). - ¹H NMR (CDCl₃): δ = 3.27 (br s, 2 H, Fc), 3.63 (br s, 2 H, Fc), 4.18 (s, 2 H, Fc), 4.56 (br m, 2 H, Fc), 5.91 (br m, 1 H, CH₂), 6.05 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, bdt), 6.39 (br m, 1 H, CH₂), 6.56 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, bdt), 7.04 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H, bdt), 7.06-8.34 (br m, 30 H, Ph). (+)-ESI-MS: 1062.97 [M-I], 1212.86 [M+Na], 2252.84 [M₂-I]. Elementaranalyse berechnet für C₅₃H₄₃CuIFeP₃PdS₄ · 2 THF (1333.9): C 54.93, H 4.46, S 4.81; gefunden: C 54.50, H 4.31, S 4.82. Generelle Darstellung von substituierten Benzo-1,3,2-dithiobromoborolen



Der entsprechende Thioether (1mmol) wurde in Fluorbenzol gelöst (15 ml) und BBr₃ (1 Äq pro funktioneller Gruppe, 1 - 6 mmol) unter Kühlung (Kältebad) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 70 °C für 4 - 12 h erwärmt und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur über Nacht bei -20 °C aufbewahrt.

Tribromoboran(2-Bromo-4-(isopropylthio)benzo[d]-1,3,2-dithioborol) ($R^1 = S$ -BBr₃, R^2 , R^3 , R^4 , = H) **GX13**

Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum getrocknet und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat bei -28 °C über Nacht aufbewahrt. Die farblosen blockförmigen Kristalle wurden durch Dekantieren abgetrennt, mit wenig Hexan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 195 mg, 35%).

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 2.2 (s), 55.4 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (d, ³J_{HH} =6.7 Hz, 6 H), 3.72 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H), 7.36 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H), 7.71 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H), 7.72 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H). ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ = 22.3 (s), 43.4 (s), 126.5 (s), 126.8 (s), 129.5(s), 141.8 (s), 146.5 (s). Elementaranalyse berechnet für C₉H₁₀B₂Br₄S₃ (555.61): C 19.46, H 1.81, S 17.31; gefunden: C 19.34, H 2.31, S 17.41.

2,6-Dibromobenzo[1,2-d:4,5-d']bis(1,3,2-dithioborol) (R^1 , R^4 , = H; R^2 + R^3 = (S)₂-B-Br)

Die entstandenen dünnen Kristallnadeln wurden abfiltriert, gründlich mit Hexan (4 x 15 mL) gewaschen, aus warmen Ph-F rekristallisiert erneut abfiltriert und die Kristalle im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 215 mg, 56%).

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 52.6 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.97 (s, 2 H, Ph). ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ = 123.0 (s), 139.3 (s). Elementaranalyse berechnet für C₆H₂B₂Br₄S₄ (383.77): C 18.78, H 0.53, S 33.42; gefunden: C 18.89, H 0.95, S 33.63.

2,7-Dibromobenzo[1,2-d:3,4-d']bis(1,3,2-dithioborol) (R^3 , R^4 , = H; R^1 + R^2 = (S)₂-B-Br) **GX14**

Die entstandenen dünnen Kristallnadeln wurden abfiltriert und gründlich mit Hexan (4 x 15 mL) gewaschen und die Waschphase mit der Mutterlauge abermals bei -28 °C über Nacht aufbewahrt um eine zweite Fraktion Kristalle zu erhalten. Die vereinten Kristallfraktionen wurden erneut mit Hexan gewaschen (2 x 10 mL) und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 184 mg, 48%).

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = 52.3 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.58 (s, 2 H, Ph). ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ = 123.7 (s), 139.2 (s). Elementaranalyse berechnet für C₆H₂B₂Br₄S₄ (383.77): C 18.78, H 0.53, S 33.42; gefunden: C 18.82, H 0.70, S 33.15.

Bistribromoboran(2-bromo-4,7-bis(isopropylthio)benzo[d]-1,3,2-dithioborol) (R^1 , R^4 , = S-BBr₃, R^2 , R^3 = H) **GX15**

Die Mutterlauge der Synthese von 2,7-Dibromobenzo[1,2-d:3,4-d']bis(1,3,2-dithioborol) wurde ein weiteres Mal über Nacht bei -28 °C aufbewahrt, die gebildeten blockförmigen Kristalle durch vorsichtiges Dekantieren abgetrennt, mit Hexan gewaschen (2 x 5 mL) und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 5 mg, 0.5%).

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -6.2 (s), 52.3 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (d, ³J_{HH} =6.8 Hz, 12 H), 3.55 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H), 7.45 (s, 2 H). ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ = 22.8 (s), 41.1 (s), 129.4 (s), 131.7 (s). 5%).

Aufgrund der geringen Menge an erhaltenem Produkt konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

2,7,8-Dibromobenzo[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']tris(1,3,2-dithioborol) ($R^1 + R^2$, $R^3 + R^4 = (S)_2$ -B-Br) **GX17**

Die entstandenen dünnen Kristallnadeln wurden abfiltriert, gründlich mit Hexan (4 x 15 ml) gewaschen, aus warmen Ph-F rekristallisiert erneut abfiltriert und die Kristalle im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 322 mg, 60%).

Aufgrund der niedrigen Löslichkeit konnten keine aussagekräftigen NMR-Daten erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet für C₆B₃Br₃S₆ (536.57): C 13.43, S 35.85; gefunden: C 13.43, S 35.51.

2,6-dibromo-4,8-bis(isopropylthio)benzo[1,2-d:4,5-d']bis([1,3,2]dithioborol) (R¹, R⁴, = S-ⁱPr; R²+R³ = (S)₂-B-Br) **GX18**.

Die entstandenen dünnen Kristallnadeln wurden abfiltriert, gründlich mit Hexan und Fluorbenzol (je 3 x 15 ml) gewaschen (Ausbeute: 322 mg, 60%).

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ = -6.2 (s), 52.3 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (d, ³J_{HH} =6.8 Hz, 12 H, CH₃), 3.59 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH). ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ = 24.0 (s), 41.2 (s), 167.6 (s), 172.9 (s). 5%). Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₄B₂Br₂S₆ (532.03): C 27.09, H 2.65, S 36.16; gefunden: C 27.21, H 2.70 S 35.90.

10 Literatur

¹ C.A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J.C. Lorenz, A. Saha, C.H. Senanayake J. Org. Chem. **2008**, 73, 1524-1531.

a) A.R. Hermes, G.S. Girolami *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 10, 1775-1781. b) L.H. Pignolet; *Homogenous catalysis with Metal Phosphine Complexes*; Plenum: New York, **1983**.

a) A. Cahours, A.W. Hofmann Ann. Chem. Pharm. **1857**, 104, 1-39. b) B.W. Malerbi Platinum Metal Rev. **1965**, 9, 47-50.

^{IV} C.A. Tolman, W.C. Seidel, L.W. Gosser J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 1, 53-60.

a) A.B.P. Lever Inorg. Chem. **1990**, 29, 6, 1271-1285. b) L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch,
 R.H. Crabtree Inorg. Chem. **2001**, 40, 23, 5806-5811.

^{VI} D. Astruc Organometallic Chemistry and Catalysis, Springer, **2007**, 608-662.

VII B. Schlummer, U. Scholz Adv. Synth. Catal. **2004**, 346, 13-15, 1599-1626.

VIII S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 10, 3974-3975.

^{IX} S. Cabrera, R.G. Arrayâs, J.C. Carretero *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 47, 16394-16395.

^x M.A. Bennett, H.W. Kouwenhoven, J. Lewis, R.S. Nyholm *J. Chem. Soc.* **1964**, 4570-4577

a) P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Bohler, H. Ruegger, H. Schonberg, H. Gruetzmacher
 Chem. Eur. J. 2004, 10, 17, 4198-4205. b) U. Fischbach, H. Ruegger, H. Gruetzmacher *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 18, 2654-2667.

XII X. Luo, H. Zhang, H. Duan, Q. Liu, L. Zhu, T. Zhang, A. Lei, Org. Lett. **2007**, 9, 22, 4571-4574.

E. Farnetti, G. Nardin, M. Graziani *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 163-172.

XIV X. Fang, C. Zhang, J. Chen, H. Zhu, Y. Yuan *RSC Adv.* **2016**, 6, 45512-45518.

M.A. Casado, V. Hack, J.A. Camerano, M.A. Ciriano, C. Tejel, L.A. Oro *Inorg. Chem.* 2005, 44, 9122-9124.

J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merill, J.C. Smart *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 2, 241-249.

W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz *Eur. J. Inorg. Chem.* **1982**, 115, 5, 1922-1933.

S. Priya, M.S. Balakrishna, J.T. Mague J. Organomet. Chem. **2004**, 689, 3335-3349.

130

A. Carroy, C.R. Langick, J.-M. Lehn, K.E. Matthes, D. Parker *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 580-586.

