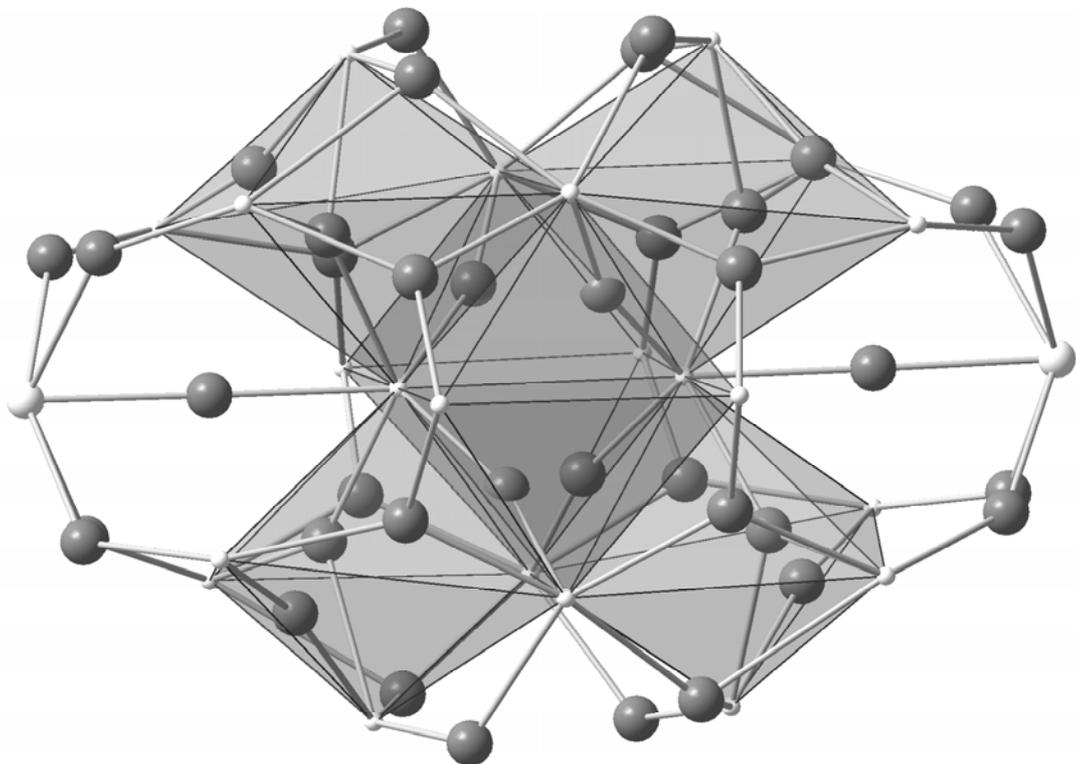


**Synthese und Strukturuntersuchung von neuen
Dithiophosphinat- und Trithiophosphonatverbrückten
Übergangsmetallclustern**

Dissertation

von

Maryam Shafaei Fallah



Karlsruhe im Mai 2005

**Synthese und Strukturuntersuchung von neuen
Dithiophosphinat- und Trithiophosphonatverbrückten
Übergangsmetallclustern**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

Dissertation

von

M. Sc. Maryam Shafaei Fallah
aus Mashad, Iran

Dekan: Prof. Dr. M. Kappes

1. Gutachter: Prof. Dr. D. Fenske

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Powell

Mündliche Prüfungen am 12.7.2005 und 13.7.2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2002 bis Mai 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Fenske angefertigt.

Meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Hiermit möchte ich meinen ausdrücklichen Dank all denen aussprechen, die diese Arbeit unterstützt und gefördert haben.

Herrn Prof. Dr. D. Fenske möchte ich dafür danken, dass ich in seinem Arbeitskreis als Doktorandin dieses interessante Thema bearbeiten durfte.

Bei Frau Baust und Herrn Maisch möchte ich mich für die unkomplizierte Erledigung aller Verwaltungsangelegenheiten bedanken.

All meinen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitskreise Fenske, Radius und Dehnen danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herzlich bedanke ich mich bei Donna Nikolova für die gute Kooperation und Stimmung im Labor. Danke Donna, dass Du immer für mich da warst.

Herrn Dr. Sattler und Maike Melullis danke ich für die gute Zusammenarbeit im 5.OG.

Allen Mitarbeitern der Werkstatt, der Chemikalienausgabe, der Glasbläserei und der NMR-Abteilung danke ich für ihre Hilfe.

Dr. Alexander Rothenberger danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Meinen Eltern, Masoud und Alex danke ich für ihre Unterstützung.

Publikationen

1. D. Fenske, A. Rothenberger, M. Shafaei-Fallah, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 943. Synthesen und Kristallstrukturen von Cu- und Ag-Komplexen mit Dithiophosphinat- und Trithiophosphonat-Liganden.
2. D. Fenske, A. Rothenberger, M. Shafaei-Fallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 59. Oxidation of a One-Dimensional Coordination Polymer and Synthesis of the Macrocyclic Silver Complex $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$.
3. M. Shafaei-Fallah, C. E. Anson, D. Fenske, A. Rothenberger, *Dalton* **2005**, 2300. Functionalised Trimethylsilyl Reagents in Cluster Synthesis: Reactions of $\text{Ph}_2\text{P(S)SSiMe}_3$ with Group 11 Salts.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Metallclusterkomplexe	1
1.2	Münzmetallcluster-Komplexe mit Gruppe 15 Liganden	2
1.2.1	Phosphorverbrückte Münzmetallcluster	3
1.2.2	Arsen-, Antimon- und Bismutverbrückte Münzmetallcluster	6
1.3	Münzmetallcluster-Komplexe mit Gruppe 16 Liganden (S, Se, Te)	7
1.3.1	Schwefelverbrückte Münzmetallcluster	8
1.3.2	Selen- und Tellurverbrückte Münzmetallcluster	8
1.4	Übergangsmetallcluster-Komplexe mit Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Liganden	9
2	AUFGABENSTELLUNG	12
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	13
3.1	Vorbemerkungen	13
3.2	Untersuchungen zu Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Komplexen des Silbers	14
3.2.1	Dithiophosphinatokomplexe des Silbers	14
3.2.1.1	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (1)	15
3.2.1.2	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PEt}_3)]_2$ (2)	17
3.2.1.3	Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_\infty$ (3)	19
3.2.1.4	Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COS})_2(\text{dppe})_3]_\infty$ (4)	21
3.2.1.5	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_2$ (5)	23
3.2.1.6	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (6)	25
3.2.1.7	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{10}(\mu_6\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_8]$ (7)	27
3.2.1.8	Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\{\text{Ag}(\mu\text{-S})(\text{SPPPh}_2)\}_2(\text{dppp})]_\infty$ (8)	28
3.2.2	Versuche zur Darstellung von Trithiophosphonato-Komplexen des Silbers	30
3.2.2.1	Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\{\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}\}\cdot\text{dppe}]_\infty$ (9)	30
3.2.2.2	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$ (10)	34

3.3	Untersuchungen zu Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Komplexen des Kupfers	37
3.3.1	Dithiophosphinatokomplexe des Kupfers	37
3.3.1.1	Synthesen und Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (11a) und $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (11b)	37
3.3.1.2	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (12)	39
3.3.1.3	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{48}\text{S}_{20}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dppm}^-)_4(\text{dppm})_4]$ (13)	40
3.3.2	Trithiophosphonato-Clusterkomplexe des Kupfers	43
3.3.2.1	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (14)	43
3.4	Untersuchungen zu Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Komplexen von Mangan und Nickel	45
3.4.1	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (15a) und $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2\cdot\text{dme}]$ (15b)	45
3.4.2	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (16)	47
3.4.3	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{S}_3\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (17)	49
3.4.4	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Et}_2\text{PhP-PS}_2\text{Ph}]$ (18)	50
4	EXPERIMENTELLER TEIL	52
4.1	Allgemeines	52
4.1.1	Arbeitstechnik	52
4.1.2	Lösungsmittel	52
4.1.3	Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse	52
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	53
4.2.1	Reinigung von CuCl	53
4.2.2	Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$	53
4.2.3	Darstellung von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$	54
4.2.4	Darstellung von PMe_3	54
4.2.5	Darstellung von PEt_3 , P^nPr_3 und P^iPr_3	54
4.2.6	Darstellung von $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$	55
4.2.7	Darstellung von Ph_2PNa	56
4.2.8	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$	56
4.2.9	Darstellung von $\text{PhPS}(\text{SSiMe}_3)_2$	56

4.2.10	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{SSiMe}_3)$	57
4.2.11	Darstellung von $[\text{CuO}^t\text{Bu}]$	57
4.3	Darstellung der neuen Verbindungen	59
4.3.1	Darstellung von $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ (1)	59
4.3.2	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PEt}_3)]_2$ (2)	59
4.3.3	Darstellung von $1/\infty[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_\infty$ (3)	59
4.3.4	Darstellung von $1/\infty[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COS})_2(\text{dppe})_3]_\infty$ (4)	59
4.3.5	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_2$ (5)	60
4.3.6	Darstellung von $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (6)	60
4.3.7	Darstellung von $[\text{Ag}_{10}(\mu_6\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_8]$ (7)	60
4.3.8	Darstellung von $1/\infty[\{\text{Ag}(\mu\text{-S})(\text{SPPPh}_2)\}_2(\text{dppp})]_\infty$ (8)	60
4.3.9	Darstellung von $1/\infty[\{\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}\}\cdot\text{dppe}]_\infty$ (9) und $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$ (10)	61
4.3.10	Darstellung von $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (11a) und $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (11b)	61
4.3.11	Darstellung von $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (12) und $[\text{Cu}_{48}\text{S}_{20}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dppm}^-)_4(\text{dppm})_4]$ (13)	62
4.3.12	Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (14)	62
4.3.13	Darstellung von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (15a) und $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2\cdot\text{dme}]$ (15b)	62
4.3.14	Darstellung von $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (16) und $[\text{Ni}(\text{S}_3\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (17)	63
4.3.15	Darstellung von $[\text{Et}_2\text{PhP-PS}_2\text{Ph}]$ (18)	63
5	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	64
5.1	Allgemeines	64
5.2	Kristallographische Daten	66
5.2.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ (1)	66
5.2.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PEt}_3)]_2$ (2)	68
5.2.3	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_\infty$ (3)	70
5.2.4	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COS})_2(\text{dppe})_3]_\infty$ (4)	73
5.2.5	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_2$ (5)	76
5.2.6	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (6)	80
5.2.7	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}_{10}(\mu_6\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_8]$ (7)	85
5.2.8	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty[\{\text{Ag}(\mu\text{-S})(\text{SPPPh}_2)\}_2(\text{dppp})]_\infty$ (8)	93
5.2.9	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty[\{\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}\}\cdot\text{dppe}]_\infty$ (9)	98

5.2.10	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$ (10)	102
5.2.11	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (11a)	108
5.2.12	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (11b)	110
5.2.13	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (12)	112
5.2.14	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}_{48}\text{S}_{20}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dppm}^-)_4(\text{dppm})_4]$ (13)	115
5.2.15	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (14)	122
5.2.16	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (15a)	125
5.2.17	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2\cdot\text{dme}]$ (15b)	127
5.2.18	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (16)	129
5.2.19	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{S}_3\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (17)	131
5.2.20	Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Et}_2\text{PhP-PS}_2\text{Ph}]$ (18)	133
6	ZUSAMMENFASSUNG	137
7	ANHANG	140
7.1	Zusammenstellung der verwendeten Abkürzungen	140
7.1.1	Organische und anorganische Molekülreste	140
7.1.2	Zweizählige Phosphane	140
7.1.3	Lösungsmittel	140
7.1.4	Spektroskopie	141
7.1.5	Sonstiges	141
7.2	Verzeichnis der Verbindungen	142
8	LITERATUR	143

1 Einleitung

1.1 Metallclusterkomplexe

Metallcluster spielen in der Chemie und Physik nanoskaliger Materialien eine bedeutende Rolle.¹ Untersuchungen zur Synthese und Strukturaufklärung der Clusterverbindungen sowie das Studium ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften bilden die Voraussetzung für künftige Anwendungen und werden seit den 80er Jahren intensiv von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt. Während Untersuchungen der Reaktivität von Metallclustern gegenwärtig im wesentlichen auf drei- und vierkernige Cluster beschränkt sind, konnten in jüngster Zeit auch Synthesen für Cluster mit sehr vielen Metallatomen entwickelt werden. Mit diesen Substanzen lassen sich möglicherweise Brücken zwischen der Festkörperchemie und der Komplexchemie schlagen.²

Als Cluster bezeichnet man im weitesten Sinne eine Anhäufung von Molekülen oder Atomen. Viele dieser Cluster enthalten Gruppen von Metallatomen, die durch chemische Bindungen verbunden sind.³ Um die Frage, ob Metall-Metall-Bindungen vorliegen, beantworten zu können, wird häufig der Vergleich mit den Bindungsverhältnissen in den reinen Metallen benutzt.

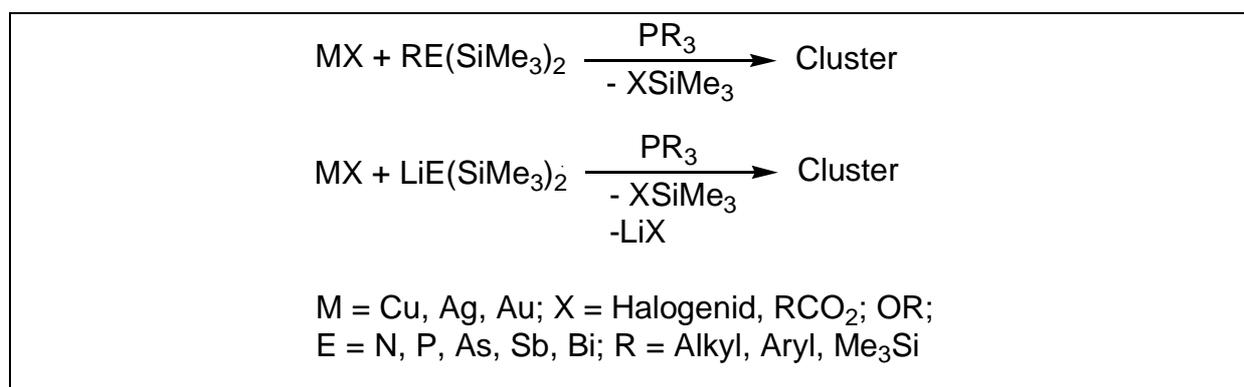
Derartige Cluster treten als diskrete Moleküle oder als durch Liganden verbrückte Einheiten auf. Zwar kennt man inzwischen „isolierte Cluster“ denen die schützende Ligandensphäre fehlt, doch scheint die Stabilität solcher Atomverbände im allgemeinen von der Art und Anzahl der Liganden abzuhängen, die das Metallatomgerüst abschirmen.^{4,5} Stellvertretend dafür sei die unübersehbar große Zahl von „molekularen Clustern“ mit CO-, Cp- und Halogenidoliganden genannt.

Als Maßnahme gegen die Mehrdeutigkeit des Clusterbegriffs könnte man diejenigen Verbindungen, die aus einem M_n -Cluster und daran gebundenen Liganden bestehen, auch als Metallcluster-Komplexe bezeichnen.

Seit einigen Jahren weiß man, dass silylierte Verbindungen von Elementen der 15. und 16. Gruppe des Periodensystems als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Clusterverbindungen eingesetzt werden können.² Zur Verdeutlichung soll an dieser Stelle zunächst ein kurzer Überblick über Synthesemethoden für Münzmetallcluster gegeben werden, in denen die Metallatome durch Elemente der 15. oder 16. Gruppe verbrückt sind bevor im letzten Unterkapitel Clustersynthesen unter Verwendung neuartiger P-S Liganden beschrieben werden.

1.2 Münzmetallcluster-Komplexe mit Gruppe 15 Liganden

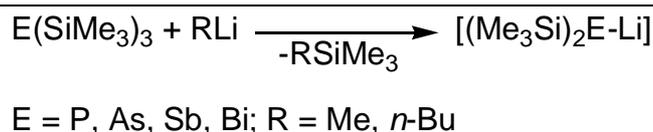
Die Umsetzung von Übergangsmetallhalogeniden mit silylierten Derivaten von Elementen der 15. Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) in Gegenwart tertiärer Phosphane hat sich als effiziente Methode zur Darstellung ligandengeschützter Übergangsmetallcluster bewährt, wobei die Triebkraft der Reaktion die Abspaltung flüchtiger Trimethylsilylhalogenide, -ether, etc. ist. Die Methode lässt sich sowohl auf Pseudohalogenide und Carboxylate, sowie auf Alkoxide übertragen. Das Syntheseprinzip ist in Schema 1-1 veranschaulicht.



Schema 1-1: Darstellungsmethoden für Münzmetall-Gruppe-15-Cluster.

Stickstoffverbrückte Münzmetallcluster können meist nur über den zweiten Syntheseweg dargestellt werden. Durch die Stärke der N-Si-Bindung ist die Reaktionsmöglichkeit über den ersten Syntheseweg eingeschränkt. Eine Möglichkeit lewisazide Metallhalogenide unter Halogentrimethylsilan-Abspaltung mit silylierten Stickstoff-Derivaten umzusetzen, ist die Reaktion mit den leicht zugänglichen *N,N,N*-Tris(trimethylsilyl)organoamidinen und CuCl.⁶ Dabei entsteht z.B. der dimere Cu(I)-Komplex Cu₂[PhC(NSiMe₃)₂]₂.⁷ Auch wegen der fehlenden π-Donor-Eigenschaften ist Stickstoff als verbrückendes Element der 15. Gruppe zur Bildung stabiler Clusterverbindungen bedingt geeignet. Deshalb wird im Folgenden nicht näher auf stickstoffverbrückte Münzmetallcluster eingegangen.

Zwei Ausgangsverbindungen für dieses Syntheseprinzip sind die Verbindungen [(Me₃Si)₂E-Li(thf)₂] und (Me₃Si)₂E-E(SiMe₃)₂ (E = P, As, Sb, Bi). Sie können durch Metallierung von *Tris*(trimethylsilyl)-Verbindungen der Pnikogene mit Lithiumalkylen dargestellt werden (Schema 1-2).⁸ Es wurde erstmals am Beispiel des Phosphans P(SiMe₃)₃ untersucht, konnte aber auf die entsprechenden Verbindungen der schweren Homologen übertragen werden.

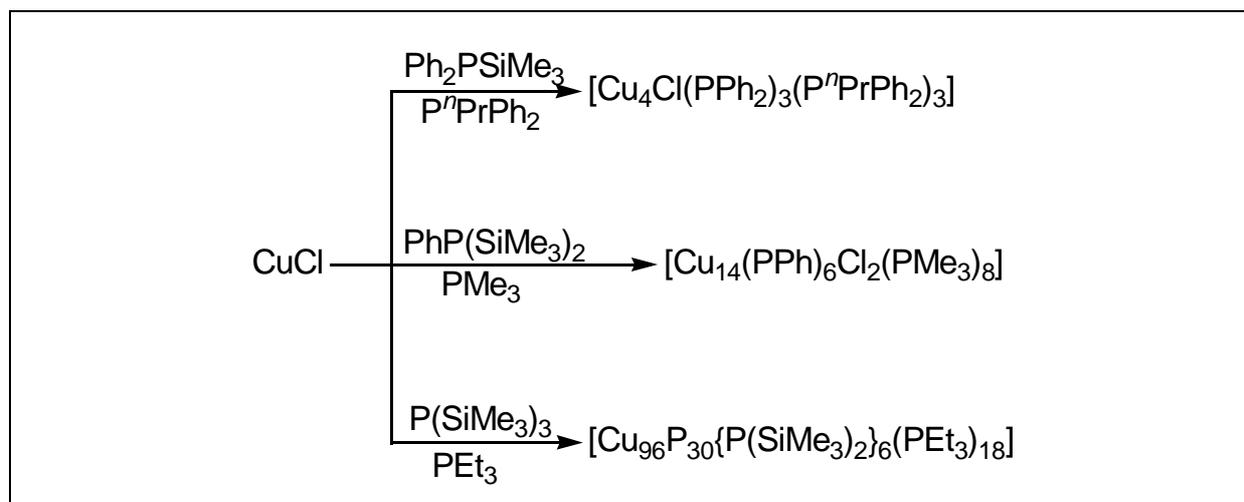


Schema 1-2: Metallierung von *Tris*(trimethylsilyl)-Verbindungen der Pnikogene.

1.2.1 Phosphorverbrückte Münzmetallcluster

Silylierte Phosphane reagieren mit Übergangsmetallhalogeniden unter Bildung von Trimethylsilylhalogeniden und mehrkernigen Clusterkomplexen (Schema 1-1).

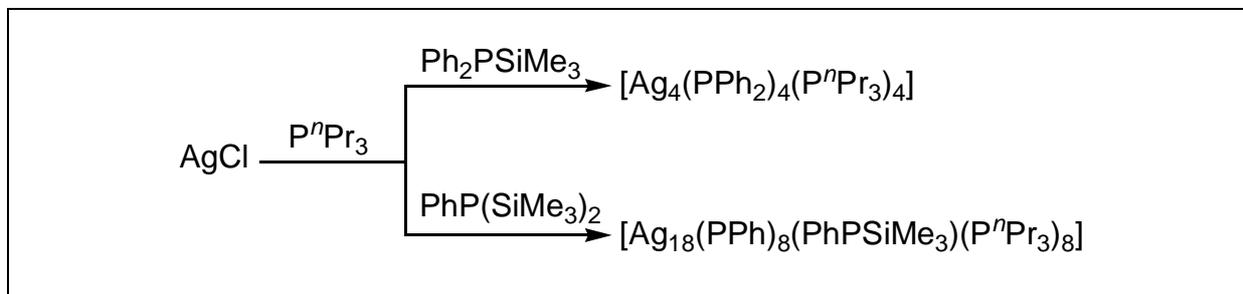
Bei der Reaktion von Phosphankomplexen der Kupferhalogenide mit den silylierten Phosphanen R_2PSiMe_3 , $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (R = organischer Rest) bilden sich Cluster, die Phosphido-, Phosphiniden- bzw. $[\text{P}^{3-}]$ -Brücken enthalten. Auf diesem Weg konnten die Verbindungen wie z.B. $[\text{Cu}_4\text{Cl}(\text{PPh}_2)_3(\text{P}^n\text{PrPh}_2)_3]$, $[\text{Cu}_{14}(\text{PPh})_6\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_8]$ und $[\text{Cu}_{96}\text{P}_{30}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_6(\text{PEt}_3)_{18}]$ erhalten werden.^{9,10} Schema 1-3 gibt die Reaktionen von CuCl mit verschiedenen Silylphosphanen wieder.



Schema 1-3: Reaktionen von CuCl mit verschiedenen Silylphosphanen.

Analoge Umsetzungen von AgCl-Phosphankomplexen mit $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ führten dagegen zur Bildung mehrkerniger Silberkomplexe, in denen $[\text{AgP}]$ -Ringe oder polymere Kettenstrukturen vorliegen. Beispiele dafür sind $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_2)_3(\text{P}^n\text{Bu}_2\text{Bu})_3]$, $[\text{Ag}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ (Schema 1-4).^{11,12} Der sterische Einfluss der Phenylgruppen und der Diphenylphosphido-Brückenliganden wirkt offenbar stabilisierend auf die Komplexe und beeinflusst mit dem jeweils verwendeten tertiären Phosphan die Größe der gebildeten Cluster. Reaktionen von AgCl mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart tertiärer Phosphane PR_3 eröffneten den Zugang zu phosphinidenverbrückten Silberclustern. Durch Variation der stöchiometrischen

Verhältnisse der Edukte konnten große Clusterverbindungen erhalten werden. Beispiele hierfür stellen $[\text{Ag}_{18}(\text{PPh})_8(\text{PhPSiMe}_3)_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_8]$ (Schema 1-4), $[\text{Ag}_{45}(\text{PPh})_{18}(\text{PhPSiMe}_3)_2\text{Cl}_7(\text{P}^n\text{Pr}_3)_{12}]$ und $[\text{Ag}_{50}(\text{PPh})_{20}\text{Cl}_7\text{P}(\text{P}^n\text{Pr}_3)_{13}]$ dar.¹³



Schema 1-4: Reaktionen von AgCl mit unterschiedlichen Silylphosphanen.

In Abbildung 1-1 sind beispielhaft die Molekülstrukturen von $[\text{Ag}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PMe}^n\text{Pr}_2)_4]$ und $[\text{Cu}_{14}(\text{PPh})_6\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_8]$ dargestellt, an denen man die unterschiedlichen Koordinationsarten der $[\text{PPh}_2]^-$ -Liganden und der $[\text{PPh}]^{2-}$ -Liganden erkennt. Während $[\text{PPh}_2]^-$ -Anionen vorzugsweise zwei Metallzentren verbrücken, sind $[\text{PPh}]^{2-}$ -Anionen dazu in der Lage bis zu fünf Metallatome zu koordinieren.

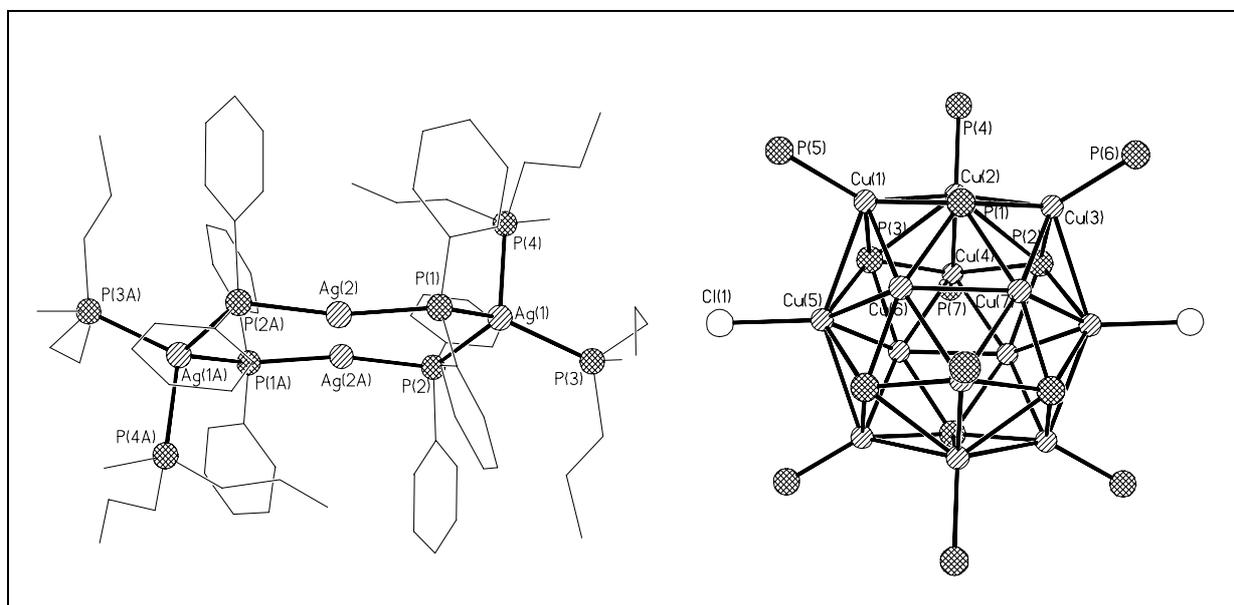


Abbildung 1-1: Strukturen von $[\text{Ag}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PMe}^n\text{Pr}_2)_4]$ (links) und $[\text{Cu}_{14}(\text{PPh})_6\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_8]$ (rechts, ohne Kohlenstoffatome).

Die topologischen Besonderheiten dieser Liganden führten dazu, dass Cluster mit $[\text{PR}]^{2-}$ -Liganden ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{PhSiMe}_3$) wie z.B. $[\text{Cu}_{96}\text{P}_{30}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_6(\text{PEt}_3)_{18}]$ und $[\text{Ag}_{18}(\text{PPh})_8(\text{PhPSiMe}_3)(\text{P}^n\text{Pr}_3)_8]$ (Abbildung 1-2,3) bemerkenswerte Größen erreichen

können. Insbesondere die Konstruktion von Metallarrangements, in denen um einen inneren Kern aus P^{3-} -Ionen und Cu(I)-Zentren in der äußeren Schale $[RP]^{2-}$ -Phosphinidenliganden drei, vier oder sogar fünf Metallatome zu verbrücken, führt zu nanoskaligen Komplexen mit über 100 Schweratomen. Für die Synthese dieser Metallkomplexe kann man Mischungen von Trimethylsilylreagenzien einsetzen. Auf diese Weise wurde Tris-trimethylsilylphosphan $P(\text{SiMe}_3)_3$ als Quelle für P^{3-} - und $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{P}]^{2-}$ -Ionen in Synthesen eingesetzt (Abbildung 1-2).

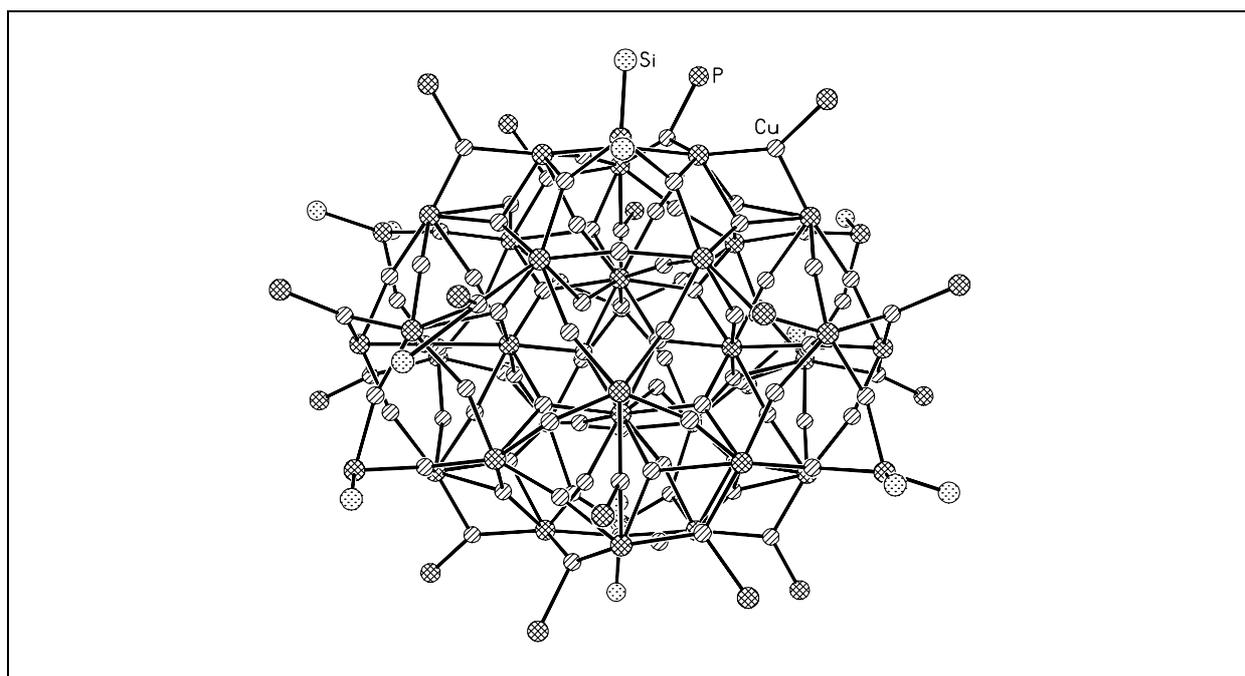


Abbildung 1-2: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{96}\text{P}_{30}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_6(\text{PEt}_3)_{18}]$ (ohne organische Liganden); Beispiele für $[\text{PR}]^{2-}$ -Liganden ($\text{R} = \text{SiMe}_3$).

Konzeptuell ähnlich ist die Reaktion von $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AgOAc im Beisein von P^nPr_3 . Dabei stabilisieren die Liganden $(\text{PhP})^{2-}$ und $[\text{PhP}(\text{SiMe}_3)]^-$ 18 Ag-Atome (Abbildung 1-3).

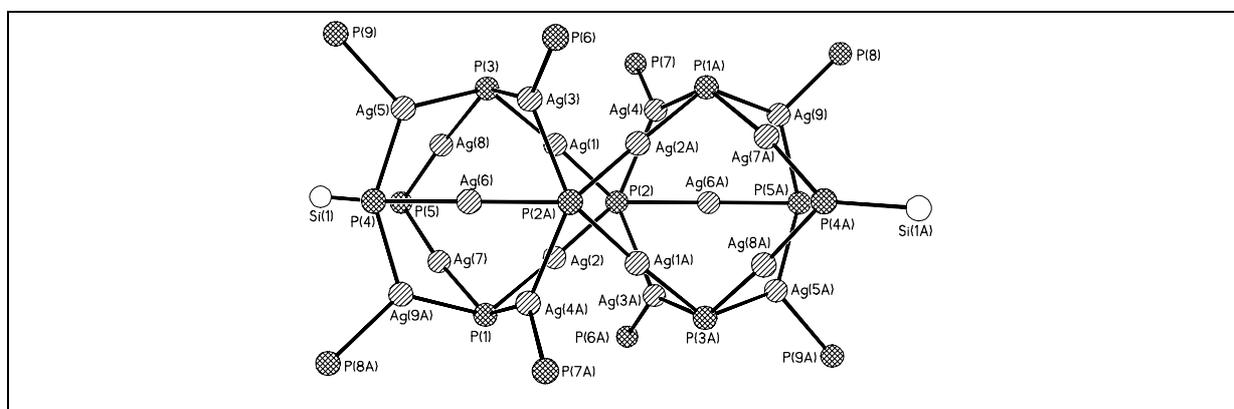
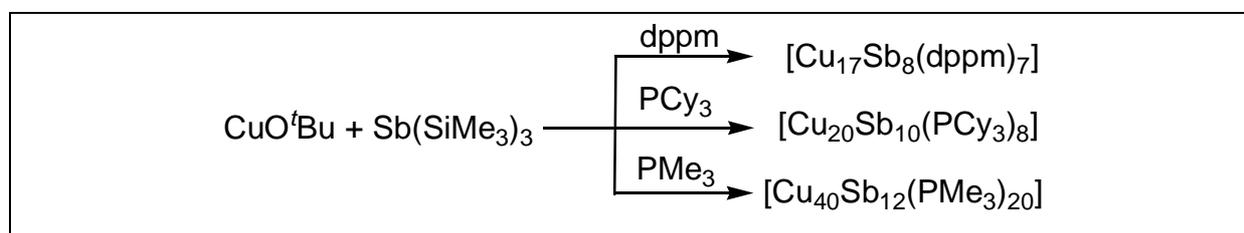


Abbildung 1-3: Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{18}(\text{PPh})_8(\text{PhPSiMe}_3)(\text{P}^n\text{Pr}_3)_8]$ (ohne Kohlenstoffatome).

1.2.2 Arsen-, Antimon- und Bismutverbrückte Münzmetallcluster

Auch für das höhere homologe Element Arsen kann das Syntheseprinzip von Schema 1-1 angewendet werden. Setzt man z.B. CuCl mit $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart des tertiären Phosphans PEt_3 um, erhält man einen arsinidenverbrückten Kupfercluster $[\text{Cu}_{14}(\text{AsPh})_6\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_8]$, der im Festkörper wie auch $[\text{Ag}_{14}(\text{AsPh})_6\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_8]$ eine zu $[\text{Cu}_{14}(\text{PPh})_6\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_8]$ analoge Struktur besitzt (Abbildung 1-1).^{9,14,15} Untersuchungen an Kupferclustern mit Arsen-Brückenliganden ergaben, dass hier häufig die gleichen Strukturtypen ausgebildet werden wie bei den phosphorverbrückten Spezies. Neben Münzmetallclustern sind über analoge Synthesen eine Vielzahl anderer arsenverbrückter Übergangsmetallcluster auf diesem Weg dargestellt worden.^{16,17}

Im ersten arsenidoverbrückten Kupfercluster $[\text{Cu}_{32}\text{As}_{10}(\text{dppm})_8]$ wurde als stabilisierendes Phosphan der zweizählige Ligand dppm eingesetzt.¹⁸ Schreibt man den Arsen-Atomen in der Verbindung $[\text{Cu}_{32}\text{As}_{10}(\text{dppm})_8]$ die formale Ladung -3 zu, hat der Cu_{32} -Cluster die Ladung $+30$, damit ein neutraler Komplex entsteht. Dadurch muss Kupfer formal gemischtvalent als dreißig $\text{Cu}(\text{I})$ - und zwei $\text{Cu}(0)$ -Zentren vorliegen. Die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Kupfer und Arsen sind nach Pauling gering und erklären das Vorliegen von Kupfer in den unterschiedlichen Oxidationsstufen 0 und $+1$.¹⁹ Anhand dieser Verbindung zeigte sich das erste Mal, dass der Weg von elektronenpräzisen Verbindungen hin zu unstöchiometrisch zusammengesetzten Komplexen führt, wenn man Münzmetallcluster mit immer schwereren Elementen der 15. Gruppe darstellt. Der Trend hin zu unstöchiometrisch zusammengesetzten Clusterverbindungen bei Münzmetallkomplexen mit den schwereren Elementen der 15. Gruppe setzt sich beim Antimon fort und wurde hier inzwischen mehrfach beobachtet (Schema 1-5).^{20,21}



Schema 1-5: Synthesen formal gemischtvalenter Cu/Sb-Clusterkomplexe.

