

Chirale Tripodliganden mit Phosphor- und Schwefeldonoren. Synthese und Komplexchemie

Gunther Reinhard, Rainer Soltek, Gottfried Huttner*, Annette Barth, Olaf Walter und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Received September 12, 1995

Key Words: Tripod ligands / Chiral / Oligodentate P,S-ligands / Nickel-sulfur Compounds

Chiral Tripod Ligands with Phosphorus and Sulfur Donors. Synthesis and Complex Chemistry

Neopentane based tripod ligands $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$ with mixed donor groups X,Y,Z (PR_2 , SR, SH) are accessible via two different strategies. The functionalized thietane $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{X})\text{CCH}_2\text{SCH}_2$ allows stepwise introduction of P or S donors by substitution of the mesylate function and subsequent nucleophilic cleavage of the thietane ring. Tripod ligands **5** [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$] with up to three different donor groups (X = SH; Y = PPh_2 ; Z = $\text{P}(4\text{-Tol})_2$, SCH_2Ph , PPh_2) are thus available. As an alternative the neopentane derivatives **8** [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Cl})$] which are easily assessable from $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Me})(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**7**) by stepwise substitution with phosphides LiPAR_2 (Ar = aryl) may be transformed to **9** [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{SBz})$]. Under controlled condi-

tions the S-benzyl bond of **9** is cleaved reductively without concomitant cleavage of P-Ar bonds. Ligand **5a** [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{SH})$] reacts with $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ to yield the dinuclear species [$(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{S})\text{Ni})_2$] $^{2+}$ (**10**). The two ligands are bonded in an equivalent way with each of the two nickel centers interacting with one of the two phosphane functions of the ligand; the thiolate functions form μ_2 -SR bridges between the two nickel atoms. The SCH_2 group at the four-membered S_2Ni_2 ring are in mutual *cis* position with the four-membered ring bent along the sulfur-sulfur axis by 70° . The internal strain in **10** is analyzed by comparing its structure with the ones of [$(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{NiSPh})_2$] $^{2+}$ (**11**) and [$(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiOH})_2$] $^{2+}$ (**12**).

Die Koordinationschemie von Tripod-Metall-Templaten mit Tripodliganden des Typs $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$ ist bisher nur für den Fall X = Y = Z = PPh_2 systematisch entwickelt worden. Da sich nun, wie vor allem Sacconi und seine Schule gezeigt haben, bereits für die einfachen Tripod-Metall-Template $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{M}$ eine sehr ungewöhnliche Koordinationschemie erkennen läßt^[1] und da für solche Template vor allem Bianchini die katalytische Aktivität bei verschiedenen Katalysen nachgewiesen hat^[2], erscheinen Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$ mit bis zu drei verschiedenen Donorgruppen X, Y, Z ein lohnendes Synthesziel: Wenn es gelänge, solche Liganden im Sinne eines Baukastensystems zugänglich zu machen und damit eine Bibliothek solcher Liganden aufzubauen, so wäre dies die Basis dafür, um im Sinne einer kombinatorischen Chemie den Zusammenhang zwischen Struktur und katalytischer Wirkungsweise von Tripod-Metall-Templaten zu untersuchen. Vor diesem Hintergrund waren bisher einige Wege entwickelt worden, welche die Einführung von drei verschiedenen Phosphordonorgruppen am Neopentangerüst von $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{A})(\text{CH}_2\text{B})(\text{CH}_2\text{C})$ ^[3] (A, B, C Abgangsgruppen) auch in enantioselektiver Weise^[4] erlauben.

Die notorisch schwierige Chemie des Neopentansystems, das für alle diese Tripodliganden die organisch-chemische Basis bildet, erschwert dabei die Ligandsynthese ebenso wie die Tatsache, daß bei allen Synthesen notwendige nucleophile

Abgangsgruppen (A, B, C) und nucleophile Donorgruppen (X, Y, Z) nebeneinander vorliegen. Alle Synthesen führen daher nicht ohne eine ausgefeilte Schutzgruppenstrategie zum Ziel. Während eine solche Strategie für die Einführung von Phosphandonorgruppen inzwischen etabliert ist, ist sie für die Einführung von Schwefeldonorgruppen nur in Ansätzen entwickelt^[5]: Eine auf der Basis der bisherigen Erkenntnisse naheliegende Methodik sollte sich über die nucleophile Spaltung entsprechend substituierter Thietane $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{X})\text{CCH}_2\text{SCH}_2$ (**4a-c**) entwickeln lassen. Die nucleophile Spaltung der Oxetane $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{X})\text{CCH}_2\text{OCH}_2$ hatte einen Zugang zu Tripodliganden des Typs $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{OH})$ eröffnet^[6]. Der Austausch der OH-Funktion in so erhaltenem $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{OH})$ gegen eine PAR_2 -Funktion (Ar = Aryl) gelingt unter Verwendung von BH_3 als Schutzgruppen für die bereits eingeführten Phosphan-funktionen^[3b]. Damit sind auf diesem Weg auch Tripodliganden mit drei verschiedenen Phosphandonorgruppen zugänglich gemacht^[3b].

Der Ansatz, die Synthese von Tripodliganden mit Schwefeldonorfunktionen auf dem Weg über die Ringöffnung von Thietanen zu versuchen, ist inzwischen unabhängig von uns auch von Liu^[7] entwickelt worden. Während dort^[5a,7] auf diesem Weg allerdings nur achirale Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{SR})$ zugänglich gemacht worden waren, beschreiben wir hier eine Methodik, welche den Zu-

gang zu chiralen Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{Z})-(\text{CH}_2\text{SH})$ [$\text{Z} = \text{PPh}_2, \text{P}(4\text{-Tol})_2, \text{SR}$ (**5a–c**)] eröffnet.

Die hier aufgezeigte Strategie der Einführung einer Schwefelfunktion über die intermediäre Bildung eines Thietans ist insofern beschränkt, als sie die Bereitstellung von 2 CH_2 -Positionen des Neopentantriylgrundgerüsts für die Einführung der Schwefelfunktion erfordert. Für die Entwicklung von Ligandsynthesen im Sinne eines Baukastenprinzips wäre es günstig, an möglichst beliebiger Stelle der Reaktionssequenz eine SH-Funktion einführen zu können. Die bisher für den Aufbau von Tripodliganden $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{PR}''_2)$ mit Phosphandonorgruppen entwickelten Verfahren^[3a,4] sollten sich dann ohne große Modifikation für den Aufbau von Tripodliganden übernehmen lassen, in denen eine oder mehrere Phosphanfunktionen durch SH-Gruppen ersetzt sind. Von den bewährten Methoden für den Austausch von nucleofugen Abgangsgruppen gegen SH-Funktionen scheiden die gängigsten deswegen aus, weil die sperrigen Substituenten am Neopentangerüst in $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{A})$ die Reaktivität der nucleofugen Gruppe A außerordentlich stark herabsetzt, so daß die Bildung der essentiellen Zwischenstufen (z. B. Thioroniumsalze, Bunte-Salze)^[8] unterbleibt. Hier, wie insgesamt bei der Synthese von Tripodliganden mit Neopentangerüst, ist die lange bekannte Reaktionsträgheit^[9] von Neopentansystemen gegenüber Substitutionsreaktion vom $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ eine grundsätzliche Schwierigkeit. Ein Ausweg wurde schließlich in der intermediären Einführung von einer Schwefelbenzylfunktion gefunden. PhCH_2S^- ist gegenüber Kohlenstoff ein sehr gutes Nucleophil, das sich auch bei sperrigen Resten (X, Y) in $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{A})$ unter vergleichbar sehr milden Bedingungen einführen läßt. Die reduktive Abspaltung der Benzylgruppe in RSCH_2Ph unter Bildung der Thiolate RS^- ist durch Beispiele belegt^[10]. Im konkreten Fall der Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PAR}_2)(\text{CH}_2\text{PAR}'_2)(\text{CH}_2\text{SBenzyl})$ (**9a, b**) ist die selektive Abspaltung der Benzylgruppe dadurch erschwert, daß sich auch die PAR-Gruppierungen in RPAR_2 reduktiv sehr leicht unter Bildung der entsprechenden Phosphide RPAR^- spalten lassen. In der Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PAR}_2)(\text{CH}_2\text{PAR}'_2)(\text{CH}_2\text{SBenzyl})$ **9a, b** mit elementarem Lithium in THF/ NH_3 (1:1) bei -50°C ließen sich schließlich Bedingungen finden, unter denen die Abspaltung der Benzylgruppe völlig selektiv, d. h. ohne begleitende Spaltung von P–Ar-Bindungen, erfolgt.

Wir berichten hier über die Synthesever variante, die ausgehend von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{OMe})$ (**7**) den Aufbau chiraler Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PAR}_2)(\text{CH}_2\text{PAR}'_2)(\text{CH}_2\text{SH})$ (**5**) erlaubt. Die hiermit entwickelte Synthesever variante sollte sich auch in den enantioselektiven Reaktionsweg integrieren lassen, bei dem über enantiomerenreines $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Br})(\text{CH}_2\text{OTrifl})$ Tripodliganden enantioselektiv aufgebaut werden^[4a].

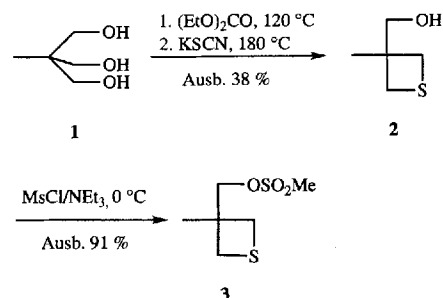
Die Eignung SH-funktionalisierter Tripodliganden für die Komplexchemie wird am Beispiel thiolatverbrückter zweikerniger Nickelkomplexe beschrieben.

Ligandsynthese

A.) Durch Aufbau und nucleophile Spaltung eines Thietanrings

Bei diesem Syntheseweg wird zunächst das funktionalisierte Thietan aus dem Triol **1** aufgebaut.