^{xx} Simon Schlindwein, Diplomarbeit **2012**.

a) G. Bauer, D. Förster, M. Nieger, D. Gudat ZAAC 2014, 640, 2, 325-333. b) G. Bauer, C. Englert,
 M. Nieger, D. Gudat *Inorg. Chim. Acta* 2011, 374, 1, 240-246. c) G. Bauer, Z. Benkő, J. Nuss, M. Nieger,
 D. Gudat *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 40, 2010. d) G. Bauer, *Dissertation* 2013, G. Bauer, Diplomarbeit 2007.

a) S. Chikkali, D. Gudat *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 15, 3005-3009. b) S. Chikkali, S. Magens, D. Gudat, M. Nieger, I. Hartenbach, T. Schleid *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 13, 2207-2213. c) S. Chikkali, D. Gudat, M. Niemeyer *Chem. Comm.* 2007, 9, 981-983. d) S. Chikkali *Dissertation* 2007.

S. Hänisch, Bachelorarbeit **2014**.

L. Malatesta, Isocyanide Complexes of Metals, Progress in Inorganic Chemistry **1959**, 1, 284-291.

^{XXV} Bei Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs [RuCl₂(PR₃)₂(OR₂)] – 10 Verbindungen ähnlichen Typs. Datum der Recherche 22.05.2018, 18.09 Uhr.

F. Bottomley Coord. Chem. Rev. 1978, 26, 7-32. "Nitrosyl Complexes of Ruthenium"

A.L. Spek Acta. Cryst. **2015**, C71, 9-18.

S. Priya, M.S. Balakrishna, J.T. Mague J. Organomet. Chem. **2004**, 689, 3335-3349.

a) M.S. Newman, H.A. Karnes *J. Org. Chem* **1966**, 31, 12, 3980-3984. b) H. Kwart, E.R. Evans, *J. Org. Chem.* 1966, 31, 2, 410-413.

J.N. Harvey, J.J. Jover, G.C. Lloyd-Jones, J.D. Moseley, P. Murray, J.S. Renny *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7612–7615

a) M.R. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada *RSC Adv.* 2016, 6, 1243-1252.
b) W. Zhang, M. Shi *Tetrahedron Lett.* 2004, 45 8921-8924.

^{XXXII} Bei Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs R-S-S-R (R = C oder H) – 2396 Verbindungen ähnlichen Typs. Datum der Recherche 11.06.2018, 17.29 Uhr.

^{XXXIII} L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4376-4380.

^{XXXIV} F.E. Hahn, T. Kreickmann, T. Pape *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3, 535-539.

^{XXXV} T. Umemoto, L.M. Garrick, N. Saito **2012**, *8*, 461-471.

a) M. Schmidt, F.R. Rittig *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 394, 152-156. b) M.F. Lappert *J. Chem. Soc.* **1953**, 0, 2784-2788. c) G.J. Rowlands, R.J. Seacome *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5, 9.

a) R. Goetze, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 1212-1221. b) E.J. McLauchlan, P.N. Gates, E.f. Mooney *Spectrochimica Acta* **1965**, 9, 1445-1448.

G. Schrumpf *Tetrahedron Letters* **1972**, 33, 3421-3424.

P.S. Nejman, B. Morton-Fernandez, N. Black, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, P. Kilian, J.D. Woolins *J. Org. Chem.* **2015**, 776, 7-16.

^{XL} Bei Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs [(HS)₂Ph)] − 7 Verbindungen ähnlichen Typs. Datum der Recherche 22.05.2018, 18.25 Uhr.

C. Abu-Gnim, I. Amer *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 516, 235 – 243.

XLII Spectral data were obtained from Wiley Subscription Services Inc., Hoboken, NJ.

XLIII Carlo Sibold *Bachelorarbeit* **2015.**

a) S. Pollitz, F. Zettler, D. Forst, H. Hess *Z. Naturforschung* **1976**, B, 31, 897. b) H. Noth, R. Staudigl *Chem. Ber.* **1982**, 115, 813.

^{XLV} R.S. Rowland, R. Taylor J. Phys. Chem. **1996**, 100, 7384-7391.

^{XLVI} Bei Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs $R(SR)_2$ -Pd-X₂ – 14 Verbindungen ähnlichen Typs. Datum der Recherche 11.06.2018, 17.55 Uhr

^{XLVII} Bei Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs R(SR)(S)-Pd-L₂ – 6 Verbindungen ähnlichen Typs. Datum der Recherche 11.06.2018, 17.49 Uhr

^{XLVIII} Bei Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs RS₂-Pd-L₂ – 17 Verbindungen ähnlichen Typs. Datum der Recherche 11.06.2018, 17.42 Uhr.

XLIX Annabelle Krauß *Bachelorarbeit* **2016**.

^L C. Makedonas, C.A. Mitsopoulou, G.J. Lahoz, A.I. Balana *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8853-8857.

^{LI} A. Benefiel, D.M. Roundhill, W.C. Fultz, A.L. Rheingold Inorg. Chem. **1984**, 23, 3316-3328.

^{LII} A. Bondi *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3, 441-451.

R. Cao, M. Hong, F. Jiang, H. Liu *Acta Crystallogr. Sec. C: Cryst. Struct. Commun.* 1995, 51, 12801284.

132

^{LIV} V.P. Munk, S.T. Cham, R.R. Fenton, R.K. Hocking, T.W. Hambley, *Austr. J. Chem.* **2002**, 55, 8, 523-529.

^{LV} Bei Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen des Typs [NiS₃P] – 113 Verbindungen ähnlichen Typs. Datum der Recherche 22.05.2018, 18.42 Uhr.

^{LVI} R. Cao, Z. Huang, X. Lei, B. Kang, M. Hong, H. Liu *Chin. J. Chem.* **1992**, 10, 227-232.

D. Sellmann, K. Engl, F.W. Heinemann, J. Sieler *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1079-1089.

Ergebnis einer Literaturrecherche für Cul-, CuP-, S₂PdP₂-Fragmente mit 552, 1005 bzw. 332 Verbindungen; Stand 22.05.2018

^{LIX} A. Koutsari, F. Karasmani, E. Kapetanaki, D.I. Zainuddin, A. G. Hatzidimitriou, P. Angaridis, P. Aslanidis Inorganica Chimica Acta **2017**, 458, 138-145.

^{LX} M. Nakamoto, H. Koijman, M. Paul, W. Hiller, H. Schmidbaur ZAAC **1993**, 619, 1341-1346.

^{LXI} Ergebnis einer Literaturrecherche für R₃P-H-Fragmente mit 357 Verbindungen; Stand 22.05.2018.

^{LXII} A. Schier, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 756-797.

^{LXIII} Ergebnis einer Literaturrecherche für PPh₃AgS₃-Fragmente mit 78 Verbindungen; Stand 22.09.2018.

G. Soldan, M.A. Aljuhani, M.S. Bootharaju, L.G. AbdulHalim, M.R. Parida, A.H. Emwas, O.F. Mohammed, O.M. Bakr *Angew. Chemie., Int. Ed.* **2016**, 55, 5749ff.

^{LXV} Ergebnis einer Literaturrecherche für PPh₃Ag(S)₂-Fragmente mit 198 Verbindungen; Stand 04.09.2017.

LXVI S.C. Eady, M.M. MacInnes, N. Lehnert *Inorg. Chem* **2017**, 56, 11654-11667.

(a) J.A. McCleverty *Prog. Inorg. Chem.* 1968, 10, 49–221. (b) G.N. Schrauzer *Acc. Chem. Res.*1969, 2, 72–80. (c) R.P. Burns, C.A. McAuliffe *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1979, 22, 303–348. (d)
E. Hoyer, W. Dietzsch, W.Z. Schroth *Chem.* 1971, 11, 41–53. (e) U.T. Mueller-Westerhoff, B. Vance,
D.I. Yoon *Tetrahedron* 1991, 47, 909–932. (f) P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi.
R.A. Clark, A.E. Underhill *Coord. Chem. Rev.* 1991, 110, 115–160. (g) E.I. Stiefel *Progress in Inorganic Chemistry Vol.* 52: DithioleneChemistry; Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2004.

K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5345-5360.

133

LXIX Ergebnis einer Literaturrecherche für [(bdt)₂M]-Fragmente mit 178 Verbindungen; Stand 22.05.2018.

^{LXX} T. Petrenko, K. Ray, K.E. Wieghardt, F. Neese *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4422-4436.

K. Mrková, J. Kamenícek, Z. Sindelar, L. Kvítek *Transition Metal Chemistry*, **2004**, 29, 238-244.

(a) P.J. van der Put, A.A. Schilperoord Inorg. Chem 1974, 13,2476-2481. (b) K. Ray, A. Begum,
T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K.J. Wieghardt *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4403–4415. (c) F.L. Benedito, T. Petrenko, E. Bill, T. Weyhermüller, K.J. Wieghardt, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 10913–10925.

LXXIII G.M. Sheldrick *Acta Crystallogr.* **2008**, 64, 1, 112-122.

