Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, CL [1]. 1,1-Dithiolato-Komplex von Palladium(II), Platin(II) und Gold(I) aus Diphenylmethylenglycinester sowie N,N-Dimethylglycinester und Schwefelkohlenstoff

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, CL [1]. 1,1-Dithiolato Complexes of Palladium(II), Platinum(II) and Gold(I) from Diphenylmethylene Glycine Ester or N,N-Dimethyl Glycine Ester and Carbondisulfide

Markus A. Lang, Karlheinz Sünkel [2], Walter Ponikwar [2] und Wolfgang Beck

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstr. 5 – 13, D-81377 München
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck. E mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **58b,** 311 – 317 (2003); eingegangen am 6. November 2002

Herrn Professor Hanns-Peter Boehm zum 75. Geburtstag gewidmet

The 1,1-dithiolates $Ph_2C{=}N{-}C(CO_2Et){=}CS_2^{2-}$ and $Me_2NC(CO_2Et){=}CS_2^{2-}$ from diphenylmethylene glycine ethylester or N,N-dimethylglycine ester and CS_2 react under basic conditions with chlorophosphine compounds of Pd(II), Pt(II) and gold(I) to give the complexes $Ph_2C{=}N{-}C(CO_2Et){=}CS_2ML_2$, $Me_2N{-}C(CO_2Et){=}CS_2ML_2$ (M = Pd, Pt; L = PPh_3, 2L = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) and $Ph_2C{=}N{-}C(CO_2Et){=}CS_2(AuPPh_3)_2$, and $Me_2N{-}C(CO_2Et){=}CS_2(AuPPh_3)_2$.

The structures of the palladium complex $Ph_2C{=}N{-}C(CO_2Et){=}CS_2Pd(PPh_3)_2$ and of diphenylmethylene-L-alanine ethylester were determined by X-ray diffraction. Besides this S,S-complex also the (less stable) S,O-isomer could be detected.

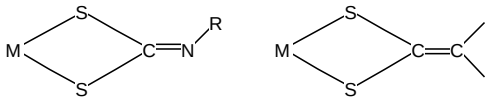
Key words: Diphenylmethylene Glycine Ethylester, N,N-Dimethylglycine Ester, Carbondisulfide, 1,1-Dithiolate, Palladium, Platinum, Gold

Einleitung

Die Reaktion von methylenaktiven Verbindungen mit CS_2 liefert 1,1-Ethendithiolate wie u.a. Gompper und Mitarbeiter zeigen konnten [3].

Die Addition von Schwefelkohlenstoff an das O'Donnell Reagenz $[Ph_2C{=}NCHCO_2Et]^-$ [4] führt nach Arbeiten von Dölling und Mitarbeiter [5] zum 1,1-Ethen-dithiolat $Ph_2C{=}N{-}C(CO_2Et){=}CS_2^{2-}$ (**1**), das zu Keten-S,S-Acetalen alkyliert werden kann. Keten-S,S-Acetale konnten an Pt(0) addiert werden [6].

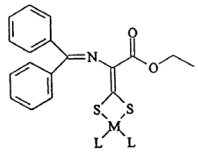
Im Anschluss an unsere früheren Arbeiten über die metallorganische Chemie mit dem O'Donnell-Reagenz [7, 8] berichten wir im folgenden über einige Metallkomplexe mit diesen 1,1-Dithiolaten. Dithiokomplexe erhielten wir früher aus Fischer-Metallcarben-Dithiolatanionen [9] sowie mit Dithiocarbamaten [10, 11] und Dithiocarbimaten [12, 13] aus α-Aminosäuren. Dithiocarbimato-Komplexe A sind den 1,1-Ethendithiolato-Verbindungen B an die Seite zu stellen.

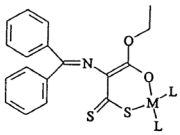


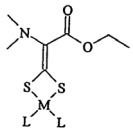
A **B**

1,1-Ethendithiolato-Komplexe wurden viel untersucht, u. a. von Coucouvanis [14], Eisenberg [15] sowie Vicente [16], u.a. im Hinblick auf die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Komplexe mit funktionalisierten 1,1-Ethendithiolat-Liganden stammen vor allem von Weigand et al. [17]. Diese, auch heterobimetallische Komplexe, wurden u.a. im Hinblick auf mesogene Eigenschaften synthetisiert. Unser Interesse gilt 1,1-Ethendithiolaten aus α-Aminosäuren bzw. deren Derivaten.