Schema 1



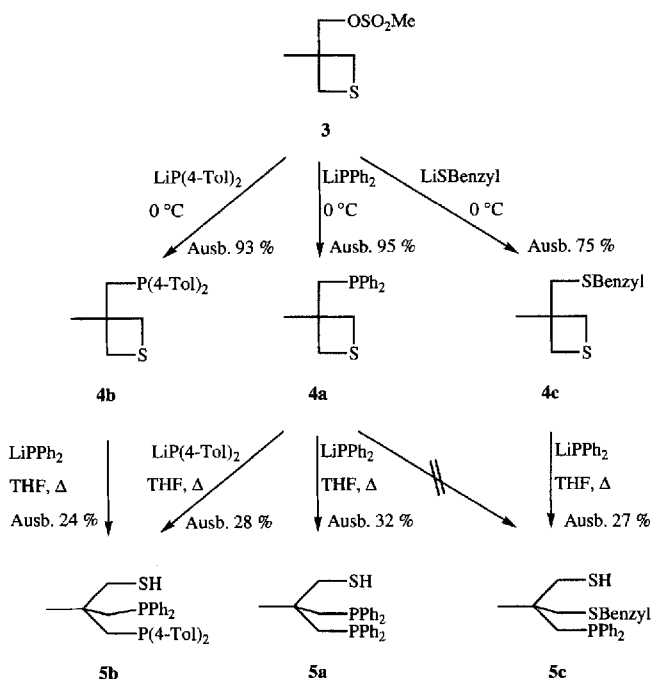
Das Thietan **2** wird durch Destillation gereinigt und anschließend zu **3** mesyliert. Die Synthese von **3** wurde unabhängig von uns auf ähnlichem Weg auch von Liu mit etwa den gleichen Ausbeuten verwirklicht^[7]. Ebenfalls beschrieben ist die Verwendung von **3** zum Aufbau von Tripodliganden^[7]; allerdings war bisher nicht geprüft worden, ob sich die nucleophile Substitution der Mesylatgruppe und die nucleophile Öffnung des Thietanrings jeweils selektiv in aufeinander folgenden Schritten durchführen lassen, so daß **3** bislang nur zum Aufbau des symmetrischen Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SH})(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**5a**) verwendet worden war. Nach den Erfahrungen zur selektiven Substitution an entsprechend **3** substituierten Oxetanen^[3b] schien die schrittweise Einführung von Phosphandonorgruppen in **3** möglich zu sein. In Einklang mit dieser Vermutung erhält man bei der Reaktion von **3** mit den Nucleophilen LiX [$\text{X} = \text{PPh}_2, \text{P}(4\text{-Tol})_2, \text{SCH}_2\text{Ph}$] die Produkte **4a–c** in guten Ausbeuten. Unter den angewendeten Bedingungen (THF, 0°C) reagiert **3** ausschließlich unter Substitution der Mesylatgruppe.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Thietanverbindungen **2–4**

	CH_3	CH_2SCH_2	CH_2R	R
2 ; R = OH	1.27, s, 3H	3.05, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$; 2.87, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	3.60, s, 2H	2.1, br, 1H
3 ; R = OSO_2CH_3	1.34, s, 3H	3.04, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$; 2.91, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	4.2, s, 2H	3.05, s, 3H
4a ; R = PPh_2	1.39, s, 3H	3.04, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$; 2.87, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	2.53, d, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 3 \text{ Hz}$	7.53–7.32, m, 10H
4b ; R = $\text{P}(4\text{-Tol})_2$	1.38, s, 3H	3.13, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$; 2.85, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	2.49, d, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 3 \text{ Hz}$	7.41–7.13, m, 8H 2.35, s, 6H
4c ; R = SBzl	1.34, s, 3H	3.03, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$; 2.84, d, 2H, $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	3.75, s, 2H	7.35–7.28, m, 5H 2.71, s, 2H

Die substituierten Thietane **2–4** werden als gelbe (**2**) bis nahezu farblose (**4**) analysenreine hochviskose Öle erhalten. Alle Verbindungen **2–4** haben den für Thioether charakteristischen intensiven unangenehmen Geruch. Charakteristisch sind ihre ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1), welche entsprechend der Seitendifferenzierung am Thietanring zwei Signale für die methylenständigen Wasserstoffkerne des Thietanrings aufweisen. Durch geminale HH-Kopplung sind diese Signale jeweils zu Dubletts mit Kopplungskonstanten um 9 Hz aufgespalten. Die Ähnlichkeit von Verschiebungsdifferenz und Kopplungskonstante (Tab. 1) führt zu einem starken Dacheffekt für diese Signalgruppen. Das Signal der Thietan-ständigen Methylgruppe wird im Bereich um $\delta = 1.3$ beobachtet (Tab. 1). Das Signal der exocyclischen Methylengruppe tritt abhängig von der Art der methylenständigen Substituenten R (Tab. 1) zwischen $\delta = 2.5$ und 4.2 auf. Die Signale dieser Substituenten R ergänzen das Erscheinungsbild der Spektren (Tab. 1). Die ^{31}P -NMR-Signale der Verbindung **4a** und **4b** liegen im üblichen Bereich (siehe Experimenteller Teil).

Schema 2



Die Thietanringe in **4a–c** werden durch Lithiumdiarylphosphide in siedendem THF nucleophil geöffnet. Hydrolyse und Extraktion mit Et₂O oder THF führen zu den Tripodliganden **5a–c**, die durch Chromatographie an Kieselgel als analysenreine farblose Öle erhalten werden. Die sehr ähnlichen Phosphornucleophile PPh₂ und P(4-Tol)₂ lassen sich ohne wesentliche Veränderungen der Ausbeuten in beliebiger Reihenfolge einführen (Schema 2), wobei **4a** oder **4b** die Zwischenprodukte auf dem Weg zu **5b** darstellen. Schwefelnucleophile wie PhCH₂SLi sind dagegen nicht in der Lage die Thietanringe der Verbindungen **4** zu spalten. Solche Nucleophile müssen daher unter Substitution des Mesylates von **3** eingeführt werden. Mit BenzylSLi entsteht so das Zwischenprodukt **4c**, dessen Thietanring sich mit

LiPPh₂ spalten läßt. Hydrolyse, Extraktion und Chromatographie ergeben **5c** als analysenreines farbloses Öl. Massenspektren und Elementaranalysen belegen die Zusammensetzung der Verbindungen **5a–c**. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen die Signale der jeweils vorhandenen Gruppierungen jeweils im richtigen Intensitätsverhältnis. Charakteristisch ist das Triplett der SH-Funktion bei $\delta > 1.05$. Die SH-ständige CH₂-Gruppe gibt sich als Dublett zwischen $\delta = 2.6$ und 2.8 zu erkennen (Tab. 2). Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum schwefelständigen Wasserstoff beträgt jeweils 9 Hz. Die Diastereotopie der Methylenprotonen der CH₂SH-Gruppen in den Verbindungen **5b** und **5c** ist im Erscheinungsbild der Spektren bei der gegebenen Auflösung nicht zu erkennen.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **5–9**

X - Y - Z	CH ₃	SH	CH ₂ X	CH ₂ Y	CH ₂ Z	H-Aromat
5a SH - PPh ₂ - PPh ₂	1.01, s, 3H	1.06, t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	2.77, d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$		2.43, m, 4H	7.50-7.27, m, 20H
5b SH - PPh ₂ - P(4-Tol) ₂	1.02, s, 3H	1.08 t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	2.78, d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$		2.42, m, 4H	7.51, m, 18H 2.34, s, 6H
5c SH - PPh ₂ - SBzl		1.09, t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	2.64, d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	2.3, d, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 2 \text{ Hz}$	2.63, s, 2H	7.49-7.28, m, 15H 3.65, s, 2H
5d SH - PPh ₂ - P(Xylyl) ₂	0.98, s, 3H	1.13, t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$	2.74, d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$		2.55-2.36, m, 4H	7.47-6.95, m, 16H 2.29, s, 12H
7 Cl - Br - OMes	1.16, s, 3H	SC ₂ H ₅ , 3.02, s, 3H	3.53, s, 2H	3.40, s, 2H	4.11, s, 2H	
8a Cl - PPh ₂ - PPh ₂	1.00, s, 3H		3.71, s, 2H		2.46, m, 4H	7.45-7.26, m, 20H
8b Cl - PPh ₂ - P(Xylyl) ₂	1.24, s, 3H		3.71, s, 2H		2.42, m, 4H	7.45-6.94, m, 16H 2.30, s, 12H
9a SBzl - PPh ₂ - PPh ₂	1.06, s, 3H	SC ₂ H ₅ Ph, 3.64, s, 2H	2.81, s, 2H	2.49, d, 4H, $^2J_{\text{PH}} = 3 \text{ Hz}$		7.53-7.25, m, 20H
9b SBzl - PPh ₂ - P(Xylyl) ₂	0.98, s, 3H	SC ₂ H ₅ Ph, 3.58, s, 2H	2.72, s, 2H		2.38 - 2.36, m, 4H	7.42-6.91, m, 16H 2.28, s, 12H

Die Signale der phosphorständigen Methylgruppen von **5a** und **5b** treten als Multiplets um $\delta = 2.4$ auf, eine eindeutige Zuordnung der Methylengruppen gelingt daher nur für **5c**: CH₂SBzl tritt als Singulett auf, CH₂PPh₂ als Phosphor-gekoppeltes Dublett, CH₂SH (siehe oben) als SH-gekoppeltes Dublett. Die ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **5a–c** lassen sich entsprechend der Zuordnung in Tab. 3 deuten. Die Kopplungen mit den Phosphorkernen unterstützt die jeweils getroffene Zuordnung. Die phosphorständigen CH₂-Gruppen von **5b** sind einander so ähnlich, daß die ihnen zugehörigen Signale einander überlagern.

B.) Einführung von SH-Gruppen durch reduktive Spaltung von S-Benzyl-Funktionen

Tripodliganden CH₃C(CH₂X)(CH₂Y)(CH₂Z) mit drei verschiedenen Donorgruppen (X, Y, Z) sind über die Zwischenstufen vom Typ CH₃C(CH₂A)(CH₂B)(CH₂C) mit drei

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 5–9

X - Y - Z	CH_3	$\text{C}_q^a)$	CH_2X	CH_2Y	CH_2Z	C-Aromat
5a SH - PPh ₂ - PPh ₂	27, t, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	38,9, t, $^2J_{\text{PC}} = 13 \text{ Hz}$	36,7, t, $^3J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$	40,3, dd, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PC}} = 17 \text{ Hz}$		139,4-128,4, m
5b SH - PPh ₂ - P(4-Tol) ₂	27,0, pt, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	38,8, pt, $^2J_{\text{PC}} = 14 \text{ Hz}$	36,7, pt, $^3J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$	40,4-39,9, m		139,5-128,3, m 21,2, s
5c SH - PPh ₂ - SBzl	24,8, d, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	39, d, $^2J_{\text{PC}} = 13 \text{ Hz}$	34,7, d, $^3J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$	38,2, d, $^1J_{\text{PC}} = 17 \text{ Hz}$	41,7, d, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	138,3-126,8, m 37,4, s
5d SH - PPh ₂ - P(Xylyl) ₂	28,4, t, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	40,5, pt, $^2J_{\text{PC}} = 13 \text{ Hz}$	38,4, t, $^3J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$	42,0-41,0, m		139,6-129,7, m 22,7, s
7 Cl - Br - Mesyl	18,8, s	40,0, s ^{b)}	47,6, s ^{b)}	36,7, s ^{b)}	71,2, s ^{b)}	H ₃ CS 36,9, s
8a Cl - PPh ₂ - PPh ₂	25,5, t, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	39,5, t, $^2J_{\text{PC}} = 14 \text{ Hz}$	54,9, t, $^3J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}$	39,2, dd, $^1J_{\text{PC}} = 17 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 7 \text{ Hz}$		139,0-128,4, m
8b Cl - PPh ₂ - P(Xylyl) ₂	25,5, pt, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$		55,2-54,8, n	39,7-39,1 m und C _q		139,0-128,0, m 21,0, m
9a SBzl - PPh ₂ - PPh ₂	27,5, t, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	39,1, t, $^2J_{\text{PC}} = 14 \text{ Hz}$	45,3, t, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	41,1, dd, $^1J_{\text{PC}} = 17 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 8 \text{ Hz}$		140,3-127,1, m
9b SBzl - PPh ₂ - P(Xylyl) ₂	27,3, t, $^3J_{\text{PC}} = 9 \text{ Hz}$	38,9, t, $^2J_{\text{PC}} = 13 \text{ Hz}$	45,0, t, $^3J_{\text{PC}} = 10 \text{ Hz}$	40,9-40,2, m		139,6-126,6, m 21,1, s

