

Darstellung und Struktur von hetero- und homoleptischen Thiomethylnickelkomplexen

Frank Becke^a, Tobias Rüffer^a, Roland Boese^b, Dieter Bläser^b, Dirk Steinborn^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle, Deutschland

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen, Universitätsstr. 3–5, 45117 Essen, Deutschland

Eingegangen 4 Februar 1997

Abstract

Thiomethyl nickel complexes $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SR})_2(\text{PBU}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**1a**), ^tBu (**1b**), Ph (**1c**)) and the homoleptic derivatives $[(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O}))_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (**2**), $[\text{Li}_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SMe})_4] \cdot x \text{ thf}$ (**3a**) and $[\text{Li}_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SPh})_4] \cdot x \text{ Et}_2\text{O}$ (**3b**) were synthesized by the reaction of nickel halide phosphine complexes with the appropriate thiomethyl lithium compounds LiCH_2SR in a molar ratio of 1/2 and 1/4, respectively. The molecular structures (X-ray) of the diamagnetic heteroleptic derivatives **1** exhibit C_i symmetry with square-planar NiC_2P_2 units. The ligands are arranged in *trans*-position. The complexes **1** were characterized by microanalysis and by NMR spectroscopy. The *tert*-butylthiomethyl complex **2** is stable at room temperature ($T_{\text{dec.}} \sim 60\text{--}66^\circ\text{C}$) whereas the methyl- and phenylthiomethyl complexes **3a** and **3b** are decomposed already at -10 to -20°C . The molecular structure (X-ray) of complex **2** shows a slightly distorted planar arrangement of the four methylene carbon atoms and nickel ($d(\text{Ni}-\text{C}) = 1.944(3)\text{--}2.004(3) \text{ \AA}$). The lithium atoms are distorted tetrahedrally coordinated by two sulfur atoms, one oxygen atom (Et_2O) and one methylene carbon atom. The short Li–S distances ($2.461(6)\text{--}2.535(5) \text{ \AA}$) indicate strong lithium–sulfur interactions.

Abstract

Die Thiomethylnickel-komplexe $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SR})_2(\text{PBU}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**1a**), ^tBu (**1b**), Ph (**1c**)) und die homoleptischen Derivate $[(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O}))_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (**2**), $[\text{Li}_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SMe})_4] \cdot x \text{ thf}$ (**3a**) und $[\text{Li}_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SPh})_4] \cdot x \text{ Et}_2\text{O}$ (**3b**) wurden durch die Reaktion von Nickelhalogenid-Phosphin-Komplexen mit den entsprechenden Thiomethylithiumverbindungen LiCH_2SR in einem molaren Verhältnis von 1/2 bzw. 1/4 synthetisiert. Die Molekülstrukturen (X-ray) der diamagnetischen heteroleptischen Derivate **1** zeigen C_i -Symmetrie mit quadratisch-planaren NiC_2P_2 -Einheiten. Die Liganden sind in *trans*-Stellung zueinander angeordnet. Die Komplexe **1** wurden durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Der *tert*-Butylthiomethylkomplex **2** ist bei Raumtemperatur stabil ($T_{\text{Zers.}} \sim 60\text{--}66^\circ\text{C}$), wohingegen sich die Methyl- und Phenylthiomethylkomplexe **3a** und **3b** bereits bei -10 bis -20°C zersetzen. Die Molekülstruktur (X-ray) von Komplex **2** zeigt eine leicht verzerrte planare Anordnung der vier Methylenkohlenstoffatome und Nickel ($d(\text{Ni}-\text{C}) = 1.944(3)\text{--}2.004(3) \text{ \AA}$). Die Lithiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert von zwei Schwefelatomen, einem Sauerstoffatom (Et_2O) und einem Methylenkohlenstoffatom. Die kurzen Li–S-Abstände ($2.461(6)\text{--}2.535(5) \text{ \AA}$) weisen auf starke Lithium–Schwefel-Wechselwirkungen hin. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Thiomethyl complexes of nickel; Homoleptic complexes; Heteroleptic complexes; X-ray structures

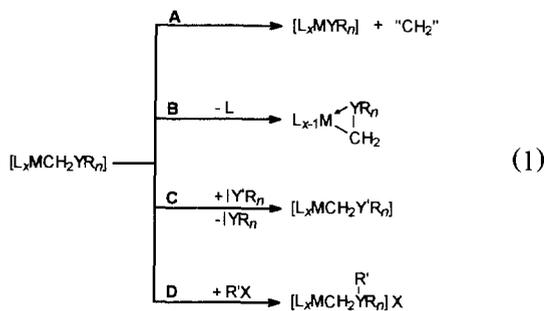
1. Einleitung

In heteroatomfunktionalisierten Methylübergangsmetallkomplexen vom Typ $\text{L}_x\text{MCH}_2\text{YR}_n$ ($\text{L} = \text{Ligand}$; $\text{Y} = \text{Heteroatom}$ wie Si, N, P, O, S, Cl, ...; $\text{R} = \text{Alkyl}$,

Aryl, H) treten Besonderheiten in Struktur, Stabilität und Reaktivität insbesondere dann auf, wenn Lewis-basische Heteroatomzentren ($\text{YR}_n = \text{NR}_2, \text{PR}_2, \text{OR}, \text{SR}, \text{Cl}, \dots$) vorliegen. Beispiele dafür sind die carbenoide Reaktivität (**A**), die Bildung von Innerkomplexen mit η^2 -gebundenen Organoliganden (**B**), eine nucleophile Substitution von YR_n (**C**) und die Bildung

* Corresponding author. Fax: +49 345 5527028.

von Ylidkomplexen (D), vgl. Gl. 1 und die Zusammenstellung in Lit. [1].

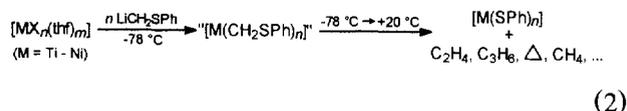


Homoleptische Übergangsmetallkomplexe $[M(CH_2YR_n)_m]^{x-}$ ($x = 0, 1, 2, \dots$) mit Lewis-basischem Heteroatom Y sind – abgesehen von einer vollständigen Reihe von Piperidinomethylkomplexen ($YR_n = NC_5H_{10}$) der 3d-Metalle von Titan bis Nickel [2] – nur wenige bekannt, und zwar $[\{Li(Et_2O)\}_2Ni(CH_2NMe_2)_4]$ [3], $[\{Pd(\mu-\eta^2-CH_2SPh)_2\}_4]$ [4] sowie $[TaMe_3(CH_2PPh_2)_2]$ [5] und $[La\{\eta^3-CH(PPh_2)_3\}]$ [6], wenn man Komplexe, die ausschließlich σ -Alkylgruppen enthalten und solche mit $CH(YR_n)_2$ -Liganden einbezieht. Davon strukturell charakterisiert sind lediglich zwei Aminomethylnickelkomplexe $[\{Li(Et_2O)\}_2Ni(CH_2NR_2)_4]$ ($NR_2 = NC_5H_{10}$ [3], NMe_2 [7]) sowie der Palladium- [4] und der Lanthan- [6].