Kristallographischer Anhang

Bis[3-((diphenylphosphoryl)-methyl)benzo-1,2-dithiolato]nickelat(III) PPh4 [GX37]

Empirical formula	C64 H56 Ni O3 P3 S4	
Formula weight	1152.94	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.0432(9) Å	α= 105.542(7)°.
	b = 15.4855(15) Å	β=95.910(7)°.
	c = 19.0264(18) Å	$\gamma = 96.594(8)^{\circ}.$
Volume	2804.2(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.365 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.066 mm ⁻¹	
F(000)	1202	
Crystal size	0.151 x 0.046 x 0.024 mm ³	
Theta range for data collection	2.434 to 66.344°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -18<=k<=15, -22<=l<=16	
Reflections collected	35660	
Independent reflections	9452 [R(int) = 0.1166]	
Completeness to theta = 66.344°	95.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7295 and 0.6181	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9452 / 7 / 646	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1194	
R indices (all data)	R1 = 0.0981, $wR2 = 0.1396$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.785 and -0.426 e.Å ⁻³	

3-[(Methyldiphenylphosphonium)methyl]benzo-1,2-dithiol GX44

Empirical formula	C20 H20 I P S2	
Formula weight	482.35	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 17.0200(9) Å	α= 90°.
	b = 12.6891(7) Å	β=100.023(2)°.
	c = 19.3256(14) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	4110.0(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.559 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.839 mm ⁻¹	
F(000)	1920	
Crystal size	0.206 x 0.182 x 0.101 mm ³	
Theta range for data collection	2.013 to 28.268°.	
Index ranges	-21<=h<=22, -15<=k<=16, -25<=l<=25	
Reflections collected	20407	
Independent reflections	5016 [R(int) = 0.0441]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8568 and 0.7296	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5016 / 0 / 223	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0529	
R indices (all data)	R1 = 0.0514, wR2 = 0.0587	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.490 e.Å ⁻³	

Bis[3-((diphenylphosphonio)methyl)benzo-1,2-dithiolato]Nickel(III)

Hexafluorophosphaten [GX47]

Empirical formula	C46 H50 F6 N2 Ni O2	C46 H50 F6 N2 Ni O2 P3 S4	
Formula weight	1056.74		
Temperature	130(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.6242(5) Å	$\alpha = 81.091(4)^{\circ}.$	
	b = 8.6343(5) Å	$\beta = 84.062(4)^{\circ}.$	
	c = 20.3168(13) Å	$\gamma = 67.237(3)^{\circ}.$	
Volume	1217.01(14) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.442 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.731 mm ⁻¹		
F(000)	547	547	
Crystal size	0.492 x 0.281 x 0.066 n	0.492 x 0.281 x 0.066 mm ³	
Theta range for data collection	2.032 to 28.327°.	2.032 to 28.327°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -11<=k<=	-10<=h<=10, -11<=k<=11, -26<=l<=27	
Reflections collected	23894	23894	
Independent reflections	6017 [R(int) = 0.0463]	6017 [R(int) = 0.0463]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6779		
Refinement method	Full-matrix least-square	s on F ²	
Data / restraints / parameters	6017 / 0 / 294	6017 / 0 / 294	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	1.013	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0778	
R indices (all data)	R1 = 0.0656, wR2 = 0.0	R1 = 0.0656, wR2 = 0.0884	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.476 and -0.374 e.Å ⁻³	0.476 and -0.374 e.Å ⁻³	

Tetraphenylphosphenium Bis[3-((diphenylphosphoryl)methyl)benzo-1,2-dithiolato]-

cuprat (III) PPh4**[GX38]**

Empirical formula	C63 H52 Cu N O4 P3 S	C63 H52 Cu N O4 P3 S4	
Formula weight	1171.74	1171.74	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 10.0637(3) Å	$\alpha = 104.992(2)^{\circ}.$	
	b = 15.3984(5) Å	$\beta = 96.998(2)^{\circ}.$	
	c = 19.1797(7) Å	$\gamma = 95.660(3)^{\circ}.$	
Volume	2823.25(16) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.378 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.669 mm ⁻¹		
F(000)	1214	1214	
Crystal size	0.433 x 0.302 x 0.192 n	0.433 x 0.302 x 0.192 mm ³	
Theta range for data collection	1.382 to 26.424°.	1.382 to 26.424°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -19<=k<=	-12<=h<=12, -19<=k<=19, -23<=l<=23	
Reflections collected	82466	82466	
Independent reflections	11549 [R(int) = 0.0399]	11549 [R(int) = 0.0399]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6993	0.7454 and 0.6993	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11549 / 17 / 649	11549 / 17 / 649	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.033	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0	R1 = 0.0372, $wR2 = 0.0844$	
R indices (all data)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0	R1 = 0.0538, $wR2 = 0.0929$	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.717 and -0.762 e.Å ⁻³	0.717 and -0.762 e.Å ⁻³	

Bis[3-((diphenylphosphonio)methyl)benzo-1,2-dithiolato](Kupfer(III)

Hexafluorophosphaten GX48]

Empirical formula	C46 H50 Cu F6 N2 O2 P3 S4	
Formula weight	1061.57	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.6492(8) Å	α= 81.265(6)°.
	b = 8.5821(8) Å	β= 83.837(5)°.
	c = 20.288(2) Å	$\gamma = 67.165(5)^{\circ}$.
Volume	1211.5(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.455 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.785 mm ⁻¹	
F(000)	548	
Crystal size	0.370 x 0.123 x 0.086 mm ³	
Theta range for data collection	2.034 to 26.535°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -25<=l<=25	
Reflections collected	18110	
Independent reflections	4994 [R(int) = 0.0668]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6889	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4994 / 0 / 294	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0432, $wR2 = 0.0834$	
R indices (all data)	R1 = 0.0826, w $R2 = 0.0972$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.427 and -0.340 e.Å ⁻³	

Oxobis(Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxyaltobenzo-

triphenylphosphanruthenium(II)-µ-hydroxotitan(IV)) EHX3

Empirical formula	C74.50 H65 O6 P3 Ru T	C74.50 H65 O6 P3 Ru Ti	
Formula weight	1298.14	1298.14	
Temperature	100(2) K	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 45.7006(15) Å	<i>α</i> =90°.	
	b = 12.5764(4) Å	$\beta = 115.865(2)^{\circ}$	
	c = 23.9439(8) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	12383.1(7) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.393 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.505 mm ⁻¹	0.505 mm ⁻¹	
F(000)	5368	5368	
Crystal size	0.344 x 0.110 x 0.041 m	0.344 x 0.110 x 0.041 mm ³	
Theta range for data collection	1.693 to 26.499°.	1.693 to 26.499°.	
Index ranges	-57<=h<=57, -15<=k<=	-57<=h<=57, -15<=k<=15, -29<=l<=29	
Reflections collected	88980	88980	
Independent reflections	12786 [R(int) = 0.0630]	12786 [R(int) = 0.0630]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9276	1.0000 and 0.9276	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12786 / 61 / 793	12786 / 61 / 793	
Goodness-of-fit on F ²	1.018	1.018	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0722	
R indices (all data)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.0	R1 = 0.0564, wR2 = 0.0801	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.633 and -0.497 e.Å ⁻³	0.633 and -0.497 e.Å ⁻³	

Bis(3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)(3-[(diphenyl-phosphanyl(methyl))]-1-hydroxylato-2-hydroxybenzo)-ruthenium(II) **CX8**

Empirical formula	C60 H55 Cl6 O6 P3 Ru	C60 H55 Cl6 O6 P3 Ru	
Formula weight	1278.72	1278.72	
Temperature	100(2) K		
Wavelength	1.54178 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 22.6613(18) Å	<i>α</i> = 90°.	
	b = 14.9430(12) Å	$\beta = 96.018(4)^{\circ}.$	
	c = 33.212(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}.$	
Volume	11184.7(15) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.519 Mg/m ³		
Absorption coefficient	6.139 mm ⁻¹	6.139 mm ⁻¹	
F(000)	5232		
Crystal size	0.083 x 0.081 x 0.077 m	0.083 x 0.081 x 0.077 mm ³	
Theta range for data collection	3.549 to 66.784°.	3.549 to 66.784°.	
Index ranges	-23<=h<=26, -17<=k<=1	-23<=h<=26, -17<=k<=16, -26<=l<=38	
Reflections collected	34031	34031	
Independent reflections	9492 [R(int) = 0.0591]	9492 [R(int) = 0.0591]	
Completeness to theta = 66.784°	95.7 %	95.7 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7655	1.0000 and 0.7655	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9492 / 26 / 585	9492 / 26 / 585	
Goodness-of-fit on F ²	1.041		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.10	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1045	
R indices (all data)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.11	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1124	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.707 and -0.772 e.Å- 3	0.707 and -0.772 e.Å ⁻³	

Oxobis(Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxyaltobenzo-

triphenylphosphanruthenium(II)-µ-hydroxotitan(IV)) CX7

Empirical formula	C114 H96 Cl4 O11 P6	C114 H96 Cl4 O11 P6 Ru2 Ti2	
Formula weight	2267.46	2267.46	
Temperature	110(2) K	110(2) K	
Wavelength	1.54178 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 14.7743(9) Å	$\alpha = 69.301(3)^{\circ}.$	
	b = 16.6961(9) Å	β= 72.665(4)°.	
	c = 22.7138(13) Å	$\gamma = 89.507(4)^{\circ}$.	
Volume	4973.7(5) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.514 Mg/m ³		
Absorption coefficient	6.140 mm ⁻¹		
F(000)	2316		
Crystal size	0.096 x 0.053 x 0.031 n	0.096 x 0.053 x 0.031 mm ³	
Theta range for data collection	2.846 to 66.585°.	2.846 to 66.585°.	
Index ranges	-17<=h<=15, -19<=k<=	-17<=h<=15, -19<=k<=16, -26<=l<=23	
Reflections collected	54515	54515	
Independent reflections	16772 [R(int) = 0.0750]	16772 [R(int) = 0.0750]	
Completeness to theta = 66.585°	95.4 %	95.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.6443	0.7528 and 0.6443	
Refinement method	Full-matrix least-square	es on F ²	
Data / restraints / parameters	16772 / 36 / 1218	16772 / 36 / 1218	
Goodness-of-fit on F ²	1.016		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1053	
R indices (all data)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1	R1 = 0.0746, $wR2 = 0.1174$	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	1.965 and -1.363 e.Å ⁻³	1.965 and -1.363 e.Å ⁻³	