0932–0776 / 03 / 0400–0311 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



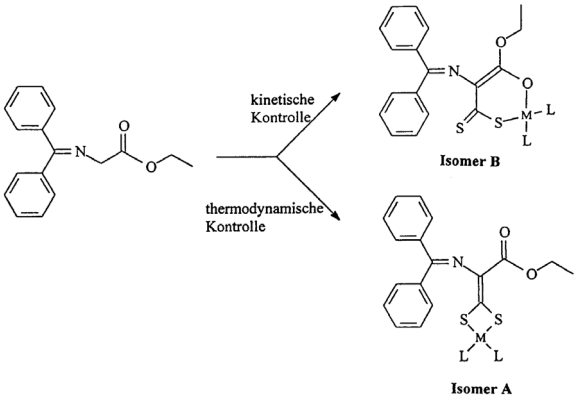




Nr.	M	L
1A	Pd	PPh_3
2A	Pd	½ dppe
3	Pt	PPh_3
4	Pd	COD

Nr.	M	L
1B	Pd	PPh_3
2B	Pd	½ dppe

Nr.	M	L
5	Pd	PPh_3
6	Pd	½ dppe
7	Pt	PPh_3



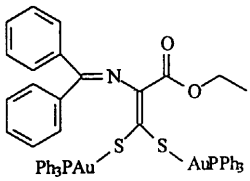
Ergebnisse und Diskussion

Die metallorganischen Keten-S,S-Acetale **1 – 9** sind durch Umsetzung des O'Donnell-Reagenz bzw. von N,N-Dimethylglycinethylester mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi und CS_2 sowie anschließende Reaktion mit den Phosphan-Komplexen $(R_3P)_2MCl_2$ (M = Pd, Pt) und dem Aurierungsreagenz [18] Ph_3PAuCl zugänglich.

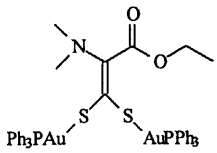
Bei den Komplexen **1** und **2** sowie **6** konnte neben dem erwarteten S,S-Acrylsäurederivat (**1A**, **2A**, **6A**) jeweils ein S,O-koordinierter Komplex (**1B**, **2B**, **6B**) nachgewiesen werden. Die Verbindungen **1B** und **2B** entstehen bei tieferen Temperaturen (~ -50 °C), was auf eine kinetische Kontrolle hinweist. Eine chromatographische Trennung der Isomeren **A** und **B** konnte nicht erreicht werden. Das Phänomen der kinetischen bzw. thermodynamisch kontrollierten Reaktionen von ambifunktionellen Anionen wurde von Gompper und Wagner [19] im „Allopolarisierungsprinzip"diskutiert.

Durch Reaktion der Ethendithiolate mit zwei Äquivalenten Ph_3PAuCl entstehen die zweikernigen Verbindungen **8** und **9**.

In den **IR-Spektren** von **1A**, **2A** und **3 – 9** ist die CO-Schwingung der Estergruppen durch die Konjugation mit der Ethendithiolat-Einheit zu einem α,β-



8



9

ungesättigten Michael-System auf 1690 – 1670 cm^{-1} erniedrigt. Bei den O'Donnell-Komplexen **1A**, **2A**, **3**, **4** und **8** findet man bei 1650 cm^{-1} zusätzlich die νCN-Bande. Diese kann bei Isomeren **1B** und **2B** von der Enolesterschwingung νC=C überlagert sein. Eine bereits von Weigand und Bosl [17] beschriebene Kopplung νCO/νC=C führt bei den Komplexen **3 – 9** zu einer intensiven Absorption bei 1480 cm^{-1}. Die starke Bande bei 1260 cm^{-1} von **1B** und **2B** kann der νC=S-Schwingung zugeschrieben werden.

^{1}*H-NMR-Spektren*

Das Fehlen des charakteristischen Singulettsignals für die α-Methylengruppe der O'Donnell-Verbindung bei 4,16 ppm bzw. des N,N-Dimethylglycinesters bei 3,14 ppm in allen Verbindungen ist ein sicherer Hinweis auf die doppelte Substitution am α-C-Atom. Anhand der unterschiedlichen Verschiebungen der Signalgruppen für die Ethylestergruppe der Verbindungen **1** und **2** lässt sich das Vorliegen der isomeren Strukturen **A** und **B** belegen. Die Integration über die Estersignale ergibt ein Isomerenverhältnis von **A**:**B** = 3:1.

^{13}*C-NMR-Spektren*

In den ^{13}C-NMR-Spektren zeigt sich der Übergang der α- Methylengruppe zum quartären C-Atom der $C{=}CS_2^{2-}$-Einheit sehr deutlich an der Tieffeld-Verschiebung von 54,9 ppm (unsubstituierte O'Donnell-Verbindung) bzw. 45,4 ppm (unsubstituierter Dimethylglycinester) auf 110 – 118 ppm in den Komplexverbindungen. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den von Weigand [17] an Dithiolatkomplexen gefundenen ^{13}C-NMR-Verschiebungen. Allerdings kann anhand dieser Signale keine Unterscheidung zwischen den Isomeren **A** und **B** bei **1** bzw. **2** getroffen werden, da die entsprechenden C=COO- Signale bei ähnlichen Feldstärken in Resonanz treten.

Das Signal des $C{=}CS_2^{2-}$-Atoms kann nur im Fall von Verbindung **1a** bei 180 ppm [17] detektiert werden.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **1A**.