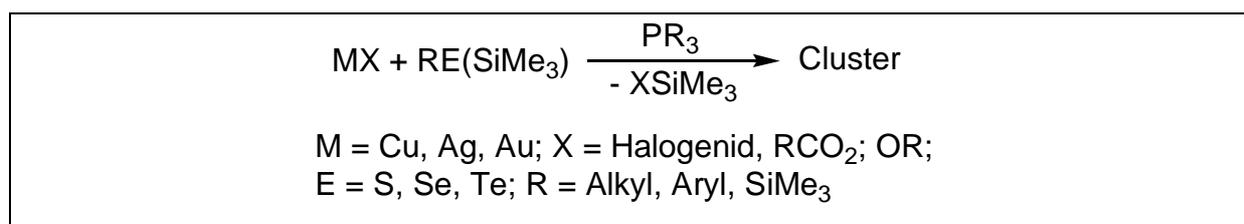
Die Darstellung von Komplexen mit Cu-E -Bindungen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) ist wegen der geringer werdenden Cu-E -Bindungsenergie für Bismut am schwierigsten. Diese Tendenz wurde auch experimentell bestätigt, da Reaktionen von $\text{Cu}(\text{I})$ -Halogeniden bzw. $\text{Cu}(\text{I})$ -Carboxylaten mit $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ in Anwesenheit von tertiären Phosphanen meist zu

metallischem Niederschlag führt. Über die Umsetzung von $[\text{CuO}^t\text{Bu}]$, PMe_3 und $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ wurde schließlich $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BiCu}(\text{PMe}_3)_3]$, die erste molekulare Verbindung mit einer Bi-Cu-Bindung erhalten.²²

Im Vergleich zu der Vielzahl an synthetisierten Cu-Clustern mit As-, Sb- oder Bi-haltigen Liganden, gibt es nur wenige Beispiele von entsprechenden Ag- oder Au-Clustern.¹⁵

1.3 Münzmetallcluster-Komplexe mit Gruppe 16 Liganden (S, Se, Te)

Die in Schema 1-1 dargestellte Synthesemethode für Gruppe-15-elementverbrückte Metallcluster läßt sich auf Gruppe-16-Trimethylsilylverbindungen übertragen und es wird im Folgenden das Potential dieses Syntheseweges angedeutet. Dabei werden Übergangsmetallsalze mit silylierten Verbindungen wie $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ oder RESiMe_3 (R = Alkyl, Aryl; E = S, Se, Te) umgesetzt (Schema 1-6).

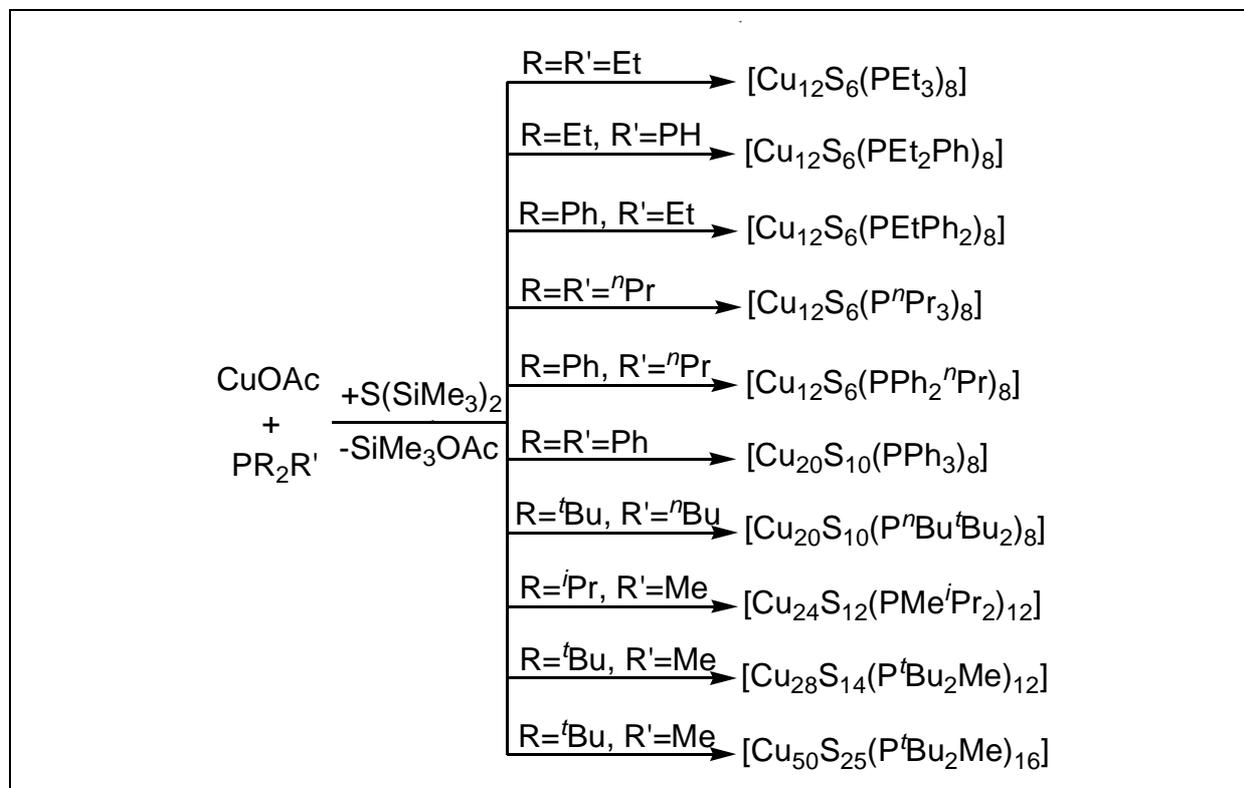


Schema 1-6: Syntheseroute zu chalcogenverbrückten Münzmetallclustern.

Die Bildung der thermodynamisch stabileren binären Phasen (Metallsulfide, -selenide, -telluride) kann durch Zusatz von tertiären Phosphanen verhindert werden.²³⁻²⁵ Die Triebkraft dieser Reaktionen ist, wie schon bei Reaktionen von Trimethylsilylverbindungen der Gruppe 15 mit Übergangsmetallsalzen beschrieben, die Bildung und Eliminierung von Me_3SiX (X = Cl, OAc,..) im Verlauf der Reaktion.

1.3.1 Schwefelverbrückte Münzmetallcluster

In Schema 1-7 sind eine Reihe von Cu-S-Clustern abgebildet, die aus Reaktionen von CuOAc mit $S(\text{SiMe}_3)_2$ erhalten wurden.²⁶



Schema 1-7: Reaktionen von CuOAc mit $S(\text{SiMe}_3)_2$.

Neben Kupfersulfidclustern sind auch Silbersulfidcluster bekannt, z.B. $[\text{Ag}_7(\text{SPh})_7(\text{dppm})_3]$ ²⁷, $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{20}(\text{SPh})_{28}(\text{dppm})_{10}](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ ²⁸, $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{S}^t\text{Bu})_{62}(\text{dppb})_6]$ ²⁸ und $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PR}_3)_{30}]$ ($\text{R} = ^n\text{Pr}; ^n\text{Bu}$)²⁹. An den so hergestellten Verbindungen kann man den Übergang von molekularen Clustern, deren Strukturen sich deutlich von Metallchalkogeniden unterscheiden, zu ligandengeschützten Ausschnitten der binären Festkörpern studieren. Insbesondere phosphan-stabilisierte Silbersulfidcluster gehören gegenwärtig zu den größten Metallclustern, die mithilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.

1.3.2 Selen- und Tellurverbrückte Münzmetallcluster

Es gibt Hinweise dafür, dass Metallselenid und Telluridcluster stabiler sind als die entsprechenden Sulfidcluster. Beispiele für derartige Verbindungen sind $[\text{Cu}_{29}\text{Se}_{15}(\text{P}^i\text{Pr})_{12}]$ ³⁰, $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ ³¹, $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{Se}^n\text{Bu})_{92}(\text{dppp})_4]$ ³², $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dppm})_4]\text{Br}_2$ ³³, $[\text{Ag}_9(\text{TePh})_9(\text{PEt}_2\text{Ph})_6]$ ³⁴, und $[\text{Ag}_{38}\text{Te}_{13}(\text{Te}^t\text{Bu})_{12}(\text{dppe})_6]$ ³⁵. In Abbildung 1-4 sind zwei Beispiele dieser Substanzklasse dargestellt.

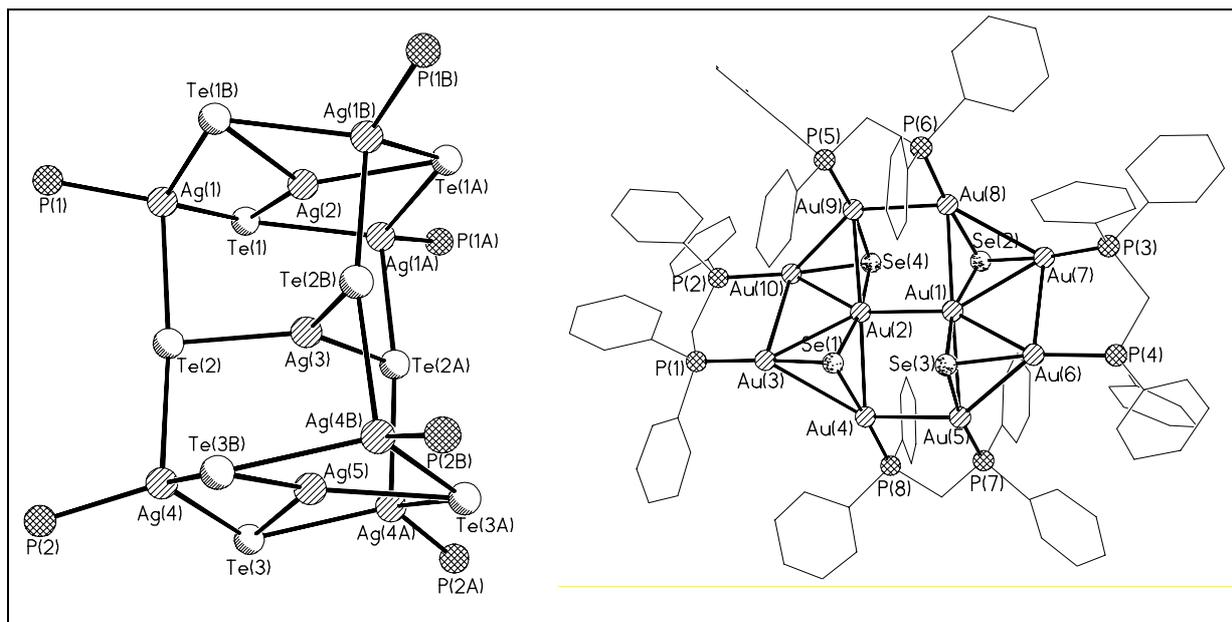


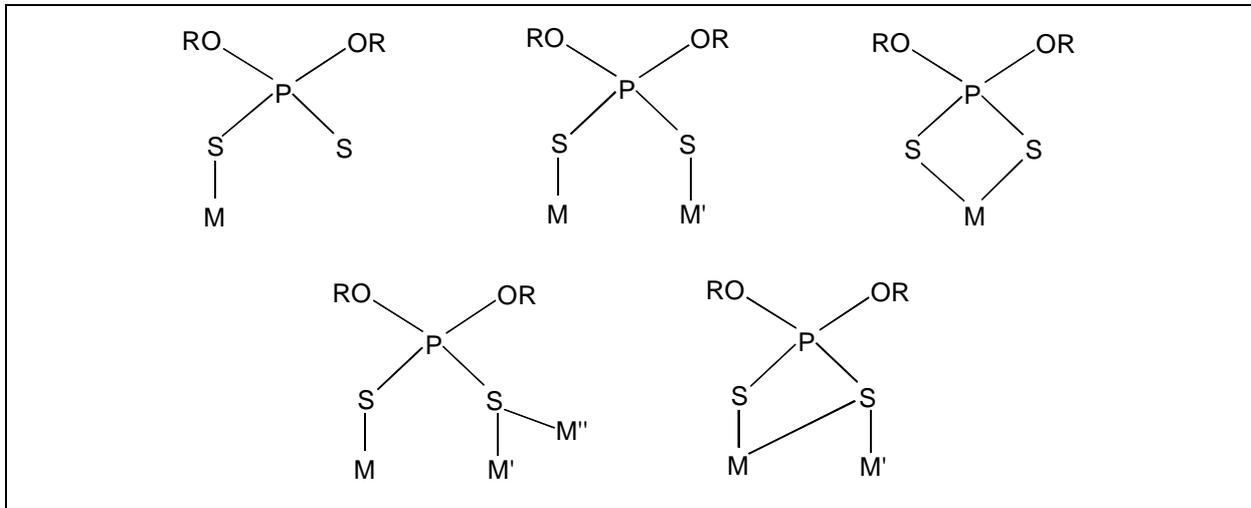
Abbildung 1-4: Silber-Tellur-Cluster-Teilgerüst von $[\text{Ag}_9(\text{TePh})_9(\text{PEt}_2\text{Ph})_6]$ (links, ohne organische Liganden) und Molekülstruktur von $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dppm})_4]^{2+}$ (rechts).

Ähnlich wie bei Münzmetallclustern mit As- und Sb-Brückenliganden hat man auch bei Kupfertelluriden formal gemischtvalente Komplexe isoliert.³⁶ Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Gruppe-15- und 16-verbrückte Münzmetallcluster über die beschriebene Trimethylsilylrouten zugänglich sind und sehr gut untersucht und verstanden sind. Kompliziertere Trimethylsilylverbindungen, die Phosphor und Schwefel enthalten, sind bisher jedoch nur wenig untersucht und es soll im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über Arbeiten in diesem und angrenzenden Gebieten, die für die folgenden Untersuchungen relevant waren, gegeben werden.

1.4 Übergangsmetallcluster-Komplexe mit Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Liganden

Seitdem die Bedeutung von Übergangsmetallsalzen von Dithiophosphinsäuren $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ und Trithiophosphonsäuren $\text{RP}(\text{S})(\text{SH})_2$ (R = organischer Rest) in verschiedenen Bereichen wie z.B. bei der Vulkanisierung und als Stabilisatoren für Olefine erkannt worden ist, gibt es einige Arbeitsgruppen, die sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung dieser Verbindungen beschäftigt haben.^{37,38} Ähnlich wie in der etablierten Thiophosphatchemie gibt es eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten, in denen über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen mit diesen Liganden berichtet wird.^{39,40} Liganden vom Typ $[\text{R}_2\text{PS}_2]^-$ (R = $-\text{O}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$) sind schon ausführlicher erforscht und an

Dialkyldithiophosphato-Metallkomplexen $[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]^-$ konnten verschiedene Koordinationsmoden dieser Liganden beobachtet werden (Schema 1-8).^{41,42}



Schema 1-8: Koordinationsmoden von Dithiophosphato-Liganden $[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]^-$ in Übergangsmetallkomplexen (M).

Ein ähnliches Koordinationsverhalten wäre von Dithiophosphinato-Liganden $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}]^-$ (R = Phenyl) zu erwarten, da diese Liganden wie Dithiophosphato-Liganden über Schwefelatome an Metallzentren koordinieren und die ‚S-P-S-Biβwinkel‘ an beiden Liganden ähnlich sind. Goldkomplexe wie z.B. $[\text{PhP}\{\text{SAu}(\text{PPh}_3)\}_3]^+[\text{BF}_4]^-$, $1/\infty[\text{Au}_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]_\infty$ und $[\text{Ph}_2\text{P}\{\text{SAu}(\text{PPh}_3)\}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ (Abbildung 1-5) sind die am besten untersuchten Münzmetallverbindungen mit Trithiophosphonato- und Dithiophosphinato-Liganden.

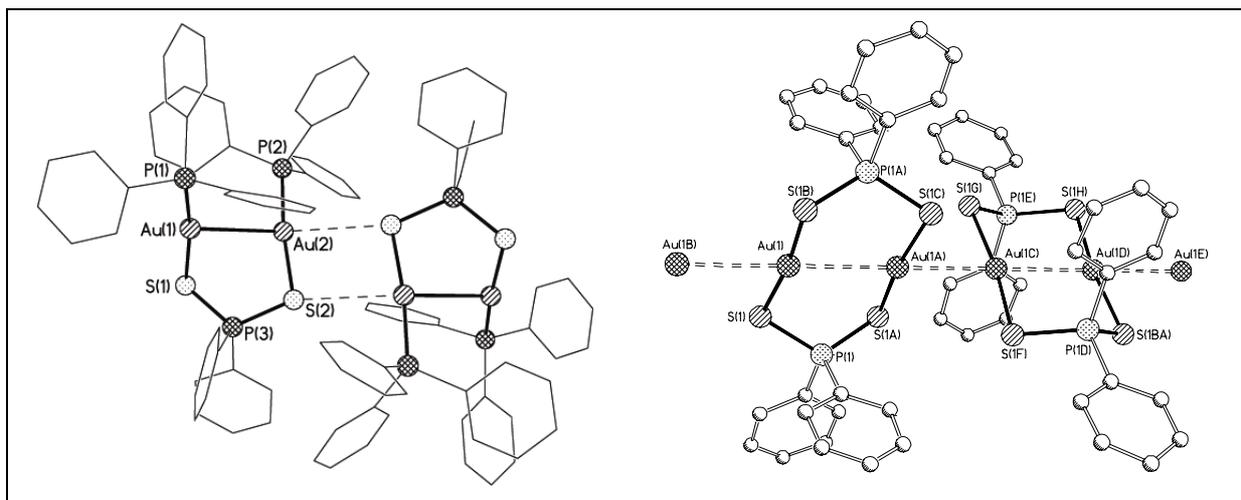


Abbildung 1-5: Molekülstruktur des Kations $[\text{Ph}_2\text{P}\{\text{SAu}(\text{PPh}_3)\}_2]^+$ und $1/\infty[\text{Au}_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]_\infty$ im Kristall.

Sie wurden über die freie Dithiophosphinsäure und über Trithiophosphonsäure-Silylester dargestellt.⁴³⁻⁴⁵ Eine andere Synthesemöglichkeit für Trithiophosphonate ist die Reaktion von Perthiophosphonsäureanhydrid, $R_2P_2S_4$ ($R = \text{Aryl, Alkyl}$) mit Li_2S und anschließende Metathese mit Übergangsmetallsalzen.⁴⁶ Beispiele für Cu(I)-Komplexe mit Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Liganden sind nur in wenigen Fällen beschrieben worden und für Silber unbekannt.^{47,48} In früheren Untersuchungen wurden zur Darstellung von Cu(I)-Komplexen Metathesereaktionen von Natriumdithiophosphinaten mit Kupferhalogeniden benutzt. Über diese Route konnten die Kupfer(I)dithiophosphinato-Komplexe $[Cu(S_2P^iBu_2)(PMe_3)_3]$ und $[Cu(S_2P^iBu_2)(PPh_3)_2]$ dargestellt und charakterisiert werden.⁴⁹ Dithiophosphinato-Komplexe kann man über Reaktionen von Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen, $R_2P(S)_2P(S)R_2$ ($R = \text{Aryl, Alkyl}$), mit Übergangsmetallsalzen erhalten.⁵⁰

Erste koordinationschemische Untersuchungen mit silylierten P/S-haltigen Liganden wurden durchgeführt und es gelangen die Synthese von Kupfer-, Gold- und Palladiumclustern, die durch Umsetzung von $(S)P(SSiMe_3)_3$ mit $CuCl$ und PPh_3 bzw. $AuClPPh_3$ oder $PdCl_2(PEt_3)_2$ gebildet werden.^{51,52} Beispiele hierfür stellen $[Cu_6(P_2S_6)Cl_2(PPh_3)_6]$ (Abbildung 1-6), $[Au_4(P_2S_6)(PPh_3)_4]$, $[Pd_3(PS_3)(PS_4)(PEt_3)_4]$ und $[Pd_6(PS_4)(PPh_3)_6]$ dar.

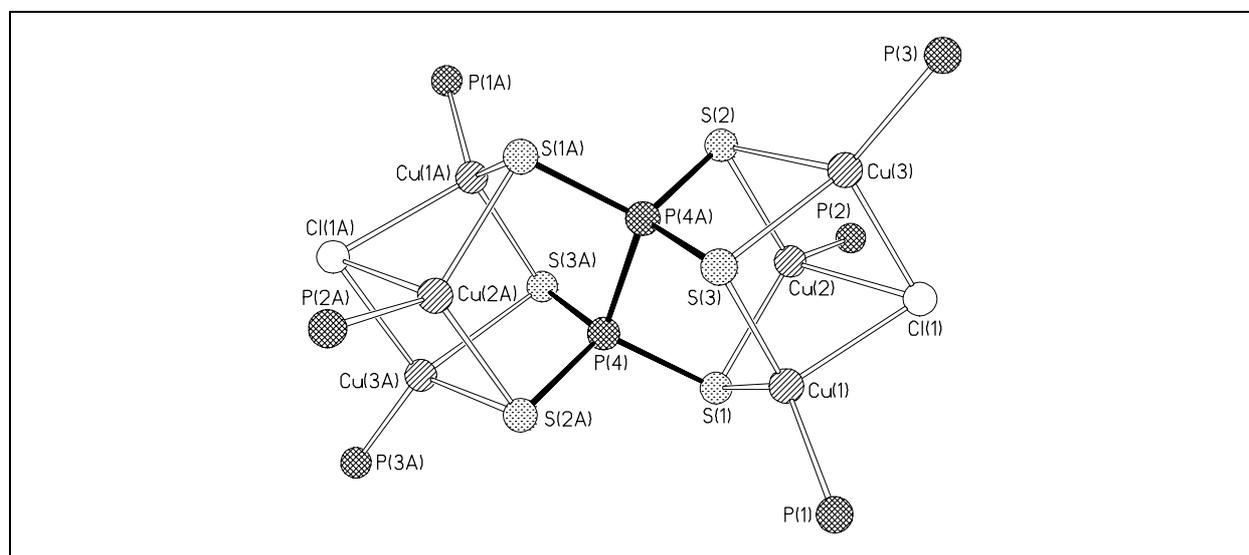


Abbildung 1-6: Molekülstruktur von $[Cu_6(P_2S_6)Cl_2(PPh_3)_6]$ im Kristall (ohne Kohlenstoffatome).

2 Aufgabenstellung

Die Synthesen und Reaktionen von silylierten Dithiophosphinsäuren und Trithiophosphonsäuren sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Ebenso wie aus *Bis*-(trimethylsilyl)verbindungen der Elemente der 6. Hauptgruppe mit Übergangsmetallsalzen eine Vielzahl von Clustern synthetisiert und strukturell charakterisiert werden konnte, so sollten sich auch Silylester vom Typ $\text{Ph}_{3-y}\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_y$ ($y = 1, 2, 3$) zur Darstellung neuer Komplexverbindungen eignen.⁵³

Für die vorliegende Arbeit ergaben sich daraus folgende Ziele:

- Die Darstellung neuer Übergangsmetall-Komplexe mit Liganden vom Typ $\text{Ph}_{3-y}\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_y$ ($y = 1, 2$) und deren Charakterisierung.
- Die Entwicklung geeigneter Reaktionsbedingungen zur Darstellung größerer Übergangsmetall-Clusterkomplexe mit P/S-haltigen Liganden über die Trimethylsilylrouten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Vorbemerkungen

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Abbildungen der Molekülstrukturen im Kugel-Stab-Modell wurden mit dem Programm SHELXL erstellt.⁵⁴ Polyederdarstellungen wurden mit dem Programm DIAMOND (Version 2.1 und 3) angefertigt.⁵⁵ Formeln und Schemata wurden mithilfe des Programms CHEMDRAW erstellt.⁵⁶

Für die Molekülstrukturbilder, die mithilfe von SHELXL erstellt wurden, gilt die in Tabelle 3-1 abgebildete Legende.

Tabelle 3-1: In der Arbeit verwendete Representation der Atomtypen.

Cu, Ag, Metallatome	
S	
P	
F	
O	
C	

Auf die Abbildung der Wasserstoff- und teilweise der Kohlenstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Keines der Reaktionsschemata ist als stöchiometrische Reaktionsgleichung zu verstehen, sondern als Formalismus, welcher die eingesetzten Edukte und die bei der Reaktion erhaltenen charakterisierten Produkte wiedergibt. Neue Verbindungen wurden fortlaufend nummeriert und im folgenden Text nur als Nummern aufgeführt. Für viele gebräuchliche Verbindungen wie z.B. Lösungsmittel und Liganden wurden Abkürzungen verwendet, die im Anhang erläutert werden.

3.2 Untersuchungen zu Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Komplexen des Silbers

3.2.1 Dithiophosphinatokomplexe des Silbers

Über Dithiophosphinatokomplexe der Münzmetalle wurde 1968 erstmals berichtet.⁴⁷ Ergebnisse aus diesen Untersuchungen zeigten, dass es möglich sein sollte, mehrkernige Metallkomplexe mit Liganden vom Typ $[R_2P(S)S]^-$ (R = organischer Rest) herzustellen. Um die Struktur der Verbindungen zu bestimmen bediente man sich der Kryoskopie, die jedoch nur in Einzelfällen wie z.B. bei der Charakterisierung der tetrameren Cu(I)-Komplexe $[CuS_2PR_2]_4$ (R = Et, *n*Pr, OEt) zum Erfolg führte.⁴⁷ Silberkomplexe der Zusammensetzung $[AgS_2PR_2]$ (R = Et, *n*Pr, *n*Bu) entstehen beim Zusammengeben wässriger Lösungen von Silbernitrat und Natriumdialkyldithiophosphinat als wasserunlösliche, farblose Niederschläge, die aus Pyridin oder Toluol als farblose, verfilzte Nadeln auskristallisieren aber für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen ungeeignet sind. Im Tageslicht zersetzen sie sich bereits nach einigen Tagen unter Dunkelfärbung. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist außerordentlich gering. In Toluol oder Dichlormethan sind sie in der Siedehitze etwas löslich. Dies ist im allgemeinen nicht ausreichend um aussagekräftige NMR Spektren dieser Verbindungen zu erhalten. Um Aussagen über die Strukturen von Silber-Dithiophosphinatokomplexen machen zu können und diese Verbindungen zweifelsfrei röntgenographisch charakterisieren zu können, wurde ein geeigneter Syntheseweg entwickelt (Schema 3-1).



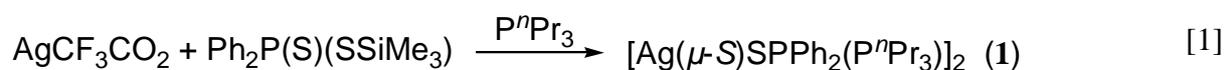
Schema 3-1: Syntheseroute zu Ag-Dithiophosphinato-Komplexen (R = organischer Rest, X = Halgenid, Carboxylat).

Die Silbersalze AgX (X = Cl, CF_3COO , OAc) wurden mit $Ph_2P(S)(SSiMe_3)$ umgesetzt, das seinerseits durch Umsetzung von Ph_2PSiMe_3 mit elementarem Schwefel synthetisiert wurde (Abschnitt 4.2.8). Durch Verwendung tertiärer Phosphanliganden sollte die Aggregation der gebildeten Komplexe zu unlöslichen polymeren Verbindungen verhindert werden. Triebkraft für die Bildung der Metallkomplexe über diesen Syntheseweg ist die Abspaltung von Me_3SiX . Alle im folgenden Abschnitt erwähnten Verbindungen wurden über diese Route hergestellt

oder fielen als Nebenprodukt an. Die Umsetzungen erfolgten vorzugsweise in etherischen oder halogenierten organischen Lösungsmitteln. Nitrile eignen sich nicht als Lösungsmittel für diese Untersuchungen, da Sie mit Dithiophosphinsäuresilylestern zu Thioamiden reagieren.⁵⁷

3.2.1.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ (**1**)

Setzt man AgCF_3CO_2 mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ im Beisein von P^nPr_3 bei -40°C um, so erhält man $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ (**1**) (Gleichung [1]).



1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und zeigt im Festkörper eine verzerrte leiterartige Struktur mit terminalen Dithiophosphinato-Liganden, die über S2,2A mit Ag1,1A einen zentralen $[\text{Ag}_2\text{S}_2]$ -Ring bilden (Abbildung 3-1). Die P-S-Abstände in **1** [1.983(1) und 2.004(1) Å] unterscheiden sich nur wenig voneinander und die S-Atome des starren $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ Anions koordinieren verbrückend und chelatisierend.

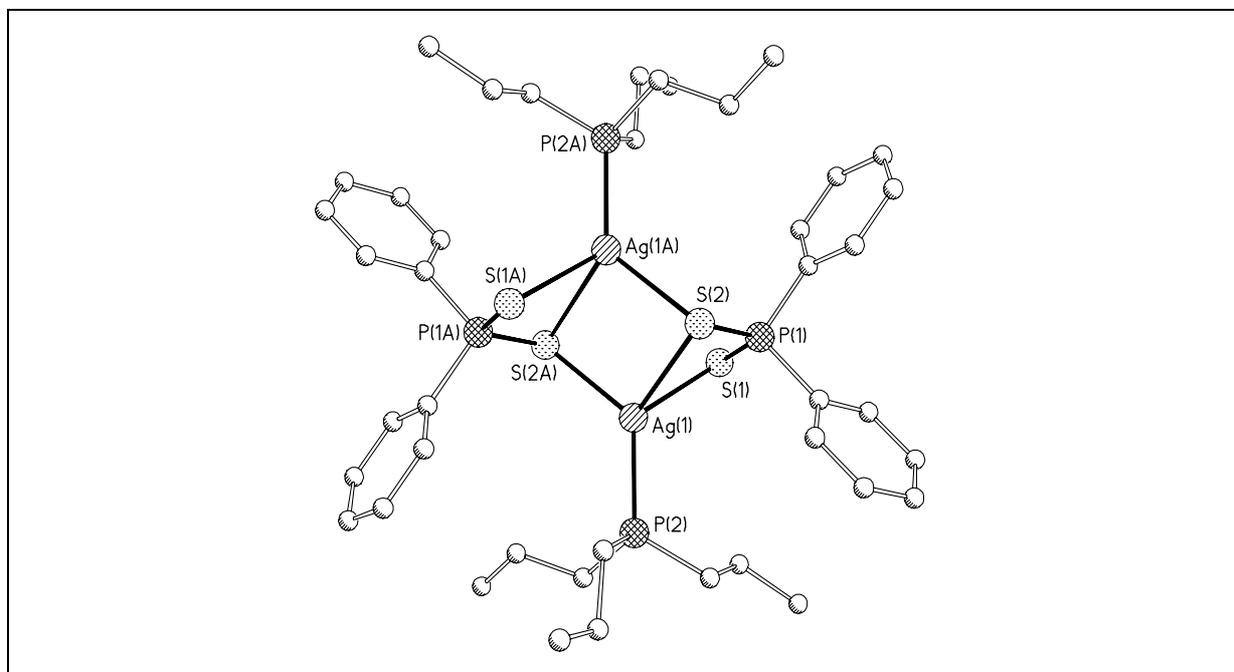


Abbildung 3-1: Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Trotz dieser unsymmetrischen Koordination sind die P-S-Bindungslängen nahezu identisch. Ag1 und Ag1A sind verzerrt tetraedrisch von einem P-Atom der P^nPr_3 Liganden und drei

S-Atomen umgeben. Das hier vorliegende leiterartige Strukturmotiv kennt man von verwandten Silberdialkylthiophosphat-Komplexen. Beispielsweise findet man in $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SP}(\text{OEt})_2(\text{PPh}_3)]_2$ einen mittleren Ag-S-Abstand von 2.81 Å und S-Ag-S-Bindungswinkel von 95.5° (Tabelle 3-2).⁴¹ Im Kristall liegen Moleküle von **1** isoliert vor. Intermolekulare Koordination von S-Atomen zu benachbarten Ag-Atomen wird nicht beobachtet (Abbildung 3-2).

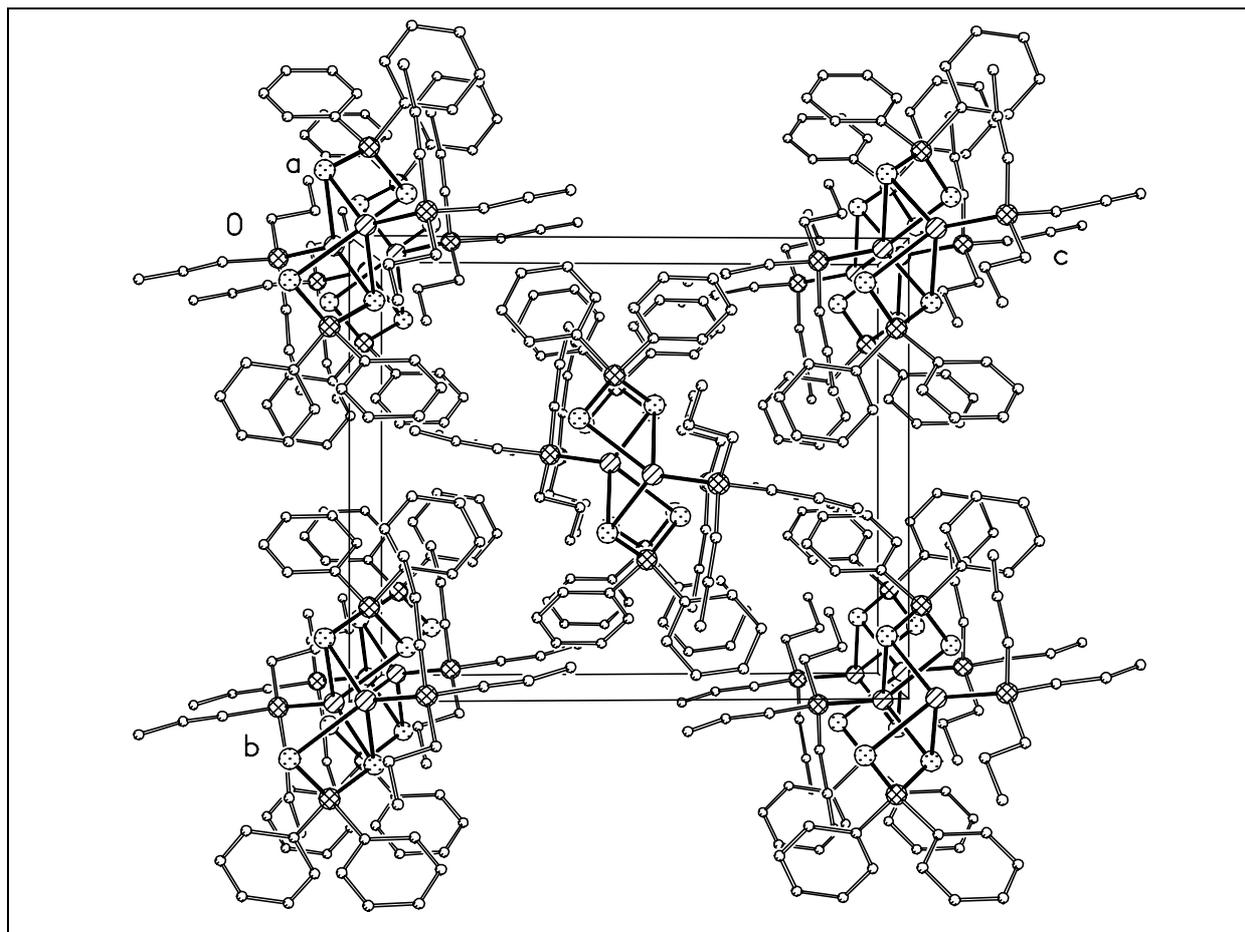


Abbildung 3-2: Anordnung von **1** im Kristall.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Bereiche beobachteter Bindungslängen/Å und -winkel/ $^\circ$ in **1**.