Bis-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-hydroxyalto-2-hydroxobenzo-triphenyl-

phosphanruthenium(II) CX6

Empirical formula	C57 H50 Cl O4.50 P3 Ru	
Formula weight	1036.40	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.5434(7) Å	α= 90°.
	b = 20.9149(14) Å	β=93.259(6)°.
	c = 22.2947(17) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	4908.3(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.402 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.393 mm ⁻¹	
F(000)	2136	
Crystal size	$0.085 \ x \ 0.071 \ x \ 0.051 \ mm^3$	
Theta range for data collection	2.899 to 66.410°.	
Index ranges	-11<=h<=12, -24<=k<=22, -26<=l<=12	
Reflections collected	37553	
Independent reflections	8263 [R(int) = 0.1173]	
Completeness to theta = 66.410°	95.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8263 / 4 / 607	
Goodness-of-fit on F ²	1.065	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1438	
R indices (all data)	R1 = 0.0935, wR2 = 0.1581	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.617 and -0.573 e.Å ⁻³	

Bis-tert-butylisocyanido-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1-oxo-2-hydroxy-benzo-3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxy-benzo-ruthenium(II) **CX3**

Empirical formula	C54 H65 Cl N4 O6 P2 R	C54 H65 Cl N4 O6 P2 Ru	
Formula weight	1064.56	1064.56	
Temperature	100(2) K	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P21/c		
Unit cell dimensions	a = 14.1543(12) Å	α=90°.	
	b = 13.9756(11) Å	β=96.938(4)°.	
	c = 26.908(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	5283.8(7) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.338 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.460 mm ⁻¹		
F(000)	2224	2224	
Crystal size	0.948 x 0.574 x 0.386 m	0.948 x 0.574 x 0.386 mm ³	
Theta range for data collection	1.644 to 30.558°.	1.644 to 30.558°.	
Index ranges	-19<=h<=19, -19<=k<=1	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -38<=l<=38	
Reflections collected	64071	64071	
Independent reflections	15510 [R(int) = 0.0267]	15510 [R(int) = 0.0267]	
Completeness to theta = 25.242°	97.7 %	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6612	0.7461 and 0.6612	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15510 / 3 / 627	15510 / 3 / 627	
Goodness-of-fit on F ²	1.331	1.331	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0723, wR2 = 0.13	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1526	
R indices (all data)	R1 = 0.0864, wR2 = 0.15	R1 = 0.0864, wR2 = 0.1592	
Extinction coefficient	0.00041(6)	0.00041(6)	
Largest diff. peak and hole	1.768 and -1.560 e.Å ⁻³	1.768 and -1.560 e.Å ⁻³	

3-[(diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dioxo-benzochloronitrosyl-ruthenium(II) CX5

Empirical formula	C38 H32 Cl N O5 P2 R	C38 H32 Cl N O5 P2 Ru	
Formula weight	781.10	781.10	
Temperature	100(2) K	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 10.0542(16) Å	$\alpha = 104.762(10)^{\circ}.$	
	b = 11.0872(14) Å	β=100.218(10)°.	
	c = 16.2549(32) Å	$\gamma = 103.057(7)^{\circ}$.	
Volume	1652.9(5) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.569 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.699 mm ⁻¹		
F(000)	796		
Crystal size	0.094 x 0.086 x 0.043 m	0.094 x 0.086 x 0.043 mm ³	
Theta range for data collection	1.982 to 26.613°.	1.982 to 26.613°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -13<=k<=	-12<=h<=12, -13<=k<=13, -20<=l<=20	
Reflections collected	32718	32718	
Independent reflections	6822 [R(int) = 0.1018]	6822 [R(int) = 0.1018]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7317 and 0.6932	0.7317 and 0.6932	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6822 / 2 / 439	6822 / 2 / 439	
Goodness-of-fit on F ²	1.003	1.003	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0766	
R indices (all data)	R1 = 0.1029, wR2 = 0.0	R1 = 0.1029, wR2 = 0.0894	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.551 and -0.603 e.Å ⁻³	0.551 and -0.603 e.Å ⁻³	

Bistribromoboran(2-bromo-4,7-bis(isopropylthio)benzo[d]-1,3,2-dithioborol) GX16

Empirical formula	C9 H9 B2 Br3 S4	
Formula weight	506.75	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 7.6486(6) Å	α=90°.
	b = 14.1797(9) Å	$\beta = 96.171(2)^{\circ}.$
	c = 15.0546(12) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1623.3(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.074 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.947 mm ⁻¹	
F(000)	968	
Crystal size	0.348 x 0.280 x 0.280 mm ³	
Theta range for data collection	1.978 to 28.275°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -17<=k<=18, -20<=l<=20	
Reflections collected	15253	
Independent reflections	3995 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.2596 and 0.1095	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3995 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0388	
R indices (all data)	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0443	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.513 and -0.559 e.Å ⁻³	
Bistribromoboran(2-bromo-4,7-bis(isopropylthio)benzo[d]-1,3,2-dithioborol **GX15**

Empirical formula	C12 H16 B3 Br7 S4	
Formula weight	880.29	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.1081(5) Å	α= 97.811(3)°.
	b = 10.9683(6) Å	β=103.292(3)°.
	c = 15.0822(8) Å	$\gamma = 101.172(3)^{\circ}.$
Volume	1257.54(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.325 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.498 mm ⁻¹	
F(000)	824	
Crystal size	0.336 x 0.181 x 0.158 mm ³	
Theta range for data collection	1.927 to 28.418°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -12<=k<=14, -20<=l<=20	
Reflections collected	22472	
Independent reflections	6281 [R(int) = 0.0587]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.3706 and 0.0957	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6281 / 0 / 239	
Goodness-of-fit on F ²	0.966	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0456	
R indices (all data)	R1 = 0.0700, wR2 = 0.0514	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.600 and -0.686 e.Å ⁻³	

Tribromoboran(2-Bromo-4-(isopropylthio)benzo[d]-1,3,2-dithioborol) GX13

Empirical formula	C9 H10 B2 Br4 S3	
Formula weight	555.61	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 21.395(4) Å	α=90°.
	b = 10.626(2) Å	β=112.32(3)°.
	c = 15.892(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	3342.2(13) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.208 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.986 mm ⁻¹	
F(000)	2096	
Crystal size	$0.252 \text{ x } 0.247 \text{ x } 0.203 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.058 to 26.381°.	
Index ranges	-26<=h<=24, -11<=k<=13, -19<=l<=19	
Reflections collected	13085	
Independent reflections	3412 [R(int) = 0.0505]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	01829 and 0.0959	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3412 / 0 / 165	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0415, $wR2 = 0.0732$	
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.0797	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.356 and -1.087 e.Å ⁻³	

Tetraethylammonium

Bis[3-((diphenylphosphoryl)methyl)benzo-1,2-dithiolato]-

cobaltat(III) NEt₄[GX36]

Empirical formula	C46 H50 Co N O2 P2 S	C46 H50 Co N O2 P2 S4	
Formula weight	897.98	897.98	
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 24.417(3) Å	<i>α</i> = 90°.	
	b = 11.1257(14) Å	$\beta = 111.050(3)^{\circ}.$	
	c = 16.921(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	4289.9(9) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.390 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.709 mm ⁻¹		
F(000)	1880		
Crystal size	0.534 x 0.229 x 0.100 r	0.534 x 0.229 x 0.100 mm ³	
Theta range for data collection	2.037 to 26.516°.	2.037 to 26.516°.	
Index ranges	-30<=h<=28, -13<=k<=	-30<=h<=28, -13<=k<=13, -21<=l<=20	
Reflections collected	14707	14707	
Independent reflections	4295 [R(int) = 0.0341]	4295 [R(int) = 0.0341]	
Completeness to theta = 25.242°	97.7 %	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from ec	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6442		
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4295 / 0 / 292		
Goodness-of-fit on F ²	1.045		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0410, w	R1 = 0.0410, w $R2 = 0.0822$	
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.0000000000000000000000000000000000	R1 = 0.0762, wR2 = 0.0984	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.524 and -0.405 e.Å ⁻³	0.524 and -0.405 e.Å ⁻³	