Die Phenylthiomethylkomplexe $[NiCp(CH_2SPh)(PPh_3)]$ und $[TiCp_2(CH_2SPh)_2]$ weisen eine carbenoide Reaktivität auf und wandeln sich in siedendem Benzol in die Thiophenolatokomplexe $[NiCp(SPh)(PPh_3)]$ und $[\{NiCp(SPh)\}_2]$ bzw. $[TiCp_2(SPh)_2]$ und $[\{TiCp_2(SPh)\}_2]$ um [8]. Der Abspaltung der Methylengruppe geht dabei wahrscheinlich, wie auch bei carbenoiden Zerfallsreaktionen von Chlormethylverbindungen der Gruppen 1 und 12 nachgewiesen [9], eine Wechselwirkung vom Heteroatom mit dem Metall unter Ausbildung von Intermediaten mit η^2 -koordinierten $-CH_2SPh$ -Liganden voraus.

Homoleptische Phenylthiomethylkomplexe $[M(CH_2SPh)_n]$ der 3d-Übergangsmetalle konnten bislang nicht isoliert werden: Sie werden bei anionischen Alkylierungsreaktionen gemäß Gl. 2 bei Temperaturen um $-78^\circ C$ zwar gebildet, setzen sich aber beim Erwärmen der Reaktionslösungen auf Raumtemperatur unter Freisetzung von C_1 - C_3 -Kohlenwasserstoffen zu Thiophenolatokomplexen um. Dabei wird auch Cyclo-

propan gebildet, was auf eine carbenoide Reaktion hinweist [10].

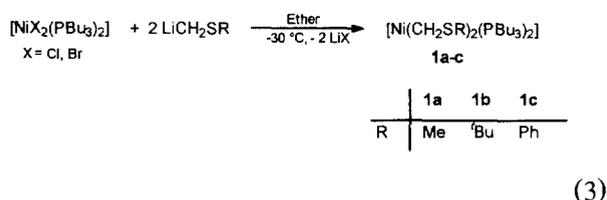


In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von hetero- und homoleptischen Thiomethylnickelkomplexen vom Typ $[Ni(CH_2SR)_2(PR'_3)_2]$ bzw. $[Li_2Ni(CH_2SR)_4]$. Entsprechende Komplexe mit einfachen Alkyl- und Arylliganden R, $[NiR_2(PR'_3)_2]$ (vgl. Übersicht in [11]) bzw. $[Li_2NiR_4]$ (R = Me, Ph, $C \equiv CPh$ [12]; R = 2,6-(MeO) $_2C_6H_3$ (2,6-(MeO) $_2C_6H_3$ = 2,6-Dimethoxyphenyl) [13]; R₂ = DPE (DPE = *o,o'*-Dianion des Diphenylethers) [14]; R₂ = C₄H₈ (C₄H₈ = Butan-1,4-diy) [15] sind zahlreich beschrieben. Da bislang noch keine Strukturen von Komplexen mit dem Fragment $NiCH_2SR$ bekannt sind, waren entsprechende Untersuchungen von besonderem Interesse.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Charakterisierung von Bis(thiomethyl)bis(phosphin)nickel-Komplexen

Die Reaktion von Nickelhalogenid-bis(tri-*n*-butylphosphin)-Komplexen mit Thiomethyl-lithiumderivaten [16] führt gemäß Gl. 3 zu den phosphinstabilisierten Thiomethylkomplexen **1** in Ausbeuten um 60%.



Die Komplexe **1** bilden orange Kristalle, die stark luftempfindlich, aber vergleichsweise hydrolysebeständig sind. Sie lösen sich sehr gut in THF und gut in Diethylether, *n*-Hexan sowie Toluol. Die Komplexe **1** sind thermisch nicht sehr stabil: Die Lösungen der reinen umkristallisierten Komplexe **1a** und **1c** zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Selbst bei $10^\circ C$ zerfließen Kristalle von **1a** noch binnen weniger Stunden zu einem braunen Öl. Beim Erwärmen der Komplexe mit einer Heizrate von 3 K/min beginnend bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ schmelzen die Verbindungen bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturbereichen unter Zersetzung.

Tabelle 1
Zersetzungstemperaturen, Grammsuszeptibilitäten sowie ausgewählte NMR-Daten ($NiCH_2S$) von $[Ni(CH_2SR)_2(PBu_3)_2]$ (**1**)

	1a (R = Me)	1b (R = <i>t</i> Bu)	1c (R = Ph)
T_{Zers}^a	32 ··· 34	58 ··· 60	45 ··· 51
χ_g^b (T) ^c	-1.33×10^{-6} (295)	-1.30×10^{-6} (295)	-0.95×10^{-6} (293)
$\delta(^1H)^d$	2.52	1.22	1.23
$\delta(^{13}C)^d$		6.2	7.0
$^1J(CH)^e$		138.6	135.5
$\delta(^{31}P)^d$	-5.8	-11.0	1.0

^a (°C); ^b (cm³/g); ^c (K); ^d (ppm); ^e (Hz).

In Übereinstimmung mit einer quadratisch planaren Struktur (d⁸) sind die Komplexe **1** diamagnetisch. Ihre Konstitution wird durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR spektroskopische Untersuchungen belegt, vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 1. Die Signale der Methylenprotonen der Thiomethylgruppen von **1** (1.22–2.52 ppm) sind im Vergleich zu dem Signal der Methylprotonen von $[NiMe_2(PBu_3)_2]$ [17] (–0.50 ppm) deutlich nach tieferem Feld verschoben. Mit steigendem Donorvermögen von R (Ph < Me < *t*Bu) verschieben sich die Phosphorresonanzen $\delta(^{31}P)$ zu höherem Feld.

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1c** sind die Signale für die Methylenwasserstoffatome ($NiCH_2S$) und der direkt am Nickel gebundenen C-Atome verbreitert. Das Methylenkohlenstoffatom in **1a** konnte ebenso wie die Kopplungen ³J(PH) und ²J(PC) nicht beobachtet werden. Das deutet auf einen dynamischen Prozeß hin, dem wahrscheinlich eine geringfügige Abdissoziation von PBu_3 und ein schneller Austausch von komplexgebundenem und nicht koordiniertem PBu_3 zugrunde liegt. Ein derartiger Prozeß wird bei den Methylkomplexen *trans*- $[NiMe_2(PR'_3)_2]$ (R' = Et, Bu) für das Ausbleiben der Kopplung ³J(PH) selbst noch bei –30°C verantwortlich gemacht. Erst bei –70°C trat im Triethylphosphinkomplex eine Kopplung (³J(PH) = 8 Hz) auf [17].

Die Methylgruppen im *tert*-Butylsubstituenten in **1b** sind chemisch nicht äquivalent: Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum treten jeweils zwei Signale bei 1.28 und 1.36 ppm (Intensitätsverhältnis 1: 2) bzw. bei 30.8 und 30.5 ppm auf. Diese Nichtäquivalenz bleibt in Benzol-*d*₆ auch bei einer Temperatur von 50°C bestehen. Die Ursache dafür ist noch nicht geklärt. Aus der Molekülstruktur im festen Zustand (siehe unten) ist weder abzuleiten, daß die Drehbarkeit um die Bindung S–CMe₃ nennenswert eingeschränkt sein könnte, noch sind im festen Zustand agostische Wechselwirkungen einer C–H-Bindung der *tert*-Butylgruppe mit dem Nickel zu erkennen, die eine Nichtäquivalenz der Methylgruppen zur Folge haben könnten.