Pd(1)—S(1)	230.9(4)	Pd(1)—S(2)	232.7(3)
Pd(1)—P(1)	232.2(3)	Pd(1)—P(2)	235.9(4)
C(1)—S(1)	176.4(13)	C(2)—C(3)	144.2(19)
C(2)—S(2)	173.7(14)		
C(1)—S(1)—Pd(1)	89.2(5)	C(1)—S(2)—Pd(1)	89.2(5)
P(1)—Pd(1)—P(2)	101.80(13)	C(2)—C(3)—O(2)	112.3(13)

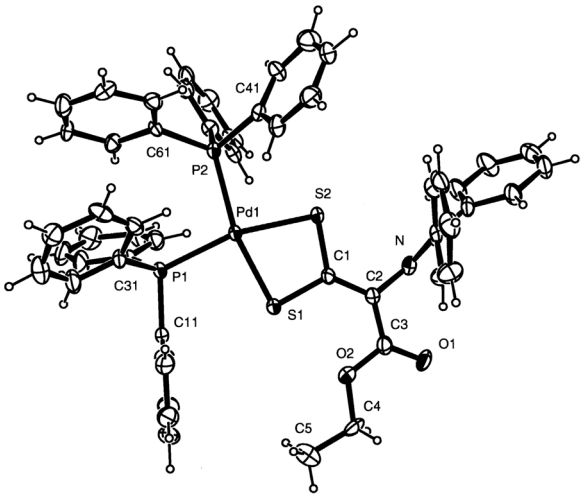


Abb. 1. Molekülstruktur von **1A** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 20-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Für die Isomeren **B** findet sich die ^{13}C-NMR-Resonanz der Ester-Methylengruppe auf *ca.* 68 ppm verschoben, was den Übergang normaler Ester ⇒ Enolester widerspiegelt.

Eine analoge Beobachtung wird für das Carboxylat-C-Atom (Isomer B) gemacht, dessen ^{13}C-NMR-Resonanz sich von *ca.* 170 ppm im freien (normalen) Ester um *ca.* 10 ppm auf ∼180 ppm im Enolester ändert.

Durch die große Zahl an Phenylringen ist der aromatische Bereich sehr unübersichtlich, so dass eine einwandfreie Zuordnung der einzelnen Signalgruppen zum Benzophenon- und zum P-Phenyl-Teil nicht mehr möglich ist. Alle übrigen Signale [aromatische C-Atome; Imin-C-Atom; NMe_2—C- Atome] erfahren im Vergleich zum Edukt keinen oder nur einen unwesentlichen Shift.

^{31}*P-NMR-Spektren*

Die Nichtäquivalenz der beiden P-Atome in den Verbindungen **1-3** und **5-7** wird am typischen AB-Spinsystem mit zwei Dubletts deutlich. Die Goldverbindungen **8-9** zeigen – entsprechend den Erwartungen – nur eine Singulett-Resonanz bei *ca.* 34 ppm. Dadurch wird gleichzeitig die alternative S,O-Koordination ausgeschlossen, die zwei unterschiedliche Singulett-Signale erfordern würde.

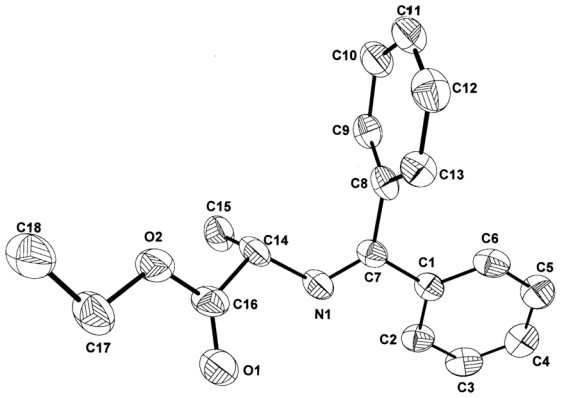


Abb. 2. Molekülstruktur von N-Diphenylmethylen-L-alaninethylester im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 20-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): O1—C16 1.22(1), O2—C17 1.46(1), C14—C16 1.51(1), N1—C14 1.48(1), N1—C7 1.27(1). N1—C7—C1 116.7(8), C7—N1—C14 117.6(7), N1—C14—C16 109.3(8), O1—C16—C14 125.2(9).

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen der Pt-Komplexe **3** und **7** werden von ^{195}Pt-Satelliten begleitet. Die Zuordnung der Dubletts der Isomeren bei **1** und **2** gelingt anhand des Spektrenvergleichs der Reaktionsprodukte bei tiefer bzw. höherer Temperatur.