3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzol GX4

Empirical formula	C25 H29 O P S2	
Formula weight	440.57	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	p 21/n	
Unit cell dimensions	a = 6.3515(12) Å	α=90°.
	b = 20.724(3) Å	β= 98.948(9)°.
	c = 17.811(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2315.9(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.264 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.313 mm ⁻¹	
F(000)	936	
Crystal size	$0.16 \ x \ 0.07 \ x \ 0.05 \ mm^3$	
Theta range for data collection	1.52 to 25.06°.	
Index ranges	-7<=h<=7, -24<=k<=24, -20<=l<=21	
Reflections collected	18735	
Independent reflections	4146 [R(int) = 0.0999]	
Completeness to theta = 25.06°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6256	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4146 / 0 / 267	
Goodness-of-fit on F ²	1.094	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0945, wR2 = 0.2550	
R indices (all data)	R1 = 0.1425, wR2 = 0.2801	
Largest diff. peak and hole	1.227 and -0.539 e.Å ⁻³	

3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiol GX9

Empirical formula	C19 H17 O P S2	
Formula weight	356.41	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 11.4978(5) Å	α= 90°.
	b = 13.3495(6) Å	β= 90°.
	c = 22.0594(11) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	3385.9(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.398 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.410 mm ⁻¹	
F(000)	1488	
Crystal size	0.582 x 0.390 x 0.228 mm ³	
Theta range for data collection	1.846 to 30.481°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -19<=k<=14, -31<=l<=31	
Reflections collected	33966	
Independent reflections	5140 [R(int) = 0.0516]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6599	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5140 / 0 / 216	
Goodness-of-fit on F ²	1.121	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.1004	
R indices (all data)	R1 = 0.0640, wR2 = 0.1085	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.615 and -0.707 e.Å ⁻³	

Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato)palladium(II) GX22

Empirical formula	C44 H46 N2 O2 P2 Pd S4	
Formula weight	931.41	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 14.2038(10) Å	α= 90°.
	b = 8.1279(5) Å	β=106.460(5)°.
	c = 19.2114(13) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2127.0(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.454 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.373 mm ⁻¹	
F(000)	960	
Crystal size	$0.240 \ x \ 0.078 \ x \ 0.026 \ mm^3$	
Theta range for data collection	3.445 to 66.277°.	
Index ranges	-14<=h<=16, -9<=k<=8, -20<=l<=22	
Reflections collected	14085	
Independent reflections	3584 [R(int) = 0.0638]	
Completeness to theta = 66.277°	96.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8787 and 0.3440	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3584 / 0 / 254	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1181	
R indices (all data)	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1305	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.777 and -0.620 e.Å ⁻³	

Triethylammonium Bis[3-((diphenylphosphoryl)-methyl)benzo-1,2-dithiolato]nickelat

(III) HNEt₃[GX37]

Empirical formula	C44 H46 N Ni O2 P2 S	C44 H46 N Ni O2 P2 S4	
Formula weight	869.71	869.71	
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 12.690(2) Å	α= 109.413(6)°.	
	b = 13.161(3) Å	β=99.263(6)°.	
	c = 13.853(3) Å	$\gamma = 92.666(5)^{\circ}.$	
Volume	2141.1(7) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.349 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.760 mm ⁻¹		
F(000)	910		
Crystal size	0.121 x 0.083 x 0.074 t	0.121 x 0.083 x 0.074 mm ³	
Theta range for data collection	1.587 to 25.049°.		
Index ranges	-15<=h<=14, -15<=k<=	-15<=h<=14, -15<=k<=15, -16<=l<=16	
Reflections collected	29254		
Independent reflections	7506 [R(int) = 0.1302]		
Completeness to theta = 25.049°	98.8 %	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from ec	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7307 and 0.6747		
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7506 / 0 / 494	7506 / 0 / 494	
Goodness-of-fit on F ²	0.976		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0627, wR2 = 0.	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1056	
R indices (all data)	R1 = 0.1655, wR2 = 0.	R1 = 0.1655, wR2 = 0.1367	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.823 and -0.618 e.Å ⁻³		

3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiol GX10

Empirical formula	C19 H17 P S2	
Formula weight	340.42	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 5.4293(4) Å	α= 90°.
	b = 17.2807(10) Å	$\beta = 95.141(3)^{\circ}.$
	c = 17.9861(11) Å	$\gamma = 90^{\circ}.$
Volume	1680.71(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.345 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.405 mm ⁻¹	
F(000)	712	
Crystal size	0.49 x 0.22 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.64 to 28.34°.	
Index ranges	-7<=h<=7, -22<=k<=23, -23<=	=1<=23
Reflections collected	28887	
Independent reflections	4173 [R(int) = 0.0365]	
Completeness to theta = 28.34°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7077	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4173 / 0 / 207	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0832	
R indices (all data)	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0889	
Largest diff. peak and hole	0.511 and -0.229 e.Å ⁻³	

3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-dichlorobenzol GX3

Empirical formula	C19 H15 Cl2 O P	
Formula weight	361.18	
Temperature	110(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 5.4262(5) Å	α= 90°.
	b = 9.5083(9) Å	$\beta = 90.447(4)^{\circ}.$
	c = 32.704(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1687.3(3) Å ³	
Ζ	4	
Density (calculated)	1.422 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.480 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Crystal size	0.245 x 0.108 x 0.082 mm ³	
Theta range for data collection	2.231 to 26.365°.	
Index ranges	-6<=h<=6, -11<=k<=10, -40<=l<=36	
Reflections collected	12694	
Independent reflections	3448 [R(int) = 0.0719]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivaler	nts
Max. and min. transmission	0.7444 and 0.6973	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3448 / 0 / 245	
Goodness-of-fit on F ²	1.011	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.0800	
R indices (all data)	R1 = 0.0874, wR2 = 0.0927	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.376 and -0.396 e.Å ⁻³	

Bis((3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato))dichloro-trispalladium(II))

GX25

Empirical formula	C40 H36 Cl2 O P2 Pd3 S	C40 H36 Cl2 O P2 Pd3 S5	
Formula weight	1145.03	1145.03	
Temperature	130(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 12.3376(12) Å	$\alpha = 65.967(4)^{\circ}.$	
	b = 13.4881(13) Å	β= 80.046(5)°.	
	c = 14.4609(12) Å	$\gamma = 65.921(6)^{\circ}$.	
Volume	2006.5(3) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.895 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.837 mm ⁻¹		
F(000)	1132		
Crystal size	0.100 x 0.087 x 0.036 m	m ³	
Theta range for data collection	1.542 to 26.432°.		
Index ranges	-15<=h<=15, -16<=k<=1	-15<=h<=15, -16<=k<=16, -18<=l<=17	
Reflections collected	29651		
Independent reflections	8190 [R(int) = 0.1224]		
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %		
Absorption correction	Numerical		
Max. and min. transmission	0.9251 and 0.8308	0.9251 and 0.8308	
Refinement method	Full-matrix least-squares	on F ²	
Data / restraints / parameters	8190 / 175 / 478	8190 / 175 / 478	
Goodness-of-fit on F ²	0.955		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.06	501	
R indices (all data)	R1 = 0.1308, wR2 = 0.07	749	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.852 and -0.826 e.Å ⁻³		

Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato)platin(II) GX26

Empirical formula	C44 H46 N2 O2 P2 Pt S4	
Formula weight	1020.10	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 14.168(2) Å	α=90°.
	b = 8.1385(10) Å	β=106.270(8)°.
	c = 19.202(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2125.5(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.594 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.612 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal size	0.130 x 0.111 x 0.031 mm ³	
Theta range for data collection	1.592 to 25.003°.	
Index ranges	-15<=h<=16, -9<=k<=9, -22<=l<=22	
Reflections collected	24797	
Independent reflections	3742 [R(int) = 0.1181]	
Completeness to theta = 25.003°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	its
Max. and min. transmission	0.7334 and 0.6282	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3742 / 0 / 256	
Goodness-of-fit on F ²	1.000	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0533	
R indices (all data)	R1 = 0.0861, wR2 = 0.0617	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.929 and -0.691 e.Å ⁻³	

GX24

Empirical formula	C57 H45 P3 Pd3 S6	
Formula weight	1334.40	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 14.7453(8) Å	$\alpha = 66.525(3)^{\circ}$.
	b = 15.4025(9) Å	β= 85.056(4)°.
	c = 15.5663(9) Å	$\gamma = 67.845(3)^{\circ}$.
Volume	2994.8(3) Å ³	
Ζ	2	
Density (calculated)	1.480 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.214 mm ⁻¹	
F(000)	1332	
Crystal size	$0.475 \ x \ 0.195 \ x \ 0.144 \ mm^3$	
Theta range for data collection	1.430 to 33.260°.	
Index ranges	-22<=h<=22, -23<=k<=23, -23	s<=1<=23
Reflections collected	119774	
Independent reflections	22444 [R(int) = 0.0425]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivaler	its
Max. and min. transmission	0.7465 and 0.6462	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	22444 / 0 / 623	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0575	
R indices (all data)	R1 = 0.0563, wR2 = 0.0661	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.227 and -0.584 e.Å ⁻³	

Bis((3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-1,2-dithiolato)nickel) GX27