Die Thiomethylkomplexe **1a** und **1c** reagieren bei tiefen Temperaturen nicht oder nur sehr langsam mit H₂O, wäßriger HCl oder *p*-Toluolsulfonsäure in THF. Bei Raumtemperatur wird die Hydrolyse von einer ther-

mischen Zersetzung der Reaktionslösungen überlagert. Der *tert*-Butylthiomethylkomplex **1b** setzt sich bei –20°C mit D₂O/DCl in Benzol-*d*₆ langsam um, wobei *tert*-Butylmethylsulfid gebildet wird, das zu 97% (¹H-NMR) monodeutert ist (DCH₂S'*t*Bu).

Eine carbenoide Reaktivität von **1** wurde nicht beobachtet. Bei der thermischen Zersetzung im festen Zustand bilden sich an gasförmigen Reaktionsprodukten Methan und Ethylen im ungefähren Verhältnis von 1 : 1 (**1a**, **1c**) bzw. Isobutan und Methan im Verhältnis von 6 : 1 (**1b**), aber kein Cyclopropan. Führt man die Zersetzung in Gegenwart von Cyclohexen durch, wird kein Norcaran gebildet.

Mit Methyljodid in Ether setzen sich die Komplexe **1** unter Bildung des Phosphoniumsalzes $[PBu_3Me]I$ um. In gleicher Weise reagiert $[Ni(CH_2SiMe_3)_2(PMe_3)_2]$ [18], während die stabileren Cyclopentadienylcarbonylisenkomplexe $[Fe(CH_2SR)Cp(CO)_2]$ (R = Me, Ph) am Schwefel unter Bildung von Ylidkomplexen alkyliert werden, die als Carbenoide reagieren [19].

Die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid führt bei allen drei Komplexen **1** zur reduktiven Spaltung der Ni–C-Bindung. Einziges schwefelhaltiges Reaktionsprodukt ist das entsprechende Methylsulfid MeSR (R = Me, *t*Bu, Ph). Im Falle von **1b** ist die Reaktion auch mit LiAlD₄ in Benzol-*d*₆ durchgeführt worden, wobei DCH₂S'*t*Bu (Deuterierungsgrad: 84%; ¹H-NMR) gebildet wird.

2.2. Molekülstrukturen von $[Ni(CH_2SR)_2(PBu_3)_2]$

Die durch Röntgeneinkristallstrukturanalysen ermittelten Molekülstrukturen der Komplexe **1a–c** sind in den Abb. 1–3 dargestellt. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. In **1c** sind die Thioanisollyliganden fehlgeordnet.

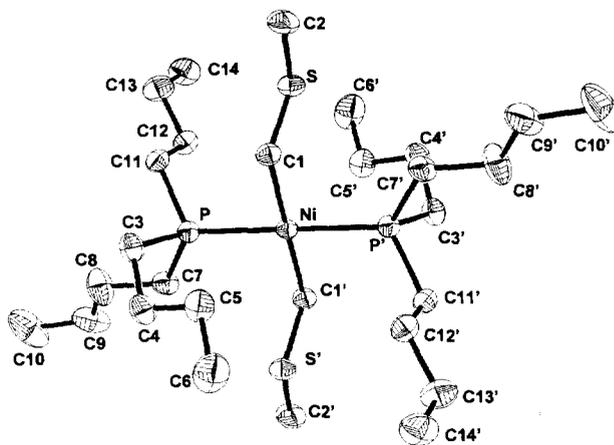


Fig. 1. Molekülstruktur von **1a** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

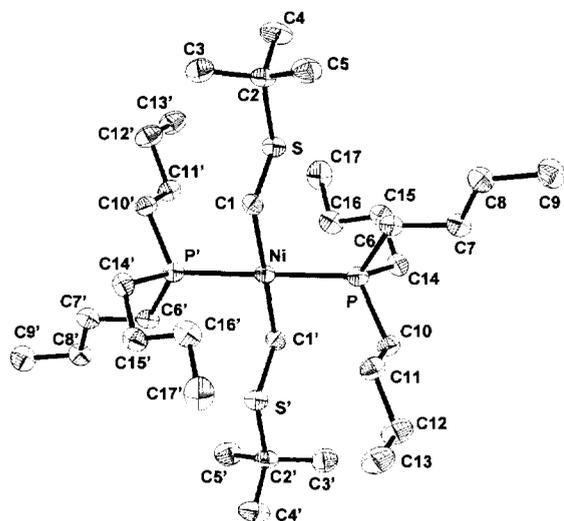


Fig. 2. Molekülstruktur von **1b** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

1a–c bilden im Kristall diskrete Moleküle mit kristallographischer Inversionssymmetrie; intermolekulare Wechselwirkungen bestehen nicht. In allen Fällen handelt es sich um die *trans*-Komplexe mit η^1 -gebundenen Thiomethylgruppen. Die zentralen NiC_2P_2 -Einheiten sind exakt planar. Es werden annähernd rechte C–Ni–P-Winkel gebildet ($86.9(1)^\circ$ – $93.1(1)^\circ$). Die Ni–C1–, Ni–P– sowie die C1–S–Bindungslängen von **1** unterscheiden sich nicht oder lediglich geringfügig, vgl. Tabelle 2.

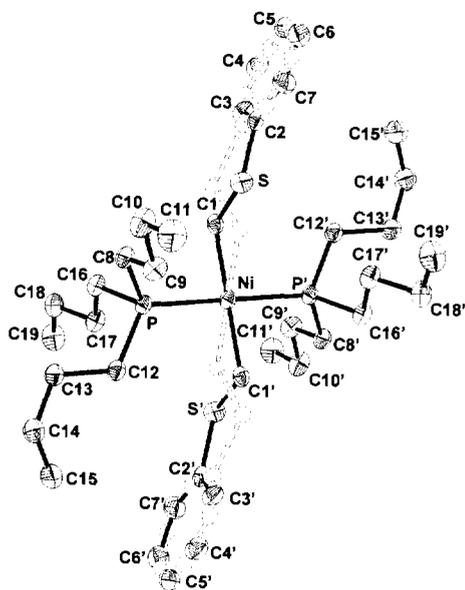


Fig. 3. Molekülstruktur von **1c** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die zweite äquivalente Position des fehlgeordneten Phenylthiomethylgruppen ist gestrichelt gezeichnet. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[Ni(CH_2SR)_2(PBu_3)_2]$ (**1**)

	1a (R = Me)	1b (R = <i>t</i> Bu)	1c (R = Ph)
Ni–C1	1.985(2)	1.997(3)	1.991(3)
Ni–P	2.203(1)	2.205(1)	2.211(1)
C1–S	1.803(2)	1.790(3)	1.803(3)
S–C2	1.803(3)	1.847(3)	1.773(4)
C1–Ni–C1'	180	180	180
C1–Ni–P	87.6(1)	93.1(1)	87.8(1)
C1–Ni–P'	92.4(1)	86.9(1)	92.2(1)
Ni–C1–S1	110.6(1)	106.1(2)	108.2(2)
C1–S1–C2	100.9(1)	107.2(2)	106.2(1)

In **1** sind die Ni–C-Bindungslängen vergleichbar mit denen im zweikernigen Schwefelylidkomplex $[Cp(PPH_3)NiCH_2]_2SMe[PF_6] \cdot Me_2CO$ [**20**] ($1.972(13)$ Å), aber signifikant kürzer als in $[Ni(CH_2-SiMe_3)_2(PMe_3)_2]$ [**21**] ($2.08(2)$ Å).