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1A**

Durch Überschichten einer Lösung von **1** in Dichlormethan mit Pentan konnten von Isomer **1A** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die *cis*-Dithiolatstruktur von **1A**. Das Palladiumatom ist annähernd quadratisch-planar (d^8-Konfiguration) von zwei Schwefel- und zwei Phosphoratomen umgeben (Abb. 1). Das Vorliegen eines α,β-ungesättigten Systems erklärt den mit 136(2) pm (Tab. 1) etwas längeren C(1)—C(2)-Bindungsabstand z.B. im Vergleich zu $[Ag(PPh_3)]_2Ni[S_2C{=}C(CN)_2]$ mit 128(2) pm [20]. Die C(1)-S(1)- und C(2)-S(2)-Bindungslängen entsprechen den Erwartungen [17]. Der „Bisswinkel“ S(1)—C(1)-S(2) der chelatisierenden Dithiolat-Einheit beträgt 106,7(8)°. Man erkennt, dass die beiden Phenylringe des Benzophenonimin-Strukturelements deutlich gegeneinander verdrillt sind, wobei der Grund

dafür nicht in den sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden zu suchen ist, wie ein Vergleich mit der Molekülstruktur von N,N-Diphenylmethylen-2-methyl-glycinethylester zeigt.

Die räumliche Nähe der Phenylringe des O'Donnell-Gerüstes und der Phosphan-Liganden unterstützt jedoch die o.g. Annahme, dass ein Ausweichen auf die alternative S,O-Koordination auf sterische Überfrachtung in der Nähe der C(2)-C(1)-S(2)-Pd(1)-Achse zurückgeführt werden kann.

Ein Vergleich mit der Molekülstruktur (Abb. 2) des methylsubstituierten und damit sterisch wesentlich weniger anspruchsvollen O'Donnell-Derivats zeigt, dass das Ausscheren der Phenylringe gegeneinander auch im nicht metallorganisch substituierten Fall auftritt und wahrscheinlich durch die sp^2-Konfiguration am Imin-C-Atom mit der damit verbundenen Planarität erzwungen wird. Die beiden Phenylringe stehen mit 89,3° nahezu senkrecht aufeinander.

Ähnliche Komplexe wie **1**-**9** wurden auch mit dem Addukt aus O'Donnell Reagenz und PhNCO bzw. PhNCS erhalten [21].

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen Ph_3PAuCl [22] und $(R_3P)_2MCl_2$ (M = Pd, Pt) [23] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV)

Ein Äquivalent O'Donnell-Reagenz wird in THF gelöst und auf −20°C gekühlt. Anschließend wird ein Äquivalent CS_2 zugegeben. Dazu pipettiert man zwei Äquivalente *n*-BuLi. Nach Zugabe von einem [bzw. zwei für Cl-Au-PPh_3] Äquivalent Metallkomplex lässt man innerhalb von 12 h auf R.T. kommen. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt in Dichlormethan auf und filtriert über Celite. Die Isolierung des Produktes findet sich separat bei jeder Verbindung.

1: 0,076 g O'Donnell-Verbindung (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*- BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 und 0,20 g *cis*-Dichloro- [bis(triphenylphosphan)]palladium(II) (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Das dunkelrote Filtrationseluat wird auf die Hälfte eingeengt und auf 20 ml Diethylether pipettiert. Der anfallende orangefarbene Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Orangefarbener Festkörper. Ausbeute 0,152 g (56 %). $C_{54}H_{45}NO_2P_2S_2Pd$ (972.40): ber. C 66.70 H 4.70 N 1.40; gef. C 65.96 H 4.85 N 1.26.

IR (KBr): ν = 1674 s (—C═O), 1653 cm^{-1} s (—C═N—), 1480 s, sh (—C═C—), 1435 s (P-Phenyl), 1262 m (—C═S, Isomer B). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 0.95 (t, 3H, —CH_2—CH_3, Isomer A), 1.20 (t, 3H, —CH_2—CH_3, Isomer B), 3.45 (q, 2H, —CH_2—CH_3, Isomer B), 3.90 (q, 2H, —CH_2—CH_3, Isomer A), 7.10-7.65 (m, 80H, C_6H_5, Isomer A+B). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 67.9 MHz): δ = 14.4 (1C, —CH_2-CH_3, Isomer A/B), 25.7 (1C, —CH_2 -CH_3, Isomer A/B), 58.9 (1C, -CH_2—CH_3, Isomer A), 68.1 (1C, -CH_2—CH_3, Isomer B), 115.3 (1C, -*C*═CS_2^{2-} Isomer A bzw. -*C*═COO Isomer B), 127.5-134.7 (96 C, C_6H_5), 162.3, 167.7 (2C, —C═N—und —C═O), 179.3, 180.8 (—C═*C*S_2^{2-} Isomer A und —C═*C*OO Isomer B). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ = 27.8 (P_{B2}, $^2J_{P,P}$ = 44.2 Hz), 28.7 (P_{A2}, $^2J_{P,P}$ = 45.2 Hz), 31.0 (P_{A1}, $^2J_{P,P}$ = 45.7 Hz), 33.3 (P_{B1}, $^2J_{P,P}$ = 44.1 Hz).