Empirical formula	C39 H32 Cl2 Ni2 P2 S4	C39 H32 Cl2 Ni2 P2 S4	
Formula weight	879.14	879.14	
Temperature	130(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 12.0719(7) Å	α= 73.097(3)°.	
	b = 12.6770(8) Å	$\beta = 73.798(3)^{\circ}.$	
	c = 13.5404(8) Å	$\gamma = 83.922(4)^{\circ}$.	
Volume	1903.2(2) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.534 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.462 mm ⁻¹		
F(000)	900		
Crystal size	0.604 x 0.407 x 0.383 m	0.604 x 0.407 x 0.383 mm ³	
Theta range for data collection	1.994 to 30.529°.		
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -19<=l<=19		
Reflections collected	42069		
Independent reflections	11604 [R(int) = 0.0259]		
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6681	0.7461 and 0.6681	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11604 / 0 / 442	11604 / 0 / 442	
Goodness-of-fit on F ²	1.031		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0565	
R indices (all data)	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0597	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.809 and -0.806 e.Å ⁻³		

3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzo-palladium(II)dichlorid

GX20

Empirical formula	C46 H52 O4 P2 Pd S4	C46 H52 O4 P2 Pd S4	
Formula weight	965.45	965.45	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 9.5536(19) Å	$\alpha = 108.40(3)^{\circ}.$	
	b = 9.946(2) Å	$\beta = 108.87(3)^{\circ}.$	
	c = 13.424(3) Å	$\gamma = 96.42(3)^{\circ}.$	
Volume	1112.3(5) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.441 Mg/m ³	1.441 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.719 mm ⁻¹	0.719 mm ⁻¹	
F(000)	500	500	
Crystal size	0.175 x 0.106 x 0.045 m	0.175 x 0.106 x 0.045 mm ³	
Theta range for data collection	1.729 to 24.970°.	1.729 to 24.970°.	
Index ranges	-11<=h<=10, -11<=k<=	-11<=h<=10, -11<=k<=11, -15<=l<=15	
Reflections collected	14179	14179	
Independent reflections	3719 [R(int) = 0.0457]	3719 [R(int) = 0.0457]	
Completeness to theta = 24.970°	95.3 %	95.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6812	0.7452 and 0.6812	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3719 / 0 / 261	3719 / 0 / 261	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	1.044	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0706	
R indices (all data)	R1 = 0.0670, wR2 = 0.0	R1 = 0.0670, wR2 = 0.0803	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.422 and -0.628 e.Å ⁻³	0.422 and -0.628 e.Å ⁻³	

 $\mu - Nitrido-bis (triphenylphosphan) \quad (PPN) \quad Tris (3-[(Diphenylphosphanyl)methyl] benzo-$

dithiolato)-pentaargentat PPN[GX31]

Empirical formula	C95 H81 Ag5 N3 O4 P	C95 H81 Ag5 N3 O4 P5 S6	
Formula weight	2215.18	2215.18	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 13.6974(8) Å	α= 81.064(3)°.	
	b = 18.5199(10) Å	$\beta = 71.090(3)^{\circ}.$	
	c = 18.7600(11) Å	$\gamma = 82.297(4)^{\circ}.$	
Volume	4429.6(4) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.661 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.371 mm ⁻¹	1.371 mm ⁻¹	
F(000)	2220	2220	
Crystal size	0.411 x 0.124 x 0.054 n	0.411 x 0.124 x 0.054 mm ³	
Theta range for data collection	1.578 to 28.342°.	1.578 to 28.342°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -24<=k<=	-18<=h<=18, -24<=k<=24, -25<=l<=25	
Reflections collected	80768	80768	
Independent reflections	21989 [R(int) = 0.0664	21989 [R(int) = 0.0664]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	99.8 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9371 and 0.6942	0.9371 and 0.6942	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	21989 / 0 / 1066	21989 / 0 / 1066	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	1.002	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0614	
R indices (all data)	R1 = 0.0837, wR2 = 0.0	R1 = 0.0837, $wR2 = 0.0720$	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.678 and -0.732 e.Å ⁻³	0.678 and -0.732 e.Å ⁻³	

3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-2-isopropylthio-1-thiobenzol GX6

Empirical formula	C22 H23 O P S2		
Formula weight	398.49		
Temperature	130(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P21/c		
Unit cell dimensions	a = 10.3153(8) Å	α= 90°.	
	b = 16.9255(12) Å	$\beta = 90.667(3)^{\circ}.$	
	c = 11.5086(10) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	2009.2(3) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.317 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.353 mm ⁻¹		
F(000)	840		
Crystal size	0.585 x 0.373 x 0.258 n	0.585 x 0.373 x 0.258 mm ³	
Theta range for data collection	1.974 to 30.485°.	1.974 to 30.485°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -24<=k<=	-14<=h<=14, -24<=k<=24, -16<=l<=16	
Reflections collected	29124	29124	
Independent reflections	6112 [R(int) = 0.0345]	6112 [R(int) = 0.0345]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7010	0.7461 and 0.7010	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6112 / 0 / 236	6112 / 0 / 236	
Goodness-of-fit on F ²	1.037		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1210	
R indices (all data)	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1331	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	2.530 and -0.751 e.Å ⁻³	2.530 and -0.751 e.Å ⁻³	

Tetramethylammonium

Tris(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)-

pentacuprat) NMe₄[GX33]

Empirical formula	C63 H60 Cu5 N2 P3 S6	C63 H60 Cu5 N2 P3 S6 [+ 2(C2 H3 N)]	
Formula weight	1448.10	1448.10	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 37.5221(17) Å	α=90°.	
	b = 17.7916(7) Å	$\beta = 131.838(5)^{\circ}$	
	c = 26.3165(11) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	13089.0(12) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.470 Mg/m ³	1.470 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.575 mm ⁻¹	4.575 mm ⁻¹	
F(000)	5904	5904	
Crystal size	0.177 x 0.136 x 0.024 n	0.177 x 0.136 x 0.024 mm ³	
Theta range for data collection	2.944 to 66.548°.	2.944 to 66.548°.	
Index ranges	-43<=h<=44, -15<=k<=	-43<=h<=44, -15<=k<=21, -31<=l<=30	
Reflections collected	94114	94114	
Independent reflections	11248 [R(int) = 0.0886]	11248 [R(int) = 0.0886]	
Completeness to theta = 66.548°	97.3 %	97.3 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9131 and 0.6245	0.9131 and 0.6245	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11248 / 15 / 713	11248 / 15 / 713	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	1.028	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1	R1 = 0.0484, $wR2 = 0.1125$	
R indices (all data)	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1	R1 = 0.0708, $wR2 = 0.1259$	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.324 and -0.999 e.Å ⁻³	1.324 and -0.999 e.Å ⁻³	

[(12-Krone-4)₂Li][GX33]

Empirical formula	C65 H53 Cu5 Li N5 O4 P3 S6	
Formula weight	1578.03	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 16.1154(11) Å	α=90°.
	b = 21.6612(13) Å	β=109.231(2)°.
	c = 24.2158(14) Å	$\gamma = 90^{\circ}.$
Volume	7981.5(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.313 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.570 mm ⁻¹	
F(000)	3196	
Crystal size	$0.178 \text{ x } 0.105 \text{ x } 0.071 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	1.638 to 24.999°.	
Index ranges	-19<=h<=19, -25<=k<=25, -28<=l<=21	
Reflections collected	64768	
Independent reflections	14033 [R(int) = 0.0593]	
Completeness to theta = 24.999°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14033 / 506 / 976	
Goodness-of-fit on F ²	1.090	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0835, wR2 = 0.2438	
R indices (all data)	R1 = 0.1255, wR2 = 0.2685	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.894 and -1.139 e.Å ⁻³	

(2,3-dimercaptobenzyl)diphenylphosphoniumtriflat H[GX10]OTf

Empirical formula	C20 H18 F3 O3 P S3	
Formula weight	490.49	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.4793(11) Å	α= 90°.
	b = 9.7357(7) Å	β=91.563(4)°.
	c = 18.1978(16) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2210.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.474 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.452 mm ⁻¹	
F(000)	1008	
Crystal size	0.751 x 0.529 x 0.067 mm ³	
Theta range for data collection	2.239 to 28.245°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -6<=k<=12, -24<=l<=24	
Reflections collected	19827	
Independent reflections	5430 [R(int) = 0.0409]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9962 and 0.8582	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5430 / 0 / 283	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1075	
R indices (all data)	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1244	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.954 and -0.553 e.Å ⁻³	

Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)palladium)digold(I)-

triphenylphospahn-Komplexen **GX29**

Empirical formula	C61 H39 Au2 Cl3 O2 P	C61 H39 Au2 Cl3 O2 P3 Pd S4	
Formula weight	1631.75	1631.75	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P21/n		
Unit cell dimensions	a = 10.6600(7) Å	α= 90°.	
	b = 38.615(3) Å	$\beta = 92.744(3)^{\circ}.$	
	c = 14.0201(10) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	5764.6(7) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.880 Mg/m ³	1.880 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.797 mm ⁻¹	5.797 mm ⁻¹	
F(000)	3140	3140	
Crystal size	0.145 x 0.084 x 0.027 n	0.145 x 0.084 x 0.027 mm ³	
Theta range for data collection	1.547 to 26.526°.	1.547 to 26.526°.	
Index ranges	-13<=h<=12, -47<=k<=	-13<=h<=12, -47<=k<=48, -9<=l<=17	
Reflections collected	47996	47996	
Independent reflections	11904 [R(int) = 0.0581]	11904 [R(int) = 0.0581]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9113 and 0.6005	0.9113 and 0.6005	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11904 / 6 / 685	11904 / 6 / 685	
Goodness-of-fit on F ²	1.035	1.035	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0779	
R indices (all data)	R1 = 0.0691, wR2 = 0.0000000000000000000000000000000000	R1 = 0.0691, wR2 = 0.0850	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.750 and -1.491 e.Å ⁻³	1.750 and -1.491 e.Å ⁻³	