Die Ni–C1–S-Winkel von **1** ($106.1(2)^\circ$ – $110.6(1)^\circ$) sind nahe dem Tetraederwinkel und liegen im Bereich der Ni–C–S-Bindungswinkel, die in anderen Übergangsmetallkomplexen mit η^1 -gebundenen Thiomethylgruppen gefunden wurden, vgl. Angaben in Tabelle 3. Die C1–S-Bindungslängen ($1.790(3)$ – $1.803(3)$ Å) zeigen keine signifikanten Abweichungen von den entsprechenden Abständen der in Tabelle 3 aufgeführten Komplexe.

Bei einem Vergleich der S–C2-Bindungslängen in **1** wird der Einfluß des am Schwefelatom gebundenen Restes R deutlich. Der kürzere Abstand in **1c** ($1.773(4)$ Å) im Vergleich zu **1a** ($1.803(3)$ Å) und **1b** ($1.847(4)$ Å) ist auf den kleineren Kovalenzradius von $C(sp^2)$ gegenüber $C(sp^3)$ zurückzuführen. Die S–C2-Bindungslängen in **1a** und in $[Pd(CH_2SMe)Cl(PPh_3)_2] \cdot CH_2Cl_2$ [**22**] bzw. in **1c** und in $[Mn(CH_2SPh)Cl(tmeda)]_2$ [**24**] unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ($1.803(3)$ vs. $1.817(5)$ Å bzw. $1.773(4)$ vs. $1.772(8)$ Å).

2.3. Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(thiomethyl)nickelat-Komplexen

Führt man die Umsetzung gemäß Gl. 3 mit einem Überschuß *tert*-Butylthiomethylthium durch, so wird nur ein Produktgemisch erhalten, aus dem keine reinen Verbindungen isoliert werden konnten. Geht man aber anstelle des Tributylphosphinkomplexes von der entsprechenden Triphenylphosphinverbindung $[NiBr_2(PPh_3)_2]$ aus, so bildet sich in Diethylether als Lösungsmittel nach Gl. 4 der homoleptische Tetrakis(*tert*-butylthiomethyl)nickelat-Komplex **2**.

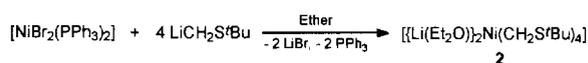


Tabelle 3

Ausgewählte strukturelle Parameter von Übergangsmetallorganyleen mit η^1 -gebundenen Thiomethyliganden^a

	CH ₂ -S	S-C	M-C-S	C-S-C	Lit.
[Pd(CH ₂ SMe)Cl(PPh ₃) ₂] · CH ₂ Cl ₂	1.796(3)	1.817(5)	100.3(2)	101.6(1)	[22]
[Fe(CH ₂ SCH ₂ Ph)Cp(CO)(PPh ₃)]	1.790(4)	1.824(4)	112.6(2)		[23]
[[Mn(CH ₂ SPh)Cl(tmeda)] ₂]	1.80(1)	1.772(8)	110.5(6)	108.1(5)	[24]

^a Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°).

2 ist in Diethylether leicht löslich und fällt aus den eingengten Reaktionslösungen bei Zugabe von *n*-Hexan bei -78°C in einer Ausbeute von etwa 40% in Form von gelben Kristallen an. Eine Umkristallisation aus wenig Diethylether führt unter großem Substanzverlust zu einem Produkt, das frei von LiBr ist, aber — wie das NMR-Spektrum aufweist — noch Reste an Triphenylphosphin enthält. Es erfolgt keine Mischkristallbildung, so daß aus diesen Chargen geeignete Kristalle für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse ausgewählt werden konnten (siehe Abschnitt 2.4.).

Der stark luft- und hydrolyseempfindliche Komplex **2** schmilzt bei $60\text{--}66^\circ\text{C}$ unter Zersetzung und ist damit für einen homoleptischen Thiomethylkomplex eines Übergangsmetalls thermisch ausnehmend stabil. An niederen Kohlenwasserstoffen werden dabei, ähnlich wie bei **1b**, als Hauptprodukte Isobutan (76%) und Methan (22%) neben geringen Mengen Ethylen (2%) und Spuren an Propylen gebildet. Wird die Reaktion in Gegenwart von Cyclohexen durchgeführt, bildet sich kein Norcaran.

Die Konstitution von **2** ergibt sich aus den Ergebnissen der ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen und -kohlenstoffatome liegen bei $\delta(^1\text{H}) = 1.36$ ppm bzw. $\delta(^{13}\text{C}) = 40.1$ ppm. Im Vergleich mit **1b** entspricht das einer Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ von etwa 34 ppm zu tieferem Feld, die möglicherweise auf die Li-C-Wechselwirkungen in **2** zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 2.4.). Im Unterschied zu **1b** sind in **2** alle Methylgruppen der *tert*-Butylreste chemisch äquivalent.

In analoger Weise wie bei der Synthese von **2** nach Gl. 4 führt die Umsetzung von [NiBr₂(PPh₃)₂] mit 4 Äquivalenten LiCH₂SMe in Tetrahydrofuran bzw. mit 4 Äquivalenten LiCH₂SPh in Diethylether bei Temperaturen von -40 bis -50°C zu [Li₂Ni(CH₂SMe)₄] · *x* thf (**3a**) bzw. [Li₂Ni(CH₂SPh)₄] · *x* Et₂O (**3b**), die sich aus den Reaktionslösungen als mikrokristalline gelbe Feststoffe abscheiden. Außer stark luft- und hydrolyseempfindlich sind beide Komplexe auch ausnehmend thermolabil: Suspensiert in THF oder Diethylether tritt bereits Zersetzung bei Temperaturen oberhalb von etwa -20°C ein. Die festen Verbindungen zersetzen sich zwischen -20 und -10°C in exothermer Reaktion unter starker Gasentwicklung zu einer schwarzen Masse.

Da eine Umkristallisation aufgrund der geringen

Löslichkeit von **3** in Ether bzw. THF unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht möglich war, wurden die beiden Komplexe bei -25°C isoliert und noch lösungsmittelfeucht analysiert. In Übereinstimmung mit der angegebenen Formel enthalten die Komplexe kein Bromid; das Molverhältnis $n_{\text{Li}}/n_{\text{Ni}}$ wurde zu 1.99/1 (**3a**) bzw. 2.12/1 (**3b**) ermittelt. **3b** liefert bei der Reaktion mit LiAlH₄ zu 95% Thioanisol als Reaktionsprodukt. Der geringe Anteil an Thiophenol (5%) ist wahrscheinlich auf eine als Nebenreaktion ablaufende thermische Zersetzung zurückzuführen. Die analoge Reduktion von **3a** ergibt ausschließlich Dimethylsulfid als schwefelhaltiges Reaktionsprodukt.