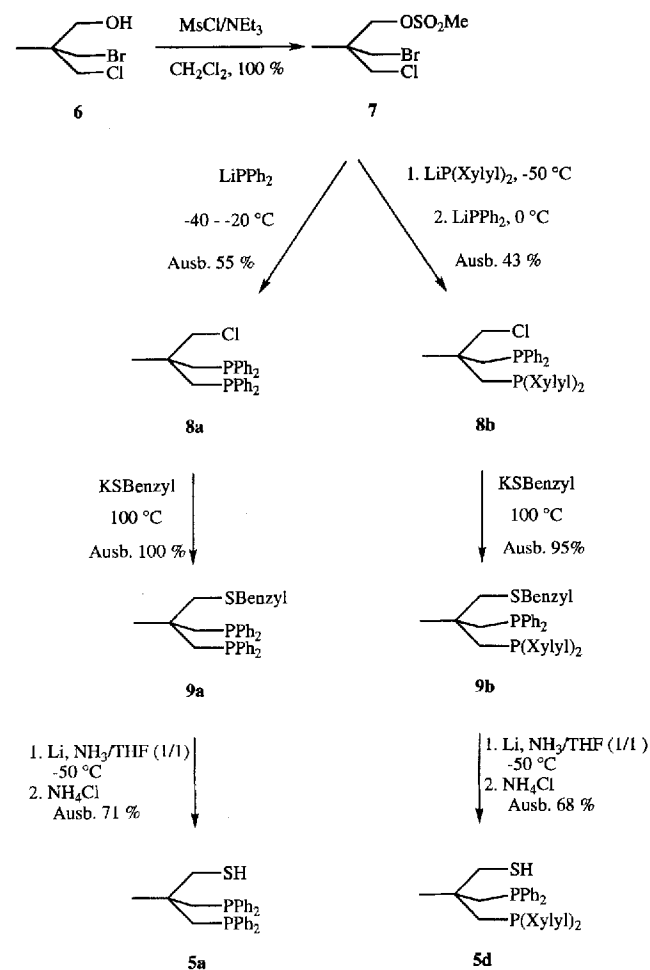
a) C_q = C_{quartär}. – b) Die Identifizierung der nah beieinander liegenden Signale der Methylgruppe des Mesylrestes und der Methylengruppe der CH₂Br-Gruppierung gelingt durch DEPT-Spektroskopie.

verschiedenen Abgangsgruppen (A, B, C) zugänglich^[3a]. Die enantioselective Synthese von CH₃C(CH₂Cl)(CH₂Br)-(CH₂OTrifl) eröffnet so den enantioselectiven Zugang zu Tripodliganden CH₃C(CH₂X)(CH₂Y)(CH₂Z). Um zu prüfen, ob auf diesem Weg auch die Einführung von SH-Donorgruppen (X bzw. Y bzw. Z = SH) möglich wäre, wurde das Racemat des Alkohols **6**^[3a] zu **7** mesyliert.

7 ist ein farbloses Öl, das bei 118 °C/0,9 mbar ohne Zersetzung destilliert werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** zeigt die Signale für die drei verschiedenen CH₂-Gruppen sowie für die beiden verschiedenen Methylgruppen (Tab. 2); die Zuordnung erfolgt im Vergleich zu analogen Neopentanderivaten^[3,4]. Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum entsprechen der angegebenen Konstitution (Tab. 3).

Von den drei elektrophilen Gruppen in **7** ist die Chlorfunktion am wenigsten reaktiv. Die Mesyl- und die Bromfunktion haben im Neopentangerüst ähnliche Reaktivität. Daher kann die Reaktivität von Abgangsgruppen im Neopentansystem unter S_N2-Bedingungen nicht ohne weiteres mit deren Reaktivität in sterisch weniger belasteten Systemen verglichen werden^[9]. Bei der Reaktion von **7** mit 2.1 Äquivalenten LiPPh₂ in THF werden diese beiden Funktionen gegen PPh₂-Gruppen ausgetauscht. Das Diphosphan **8a** wird, nach Chromatographie an Kieselgel, in guten Ausbeuten als analysenreiner farbloser Feststoff erhalten. Setzt man **7** zunächst bei –50 °C mit einem Äquivalent Lithiumbis(3,5-dimethylphenyl)phosphid um und läßt das so entstandene Produkt dann bei erhöhter Temperatur (0 °C) mit

Schema 3



1.05 Äquivalenten LiPPh₂ reagieren, so bildet sich das racemisch chirale Produkt **8b**, das nach Chromatographie an Kieselgel als analysenreines, zähes Öl in Ausbeuten um 40% erhalten wird. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2, 3) von **8** entsprechen den Erwartungen. Die ^{31}P -NMR-Signale (siehe Experimenteller Teil) der Verbindungen **8** liegen im üblichen Bereich: Den zwei verschiedenen PAR₂-Gruppierungen von **8b** entsprechen zwei deutlich getrennte Phosphorsignale. Die Verbindungen **8** reagieren in DMSO als Lösungsmittel bei 100 °C vollständig unter Substitution der Halogenfunktion gegen den S-Benzylrest zu **9**. Die Produkte **9** werden nach Chromatographie an Kieselgel als analysenreine, zähflüssige, farblose Öle in Ausbeuten von über 90% erhalten. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2, 3) sowie ^{31}P -NMR-Signale (siehe Experimenteller Teil) belegen die für **9** angegebene Formulierung (Schema 3). Charakteristisch für die methylenständigen S-Benzylgruppen ist das Signal der Benzylprotonen im Bereich $\delta \approx 3.6$ (Tab. 2). Die schwefelständigen Protonen des Neopentantriylrestes führen im ^1H -NMR-Spektrum zu einem Singulett das mit $\delta \approx 2.8$ von den Multipletts der phosphorständigen Methylengruppen ($\delta \approx 2.4$) gut abgesetzt ist (Tab. 2). Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für den Kohlenstoff dieser CH₂-Gruppen Signale bei $\delta = 45$, die durch Phos-

phorkopplungen $^3J_{PC} \approx 10$ Hz als Triplett erscheinen. Die phosphorständigen Methylengruppen zeigen ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta \approx 41$, die durch Phosphorkopplungen zu Multipletts aufgespalten sind.

Die reduktive Abspaltung des schwefelständigen Benzylrestes ist als eine Methode zur Generierung einer S^- - bzw. einer SH-Funktion bekannt^[10]. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die Verbindungen **9** weist allerdings eine besondere Schwierigkeit auf: Nicht nur die S-Benzylfunktion läßt sich reduktiv spalten; ebenso lassen sich P-Arylfunktionen in Verbindungen RPAr_2 sehr leicht reduktiv unter Bildung der entsprechenden Phosphide spalten^[11]. Es war daher notwendig, nach Bedingungen zu suchen, unter denen zwar die S-Benzyl-Bindung vollständig reduktiv gespalten würde, unter denen aber zugleich die P-Aryl-Bindungen vollständig erhalten blieben.

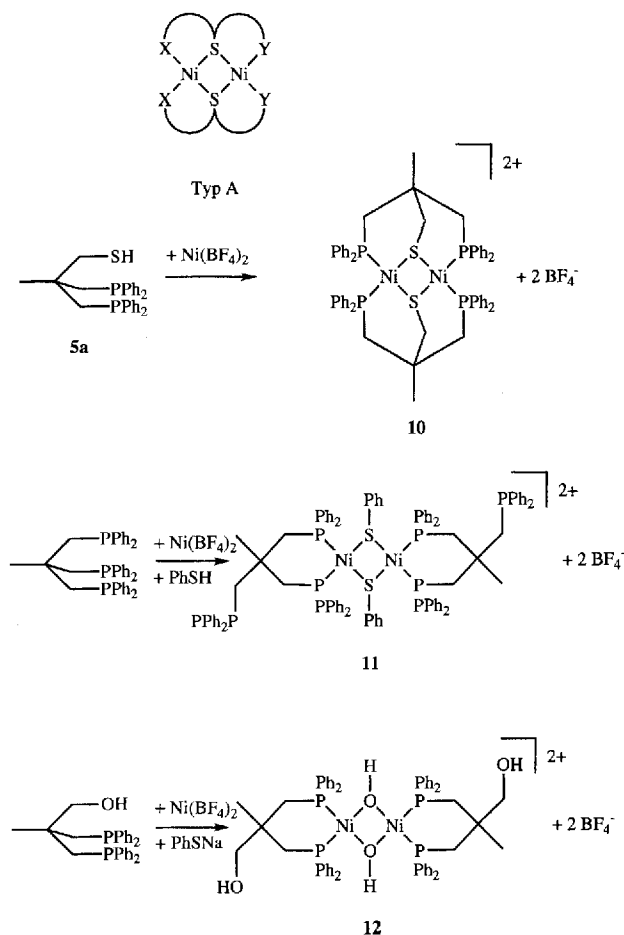
Die üblicherweise für solche Spaltungsreaktionen angewendeten Reaktionsbedingungen erwiesen sich für die Umsetzungen von **9** zu **5** nicht als erfolgreich: Natrium in flüssigem Ammoniak spaltet sowohl die S-C- als auch die P-C-Bindungen von **9**. Als ebenso wenig selektiv erweist sich das häufig angewendete Reagens Lithium in Ethylendiamin^[12]; auch hier werden wohl S-C- als auch P-C-Bindungen von **9** gespalten. Auch Lithiumnaphthalid in THF^[13] scheidet als Reduktionsmittel aus, da es ebenso beide Arten von Bindungen spaltet. Die hydrierende Abspaltung der Benzylgruppe durch Palladium/ H_2 scheint von vornherein als wenig aussichtsreich, da die Schwefelfunktion die Aktivität des Katalysators aufhebt. Dennoch wurde der Versuch gemacht, die Verbindungen **9** mit Pd/C/H_2 zu spalten, nachdem die Abspaltung von sauerstoffständigen Benzylgruppen in Neopentansystemen auf diese Weise mehrfach erfolgreich erprobt worden war^[14]. Bei den entsprechenden Versuchen mit den Verbindungen **9** als Ausgangsstoffen fand jedoch keinerlei Umsetzung statt. Es wurde nunmehr versucht, die Standardverfahren der reduktiven Spaltung so zu modifizieren, daß sich die gewünschte Selektivität der ausschließlichen C-S-Spaltung bei den Verbindungen **9** erreichen ließ. Nach vielfältigen Versuchen wurde gefunden, daß Lösungen von Lithium in NH_3/THF (1:1) bei -50°C die gewünschte Selektivität der reduktiven Spaltung ermöglichen. Die Verbindungen **9** werden innerhalb weniger Stunden quantitativ zu den entsprechenden Thiolaten umgesetzt; die Reaktion wird durch Zugabe von Ammoniumchlorid abgebrochen; die Produkte **5a, d** werden nach Hydrolyse und Extraktion an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeuten an den analysenreinen, zähölgigen Substanzen **5a, d** liegen bei 70%.