GX35

Empirical formula	C57 H45 Cu5 Li O P3 S6	C57 H45 Cu5 Li O P3 S6	
Formula weight	1355.84	1355.84	
Temperature	130(2) K		
Wavelength	1.54178 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	P212121		
Unit cell dimensions	a = 16.9781(9) Å	α= 90°.	
	b = 17.2245(9) Å	β= 90°.	
	c = 34.0253(16) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	9950.3(9) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.810 Mg/m ³		
Absorption coefficient	5.972 mm ⁻¹		
F(000)	5472		
Crystal size	0.125 x 0.104 x 0.075 mm	0.125 x 0.104 x 0.075 mm ³	
Theta range for data collection	2.597 to 65.588°.		
Index ranges	-19<=h<=12, -20<=k<=1	-19<=h<=12, -20<=k<=18, -39<=l<=32	
Reflections collected	56053		
Independent reflections	16740 [R(int) = 0.0840]	16740 [R(int) = 0.0840]	
Completeness to theta = 65.588°	98.6 %	98.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16740 / 737 / 946	16740 / 737 / 946	
Goodness-of-fit on F ²	1.891	1.891	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1169, wR2 = 0.29	R1 = 0.1169, wR2 = 0.2955	
R indices (all data)	R1 = 0.1415, wR2 = 0.30	R1 = 0.1415, $wR2 = 0.3031$	
Absolute structure parameter	0.5	0.5	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	1.540 and -0.814 e.Å ⁻³	1.540 and -0.814 e.Å ⁻³	

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenylpalladium(II)3-[(Diphenylphosphanyl)-

methyl]benzo-1,2-dithiolat [GX39]O

Empirical formula	C53 H51 Cl1.50 Fe O3 F	C53 H51 Cl1.50 Fe O3 P3 Pd S2	
Formula weight	1108.39	1108.39	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 31.4704(17) Å	<i>α</i> = 90°.	
	b = 16.2119(12) Å	β=122.910(2)°	
	c = 23.1871(15) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	9931.5(11) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.483 Mg/m ³	1.483 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.959 mm ⁻¹	0.959 mm ⁻¹	
F(000)	4540	4540	
Crystal size	0.294 x 0.140 x 0.086 m	0.294 x 0.140 x 0.086 mm ³	
Theta range for data collection	1.542 to 25.130°.	1.542 to 25.130°.	
Index ranges	-37<=h<=31, -19<=k<=1	-37<=h<=31, -19<=k<=19, -22<=l<=27	
Reflections collected	32015	32015	
Independent reflections	8813 [R(int) = 0.0589]	8813 [R(int) = 0.0589]	
Completeness to theta = 25.130°	99.1 %	99.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8813 / 0 / 595	8813 / 0 / 595	
Goodness-of-fit on F ²	1.216	1.216	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0678, wR2 = 0.17	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1770	
R indices (all data)	R1 = 0.1167, wR2 = 0.20	R1 = 0.1167, wR2 = 0.2021	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.141 and -0.989 e.Å ⁻³	2.141 and -0.989 e.Å ⁻³	

GX28

C57 H45 N O P3 Pd2 Ru S6	
1359.08	
130(2) K	
0.71073 Å	
Triclinic	
P-1	
a = 14.2307(10) Å	$\alpha = 92.413(3)^{\circ}.$
b = 15.6319(11) Å	$\beta = 105.892(3)^{\circ}.$
c = 19.8109(14) Å	$\gamma = 98.983(2)^{\circ}.$
4169.8(5) Å ³	
2	
1.082 Mg/m ³	
0.840 mm ⁻¹	
1358	
$0.556 \ x \ 0.401 \ x \ 0.124 \ mm^3$	
1.628 to 28.257°.	
-18<=h<=18, -18<=k<=20, -26	<=l<=26
71282	
20456 [R(int) = 0.0265]	
99.9 %	
Full-matrix least-squares on F ²	
20456 / 0 / 866	
1.331	
R1 = 0.0476, wR2 = 0.1511	
R1 = 0.0674, wR2 = 0.1745	
n/a	
2.742 and -1.132 e.Å ⁻³	
	C57 H45 N O P3 Pd2 Ru S6 1359.08 130(2) K 0.71073 Å Triclinic P-1 a = 14.2307(10) Å b = 15.6319(11) Å c = 19.8109(14) Å 4169.8(5) Å ³ 2 1.082 Mg/m ³ 0.840 mm ⁻¹ 1358 0.556 x 0.401 x 0.124 mm ³ 1.628 to 28.257°. -18<=h<=18, -18<=k<=20, -26 71282 20456 [R(int) = 0.0265] 99.9 % Full-matrix least-squares on F ² 20456 / 0 / 866 1.331 R1 = 0.0476, wR2 = 0.1511 R1 = 0.0674, wR2 = 0.1745 n/a 2.742 and -1.132 e.Å ⁻³

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenylpalladium(II)-3-[(Diphenylphosphanyl)-

methyl]benzo-1,2-dithiolatokupfer(I) GX40

Empirical formula	C53 H43 Cu Fe I P3 Pd	C53 H43 Cu Fe I P3 Pd S2	
Formula weight	1189.59	1189.59	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 14.3950(14) Å	$\alpha = 64.802(4)^{\circ}.$	
	b = 20.569(3) Å	$\beta = 85.511(4)^{\circ}.$	
	c = 21.295(4) Å	$\gamma = 69.524(3)^{\circ}$.	
Volume	5326.2(12) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.483 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.779 mm ⁻¹		
F(000)	2368	2368	
Crystal size	0.218 x 0.106 x 0.056 m	0.218 x 0.106 x 0.056 mm ³	
Theta range for data collection	1.660 to 26.391°.	1.660 to 26.391°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -25<=k<=2	-17<=h<=17, -25<=k<=25, -24<=l<=26	
Reflections collected	77464		
Independent reflections	21577 [R(int) = 0.0927]	21577 [R(int) = 0.0927]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	99.7 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9300 and 0.6952	0.9300 and 0.6952	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	21577 / 0 / 1117	21577 / 0 / 1117	
Goodness-of-fit on F ²	1.002		
Final R indices [I>2sigma(I)]	$R1 = 0.0494, wR2 = 0.0^{\circ}$	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0784	
R indices (all data)	R1 = 0.1154, WR2 = 0.09	R1 = 0.1154, wR2 = 0.0927	
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.748 and -0.904 e.Å ⁻³	0.748 and -0.904 e.Å ⁻³	

2,7-Dibromobenzo[1,2-d:3,4-d']bis(1,3,2-dithioborol) GX14

Empirical formula	C6 H2 B2 Br2 S4	
Formula weight	383.76	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna21	
Unit cell dimensions	a = 19.381(3) Å	α=90°.
	b = 4.0044(6) Å	β=90°.
	c = 28.691(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2226.8(5) Å ³	
Ζ	8	
Density (calculated)	2.289 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.980 mm ⁻¹	
F(000)	1456	
Crystal size	0.299 x 0.101 x 0.049 mm ³	
Theta range for data collection	1.419 to 28.221°.	
Index ranges	-23<=h<=25, -5<=k<=5, -38<=l<=30	
Reflections collected	16767	
Independent reflections	4860 [R(int) = 0.0775]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.7030 and 0.1371	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4860 / 234 / 254	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1385	
R indices (all data)	R1 = 0.0840, wR2 = 0.1469	
Absolute structure parameter	0.44(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.281 and -0.992 e.Å ⁻³	

GX34

Empirical formula	C0 H0 Cu6 N0 P4 S8	
Formula weight	761.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 20.038(4) Å	α= 90°.
	b = 21.896(4) Å	β= 90°.
	c = 22.076(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}.$
Volume	9686(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.522 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.527 mm ⁻¹	
F(000)	1448	
Crystal size	0.328 x 0.252 x 0.165 mm ³	
Theta range for data collection	1.378 to 26.393°.	
Index ranges	-24<=h<=25, -25<=k<=27, -27<=l<=27	
Reflections collected	72147	
Independent reflections	19794 [R(int) = 0.0602]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19794 / 61 / 1067	
Goodness-of-fit on F ²	0.908	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1208	
R indices (all data)	R1 = 0.0850, wR2 = 0.1437	
Absolute structure parameter	-0.011(15)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.872 and -0.797 e.Å ⁻³	

2,6-dibromo-4,8-bis(isopropylthio)benzo[1,2-d:4,5-d']bis([1,3,2]dithioborol) GX18