Bei der thermischen Zersetzung bildet sich an gasförmigen Kohlenwasserstoffen als Hauptprodukt Ethylen (**3a**: 97%, **3b**: 95%) neben geringeren Mengen Propylen (**3a**: 2%, **3b**: 1%) und Cyclopropan (1%) sowie Spuren an Methan, Ethan und Propan. In Gegenwart von Cyclohexen bildet sich kein Norcaran, womit sich kein Beleg für einen carbenoiden Zerfall als Ursache der thermischen Instabilität finden ließ.

2.4. Struktur von [Li(Et₂O)₂Ni(CH₂S^{*t*}Bu)₄]

Aus einer stark verdünnten Lösung von [Li(Et₂O)₂Ni(CH₂S^{*t*}Bu)₄] (**2**) in Ether wurden bei -78°C geeignete Kristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse erhalten. Die Molekülstruktur von **2** ist

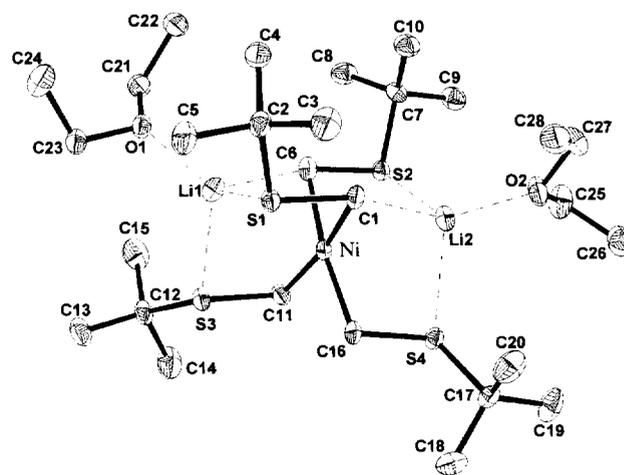


Fig. 4. Molekülstruktur von **2** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

Tabelle 4

Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O}))_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{S}'\text{Bu})_4]$ (**2**)

Ni–C1	2.004(3)	Ni–C6	1.992(3)	Ni–C11	1.946(3)
Ni–C16	1.944(3)	Ni–Li1	2.543(5)	Ni–Li2	2.555(5)
Ni–S1	2.750(2)	Ni–S2	2.792(2)	Ni–S3	2.805(2)
Ni–S4	2.873(2)	Li1–S1	2.476(4)	Li1–S3	2.461(6)
Li2–S2	2.535(5)	Li2–S4	2.471(6)	Li1–O1	1.924(6)
Li1–C6	2.277(5)	Li2–O2	1.963(5)	Li2–C1	2.388(5)
C1–S1	1.802(3)	S1–C2	1.864(3)	C6–S2	1.791(3)
S2–C7	1.851(3)	C11–S3	1.800(3)	S3–C12	1.854(3)
C16–S4	1.794(3)	S4–C17	1.849(3)		
Li1–Ni–Li2	135.2(2)	Ni–C1–S1	92.4(1)	Ni–C6–S2	95.0(1)
Ni–C11–S3	96.9(1)	Ni–C16–S4	100.4(1)	C1–Ni–C11	170.3(1)
C6–Ni–C16	172.1(1)	C1–Ni–C6	89.0(1)	C6–Ni–C11	89.8(1)
C11–Ni–C16	92.3(1)	C16–Ni–C1	90.2(1)	C1–S1–C2	109.3(1)
C6–S2–C7	107.8(1)	C11–S3–C12	110.0(1)	C16–S4–C17	108.4(1)

in Abb. 4 dargestellt, Tabelle 4 enthält ausgewählte Abstände und Bindungswinkel.

Im Unterschied zum tetrameren Komplex $[(\text{Pd}(\text{CH}_2\text{SPh})_2)_4]$ [4] liegt **2** im festen Zustand monomer vor; intermolekulare Wechselwirkungen treten nicht auf. Die NiC_4 -Einheit in **2** ist geringfügig digonal antiprismatisch verzerrt, wie die Auslenkung von C1/C11 ($-0.136(2)/-0.147(2)$ Å) und von C6/C16 ($+0.155(2)/+0.159(2)$ Å) von der Ausgleichsebene NiC_4 belegt. Die C–Ni–C-Winkel jeweils *trans*-ständiger Liganden betragen $170.3(1)^\circ$ (C1–Ni–C11) und $172.1(1)^\circ$ (C6–Ni–C16). Die Bindungslängen Ni–C11 (1.946(3) Å) und Ni–C16 (1.944(3) Å) sind die kürzesten bisher gefundenen Ni–C-Bindungslängen bei Komplexen des Typs $[\text{Li}_2\text{NiR}_4]$ (R = Alkyl, Aryl), vgl. Tabelle 5. Die anderen Werte $d(\text{Ni}-\text{C}6) = 1.992(3)$ Å und $d(\text{Ni}-\text{C}1) = 2.004(3)$ Å reihen sich in den Bereich der bereits bekannten Bindungslängen ein und sind vergleichbar mit denen in **1b** (1.997(3) Å). In **2** sind die Thiomethylgruppen nur über das Methylenkohlenstoffatom am Nickel gebunden. Die Ni–C–S-Winkel ($92.4(1)$ – $100.4(1)^\circ$) sind deutlich kleiner als der Tetraederwinkel und auch kleiner als der entsprechende Winkel im heteroleptischen Derivat **1b** ($106.1(2)^\circ$). Vergleicht man die Ni–S-Abstände in **2** (2.750(2)–2.873(2) Å) mit der Summe der kovalenten und der van der Waals-Radien von Nickel und Schwefel (2.19 Å und 3.43 Å [25]), so lassen sich schwache Ni–S-Wechsel-

wirkungen nicht ausschließen. Die Ni–S-Abstände in **1b** (3.03–3.12 Å) sind zwar größer als in **2**, aber ebenfalls wesentlich kürzer als die der Summe der van der Waals-Radien von Nickel und Schwefel.

Die CH_2 -S-Bindungslängen in **2** (1.791(3)–1.802(3) Å) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, die S–CMe₃-Bindungslängen (1.849(3)–1.864(3) Å) weisen nur geringfügige Unterschiede auf.