C.) Komplexchemie

Die Eignung des Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ - (CH_2S^-) für den Aufbau oktaedrischer Komplexe Tripod ML_3 war von Liu mit der Charakterisierung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_3$ nachgewiesen worden^[7]. In dieser Verbindung besetzt der Tripodligand drei faciale Positionen im Koordinationsoktaeder. Diese Koordinationsform entspricht dem für Tripodliganden mit Neopentangerüst vielfach belegten Bindungsmuster^[1,15]. Da an-

dererseits die Eignung von Thiolatgruppierungen (RS^-) zur Bildung $\mu_2\text{-SR}$ verbrückter dimetallischer Komplexe die Koordinationschemie von Thiolatliganden^[16] wesentlich bestimmt, wollten wir prüfen, ob Liganden vom Typ **5** als Brückenliganden in zweikernigen Komplexen eingesetzt werden können. Wir haben hierzu versucht entsprechende zweikernige Nickelkomplexe aufzubauen, und haben mit **10** eine Verbindung charakterisiert, in welcher zwei von **5a** abgeleitete Thiolatliganden zwei Nickelzentren überbrücken.

Schema 4

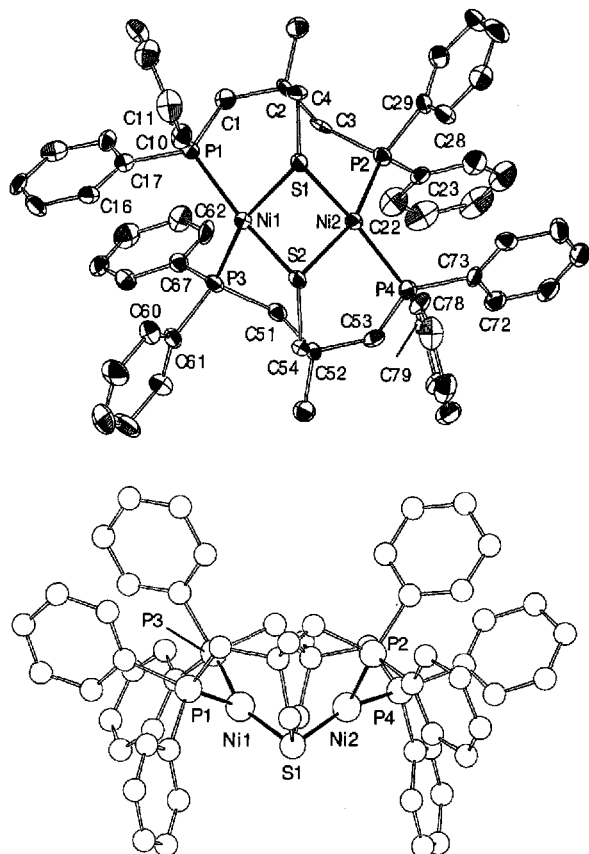


Daß wir die Komplexchemie von **5** zunächst an Nickel als Übergangsmetall entwickeln wollten, hat folgende Gründe: Verbindungen mit Nickel-Schwefel-Bindungen sind im Zusammenhang mit Fragen zur Struktur und Funktion von Hydrogenasen interessant^[17]. Für Nickel als Übergangsmetall sind zahlreiche Komplexe bekannt, in denen Thiolatgruppen zwei Nickel(II)-Zentren verbrücken^[18]. Zweikernige Nickelkomplexe vom Typ A, in denen ein dreizähliger Chelatligand mit einer Thiolatfunktion zwei Nickelzentren im Sinne von Schema 4 überbrückt, sind ebenfalls bekannt^[19]. Diese Koordinationsform ist auch bekannt, wenn die zwei im Sinne des Formelbildes A (Schema 4) verbrückenden Liganden zusätzlich zu einem makrocyclischen System zusammengefaßt sind^[20]. Wenn die schwefelständigen Substituenten in Komplexen mit dem Struktur-

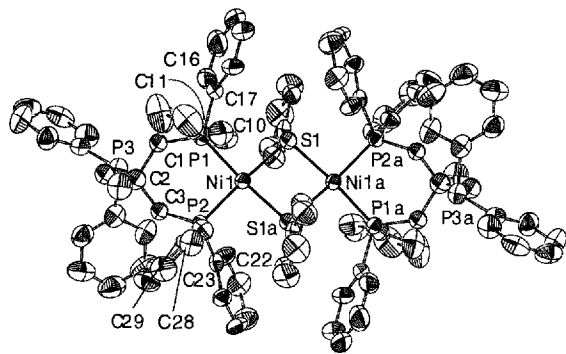
fragment $L_2Ni(\mu_2-SR)_2NiL_2$ die *trans*-Position im viergliedrigen Ring Ni_2S_2 einnehmen, ist der Ni_2S_2 -Ring in der Regel eben^[18]. Befinden sich diese Substituenten dagegen in *cis*-Position, so sind die viergliedrigen Ni_2S_2 -Ringe durchwegs an der S–S-Achse gefaltet^[18]. In *cis*-konfigurierten Chelatkomplexen vom Typ A ist diese Faltung zusätzlich durch die Spannweite der Chelatliganden bedingt^[19,20]. Die besondere Geometrie der Tripodliganden **5** läßt hier eine besonders starke Winkelung erwarten.

Diese Aussage sollte am Beispiel des Komplexes **10** überprüft werden, der bei der Umsetzung einer ethanolischen Lösung von $Ni(H_2O)_6(BF_4)_2$ mit **5a** in CH_2Cl_2 entsteht. Die schwach grüne Lösung des Nickelsalzes (Schema 4) nimmt unmittelbar nach Zugabe der Lösung des Liganden eine intensiv rote Farbe an. $10 \cdot (BF_4)_2$ wird aus dieser Lösung durch Kristallisation in guten Ausbeuten (75%) erhalten. Einkristalle von $10 \cdot (BF_4)_2 \cdot 2.75 CH_2Cl_2$ können aus konzentrierter CH_2Cl_2 -Lösung des Komplexsalzes durch Übersichten mit wenig THF und Et_2O erhalten werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **10** zeigt Abb. 1.

Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur des Kations **10** im Kristall



Da die Verzerrung in beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen in gleicher Weise gefunden wird, muß sie auf die inneren Kräfte im Molekül zurückgeführt werden, den entgegenüber die Gitterkräfte keine entsprechende Rolle spielen. Die sterische Belastung des Moleküls durch die Käfigstruktur des Koordinationsgerüsts und durch die sperrigen Phenylsubstituenten führt dazu, daß auch die Torsionswinkel der Arylgruppen in einander geometrisch entsprechenden Positionen der beiden unabhängigen Moleküle jeweils nahezu identisch sind: Auch die Phenyltorsionen werden durch die inneren Kräfte und nicht durch die Packung im Gitter bestimmt (Tab. 4). Die sechsgliedrigen Ringe C_3PSNi , die durch die Wechselwirkung des Chelatliganden mit den beiden Nickelzentren entstehen (Abb. 1) nehmen eine verdrehte Bootkonformation ein, wie sie durch die Torsionswinkel in Tab. 4 beschrieben wird. Die ungewöhnliche Verdrehung der Chelatringe wird auch im Vergleich zu den Strukturen zweier zweikerniger Nickelkomplexe deutlich, die sich von Tripodliganden ableiten. Einen Vergleich hierzu bietet die Struktur von **11**, in der zwei Tripodliganden $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ an jedem der Nickelzentren jeweils nur als zweizählige Liganden gebunden sind (Schema 4). Die Torsionswinkel im C_3P_2Ni -Chelatring von **11** (Tab. 5) zeigen eine relativ symmetrische Sesselkonformation an. Der Vergleich der Strukturen von **10** und **11** ist auch insofern aufschlußreich, als beide Verbindungen das Strukturelement $L_2Ni(\mu-SR)_2NiL_2$ enthalten. Während in **10** die schwefelständigen Substituenten durch die Chelatliganden, denen sie angehören, in *cis*-Position gehalten werden, nehmen sie in **11** *trans*-Stellung ein: **11** weist kristallographisch bedingte C_i -Symmetrie auf, d. h. der viergliedrige Ni_2S_2 -Ring ist streng eben, wie dies für *trans*-substituierte $Ni_2(\mu-SR)_2$ Ringe erwartet wird^[18]. Die sterische Belastung des Moleküls durch die Anhäufung von Phenylsubstituenten führt zu einer Abweichung von der idealisierten quadratisch-ebenen Koordination am Nickel. Die Phosphorzentren sind in entgegengesetzten Richtungen aus den S_2Ni -Ebenen ausgelenkt. Ebene $Ni1-S1-S1a$: Abweichung $P1 = -0.29$ pm, $P2 = +0.28$ pm.

Abb. 2. Ansicht der Struktur des Kations **11** im Kristall

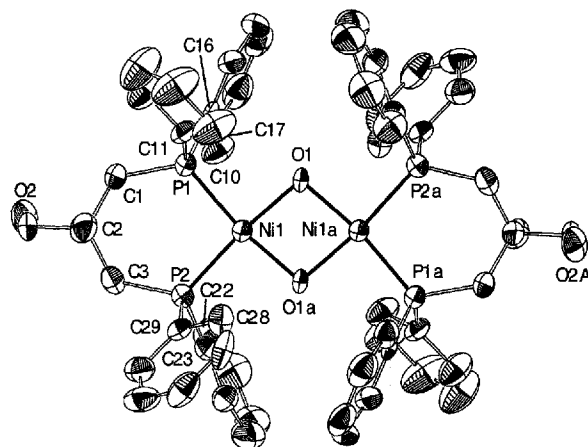
Eine Ansicht des Moleküls **11** (Abb. 4, oben) in Blickrichtung der Verbindungslinie zwischen den beiden Schwefelatomen macht diese Deformation deutlich. Es liegt nahe, die beobachtete Verzerrung der quadratisch planaren Koordination auf die abstoßende Wechselwirkung zwischen den

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm]^{a)}, -winkel [°]^{a)}, und Torsionswinkel [°]^{a)} der Verbindungen **11** und **12**