2: 0,076 g O'Donnell-Verbindung (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 und 0,161 g *cis*-Dichloro-[1,2-bis(diphenylphosphino)-ethan]palladium(II) (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Das dunkelrote Filtrationseluat wird auf die Hälfte eingeengt und auf 20 ml Diethylether pipettiert. Der anfallende orangefarbene Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird er in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Diethylether (10/1) als mobiler Phase gereinigt. Orangefarbener Festkörper. Ausbeute 0,149 g (63 %). $C_{44}H_{39}NO_2P_2S_2Pd$ (972.40): ber. C 62,45 H 4.64 N 1.66; gef. C 62,42 H 4.59 N 1.62.

IR (KBr): ν = 1756 s (—C═O), 1625 m (—C═N—), 1435 s (P-Phenyl). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 0.99 (t, 3H, —CH_2—CH_3, Isomer A), 1.20 (t, 3H, —CH_2—CH_3, Isomer B), 2,39 (m, 8H, P—CH_2—CH_2, Isomer A+B), 3.48 (q, 2H, —CH_2—CH_3, Isomer B), 3.86 (q, 2H, —CH_2—CH_3, Isomer A), 7.21-7.81 (m, 60H, C_6H_5, Isomer A+B). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 67.9 MHz): δ = 14.4 (1C, —CH_2-CH_3, Isomer A/B), 25.7 (1C, —CH_2-CH_3, Isomer A/B), 58.9 (1C, -CH_2—CH_3, Isomer A/B), 68.1 (1C, -CH_2—CH_3, Isomer A/B), 111.8 (1C, -*C*═CS_2^{2-} Isomer A bzw. -*C*═COO Isomer B), 127.5-132.5, 138.8, 140.6 (100 C, C_6H_5 und P-CH_2-CH_2-P), 162.3, 167.7 (2C, —C═N— und —C═ O für Isomer A), 181.3 (1 C, —C═*C*OO Isomer B). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ = 46.2 (P_{A1}, $^2J_{P,P}$ = 43.8 Hz), 47.1 (P_{B1}, $^2J_{P,P}$ = 42.9 Hz), 48.1 (P_{A2}, $^2J_{P,P}$ = 43.8 Hz), 50.2 (P_{B2}, $^2J_{P,P}$ = 43.4 Hz).

3: 0,076 g O'Donnell-Verbindung (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 und 0,22 g *cis*-Dichloro-bis(triphenylphosphan)platin(II) (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Das braunrote Filtrationseluat wird auf die Hälfte eingeengt und auf 20 ml Diethylether pipettiert. Der anfallende braunrote Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Braunroter Festkörper. Ausbeute 0,175 g (59 %). $C_{54}H_{45}NO_2P_2S_2Pt$ (1061.12): ber. C 61.10 H 4.27 N 1.32; gef. C 60.84 H 4.12 N 1.28.

IR (KBr): ν = 1678 s (—C═O), 1653 cm^{-1} s (—C═N—), 1481 m (—C═C—), 1435 s (P-Phenyl). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ = 0.99 (t, 3H, —CH_2—CH_3), 3.91 (q, 2H, —CH_2—CH_3), 7.08-7.86 (m, 40H, C_6H_5). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 67.9 MHz): δ = 14.6 (1C, —CH_2-CH_3), 58.7 (1C, —CH_2—CH_3), 113.6 (1C, —C═CS_2^{2-}), 126.8-141.1 (48 C, C_6H_5), 169.8 (1C, —C═O/—C═N—). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ = 32.5 (d, 1P, $P_{A/B}$, $^2J_{P,P}$ = 21.6 Hz; J(^{195}Pt-^{31}P) = 2850 Hz), 38.6 (d, 1P, $P_{A/B}$, $^2J_{P,P}$ = 21.3 Hz; J(^{195}Pt-^{31}P) = 3012 Hz).

4: 0,076 g O'Donnell-Verbindung (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 und 0,105 g *cis*-Dibromo-(cyclooctadien)palladium(II) (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Das braune Filtrationseluat wird auf die Hälfte eingeengt und auf 30 ml eines (1/4/2)-Gemisches aus Diethylether / Petrolether / Pentan pipettiert. Der anfallende hellbraune Niederschlag wird mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hellbrauner Festkörper. Ausbeute 0,070 g (45 %). $C_{25}H_{27}NO_2S_2Pd$ (556.06): ber. C 56.16 H 4.89 N 2.52; gef. C 56.96 H 4.85 N 2.12.

IR (KBr): ν = 1704 s (—C═O), 1609 m (—C═C— Cyclooctadienrest), 1490 m (—C═C—). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.18 (t, 3H, —CH_2—CH_3), 3.40 (m, 8H, —CH_2—CH═CH—), 3.48 (q, 2H, —CH_2—CH_3), 7.08-7.69 (m, 10H, C_6H_5). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.5 MHz): δ = 14.8 (1C, —CH_2-CH_3), 25.7 (4C, -CH_2—CH═CH—), 57.6 (1C, -CH_2—CH_3), 117.3 (1C, -C═CS_2^{2-}), 124.6-132.8 (19C, C_6H_5 und —CH_2-CH=CH—CH_2—), 165.6 (1C, —C═N—), 170.3 (1C, —C═O).