Die Lithiumatome sind verzerrt tetraedrisch von einem Ethersauerstoffatom, von zwei Schwefelatomen zueinander *trans*-ständiger Organoliganden sowie von einem Methylenkohlenstoffatom umgeben. Die Li–S-Abstände liegen mit 2.461(6)–2.535(5) Å im Bereich der Li–S-Bindungslängen in $[(\text{LiSCPh}_3(\text{thf})_2)_2]$ [26] (2.466(5), 2.494(5) Å), was auf eine beträchtliche Bindungsstärke hindeutet. Die Li–Ni-Abstände (2.543(5), 2.555(5) Å) sind typisch für Komplexe vom Typ $[\text{Li}_2\text{NiR}_4]$, vgl. Tabelle 5, wohingegen einer der beiden Li–C-Abstände (Li2–C1 2.388(5) Å) relativ lang ist. Die starken Li–S- und Li–C-Wechselwirkungen wirken 'unsymmetrisch' auf die vier Thiomethylgruppen. In Übereinstimmung damit ist die *Li–Ni–Li*-Einheit nicht linear ($135.2(2)^\circ$), wie das bei den Aminomethylkomplexen $[(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O}))_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{NR}_2)_4]$ ($\text{NR}_2 = \text{NMe}_2$ [7], NC_5H_{10} [3]) der Fall ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Komplexe mit dem Strukturelement NiCH_2SR (R = Alkyl, Aryl) röntgenkristallographisch untersucht. Zum ersten Mal

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (Å) von Komplexen des Typs $[\text{Li}_2\text{NiR}_4]$ (R = Alkyl, Aryl)

	Ni–CH ₂	Li–Ni	Li–CH ₂	Lit.
$[(\text{Li}(\text{thf}))_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2]$	1.988(3), 2.001(3)	2.389(4)	2.290(5)	[15]
$[(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O}))_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4]$	2.028(2), 2.037(2)	2.571(4)	2.163(5), 2.333(5)	[7]
$[(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O}))_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_4]$	2.023(4), 2.032(4)	2.592(6)	2.166(7), 2.312(8)	[3]
$[(\text{Li}(\text{Et}_2\text{O}))_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{S}'\text{Bu})_4]$	1.944(3) ··· 2.004(3)	2.543(5), 2.555(5)	2.277(5), 2.388(5)	^a

^a Diese Arbeit.

gelang es, *tert*-Butylthiomethylübergangsmetallkomplexe in Substanz zu isolieren und zu charakterisieren. Der *tert*-Butylthiomethyligand stabilisiert wahrscheinlich aufgrund des sterisch anspruchsvollen *t*-Bu-Substituenten verbunden mit der stärksten Donorfähigkeit (Ph < Me < *t*-Bu) sogar einen bei Raumtemperatur stabilen homoleptischen Komplex. Für die Stabilität der Komplexe vom Typ $[\text{Li}_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{YR}_n)_4]$ (Y = N, S; R = Alkyl, Aryl) scheint eine starke Wechselwirkung des Lewis-basischen Heteroatoms mit dem Lithium und die damit verbundene koordinative Absättigung von Lithium maßgeblich zu sein.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden vorgetrocknet. Diethylether, THF und Toluol wurden mit Natrium/Benzophenon ketyliert. THF-*d*₈, Benzol-*d*₆ und *n*-Hexan sind durch mehrstündiges Kochen am Rückfluß über LiAlH₄ unter Argon gereinigt worden. Die jeweils benötigten Lösungsmittelmengen wurden unmittelbar vor ihrer Verwendung unter Argon abdestilliert. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Gemini 200, Gemini 300 und Unity 500 (Varian) sowie JNM-FX 200 (Jeol). Die chemischen Verschiebungen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind relativ zum jeweiligen Lösungsmittelsignal angegeben. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige H₃PO₄ (extern). Die GC-MS- bzw. GC-Untersuchungen erfolgten an den Geräten HP 5890 Series II, HP 5972 (Hewlett Packard) bzw. CP 9000 (Chrompack). Die Suszeptibilitäten sind an einer im Fachbereich selbst gebauten Waage nach der Methode von Gouy bestimmt worden. Nach entsprechendem Aufschluß der Komplexe wurden die Ni- und Li-Gehalte durch ICP-AES mit dem Gerät PU 7000 (Unicam) ermittelt. Zur Bestimmung der C,H,S-Gehalte diente der Analysenautomat CHNS 932 (Leco). Die als Edukte verwendeten Nickelhalogenid-Phosphin-Komplexe wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [27]. Die solvatreien Lithiumorganyle LiCH₂SR wurden nach einer von uns kürzlich publizierten Methode synthetisiert [16].

3.1. $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SR})_2(\text{PBu}_3)_2]$ (1) (allgemeine Vorschrift)

Zu einer Suspension von 10 mmol LiCH₂SR (R = Me, *t*-Bu, Ph) in 20 ml Diethylether wird bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 5 mmol $[\text{NiCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ in 20 ml Diethylether schnell zugetropft, wobei noch keine Reaktion eintritt. Nun wird innerhalb von 30 Minuten auf -30°C erwärmt und bei dieser Temperatur

zwei Stunden gerührt. Der bei -78°C ausfallende mikrokristalline gelbe Niederschlag von $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SR})_2(\text{PBu}_3)_2]$ (R = Me (1a), *t*-Bu (1b), Ph (1c)) wird bei der gleichen Temperatur abfiltriert. Nach dem Waschen mit etwa 10 ml Diethylether bei -78°C werden die Komplexe bei Raumtemperatur (1b) bzw. bei -10°C (1a, 1c) in etwa 30 ml Diethylether gelöst. Anschließend wird von ungelöstem LiCl abfiltriert. Die nach Kühlung des Filtrats auf -78°C ausfallenden gut ausgebildeten orangen Kristalle von 1 werden abfiltriert und im Vakuum bei 0°C (1a, 1c) bzw. bei Raumtemperatur (1b) getrocknet (Ausbeuten: 1a: 58%, 1b: 66%, 1c: 57%).

1a: ¹H-NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 0.88$ (t, 18H, CH₃), 1.32–1.45 (m, 36H, P(CH₂)₃), 1.67 (s, 6H, SCH₃), 2.52 ppm (s, 4H, NiCH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 14.0$ (CH₃), 22.0 (SCH₃), 24.9 (d, ¹J(PC) = 11.7 Hz, PCH₂), 26.8 (d, ³J(PC) = 2.3 Hz, CH₂Me), 27.9 ppm (d, ²J(PC) = 5.9 Hz, CH₂Et). ³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈): $\delta = -5.8$ ppm (s). Gef.: Ni, 10.07. C₂₈H₆₄P₂S₂Ni (585.6). Ber.: Ni, 10.02%. $\chi_g(295\text{ K}) = -1.33 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$; $\mu_{\text{eff}} = 0$ B.M..

1b: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 0.88$ (t, 18H, CH₃), 1.22 (s, 4H, NiCH₂), 1.28 (s, 6H, Me₂CCCH₃), 1.36 (s, 12H, MeC(CH₃)₂), 1.33–1.37 (m, 12H, PCH₂), 1.45–1.52 ppm (m, 24H, (CH₂)₂Me). ¹³C-NMR (126 MHz, Benzol-*d*₆): $\delta = 6.2$ (¹J(CH) = 138.6 Hz, NiCH₂), 14.0 (CH₃), 24.9 (d, ¹J(PC) = 11.0 Hz, PCH₂), 25.9 (d, ³J(PC) = 4.9 Hz, CH₂Me), 27.8 (d, ²J(PC) = 5.0 Hz, CH₂Et), 30.5 (¹J(CH) = 125.7 Hz, MeC(CH₃)₂), 30.8 (¹J(CH) = 125.7 Hz, Me₂CCH₃), 44.2 ppm (CMe₃). ³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈): $\delta = -11.0$ ppm (s, b). Gef.: Ni, 8.64. C₃₄H₇₆P₂S₂Ni (669.8). Ber.: Ni, 8.76%. $\chi_g(295\text{ K}) = -1.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$; $\mu_{\text{eff}} = 0$ B.M..