	11		12	12^{b)}
Ni1-P1	221.7 (4)	Ni1-P1	211.8 (2)	213.5 (3)
Ni1-P2	221.1 (3)	Ni1-P2	213.9 (2)	214.1 (2)
Ni1-S1	225.1 (3)	Ni1-O1	189.0 (5)	188.4 (5)
Ni1-S1a	223.4 (3)	Ni1-O1a	188.6 (5)	187.4 (6)
P1-C1	182.9 (10)	P1-C1	181.0 (7)	181.3 (8)
P1-C11	183.6 (6)	P1-C11	179.4 (4)	181.5 (5)
P1-C17	180.5 (7)	P1-C17	181.7 (4)	181.0 (4)
P2-C3	180.8 (11)	P2-C3	182.6 (8)	180.6 (8)
P2-C23	180.1 (7)	P2-C23	180.3 (5)	181.5 (5)
P2-C29	182.7 (7)	P2-C29	181.1 (5)	180.9 (4)
Ni1-Ni1a	336.2 (3)	Ni1-Ni1a	287.7 (2)	289.8 (2)
P1-Ni1-P2	91.91 (12)	P1-Ni1-P2	96.11 (9)	96.27 (9)
P1-Ni1-S1	93.04 (12)	P1-Ni1-O1	90.8 (2)	92.0 (2)
P2-Ni1-S1a	93.04 (12)	P2-Ni1-O1a	92.3 (2)	92.7 (2)
S1-Ni1-S1a	82.88 (12)	O1-Ni1-O1a	80.7 (2)	79.1 (3)
Ni1-P1-C1-C2	42.41 (110)	Ni1-P1-C1-C2	47.00 (70)	45.91 (68)
P1-C1-C2-C3	-48.73 (133)	P1-C1-C2-C3	-66.97 (80)	-67.39 (75)
C1-C2-C3-P2	58.93 (123)	C1-C2-C3-P2	67.07 (80)	67.70 (70)
C2-C3-P2-Ni1	-62.72 (100)	C2-C3-P2-Ni1	-46.59 (67)	-45.88 (62)
C3-P2-Ni1-P1	40.68 (41)	C3-P2-Ni1-P1	20.84 (31)	20.25 (30)
P2-Ni1-P1-C1	-33.16 (45)	P2-Ni1-P1-C1	-21.57 (32)	-19.96 (30)
Ni1-P1-C11-C10	29.73 (56)	Ni1-P1-C11-C10	2.85 (41)	-0.30 (36)
Ni1-P1-C17-C16	90.44 (47)	Ni1-P1-C17-C16	63.74 (30)	74.00 (32)
Ni1-P2-C29-C28	-1.64 (53)	Ni1-P2-C29-C28	-13.60 (33)	-9.51 (32)
Ni1-P2-C23-C22	-60.35 (44)	Ni1-P2-C23-C22	-63.62 (32)	-63.75 (36)

a) Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. – b) Die in dieser Spalte angegebenen Werte beziehen sich auf das zweite unabhängige Molekül im Kristall.

schwefelständigen Substituenten und den ihnen jeweils nächst benachbarten PPh_2 -Gruppen zurückzuführen. Die Deformation erfolgt genau in dem Sinne (Abb. 4), der unter dieser Modellannahme jeweils erwartet wird. Daß die für **10** und **11** beobachtete Abweichung von der idealisierten quadratisch planaren Koordination eine Folge der abstoßenden Wechselwirkung in der Ligandperipherie ist, kann durch die Struktur von **12** zusätzlich plausibel gemacht werden. In **12** (Schema 4) sind zwei Nickelzentren und zwei Sauerstoffatome verbrückender OH-Gruppen zu einem planaren viergliedrigen Ring verbunden (Abb. 3).

Abb. 3. Ansicht der Struktur des Kations **12** im Kristall

Die beiden an jedem Nickel verbleibenden Ligandpositionen werden jeweils durch die Phosphorzentren der Tripodliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{OH})$ besetzt, deren potentielle Ligandfunktion (CH_2OH), ähnlich wie die eine CH_2PPh_2 -Ligandfunktion in **11**, nicht koordiniert. Die Verbindung **12** hat kristallographisch C_1 -Symmetrie (Tab. 5); die angenäherte Symmetrie von **12** ist höher: Eine idealisierte zweizählige Achse läuft durch die beiden verbrückenden Sauerstoffzentren. Die angenäherte Symmetrie ist damit D_{2h} , wobei die idealisierte Spiegelebene, in der die beiden Nickelatome liegen, senkrecht auf dem Ni_2O_2 -Ring steht (Abb. 3, 4). In der asymmetrischen Einheit des Kristalls befinden sich zwei unabhängige Molekülhälften. Die Geometrie der damit im Kristall vorhandenen zwei symmetrisch unabhängigen Moleküle **12** stimmt gut überein (Tab. 5). Die vergleichsweise geringe sterische Belastung in **12** (vgl. Abb. 1, 4) erlaubt eine nahezu vollkommen ebene Anordnung für die vier Substituentenatome an jedem Nickelzentrum. Die Abweichung der Phosphoratome aus der jeweiligen O_2Ni -Ebene beträgt nur mehr ± 4 pm (± 4 pm). Die Konformation der Chelatringe (Tab. 5) entspricht der Sesselform. Die einander geometrisch entsprechenden Strukturparameter in den beiden unabhängigen Molekülen **12** stimmen sehr gut überein. Die sterische Behinderung zwischen den Phenylsubstituenten untereinander und zwischen diesen und dem Koordinationsgerüst ist auch in dem sterisch wenig belasteten **12** immer noch so groß, daß die

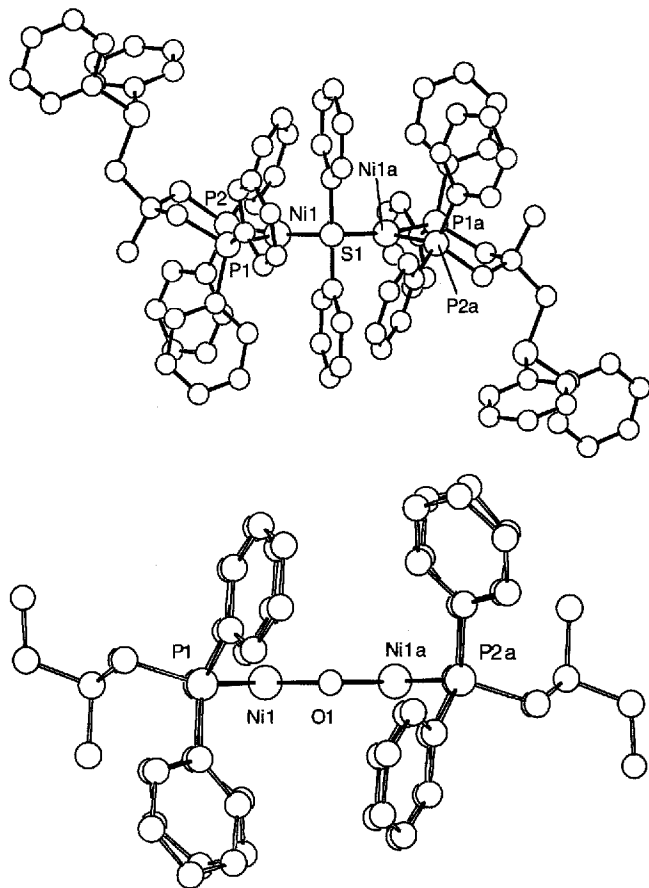
beiden unabhängigen Moleküle **12** im Kristall einander auch in der Rotationsstellung der Arylgruppen annähernd entsprechend (Torsionswinkel: Tab. 5). In diesem Zusammenhang ist der Vergleich der Strukturen von **11** und **12** interessant.

Abb. 4 stellt die beiden Strukturen in einer Ansicht zusammen, bei der jeweils die verbrückenden Atome (S für **11**, O für **12**) zur Deckung kommen. Sie verdeutlicht, daß die Rotationsstellung der Arylringe in dem sterisch stärker belasteten **11** gegenüber der eher gleichförmigen Stellung in **12** je nach Lage der Ringe stärker differenziert ist. Sie zeigt jedoch zugleich, daß die in **12** beobachtete Rotationsstellung im Mittel auch in **11** eingehalten wird. Die individuellen Torsionswinkel in den einzelnen Tabellen spiegeln diese Ähnlichkeit wieder.

Tab. 6. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung^[21]

	102BF ₄	112BF ₄	122BF ₄
Summenformel	C ₃₈ H ₆₀ B ₂ F ₈ Ni ₂ P ₄ S ₂ 2.75CH ₂ Cl ₂	C ₃₄ H ₄₈ B ₂ F ₈ Ni ₂ P ₆ S ₂ 2THF	C ₃₈ H ₆₂ B ₂ F ₈ Ni ₂ O ₄ P ₄ 0.8CH ₂ Cl ₂
Molmasse	1236.13	1758.70	1238.02
Kristalldimension	0.30 · 0.30 · 0.30	0.40 · 0.35 · 0.30	0.30 · 0.20 · 0.30
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 1294.7 (6) pm b = 2209. (1) pm c = 2539 (1) pm α = 64.91 (3)° β = 84.00 (4)° γ = 81.12 (4)°	a = 1350.8 (5) pm b = 2556. (2) pm c = 1730.2 (8) pm α = 90.02 (4)° β = 127.98 (3)° γ = 89.98 (4)°	a = 1229.2 (4) pm b = 1272.4 (5) pm c = 2165.6 (9) pm α = 82.39 (3)° β = 79.62 (3)° γ = 64.92 (3)°
Zellvolumen	6490.5 · 10 ⁶ pm ³	4708.3 · 10 ⁶ pm ³	3011.5 · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2	Z = 2
Dichte berechnet	1.496 g/cm ³	1.286 g/cm ³	1.432 g/cm ³
Meßgerät	Siemens (Nicolet Syntex), R3m/V-Diffraktometer		
Strahlung	MoK α , Graphit-Monochromator		
Messtemperatur	200 K	298 K	220 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	23	25	25
Meßbereich	3.6 < 2 θ < 43.1 °	3.4 < 2 θ < 40.1 °	3.5 < 2 θ < 45.0 °
Meßverfahren	ω -Scan, $\Delta\omega$ = 0.6 °	ω -Scan, $\Delta\omega$ = 0.75 °	ω -Scan, $\Delta\omega$ = 0.75 °
Scan-Geschwindigkeit	7.0 < ω < 29.3 °/min	2.0 < ω < 29.3 °/min	2.0 < ω < 29.3 °/min
Zahl der gemessenen Reflexe	14922	4658	6750
Unabhängige Reflexe	14094	4418	6307
Beobachtete Reflexe (I ≥ 2 σ)	9756	2843	4370
Zahl der verfeinerten Parameter	1257	472	653
Maximale Restelektronendichte	2.36 · 10 ⁻⁶ e/pm ³	1.27 · 10 ⁻⁶ e/pm ³	1.06 · 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur Ψ -Scan, $\Delta\Psi$ = 10°		
Strukturaufklärung	direkte Methode		
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen		
verwendete Programme	ShelXL93 ^[22] , ShelXS - 86 ^[23]		
Atomformfaktoren	Internationale Tabellen für Röntgenstrukturanalyse ^[24]		
Übereinstimmungsfaktoren	R ₁ = 8.2 % R _w = 24 %	R ₁ = 8.3 % R _w = 24.7 %	R ₁ = 6.3 % R _w = 18.3 %