5: 40 μl N,N-Dimethylglycinethylester (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 und 0,20 g *cis*-Dichloro-bis(triphenylphosphan)palladium(II) (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Das orangefarbene Filtrationseluat wird auf die Hälfte eingeengt und auf 20 ml Diethylether pipettiert. Der anfallende gelbe Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gelber Festkörper. Ausbeute 0,135 g (58 %). $C_{43}H_{41}NO_2P_2S_2Pd$ (836.29): ber. C 62.08 H 5.10 N 1.78; gef. C 61.75 H 4.94 N 1.67.

IR (KBr): ν = 1685 s (—C═O), 1480 s (—C═C—), 1434 s (P-Phenyl). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ = 1.21 (t, 3H, —CH_2—CH_3), 1.60 (s, 6H, —N— (CH_3)$_2$), 3.98 (q, 2H, —CH_2—CH_3), 7.17-7.53 (m, 30H, C_6H_5). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 67.9 MHz): δ = 14.3 (1C, —CH_2-CH_3), 45.4 (2C, —N—(CH_3)$_2$), 60.4 (1C, -CH_2—CH_3), 112.5 (1C, -C═CS_2^{2-}), 121.6-132.9 (36 C, C_6H_5), 169.8 (1C, —C═O). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ = 28.5 (d, 1P, $P_{A/B}$, $^2J_{P,P}$ = 44.1 Hz), 29.9 (d, 1P, $P_{A/B}$, $^2J_{P,P}$ = 44.3 Hz).

6: 40 μl N,N-Dimethylglycinethylester (0.28 mmol) werden mit 385 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol) und 0.161 g *cis*-Dichloro-1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-palladium(II) (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Das rotbraune Filtrationseluat wird auf die Hälfte eingeengt und auf 20 ml Diethylether pipettiert. Der anfallende gelbe Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel 60 mit Dichlormethan / Diethylether (10/1) als mobiler Phase gereinigt. Das Produkt erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels als gelben Festkörper. Ausbeute 0,119 g (61 %). $C_{32}H_{35}NO_2P_2S_2Pd$ (698.13): ber. C 53.05 H 5.05 N 2.01; gef. C 53.18 H 4.99 N 1.89.

IR (KBr): ν = 1675 s (—C═O), 1482 s,sh (—C═C—), 1441 s (P-Phenyl). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.20 (t, 3H, —CH_2—CH_3), 1.25 (s, 6H, —N—(CH_3)$_2$), 2.53 (m, 4H, —P—CH_2—CH_2—P—), 3.97 (q, 2H, —CH_2—CH_3), 7.25-7.89 (m, 20H, C_6H_5). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ = 46.9 (P_{A1}, $^2J_{P,P}$ = 44.3 Hz), 47.2 (P_{B1}, $^2J_{P,P}$ = 42.9 Hz), 49.3 (P_{A2}, $^2J_{P,P}$ = 43.8 Hz), 50.2 (P_{B2}, $^2J_{P,P}$ = 43.4 Hz).

7: 40 μl N,N-Dimethylglycinethylester (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 (0.28 mmol) und 0,22 g *cis*-Dichloro-bis(triphenylphosphan)platin(II) (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Die dunkelrote Suspension wird zentrifugiert, die überstehende Lösung nach AAV filtriert, das Filtrationseluat auf die Hälfte eingeengt und auf 20 ml Diethylether pipettiert. Der anfallende gelbe Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gelber Festkörper. Ausbeute 0,135 g (52 %). $C_{43}H_{41}NO_2P_2S_2Pt$ (924.96): ber. C 55.82 H 4.50 N 1.51; gef. C 56.08 H 4.27 N 1.36.

IR (KBr): ν = 1697 cm^{-1} s (—C═O), 1481 s (—C═C—), 1435 s (P-Phenyl). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ = 1.21 (t, 3H, —CH_2—CH_3), 1.84 (s, 6H, —N—(CH_3)$_2$), 3.97 (q, 2H, —CH_2—CH_3), 7.05-7.60 (m, 30H, C_6H_5). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 67.9 MHz): δ = 15.4 (1C, —CH_2-CH_3), 48.3 (2C, —N—(CH_3)$_2$), 59.8 (1C, -CH_2—CH_3), 112.9 (1C, -C═CS_2^{2-}), 128.1-134.5 (36 C, C_6H_5), 170.2 (1C, —C═O). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ = 33.4 (d, 1P, $P_{A/B}$, $^2J_{P,P}$ = 21.4 Hz; J(^{195}Pt-^{31}P) = 2875 Hz), 37.1 (d, 1P, $P_{A/B}$, $^2J_{P,P}$ = 20.8 Hz; J(^{195}Pt-^{31}P) = 2913 Hz).