Abstände			
Ag(1)···Ag(1A)	3.554(1)	Ag-S	2.525(1)-2.703(1)
Ag-P	2.371(1)	P-S	1.983(1), 2.004(1)
Winkel			
P-Ag-S	119.87(4)-130.50(4)	S-P-S	115.82(6)
S-Ag-S	74.71(3)-119.87(4)		

1 repräsentiert das erste Beispiel für einen röntgenographisch charakterisierten Ag-Dithiophosphinato-Komplex und war insbesondere von Bedeutung für die Syntheseoptimierung. Es hat sich gezeigt, dass es bei der Kristallisation dieser Verbindung von entscheidender Bedeutung ist, die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchzuführen, um die schnelle Bildung von amorphem **1** zu verlangsamen. Nach der Durchführung und Lagerung der Eintopfreaktion, die zur Bildung von **1** führt (Gleichung [1]), filtriert man gegebenenfalls von pulverigem Niederschlag ab (gleiche Zusammensetzung wie **1**) und kann dann Kristalle von **1** erhalten. Die optimierte Synthesestrategie ist in Schema 3-2 zusammengefasst und wird auch für die folgenden Reaktionen dieses Abschnittes verwendet.



Schema 3-2: Optimierte Synthesebedingungen für Silberdithiophosphinate (X = Halogenid, Carboxylat, R = organischer Rest).

3.2.1.2 Synthese und Molekülstruktur von [Ag(S₂PPh₂)(PEt₃)₂] (2)

Zur Synthese weiterer Dithiophosphinato-Komplexe wurden die zugesetzten Phosphanliganden modifiziert. Zunächst wurden tertiäre Monophosphane eingesetzt. Bei der Umsetzung von Silberchlorid mit Ph₂P(S)(SSiMe₃) in Diethylether bei Raumtemperatur erhält man farblose Kristalle des zweikernigen Ag-Komplexes [Ag(S₂PPh₂)(PEt₃)₂] (**2**) (Gleichung [2]).



2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Struktur von **2** weist im Festkörper einige Unterschiede zu der von **1** auf (Abbildung 3-3). So sind die beobachteten nichtbindenden Ag...Ag-Abstände in **2** vermutlich aufgrund von Packungseffekten (Abbildung 3-4) deutlich kürzer als in **1** [Ag1-Ag1A 3.554(1) Å in **1** und 3.294(1) Å in **2**] (Tabelle 3-3). Dies führt dazu, dass die S-Atome der [Ph₂PS₂]⁻-Anionen in **2** nur noch verbrückend an je eines der verzerrt trigonal-planar koordinierten Silberatome Ag1 und Ag1A gebunden sind. Man könnte daher die Strukturen von **1** und **2** auch als unterschiedliche Konformere eines achtegliedrigen [Ag₂S₄P₂]-Ringes ansehen.

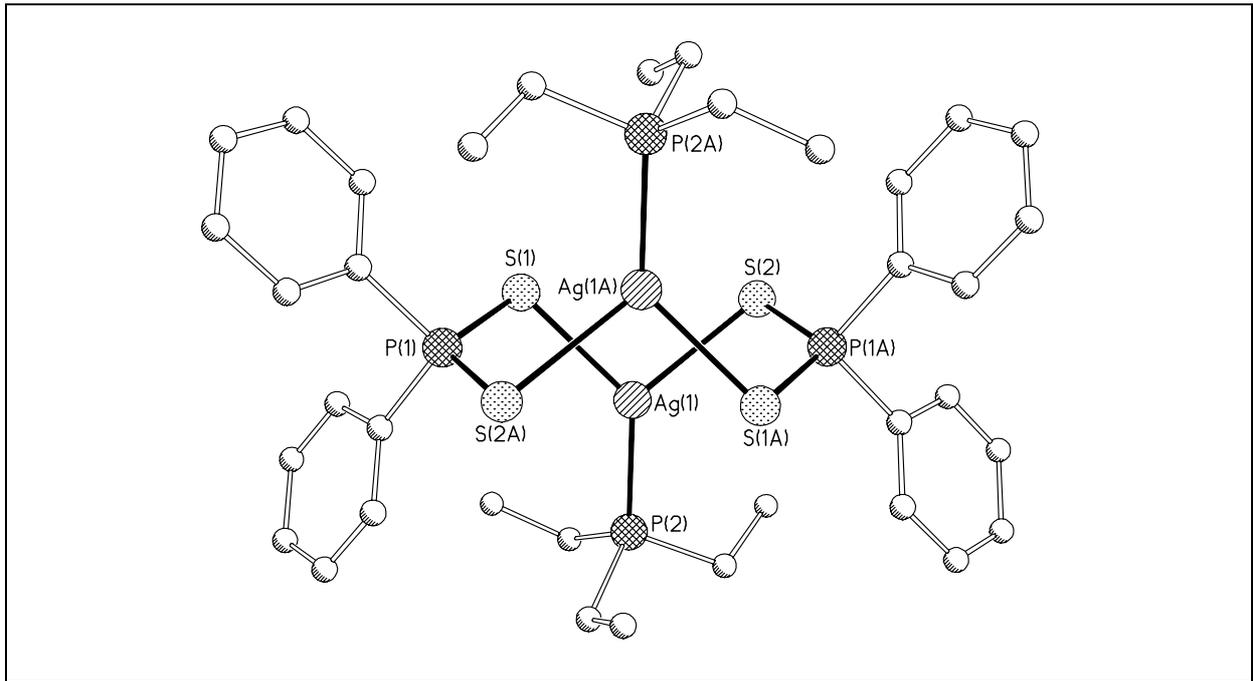


Abbildung 3-3: Molekülstruktur von **2** im Kristall.

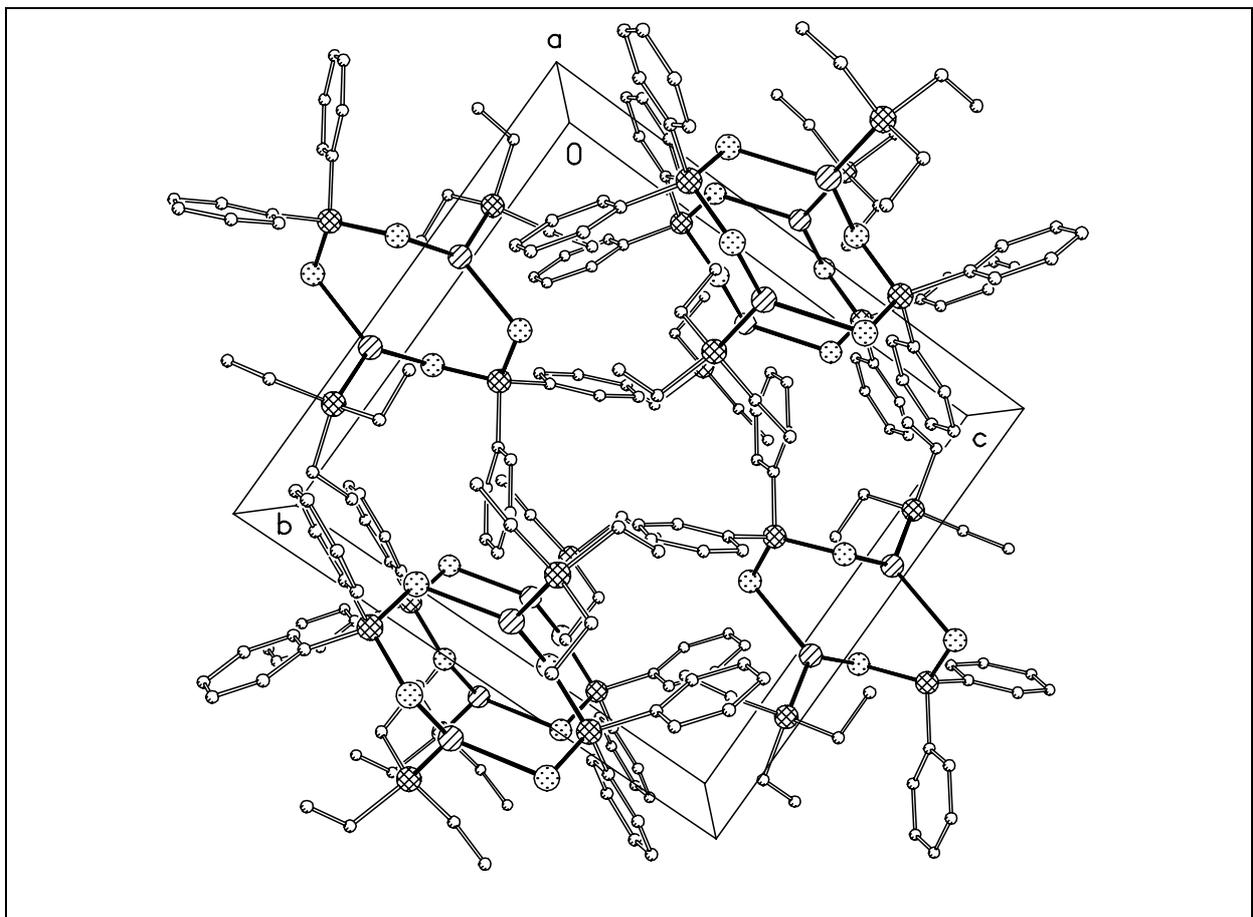


Abbildung 3-4: Packungsdiagramm von **2** im Festkörper.

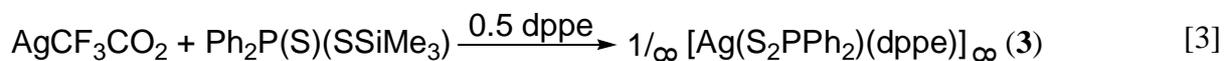
Tabelle 3-3: Ausgewählte Bindungslängen/ Å und -winkel/° in **2**.

Abstände			
Ag(1)-Ag(1A)	3.294(1)	Ag(1)-S(2)	2.662(1)
Ag(1)-P(2)	2.396(1)	P(1)-S(2A)	1.994(1)
Ag(1)-S(1)	2.513(1)	P(1)-S(1)	1.995(1)
Winkel			
P(2)-Ag(1)-S(1)	132.72(4)	S(2A)-P(1)-S(1)	115.44(7)
P(2)-Ag(1)-S(2)	122.16(4)	P(1)-S(1)-Ag(1)	100.70(5)
S(1)-Ag(1)-S(2)	97.55(4)	P(1A)-S(2)-Ag(1)	90.03(5)
P(2)-Ag(1)-Ag(1A)	143.24(4)		

3.2.1.3 Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_\infty$ (**3**)

Weitere Versuche, mithilfe anders substituierter einzähniger Phosphane, Komplexe vom Typ $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PR}_3)]$ (R = organischer Rest) darzustellen, resultierten in Komplexen mit ähnlichem Aufbau zu **1** oder **2**. Wie bei Kupferselenid- und Kupferarsenidclustern sollte deswegen die Verwendung von zweizähnigen, tertiären Phosphanen als Liganden zur Darstellung von Silberdithiophosphinat-Komplexen mit in dieser Substanzklasse bisher nicht beobachteten Strukturmotiven führen.⁵⁸⁻⁶⁰

Setzt man AgCF_3CO_2 und dppe mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ bei -40°C um, so erhält man, abhängig vom Verhältnis des eingesetzten Silbersalzes zu tertiärem Phosphan, unterschiedliche Verbindungen in kristalliner Form. Bis zu einem Stoffmengenverhältnis von Ag-Salz zu Phosphan von 1:0.5 kristallisiert aus Dichlormethan nach Überschichten mit Hexan die Verbindung $1/\infty[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_\infty$ (**3**) (Gleichung [3]).



Im Festkörper existiert **3** als eindimensionales Koordinationspolymer bestehend aus $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)]$ -Einheiten, die über dppe-Liganden miteinander verknüpft sind. Jedes Silberatom in **3** wird von S-Atomen eines $[\text{S}_2\text{PPh}_2]^-$ -Chelatliganden und zwei Phosphoratomen von verschiedenen dppe-Liganden koordiniert. Die Bindungslängen in **3** unterscheiden sich nicht wesentlich von entsprechenden Bindungslängen, die in den Komplexen **1** und **2** beobachtet wurden. Abbildung 3-5 zeigt die Struktur von **3** im Kristall und Tabelle 3-4 gibt Auskunft über ausgewählte Abstände und Winkel in **3**.

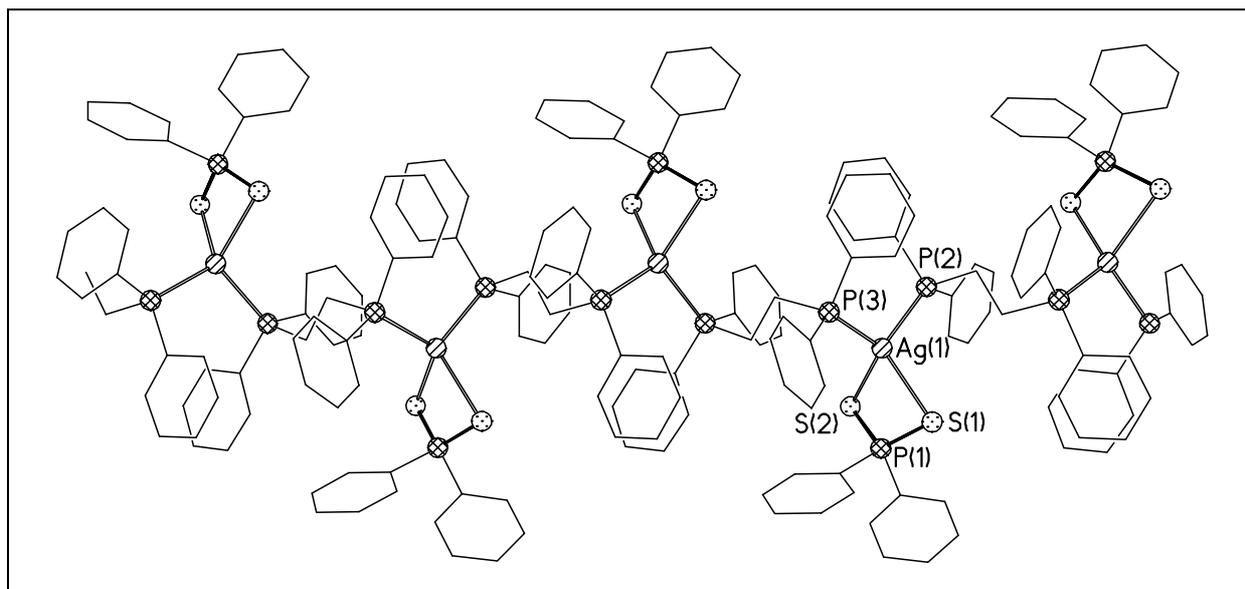
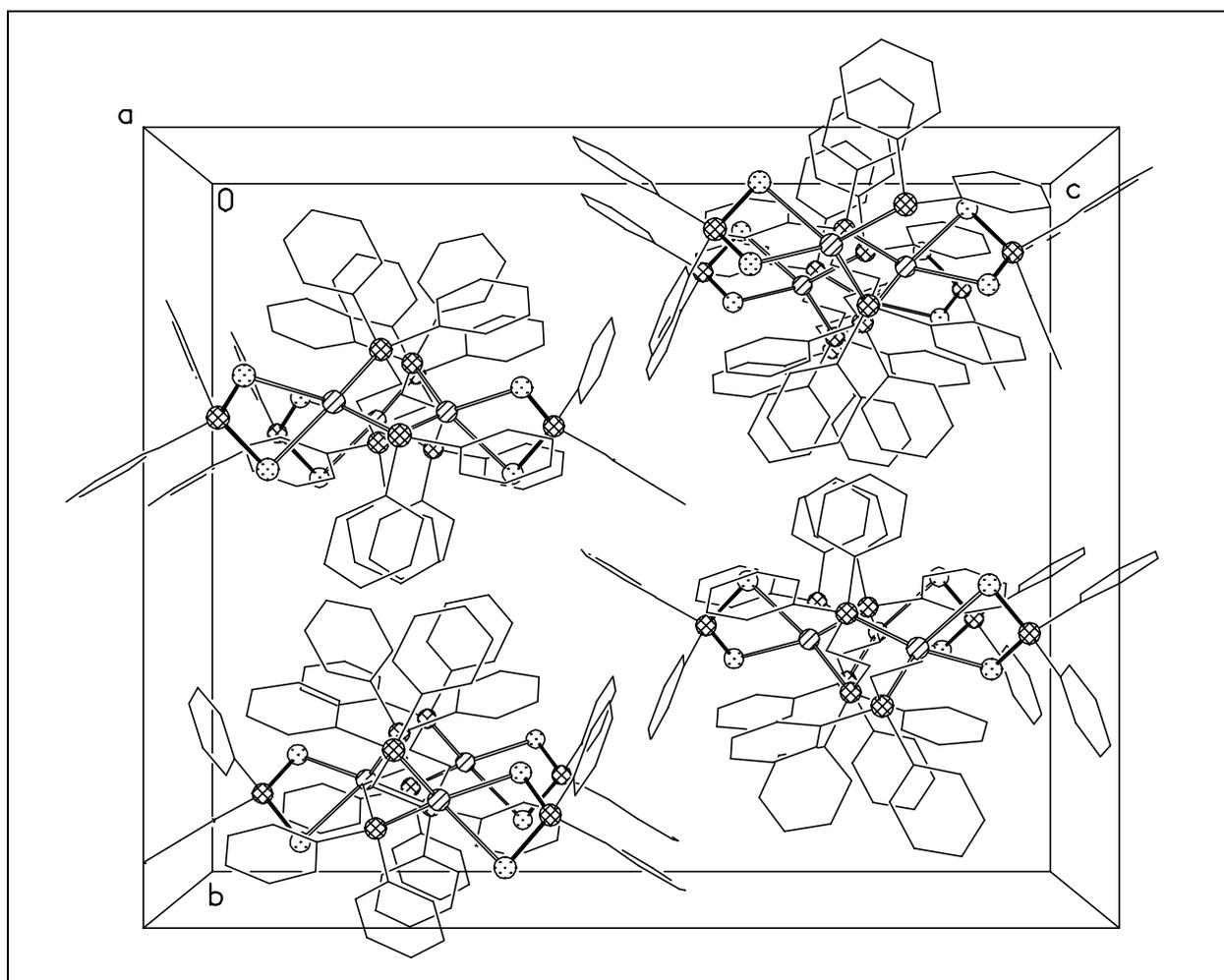
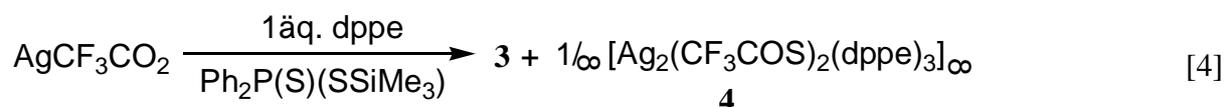
Abbildung 3-5: Ausschnitt aus der polymeren Anordnung von **3** im Festkörper.Abbildung 3-6: Anordnung der Koordinationspolymeren von **3** im Festkörper.

Tabelle 3-4: Ausgewählte Bindungslängen/ Å und -winkel/° in **3**.

Abstände			
Ag(1)-P(3)	2.467(2)	Ag(1)-S(2)	2.712(2)
Ag(1)-P(2)	2.485(2)	P(1)-S(1)	2.003(2)
Ag(1)-S(1)	2.702(2)	P(1)-S(2)	2.012(2)
Winkel			
P(3)-Ag(1)-P(2)	104.89(6)	P(2)-Ag(1)-S(2)	116.54(5)
P(3)-Ag(1)-S(1)	124.91(3)	S(1)-Ag(1)-S(2)	76.94(5)
P(2)-Ag(1)-S(1)	113.09(6)	P(1)-S(1)-Ag(1)	80.69(7)
P(3)-Ag(1)-S(2)	119.29(5)	P(1)-S(2)-Ag(1)	80.27(7)

3.2.1.4 Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COS})_2(\text{dppe})_3]_\infty$ (**4**)

Setzt man Silbertrifluoroacetat und dppe im Verhältnis 1:1 im Beisein von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ um, so erhält man in Dichlormethan Kristalle der Verbindung $1/\infty[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COS})_2(\text{dppe})_3]_\infty$ (**4**) (Gleichung [4]).



4 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei den Verbindungen **3** und **4** fungiert dppe als zweizähliger, verbrückender Ligand. Das Silberatom in **4** ist von einem $[\text{CF}_3\text{COS}]^-$ -Anion und dppe-Liganden vierfach koordiniert. Die Trifluoromethyl-Gruppe des Trifluorothioacetat-Anions ist über zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzung 50:50). Abbildung 3-7 zeigt die Molekülstruktur von **4** im Kristall, Tabelle 3-5 gibt ausgewählte Abstände und Winkel wieder. Die in **4** beobachteten Ag-P- und Ag-S- Abstände stimmen mit 2.520(2)-2.531(2) Å bzw. 2.653(3) Å gut mit entsprechenden Abständen in **1-3** überein. Der S1-Ag1-P1-Bindungswinkel in **4** beträgt $88.71(7)^\circ$ und die P-Ag1-P-Bindungswinkel betragen $107.29(7)$ - $117.15(7)^\circ$, woraus sich für das Silberatom eine verzerrte tetraedrische Koordination ergibt. Sobald das $[\text{Ag}:\text{dppe}]$ -Verhältnis eins erreicht, kann bei unterschiedlichen Temperaturen ausschließlich **4** kristallisiert werden. Obwohl der mechanistische Verlauf der Reaktion nicht aufgeklärt ist, so kann man davon ausgehen, dass das eingesetzte $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ als Schwefelquelle eine Reaktion mit dem Trifluoroacetat-Anion eingegangen ist, die durch Komplexierung des Ag-

Atoms aus AgCF_3CO_2 mit *dpe* ermöglicht wurde. Die Oxophilie von Phosphor wird in ähnlichen Reaktionen anderer P/S-Schwefelübertragungsreagenzien wie z.B. Lawesson's Reagenz $[\text{ArP}(\text{S})\text{S}]_2$ ($\text{Ar} = p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-}$) ausgenutzt, um z.B. Ketone in Thioketone umzuwandeln.⁶¹

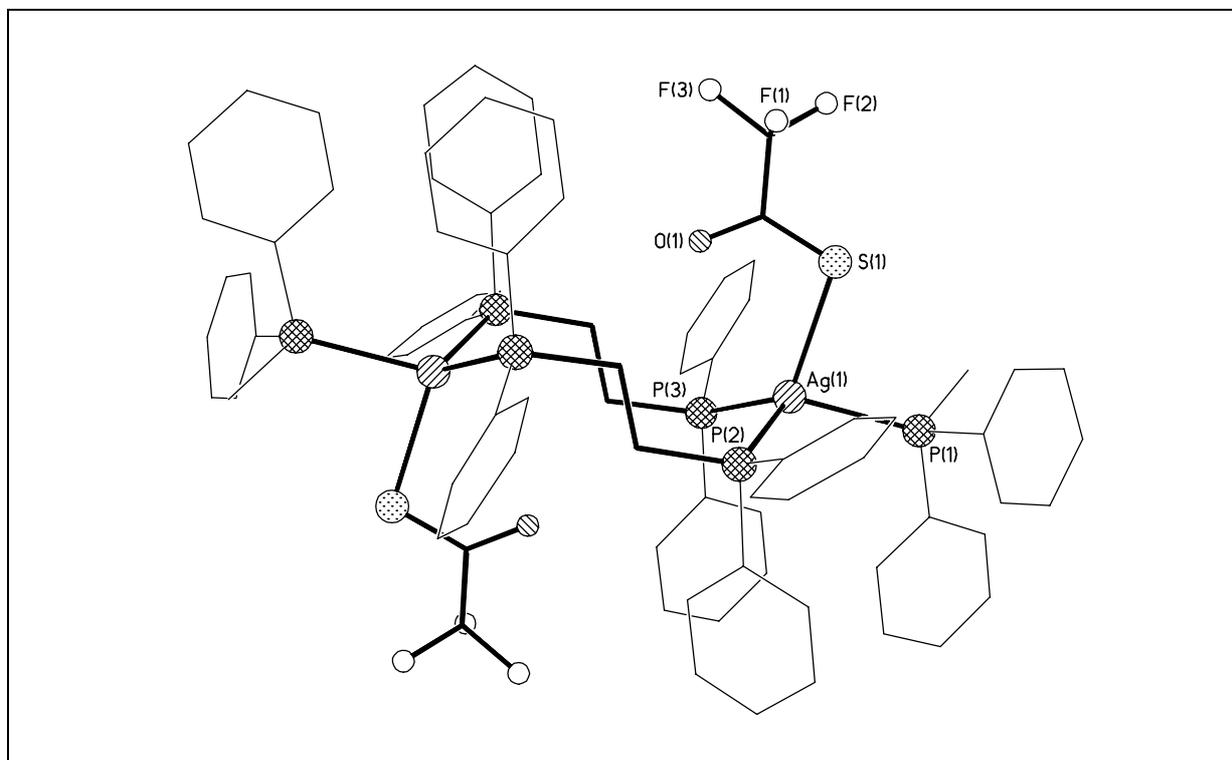


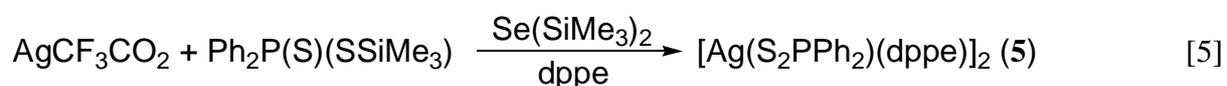
Abbildung 3-7: Molekülstruktur von **4** im Kristall.

Tabelle 3-5: Ausgewählte Bindungslängen/ Å und -winkel/° in **4**.

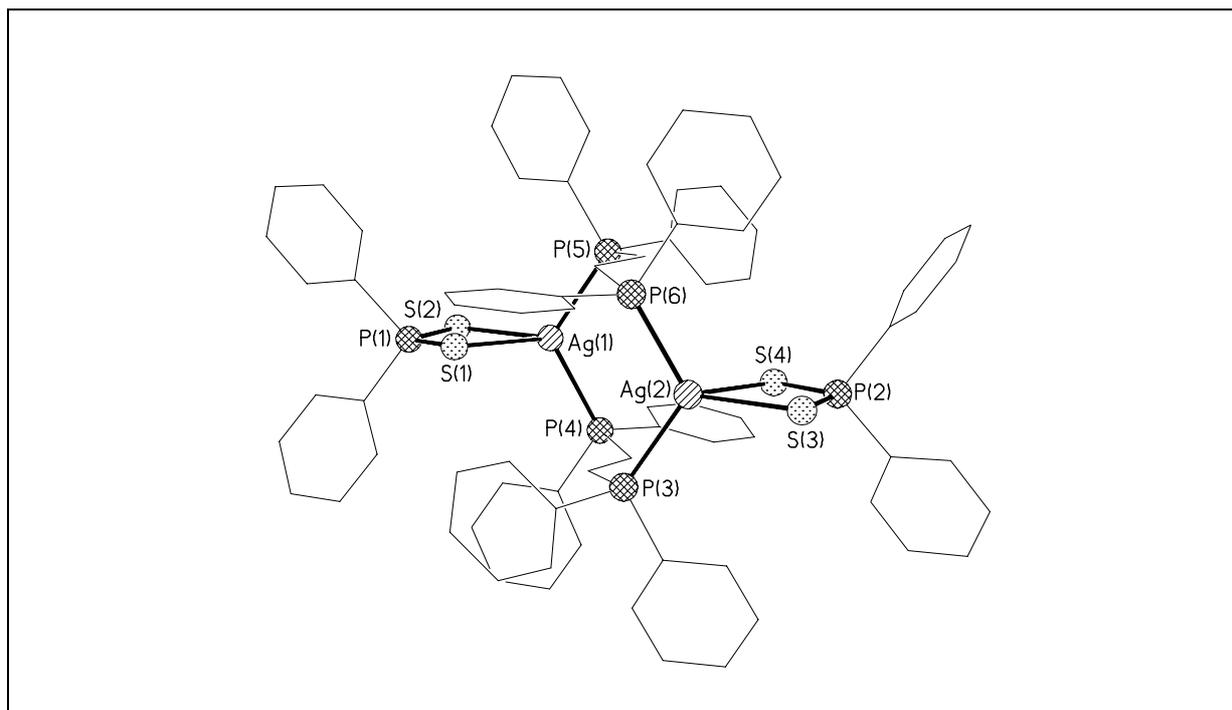
Abstände			
Ag(1)-P(3)	2.520(2)	Ag(1)-P(1)	2.531(2)
Ag(1)-P(2)	2.529(2)	Ag(1)-S(1)	2.653(3)
Winkel			
P(3)-Ag(1)-P(2)	107.29(7)	P(3)-Ag(1)-S(1)	117.15(9)
P(3)-Ag(1)-P(1)	116.68(7)	P(2)-Ag(1)-S(1)	114.16(8)
P(2)-Ag(1)-P(1)	112.22(7)	P(1)-Ag(1)-S(1)	88.71(8)

3.2.1.5 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_2$ (**5**)

Aufgrund der verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten von d^{10} -Münzmetallatomen kann man vermuten, dass Umsetzungen von Silbersalzen mit Mischungen von Trimethylsilylreagenzien $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3/\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) zur Bildung von gemischten Sulfid/Selenid/Dithiophosphinat-Komplexen führen.⁶²⁻⁶⁴ Aus diesem Grund wurden Umsetzungen von phosphanstabilisierten Silbersalzen mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) durchgeführt. Durch Umsetzung von AgCF_3CO_2 und dppe mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in Dichlormethan erhält man eine dunkelrote Lösung, die bei -20°C gelagert wird. Nach einigen Tagen bilden sich farblose, sehr luftempfindliche Kristalle von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_2$ (**5**) (Gleichung [5]).



5 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Aus der Strukturlösung von **5** ergibt sich eine zyklische Verbindung, bestehend aus zwei dppe-Liganden, die zwei $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)]$ -Einheiten miteinander verbrücken. Die Silberatome sind verzerrt tetraedrisch von zwei P- und zwei S-Atomen umgeben. Abbildung 3-8 zeigt die Struktur von **5** im Kristall, und Tabelle 3-6 enthält ausgewählte Abstände und Winkel in **5**. **5** kann nicht durch Umsetzung von AgCF_3CO_2 mit reinem $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ erhalten werden. Lagerung der Kristalle von **5** bei 0°C für einen Monat und erneute Bestimmung der Elementarzelle, hat gezeigt, dass **5** sich in die isomere Verbindung **3** (eindimensionales Koordinationspolymer) umwandelt. Weitere Versuche, selenhaltige Silberdithiophosphinate zu isolieren oder in ähnlichen Reaktionen mit anderen tertiären Phosphanen zu erhalten, ergaben bisher keine Ergebnisse, werden aber weiterhin unternommen.

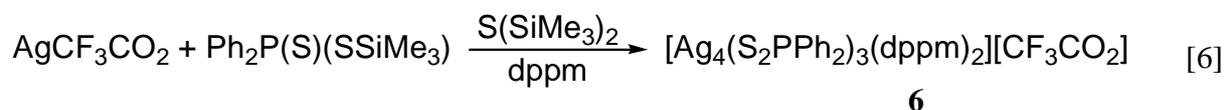
Abbildung 3-8: Molekülstruktur von **5** im Kristall.Tabelle 3-6: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **5**.

Abstände			
Ag(1)-P(5)	2.471(5)	Ag(2)-S(3)	2.621(4)
Ag(1)-P(3)	2.479(4)	Ag(2)-S(4)	2.881(7)
Ag(1)-S(2)	2.641(5)	P(1)-S(2)	2.003(9)
Ag(1)-S(1)	2.874(7)	P(1)-S(1)	1.995(6)
Ag(2)-P(6)	2.464(4)	P(2)-S(4)	2.004(5)
Ag(2)-P(4)	2.478(5)	P(2)-S(3)	2.012(8)
Winkel			
P(5)-Ag(1)-P(3)	119.06(17)	P(6)-Ag(2)-S(3)	117.59(14)
P(5)-Ag(1)-S(2)	119.62(13)	P(4)-Ag(2)-S(3)	118.99(13)
P(5)-Ag(1)-S(1)	107.11(17)	P(6)-Ag(2)-S(4)	111.48(16)
P(3)-Ag(1)-S(2)	115.02(15)	P(4)-Ag(2)-S(4)	106.32(18)
P(3)-Ag(1)-S(1)	111.20(16)	S(3)-Ag(2)-S(4)	75.67(15)
S(2)-Ag(1)-S(1)	74.95(17)	S(2)-P(1)-S(1)	114.4(4)
P(6)-Ag(2)-P(4)	117.39(18)		

3.2.1.6 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**)

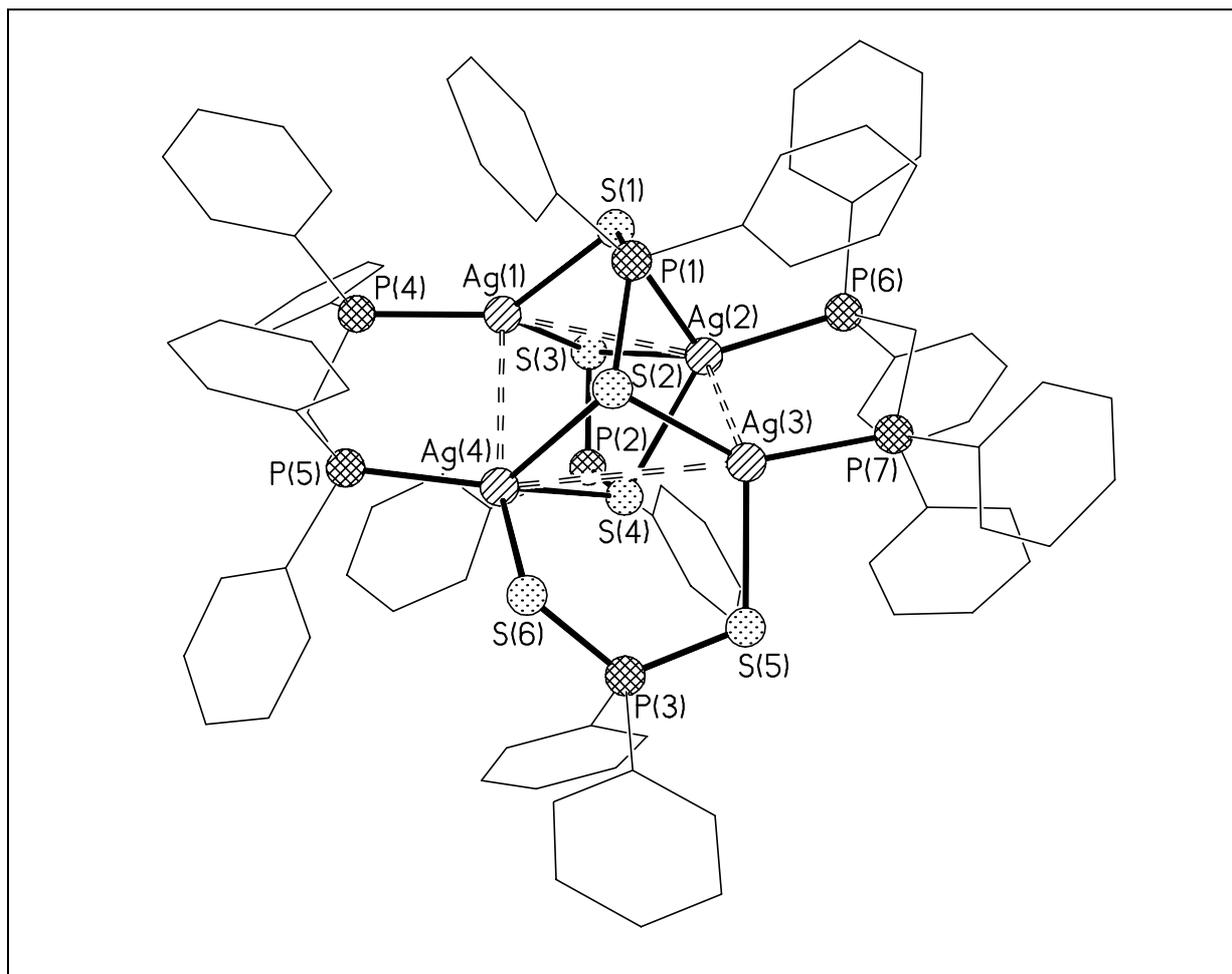
Da bisher die Reaktion von Silbersalzen mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3/\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ -Mischungen nicht zur Bildung von gemischten Selenido/Dithiophosphinato-Komplexen geführt hat aber doch zur überraschenden Synthese von **5**, wurden im weiteren Verlauf Reaktionen von Silbersalzen mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3/\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ im Beisein von Phosphanen untersucht.