Abb. 4. Seitenansichten der Verbindungen **11** und **12**



Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[25] unter Inertgas getrocknet und jeweils vor Gebrauch frisch abdestilliert. Alle Reaktionen wurden in konventionellen, mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuierten, mit einem Heißluftöfen ausgeheizten Glasapparaturen und unter einer Atomsphäre von trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff (H_2O -Entfernung durch Molekularsieve 3 Å der Fa. Merck, O_2 -Entfernung durch einen CuO -Katalysator BTS R3-11 der Fa. BASF) durchgeführt. — BuLi = *n*-Butyllithiumlösung in Hexan. — Säulenmaterialien (Kieselgel 0.06–0.2 mm, Fa. J. T. Baker Chemicals B. V.; Kieselgel 60

silanisiert 0.06–0.2 mm, Fa. Merck; Kieselgur, gereinigt, gegläht, Erg. B. 6, Fa. Riedel de Haen AG) wurden bei 0.1 mbar 2 d entgast und mit Inertgas beladen. Säulen zur Blitzchromatographie wurden trocken gepackt^[26], verwendete Lösungsmittel: EE = Essigsäureethylester, PE = Petrolether (Siedebereich 40–60 °C), Tol = Toluol. – Die folgenden Chemikalien wurden gemäß Literatur hergestellt: Diphenylphosphan^[27], Bis(4-tolyl)phosphan^[27], Bis(3,5-dimethylphenyl)phosphan^[27], **6**^[3a], Hexaquanickel(II)-bis(tetrafluoroborat)^[28]. – NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AC200-Spektrometer aufgenommen: ¹H-NMR: 200.123 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel: CDCl₃; δ = 7.27, relativ zu Tetramethylsilan (extern). ¹³C-NMR: 50.33 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel: CDCl₃; δ = 77.0, relativ zu Tetramethylsilan (extern). ³¹P-NMR: 81.015 MHz, Standard P(OMe)₃ (extern) mit δ[P(OMe)₃] = 139, relativ 85% H₃PO₄. Die NMR-Spektren wurden bei 296 K aufgenommen. – Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat MFB-595 der Fa. Gallenkamp bestimmt und sind nicht korrigiert. – Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectrosystem 300 (Direkteinlaßsystem, Beschleunigungsspannung 3 kV; EI: Elektronenstoßionisation, Ionisationsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200 °C; FD: Felddesorption von Wolfram-Rheniumemittern bei Feldstärken 2–6 kV) aufgenommen. – Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt.

3-(Hydroxymethyl)-3-methylthietan (2): In einem 500-ml-Einhalsskolben mit Rückflußkühler werden 120 g (1 mol) pulverisiertes Pentaglycerin (**1**), 80 mg (3.5 mmol) Natrium und 118 g (1 mol) Diethylcarbonat vermischt. Beim Erhitzen auf 120 °C klärt sich die Suspension und wird 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Rückflußkühler wird gegen eine Destillationsbrücke getauscht und das gebildete Ethanol wird abdestilliert. Zur vollständigen Entfernung des Ethanols und des überschüssigen Diethylcarbonats wird (Badtemperatur 120 °C) 3 min Vakuum (10 mbar) angelegt. Zu der verbleibenden klaren Flüssigkeit wird auf einmal 97 g (1 mol) KSCN (30 min bei 140 °C/1 mbar getrocknet, pulverisiert) zugegeben. Die Badtemperatur wird langsam auf 180 °C erhöht, und bei beginnender Kohlenstoffdioxidentwicklung wird bei 100–120 mbar das Thietan **2** während einer Stunde abdestilliert. Das verunreinigte gelbe Rohprodukt **2** wird im Vakuum über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Die Fraktion bei 100–110 °C/2 mbar ergibt 45 g (0.38 mol, 38%) **2** als leicht gelbliche Flüssigkeit. – ¹H-NMR: siehe Tab. 1 – EI-MS; *m/z* (%): 118 (100) [M⁺], 87 (18) [C₄H₉S⁺]. – C₅H₁₀OS (118.19); ber. C 50.81, H 8.53, S 27.12, O 13.54; gef. C 50.97, H 8.60, S 25.00.

3-Methyl-3-(methylsulfonyloxymethyl)thietan (3): In einem ausgeheizten 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Inertgasanschluß werden 29.5 g (0.25 mol) **2** und 27.8 g (38 ml, 0.275 mol) Triethylamin in 500 ml Toluol gelöst. Bei 0 °C werden 31.5 g (21.4 ml, 0.275 mol) Methansulfonylchlorid während 30 min zuge tropft. Die Reaktionslösung trübt sich durch das ausfallende Triethylaminhydrochlorid. Die Mischung wird 1 h bei 0 °C und 20 h bei 23 °C gerührt. Das gebildete Triethylaminhydrochlorid wird durch Zugabe von entgastem Wasser gelöst. Die organische Phase wird zweimal mit 200 ml einer annähernd gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfritzen des Trockenmittels, wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der gebildete gelbliche zäh-ölige Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhält 44.6 g (0.23 mol, 91%) einer hellgelben, übelriechenden Flüssigkeit mit Sdp. 108 °C/0.5 mbar. – ¹H-NMR: siehe Tab. 1. – EI-MS; *m/z* (%): 196 (100) [M⁺], 149 (10) [C₅H₉S₂O⁺],

117 (35) [C₅H₉SO⁺], 85 (79) [C₄H₉S⁺]. – C₆H₁₂O₃S₂ (196.28); ber. C 36.72, H 6.16, S 32.67, O 24.45; gef. C 36.89, H 6.19, S 32.24.

3-(Diphenylphosphanylmethyl)-3-methylthietan (4a): In einem 200-ml-Schlenkrohr mit Septum werden 10.2 g (55 mmol) Diphenylphosphan in 100 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. 28.8 ml (55 mmol, 1.91 M) BuLi werden innerhalb von 10 min zugespritzt. Man rührt 1 h bei 0 °C. Die frisch hergestellte rote Phosphidlösung tropft man bei 0 °C zu einer Lösung von 9.8 g (50 mmol) **3** in 150 ml THF in einem 500-ml-Schlenkkolben mit Septum. Das Zutropfen erfolgt über eine Teflonkapillare. Die Kapillare wird in das Septum zunächst durch eine Kanüle eingeführt, die Kanüle wird anschließend aus dem Septum nach außen zurückgezogen. Die Phosphidlösung wird nun mit Schutzgasdruck in das Reaktionsgefäß tropfenweise überführt, so daß die Reaktionslösung sich entfärbt hat, bis der nächste Tropfen Phosphidlösung eingebracht wird. Nach beendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung bei 24 °C weitere 14 h gerührt. Zum Hydrolysieren tropft man 250 ml entgastes Wasser zu, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit 100 ml THF. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird mit einer Fritte, die mit 4 cm Kieselgel beladen ist, abgetrennt und darauf im Hochvak. eingengt. Man erhält 13.6 g (47.5 mmol, 95%) **4a** als ein hochviskoses, schwach gelbes Öl. – ¹H-NMR: siehe Tab. 1. – ¹³C-NMR: δ = 139.2–128.3 (m, C, aromatisch), 44.3 (d, ¹J_{PC} = 17.7 Hz, CH₂P), 42.7 (d, ²J_{PC} = 14.4 Hz, C_{quartär}), 38.4 (d, ³J_{PC} = 10.8 Hz, CH₂S), 28.7 (d, ³J_{PC} = 12.3 Hz, CH₃). – ³¹P-NMR: δ = –27.2. – EI-MS; *m/z* (%): 286 (30) [M⁺], 183 (100) [C₁₂H₈P⁺]. – C₁₇H₁₉PS (286.37); ber. C 71.30, H 6.69, S 11.19, P 10.82; gef. C 71.40, H 6.72, S 11.04, P 10.70.

3-[Bis(4-tolyl)phosphanylmethyl]-3-methylthietan (4b): Die Darstellung von **4b** erfolgt nach der für **4a** angegebenen Vorschrift. Eingesetzte Mengen: 11.8 g (55 mmol) Bis(4-tolyl)phosphan, 28.8 ml (55 mmol, 1.91 M) BuLi, 9.8 g (50 mmol) **3**. Ausbeute: 14.6 g (46.5 mmol, 93%) **4b**. – ¹H-NMR: siehe Tab. 1. – ³¹P-NMR: δ = –29.6. – EI-MS; *m/z* (%): 314 (34) [M⁺], 246 (80) [C₁₄H₁₃P⁺], 223 (44) [M⁺ – C₇H₇], 213 (100) [C₁₄H₁₄P⁺]. – C₁₉H₂₃PS (314.43); ber. C 72.58, H 7.37, S 10.20, P 9.85; gef. C 72.67, H 7.20, S 9.60, P 9.99.

3-(Benzylsulfonylmethyl)-3-methylthietan (4c): In einem ausgeheizten 250-ml-Schlenkrohr mit Septum legt man 2.23 g (18 mmol) Phenylmethanthiol, in 50 ml THF gelöst, vor und kühlt die Mischung auf 0 °C. 8.2 ml (18 mmol, 2.2 M) BuLi werden langsam zuge tropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Die Lösung wird 1 h unter Eiskühlung gerührt. In einem zweiten 250-ml-Schlenkrohr mit Septum werden 2.94 g (15 mmol) **3** eingewogen, in 50 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die zwei Schlenkrohre werden mit einer Teflonkapillare verbunden, und die oben beschriebene Benzylsulfonyldlösung wird mit Schutzgasüberdruck zur Lösung des Thietans **3** zuge tropft. Nach beendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung 12 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit entgastem Wasser hydrolysiert und die abgetrennte wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvak. eingengt. Zur weiteren Reinigung wird über eine Mikrodestillationsapparatur fraktionierend destilliert; die zweite Fraktion bei 95–115 °C/1 mbar ergibt 2.54 g (11.3 mmol, 75%) **4c** als gelbes Öl. – ¹H-NMR: siehe Tab. 1. – ¹³C-NMR: δ = 138.2 (s, C_{ipso}, arom.), 128.6–126.9 (m, C, arom.), 44.3 (s, C_{quartär}), 43.6 (s, CH₂SBenz), 37.6 (s, SCH₂Ph), 36.1 (s, CH₂SCH₂-Ring), 26.6 (s, CH₃). – EI-MS; *m/z* (%): 224 (15) [M⁺], 133 (100) [M⁺ – C₇H₇], 91 (75) [C₇H₇⁺]. – C₁₂H₁₆S₂

(224.39): ber. C 64.24, H 7.19, S 28.58, gef. C 64.73, H 7.34, S 28.09.