Empirical formula	C9 H7 B2 Br2 S6	
Formula weight	488.95	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 10.5797(14) Å	α=90°.
	b = 11.6342(13) Å	β=105.239(4)°.
	c = 7.9012(10) Å	$\gamma = 90^{\circ}.$
Volume	938.3(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.731 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.969 mm ⁻¹	
F(000)	474	
Crystal size	0.354 x 0.307 x 0.084 mm ³	
Theta range for data collection	1.995 to 30.498°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -16<=k<=13, -9<=l<=11	
Reflections collected	11076	
Independent reflections	2859 [R(int) = 0.0310]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2859 / 0 / 100	
Goodness-of-fit on F ²	1.079	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0238, $wR2 = 0.0477$	
R indices (all data)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0500	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.484 and -0.633 e.Å ⁻³	

Tetrakis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzodithiolato)-digold(I)digold(III) GX31

Empirical formula	C78 H66 Au4 O P4 S9	C78 H66 Au4 O P4 S9	
Formula weight	2219.59	2219.59	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 13.2222(9) Å	$\alpha = 82.786(3)^{\circ}$.	
	b = 14.5580(9) Å	β= 88.198(4)°.	
	c = 21.0112(14) Å	$\gamma = 79.215(3)^{\circ}$.	
Volume	3941.4(5) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.870 Mg/m ³	1.870 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.784 mm ⁻¹	7.784 mm ⁻¹	
F(000)	2124	2124	
Crystal size	0.274 x 0.250 x 0.180 m	0.274 x 0.250 x 0.180 mm ³	
Theta range for data collection	1.568 to 28.299°.	1.568 to 28.299°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=	-17<=h<=17, -18<=k<=19, -27<=l<=27	
Reflections collected	76803	76803	
Independent reflections	19372 [R(int) = 0.0604]	19372 [R(int) = 0.0604]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	0.4580 and 0.3310	0.4580 and 0.3310	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19372 / 0 / 866	19372 / 0 / 866	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	1.020	
Final R indices [I>2sigma(I)]	$R1 = 0.0416, wR2 = 0.0^{\circ}$	R1 = 0.0416, $wR2 = 0.0729$	
R indices (all data)	R1 = 0.0866, wR2 = 0.03	R1 = 0.0866, wR2 = 0.0847	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.787 and -1.387 e.Å ⁻³	3.787 and -1.387 e.Å ⁻³	

Bis(3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzo-2-thiol-1-thiolatogold(I)) GX30

Empirical formula	C38 H32 Au2 P2 S4	C38 H32 Au2 P2 S4	
Formula weight	1072.75	1072.75	
Temperature	130(2) K	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$P2_1/n$		
Unit cell dimensions	a = 8.7465(6) Å	<i>α</i> = 90°.	
	b = 21.6167(19) Å	β=105.196(4)°.	
	c = 9.6603(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	1762.6(2) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	2.021 Mg/m ³	2.021 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.670 mm ⁻¹	8.670 mm ⁻¹	
F(000)	1024	1024	
Crystal size	0.117 x 0.095 x 0.071 n	0.117 x 0.095 x 0.071 mm ³	
Theta range for data collection	1.884 to 28.283°.	1.884 to 28.283°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -28<=k<=	-11<=h<=11, -28<=k<=23, -12<=l<=12	
Reflections collected	17344	17344	
Independent reflections	4353 [R(int) = 0.0487]	4353 [R(int) = 0.0487]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	0.6455 and 0.4614	0.6455 and 0.4614	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4353 / 0 / 211	4353 / 0 / 211	
Goodness-of-fit on F ²	1.017	1.017	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0	R1 = 0.0292, $wR2 = 0.0439$	
R indices (all data)	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0477	
Extinction coefficient	n/a	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.681 and -0.710 e.Å ⁻³	0.681 and -0.710 e.Å ⁻³	

((Benzo[d][1,3]dithiyl-4-methyl)diphenylphosphan)bistriphenyl-

phosphandisilber(I)dibromid GX32

Empirical formula	C61 H59 Ag2 Br2 O P3	C61 H59 Ag2 Br2 O P3 S2	
Formula weight	1340.67	1340.67	
Temperature	100(2) K	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 11.9548(8) Å	$\alpha = 95.657(4)^{\circ}$.	
	b = 14.4702(11) Å	$\beta = 95.571(4)^{\circ}.$	
	c = 17.6803(11) Å	$\gamma = 108.693(3)^{\circ}$.	
Volume	2856.1(3) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.559 Mg/m ³	1.559 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.282 mm ⁻¹	2.282 mm ⁻¹	
F(000)	1348	1348	
Crystal size	0.11 x 0.09 x 0.03 mm ³	0.11 x 0.09 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.50 to 26.54°.	1.50 to 26.54°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -17<=k<=	-14<=h<=14, -17<=k<=18, -19<=l<=22	
Reflections collected	41525	41525	
Independent reflections	11719 [R(int) = 0.0902]	11719 [R(int) = 0.0902]	
Completeness to theta = 26.54°	98.6 %	98.6 %	
Absorption correction	Numerical	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9337 and 0.8275	0.9337 and 0.8275	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11719 / 0 / 644	11719 / 0 / 644	
Goodness-of-fit on F ²	0.944	0.944	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.02	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0545	
R indices (all data)	R1 = 0.1072, wR2 = 0.00	R1 = 0.1072, $wR2 = 0.0650$	
Largest diff. peak and hole	0.615 and -0.575 e.Å $^{-3}$	0.615 and -0.575 e.Å ⁻³	

3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]benzo-1,2-dithiolatopalladium-phenanthrolin GX21

Empirical formula	C31 H23 N2 O P Pd S2	
Formula weight	641.00	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 8.8157(8) Å	α= 90°.
	b = 27.718(2) Å	β=111.984(4)°.
	c = 11.5236(12) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2611.0(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.631 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.038 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Crystal size	0.16 x 0.06 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	6.33 to 65.77°.	
Index ranges	-10<=h<=6, -27<=k<=32, -13<=l<=13	
Reflections collected	14849	
Independent reflections	4364 [R(int) = 0.0792]	
Completeness to theta = 65.77°	96.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.5322	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4364 / 0 / 344	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0551, $wR2 = 0.1373$	
R indices (all data)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1469	
Extinction coefficient	0.00000(8)	
Largest diff. peak and hole	0.923 and -1.256 e.Å ⁻³	

3-[(Diphenylphosphanyl(methyl))]-1,2-dihydroxybenzo(para-cymol)-

ruthenium(II)dichlorid CX9

Empirical formula	C35 H41 F6 O10 P Ru	C35 H41 F6 O10 P Ru S2	
Formula weight	931.84	931.84	
Temperature	100(2) K	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P1		
Unit cell dimensions	a = 9.9873(9) Å	$\alpha = 100.937(5)^{\circ}$.	
	b = 10.0777(9) Å	$\beta = 100.677(5)^{\circ}.$	
	c = 11.5959(17) Å	$\gamma = 115.932(4)^{\circ}$.	
Volume	981.83(19) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.576 Mg/m ³	1.576 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.629 mm ⁻¹	0.629 mm ⁻¹	
F(000)	476	476	
Crystal size	0.44 x 0.31 x 0.08 mm ³	0.44 x 0.31 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	3.04 to 27.48°.	3.04 to 27.48°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -13<=k<=	-12<=h<=12, -13<=k<=13, -15<=l<=15	
Reflections collected	36884	36884	
Independent reflections	8974 [R(int) = 0.0198]	8974 [R(int) = 0.0198]	
Completeness to theta = 27.48°	99.8 %	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6903	0.7461 and 0.6903	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8974 / 3 / 509	8974 / 3 / 509	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	1.066	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0427	
R indices (all data)	R1 = 0.0162, wR2 = 0.0	R1 = 0.0162, wR2 = 0.0428	
Absolute structure parameter	-0.005(8)	-0.005(8)	
Largest diff. peak and hole	0.597 and -0.291 e.Å ⁻³	0.597 and -0.291 e.Å ⁻³	

Empirical formula C25 H29 Cl2 O P Pd S2 Formula weight 617.87 Temperature 100(2) K Wavelength 0.71073 Å Triclinic Crystal system P-1 Space group a = 9.0648(6) ÅUnit cell dimensions $\alpha = 104.275(5)^{\circ}$. b = 9.6922(7) Å $\beta = 100.162(5)^{\circ}$. c = 15.9123(14) Å $\gamma = 103.588(4)^{\circ}$. 1275.52(17) Å³ Volume Ζ 2 Density (calculated) 1.609 Mg/m³ 1.180 mm⁻¹ Absorption coefficient F(000) 628 0.14 x 0.10 x 0.08 mm³ Crystal size Theta range for data collection 2.98 to 26.66°. Index ranges -11<=h<=11, -12<=k<=12, -19<=l<=20 Reflections collected 23089 5299 [R(int) = 0.0504] Independent reflections 98.2 % Completeness to theta = 26.66° Absorption correction Numerical Max. and min. transmission 0.9952 and 0.8223 Refinement method Full-matrix least-squares on F² 5299 / 0 / 289 Data / restraints / parameters Goodness-of-fit on F² 1.024 Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0384, wR2 = 0.0966 R1 = 0.0546, wR2 = 0.1050R indices (all data)

1.663 and -1.626 e.Å-3

Largest diff. peak and hole

3-[(Diphenylphosphoryl)methyl]-1,2-bis(isopropylthio)benzo-palladiumdichlorid GX19