1c: ¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 0.81$ (t, 18H, CH₃), 1.23 (s, b, 4H, NiCH₂), 1.29 (m, 12H, PCH₂), 1.33–1.72 (m, b, 24H, (CH₂)₂Me), 6.79–6.84 (t, 2H, p), 7.03 (t, 4H, m), 7.15 ppm (d, 4H, o). ¹³C-NMR (50 MHz, THF-*d*₈, -30°C): $\delta = 7.0$ (b, ¹J(CH) = 135.5 Hz, NiCH₂), 14.5 (CH₃), 21.0 (b, PCH₂), 25.7 (b, CH₂Me), 27.6 (CH₂Et), 123.3 (b, C_p), 125.1 (b, C_o), 128.8 (b, C_m), 147.6 ppm (C_i). ³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 1.0$ ppm (s). Gef.: Ni, 8.36; C, 64.93; H, 9.77. C₃₈H₆₈P₂S₂Ni (709.7). Ber.: Ni, 8.27; C, 64.31; H, 9.66%. $\chi_g(293\text{ K}) = -0.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$; $\mu_{\text{eff}} = 0$ B.M..

3.2. Darstellung von Tetrakis(thiomethyl)nickelat-Komplexen (2, 3)

3.2.1. $[\{\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})\}_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{S}'\text{Bu})_4]$ (2)

Bei -30°C werden zu einer Suspension von 1.40 g (12.70 mmol) LiCH₂S'*t*-Bu in 40 ml Diethylether unter Rühren 2.30 g (3.15 mmol) $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ portionsweise zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei

–20°C und Einengen bei 0°C im Vakuum auf etwa 20 ml fällt bei Zugabe von etwa 20 ml *n*-Hexan bei –78°C ein gelber Niederschlag von **2** aus, der bei dieser Temperatur abfiltriert und bei Raumtemperatur getrocknet wird (Rohausbeute: 0.8 g, 40%). Die Umkristallisation aus wenig Ether liefert **2** frei von LiBr (Ausbeute: ≈ 100 mg, 5%; Charge enthält noch PPh₃ als Verunreinigung.).

¹H-NMR (200 MHz, THF-*d*₈): δ = 1.11 (t, 12H, Et₂O), 1.16 (s, 36H, C(CH₃)₃), 1.36 (s, 8H, NiCH₂), 3.38 ppm (q, 8H, Et₂O), (7.29–7.35 ppm (m) PPh₃).
¹³C-NMR (50 MHz, THF-*d*₈): δ = 15.7 (Et₂O), 30.7 (C(CH₃)₃), 40.1 (NiCH₂), 41.1 (CMe₃), 66.3 ppm (Et₂O), (129.0 (d), 129.4 (s), 134.6 (d), 138.2 ppm (s, PPh₃)).

3.2.2. [Li₂Ni(CH₂SMe)₄] · x thf (**3a**)

Bei –40 bis –50°C werden zu einer Lösung von 0.95 g (14.0 mmol) LiCH₂SMe in 40 ml THF unter Rühren 2.60 g (3.5 mmol) [NiBr₂(PPh₃)₂] portionsweise zugegeben. Aus der sich bildenden tiefroten Lösung schied sich beim Abkühlen auf –78°C ein gelber Niederschlag von **3a** ab. Dieser wurde viermal mit THF (15 ml, –78°C) gewaschen. Die Verbindung **3a** wurde als Suspension in THF bei –78°C aufbewahrt. **3a** wurde nach Abfiltration (–78°C) und Trocknen im Vakuum (–25°C) lösungsmittelfeucht isoliert.

3.2.3. [Li₂Ni(CH₂SPh)₄] · x Et₂O (**3b**)

Die zu **3a** analoge Umsetzung von 1.40 g (10.8 mmol) LiCH₂SPh und 2.00 g (2.7 mmol)

[NiBr₂(PPh₃)₂] in Diethylether als Lösungsmittel sowie entsprechende Aufarbeitung ergibt **3b** als lösungsmittelfeuchten, gelben mikrokristallinen Feststoff.

3.3. Untersuchungen zur Reaktivität von **1–3**

3.3.1. Thermische Zersetzung von **1–3**

Zwischen 100 und 500 mg der entsprechenden Komplexe werden in geschlossenen Röhrchen auf die Zersetzungstemperatur und dann auf 100°C (**1**, **2**) bzw. Raumtemperatur (**3**) erwärmt. Die Zusammensetzung der gasförmigen Reaktionsprodukte wird gaschromatographisch ermittelt.

3.3.2. Thermische Zersetzung von **1–3** in Gegenwart von Cyclohexen

Eine bei –78°C bereitete Suspension von 300–400 mg des entsprechenden Komplexes in ca. 3 ml Cyclohexen wird in einer geschlossenen Apparatur langsam auf 80°C erwärmt. Nach etwa einer Stunde werden alle flüchtigen Produkte im Vakuum abdestilliert (Badtemperatur: 100°C). Das Destillat wird mittels GC-MS auf die Anwesenheit von Norcaran geprüft.

3.3.3. Reaktion von **1** mit Methyljodid

Zu einer Lösung von etwa 200 mg des entsprechenden Komplexes in ca. 10 ml Diethylether gibt man bei –78°C unter Rühren 2 Äquivalente MeI. Unter Rühren wird nun innerhalb einer halben Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausfallende farblose Niederschlag von [PBu₃Me]I wird abfiltriert, mit wenig Diethylether

Tabelle 6
Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturbestimmung von **1** und **2**

Verbindung	1a	1b	1c	2
Summenformel	C ₂₈ H ₆₄ P ₂ S ₂ Ni	C ₃₄ H ₇₆ P ₂ S ₂ Ni	C ₃₈ H ₆₈ P ₂ S ₂ Ni	C ₂₈ H ₆₄ S ₄ O ₂ Li ₂ Ni
T (K)	170	170	172	107
Kristallgröße	0.54 × 0.41 × 0.35	0.35 × 0.31 × 0.42	0.35 × 0.30 × 0.22	0.88 × 0.76 × 0.35
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P 1̄(Nr. 2)	P 1̄(Nr. 2)	P2 ₁ /c (14)
a, b, c (Å)	12.111(4), 10.208(3), 13.997(4)	10.383(4), 10.757(3), 10.920(4)	8.793(3), 10.180(3), 12.514(5)	11.351(3), 24.140(9), 14.239(8)
α, β, γ (°)	90.0, 98.87(2), 90.0	61.79(3), 77.02(3), 67.48(3)	71.55(3), 92.93(2), 74.24(2)	90.0, 107.98(3), 90.0
V (Å ³)	1710.1(9)	984.7(6)	995.8(5)	3711.2(27)
Z	2	1	1	4
ρ _{ber.} (g cm ⁻³)	1.137	1.129	1.183	1.132
μ (mm ⁻¹)	0.80	0.70	0.70	0.77
2θ-Bereich (°)	3 ≤ 2θ ≤ 45	3 ≤ 2θ ≤ 45	3 ≤ 2θ ≤ 50	3 ≤ 2θ ≤ 50
Gemessene Reflexe	3631	2757	3681	6058
Sym.-unabh. Reflexe	3017	2475	3502	5728
davon beobachtet (F _o ≥ 4σ(F))	2770	2232	3118	5162
verfeinerte Parameter	157	185	209	341
R ^a	0.0397	0.0412	0.0388	0.0447
R _w ^b	0.0477	0.0603	0.0390	0.0534
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.72; –0.39	0.77; –0.69	0.89; –0.32	0.69; –0.77