2,2-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-1-propanthiol (5a) ausgehend von **4a**: 2.8 g (15 mmol) Diphenylphosphan werden in 100 ml THF mit 7.8 ml (15 mmol, 1.91 M) BuLi wie unter **4a** beschrieben deprotoniert. Zu dieser frisch hergestellten Phosphidlösung werden 2.9 g (10 mmol) **4a**, in 50 ml THF gelöst, gegeben, und die Reaktionsmischung wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 16stündigem Rühren bei 23°C wird die Reaktionsmischung mit 100 ml gesättigter und entgaster Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml THF extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit entgastem Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die über eine Fritte vom Trockenmittel abgetrennte organische Phase wird bis auf 50 ml eingengen. Im Anschluß an die Zugabe von ca. 20 ml silanisiertem Kieselgel trocknet man die Mischung und zerkleinert bei Bedarf, bis ein rieselfähiges Pulver vorhanden ist. Blitzchromatographiert wird über eine Schutzgassäule (30 × 4 cm) an Kieselgel mit einer Laufmittelmischung aus PE/EE/Tol (8:1:1) unter DC-Kontrolle. Bei einem R_F -Wert von 0.26 erhält man 1.51 g (3.2 mmol, 32%) **5a** als trübes Öl. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 27.4$. – EI-MS; m/z (%): 472 (16) [M^+], 395 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 287 (80) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_2$], 183 (82) [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$]. – $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}$ (472.57): ber. C 73.71, H 6.40, P 13.11, S 6.78; gef. C 73.50, H 6.46, P 12.92, S 6.77.

2-(Diphenylphosphanylmethyl)-2-[bis(4-tolyl)phosphanylmethyl]-1-propanthiol (5b): Die Darstellung von **5b** erfolgt nach der für **5a** ausgehend von **4a** angegebenen Vorschrift. Eingesetzte Mengen: 3.2 g (15 mmol) Bis(4-tolyl)phosphan, 7.4 ml (15 mmol, 2.04 M) BuLi, 2.9 g (10 mmol) **4a**. Bei einem R_F -Wert von 0.24 erhält man 1.2 g (24 mmol, 24%) **5b** als trübes Öl. Alternativ kann **5b** ausgehend von **4b** durch Umsetzung mit LiPPH_2 dargestellt werden. Eingesetzte Mengen: 2.8 g (15 mmol) Diphenylphosphan, 7.4 ml (15 mmol, 2.04 M) BuLi, 3.1 g (10 mmol) **4b**. Bei einem R_F -Wert von 0.24 erhält man 1.4 g (28 mmol, 28%) **5b** als trübes Öl. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -27.5$ (s, PPh_2), -29.9 [s, $\text{P}(4\text{-Tol})_2$]. – EI-MS; m/z (%): 500 (30) [M^+], 423 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 409 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 319 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{13}$]. – $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{SP}_2$ (500.62): ber. C 74.38, H 6.85, P 12.37, S 6.40; gef. C 74.31, H 6.75, P 11.87, S 6.17.

2-(Benzylsulfanylmethyl)-2-(diphenylphosphanylmethyl)-1-propanthiol (5c): 2.8 g (15 mmol) Diphenylphosphan werden in 100 ml THF mit 7.8 ml (15 mmol, 1.91 M) BuLi wie für **4a** beschrieben deprotoniert. Zu der roten Lösung werden 1.94 ml (13 mmol) TMEDA zugegeben. 2.25 g (10 mmol) **4c** werden in 30 ml THF gelöst und zu der roten Phosphidlösung gespritzt. Nach dem Austauschen des Septums gegen einen Rückflußkühler wird die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der abgekühlten Reaktionslösung gibt man 70 ml entgastes Wasser und stellt unter Rühren mit Salzsäure pH = 7 der wäßrigen Phase ein. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird zweimal mit Diethylether extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit entgastem Wasser wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt. Zur Reinigung wird das zähe Öl in 30 ml THF gelöst und auf 20 ml silanisiertes Kieselgel aufgezogen. Blitzchromatographiert wird über eine Schutzgassäule (25 × 4 cm) an Kieselgel mit einer Laufmittelmischung aus PE/EE/Tol (90:5:5) unter DC-Kontrolle. Bei einem R_F -Wert von 0.3 erhält man 1.1 g (2.7 mmol, 27%) **5c** als farbloses viskoses Öl. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -27.2$. – EI-MS; m/z (%): 409 (20) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 319 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$].

2-(Brommethyl)-2-(chloromethyl)-1-(methylsulfonyloxy)propan (7): In einem 250-ml-Einhalskolben mit seitlichem Hahn und Septum werden 15.0 g (75 mmol) **6** und 9.0 g (89 mmol) NEt_3 in 150 ml Methylenchlorid gelöst. Nachfolgend werden unter Eiskühlung 9.4 g (82 mmol) frisch destilliertes Methansulfonsäurechlorid innerhalb von 15 min zugespritzt. Es wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen ein weißer Niederschlag ausfällt. Zur Aufarbeitung werden 100 ml Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt, und die organische Phase wird nochmals mit 100 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird zunächst im Rotationsverdampfer eingengt und dann im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält **7** als leicht bräunliches Öl in quantitativer Ausbeute. Falls das Produkt nicht NMR-rein ist, kann eine Reinigung durch fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne erfolgen (Sdp. 155°C/0.9 mbar). – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – EI-MS; m/z (%): 281 (1) [$\text{M}^+ + \text{I}$], 201 (3) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{CH}_3$], 184 (15) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{BrCl}^+$], 146 (10) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}^+$], 133 (16) [$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}^+$], 103 (80) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}^+$], 79 (100) [CH_3SO_2^+]. – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BrClO}_3\text{S}$ (279.58): ber. C 25.78, H 4.33; gef. C 26.00, H 4.36.

1-Chlor-2-bis(diphenylphosphanylmethyl)propan (8a): In einem 1000-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, 250-ml-Tropftrichter und Inertgasanschluß werden 10 g (36 mmol) **7** in 300 ml THF vorgelegt. In einem separaten Schlenkgefäß bereitet man eine Phosphidlösung durch Deprotonieren einer Lösung von 14.7 g (79 mmol) Diphenylphosphan in 200 ml THF mit 36 ml (79 mmol, 2.2 M) BuLi bei 0°C. Es wird noch 30 min gerührt. Die rote Lösung wird in den Tropftrichter übergeführt. Dann wird begonnen bei -40°C zuzutropfen. Nachdem die Hälfte innerhalb von 2 h bei -40°C zutropft wurde, läßt man langsam auf 20°C erwärmen und tropft innerhalb von 2 h den Rest der Lösung zu. Es wird noch 18 h gerührt, wobei man langsam auf Raumtemperatur kommen läßt. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Zur Aufarbeitung der Reaktionslösung versetzt man mit 200 ml Wasser und 200 ml Ether. Nach Trennung der Phasen wird die wäßrige Phase nochmals mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Ölpumpenvakuum eingengt, und der Rückstand wird an Kieselgel blitzchromatographisch über eine Schutzgassäule (30 × 10 cm) mit einer Laufmittelmischung aus PE/Diethylether (92.5:7.5) unter DC-Kontrolle gereinigt. Bei einem R_F -Wert von 0.4 erhält man 9.4 g (19.8 mmol, 55%) **8a** als weißes mikrokristallines Pulver. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -27.7$ (s). – EI-MS; m/z (%): 474 (34) [M^+], 397 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 363 (38) [$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{P}_2^+$], 183 (32) [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$]. – $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{ClP}_2$ (474.95): ber. C 73.34, H 6.15, P 13.04; gef. C 73.42, H 6.27, P 13.13.

2-[Bis(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl]-1-chlor-2-(diphenylphosphanylmethyl)propan (8b): Zunächst bereitet man die Phosphidlösungen, indem man 4.3 g (23 mmol) Diphenylphosphan bzw. 6.1 g (25 mmol) Bis(3,5-dimethylphenyl)phosphan in jeweils einem 250-ml-Schlenkrohr in je 100 ml THF löst und bei 0°C durch Zuspitzen von 10.5 ml (23 mmol) bzw. 11.4 ml (25 mmol) 2.2 M BuLi-Lösung deprotoniert. Es wird noch mindestens 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit werden in einem 1000-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, 250-ml-Tropftrichter und Inertgasanschluß 6.4 g (23 mmol) **7** in 150 ml THF gelöst und auf -50°C gekühlt. Dann tropft man bei dieser Temperatur die rote Lösung von Lithium-bis(3,5-dimethylphenyl)phosphid über den Tropftrichter innerhalb von 4 h zu. Nachdem sich die Lösung entfärbt hat, läßt man auf 0°C kommen und tropft die Lithium-diphenylphosphid-Lösung innerhalb von 3 h zu. Anschließend wird noch 18 h gerührt, wobei man langsam auf Raumtemperatur kommen läßt. Es wird mit 10 ml Wasser hydrolysiert und das

Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Zur Abtrennung der anorganischen Salze versetzt man mit 200 ml Wasser und 200 ml Ether. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase nochmals mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Ölpumpenvakuum eingengt, und der Rückstand wird an Kieselgel blitzchromatographisch über eine Schutzgassäule (30 × 10 cm) mit einer Laufmittelmischung aus PE/Diethylether (95:5) unter DC-Kontrolle gereinigt. Bei einem R_F -Wert von 0.48 erhält man 5.2 g (9.8 mmol, 43%) **8b** als farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -27.7$ (d, PPh_2 , $^4J_{\text{PP}} = 3.7$ Hz), -28.35 [d, $\text{P}(\text{Xylyl})_2$, $^4J_{\text{PP}} = 3.7$ Hz]. – EI-MS; m/z (%): 531 (50) [$\text{M}^+ + 1$], 453 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 425 (60) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9$]. – $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{ClP}_2$ (531.06): ber. C 74.64, H 7.02; gef. C 74.82, H 7.23.

1-(Benzylsulfanyl)-2,2-bis(diphenylphosphanylmethyl)propan (9a): In einem 250-ml-Schlenkgefäß mit Septum werden 3 g (6.3 mmol) **8a** in 50 ml DMSO vorgelegt. Dann werden 2.4 g (19 mmol) Phenylmethanthiol zugespritzt und nachfolgend 2.1 g (19 mmol) Kaliumtertiärbutoxat zugefügt. Es wird 4 h bei 100°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden 50 ml Wasser und soviel 2 M HCl zugefügt, bis der pH-Wert der Lösung bei 6 liegt. Das Produkt wird viermal mit 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und im Ölpumpenvakuum eingengt. Reste von Phenylmethanthiol entfernt man durch 18stündige Trocknung im Ölpumpenvakuum bei 100°C. Man erhält 3.4 g (6 mmol, 95%) **9a** als farbloses, zähes Öl. Falls das Produkt nicht DC-rein ist, kann eine blitzchromatographische Reinigung an Kieselgel über eine Schutzgassäule (15 × 4 cm) mit einer Laufmittelmischung aus PE/Diethylether (9:1) unter DC-Kontrolle (R_F -Wert von 0.46) erfolgen. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -27.0$. – EI-MS; m/z (%): 563 (17) [$\text{M}^+ + 1$], 471 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}$ (562.69): ber. C 76.84, H 6.45, P 11.01; gef. C 76.80, H 6.59, P 10.89.