8: 0.076 g O'Donnell-Verbindung (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 und 0.139 g Triphenylphosphangold(I)chlorid (0.56 mmol) nach AAV umgesetzt. Die rote Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingeengt und auf Pentan pipettiert. Der anfallende orangefarbene Niederschlag wird mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Orangefarbener Festkörper. Ausbeute 0,133 g (38 %). $C_{53}H_{45}NO_2P_2S_2Au_2$ (1249.94): ber. C 50.93 H 3.63 N 1.12; gef. C 50.78 H 3.45 N 1.20.

IR (KBr): ν = 1685 cm^{-1} s (—C═O), 1657 s (—C═N—), 1480 s, sh (—C═C—), 1436 s, sh (P-Phenyl). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ = 1.01 (t, 3H,

—CH_2—CH_3), 3.83 (q, 2H, —CH_2—CH_3), 7.15-7.80 (m, 40H, C_6H_5). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 109.4 MHz): δ = 33.9 (2P, *P*-Phenyl).

9: 40 μl N,N-Dimethylglycinethylester (0.28 mmol) werden mit 365 μl *n*-BuLi-Lösung (0.56 mmol), 34 μl CS_2 und 0.139 g Triphenylphosphangold(I)chlorid (0.28 mmol) nach AAV umgesetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingeengt und auf 20 ml Diethylether pipettiert. Der anfallende gelbe Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gelber Festkörper. Ausbeute 0,154 g (49 %). $C_{42}H_{41}NO_2P_2S_2Au_2$ (1111.79): ber. C 45.37 H 3.72 N 1.26; gef. C 45.75 H 3.94 N 1.47.

IR (KBr): ν = 1689 cm^{-1} s (—C═O), 1480 m (—C═C—), 1435 s (P-Phenyl). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ = 1.20 (t, 3H, —CH_2—CH_3), 1.65 (s, 6H, —N—$(CH_3)_2$), 3.47 (q, 2H, —CH_2—CH_3), 7.20-7.63 (m, 30H, C_6H_5). – ^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 109.4 MHz): δ = 34.2 (2P, *P*-Phenyl).

Röntgenstrukturanalyse von 1A*:* $C_{54}H_{45}NO_2P_2PdS_2$, m = 972.37, Diffraktometer Siemens P4, $T = 293(2)$ K, λ = 0.71073 Å, monoklin, $P2_1/n$, $a = 14.125(2)$, $b = 16.582(6)$, $c = 20.069(3)$ Å, α = 90°, β = 96.27(1)°, γ = 90°, V = 4672.5(19) Å^3, $Z = 4$, ρber. = 1.382 g/m^3, μ(Mo-K$_\alpha$) = 0.597 nm^{-1}, 2Θ = 1.86-23.00°, $-15 \leq h \leq 1, -18 \leq k \leq 1, -22 \leq l \leq 22$, 8020 gemessene Reflexe, davon 6501 unabhängig [R(int) = 0.1006], 559 Parameter, G00F (F^2) = 1.011, $R1$ $[I > 2\sigma(I)] = 0.0845$, $wR2 = 0.1929$; $R1$ (alle Daten) = 0.1985; $wR2$ = 0.2725.

Röntgenstrukturanalyse von Diphenylmethylen-L-alanin-ethylester: $C_{18}H_{19}NO_2$ (281.34), Kristallgröße 0.57 × 0.39 × 0.30 mm, Siemens P4 Diffraktometer, $T = 293(2)$ K, orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 9.134(3)$, $b = 11.3289(15)$, $c = 15.266(2)$ Å^3, $V = 1579.8(6)$ Å^3, $Z = 4$, ρber = 1.183 g/cm^3, 2θ = 4.48 – 47.96°, $-1 \leq h \leq 10$, $-1 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 1$, 1935 Reflexe davon 1781 unabhängig [R(int) = 0.0152], 1126 beobachtete Reflexe $[F > 4\sigma(F)]$, Flack Parameter -3(8) [24], GOOF = 1.097, $R1$ $[F > 4\sigma(F)] = 0.0759$, $wR2$ = 0.2074, $R1$ (alle Daten) = 0.1348, $wR2 = 0.2826$.

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre [E mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk] unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 197956 (**1A**) und CCDC 199880 (Ph_2C═N—C(H)(CH_3)CO_2Et) angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker Chemie, München, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Unterstützung.