^a R = Σ|F_o – |F_c||/Σ|F_o|; ^b R_w = [Σw|F_o – |F_c||²/Σ|F_o|²]^{1/2}.

gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 63% (**1b**), *Fp.*: 134–138°C). ¹H-NMR (500 MHz, MeOD): δ = 0.95 (t, 9H, CH₃), 1.44–1.56 (m, 12H, (CH₂)₂Me), 1.81 (d, ²J(PH) = 13.5 Hz, 3H, *PMe*), 2.17–2.23 (m, 6H, PC₂H₅). ¹³C-NMR (126 MHz, MeOD): δ = 3.5 (d, ¹J(PC) = 51.9 Hz, *PMe*), 12.9 (CH₃), 20.0 (d, ¹J(PC) = 50.2 Hz, PC₂H₅), 23.5 (d, ³J(PC) = 5.0 Hz, CH₂Me), 24.0 ppm (d, ²J(PC) = 16.5 Hz, CH₂Et).

3.3.4. Reaktion von **1** und **3** mit LiAlH₄

Bei –78°C wird eine Lösung (**1**) bzw. eine Suspension (**3**) von etwa 250–500 mg der Komplexe in ca. 15 ml Diethylether mit 70–100 mg LiAlH₄ versetzt. Nun wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Stunden gerührt. Bei –78°C wird mit MeOH und anschließend bei etwa 0°C mit Eis hydrolysiert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter HCl werden in der getrockneten (Na₂SO₄) organischen Phase mittels GC–MS die schwefelhaltigen Produkte analysiert.

3.3.5. Reaktion von **1b** mit LiAlD₄

Bei –30°C werden zu einer 'erstarrten' Lösung von 250 mg **1b** in 4 ml Benzol-*d*₆ etwa 100 mg LiAlD₄ gegeben. Es wird vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt und etwa eine Stunde gerührt. Nach der Hydrolyse mit etwas Eis wird bei 70°C im Vakuum eingengt. Die getrocknete (Na₂SO₄) organische Phase des Destillats wird ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. ¹H-NMR (200 MHz, Benzol-*d*₆): δ = 1.16 (s, 9H, CMe₃), 1.75 ppm (t, 2.11H, SCH₂D).

3.3.6. Deuterolyse von **1b** mit D₂O / DCl

Bei –20°C werden zu einer 'erstarrten' Lösung von etwa 150 mg **1b** in 3 ml Benzol-*d*₆ etwa 2 ml einer 10%igen Lösung von DCl in D₂O gegeben. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird etwa zwei Stunden gerührt. Anschließend wird bei etwa 70°C im Vakuum (10 Torr) eingengt. Die getrocknete (Na₂SO₄) organische Phase des Destillats wird ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. ¹H-NMR (200 MHz, Benzol-*d*₆): δ = 1.16 (s, 9.00H, CMe₃), 1.76 ppm (t, 2.02H, SCH₂D). ¹³C-NMR (126 MHz, Benzol-*d*₆): δ = 10.9 (t, ¹J(CD) = 21.0 Hz, SCH₂D), 30.2 (C(CH₃)₃), 40.3 ppm (SC).

3.4. Kristallstrukturanalysen von **1** und **2**

Die Einkristallstrukturuntersuchungen wurden an einem Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer (MoK α , Graphitmonochromator, λ = 0.71069 Å) durchgeführt. Die Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Strukturlösung gelang via direkter Methoden (SHELXS [28]). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach *F* in der vollen Matrix (SHELXTL-Plus [29]) für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der fehlgeordneten

Kohlenstoffatome C1 bis C7 und des Schwefelatoms in **1c**, die als starre Gruppe behandelt und mit den dazugehörigen Wasserstoffatomen im Verhältnis 0.85 zu 0.15 fehlgeordnet verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden als 'reitende Gruppen' mit jeweils gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406603 (**1a**), CSD-406605 (**1b**), CSD-406604 (**1c**) sowie CSD-406606 (**2**) angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Dreves von der Fachhochschule Merseburg für die Durchführung der magnetischen Messungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Steinborn, *Angew. Chem.* 104 (1992) 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 401.
- [2] (a) D. Steinborn, *Z. Chem.* 16 (1976) 328; (b) D. Steinborn, *Z. Chem.* 17 (1977) 347.
- [3] D. Steinborn, F. Becke, R. Boese, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 2625.
- [4] K. Miki, G. Yoshida, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) 195.
- [5] C. Santini-Scampucci, J.G. Riess, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 331.
- [6] H.H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 823.
- [7] F.W. Heinemann, F. Becke, D. Steinborn, *Z. Kristallogr. in Druck*.
- [8] (a) R. Taube, D. Steinborn, W. Höbold, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 385; (b) D. Steinborn, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 395.
- [9] (a) B.J. Wakefield, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Band 7, S.1; (b) W. Carruthers, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Band 7, S.661.
- [10] (a) R. Taube, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) C9; (b) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 521 (1985) 183.
- [11] (a) P.W. Jolly, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Band 6, S.1; (b) A.K. Smith in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1995, Band 9, S.95.
- [12] R. Taube, G. Honymus, *Angew. Chem.* 87 (1975) 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 261.
- [13] H. Dreves, *Z. Chem.* 18 (1978) 31.
- [14] H. Dreves, *Z. Chem.* 15 (1975) 451.
- [15] (a) H.-O. Fröhlich, B. Hipler, B. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 430 (1992) 133; (b) H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa, H.J. Görls, *J. Organomet. Chem.* 441 (1992) 169.
- [16] F. Becke, F.W. Heinemann, D. Steinborn, *Organometallics*, in *Druck*.

- [17] T. Yamamoto, M. Takamatsu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 325.
- [18] E. Carmona, F. González, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1981) 777.
- [19] (a) M.N. Mattson, P. Bays, J. Zakutansky, V. Stolarski, P. Helquist, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2467; (b) V. Guerschais, J.-Y. Thépot, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1554.
- [20] J.G. Davidson, E.K. Barefield, D.G. Van Derveer, *Organometallics* 4 (1985) 1178.
- [21] E. Carmona, M. Paneque, M.L. Poveda, R.D. Rogers, J.L. Atwood, *Polyhedron* 3 (1984) 317.
- [22] K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 79.
- [23] B.K. Blackburn, L. Bromley, S.G. Davis, M. Whittaker, R.H. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1989) 1143.
- [24] E.M. Meyer, C. Floriani, *Angew. Chem.* 98 (1986) 376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 356.
- [25] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [26] K. Ruhlandt-Senge, U. Englich, M.O. Senge, S. Chadwick, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5820.
- [27] K.A. Jensen, P.H. Nielsen, C.T. Pedersen, *Acta. Chem. Scand.* 17 (1963) 1115.
- [28] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- [29] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, 1990.