Bringt man AgCF_3CO_2 und dppm mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Dichlormethan zur Reaktion, so verschwindet der anfänglich gebildete Niederschlag langsam, und es entsteht eine klare, gelbe Lösung, aus der nach Überschichten mit Heptan nach wenigen Tagen farblose Kristalle von $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**) ausfallen (Gleichung [6]).



6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei **6** handelt es sich um eine ionische Verbindung bestehend aus dem Clusterkation $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2]^+$ und einem im Kristall über drei Positionen fehlgeordneten Trifluoroacetat-Anion (Abbildung 3-9). Im Clusterkation von **6** findet man einen gefalteten Ag_4 -Ring, an dessen Silberatome drei $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Liganden gebunden sind. Die S-Atome an P1 und P2 verbrücken zwei Ag-Atome während S5 und S6 jeweils nur ein Silberatom koordinieren. Als Folge davon beträgt der $\text{Ag}_3 \cdots \text{Ag}_4$ Abstand 3.9 Å und ist wesentlich größer als die nichtbindenden $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ Abstände (3.1-3.3 Å) im Kation von **6**. Tabelle 3-7 enthält ausgewählte Abstände und Winkel in **6**.

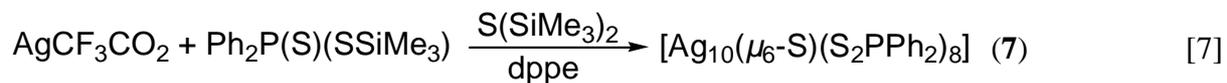
Da bis auf S5 und S6 die S-Atome der $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Liganden in **6** mehr als ein Silberatom koordinieren, vermutet man, dass die Darstellung größerer Aggregate als **6** zunächst mit der Erhöhung der Koordinationszahl der S-Atome S5 und S6 einhergeht. In diesem Zusammenhang stellt **6** eine wichtige Zwischenverbindung auf dem Weg zu größeren Aggregaten dar, deren Bildung über zu **6** ähnliche kationische Intermediate ablaufen könnte. Diese Hypothese wurde mithilfe weiterer Umsetzungen von Ag-Salzen mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von zweizähligen Phosphanen überprüft.

Abbildung 3-9: Struktur des Kations von **6** im Kristall.Tabelle 3-7: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **6**.

Abstände			
Ag(1)-S(1)	2.5057(16)	Ag(1)-P(4)	2.4011(15)
Ag(1)-S(3)	2.6764(15)	Ag(2)-P(6)	2.4077(17)
Ag(2)-S(1)	2.6882(15)	P(1)-S(1)	2.028(2)
Ag(2)-S(4)	2.6279(16)	P(1)-S(2)	2.011(2)
Ag(3)-S(5)	2.5431(17)	P(3)-S(5)	1.992(3)
Ag(4)-S(6)	2.6107(17)	P(3)-S(6)	2.003(2)
Winkel			
S(1)-Ag(1)-S(3)	95.28(5)	P(7)-Ag(3)-S(5)	102.54(6)
S(1)-Ag(2)-S(4)	112.09(5)	P(1)-S(1)-Ag(1)	109.69(7)
S(6)-Ag(4)-S(4)	107.09(5)	P(2)-S(4)-Ag(2)	86.37(7)
P(4)-Ag(1)-S(1)	140.09(5)	P(2)-S(4)-Ag(4)	109.49(8)
P(4)-Ag(1)-S(3)	115.13(5)	S(1)-P(1)-S(2)	116.49(9)
P(7)-Ag(3)-S(2)	142.20(5)	S(6)-P(3)-S(5)	119.38(10)

3.2.1.7 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{10}(\mu_6\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_8]$ (7)

Als Ergebnis dieser Bemühungen konnte $[\text{Ag}_{10}(\mu_6\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_8]$ (7) bei der Reaktion von AgCF_3CO_2 , dppe, $\text{Ph}_2\text{P(S)SSiMe}_3$ und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in Dichlormethan erhalten werden (Gleichung [7]).



7 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Abbildung 3-10 zeigt die Struktur eines der unabhängigen Moleküle von 7 im Kristall und Tabelle 3-8 enthält Bereiche ausgewählter Bindungslängen und Winkel in 7.

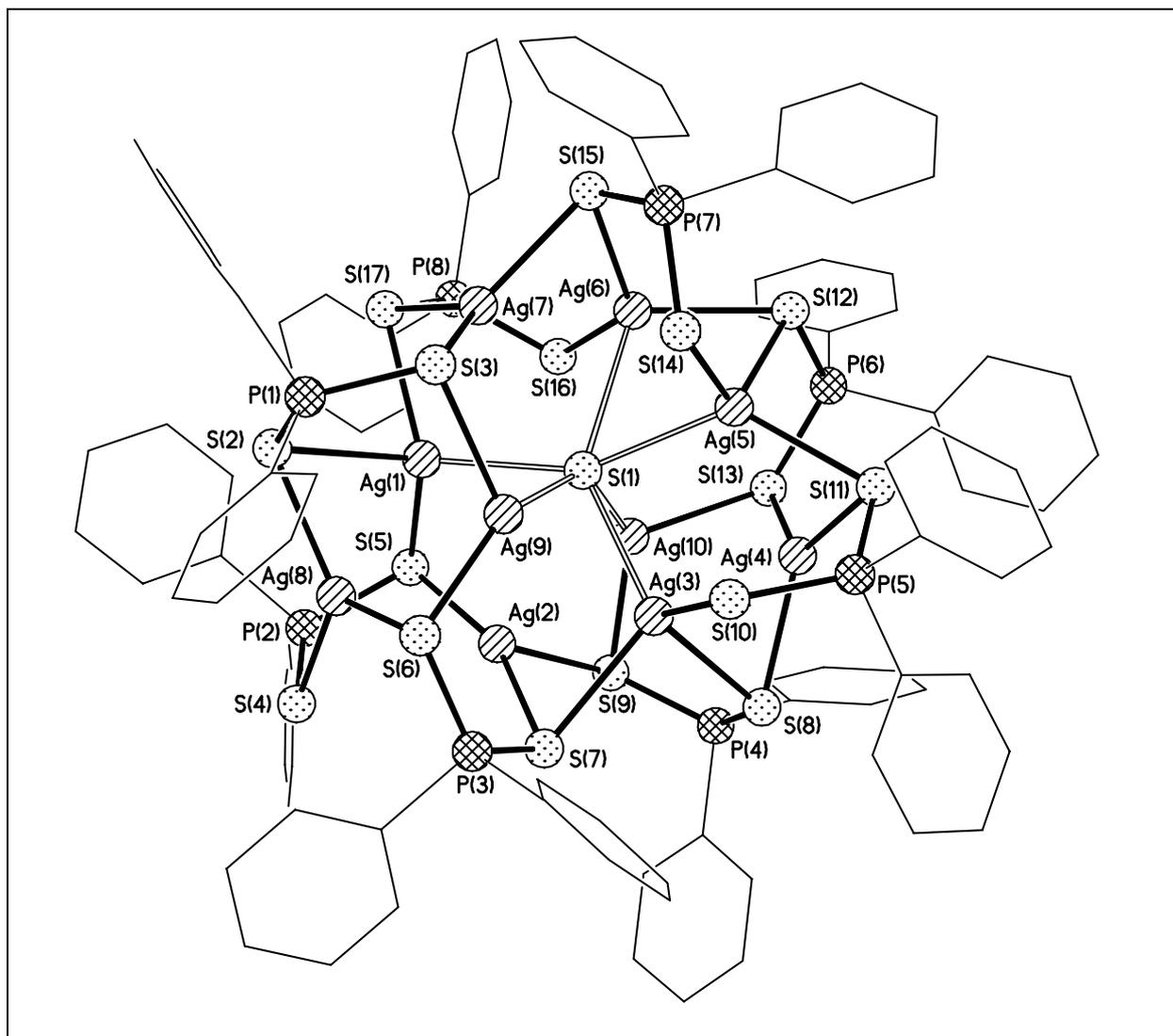


Abbildung 3-10: Molekülstruktur von 7 im Kristall.

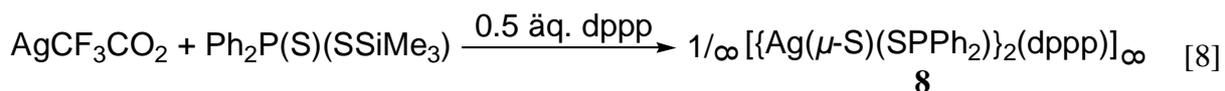
Ag1 und Ag3 befinden sich im Zentrum eckenverknüpfter AgS₄-Tetraeder. Ag5 und Ag6 sind jeweils an vier S-Atome gebunden und bilden zwei kantenverknüpfte AgS₄-Tetraeder. Das zentrale S-Atom S1 ist zudem an die dreifach-koordinierte Ag-Atome Ag9 und Ag10 gebunden. Daraus ergibt sich für S1 eine verzerrt trigonal prismatische Umgebung [S-Ag 2.385(4)-2.920(4) Å]. Die verbleibenden Silberatome Ag2,4,7,8 sind an Schwefelatome der [Ph₂PS₂]⁻-Anionen gebunden und besitzen jeweils eine verzerrte trigonal planare Koordinationsgeometrie.

Tabelle 3-8: Ausgewählte Bereiche von Bindungslängen/Å und -winkeln/° in **7**.

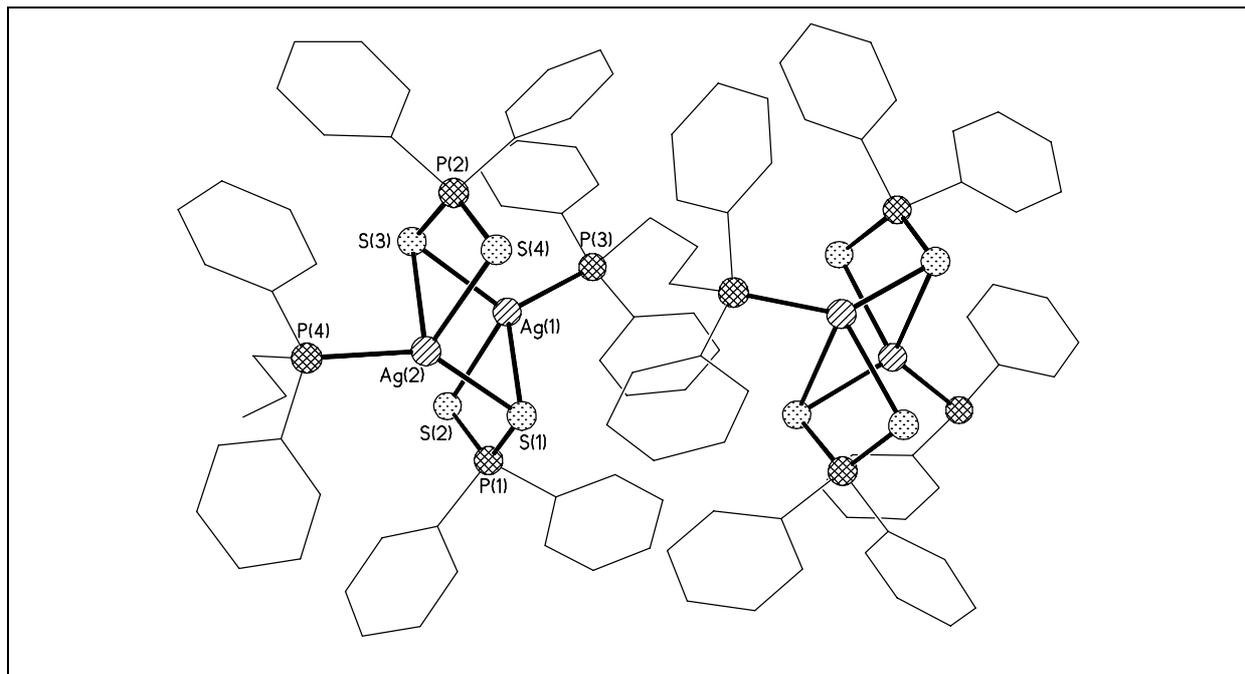
Abstände			
Ag-S	2.424(8)-2.963(6)	P-S	1.994(5)-2.038(4)
Winkel			
S-Ag-S	83.6(2)-161.92(12)	S-P-S	115.8(2)-120.93(17)

3.2.1.8 Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\{\text{Ag}(\mu\text{-S})(\text{SPPPh}_2)\}_2(\text{dppp})]_\infty$ (**8**)

Umsetzungen von Silbertrifluoroacetat mit dppp, Ph₂P(S)SSiMe₃ und S(SiMe₃)₂ führen zur Bildung von $1/\infty[\{\text{Ag}(\mu\text{-S})(\text{SPPPh}_2)\}_2(\text{dppp})]_\infty$ (**8**) und auch **7**, dessen Bildung offenbar die Zugabe eines zweizähligen Phosphanliganden erfordert. Setzt man AgCF₃CO₂ mit Ph₂P(S)(SSiMe₃) in Anwesenheit von einem halben Äquivalent dppp in Dichlormethan um, so kann nach Überschichten mit Hexan **8** kristallisiert werden (Gleichung [8]) nicht aber **7**.



Dies deutet darauf hin, dass das zentrale S-Atom in **7** von zugesetztem S(SiMe₃)₂ stammt. **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In **8** werden [Ag(μ-S)(SPPPh₂)]₂-Einheiten, die in **1** beobachtet wurden, über zweizählige Phosphanliganden miteinander verbrückt. Die Strukturen der [Ag(μ-S)(SPPPh₂)]₂-Einheiten von **1** und **8** sind fast identisch. Die Struktur der Verbindung lässt sich anhand bekannter Motive beschreiben. Dppp fungiert in **8** als verbrückender Ligand. Die Winkel um die Silberatome betragen 75.40(5)-122.89(6)°, was einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie der Ag-Atome entspricht. Abbildung 3-11 zeigt die Molekülstruktur von **8** im Kristall.


 Abbildung 3-11: Ausschnitt aus der polymeren Kette in **8**.

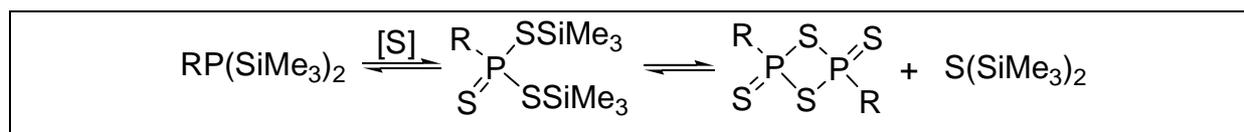
In Tabelle 3-9 sind ausgewählte Abstände und Winkel in **8** aufgelistet. Die Abstände zwischen den (μ -S)-Liganden und den gebundenen Silberatomen liegen zwischen 2.517(2) und 2.591(2) Å und sind erwartungsgemäß deutlich kürzer als die Ag-S-Abstände, die sich über einen Bereich von 2.691(1)-2.951(1) Å erstrecken.

 Tabelle 3-9: Ausgewählte Bindungslängen/Å und Winkelbereiche/° in **8**.

Abstände			
Ag(1)-Ag(2)	3.151(1)	Ag(2)-P(4)	2.416(2)
Ag(1)-P(3)	2.433(2)	Ag(2)-S(3)	2.951(1)
Ag(1)-S(3)	2.591(2)	Ag(2)-S(1)	2.517(2)
Ag(1)-S(1)	2.767(1)	Ag(2)-S(4)	2.691(1)
Ag(1)-S(2)	2.760(1)	P(2)-S(3)	2.018(2)
P(1)-S(1)	2.027(2)	P(2)-S(4)	1.996(2)
P(1)-S(2)	1.991(2)		
Winkel			
P-Ag-S	95.71(6)-143.29(7)	S(2)-P(1)-S(1)	114.57(1)
S-Ag-S	73.57(5)-110.76(6)		

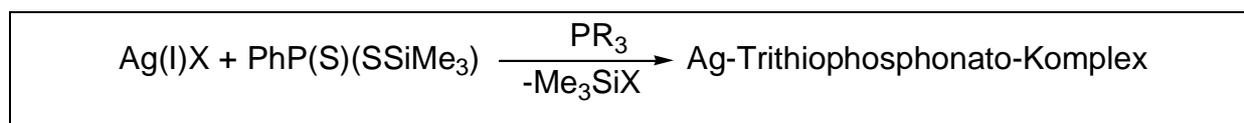
3.2.2 Versuche zur Darstellung von Trithiophosphonato-Komplexen des Silbers

In Analogie zu der Synthese des Dithiophosphorsäuresilylester $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$, lässt sich der Trithiophosphorsäuresilylester $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ über die Reaktion von $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Schwefel darstellen.⁶⁵ Trithiophosphorsäuresilylester sind instabil bei Raumtemperatur und können in komplizierten Gleichgewichten neben anderen P/S-haltigen Verbindungen vorliegen (Schema 3-3).



Schema 3-3: Synthese und Zerfall von Trithiophosphorsäuresilylestern (R = Ph, ^tBu).

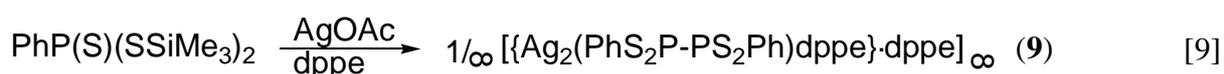
Synthetisch am besten zugänglich von dieser Verbindungsklasse ist Phenyltrithiophosphorsäuresilylester, der für die folgenden Experimente ausschließlich verwendet wurde. Die Reaktionen folgen der in Schema 3-4 dargestellten Syntheseroute.



Schema 3-4: Syntheseroute zu Ag-Trithiophosphonato-Komplexen (R = organischer Rest, X = Halgenid, Carboxylat).

3.2.2.1 Synthese und Molekülstruktur von $1/\infty[\{\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}\}\cdot\text{dppe}]_\infty$ (**9**)

Bei der Umsetzung von AgOAc und dppe mit $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ in Dichlormethan erhält man eine klare Lösung, aus der sich durch Zugabe von Heptan farblose Kristalle des zweikernigen Komplexes $1/\infty[\{\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}\}\cdot\text{dppe}]_\infty$ (**9**) bilden (Gleichung [9]).



9 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur von **9** im Festkörper besteht aus dem während der Reaktion generierten Dianion $[\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}]^{2-}$ und einem Molekül dppe, die zusammen mit zwei tetraedrisch koordinierten Ag^+ -Ionen ein trizyklisches Arrangement bilden.

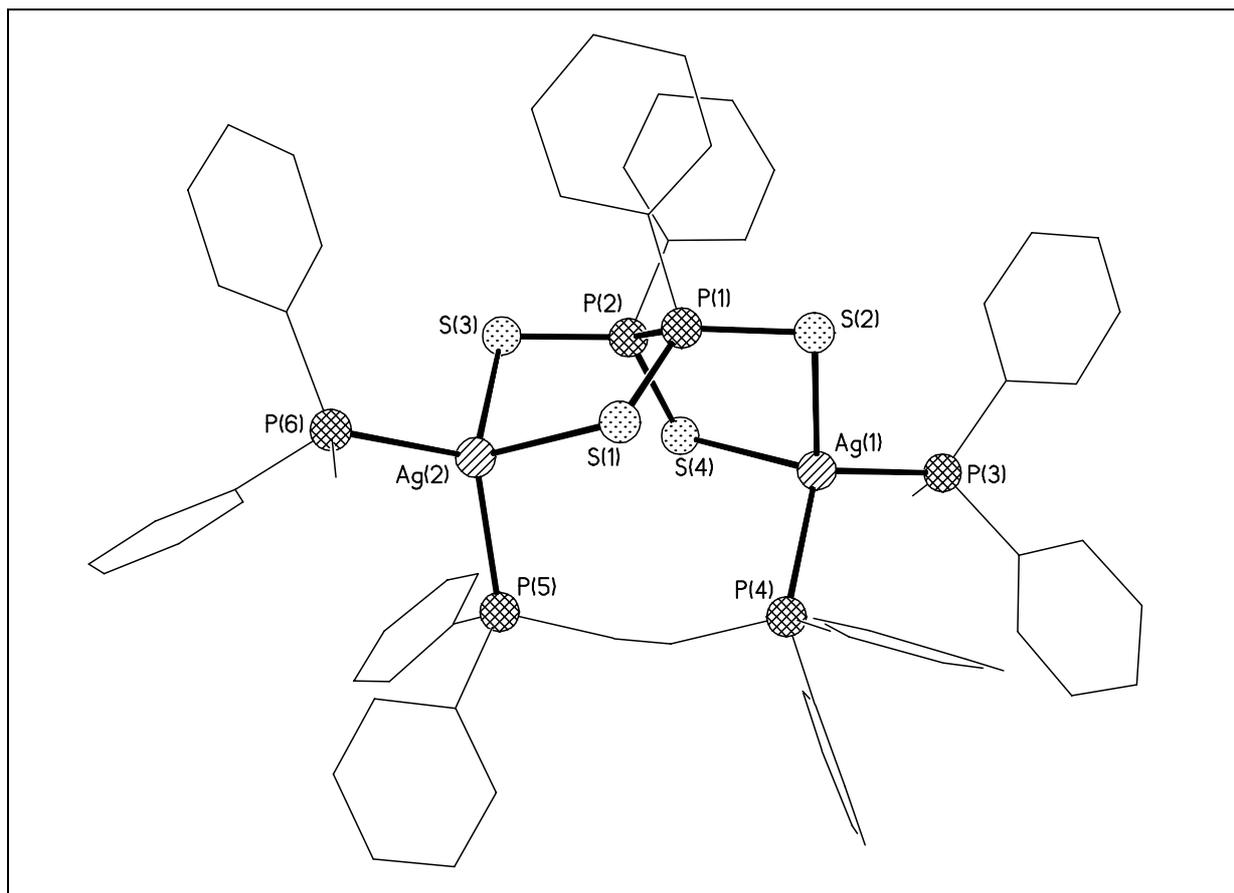


Abbildung 3-12: Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Ein weiterer dppe-Ligand komplettiert die Koordinationssphäre der Ag-Atome und verbrückt $[\text{Ag}_2(\text{dppe})(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})]$ -Einheiten (Abbildung 3-12). Im Festkörper nehmen die eindimensionalen Koordinationspolymere von **9** eine ‚Mikado‘-ähnliche Anordnung aus ‚Stäben‘ an, in der die Koordinationspolymere nicht parallel wie in **3** angeordnet sind, sondern in alle drei Raumrichtungen weisen (Abbildung 3-13).

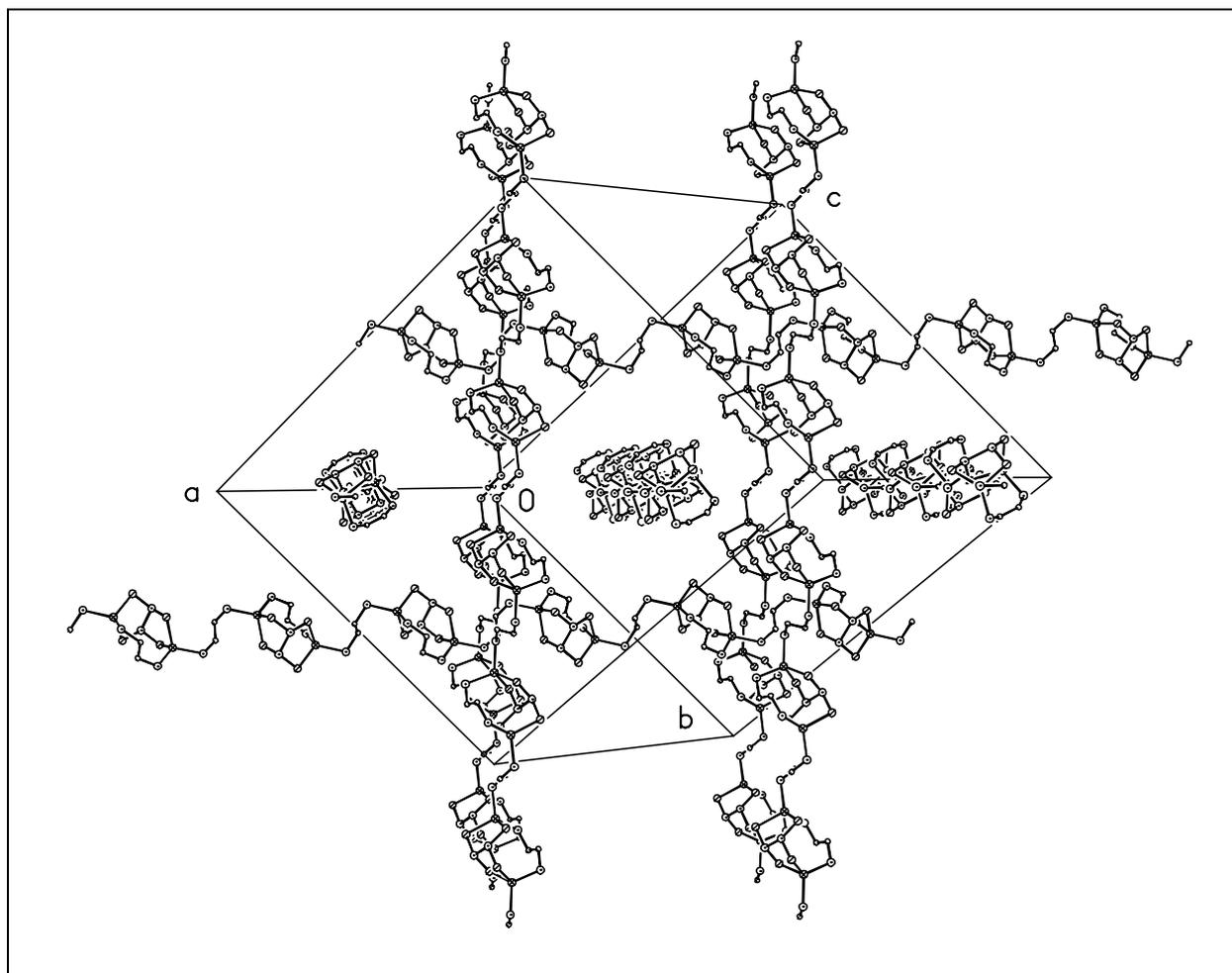


Abbildung 3-13: ‚Mikado‘-Anordnung der Koordinationspolymere von **9** (Phenyl-Gruppen wurden weggelassen).

Beobachtete Bindungslängen in **9** unterscheiden sich nicht wesentlich von denen, die in ähnlichen Verbindungen gefunden wurden (Tabelle 3-10).⁶⁶ S-Ag-S Bindungswinkel in **9** [96.20(5) und 96.88(5)°] liegen in derselben Größenordnung wie Winkel, die in einem dppm-Addukt eines Silberthiocarboxylates gefunden wurden [S-Ag-S 99.67(5)°].⁶⁷

Bemerkenswert ist, dass jedes S-Atom in **9** (KZ = 2) lediglich ein Ag-Atom koordiniert und der C-P-P-C Torsionswinkel im [PhS₂P-PS₂Ph]²⁻-Ligand 50.2(4)° beträgt. Eine Änderung des Torsionswinkels hat eine andere Orientierung der S-Donorzentren zur Folge und könnte zur Beobachtung unterschiedlicher Koordinationsmoden der [PhS₂P-PS₂Ph]²⁻-Dianionen führen.

Tabelle 3-10: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **9**.

Abstände			
Ag(1)-P(3)	2.457(1)	P(1)-P(2)	2.262(3)
Ag(1)-P(4)	2.483(1)	P(1)-S(1)	1.981(2)
Ag(1)-S(2)	2.556(2)	P(1)-S(2)	1.984(2)
Ag(1)-S(4)	2.630(1)		
Winkel			
P(3)-Ag(1)-P(4)	112.32(5)	S(1)-P(1)-S(2)	117.34(1)
P(3)-Ag(1)-S(2)	111.51(5)	S(1)-P(1)-P(2)	108.45(1)
P(4)-Ag(1)-S(2)	117.66(6)	S(2)-P(1)-P(2)	108.18(9)
P(3)-Ag(1)-S(4)	112.68(5)	S(4)-P(2)-S(3)	115.97(1)
P(4)-Ag(1)-S(4)	104.53(5)	S(4)-P(2)-P(1)	108.79(9)
S(2)-Ag(1)-S(4)	96.90(6)	C-P(1)-P(2)-C	50.2(4)

Höhere Koordinationszahlen von S-Atomen wurden in $[\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{S}_6)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]$ gefunden.⁶⁸ Kristallstrukturen der zu **9** ähnlichsten bekannten Verbindungen $[\text{M}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})]$ (M = Li, K) wurden bisher nicht bestimmt.^{69,70} In Lösungen von **9** kann man zwei Verbindungen mit P–P-Bindungen nachweisen, bei denen es sich möglicherweise um verschiedene Rotamere von **9** handelt (Singulett-Resonanzen im ^{31}P -NMR $\delta = 84.4$ und 81.2 ppm). Ähnliche chemische Verschiebungen ($\delta = 85.4$ ppm) wurden im ^{31}P -NMR von $[\text{Li}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})]$ beobachtet.⁷⁰ Gegenwärtig nimmt man an, dass die Ausbildung einer P-P-Bindung bei der Synthese von **9** über die Disproportionierung von $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ abläuft. Dabei könnte sich neben $[\text{Ph}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)\text{P-P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)\text{Ph}]$, das sofort mit AgOAc reagiert, Schwefel und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ bilden. Zudem findet man, dass gelöstes dppe zu $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ oxidiert wird ($\delta_{\text{P=S}} = 45.6$ ppm, $^3J_{\text{PP}} = 58$ Hz).⁷¹ Die P^{III} -Atome in $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ kann man über eine breite Singulett-Resonanz identifizieren ($\delta = 0.6$ ppm) (P-Ag-Kopplung kann nicht beobachtet werden).^{67,71} Um den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, die zur Bildung der $[\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}]^{2-}$ -Dianionen in **9** führt, sollte das postulierte Intermediat $[\text{Ph}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)\text{P-P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)\text{Ph}]$ in Abwesenheit von AgOAc über die Reaktion von $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ mit dppe synthetisiert werden. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Ausbildung von P-P-Bindungen nur in Anwesenheit von AgOAc stattfindet. Weitere Umsetzungen mit ein- oder zweizähligen Phosphanen wie P^nPr_3 , dppp oder dppb führten bisher noch nicht zu kristallinen Produkten.

3.2.2.2 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$ (**10**)

Die Reaktionsmischung von **9** wird bei Raumtemperatur für weitere drei Wochen gelagert. Dabei bilden sich farblose Kristalle von $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$ (**10**) [$\text{dppeS} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$] (Gleichung [10]). Dies kann man an einer Zunahme des Niederschlages im Reaktionsgefäß beobachten. Die wiederholte Bestimmung der Elementarzelle von Kristallen ergibt, dass sich Kristalle von **9** vollständig in **10** umwandeln. Abbildung 3-14 gibt die Molekülstruktur von **10** wieder.

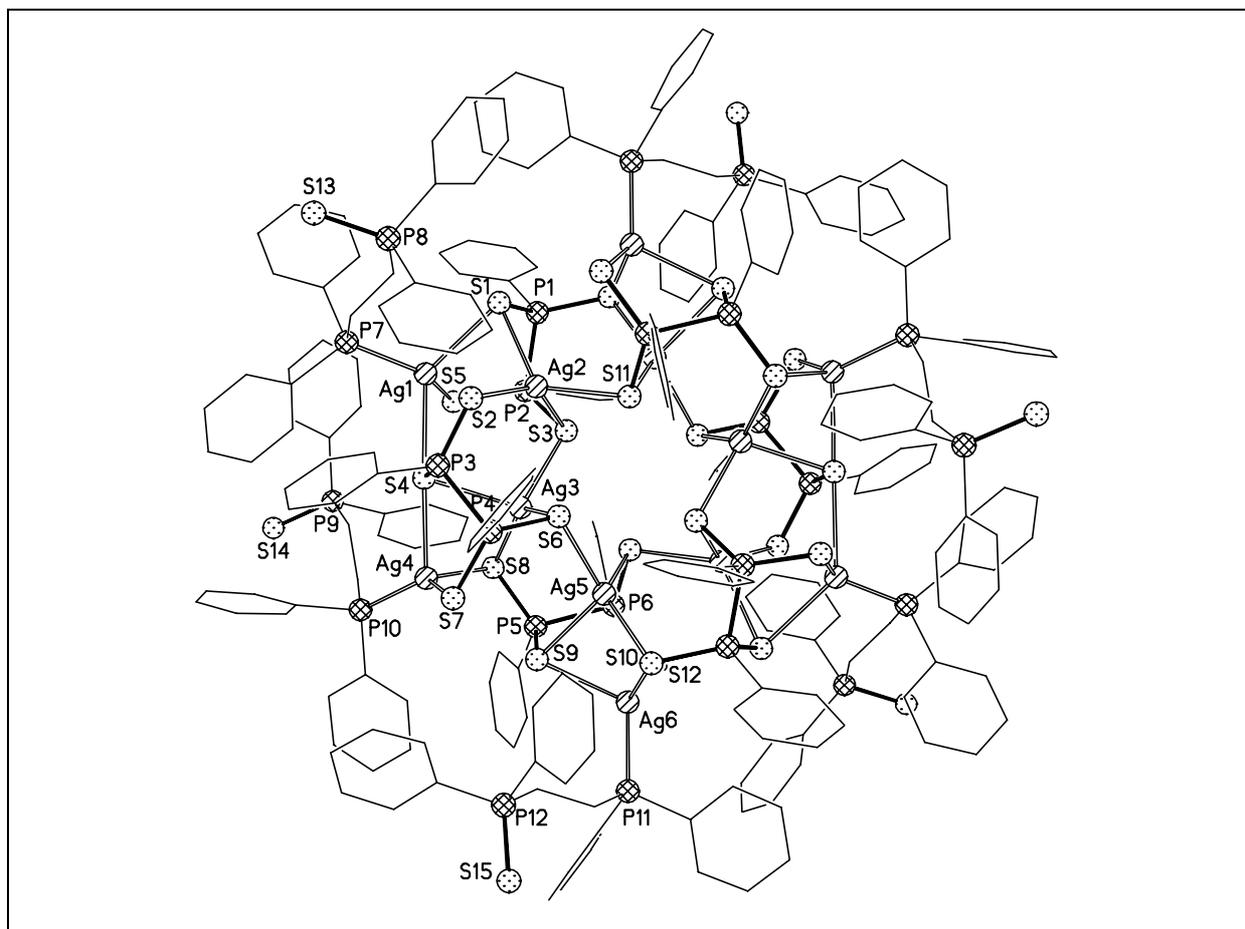
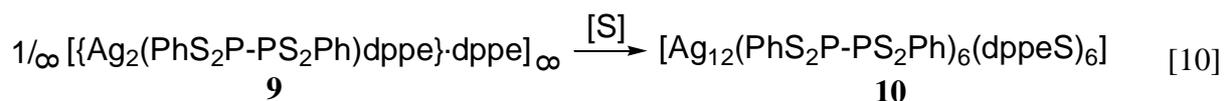


Abbildung 3-14: Molekülstruktur von **10** im Kristall.

10 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein Inversionszentrum. Der Komplex **10** besteht aus sechs verzerrten eckenverknüpften $[\text{AgS}_4]$ -Tetraedern [Ag-S -Abstände betragen 2.553(3)-2.767(3) Å und S-Ag-S -Winkel

89.4(1)-139.9(1)°, die einen zwölfgliedrigen $[\text{AgS}]_6$ -Ring bilden (Abbildung 3-15). Sechs Schwefelatome dieses Ringes liegen auf den Ecken eines Oktaeders mit nichtbindenden S-S-Abständen von 3.64-4.04 Å (Abbildung 3-16).