[1] 149. Mitteilung: W. Ponikwar, W. Beck, Z. Naturforsch. **58b**, 92 (2003).
[2] Röntgenstrukturanalyse.
[3] R. Gompper, W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962); R. Gompper, E. Kutter, Angew. Chem. **74**, 251 (1962); R. Gompper, H. Schaefer, Chem. Ber. **100**, 591 (1967).
[4] M. J. O'Donnell, R. L. Polt, J. Org. Chem. **47**, 2663 (1982).
[5] W. Dölling, K. Frost, F. Heinemann, H. Hartung, Z. Naturforsch. **48b**, 493 (1993).
[6] K. Schorpp, W. Beck, Z. Naturforsch. **28b**, 738 (1973).
[7] B. Schreiner, M. Prem, W. Bauer, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **52b**, 1199 (1997); A. Böhm, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, J. Organomet. Chem. **552**, 237 (1998); T. Ederer, K. Sünkel, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 1202 (1999); A. Böhm, B. Schreiner, N. Steiner, R. Urban, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **53b**, 191 (1998); A. Böhm, K. Polborn, W. Beck, Z. Naturforsch. **54b**, 300 (1999); B. Schreiner, R. Urban, A. Zografidis, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck Z. Naturforsch. **54b**, 970 (1999); A. Böhm, W. Beck, J. Organomet. Chem. **588**, 247 (1999).
[8] Siehe insbesonders auch: R. Grigg, J. Devlin, Chem. Commun. 631 (1986); J.-P. Genet, R. D. A. Hudson, W.-D. Meng, E. Roberts, G. R. Stephenson, S. Thorimbert, Synlett Lett. 631 (1994); F. Rose-Munch, K. Aniss, Tetrahedron Lett. **31**, 6351 (1990); A. J. Pearson, P. R. Bruhn, J. Org. Chem. **56**, 7092 (1991); R. F. W. Jackson, D. Turner, M. H. Block, Synlett Lett. 862 (1996).
[9] T. Weidmann, K. Sünkel, W. Beck, J. Organomet. Chem. **459**, 219 (1993).
[10] St. Wajda, K. Drabent, Bull. Acak. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **25**, 655 (1977); W. Beck, M. Girnth, M. Castillo, H. Zippel, Chem. Ber. **111**, 1246 (1978).
[11] Siehe in neuerer Zeit: M. Castillo, J. J. Criado, B. Macias, M. V. Vaquero, Inorg. Chim. Acta **124**, 127 (1986); B. Macias, M. V. Villa, E. Chicote, S. Martin-Velasco, A. Castineiras, J. Borras, Polyhedron **21**, 1899 (2002) und dort zit. Literatur.
[12] R. Schierl, U. Nagel, W. Beck, Z. Naturforsch. **39b**, 649 (1984); Y.-P. Tian, C.-Y. Duan, Z.-L. Li, X.-Z. You, H.-K. Fun, B.-C. Yip, Polyhedron **15**, 1495 (1996).
[13] Siehe besonders auch: D. Coucouvanis, J. P. Fackler, Inorg. Chem. **6**, 2047 (1967); J.Ṗ. Fackler, D. Coucouvanis, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3913 (1967); G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, Inorg. Chim. Acta **84**, 89 (1984); C. A. Tsipis, I. J. Meleziadis, D. P. Kessissoglou, G. A. Katsoulos, Inorg. Chim. Acta **90**, L 19 (1984); C. C.

Hadjikostas, G. A. Katsoulos, S. K. Shakhatreh, Inorg. Chim. Acta **133**, 129 (1987).

[14] D. Coucouvanis in: Progress in Inorganic Chemistry **11**, 233 (1970), Interscience Publishers, New York.

[15] J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, Coord. Chem. Rev. **97**, 47 (1990); J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, R. Eisenberg, Coord. Chem. Rev. **111**, 237 (1991); S. Huertas, M. Hissler, J. E. McGarrah, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, Inorg. Chem. **40**, 1183 (2001) und dort zitierte Literatur.

[16] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, P. G. Jones, A. K. Fischer, Inorg. Chem. **40**, 6193 (2001) und dort zit. Literatur.

[17] W. Weigand, V. Plener, H. Nöth, I. Krossing, J. Knizek, M. Schmidt, Z. Naturforsch. **53b**, 1135 (1998); R. Saumweber, C. Robl, W. Weigand, Inorg. Chim. Acta **269**, 83 (1998); J. Buchweitz, R. Gompper, K. Polborn, C. Robl, M.-T. Sailer, W. Weigand, Chem. Ber. **127**, 23 (1994); W. Weigand, R. Saumweber, P. Schulz, Z. Naturforsch. **48b**, 1080 (1993); W. Weigand, G. Bosl, K. Polborn, Chem. Ber. **123**, 1339 (1990); W. Weigand, Habilitationsschrift, LMU München (1994).

[18] H. Ehlich, A. Schier, H. Schmidbaur, Inorg. Chem. **41**, 3721 (2002) und dort zit. Literatur; H. Schmidbaur, Gold Bull. **23**, 11 (1990); **33**, 3 (2000); Gold-Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology (H. Schmidbaur (Ed.), Wiley, Chichester, U. K. (1999)).

[19] R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. **88**, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. **15**, 321 (1976).

[20] D. Coucouvanis, N. C. Baenziger, S. M. Johnson, Inorg. Chem. **13**, 1191 (1974).

[21] M. A. Lang, Dissertation LMU (2001).

[22] M. I. Bruce, B. K. Nicholson, O. Bin Shawkataly, Inorg. Synth. **26**, 324 (1989).

[23] F. R. Hartley, Organomet. Chem. Rev. A **6**, 119 (1970).

[24] H. D. Flack, Acta Crystallogr. A **39**, 876 (1983).