1-(Benzylsulfanyl)-2-[bis(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl]-2-(diphenylphosphanylmethyl)propan (9b): Die Darstellung von **9b** erfolgt nach der für **9a** angegebenen Vorschrift. Eingesetzte Mengen: 1.0 g (1.9 mmol) **8b** in 30 ml DMSO, 0.7 g (5.6 mmol) Phenylmethanthiol, 639 mg (5.7 mmol) Kalium-*tert*-butoxid. Man erhält 1.15 g (1.86 mmol, 98%) eines trüben farblosen Öls. Falls das Produkt nicht DC-rein ist, kann eine blitzchromatographische Reinigung an Kieselgel über eine Schutzgassäule (15 × 4 cm) mit einer Laufmittelmischung aus PE/Diethylether (9:1) unter DC-Kontrolle (R_F -Wert von 0.46) erfolgen. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -27.3$ (d, PPh_2 , $^4J_{\text{PP}} = 2.9$ Hz), -27.9 [d, $\text{P}(\text{Xylyl})_2$, $^4J_{\text{PP}} = 2.9$ Hz]. – EI-MS; m/z (%): 617 (8) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 527 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 241 (22) [$\text{P}(\text{Xylyl})_2^+$], 91 (21) [C_7H_7^+]. – $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{S}$ (618.80): ber. C 77.64, H 7.17, P 10.01; gef. C 77.80, H 7.25, P 9.95.

2,2-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-1-propanthiol (5a) ausgehend von 9a: In einem 500-ml-Schlenkgefäß werden 3.4 g (6 mmol) **9a** in 150 ml THF gelöst. Es wird auf -50°C gekühlt, und nachfolgend werden 150 ml trockener Ammoniak einkondensiert. Dann werden 119 mg (17 mmol) Lithiumgranulat zugegeben. Es wird 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Zu Beginn der Reaktion hat die Lösung eine blaue Farbe, die mit zunehmender Reaktionsdauer allmählich in Rot übergeht. Die Reaktion wird durch Zugabe einer Spatelspitze NH_4Cl abgebrochen, wobei die rote Farbe verschwindet. Man entfernt das Kältebad, läßt den Ammoniak langsam im leichten Argonstrom abkondensieren und destilliert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Zur Aufarbeitung versetzt man mit 150 ml Ether und 150 ml Wasser, stellt mit NH_4Cl einen pH-Wert zwischen 5 und 10 ein, trennt die organische Phase ab, und extra-

hiert die wäßrige Phase noch zweimal mit 150 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingengt. Eine weitere Reinigung an Kieselgel kann blitzchromatographisch über eine Schutzgassäule (15 × 4 cm) mit einer Laufmittelmischung aus PE/Diethylether (9:1) unter DC-Kontrolle erfolgen. Bei einem R_F -Wert von 0.46 erhält man 2.0 g (4.3 mmol, 71%) **5a** als farblose, zähe Masse. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$, EI-MS, CH-Analyse: siehe **5a** aus **4a**.

2-Bis(3,5-dimethylphenylphosphanylmethyl)-2-(diphenylphosphanylmethyl)-1-propanthiol (5d): Die Darstellung von **5d** erfolgt nach der für **5a** ausgehend von **9a** angegebenen Vorschrift. Eingesetzte Mengen: 3.1 g (5 mmol) **9b** in 150 ml THF, 107 mg (15 mmol) Lithiumgranulat. Bei einem R_F -Wert von 0.48 erhält man 1.8 g (3.4 mmol, 68%) **5c** als trübes hochviskoses Öl. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 3. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -27.2$ (d, PPh_2 , $^4J_{\text{PP}} = 3$ Hz), -27.7 [d, $\text{P}(\text{Xylyl})_2$, $^4J_{\text{PP}} = 3$ Hz]. – EI-MS; m/z (%): 528 (40) [M^+], 451 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 423 (54) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9$], 343 (64) [$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{P}_2\text{S}^+$], 241 (38) [$\text{P}(\text{Xylyl})_2^+$], 183 (35) [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$]. – $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}$ (528.67): ber. C 74.97, H 7.24, P 11.72; gef. C 74.75, H 7.09, P 11.77.

Bis[2,2-bis(diphenylphosphanylmethyl)-1-propanthiolato]dinickel-bis(tetrafluoroborat) [10 · (BF₄)₂]: 340 mg (1 mmol) $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden unter Erwärmen in 20 ml Ethanol gelöst und zu einer Lösung von 472 mg (1 mmol) **5a** in 50 ml Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort rotbraun und wird weitere 2 h bei 23°C gerührt. Durch Filtrieren über eine 2 cm dicke Kieselgurschicht werden ungelöste Bestandteile abgetrennt. Anschließend engt man die Reaktionslösung bis zur Trockne ein und wäscht mit 4 ml Diethylether. Der dunkle Rückstand wird in 20 ml Methylenchlorid gelöst. Zur Kristallisation werden vier Reagenzgläser (1.2 cm × 10 cm) innen mit einem Glasstab angeritzt und in ein Schlenkrohr gegeben. Die Vorlage wird mit Inertgas gefüllt und unter einem Inertgasgegenstrom werden in jedes der Reagenzgläser 1–2 cm Lösung gefüllt. Danach wird mit THF überschichtet, so daß die oberste Phase aus reinem THF besteht (0.5–1 cm). Das restliche Volumen der Reagenzgläser wird vorsichtig mit Diethylether gefüllt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $10 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 2.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kann man nach 10 d den Reagenzgläsern entnehmen. 0.4 g (75%, 0.75 mmol) solvatreies $10 \cdot (\text{BF}_4)_2$ erhält man nach 48stündiger Trocknung bei $23^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 29.2$. – FD-MS; m/z : 1062 [M^+]. – $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{F}_8\text{Ni}_2\text{P}_4\text{S}_2$ (1236.13): ber. C 56.49, H 4.74; gef. C 54.98, H 5.27.

Bis(μ_2 -thiophenolato)bis[tris(1,1,1-(diphenylphosphanylmethyl)ethan)]dinickel-bis(tetrafluoroborat) [11 · (BF₄)₂]: 340 mg (1 mmol) $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden unter Erwärmen in 20 ml Ethanol gelöst und zu einer Lösung von 624 mg (1 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ in 50 ml THF gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich orangerot und wird bei der Zugabe von 0.11 ml Thiophenol dunkelrot. Nach 1stündigem Rühren wird über eine Glasfritte (G3) filtriert und leicht eingengt. Aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich nach 2 d dunkelrote Kristalle ab. Das Lösungsmittel wird dekantiert, der Rückstand mehrmals mit Ethanol und *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält so 290 mg (30%) $11 \cdot (\text{BF}_4)_2$. – FD-MS; m/z : 792 [M^{2+}]. – $\text{C}_{94}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{F}_8\text{Ni}_2\text{P}_6\text{S}_2$ (1758.70) (die in der Röntgenstrukturanalyse gefundenen 2 THF-Moleküle wurden mit einberechnet): ber. C 64.38, H 5.51, P 9.76, S 3.37; gef. C 63.97, H 5.64, P 9.01, S 3.10.

Bis[bis(2,2-(diphenylphosphanylmethyl)-1-propanol)]bis(μ_2 -hydroxo)dinickel-bis(tetrafluoroborat) [12 · (BF₄)₂]: $12 \cdot (\text{BF}_4)_2$ entsteht beim Versuch, mit dem Liganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{OH})$

einen zu $11 \cdot (\text{BF}_4)_2$ analogen Komplex aufzubauen; das als Thiolat-Quelle eingesetzte $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ wirkt dabei jedoch als Base, so daß anstelle von $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Gruppen OH-Gruppen im Komplex gebunden werden. Eingesetzte Mengen: 340 mg (1 mmol) $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 456 mg (1 mmol) 2,2-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-1-propanol, 132 mg (1 mmol) Natriumthiophenolat. Aus dem Reaktionsgemisch können nach Aufnehmen der Rückstände in CH_2Cl_2 durch Gasphasendiffusion mit Diethylether Kristalle von $12 \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 0.8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten werden. — FD-MS; m/z : 985 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$]. — $\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{F}_8\text{Ni}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (1238.02): ber. C 56.27, H 5.05; gef. C 57.59, H 5.74.

- [1] [1a] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 338–351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 330–343. — [1b] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1757–1763. — [1c] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 359–364. — [1d] M. Di Vaira, P. Innocenti, S. Moneti, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, 161.
- [2] [2a] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 193. — [2b] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, J. A. Ramirez, *Organometallics* **1990**, 9, 226–250.
- [3] [3a] H. Heidel, G. Huttner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, 48, 1681–1692. — [3b] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1837–1842.
- [4] [4a] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 271–274. — [4b] H. Heidel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, 50, 729–734.
- [5] [5a] S.-T. Liu, H.-E. Wang, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 333–342. — [5b] S.-T. Liu, K.-J. Liu, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4576–4579. — [5c] S.-T. Liu, C.-L. Tsao, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1990**, 21, 2579–2584.
- [6] A. Muth, G. Reinhard, G. Huttner, T. Seitz, T. Klein, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, 49, 88–897.
- [7] S.-C. Tsai, H.-E. Wang, S.-T. Huang, L.-M. Yiin, S.-T. Liu, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 151–155.
- [8] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., John Wiley and Sons, New York, **1985**, S. 360–363.
- [9] [9a] T. H. Lowry, K. Schueller Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1980**, S. 150. — [9b] P. B. D. de la Mare, L. Fowden, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. D. H. Mackie, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3200–3236.
- [10] H.-J. Krüger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 734–742.
- [11] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1118–1126.
- [12] Fieser & Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, New York, **1974**, Bd. 4, S. 291.
- [13] H.-E. Wang, C.-Y. Liu, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1992**, 69, 201–211.
- [14] C. H. Heathcock, R. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1746–1757.
- [15] [15a] F. A. Cotton, B. Hong, *Progr. Inorg. Chem.* **1992**, 40, 179–289. — [15b] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: Sir G. W. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Bd. 2, S. 989–1066.
- [16] A. Müller, E. Dicmann in *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Ed.: Sir G. W. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Bd. 2, S. 515–550.
- [17] [17a] D. Ankel-Fuchs, R. K. Thauer in *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Ed.: J. R. Lancaster), VCH, Weinheim, **1988**, Kapitel 5. — [17b] Abstract of Papers, Fourth International Conference on the Molecular Biology of Hydrogenases, Noordwijkerhout, Netherlands, **1994**.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, “3D Search and Research Using the Cambridge Structural Database”, *Chemical Design Automation News*, **1993**, 8 (1), 31–37.
- [19] M. Mikuriya, S. Kida, I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1180–1182.
- [20] A. J. Atkins, A. J. Blake, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1662–1665.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404212, -404213 und -404214, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] G. M. Sheldrick, *ShelX93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1993**.
- [23] G. M. Sheldrick, *ShelXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [24] *Internationale Tabellen für Röntgenstrukturanalyse*, Kynoch-Press, Birmingham, **1974**, Bd. 4.
- [25] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organischen Praktikum*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [26] W. C. Stüll, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923–2925.
- [27] [27a] K. Issleib, H. O. Fröhlich, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* **1959**, 14B, 349–350. — [27b] K. Issleib, T. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2444–2448.
- [28] H. Funk, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 155, 327–332. [95140]