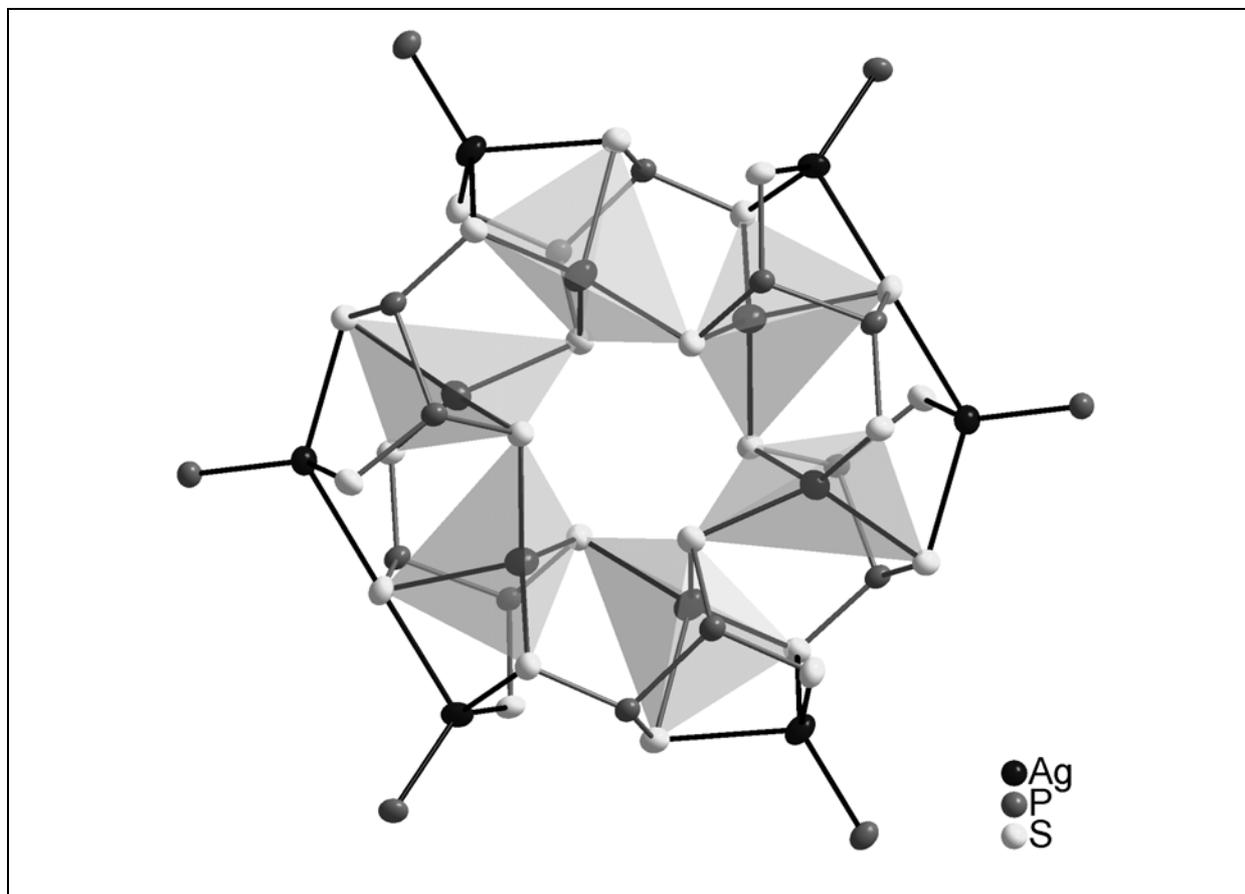


Abbildung 3-15: Arrangement der $[\text{AgS}_4]$ -Tetraeder in **10** zu einem zwölfgliedrigen $[\text{AgS}]_6$ -Ring (Ellipsoide 50%).

In der Peripherie ist Ag1 von S-Atomen zweier $[\text{AgS}_4]$ -Tetraeder koordiniert, während Ag4 und Ag6 über die Kante einer $[\text{AgS}_4]$ -Einheit von zwei Schwefelatomen koordiniert werden. Jeweils ein Schwefelatom der $[\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}]^{2-}$ -Liganden ist nicht Teil des zentralen $[\text{Ag}_6\text{S}_{18}]$ -Arrangements, sondern vervollständigt zusammen mit einem P-Atom der einzähnigen dppeS-Liganden die tetraedrische Koordinationssphäre der äußeren Ag-Atome. Tabelle 3-11 gibt die Bereiche für atomare Abstände und Bindungswinkel in **10** wieder. Da **10** etwas löslich ist in Dichlormethan, konnte im ^{31}P -NMR Spektrum die Bildung von dppeS nachgewiesen werden. Zudem werden Resonanzen für die chemisch verschiedenen P-Atome der $[\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}]^{2-}$ -Liganden beobachtet (AB Spin System; Dublett von Dubletts bei $\delta = 82.0$ und 79.4 ppm, $^1J_{\text{PP}} = 56$ Hz). Im Maldi TOF-MS konnten die Ionen $[\text{Ag}(\text{dppeS})]^+$, $[\text{dppe}]^+$ und $[\text{dppeS}]^+$ nachgewiesen werden. Im Vergleich zu **9** hat bei **10** im Festkörper die Koordinationszahl der

S-Atome zugenommen. Der C-P-P-C Torsionswinkel in **10** [55.45(5)-58.59(5)°] ist *ca.* 5-8° größer als der entsprechende Winkel in **9**.

Tabelle 3-11: Ausgewählte Bereiche beobachteter Bindungslängen/Å und -winkel/° in **10**.

Abstände			
Ag-P	2.430(3)-2.449(3)	Ag-S	2.680(3)-2.952(4)
P-P	2.261(4)-2.275(5)	P-S	1.988(4)-2.020(4)
P-S(dppeS)	1.955(5)-1.966(4)		
Winkel			
S-Ag-S	87.5(1)	S-Ag-P	91.1(1)-132.6(1)
P-P-S	104.1(2)-110.7(2)	S-P-S	119.1(2)-120.0(2)

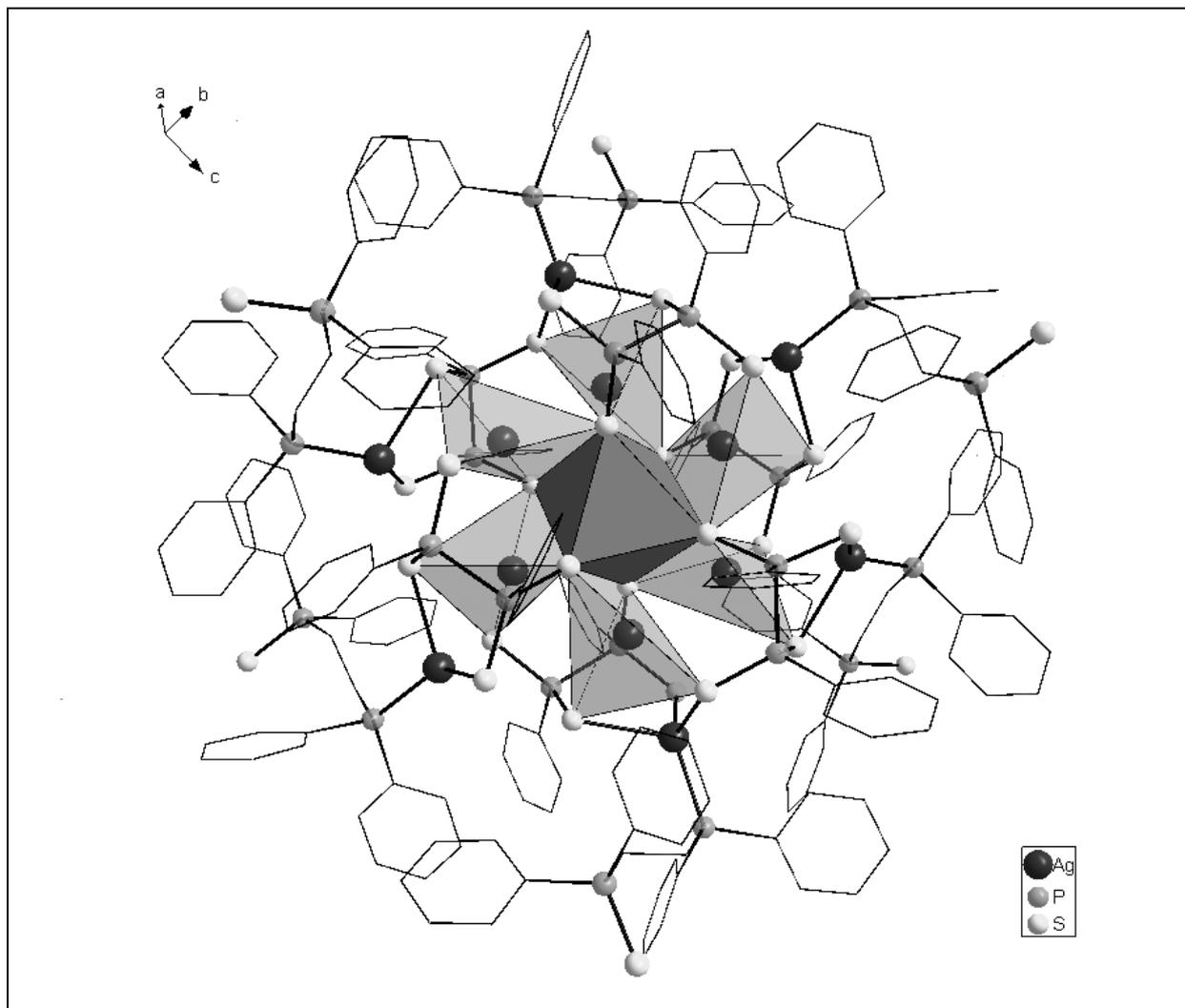


Abbildung 3-16: Anordnung der [Ag₄S₄]-Tetraeder von **10** im Kristall.

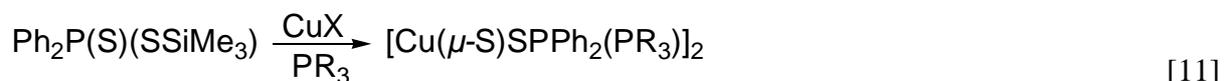
3.3 Untersuchungen zu Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Komplexen des Kupfers

3.3.1 Dithiophosphinatokomplexe des Kupfers

Analog zu den unter Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Untersuchungen wurden Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ mit CuX ($\text{X} = \text{O}^t\text{Bu}$, Br) im Beisein tertiärer Phosphane untersucht.

3.3.1.1 Synthesen und Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (**11a**) und $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (**11b**)

Bei der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ mit CuX ($\text{X} = \text{O}^t\text{Bu}$, Br) und den tertiären Phosphanen PMe_3 und P^iPr_3 erhält man die zweikernigen Cu(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (**11a**) und $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (**11b**) (Gleichung [11]). Da beide Komplexe einen analogen Aufbau aus Cu-, S- und P-Atomen besitzen, wird hier nur die Struktur von **11a** im Kristall diskutiert.



11a: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{O}^t\text{Bu}$; **11b:** $\text{R} = ^i\text{Pr}$, Br

11a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und bildet ein zentrosymmetrisches Dimer, bestehend aus zwei $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)]$ -Einheiten, die über S1,1A miteinander verknüpft sind und eine leiterartige Struktur mit terminalen $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Liganden bilden, wie man sie auch schon bei Re^{I} - und Pt^{IV} -Dithiophosphinat-Komplexen beobachtet hat.^{39,40} Die Phosphanliganden an den Cu-Atomen sind aus sterischen Gründen bezüglich des zentralen $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Ringes in *trans*-Anordnung (Abbildung 3-17). Bisher bekannte Cu(I)-Komplexe mit $[\text{R}_2\text{PS}_2]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Me}$, ^iBu) sind allesamt einkernig. Ein Grund hierfür könnte ein Überschuss des eingesetzten tertiären Phosphans oder die Verwendung von sperrigen Liganden wie PPh_3 sein, die eine weitere Aggregation verhindern. Die Cu–P-Bindungslängen in **11a** [Cu1-P2 2.208(9) Å] stimmen mit den in Cu(I)-Dithiophosphinaten gefundenen Werten überein (Cu–P-Abstände 2.247(1)-2.284(1) Å in $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ bzw. $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)_3]$).⁴⁹ Alle Kupferatome sind verzerrt tetraedrisch von einem P-Atom eines PMe_3 -Liganden und drei S-Atomen umgeben. Die Cu–S-Bindungsabstände in **11a** variieren von 2.289(1)-2.629(1) Å und spiegeln anders als die nahezu identischen P–S-Abstände von

2.021(1) und 1.986(1) Å die unterschiedliche Koordination der S-Atome wieder. Tabelle 3-12 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in **11a**.

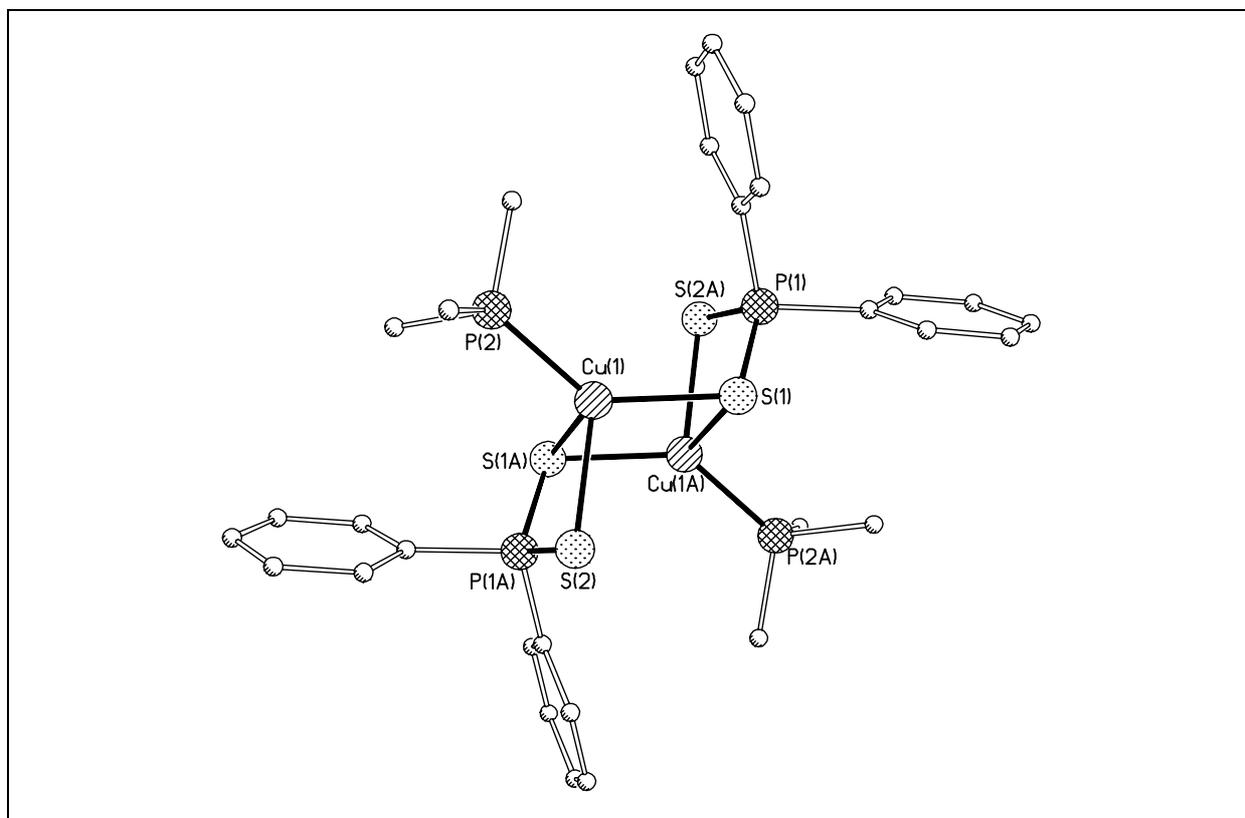


Abbildung 3-17: Molekülstruktur von **11a** im Kristall.

Tabelle 3-12: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **11a**.

Abstände			
Cu(1)-P(2)	2.208(9)	Cu(1)-S(1A)	2.629(1)
Cu(1)-S(1)	2.2899(9)	S(1)-P(1)	2.021(1)
Cu(1)-S(2)	2.470(1)	S(2)-P(1A)	1.986(1)
Winkel			
P(2)-Cu(1)-S(1)	134.81(3)	P(1)-S(1)-Cu(1)	105.54(4)
P(2)-Cu(1)-S(2)	116.76(3)	P(1)-S(1)-Cu(1A)	77.26(4)
S(1)-Cu(1)-S(2)	99.24(3)	Cu(1)-S(1)-Cu(1A)	74.68(3)
P(2)-Cu(1)-S(1A)	105.57(3)	P(1A)-S(2)-Cu(1)	81.85(4)
S(1)-Cu(1)-S(1A)	105.32(3)	S(2A)-P(1)-S(1)	114.36(5)
S(2)-Cu(1)-S(1A)	82.60(4)		

3.3.1.2 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (**12**)

Führt man die Reaktion von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ mit CuO^tBu im Beisein des zweizähligen Liganden dppm durch, so können kleine gelbe Kristalle von $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (**12**) isoliert werden (Gleichung [12]).



12 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier fehlgeordneten Toluol-Molekülen im Kristallgitter. Die Struktur von **12** ist analog zu den Festkörperstrukturen von Verbindungen mit der Formel $[\text{M}_8(\mu_8\text{-S})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_6]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$).⁷²⁻⁷⁴ Die acht Cu-Atome in **12** sind in einem kubischen Arrangement mit $\mu_8\text{-S1}$ im Zentrum angeordnet [Cu-S1 2.376(1)-2.462(2) Å]. Die Cu-Atome sind jeweils von drei S-Atomen aus drei verschiedenen Dithiophosphinato-Liganden und S1 verzerrt tetraedrisch umgeben. Jedes S-Atom der $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Liganden verbrückt dabei zwei gegenüberliegende Kanten einer Cu_4 -Würfelfläche. Abbildung 3-18 zeigt die Molekülstruktur von **12** im Kristall und Tabelle 3-13 enthält ausgewählte Abstände und Winkel in **12**.

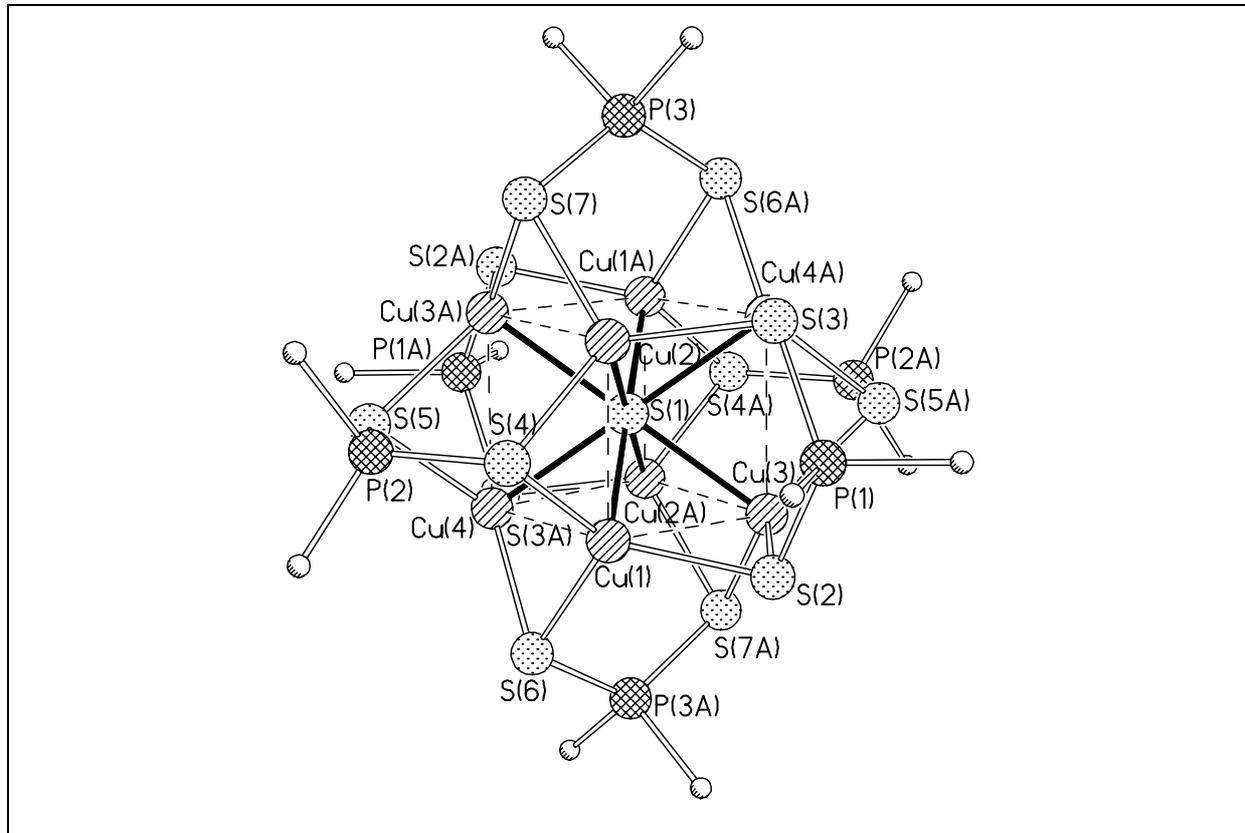


Abbildung 3-18: Molekülstruktur von **12** im Kristall; nur α -C-Atome der Phenylgruppen sind dargestellt.

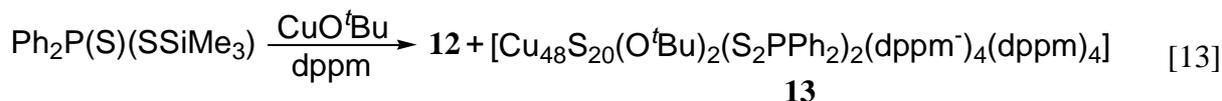
Die Herkunft des zentralen S^{2-} -Ions ist noch nicht geklärt. Möglicherweise wird in einer Nebenreaktion $[Ph_2P(S)]_2$, Schwefel und $S(SiMe_3)_2$ gebildet, welches dann mit CuO^tBu weiterreagieren kann. Ähnliche Reaktionen kennt man von den freien Organotrithiophosphonsäuren und ihren Silylestern, die bei Raumtemperatur Schwefelwasserstoff freisetzen.^{43,53} Eine Knüpfung von P–P-Bindungen wird ebenfalls bei Reaktionen von $(S)P(SSiMe_3)_3$ mit Metallsalzen beobachtet und könnte bei der Bildung von **12** eine Rolle spielen.^{51,52}

Tabelle 3-13: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **12**.

Abstände			
Cu(1)-S(1)	2.376(1)	mittlerer Cu-S Abstand	2.31
Cu(3)-S(1)	2.462(2)	mittlerer P-S Abstand	2.02
Winkel			
S(2)-Cu(1)-S(6)	113.85(15)	S(7)-Cu(2)-S(1)	103.52(10)
S(2)-Cu(1)-S(4)	120.06(12)	S(3)-Cu(2)-S(1)	100.97(11)
S(6)-Cu(1)-S(4)	115.57(12)	S(4)-Cu(2)-S(1)	99.89(10)
S(2)-Cu(1)-S(1)	99.98(8)	S(2)-Cu(3)-S(7A)	117.12(11)
S(6)-Cu(1)-S(1)	102.62(9)	S(2)-Cu(3)-S(5A)	114.50(10)
S(4)-Cu(1)-S(6)	100.23(10)	Cu(1)-S(1)-Cu(2A)	108.73(6)
S(7)-Cu(2)-S(3)	115.37(10)	Cu(1A)-S(1)-Cu(2A)	71.27(6)
S(7)-Cu(2)-S(4)	113.63(14)	Cu(1)-S(1)-Cu(4)	69.77(5)
S(3)-Cu(2)-S(4)	119.49(12)	Cu(2A)-S(1)-Cu(4)	69.84(5)

3.3.1.3 Synthese und Molekülstruktur von $[Cu_{48}S_{20}(O^tBu)_2(S_2PPh_2)_2(dppm^-)_4(dppm)_4]$ (**13**)

Lagert man die Reaktionsmischung von **12** bei Raumtemperatur einen Monat und anschließend bei 0°C für weitere drei Monate, so erhält man große dunkelbraune Kristalle von $[Cu_{48}S_{20}(O^tBu)_2(S_2PPh_2)_2(dppm^-)_4(dppm)_4]$ (**13**) (Gleichung [13]).



Die braunen Kristalle von **13** brechen unter leichtem Druck sind aber trotz des glasigen Aussehens für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Auf den ersten Blick fällt auf, dass die

Struktur von **13** Gemeinsamkeiten zu der Struktur von **7** und **12** im Festkörper aufweist (Abbildung 3-19); Alle Verbindungen bestehen aus Metallatomen, die von Dithiophosphinato- und Sulfido-Liganden verbrückt sind. Alle S-Atome in **13** verbrücken Metallatome. Wie schon bei $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**) beobachtet, ist die Zunahme der verbrückenden Koordination der S-Atome aus $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Anionen ein Kennzeichen größerer Metallcluster mit diesen Liganden.

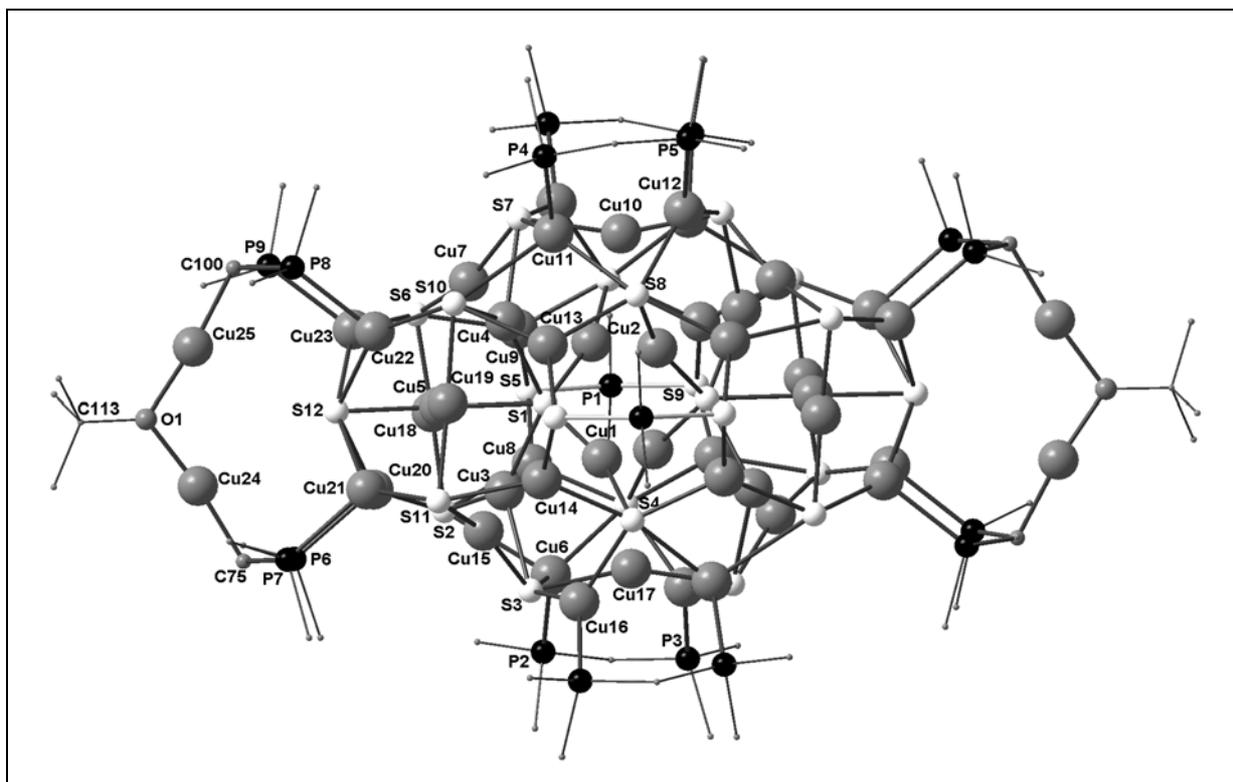


Abbildung 3-19: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Die Menge der Sulfido-Liganden in **13** ist jedoch erstaunlich hoch, wenn man bedenkt, dass keine externe Quelle wie z.B. $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ in dieser Reaktion eingesetzt wurde. Möglicherweise wird wie bei **12** in einer Nebenreaktion $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]_2$, Schwefel und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ gebildet, welches dann mit CuO^tBu weiterreagieren kann. Die Struktur von **13** im Festkörper besteht aus einem zentralen $[\text{Cu}_{44}\text{S}_{20}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2(\text{dppm})_4]^{2+}$ -Kern und zwei $\{[\text{Cu}(\text{dppm}^-)]_2\text{O}^t\text{Bu}\}^-$ -Einheiten, die in der Peripherie des Clusters angeordnet sind. Zwei $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Liganden (P1 und Symmetrieäquivalent) befinden sich auf der Vorder- und Rückseite des Clusters. Vier dppm-Liganden komplettieren die Koordinationssphäre des zentralen Teils des Clusters. Die beobachteten Cu-C Bindungsabstände von 1.922(6) und 1.931(6) Å in den deprotonierten Methanidgruppen von dppm sind in Übereinstimmung mit beobachteten Werten von 1.96(2) und 2.00(2) Å in $[\text{Cu}(\text{dppm})]_3$ (Tabelle 3-14).⁷⁵ Jeder Sulfido-Ligand in **13** ist an vier oder fünf Kupferatome gebunden, die ihrerseits Koordinationszahlen von zwei oder drei besitzen.

Lediglich Cu6 und sein Symmetrieäquivalent sind vierfach koordiniert. Im Gegensatz zu größeren Cu-S-Clustern, die manchmal als ligandengeschützte Nanopartikel von Cu₂S bezeichnet werden, sind die Cu-Atome in **13** nicht vierfach koordiniert. Dies könnte an der Tabelle 3-14: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **13**.

Abstände			
Cu(24)-O(1)	1.845(4)	Cu-S	2.1581(15)-2.739(2)
Cu(25)-O(1)	1.872(5)	Cu-P	2.2327(15)-2.291(2)
Cu(24)-C(75)	1.922(6)	P-S	2.032(2)-2.081(2)
Cu(25)-C(100)	1.931(6)		
Winkel			
C-Cu-O (Cu: KZ 2)	172.6(2)-173.4(2)	S-Cu-S	159.90(8)-179.46(6)
P-Cu-S (Cu: KZ 3)	104.74(6)-131.98(5)	S-Cu-S	104.11(5)-144.66(5)
S-Cu-S (Cu: KZ 3)	92.25(5)-131.50(6)	P-Cu-S	101.48(6)-121.44(6)

Präsenz der [Ph₂PS₂]⁻-Liganden und der peripheren [{Cu(dppm⁻)}₂O^tBu]⁻-Einheiten liegen, wobei die letzteren zu einem kationischen Clusterzentrum führen. Eine genauere Betrachtung des Gerüsts aus Kupfer- und Schwefelatomen zeigt, dass der Aufbau von **13** mit der Einführung von sechs kantenverknüpften S₆-Oktaedern mit nichtbindenden S...S Abständen von *ca.* 3.8-5Å veranschaulicht werden kann. Die Cu-Atome befinden sich entweder auf den Kanten (KZ 2) oder auf den Flächen (KZ 3) dieses Arrangements von leeren Oktaedern (Abbildung 3-20). Die verbleibenden Cu- und S-Atome verleihen dem [Cu₄₄S₂₄]-Kern sphärische Gestalt.

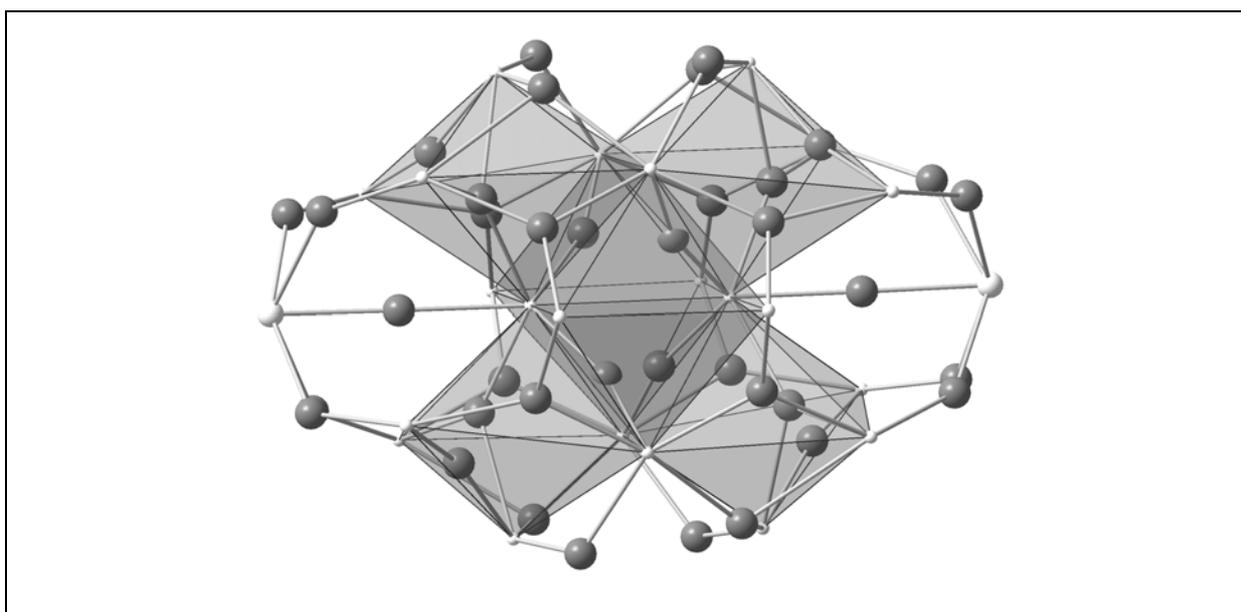


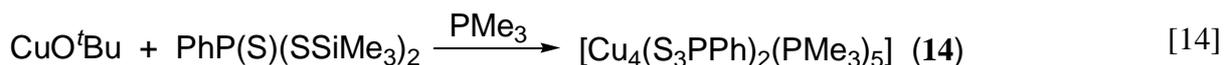
Abbildung 3-20: Komposition der zentralen kantenverknüpften S₆-Oktaeder im [Cu₄₄S₂₄]-Gerüst von **13** (Cu grau, S weiß).

3.3.2 Trithiophosphonato-Clusterkomplexe des Kupfers

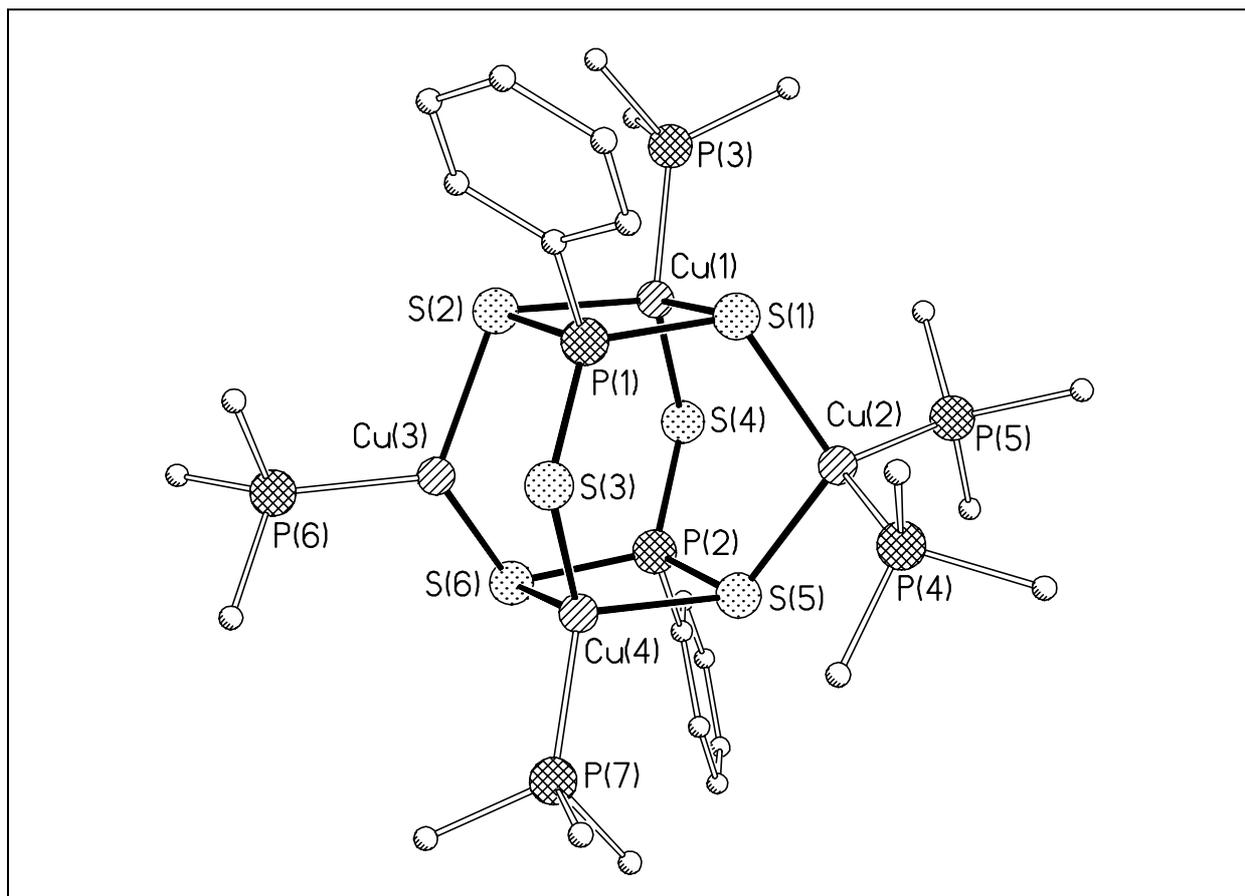
Nachdem die Darstellung von Ag-Trithiophosphonato-Komplexen über Reaktionen von $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ und Silbersalzen im Beisein von dppe über die Knüpfung einer P-P-Bindung zum neuartigen dianionischen Liganden $[\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}]^{2-}$ geführt hat, sollten in analogen Reaktionen Kupfersalze zur Synthese weiterer makrozyklischer Komplexe eingesetzt werden.

3.3.2.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (**14**)

Setzt man Phenyltrithiophosphonsäuretrimethylsilylester mit CuO^tBu um, so erhält man nach Eliminierung von $^t\text{BuOSiMe}_3$ das tripodale Anion $[\text{PhPS}_3]^{2-}$, das Cu^+ -Ionen auf verschiedene Arten koordinieren könnte. In Gegenwart von PMe_3 erhält man die Käfigverbindung $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (**14**) (Gleichung [14]).



14 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die vier Cu-Atome werden von zwei $[\text{PhPS}_3]^{2-}$ -Anionen in einem verzerrt kuboktaedrischen Käfig zusammengehalten, dessen Grundflächen aus zwei viergliedrigen $[\text{CuPS}_2]$ -Einheiten bestehen (Abbildung 3-21). Die μ_3 -S-Atome S1,2,5,6 der zwei Trithiophosphonat-Liganden koordinieren jeweils zwei Cu-Atome, wohingegen S3 und S4 nur an ein Kupferatom (Cu1 und Cu2) gebunden sind. Cu1 und Cu2 sind verzerrt tetraedrisch von drei S-Atomen und einem P-Atom eines PMe_3 -Liganden umgeben. Von den verbleibenden Cu-Atomen ist Cu3 verzerrt tetraedrisch von S1, S5, P5 und P6 umgeben, während Cu4 verzerrt trigonal planar an S2, S6 und P7 gebunden ist. [Cu3, Cu4 und P6 sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Die fehlgeordneten Cu-Positionen haben trigonal planare (Cu3A) und tetraedrische (Cu4A) Koordinationssphären]. Wie bei den Dithiophosphinat Komplexen (Abschnitt 3.3.1) unterscheiden sich die P-S-Bindungslängen in den $[\text{PhPS}_3]^{2-}$ -Liganden nicht signifikant [P-S 1.999(1)-2.050(1) Å]. Dabei sind Cu-S-Bindungen, in denen das S-Atom nur zweifach verbrückt, ca. 0.2 Å kürzer als die übrigen Cu-S-Abstände [z.B. Cu1-S4 2.262(1), Cu1-S2 2.453(1)]. Tabelle 3-15 enthält ausgewählte Abstände und Winkel in **14**.

Abbildung 3-21: Molekülstruktur von **14** im Kristall.Tabelle 3-15: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **14**.

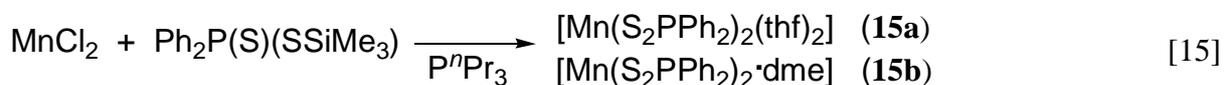
Abstände			
Cu-P	2.212(1)-2.254(1)	Cu(2)-S(5)	2.419(1)
P-S	1.999(1)-2.050(1)	Cu(2)-S(6)	2.591(1)
Cu(1)-S(4)	2.262(1)	Cu(3)-S(5)	2.358(1)
Cu(1)-S(2)	2.453(1)	Cu(3)-S(1)	2.363(1)
Cu(1)-S(1)	2.509(1)	Cu(4)-S(6)	2.197(1)
Cu(2)-S(3)	2.261(1)	Cu(4)-S(2)	2.335(1)
Winkel			
P(3)-Cu(1)-S(4)	121.70(4)	P(4)-Cu(2)-S(5)	109.55(4)
P(3)-Cu(1)-S(2)	106.97(5)	S(5)-Cu(2)-S(6)	81.83(3)
S(4)-Cu(1)-S(2)	114.86(4)	P(6)-Cu(3)-P(5)	117.05(5)
P(3)-Cu(1)-S(1)	108.20(4)	P(6)-Cu(3)-S(5)	101.30(4)
S(4)-Cu(1)-S(1)	115.26(4)	P(5)-Cu(3)-S(5)	108.81(5)
S(2)-Cu(1)-S(1)	83.12(3)	P(7)-Cu(4)-S(6)	123.40(4)
P(4)-Cu(2)-S(3)	118.21(4)	S(6)-Cu(4)-S(2)	122.28(4)

3.4 Untersuchungen zu Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Komplexen von Mangan und Nickel

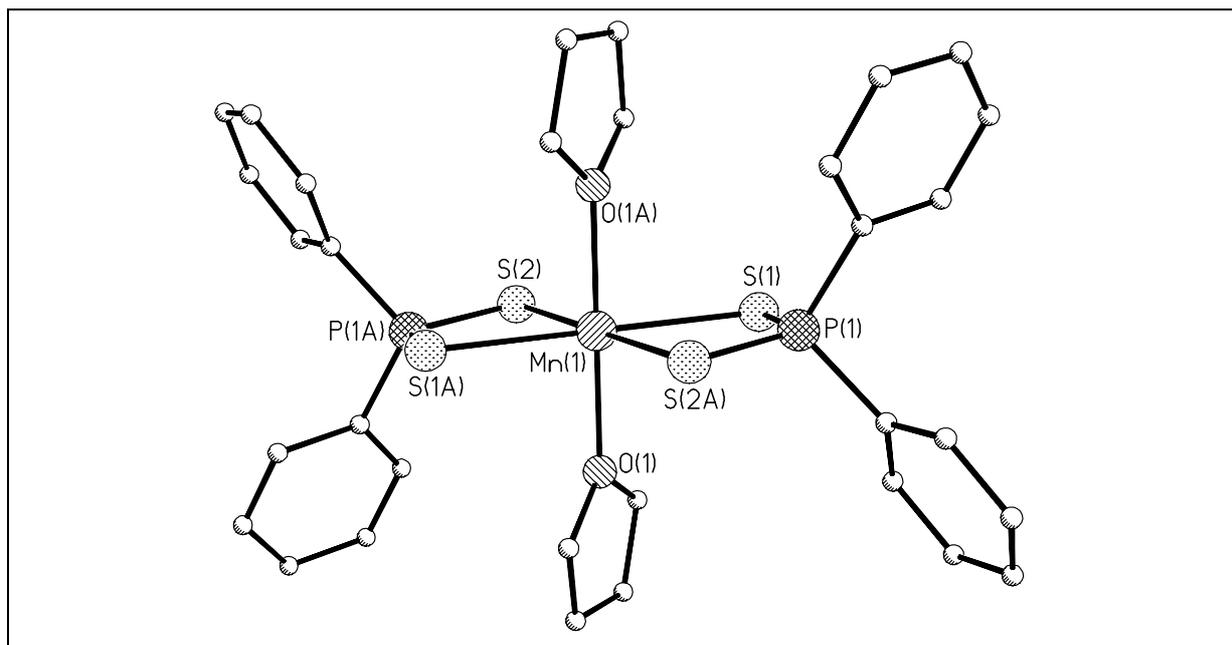
Untersuchungen der Reaktionen anderer Übergangsmetallsalze mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ und $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ könnten in Zukunft von Bedeutung sein. In diesem Zusammenhang wurden erste Untersuchungen mit Mn- und Ni-Salzen durchgeführt. Es sind wenige Beispiele von Mn-Komplexen mit Dithiophosphinato-Liganden bekannt und bisherige Syntheserouten zu diesen Verbindungen benutzten Redoxreaktionen von elementarem Mn oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen.⁷⁶ Für Nickel sind ebenfalls nur wenige Dithiophosphinato- und keine Trithiophosphonato-Komplexe bekannt.⁷⁷

3.4.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (**15a**) und $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2\cdot\text{dme}]$ (**15b**)

Bringt man MnCl_2 mit P^nPr_3 und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ in THF zur Reaktion, so erhält man farblose Kristalle der Verbindung $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (**15a**). $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2\cdot\text{dme}]$ (**15b**) erhält man durch Umkristallisation aus DME (Gleichung [15]).



15a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Das zentrale Mn-Atom wird dabei von je zwei S-Atomen der beiden axialen $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^{2-}$ -Liganden und zwei Molekülen THF oktaedrisch koordiniert (Abbildung 3-22). Tabelle 3-16 zeigt ausgewählte Bindungslängen und Winkel. Durch Umsetzung von MnCl_2 mit tertiären Phosphanen und $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ in verschiedenen Lösungsmittel gelang es bisher nicht, Trithiophosphonato-Komplexe herzustellen, die mithilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Es kann aber dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass größere Mn-Dithiophosphinato-Komplexe auf diesem Wege in Zukunft zugänglich sind. Die Struktur von **15b** und ausgewählte Bindungslängen in **15b** sind in Abbildung 3-23 und Tabelle 3-17 abgebildet. Gefundene Bindungsparameter in **15b** stimmen mit denen literaturbekannter Verbindungen weitgehend überein und sind der Vollständigkeit halber aufgeführt.⁷⁶

Abbildung 3-22: Molekülstruktur von **15a** im Kristall.Tabelle 3-16: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **15a**.

Abstände			
P-S	1.9976(9), 2.0052(9)	Mn-S	2.609(1), 2.6186(8)
Mn-O	2.212(2)		
Winkel			
S-P-S	113.11(3)	P-S-Mn	83.53(3)-83.64(3)
O-Mn-S	88.93(5)-91.07(5)	S-Mn-S	79.42(2), 100.57(2)

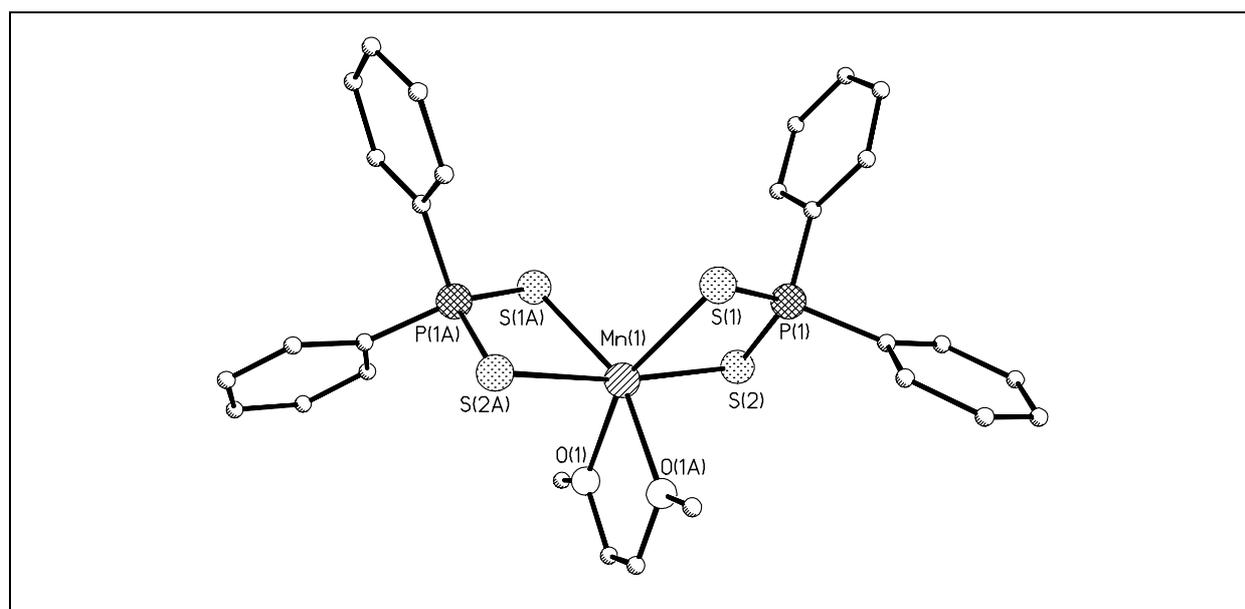
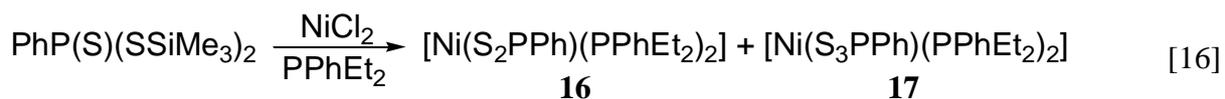
Abbildung 3-23: Molekülstruktur von **15b** im Festkörper.

Tabelle 3-17: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **15b**.

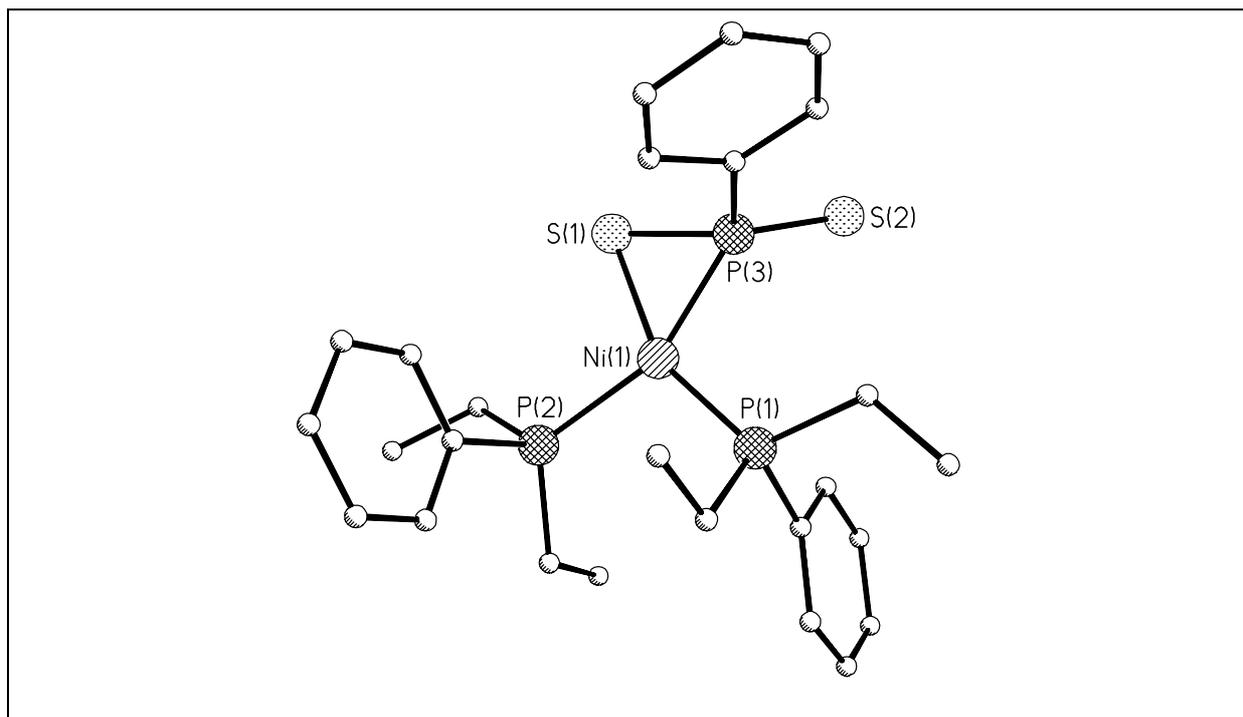
Abstände			
P-S	2.003(1), 2.005(1)	Mn-S	2.593(1), 2.620(1)
Mn-O	2.266(3)		
Winkel			
S-P-S	113.11(3)	P-S-Mn	84.40(4), 85.08(5)
O-Mn-O	71.5(1)	S-Mn-S	78.94(3), 96.16(4)

3.4.2 Synthese und Molekülstruktur von [Ni(S₂PPh)(PPhEt₂)₂] (**16**)

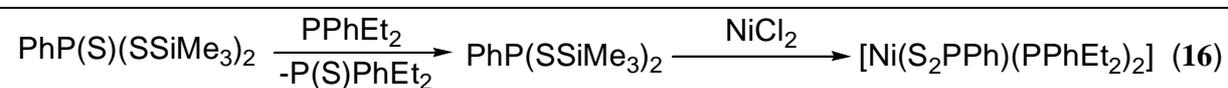
Setzt man NiCl₂ mit PPhEt₂ und PhP(S)(SSiMe₃)₂ in Diethylether um, lassen sich die gelbe Kristalle von [Ni(S₂PPh)(PPhEt₂)₂] (**16**) und rote Kristalle von [Ni(S₃PPh)(PPhEt₂)₂] (**17**) isolieren (Gleichung [16]).



16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Molekülstruktur von **16** (Abbildung 3-24) ist das Nickel-Atom quadratisch-planar von den Phosphor-Atomen der PPhEt₂-Liganden, S1 und P3 der [PPhS₂]²⁻-Gruppe umgeben. Das weitere S-Atom koordiniert nicht an Ni-Atom. Der beobachtete Ni1-S1- und P3-S1-Abstand ist nicht ungewöhnlich. Der kurze Abstand zwischen P3 und S2 entspricht den in der Literatur gefundenen Werten für P-S-Doppelbindungen.⁷⁸ In Tabelle 3-18 sind die wichtigsten Abstände und Winkel in **16** aufgelistet. P3 besitzt eine verzerrt-tetraedrische Umgebung, die offenbar eine Folge der quadratisch-planaren Koordination der Nickel-Atome ist. Die quadratisch-planare Koordination der Ni-Zentren ist deutlich verzerrt. Dies ist möglicherweise eine Folge des sterischen Anspruches der PPhEt₂-Liganden.

Abbildung 3-24: Molekülstruktur von **16** im Kristall.

Es ist anzunehmen, dass in **16** der P/S-Ligand $[\text{PhPS}_2]^-$ beim Zerfall von $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ entsteht. Vor der Reaktion von $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ mit NiCl_2 könnte eine Oxidation des eingesetzten Phosphanliganden zur Bildung von $\text{PhP}(\text{SSiMe}_3)_2$ führen.

Schema 3-5: Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von **16**.Tabelle 3-18: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **16**.

Abstände			
Ni(1)-P(3)	2.143(3)	Ni(1)-S(1)	2.220(3)
Ni(1)-P(2)	2.223(3)	S(1)-P(3)	2.023(4)
Ni(1)-P(1)	2.148(3)	S(2)-P(3)	1.976(4)
Winkel			
P(3)-Ni(1)-P(1)	100.4(2)	P(3)-Ni(1)-P(2)	155.6(2)
P(3)-Ni(1)-S(1)	55.2(2)	P(3)-S(1)-Ni(1)	60.5(2)
S(1)-Ni(1)-P(2)	100.6(2)	S(2)-P(3)-Ni(1)	125.2(2)
P(1)-Ni(1)-P(2)	103.8(2)	S(1)-P(3)-Ni(1)	64.3(2)
P(1)-Ni(1)-S(1)	155.6(2)		

3.4.3 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{S}_3\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (**17**)

Der bei der Darstellung von **16** (Gleichung [16]) anfallende Komplex **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. In Abbildung 3-25 ist die Struktur von **17** dargestellt. Ni1 ist verzerrt quadratisch planar von zwei P-Atomen des Phosphanliganden (P2, P3) und den Schwefelatomen S2, S3 der $[\text{PPhS}_3]^{2-}$ -Einheit koordiniert. Die Abstände zwischen Ni und S (ca. 2.23 Å) bzw. Ni und P (ca. 2.21-2.22 Å) entsprechen den zu erwartenden Werten für die jeweiligen Bindungen.⁷⁹ Der Abstand P-S zum nicht-koordinierenden S-Atom S1 ist mit 1.957(2) Å etwas kürzer als die übrigen P-S-Bindungen.

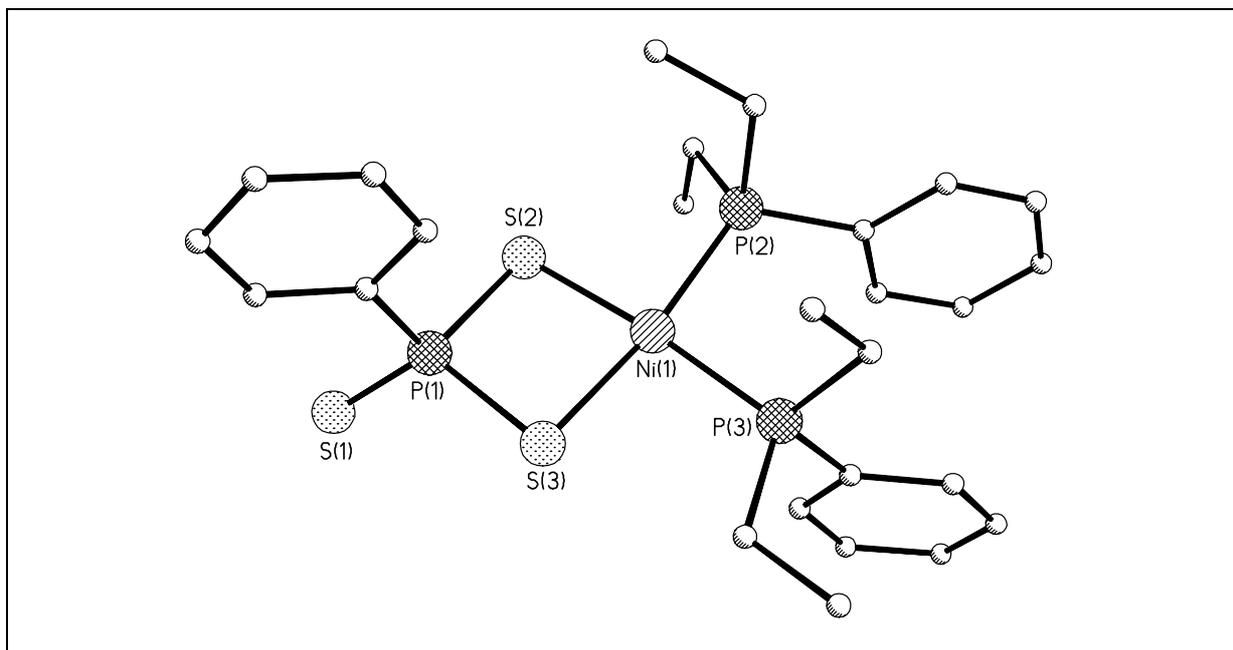


Abbildung 3-25: Molekülstruktur von **17** im Kristall.

Die Verzerrung der quadratisch-planaren Koordination kommt hier, wie auch in **16**, durch den sterischen Anspruch der Phosphanliganden zustande. Dies drückt sich deutlich in dem großen P2-Ni1-P3-Winkel von 96.5° aus (Tabelle 3-19).

Tabelle 3-19: Ausgewählte Bereiche beobachteter Bindungslängen/Å und -winkel/° in **17**.

Abstände			
Ni-P	2.220(2), 2.223(2)	S-P	1.957(2)-2.064(2)
Ni-S	2.230(2), 2.231(2)		
Winkel			
P-Ni-P	96.53(4)	S-P-S	94.47(6), 117.42(6)
P-Ni-S	88.33(4)-89.76(4)	S-Ni-S	85.55(4)
S(3)-P(1)-S(2)	94.47(6)		

3.4.4 Synthese und Molekülstruktur von [Et₂PhP–PS₂Ph] (**18**)

Um die Bildung von **16** und **17** zu verstehen wurde der Reaktionsverlauf genauer untersucht. Setzt man PPhEt₂ und PhP(S)(SSiMe₃)₂ in DME um, so lassen sich farblose Kristalle von [Et₂PhP–PS₂Ph] (**18**) isolieren (Gleichung [17]).



18 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Desweiteren gelang die Kristallisation in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur der orthorhombischen Modifikation von **18** ist in Abbildung 3-26 dargestellt und in Tabelle 3-20 sind die wichtigsten Abstände und Winkel in **18** aufgelistet. **18** besitzt eine bislang einzigartige Betain-Struktur, die für Diphosphane bislang im Festkörper nicht beobachtet wurde.

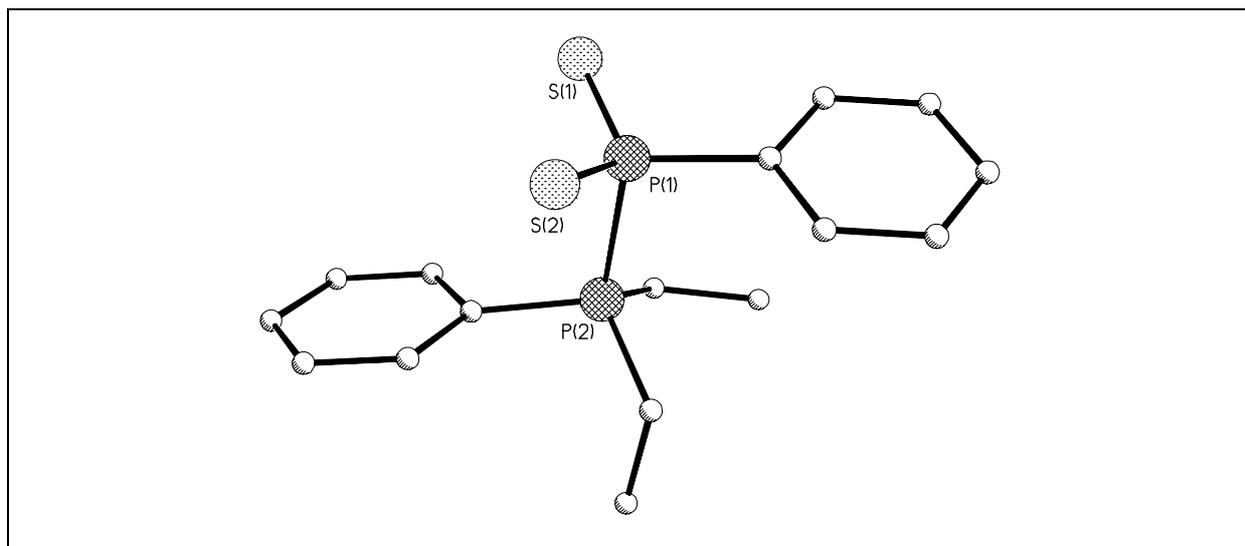
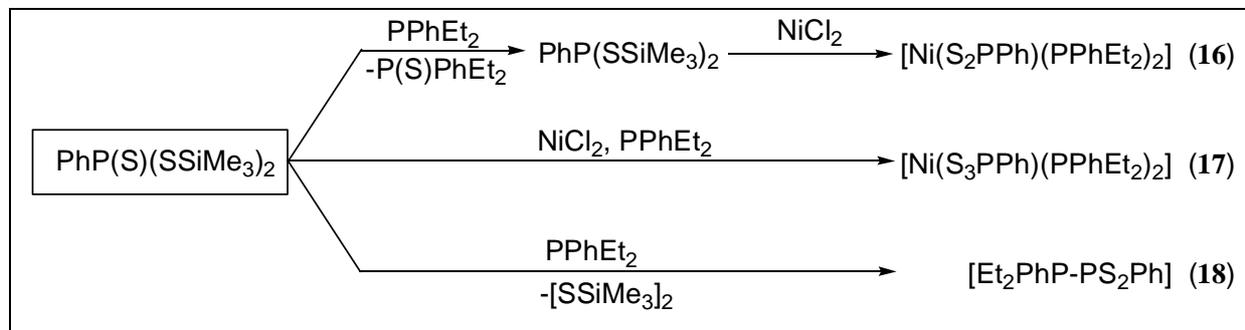


Abbildung 3-26: Molekülstruktur von **18** im Kristall.

Die Bildung deutet auf das Vorliegen komplexer Gleichgewichte in Lösung hin. Dabei könnte die Abspaltung von [SSiMe₃]₂ bei der Reaktion von PhP(S)(SSiMe₃)₂ mit PPhEt₂ zur Bildung von **18** führen. Der Verlauf der Reaktion ist ³¹P-NMR-spektroskopisch äußerst schwierig zu verfolgen, da viele Signale detektiert werden, die nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Lediglich das Produkt konnte durch Auflösen von Kristallen als ein Dublett von Dubletts im ³¹P-NMR identifiziert werden. Die P–P-Bindungslänge in **18** ist mit 2.2457(9) Å fast identisch mit dem gefundenen P–P-Bindungsabstand in **9** von 2.262(3) Å. Fast 40 Jahre nach der Entdeckung von Phosphoniumdithiophosphinaten durch E. Fluck *et al.* konnte mit

18 der erste Vertreter dieser Substanzklasse strukturell charakterisiert werden.⁸⁰ Da **18** auch als Nebenprodukt in Reaktionen auftritt, die zur Bildung von **16** und **17** führen, ist die Bildung von **16-18** in Schema 3-6 zusammengefasst.



Schema 3-6: Reaktionen von $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ mit Nickel(II)chlorid und PPhEt_2 .

Tabelle 3-20: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in **18**.

Abstände			
P-S	1.9651(9)-1.9670(9)	P-C	1.805(3)-1.836(3)
P-P	2.2457(9)		
Winkel			
S-P-S	122.44(4)	S-P-P	103.23(4)-103.33(4)

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen wurden alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließend durch Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträger wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt. Die Einwaage von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen und deren Lagerung sowie die Probenvorbereitung für die IR-Spektroskopie und die Elementaranalyse erfolgten in einer Glovebox (Typ Unilab) der Firma M. BRAUN unter Argonatmosphäre.

4.1.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit, destilliert und unter Inertgas (N_2) aufbewahrt. Diethylether und Toluol wurden über Natriumdraht und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert. Alkane wie n-Hexan und n-Heptan wurden vor der Destillation mehrere Stunden über Lithiumaluminiumhydrid erhitzt. Die für die Kernresonanz-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Benzol-D6 und Toluol-D8 wurden durch Rühren mit Natrium-Kalium-Legierung getrocknet. Deuteriochloroform wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend abdestilliert.

4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse

Die *Elementaranalysen* (C, H, N) wurden mit einem Vario EL-Analysenautomaten der Firma Elementar-Analysensysteme durchgeführt.

Für die Aufnahmen der *Massenspektren* (Maldi-TOF) stand das Gerät Applied Biosystems Voyager System 6059 zur Verfügung. Die Probenvorbereitung erfolgte durch Auftragen der Substanz auf eine Matrix aus 2,5-Dihydroxybenzoesäure.

Alle *Infrarotspektren* wurden mit einem Bruker XIFS 28-Spektrometer gemessen.

Die Aufnahmen der *Kernresonanzspektren* erfolgte mit den Geräten AMX300WB und AC250 der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen (Angaben in ppm) sind für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si auf SiMe_4 (TMS) und im Falle der ^{31}P -Messungen auf 85%-ige H_3PO_4 bezogen. Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sep = Septett, m = Multipllett, br = verbreitert.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Es standen folgende Ausgangssubstanzen zur Verfügung (in alphabetischer Reihenfolge):

AgCl , $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)$, AgOAc , CuBr , CuCl , CuOAc , DPPE, DPPM, DPPP, MnCl_2 , NiCl_2 , PPhEt_2 , PPh_3 .

4.2.1 Reinigung von CuCl

Das durch $\text{CuCl}(\text{OH})$ verunreinigte CuCl wird in verdünnter Salzsäure gerade gelöst. Danach verdünnt man mit destilliertem Wasser, bis das CuCl vollständig ausgefallen ist. Der weiße, feinkristalline Feststoff wird über einen G3-Glasfilter abfiltriert, dreimal mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.2.2 Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$

In einer 2L-Reaktionsflasche mit KPG-Rührer werden 24.5 g (1.0 mol) Natrium vorgelegt. Als Druckausgleich dient ein mit Toluol gefülltes Steigrohr. Man kondensiert etwa 1.2 L Ammoniak ein. Zu der violetten Lösung werden bei -45°C portionsweise 15.4 g (0.4 mol) Schwefel gegeben. Man läßt den Ammoniak langsam abdampfen. Anschließend suspendiert man den erhaltenen Feststoff in 125 mL THF, tropft langsam 116 g (135 mL, 1.0 mol) Me_3SiCl hinzu und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Der Niederschlag wird über einen G3-Glasfilter abfiltriert und zweimal mit je 100 mL THF extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden im Vakuum destilliert.⁸¹

Ausbeute: 85.0 g (64%).

^1H -NMR (250.1 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, 9H, CH_3) ppm.

^{29}Si -NMR (49.7 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta = -15.64$ (dez, SiMe_3 , $^2J_{\text{Si-H}} = 6.8$ Hz) ppm.

4.2.3 Darstellung von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$

20 g (0.161 mol) Na_2Se werden in 200 mL THF suspendiert. Unter Rühren tropft man innerhalb einer Stunde 41.1 mL (34.94 g, 0.322 mol) SiMe_3Cl hinzu und erhitzt anschließend für drei Stunden am Rückfluß. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt durch Vakuumdestillation ($60^\circ\text{C}/11\text{torr}$) erhalten.^{82,83}

Ausbeute: 27.0 g (74%).

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 18H, CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (49.7 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta = -11.5$ (dez, SiMe_3 , $^2J_{\text{Si-H}} = 3.2$ Hz) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (57.27 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta = 338.36$ ppm.

4.2.4 Darstellung von PMe_3

97.2 g (4.0 mol) Magnesiumspäne werden in einem 4L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer in 2L Diethylether suspendiert. Man leitet Chlormethan ein. Zum Starten der Grignard-Reaktion werden 0.2 mL Brom hinzugegeben. Wegen der Heftigkeit der einsetzenden Reaktion wird der Kolben mit Eiswasser gekühlt.

Nach Beendigung der Reaktion (8h) werden 116.3 mL (184.03 g, 1.34 mol) PCl_3 , gelöst in 300 mL Diethylether, innerhalb von 2h hinzugetropft und danach 3h unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolysiert das Gemisch mit 800 mL NaOH -Lösung und destilliert das entstandene Phosphan dabei auf 300 mL halbkonzentrierte HCl -Lösung.

Die etherische Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 150 mL halbkonzentrierter HCl -Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden im Stickstoffstrom gespült, bis kein Ethergeruch mehr wahrnehmbar ist. Zur Freisetzung des Phosphans wird die Lösung mit KOH -Plätzchen neutralisiert; das Phosphan wird dabei auf KOH -Pillen destilliert und mit überdestilliertem Wasser bei 0°C über Nacht ausgefroren. Das Rohprodukt wird bei $38\text{-}40^\circ\text{C}$ fraktioniert destilliert.⁸⁴

Ausbeute: 19.3 g (19%).

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta = 0.5499$ (s, 9H, $^2J_{\text{P-H}} = 2.39$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta = 61.87$ (dez, $^2J_{\text{P-H}} = 2.39$ Hz) ppm.

4.2.5 Darstellung von PEt_3 , P^nPr_3 und P^iPr_3

Man suspendiert 48.6 g (2.0 mol) Magnesium in 100 mL Diethylether. Zum Starten der Reaktion gibt man 5 mL unverdünntes, frisch destilliertes Bromalkan hinzu und rührt, bis sich

die Grignard-Verbindung bildet (Graufärbung, Sieden des Lösungsmittels). Danach tropft man innerhalb von 3 h den restlichen Teil der 2.2 mol Bromalkan, gelöst in 500 mL Diethylether, hinzu und kocht zwei Stunden unter Rückfluß, bis das gesamte Mg abreagiert hat. Man kühlt die Lösung auf 0°C ab, tropft vorsichtig 55.1 mL (86.52 g, 0.630 mol) PCl_3 hinzu (heftige Reaktion), rührt 18 h und kocht 4 h unter Rückfluß. Nach der Hydrolyse mit 800 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung wird die etherische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Die nach Abkondensieren des Lösungsmittels zurückbleibende Flüssigkeit wird anschließend fraktioniert destilliert. Man erhält das tertiäre Phosphan als farblose Flüssigkeit.⁸⁵⁻⁸⁹

 PEt_3 :

Sdp.: 122°C/760 torr

Ausbeute: 27.4 g (37%)

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = -19.16$ (s) ppm. **P^nPr_3 :**

Sdp.: 65°C/10 torr

Ausbeute: 50.1 g (50%)

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = -33.7$ (s) ppm. **P^iPr_3 :**

Sdp.: 64°C/12 torr

Ausbeute: 50.2 g (50%)

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, THF-d_8 , 25°C): $\delta = 20.7$ (s) ppm.

4.2.6 Darstellung von $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$

80 g (2.0 mol) Kalium werden in 1.2 L Toluol mit Hilfe eines KPG - Rührers bei 80 °C suspendiert. Anschließend werden über 4 h 60.6 mL (0.44 mol) frisch destilliertes PhPCl_2 , gelöst in 200 mL Toluol, zugetropft. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluss werden bei 0 °C 130 mL (1 mol) frisch destilliertes SiMe_3Cl über 2 h zugetropft. Danach wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, der Rückstand abfiltriert und einmal mit 50 mL und einmal mit 25 mL Toluol ausgewaschen. Das Reinprodukt wurde durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck erhalten.⁹⁰

Ausbeute: 65.2 g (58%).

Sdp. 76 °C/10⁻¹ torr

^1H -NMR (400.1 MHz, 25°C, CD_3CN): δ = 0.24 ppm (d, 18H, $^3J_{\text{HP}} = 4.97$ Hz, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 7.24–7.27 ppm und 7.44–7.50 (m, 5H, Ph) ppm.

^{29}Si -NMR (49.7 MHz, 25°C, CD_3CN): δ = 1.52–2.43 (m) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.26 MHz, 25°C, CD_3CN): δ = -137 (s) ppm.

4.2.7 Darstellung von Ph_2PNa

13 g (59 mmol) Diphenylchlorphosphan, 5 g (0.22 mol) Natriumdraht und 100 mL Dibutylether werden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss erwärmt. Es bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag (NaCl), und nach etwa einstündigem Kochen nimmt die bis dahin farblose Lösung eine immer intensiver werdende gelbe Färbung an. Nach insgesamt zwei Stunden wird die Mischung unter Stickstoff in einen anderen Kolben überführt, während das überschüssige Natrium in Form von glänzenden Kugeln im Reaktionskolben zurückbleibt. Zur nachstehenden Umsetzung wird die hergestellte Suspension verwendet. Hierbei wird angenommen, dass sich sämtliches eingesetztes Diphenylchlorphosphan zu Natriumdiphenylphosphid umgesetzt hat.⁹¹

4.2.8 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$

Eine Lösung von 2.6 g (24 mmol) Trimethylchlorsilan in 40 mL Diethylether wird tropfenweise einer Suspension von Ph_2PNa in 150 mL Diethylether zugesetzt. Nach kurzem Sieden wird unter Luftausschluss vom NaCl abzentrifugiert, der Diethylether aus der klaren farblosen Lösung abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Hierbei wird das Trimethylsilyldiphenylphosphan als farbloses, lauchartig riechendes Öl erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln. An feuchter Luft wird sie schnell zu Trimethylsilanol und Diphenylphosphan hydrolysiert.⁹¹

Ausbeute: 4.0 g (64.7%)

Sdp.: 126–127 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, 25°C, C_6D_6): δ = -63 (s) ppm.

4.2.9 Darstellung von $\text{PhPS}(\text{SSiMe}_3)_2$

1.0 g (31 mmol) Schwefelblüte werden in einem Rundkolben mit Hilfe eines Kühlbad auf 0°C gebraucht. Zur Schwefelblüte werden dann 2.95 mL (10.4 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ zupipettiert und das Reaktionsgemisch wird gerührt. Der Schwefel löst sich innerhalb 3 bis 4 Stunden auf.

Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 12 Stunden weitergerührt. Man erhält eine farblose, zähe Flüssigkeit von $\text{PhPS}(\text{SSiMe}_3)_2$. Die Umsetzung verläuft quantitativ.⁶⁵

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = 62$ (s) ppm.

4.2.10 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{SSiMe}_3)$

1.0 g (31 mmol) Schwefelblüte werden in 20 mL Toluol suspendiert und mit Hilfe eines Kühlbad auf 0°C gebracht. Zur Suspension werden 4 mL (15 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ gegeben und das Reaktionsgemisch wird gerührt. Der Schwefel löst sich innerhalb von 1 bis 2 Stunden auf. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und noch 12 Stunden weitergerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig abkondensiert. Man erhält eine farblose, zähe Flüssigkeit von $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{SSiMe}_3)$.⁹²

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, 25°C, C_6D_6): $\delta = 54.6$ (m) ppm.

4.2.11 Darstellung von $[\text{CuO}^t\text{Bu}]$

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von wasserfreiem CuBr (98 %) mit KO^tBu (95 %) in THF. Ein 250 mL Dreihalskolben mit einem 100 mL Tropftrichter, einem Abgang mit Hahn und Olive und einem 3 cm Magnetstab wird mit 34.0 g (237 mmol) CuBr befüllt und in 100 mL THF suspendiert. In einem 100 mL Kolben werden 24.0 g (214 mmol) KO^tBu in 80 mL THF gelöst. Die Lösung wird in den Tropftrichter überführt. Die Suspension aus CuBr und THF wird mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend tropft man die KO^tBu -Lösung langsam innerhalb von *ca.* 20 min hinzu. Nach vollendeter Zugabe lässt man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und ersetzt den Tropftrichter durch einen Stopfen. Die Mischung wird 14 h gerührt bis eine schwach gelbe Suspension entsteht. Indem man ein 25°C warmes Wasserbad unter den Reaktionskolben stellt, entfernt man das Lösungsmittel vorsichtig unter reduziertem Druck. Der Rückstand (*ca.* 56 g) wird in eine Extraktions-Fritte mit Stickstoff-Abgang überführt, welche danach auf einen 250 mL Dreihalskolben mit Stickstoff-Abgang und Magnetfisch, befüllt mit *ca.* 200 mL *n*-Hexan, aufgesetzt wird. Unter einem Stickstoff-Strom wird ein Rückflusskühler auf die Extraktions-Fritte aufgesetzt. Das Hexan wird gerührt und mit einem Heizpilz solange zum Sieden erhitzt bis *ca.* 60 mL Hexan auf den Rückstand destilliert wurden. Dann wird der Heizpilz entfernt und der Hahn am Stickstoff-Abgang verschlossen. Nach der Filtration wird der Hahn wieder geöffnet und das Hexan nochmals auf den Rückstand destilliert. Die letzten beiden Arbeitsschritte werden über

3 h fortgesetzt. Danach wird der Heizpilz entgültig entfernt und lässt den 250 mL Dreihalskolben über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen, wobei das Produkt auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge kann für eine weitere Extraktion verwendet werden.⁹³

Ausbeute 64 %.

4.3 Darstellung der neuen Verbindungen

4.3.1 Darstellung von $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPh}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ (**1**)

0.23 g (1.0 mmol) AgCF_3CO_2 werden in 15 mL Diglyme gelöst und auf -40°C gekühlt. Unter Rühren werden 0.2 mL (1.0 mmol) P^nPr_3 und 0.32 mL (1.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ zugegeben. Nach 4 h Rühren bei -40°C wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach etwa zwei Tagen erhält man bei 0°C große farblose Kristalle von **1**. Ausbeute 46 %.

4.3.2 Darstellung von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PEt}_3)]_2$ (**2**)

0.16 g (1.12 mmol) AgCl werden in 15 mL Diethylether suspendiert und durch Zugabe von 0.35 mL (2.24 mmol) PEt_3 gelöst. Zu der farblosen Lösung gibt man 0.35 mL (1.12 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird filtriert und auf die Hälfte eingeeengt. Große farblose Kristalle von **2** erhält man bei Raumtemperatur. Ausbeute 41%.

4.3.3 Darstellung von $1/\infty[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_\infty$ (**3**)

Eine Lösung von 0.23 g (1.0 mmol) AgCF_3CO_2 und 0.2 g (0.5 mmol) dppe in 20 mL Dichlormethan werden bei -40°C mit 0.32 mL (1.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ versetzt. Unter Rühren wird die klare Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, aus der ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach einem Tag wird die farblose Lösung vom Bodensatz getrennt und auf die Hälfte eingeeengt. Durch Übersichten mit Hexan erhält man nach einem halben Tag kleine farblose Plättchen von **3** in einer Ausbeute von 45%.

4.3.4 Darstellung von $1/\infty[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COS})_2(\text{dppe})_3]_\infty$ (**4**)

0.23 g (1.0 mmol) AgCF_3CO_2 und 0.4 g (1.0 mmol) dppe werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und auf -40°C gekühlt. Durch Zugabe von 0.32 mL (1.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ entsteht nach einstündigem Rühren eine klare Lösung, die langsam auf 0°C erwärmt wird. Nach Lagerung der Lösung bei 0°C bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die hellgelbe Lösung wird vom Feststoff abpipettiert und mit Heptan überschichtet. Nach zwei Tagen erhält man farblose Kristalle von **4** in einer Ausbeute von 62%.

4.3.5 Darstellung von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_2$ (**5**)

0.23 g (1.0 mmol) AgCF_3CO_2 und 0.2 g (0.5 mmol) dppe werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und bei -50°C mit 0.16 mL (0.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ versetzt. Die Lösung nimmt bei Zugabe von 0.06 mL (0.24 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ sofort eine orangene Farbe an. Unter Rühren wird die Lösung langsam auf -20°C erwärmt. Kleine farblose Kristalle von **5** bilden sich bei -20°C innerhalb von drei Tagen. Ausbeute 52%.

4.3.6 Darstellung von $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**)

Beim Lösen von 0.23 g (1.0 mmol) AgCF_3CO_2 und 0.19 g (0.5 mmol) dppm in 20 mL THF und folgender Zugabe von 0.16 mL (0.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ bei -50°C entsteht ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird dann auf -60°C abgekühlt und mit 0.04 mL (0.25 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Der farblose Niederschlag löst sich dabei unter Bildung einer gelben Lösung auf. Die Lösung wird langsam auf -30°C erwärmt. Nach einer Woche bei -30°C erwärmt man vorsichtig auf 0°C und lagert wieder eine Woche wobei sich eine rote Lösung bildet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Mischung filtriert und das Filtrat auf zwei Drittel eingeeengt, 0.6 mL Heptan zugegeben und bei 0°C aufbewahrt. Nach vier Tagen wird abermals farbloser Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisieren nach Lagerung der Reaktion bei 0°C für eine Woche farblose Blöcke von **6**. Ausbeute 38%.

4.3.7 Darstellung von $[\text{Ag}_{10}(\mu_6\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_8]$ (**7**)

Eine Lösung von 0.23 g (1.0 mmol) AgCF_3CO_2 und 0.2 g (0.5 mmol) dppe in 20 mL Dichlormethan werden bei -40°C mit 0.16 mL (0.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ versetzt. Nach einigen Minuten wird 0.04 mL (0.25 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ zugegeben. Die zuvor farblose Lösung färbt sich sofort gelb. Innerhalb halbes Tages wird gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der nun orangefarbenen Lösung erhält man durch Überschichten mit Hexan nach einer Woche gelbe Kristalle von **7**. Ausbeute 48%.

4.3.8 Darstellung von $1/\infty[\{\text{Ag}(\mu\text{-S})(\text{SPh}_2)\}_2(\text{dppp})]_\infty$ (**8**)

Zu einer Lösung von 0.23 g (1.0 mmol) AgCF_3CO_2 und 0.21 g (0.5 mmol) dppp in 20 mL Dichlormethan werden bei -30°C 0.32 mL (1.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ gegeben. Die klare Lösung wird langsam auf 0°C erwärmt. Nach vier Tage Lagerung bei 0°C wird auf drei

Viertel des Volumens eingeengt und mit Heptan überschichtet. Kleine farblose Kristalle von **8** bilden sich nach einem Tag. Ausbeute 41%.

4.3.9 Darstellung von $1/\infty[\{\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}\}\cdot\text{dppe}]_\infty$ (**9**) und $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$ (**10**)

Eine hellgelbe Lösung von 0.24 g (1.44 mmol) AgOAc und 0.57 g (1.44 mmol) dppe in 20 mL Dichlormethan wird bei -40°C mit 0.58 mL (1.44 mmol) $\text{PhP(S)}(\text{SSiMe}_3)_2$ versetzt. Die Lösung entfärbt sich augenblicklich. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren langsam auf -10°C erwärmt und zwei Tage bei 0°C im Kühlschrank aufbewahrt. Bei Zugabe von 0.7 mL Heptan bildet sich farbloser Niederschlag, der sich löst, wenn man das Gemisch schüttelt. Lagerung der Reaktion bei 0°C für zwei Wochen ergibt farblose kuboktaedrische Kristalle von **9**. Ausbeute 35%. **10** bildet sich bei Raumtemperatur innerhalb von drei Wochen. Ausbeute 22%.

9: ^{31}P -NMR (101.256 MHz, CDCl_3 , 25°C , 65% H_3PO_4) $\delta = 84.4, 81.2$ (s, $\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}$), 0.8 ppm (br. s, $\text{Ph}_2\text{P-}$), eine zusätzliche Resonanz wurde bei 45.0 ppm detektiert (d, $^3J_{\text{PP}} = 60$ Hz, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P(S)}(\text{Ph}_2)$); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{384}\text{H}_{348}\text{Ag}_{12}\text{P}_{36}\text{S}_{24}$: C 56.65, H 4.31, gefunden C 57.03 H 3.92%.

10: Schmp. $166\text{--}168^\circ\text{C}$ (Zerfall in braune Schmelze $>172^\circ\text{C}$); ^{31}P -NMR (121.485 MHz, CDCl_3 , 25°C , 65% H_3PO_4): $\delta = 93.2, 89.4$ (s, $\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}$), 82.0 und 79.4 (dd, $^1J_{\text{PP}} = 56$ Hz, $\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}$), 45.2 (br. m, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P(S)}(\text{Ph}_2)$), 28.3 ppm (m, $^3J_{\text{PP}} = 59$ Hz, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P(S)}(\text{Ph}_2)$), Kopplung mit $^{107/109}\text{Ag}$ konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P(S)}(\text{Ph}_2)$; IR (CsI, Nujol) $\tilde{\nu} = 1439$ (P-Ph), 690, 612 (P=S), 579, 508, 466 cm^{-1} (P-P und P-S); MS (Maldi TOF), m/z (%) 538.39 (30) [dppeSAg^+], 430.61 (100) [dppeS^+], 398.69 (8) [dppe^+]; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{228}\text{H}_{204}\text{Ag}_{12}\text{P}_{24}\text{S}_{30}$: C 46.07, H 3.46, gefunden C 46.05, H 3.50%.

4.3.10 Darstellung von $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (**11a**) und $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (**11b**)

11a: Zu einer Lösung von 0.14 g (1.02 mmol) CuO^iBu in 15 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.11 mL (1.02 mmol) PMe_3 gegeben. Zu der braunen Lösung gibt man nun 0.16 mL (0.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{P(S)}(\text{SSiMe}_3)$ und rührt 1 h. Die hellbraune Suspension wird filtriert

und auf die Hälfte eingengt. Lagerung der Lösung bei 0°C für 24 h ergibt farblose Kristalle von **11a**. Ausbeute 38 %.

11b: 0.2 g (1.39 mmol) CuBr werden in 30 mL Diethylether suspendiert und durch Zugabe von 0.55 mL (2.79 mmol) PⁱPr₃ gelöst. Zu der farblosen Lösung gibt man 0.22 mL (0.69 mmol) Ph₂P(S)(SSiMe₃) wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird filtriert und auf die Hälfte eingengt. Nach Lagerung der Lösung bei Raumtemperatur für 5 h konnten große farblose Kristalle von **11b** isoliert werden. Ausbeute 53 %.

4.3.11 Darstellung von $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (**12**) und $[\text{Cu}_{48}\text{S}_{20}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dppm}^-)_4(\text{dppm})_4]$ (**13**)

Zu einer Lösung von 0.14 g (1.02 mmol) CuO^tBu und 0.19 g (0.5 mmol) dppm in 22 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.16 mL (0.5 mmol) Ph₂P(S)(SSiMe₃) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und auf 15 mL eingengt. Nach zwei Tagen Lagerung der gelben Lösung bei Raumtemperatur kann man sehr kleine gelbe Kristalle von **12** isolieren, die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet sind. Ausbeute 48%.

Während der Lagerung der Reaktion bei Raumtemperatur für einen Monat tritt eine Verfärbung nach dunkelrot auf. Lagerung bei 0°C für drei Monate ergab große dunkelbraune Kristalle von **13**. Ausbeute 18%.

4.3.12 Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (**14**)

Eine Lösung von 0.14 g (1.02 mmol) CuO^tBu in 15 mL Toluol wird bei Raumtemperatur mit 0.11 mL (1.02 mmol) PMe₃ versetzt. Zu der braunen Lösung gibt man 0.2 mL (0.5 mmol) PhP(S)(SSiMe₃)₂ und rührt 1 h. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das hellbraune Filtrat auf die Hälfte eingengt. Nach drei Tagen bei 0°C entstehen farblose Kristalle von **14**. Ausbeute 52 %.

4.3.13 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (**15a**) und $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2\cdot\text{dme}]$ (**15b**)

0.13 g (1.0 mmol) MnCl₂ wird in 20 mL THF suspendiert. Man gibt bei Raumtemperatur 0.4 mL (2.0 mmol) PⁱⁱPr₃ zu. Unter starkem Rühren werden 0.64 mL (2.0 mmol) Ph₂P(S)(SSiMe₃) zugetropft, wobei sich die Suspension auflöst und die Lösung gelb wird. Nach zweistündigem Rühren wird die Lösung auf die Hälfte eingengt und das Produkt unter

Erwärmen umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle von **15a** in einer Ausbeute von 60%. Umkristallisation von **15a** aus DME ergibt **15b** in einer Ausbeute von 50%.

4.3.14 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (**16**) und $[\text{Ni}(\text{S}_3\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (**17**)

Zu einer Suspension aus 0.1 g (0.78 mmol) NiCl_2 in 20 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 0.27 mL (1.56 mmol) PPhEt_2 gegeben. Unter starkem Rühren werden 0.16 mL (0.4 mmol) $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ umgesetzt. Die gelbe Suspension färbt sich nach fünfzehnstündigem Rühren dunkelrot. Die Reaktionsmischung wird filtriert. Nach wenigen Tagen Lagerung bei 0°C bilden sich hellgelbe kleine Plättchen von **16** neben roten Kristallen von **17**.

16: Ausbeute 23%.

17: Ausbeute 30%.

4.3.15 Darstellung von $[\text{Et}_2\text{PhP-PS}_2\text{Ph}]$ (**18**)

Zu einer Lösung von 0.13 mL (0.77 mmol) PPhEt_2 in 15 ml DME werden bei Raumtemperatur 0.08 mL (0.2 mmol) $\text{PhP}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)_2$ gegeben. Die farblose Lösung wird 12 h gerührt und auf die Hälfte eingeeengt. Lagerung der Lösung bei 0°C für drei Tage ergibt farblose Kristalle von **18** in einer Ausbeute von 48 %. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_2$: C 56.79, H 5.96, gefunden C 56.64, H 5.99%; ^{31}P -NMR (101.256 MHz, C_6D_6 , 25°C, 65% H_3PO_4) $\delta = 71.1$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 94$ Hz, PhPS_2), 52.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 94$ Hz, $\text{PhEt}_2\text{P-}$) ppm.

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die Beugungsmessungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem Flächendetektor vom Typ STOE IPDS bzw. STOE IPDS2 und einem STOE STADI IV Diffraktometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode der Firma SCHNEIDER mit Mo-Anode (Wellenlänge der Mo- K_{α} -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die sich anschließende Kristallstrukturanalyse lässt sich in folgende Punkte gliedern:

1. Ermittlung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500–1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
4. Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Hilfe des Programmsystems SHELXS-97 und SHELXL-97 an einem Windows-PC.⁵⁴
5. Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen.
6. Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 für die gesamte Matrix.

Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} ; wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

In den folgenden Tabellen sind die Atomkoordinaten (multipliziert mit 10^4) und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} bzw. U_{eq} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) angegeben. U_{eq} ist definiert als ein

Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. Soweit nicht anders beschrieben wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet.

Die in den Tabellen angegebenen Formeln und Molmassen beinhalten zusätzlich zu der jeweiligen nummerierten Verbindung im Gitter gebundenes Lösungsmittel. Kristalldaten der Verbindungen **1, 2, 3, 5, 6, 7, 9-14** sind veröffentlicht.⁹⁴⁻⁹⁶ Kopien der Daten können unter Angabe der jeweiligen CSD Nummer kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK [Fax: (+44)-1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]

5.2 Kristallographische Daten

5.2.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ (1)

Tabelle 5-1: Kristallographische Daten zu 1.

Formel	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{Ag}_2\text{P}_4\text{S}_4$
Molmasse	1034.78
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 10.593(2) b = 13.647(3) c = 16.334(3) β = 93.62(3)
Zellvolumen /[Å ³]	2356.6(8)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.458
μ /[mm ⁻¹]	1.172
F(000)	1064
2θ Bereich	8.08-63.96
gemessene /unabhängige Reflexe	13121 / 5540; [$R_{\text{int}} = 0.0513$]
Verfeinerte Parameter	235
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0552
$wR2$ (alle Daten)	0.1757
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.432 / -1.486
CSD Nummer	231697

Tabelle 5-2: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **1**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	1601(1)	9879(1)	381(1)	49(1)
P(1)	982(1)	11988(1)	-287(1)	29(1)
P(2)	3108(1)	9686(1)	1506(1)	38(1)
S(1)	2007(1)	11062(1)	-904(1)	38(1)
S(2)	-282(1)	11378(1)	421(1)	36(1)
C(1)	213(3)	12877(3)	-970(2)	30(1)
C(2)	115(4)	12741(3)	-1815(2)	43(1)
C(3)	-497(4)	13438(4)	-2313(3)	55(1)
C(4)	-1006(4)	14260(4)	-1984(3)	51(1)
C(5)	-916(4)	14402(3)	-1153(3)	50(1)
C(6)	-319(4)	13717(3)	-645(3)	42(1)
C(7)	2009(3)	12743(3)	392(2)	30(1)
C(8)	2889(4)	13351(3)	58(3)	43(1)
C(9)	3671(4)	13932(3)	561(3)	53(1)
C(10)	3569(4)	13919(3)	1396(3)	45(1)
C(11)	2716(4)	13317(3)	1737(3)	46(1)
C(12)	1928(4)	12733(3)	1241(2)	39(1)
C(13)	4082(4)	8589(3)	1442(3)	43(1)
C(14)	3338(4)	7652(3)	1321(3)	54(1)
C(15)	4182(5)	6784(4)	1170(4)	63(1)
C(16)	4271(4)	10641(3)	1711(3)	50(1)
C(17)	5015(5)	10895(4)	982(3)	59(1)
C(18)	6048(5)	11650(4)	1164(4)	74(2)
C(19)	2261(5)	9558(4)	2455(3)	59(1)
C(20)	3058(5)	9381(5)	3236(3)	67(1)
C(21)	2227(6)	9161(5)	3948(3)	77(2)

5.2.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PEt}_3)]_2$ (2)

Tabelle 5-3: Kristallographische Daten zu 2.

Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{Ag}_2\text{P}_4\text{S}_4$
Molmasse	950.62
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 11.838(2) b = 12.881(3) c = 14.180(3) β = 103.49(3)
Zellvolumen /[Å ³]	2102.6(7)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.502
μ /[mm ⁻¹]	1.306
F(000)	968
2θ Bereich	8.14-63.82
gemessene /unabhängige Reflexe	7915 / 4722; [$R_{\text{int}} = 0.0899$]
Verfeinerte Parameter	208
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0597
wR_2 (alle Daten)	0.1845
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	2.143 / -1.271
CSD Nummer	231698

Tabelle 5-4: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **2**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	4730(1)	3766(1)	158(1)	43(1)
P(1)	5134(1)	4679(1)	-2055(1)	29(1)
P(2)	3196(1)	2515(1)	-20(1)	45(1)
S(1)	6182(1)	4165(1)	-832(1)	41(1)
S(2)	6050(1)	4281(1)	1884(1)	42(1)
C(1)	4414(4)	3603(3)	-2772(3)	32(1)
C(2)	3214(4)	3577(4)	-3124(3)	40(1)
C(3)	2699(4)	2742(4)	-3684(3)	48(1)
C(4)	3373(5)	1945(4)	-3900(3)	50(1)
C(5)	4570(5)	1970(4)	-3561(3)	48(1)
C(6)	5088(4)	2791(3)	-3000(3)	39(1)
C(7)	6034(3)	5217(3)	-2810(3)	30(1)
C(8)	5501(4)	5603(4)	-3707(3)	44(1)
C(9)	6160(5)	6049(4)	-4301(4)	52(1)
C(10)	7353(5)	6118(4)	-3975(4)	50(1)
C(11)	7880(4)	5718(4)	-3088(3)	43(1)
C(12)	7240(4)	5273(3)	-2491(3)	35(1)
C(13)	1849(6)	2813(6)	-922(6)	78(2)
C(14)	1459(7)	3903(6)	-872(8)	93(3)
C(15)	2728(6)	2240(5)	1088(4)	71(2)
C(16)	3704(7)	2027(5)	1953(5)	81(2)
C(17)	3516(7)	1199(4)	-385(6)	72(2)
C(18)	4114(7)	1155(5)	-1187(6)	73(2)

5.2.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_\infty$ (3)

Tabelle 5-5: Kristallographische Daten zu 3.

Formel	$\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{Ag}_2\text{P}_6\text{S}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse	1680.96
Temperatur /[K]	100(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 13.3838(7) b = 21.7325(14) c = 26.2802(17)
Zellvolumen /[Å ³]	7644.0(8)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	4, 1.461
μ /[mm ⁻¹]	0.929
F(000)	3424
2θ Bereich	3.9-56.3
gemessene /unabhängige Reflexe	19898 / 8249; [$R_{\text{int}} = 0.0847$]
Verfeinerte Parameter	424
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0656
wR_2 (alle Daten)	0.1438
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.123 / -0.712
CSD Nummer	261880

Tabelle 5-6: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **3**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	3863(1)	3464(1)	2009(1)	24(1)
S(1)	2782(1)	3171(1)	1176(1)	31(1)
S(2)	4524(1)	4278(1)	1303(1)	25(1)
P(1)	3874(1)	3655(1)	844(1)	24(1)
C(1)	4820(4)	3128(3)	589(3)	26(1)
C(2)	5816(4)	3305(3)	566(3)	35(2)
C(3)	6523(5)	2905(3)	362(4)	45(2)
C(4)	6252(5)	2333(3)	189(4)	46(2)
C(5)	5263(5)	2152(3)	216(3)	38(2)
C(6)	4539(5)	2545(3)	413(3)	32(1)
C(7)	3411(4)	4042(3)	273(3)	25(1)
C(8)	4078(4)	4289(3)	-79(3)	32(1)
C(9)	3748(5)	4611(3)	-505(3)	36(1)
C(10)	2720(5)	4693(3)	-575(3)	40(2)
C(11)	2041(5)	4452(3)	-227(3)	41(2)
C(12)	2389(4)	4132(3)	196(3)	32(1)
P(2)	2831(1)	3890(1)	2712(1)	22(1)
P(3)	72(1)	2775(1)	2569(1)	22(1)
C(13)	3526(4)	4022(2)	3298(3)	24(1)
C(14)	4441(4)	4334(3)	3264(3)	32(1)
C(15)	4994(4)	4441(3)	3707(3)	35(2)
C(16)	4676(4)	4240(3)	4177(3)	33(1)
C(17)	3771(4)	3924(3)	4211(3)	36(1)
C(18)	3205(4)	3815(3)	3777(3)	31(1)
C(19)	2176(3)	4621(2)	2602(2)	21(1)
C(20)	2224(4)	4883(3)	2119(3)	29(1)
C(21)	1696(4)	5432(3)	2024(3)	35(2)
C(22)	1145(4)	5708(2)	2402(3)	32(1)
C(23)	1096(4)	5441(3)	2884(3)	31(1)
C(24)	1600(4)	4898(3)	2987(3)	28(1)
C(25)	1791(4)	3378(2)	2896(2)	22(1)
C(26)	1248(4)	3170(2)	2404(2)	24(1)
C(27)	-396(4)	2505(2)	1951(2)	22(1)
C(28)	118(4)	2576(3)	1493(3)	34(2)
C(29)	-281(5)	2359(3)	1040(3)	37(2)
C(30)	-1208(5)	2061(3)	1040(3)	36(1)

C(31)	-1714(4)	1987(3)	1497(3)	32(1)
C(32)	-1327(4)	2209(3)	1944(3)	26(1)
C(33)	501(4)	2063(3)	2871(3)	26(1)
C(34)	1085(4)	1636(2)	2598(3)	27(1)
C(35)	1362(4)	1084(3)	2834(3)	31(2)
C(36)	1066(4)	965(3)	3328(3)	35(2)
C(37)	501(4)	1379(3)	3592(3)	31(1)
C(38)	200(4)	1933(3)	3366(3)	29(1)
Cl(1)	1291(2)	1152(1)	963(1)	78(1)
Cl(2)	3296(2)	826(1)	622(1)	71(1)
C(41)	2044(5)	586(3)	661(4)	50(2)

5.2.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COS})_2(\text{dppe})_3]_\infty$ (**4**)

Tabelle 5-7: Kristallographische Daten zu **4**.

Formel	$\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{AgF}_3\text{OP}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse	919.46
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 13.546(3) b = 13.586(3) c = 13.967(3) α = 60.95(3) β = 83.90(3) γ = 66.95(3)
Zellvolumen /[Å ³]	2056.4(7)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.485
μ /[mm ⁻¹]	0.834
F(000)	934
2θ Bereich	3.28-56.5
gemessene /unabhängige Reflexe	16147 / 9359; [R _{int} = 0.0889]
Verfeinerte Parameter	437
R1 [I>2 σ (I)]	0.0753
wR2 (alle Daten)	0.1647
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.415 / -1.910

Tabelle 5-8: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **4**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	406(1)	-752(1)	3043(1)	31(1)
P(1)	1078(1)	-1400(2)	1596(1)	32(1)
P(2)	1504(1)	-2285(2)	4894(1)	33(1)
P(3)	292(1)	1323(2)	2607(1)	33(1)
C(1)	1381(6)	-3022(6)	2106(5)	36(2)
C(2)	560(6)	-3419(7)	2182(7)	48(2)
C(3)	762(7)	-4638(8)	2616(7)	57(2)
C(4)	1811(8)	-5490(8)	3003(8)	66(3)
C(5)	2627(7)	-5113(8)	2940(7)	58(2)
C(6)	2440(6)	-3903(7)	2496(6)	46(2)
C(7)	2325(5)	-1234(6)	1062(5)	34(2)
C(8)	3016(6)	-1225(7)	1730(6)	43(2)
C(9)	4007(6)	-1163(8)	1411(8)	58(2)
C(10)	4289(6)	-1065(8)	394(8)	56(2)
C(11)	3596(7)	-1049(9)	-277(8)	67(3)
C(12)	2634(6)	-1141(8)	58(6)	53(2)
C(13)	138(5)	-686(6)	348(6)	37(2)
C(14)	1649(5)	-3892(6)	5643(6)	38(2)
C(15)	1228(7)	-4339(8)	5159(6)	47(2)
C(16)	1418(7)	-5585(8)	5694(8)	57(2)
C(17)	1979(7)	-6332(8)	6697(8)	62(2)
C(18)	2395(8)	-5907(8)	7203(8)	68(3)
C(19)	2207(7)	-4672(7)	6657(7)	61(2)
C(20)	2928(5)	-2481(6)	4785(5)	37(2)
C(21)	3624(6)	-3346(7)	4510(7)	54(2)
C(22)	4684(6)	-3444(8)	4327(8)	68(3)
C(23)	5043(7)	-2693(8)	4437(8)	68(3)
C(24)	4357(8)	-1820(10)	4675(10)	79(3)
C(25)	3280(6)	-1704(8)	4855(8)	62(2)
C(28)	-706(5)	2664(6)	1483(5)	37(2)
C(29)	-1559(6)	2538(8)	1144(7)	49(2)
C(30)	-2351(7)	3537(9)	334(7)	65(3)
C(31)	-2288(8)	4644(9)	-133(7)	67(3)
C(32)	-1480(8)	4807(8)	201(8)	70(3)
C(33)	-676(7)	3808(7)	1027(7)	52(2)
C(34)	1531(5)	1566(6)	2150(6)	39(2)

C(35)	1805(6)	1736(7)	1124(7)	53(2)
C(36)	2770(8)	1882(8)	758(8)	70(3)
C(37)	3457(7)	1830(9)	1444(10)	74(3)
C(39)	2241(6)	1516(8)	2831(8)	56(2)
C(40)	-15(5)	1755(6)	3695(6)	36(2)
C(41)	-1137(5)	1802(6)	4045(5)	34(2)
C(42)	-2139(9)	-596(10)	3664(9)	79(3)
Cl(1)	5227(3)	-4406(4)	1557(3)	120(1)
Cl(2)	5124(4)	-6571(4)	1725(4)	138(1)
C(44)	5753(11)	-6028(12)	2230(11)	104(4)
S(1)	-1428(2)	-948(3)	2853(2)	79(1)
O(1)	-1917(9)	-293(11)	4314(10)	144(4)
C(43)	-3229(8)	-617(9)	3806(8)	71(3)
F(1)	-3540(16)	-967(13)	3187(12)	86(1)
F(2)	-3404(12)	-1177(14)	4800(9)	86(1)
F(3)	-3914(11)	580(10)	3382(12)	86(1)
F(3A)	-3982(8)	87(10)	4146(10)	86(1)
F(2A)	-3068(9)	-1811(10)	4720(8)	86(1)
F(1A)	-3682(13)	-638(11)	3046(9)	86(1)

5.2.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]_2$ (5)

Tabelle 5-9: Kristallographische Daten zu 5.

Formel	$\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{Ag}_2\text{P}_6\text{S}_4 \cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse	1893.27
Temperatur /[K]	100(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 11.989(3) b = 13.981(4) c = 27.467(8) α = 96.05(2) β = 100.80(2) γ = 109.33(2)
Zellvolumen /[Å ³]	4197(2)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.498
μ /[mm ⁻¹]	1.009
F(000)	1922
2θ Bereich	3.1-50.0
gemessene /unabhängige Reflexe	8517 / 7512; [$R_{\text{int}} = 0.0479$]
Verfeinerte Parameter	430
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1033
wR_2 (alle Daten)	0.2943
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.764 / -0.849
CSD Nummer	261881

Tabelle 5-10: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **5**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	4930(1)	7712(1)	2268(1)	40(1)
Ag(2)	893(1)	5798(1)	3015(1)	39(1)
S(1)	3216(4)	8510(3)	1749(2)	47(1)
S(2)	6050(4)	8781(3)	1650(2)	49(1)
P(1)	4535(4)	9063(3)	1392(2)	41(1)
C(1)	4914(10)	10450(6)	1426(5)	35(4)
C(2)	4034(9)	10793(9)	1180(6)	66(5)
C(3)	4266(12)	11843(10)	1215(7)	115(9)
C(4)	5377(13)	12551(7)	1497(6)	66(5)
C(5)	6256(10)	12208(7)	1744(5)	58(4)
C(6)	6024(9)	11158(8)	1708(5)	51(4)
C(7A)	3930(30)	8638(19)	721(9)	60(10)
C(8A)	4330(30)	9233(15)	370(11)	51(7)
C(9A)	3920(30)	8820(20)	-141(10)	81(12)
C(10A)	3110(40)	7810(20)	-302(9)	79(7)
C(11A)	2710(30)	7215(16)	49(11)	71(10)
C(12A)	3120(30)	7629(17)	561(10)	53(8)
C(7B)	4010(30)	8460(20)	712(10)	60(10)
C(8B)	4910(20)	8510(20)	447(12)	70(10)
C(9B)	4580(20)	8140(30)	-68(13)	92(14)
C(10B)	3350(30)	7710(30)	-319(10)	79(7)
C(11B)	2460(20)	7660(20)	-54(12)	65(9)
C(12B)	2790(30)	8030(20)	462(12)	64(9)
S(3)	-156(3)	4688(3)	3627(2)	40(1)
S(4)	2707(4)	5060(4)	3508(2)	54(2)
P(2)	1405(3)	4445(3)	3866(2)	37(1)
C(13)	1085(11)	3065(5)	3830(5)	55(7)
C(14)	1289(13)	2502(7)	3430(4)	50(4)
C(15)	924(14)	1436(7)	3377(5)	65(5)
C(16)	356(13)	934(5)	3724(5)	61(4)
C(17)	152(14)	1497(7)	4124(5)	60(4)
C(18)	517(13)	2563(7)	4177(5)	50(4)
C(19)	2010(8)	4921(7)	4540(3)	31(4)
C(20)	1426(7)	5383(7)	4828(4)	47(3)
C(21)	1919(9)	5732(7)	5342(4)	52(4)
C(22)	2996(9)	5620(7)	5568(3)	48(3)

C(23)	3580(8)	5158(8)	5280(4)	59(4)
C(24)	3087(8)	4808(7)	4766(4)	54(4)
P(3)	4242(3)	5815(3)	2017(2)	37(1)
P(4)	385(3)	5043(3)	2108(2)	38(1)
C(25)	5238(8)	5214(7)	2356(4)	36(3)
C(26)	6447(9)	5560(7)	2326(4)	46(3)
C(27)	7250(8)	5152(8)	2580(5)	70(5)
C(28)	6843(9)	4399(8)	2864(5)	67(5)
C(29)	5634(10)	4052(7)	2894(4)	45(3)
C(30)	4831(8)	4460(7)	2640(4)	48(3)
C(31)	3964(12)	5263(7)	1349(4)	42(5)
C(32)	3421(13)	4206(7)	1177(4)	59(4)
C(33)	3204(16)	3809(6)	668(5)	72(5)
C(34)	3531(18)	4468(9)	332(4)	83(6)
C(35)	4075(16)	5525(9)	505(4)	75(5)
C(36)	4291(13)	5923(6)	1013(5)	52(4)
C(37)	2757(13)	5179(11)	2164(7)	42(5)
C(38)	1784(15)	5494(12)	1873(7)	50(6)
C(39)	-98(10)	3646(5)	1926(4)	36(4)
C(40)	-309(12)	3031(7)	2290(3)	48(3)
C(41)	-642(12)	1969(6)	2160(4)	55(4)
C(42)	-764(13)	1522(5)	1668(5)	59(4)
C(43)	-553(14)	2137(7)	1304(4)	64(4)
C(44)	-219(12)	3198(7)	1433(4)	56(4)
C(45)	-718(9)	5432(8)	1686(5)	43(5)
C(46)	-425(10)	6481(7)	1685(5)	58(4)
C(47)	-1253(13)	6832(7)	1405(6)	65(5)
C(48)	-2374(12)	6135(10)	1127(6)	96(7)
C(49)	-2667(10)	5086(9)	1128(6)	67(5)
C(50)	-1839(10)	4735(6)	1407(5)	53(4)
P(5)	5418(3)	8473(2)	3172(2)	34(1)
P(6)	1537(3)	7684(2)	3240(2)	34(1)
C(51)	6472(9)	8060(7)	3601(4)	39(5)
C(52)	7532(10)	8739(6)	3932(5)	46(3)
C(53)	8312(10)	8361(9)	4224(5)	70(5)
C(54)	8032(12)	7304(9)	4184(6)	82(6)
C(55)	6971(13)	6625(6)	3853(6)	77(6)
C(56)	6191(10)	7003(7)	3561(5)	58(4)
C(57)	6026(10)	9888(4)	3343(4)	47(5)

C(58)	6655(11)	10425(6)	3021(4)	48(3)
C(59)	7208(12)	11492(6)	3142(4)	53(4)
C(60)	7133(12)	12021(4)	3584(4)	50(4)
C(61)	6504(11)	11484(6)	3907(4)	47(3)
C(62)	5950(11)	10418(6)	3786(4)	43(3)
C(63)	4076(13)	8068(10)	3438(7)	40(5)
C(64)	3035(13)	8352(11)	3118(7)	38(5)
C(65)	1682(10)	8244(6)	3897(3)	39(5)
C(66)	2020(10)	9303(6)	4043(4)	44(3)
C(67)	2101(12)	9716(5)	4537(4)	52(4)
C(68)	1844(13)	9071(7)	4885(4)	53(4)
C(69)	1506(13)	8012(7)	4739(4)	66(5)
C(70)	1425(11)	7599(5)	4245(4)	54(4)
C(71)	537(8)	8265(6)	2881(4)	34(4)
C(72)	903(8)	8911(7)	2544(4)	42(3)
C(73)	97(10)	9303(7)	2280(4)	56(4)
C(74)	-1076(9)	9048(8)	2353(5)	68(5)
C(75)	-1442(8)	8402(8)	2690(5)	57(4)
C(76)	-635(9)	8010(7)	2954(4)	54(4)
C(81)	3557(19)	11365(16)	2372(8)	77(6)
Cl(1)	2381(6)	11828(5)	2158(3)	96(3)
Cl(2)	3749(6)	11370(4)	3031(3)	97(3)
C(82)	5170(20)	7533(17)	4868(11)	101(8)
Cl(3)	4739(7)	8657(6)	4865(3)	95(3)
Cl(4)	6095(9)	7567(6)	5464(6)	162(6)
C(83)	2520(40)	1000(20)	-585(13)	137(12)
Cl(5)	3600(20)	2185(14)	-260(9)	212(6)
Cl(6)	2290(20)	116(13)	-190(9)	209(6)
C(84)	820(50)	8570(30)	675(19)	220(30)
Cl(7)	580(20)	9669(13)	913(9)	212(6)
Cl(8)	-320(30)	7947(18)	114(13)	268(9)
C(85)	680(40)	4680(30)	224(14)	102(16)
Cl(9)	-19(18)	5460(12)	451(9)	197(6)

5.2.6 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (6)Tabelle 5-11: Kristallographische Daten zu **6**.

Formel	$\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{Ag}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_7\text{S}_6 \cdot 4\text{thf}$
Molmasse	2349.52
Temperatur /[K]	150(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 13.0485(4) b = 18.3371(7) c = 24.3232(9) α = 99.433(3) β = 92.912(3) γ = 108.337(3)
Zellvolumen /[Å ³]	5417.0(3)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.440
μ /[mm ⁻¹]	0.986
F(000)	2388
2θ Bereich	3.18-56.36
gemessene /unabhängige Reflexe	44828 / 24445; [$R_{\text{int}} = 0.0817$]
Verfeinerte Parameter	956
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0650
wR_2 (alle Daten)	0.1892
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.468 / -1.062
CSD Nummer	261882

Tabelle 5-12: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **6**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	-2975(1)	5598(1)	1692(1)	48(1)
Ag(2)	-847(1)	7065(1)	2385(1)	54(1)
Ag(3)	-1737(1)	8038(1)	3291(1)	49(1)
Ag(4)	-3873(1)	5906(1)	2888(1)	50(1)
S(1)	-2204(1)	6945(1)	1480(1)	48(1)
S(2)	-3424(1)	7457(1)	2633(1)	46(1)
P(1)	-2966(1)	7652(1)	1878(1)	43(1)
S(3)	-1047(1)	5435(1)	1944(1)	45(1)
S(4)	-1841(1)	6264(1)	3117(1)	48(1)
P(2)	-1344(1)	5384(1)	2739(1)	42(1)
S(5)	-2025(2)	7892(1)	4299(1)	65(1)
S(6)	-4567(1)	6671(1)	3705(1)	51(1)
P(3)	-3415(1)	7069(1)	4359(1)	51(1)
P(4)	-4435(1)	4396(1)	1352(1)	43(1)
P(5)	-5407(1)	4764(1)	2447(1)	49(1)
P(6)	820(1)	8114(1)	2385(1)	48(1)
P(7)	95(1)	8959(1)	3386(1)	48(1)
C(1)	-4171(3)	7593(3)	1439(1)	47(1)
C(2)	-4966(3)	7852(3)	1683(1)	71(2)
C(3)	-5850(3)	7870(3)	1349(2)	78(2)
C(4)	-5941(3)	7629(3)	771(2)	68(2)
C(5)	-5146(4)	7370(3)	527(1)	68(2)
C(6)	-4261(3)	7352(3)	861(1)	58(2)
C(7)	-2075(3)	8651(2)	1925(2)	54(1)
C(8)	-2139(4)	9237(3)	2350(2)	68(2)
C(9)	-1475(5)	10005(2)	2381(2)	89(3)
C(10)	-748(4)	10188(2)	1986(3)	94(3)
C(11)	-684(3)	9602(3)	1561(2)	89(3)
C(12)	-1347(3)	8834(3)	1530(2)	68(2)
C(13)	-111(2)	5433(2)	3150(1)	43(1)
C(14)	621(3)	5117(3)	2891(1)	58(2)
C(15)	1544(3)	5116(3)	3202(2)	67(2)
C(16)	1736(3)	5432(3)	3772(2)	61(2)
C(17)	1004(3)	5748(3)	4031(1)	60(2)
C(18)	81(3)	5748(2)	3720(1)	57(1)
C(19)	-2338(3)	4450(2)	2785(1)	46(1)

C(20)	-2451(3)	3787(2)	2384(1)	56(1)
C(21)	-3191(3)	3070(2)	2431(2)	66(2)
C(22)	-3817(3)	3016(2)	2877(2)	68(2)
C(23)	-3703(3)	3679(3)	3278(2)	66(2)
C(24)	-2964(3)	4396(2)	3232(1)	55(1)
C(25)	-3107(3)	6221(2)	4551(2)	60(2)
C(26)	-3953(3)	5522(3)	4515(2)	63(2)
C(27)	-3738(4)	4865(2)	4635(2)	78(2)
C(28)	-2678(4)	4908(3)	4791(2)	83(3)
C(29)	-1833(3)	5608(3)	4827(2)	82(3)
C(30)	-2047(3)	6264(3)	4707(2)	70(2)
C(31)	-4022(3)	7436(3)	4961(1)	58(2)
C(32)	-3382(3)	8036(3)	5385(2)	67(2)
C(33)	-3846(4)	8304(3)	5844(2)	77(2)
C(34)	-4950(4)	7972(3)	5880(2)	83(2)
C(35)	-5590(3)	7373(3)	5456(2)	74(2)
C(36)	-5126(3)	7105(2)	4997(2)	67(2)
C(37)	-5458(3)	4437(2)	827(1)	49(1)
C(38)	-5444(3)	5168(2)	734(2)	59(2)
C(39)	-6210(4)	5227(2)	340(2)	75(2)
C(40)	-6991(3)	4554(3)	39(2)	72(2)
C(41)	-7005(3)	3823(2)	132(2)	65(2)
C(42)	-6238(3)	3765(2)	526(2)	56(1)
C(43)	-4011(3)	3562(2)	1064(2)	48(1)
C(44)	-3009(3)	3715(2)	854(2)	50(1)
C(45)	-2625(3)	3103(3)	663(2)	66(2)
C(46)	-3244(4)	2338(2)	682(2)	71(2)
C(47)	-4245(4)	2185(2)	891(2)	70(2)
C(48)	-4629(3)	2797(2)	1082(2)	58(2)
C(49)	-5197(4)	4018(4)	1912(2)	50(1)
C(50)	-6454(3)	5063(3)	2112(2)	58(2)
C(51)	-7382(3)	4512(3)	1807(2)	78(2)
C(52)	-8175(3)	4754(3)	1562(2)	98(3)
C(53)	-8038(4)	5547(4)	1622(3)	113(4)
C(54)	-7110(4)	6098(3)	1927(3)	96(3)
C(55)	-6318(3)	5856(3)	2172(2)	75(2)
C(56)	-6091(3)	4149(2)	2939(1)	54(2)
C(57)	-6455(4)	3336(2)	2815(1)	73(2)
C(58)	-6915(4)	2913(2)	3217(2)	77(2)

C(59)	-7012(4)	3303(3)	3742(2)	73(2)
C(60)	-6649(4)	4116(3)	3865(1)	70(2)
C(61)	-6188(4)	4539(2)	3464(2)	61(2)
C(62)	1133(4)	8270(2)	1682(1)	53(1)
C(63)	1632(4)	9009(2)	1563(2)	68(2)
C(64)	1870(4)	9089(3)	1021(2)	82(2)
C(65)	1609(5)	8431(4)	598(1)	85(2)
C(66)	1110(5)	7692(3)	716(2)	98(3)
C(67)	873(4)	7612(2)	1258(2)	74(2)
C(68)	2071(2)	8039(2)	2701(2)	48(1)
C(69)	2029(3)	7403(2)	2951(2)	65(2)
C(70)	2978(3)	7342(2)	3195(2)	77(2)
C(71)	3968(3)	7917(3)	3188(2)	66(2)
C(72)	4010(2)	8553(2)	2938(2)	64(2)
C(73)	3061(3)	8614(2)	2694(2)	60(2)
C(74)	780(4)	9066(3)	2747(2)	46(1)
C(75)	1048(3)	8736(2)	3858(2)	52(1)
C(76)	708(3)	8041(2)	4060(2)	62(2)
C(77)	1419(4)	7861(2)	4417(2)	78(2)
C(78)	2471(4)	8376(3)	4573(2)	82(2)
C(79)	2811(3)	9071(3)	4371(2)	96(3)
C(80)	2100(3)	9251(3)	4014(2)	77(2)
C(81)	188(3)	9960(2)	3704(2)	56(1)
C(82)	-242(4)	10052(2)	4212(2)	64(2)
C(83)	-200(4)	10792(3)	4481(2)	74(2)
C(84)	270(4)	11440(2)	4242(2)	79(2)
C(85)	700(4)	11348(2)	3734(2)	75(2)
C(86)	659(4)	10608(3)	3465(2)	65(2)
O(1°)	3355(15)	11320(10)	1932(8)	143(6)
O(2°)	2958(10)	10754(7)	2595(5)	87(3)
C(111)	3537(12)	10903(8)	2257(6)	72(4)
C(121)	4630(11)	10718(7)	2266(5)	68(3)
F(1A)	4963(11)	10765(7)	2785(5)	122(4)
F(2A)	4494(9)	10007(5)	2043(4)	98(3)
F(3A)	5395(9)	11215(6)	2082(4)	101(3)
O(1B)	1615(14)	11727(10)	2027(7)	58(4)
O(2B)	2329(11)	12645(8)	1521(6)	38(3)
C(112)	1620(20)	12266(15)	1779(10)	72(7)
C(122)	530(20)	12501(15)	1785(11)	90(10)

F(1B)	470(20)	12947(13)	1442(10)	121(8)
F(2B)	-250(20)	11897(12)	1647(10)	118(7)
F(3B)	590(40)	12880(20)	2273(10)	205(18)
O(1C)	1912(16)	11040(12)	1226(9)	71(5)
O(2C)	2639(11)	12352(8)	1352(6)	39(3)
C(113)	1988(15)	11704(13)	1112(8)	47(4)
C(123)	1118(19)	11687(12)	601(10)	75(8)
F(1C)	1531(18)	11668(12)	138(9)	113(7)
F(2C)	886(14)	12315(9)	684(7)	81(5)
F(3C)	291(19)	11115(11)	594(11)	127(8)
O(201)	-478(18)	11942(13)	2558(9)	160(7)
C(201)	360(20)	12448(16)	2350(12)	126(8)
C(202)	-50(20)	12948(17)	2022(15)	169(12)
C(203)	-1110(20)	12279(17)	1786(12)	140(9)
C(204)	-1500(20)	11930(20)	2273(12)	157(11)
O(301)	-1219(12)	12593(9)	3563(7)	223(6)
C(301)	-465(11)	13421(8)	3738(6)	137(4)
C(302)	-926(9)	13867(6)	4181(5)	103(3)
C(303)	-1492(7)	13277(5)	4462(4)	85(2)
C(304)	-1778(12)	12519(8)	4086(6)	136(4)
O(401)	4387(10)	10329(7)	5568(5)	171(4)
C(401)	3588(13)	10696(10)	5730(7)	156(5)
C(402)	3213(10)	10546(7)	6257(5)	111(3)
C(403)	3316(13)	9757(9)	6252(7)	164(6)
C(404)	4291(9)	9772(7)	5884(5)	107(3)
O(501)	7260(20)	10650(15)	459(10)	154(11)
C(501)	6760(30)	10467(13)	962(11)	133(9)
O(511)	6972(12)	10493(8)	373(5)	72(3)
C(511)	7291(18)	10341(12)	905(9)	102(6)
C(502)	6359(11)	9645(7)	978(6)	122(4)
C(503)	6650(20)	9282(14)	430(10)	135(9)
C(504)	7170(20)	9943(14)	141(11)	131(8)
C(513)	5450(20)	9706(18)	622(11)	146(10)
C(514)	5977(16)	10072(14)	155(9)	113(7)
O(601)	-9890(30)	5237(17)	-360(12)	218(11)
C(601)	-10780(20)	4534(15)	-268(11)	229(10)
C(602)	-11050(30)	4656(17)	282(13)	149(10)
C(603)	-10240(20)	5454(17)	486(13)	150(10)

5.2.7 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}_{10}(\mu_6\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_8]$ (7)

Tabelle 5-13: Kristallographische Daten zu 7.

Formel	$\text{C}_{192}\text{H}_{160}\text{Ag}_{20}\text{P}_{16}\text{S}_{34}$
Molmasse	6210.16
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 14.5801(8) b = 25.5104(10) c = 29.2566(3) α = 80.152(3) β = 89.249(4) γ = 81.269(4)
Zellvolumen /[Å ³]	10596.3(7)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.946
μ /[mm ⁻¹]	2.306
F(000)	6072
2θ Bereich	2.8-52.0
gemessene /unabhängige Reflexe	56220 / 37400; [$R_{\text{int}} = 0.0705$]
Verfeinerte Parameter	1114
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0756
wR2 (alle Daten)	0.1573
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.766 / -1.704
CSD Nummer	261883

Tabelle 5-14: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **7**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1A)	7832(2)	-2750(1)	4836(1)	59(1)
Ag(1B)	7880(8)	-2888(4)	4683(3)	54(2)
Ag(2)	9866(1)	-2889(1)	4370(1)	71(1)
Ag(3A)	9209(5)	-2131(3)	3421(3)	62(2)
Ag(3B)	9477(8)	-2185(4)	3418(4)	67(3)
Ag(4)	8747(1)	-2822(1)	2733(1)	39(1)
Ag(5A)	7010(2)	-2136(1)	3031(1)	61(1)
Ag(5B)	7160(6)	-2000(4)	3230(3)	74(2)
Ag(6)	6110(1)	-2886(1)	3718(1)	62(1)
Ag(7)	6046(1)	-2151(1)	4445(1)	59(1)
Ag(8)	9209(1)	-2098(1)	5107(1)	54(1)
Ag(9)	8191(1)	-1707(1)	4176(1)	59(1)
Ag(10)	8712(1)	-3331(1)	3726(1)	66(1)
S(1)	7836(3)	-2497(2)	3888(1)	53(1)
S(2)	7653(2)	-2068(2)	5483(1)	50(1)
S(3)	6599(2)	-1272(2)	4492(1)	48(1)
P(1)	6978(2)	-1344(2)	5165(1)	45(1)
C(1)	7688(6)	-819(3)	5200(3)	48(3)
C(2)	7614(6)	-354(4)	4868(3)	63(4)
C(3)	8184(7)	29(3)	4897(3)	67(4)
C(4)	8828(6)	-52(4)	5258(3)	81(5)
C(5)	8903(6)	-517(4)	5590(3)	69(4)
C(6)	8333(6)	-900(3)	5561(3)	61(4)
C(7)	5959(7)	-1167(5)	5499(3)	54(3)
C(8)	5540(9)	-1573(4)	5758(4)	119(7)
C(9)	4752(9)	-1443(6)	6013(4)	126(8)
C(10)	4384(7)	-907(6)	6009(4)	93(6)
C(11)	4803(9)	-501(5)	5750(5)	133(8)
C(12)	5591(9)	-631(4)	5495(4)	111(7)
S(4)	10575(2)	-2765(2)	5429(1)	53(1)
S(5)	9202(2)	-3538(2)	4992(1)	49(1)
P(2)	9909(2)	-3402(1)	5546(1)	42(1)
C(13)	10725(6)	-4007(3)	5722(3)	33(2)
C(14)	11674(6)	-3993(3)	5697(3)	66(4)
C(15)	12299(5)	-4466(4)	5810(3)	77(5)
C(16)	11974(7)	-4953(3)	5949(3)	73(4)

C(17)	11026(8)	-4967(3)	5974(3)	89(5)
C(18)	10401(5)	-4494(4)	5861(3)	73(4)
C(19)	9116(5)	-3366(4)	6030(2)	39(3)
C(20)	8243(6)	-3521(4)	6024(2)	50(3)
C(21)	7675(5)	-3504(4)	6408(3)	62(4)
C(22)	7981(6)	-3333(4)	6798(2)	60(4)
C(23)	8854(6)	-3179(4)	6804(2)	57(4)
C(24)	9422(5)	-3195(4)	6419(3)	46(3)
S(6)	9383(3)	-1276(2)	4498(1)	51(1)
S(7)	10798(3)	-2232(2)	3978(1)	68(1)
P(3)	10640(3)	-1548(2)	4247(1)	46(1)
C(25)	11511(6)	-1628(4)	4708(2)	40(3)
C(26)	11274(5)	-1444(4)	5121(3)	59(4)
C(27)	11934(7)	-1511(5)	5473(2)	60(4)
C(28)	12832(6)	-1762(5)	5411(3)	76(5)
C(29)	13069(5)	-1946(5)	4999(4)	107(7)
C(30)	12408(7)	-1879(5)	4647(3)	77(5)
C(31)	10940(8)	-1053(5)	3789(3)	59(4)
C(32)	11581(9)	-1226(5)	3470(5)	105(6)
C(33)	11826(10)	-859(8)	3097(4)	146(9)
C(34)	11431(13)	-321(7)	3044(5)	178(12)
C(35)	10790(12)	-149(4)	3363(6)	144(9)
C(36)	10545(9)	-515(5)	3736(4)	112(7)
S(8)	10417(2)	-2768(1)	2882(1)	37(1)
S(9)	10382(2)	-3760(1)	3857(1)	38(1)
P(4)	10874(2)	-3525(1)	3214(1)	31(1)
C(37)	12129(4)	-3580(3)	3264(3)	34(2)
C(38)	12719(5)	-3889(3)	3002(2)	43(3)
C(39)	13673(5)	-3900(4)	3030(3)	56(3)
C(40)	14037(4)	-3602(4)	3320(3)	66(4)
C(41)	13446(6)	-3294(4)	3582(3)	60(4)
C(42)	12492(5)	-3282(3)	3554(3)	56(3)
C(43)	10687(6)	-4004(3)	2843(2)	39(3)
C(44)	10661(7)	-3839(3)	2365(2)	44(3)
C(45)	10575(7)	-4206(3)	2074(2)	55(3)
C(46)	10515(7)	-4738(3)	2260(2)	54(3)
C(47)	10541(8)	-4904(3)	2739(3)	58(4)
C(48)	10627(7)	-4536(3)	3030(2)	43(3)
S(10A)	8985(10)	-1269(5)	2839(3)	70(3)

S(10B)	8821(13)	-1288(7)	3003(3)	40(3)
S(11)	7794(2)	-2013(1)	2262(1)	48(1)
P(5)	8635(3)	-1455(2)	2303(1)	54(1)
C(49)	8091(8)	-850(4)	1936(3)	57(4)
C(50)	7313(8)	-573(5)	2117(3)	103(6)
C(51)	6871(7)	-89(5)	1869(4)	110(7)
C(52)	7205(8)	119(4)	1439(4)	67(4)
C(53)	7983(8)	-158(5)	1258(3)	108(7)
C(54)	8425(7)	-642(5)	1506(4)	88(5)
C(55)	9700(8)	-1629(5)	2043(4)	82(5)
C(56)	10480(11)	-1422(6)	2155(4)	120(7)
C(57)	11314(9)	-1546(6)	1933(5)	172(12)
C(58)	11368(8)	-1877(6)	1600(5)	91(5)
C(59)	10588(10)	-2084(5)	1488(4)	133(8)
C(60)	9754(8)	-1960(5)	1710(4)	82(5)
S(12)	6040(2)	-2875(1)	2845(1)	39(1)
S(13)	8175(2)	-3716(1)	3002(1)	42(1)
P(6)	6945(2)	-3483(1)	2665(1)	34(1)
C(61)	7171(6)	-3306(4)	2052(2)	40(3)
C(62)	8051(5)	-3450(4)	1882(3)	52(3)
C(63)	8228(5)	-3306(4)	1413(3)	79(5)
C(64)	7524(7)	-3017(4)	1114(2)	69(4)
C(65)	6645(6)	-2872(4)	1284(3)	75(5)
C(66)	6468(5)	-3017(4)	1753(3)	55(3)
C(67)	6382(6)	-4079(3)	2732(2)	41(3)
C(68)	6112(6)	-4288(3)	2355(2)	45(3)
C(69)	5722(7)	-4760(3)	2427(2)	58(4)
C(70)	5603(7)	-5022(3)	2876(3)	64(4)
C(71)	5872(7)	-4814(3)	3253(2)	55(3)
C(72)	6262(6)	-4342(3)	3181(2)	46(3)
S(14A)	6133(3)	-1296(2)	3265(2)	42(1)
S(14B)	5831(15)	-1353(9)	3063(6)	56(4)
S(15)	4766(2)	-2163(2)	3885(1)	54(1)
P(7)	4857(2)	-1505(2)	3399(1)	49(1)
C(73)	4427(8)	-1659(5)	2838(3)	75(4)
C(74)	4783(9)	-1460(5)	2411(4)	88(5)
C(75)	4492(10)	-1612(6)	2009(3)	125(8)
C(76)	3846(10)	-1963(6)	2034(3)	104(6)
C(77)	3490(9)	-2163(5)	2461(4)	82(5)

C(78)	3781(9)	-2011(5)	2863(3)	78(5)
C(79)	4173(10)	-884(5)	3494(5)	98(6)
C(80)	4129(10)	-422(7)	3161(4)	111(7)
C(81)	3642(12)	62(5)	3248(5)	133(8)
C(82)	3198(11)	84(5)	3669(6)	146(9)
C(83)	3241(10)	-378(7)	4003(4)	120(7)
C(84)	3728(10)	-862(5)	3916(4)	101(6)
S(16)	6756(3)	-3731(2)	4248(1)	60(1)
S(17)	6208(3)	-2959(1)	5101(1)	47(1)
P(8)	6130(3)	-3644(2)	4847(1)	49(1)
C(85)	6641(6)	-4186(3)	5300(3)	54(3)
C(86)	7492(6)	-4491(4)	5235(3)	62(4)
C(87)	7886(6)	-4894(4)	5590(3)	77(5)
C(88)	7430(7)	-4991(4)	6009(3)	79(5)
C(89)	6579(7)	-4686(4)	6073(2)	77(5)
C(90)	6184(6)	-4284(4)	5719(3)	65(4)
C(91)	4932(5)	-3732(4)	4805(3)	54(3)
C(92)	4742(7)	-4229(4)	4732(3)	76(4)
C(93)	3828(8)	-4313(4)	4693(4)	88(5)
C(94)	3104(6)	-3899(5)	4726(4)	83(5)
C(95)	3294(6)	-3402(4)	4799(3)	85(5)
C(96)	4208(7)	-3318(3)	4838(3)	59(4)
Ag(11)	3789(2)	-2873(1)	9796(1)	76(1)
Ag(21)	3909(3)	-3277(3)	9698(1)	95(1)
Ag(12)	1859(2)	-2868(2)	9372(1)	57(1)
Ag(22)	1558(4)	-3006(2)	9309(2)	65(2)
Ag(13)	1718(1)	-2194(1)	8407(1)	81(1)
Ag(14)	2606(1)	-2797(1)	7654(1)	42(1)
Ag(15)	4002(1)	-2183(1)	8025(1)	69(1)
Ag(16)	5265(1)	-2920(1)	8781(1)	85(1)
Ag(17)	5165(1)	-2169(1)	9508(1)	62(1)
Ag(18)	2858(2)	-1760(1)	9161(1)	66(1)
Ag(28)	3365(3)	-1625(2)	9055(1)	60(1)
Ag(19)	1997(2)	-2132(1)	10090(1)	49(1)
Ag(29)	2391(3)	-2305(2)	9895(2)	88(1)
Ag(20)	2938(1)	-3338(1)	8633(1)	58(1)
S(18)	3445(3)	-2599(2)	8931(1)	58(1)
S(19)	5407(3)	-2983(2)	10133(1)	60(1)
S(20)	5676(3)	-3808(2)	9308(1)	58(1)

P(9)	6144(2)	-3621(2)	9889(1)	46(1)
C(97)	7364(5)	-3553(4)	9838(3)	50(3)
C(98)	7990(7)	-4009(3)	9794(3)	60(4)
C(99)	8931(6)	-3978(3)	9750(3)	78(5)
C(100)	9246(5)	-3491(4)	9748(3)	66(4)
C(101)	8620(6)	-3034(3)	9792(3)	58(4)
C(102)	7679(6)	-3065(3)	9837(3)	49(3)
C(103)	6167(7)	-4195(4)	10357(2)	45(3)
C(104)	6630(6)	-4176(3)	10765(3)	59(4)
C(105)	6675(7)	-4604(4)	11134(2)	63(4)
C(106)	6258(8)	-5049(4)	11094(3)	85(5)
C(107)	5795(8)	-5068(4)	10686(4)	108(7)
C(108)	5750(7)	-4640(5)	10317(3)	95(6)
S(21)	3474(3)	-2135(2)	10508(1)	59(1)
S(22)	4178(4)	-1286(2)	9562(2)	85(2)
P(10)	3757(3)	-1404(2)	10234(1)	63(1)
C(109)	2769(6)	-888(4)	10279(3)	59(4)
C(110)	2132(8)	-984(4)	10629(3)	70(4)
C(111)	1371(7)	-596(5)	10671(3)	97(6)
C(112)	1246(7)	-111(4)	10362(4)	93(6)
C(113)	1882(9)	-15(4)	10011(4)	102(6)
C(114)	2644(7)	-403(5)	9970(3)	87(5)
C(115)	4657(10)	-1194(8)	10550(5)	101(6)
C(116)	4759(12)	-656(7)	10520(5)	158(10)
C(117)	5495(14)	-519(6)	10748(6)	228(17)
C(118)	6129(11)	-919(8)	11005(5)	117(7)
C(119)	6027(11)	-1457(7)	11035(5)	144(9)
C(120)	5291(12)	-1594(6)	10807(5)	138(9)
S(23A)	2721(4)	-3614(3)	9978(2)	49(1)
S(24A)	984(4)	-2802(2)	10428(2)	46(1)
P(11A)	1934(5)	-3453(3)	10536(2)	41(2)
S(23B)	3090(8)	-4041(6)	9989(3)	75(3)
S(24B)	1392(7)	-3013(4)	10175(3)	50(2)
P(11B)	2212(7)	-3711(5)	10438(3)	46(3)
C(121)	1393(6)	-4098(4)	10702(3)	52(3)
C(122)	433(6)	-4012(3)	10743(3)	56(3)
C(123)	-36(5)	-4443(4)	10897(3)	70(4)
C(124)	456(8)	-4960(4)	11011(3)	73(4)
C(125)	1415(8)	-5046(3)	10970(3)	84(5)

C(126)	1884(5)	-4615(4)	10815(3)	87(5)
C(127)	2742(6)	-3508(5)	10997(3)	60(4)
C(128)	3702(6)	-3642(4)	10986(3)	62(4)
C(129)	4241(5)	-3604(5)	11364(3)	66(4)
C(130)	3821(6)	-3433(5)	11753(3)	62(4)
C(131)	2862(6)	-3299(5)	11764(3)	67(4)
C(132)	2322(5)	-3337(5)	11386(3)	74(4)
S(25)	382(2)	-2252(2)	9007(1)	50(1)
S(26)	1507(4)	-1338(2)	9445(1)	73(1)
P(12)	335(3)	-1545(1)	9227(1)	47(1)
C(133)	-503(7)	-1527(5)	9690(3)	49(3)
C(134)	-248(7)	-1436(5)	10122(3)	80(5)
C(135)	-883(9)	-1447(6)	10481(3)	103(6)
C(136)	-1774(8)	-1549(6)	10407(4)	99(6)
C(137)	-2030(7)	-1641(7)	9975(4)	115(7)
C(138)	-1394(8)	-1630(5)	9616(3)	87(5)
C(139)	-166(8)	-1036(5)	8760(3)	66(4)
C(140)	-831(8)	-1145(5)	8468(4)	82(5)
C(141)	-1258(8)	-739(6)	8124(4)	131(8)
C(142)	-1020(11)	-225(5)	8073(4)	141(9)
C(143)	-355(11)	-116(4)	8365(5)	143(9)
C(144)	72(8)	-521(5)	8709(4)	94(6)
S(27)	923(2)	-2743(1)	7847(1)	41(1)
S(28)	1449(2)	-3742(1)	8818(1)	42(1)
P(13)	846(2)	-3499(1)	8181(1)	33(1)
C(145)	-390(4)	-3536(3)	8241(2)	39(3)
C(146)	-903(5)	-3253(3)	8549(2)	45(3)
C(147)	-1847(5)	-3274(3)	8597(2)	49(3)
C(148)	-2278(4)	-3577(4)	8337(3)	54(3)
C(149)	-1765(5)	-3860(3)	8029(3)	48(3)
C(150)	-821(5)	-3839(3)	7981(2)	39(3)
C(151)	1275(6)	-3973(3)	7805(2)	36(3)
C(152)	1297(6)	-3817(2)	7326(2)	49(3)
C(153)	1547(7)	-4201(3)	7044(2)	51(3)
C(154)	1777(7)	-4741(3)	7241(2)	55(3)
C(155)	1755(7)	-4896(2)	7719(2)	52(3)
C(156)	1504(6)	-4513(3)	8002(2)	42(3)
S(29)	1890(2)	-1288(1)	7964(1)	42(1)
S(30)	3193(2)	-1996(1)	7214(1)	44(1)

P(14)	2123(2)	-1418(1)	7317(1)	35(1)
C(157)	1078(5)	-1554(4)	7050(3)	44(3)
C(158)	1138(5)	-1834(4)	6680(3)	55(3)
C(159)	335(7)	-1922(4)	6473(3)	70(4)
C(160)	-529(6)	-1731(5)	6637(4)	83(5)
C(161)	-590(5)	-1451(5)	7007(4)	92(6)
C(162)	214(6)	-1362(4)	7213(3)	64(4)
C(163)	2387(6)	-797(3)	6977(2)	39(3)
C(164)	1826(5)	-503(4)	6612(3)	49(3)
C(165)	2045(6)	-16(3)	6380(3)	77(5)
C(166)	2825(7)	176(3)	6513(3)	71(4)
C(167)	3386(6)	-118(4)	6877(3)	73(4)
C(168)	3167(5)	-605(4)	7109(3)	65(4)
S(31)	3590(2)	-3709(1)	7914(1)	41(1)
S(32)	5372(2)	-2923(1)	7888(1)	41(1)
P(15)	4807(2)	-3499(1)	7658(1)	31(1)
C(169)	5645(5)	-4113(3)	7757(2)	40(3)
C(170)	6215(6)	-4272(3)	7405(2)	45(3)
C(171)	6834(6)	-4750(4)	7490(3)	63(4)
C(172)	6883(6)	-5069(3)	7927(3)	75(5)
C(173)	6312(7)	-4911(3)	8279(2)	74(4)
C(174)	5693(6)	-4433(4)	8194(2)	51(3)
C(175)	4645(3)	-3313(2)	7028(2)	36(3)
C(176)	5264(3)	-3018(2)	6773(1)	47(3)
C(177)	5175(4)	-2891(2)	6293(1)	73(4)
C(178)	4468(4)	-3060(2)	6067(1)	78(5)
C(179)	3849(4)	-3355(2)	6322(2)	66(4)
C(180)	3938(4)	-3482(2)	6803(2)	49(3)
S(33)	4352(2)	-1336(1)	8280(1)	51(1)
S(34)	6269(2)	-2159(1)	8848(1)	58(1)
P(16)	5727(2)	-1509(1)	8378(1)	46(1)
C(181)	6195(9)	-904(6)	8481(4)	78(5)
C(182)	6072(12)	-450(7)	8136(4)	175(12)
C(183)	6355(15)	24(6)	8215(6)	236(18)
C(184)	6760(13)	44(5)	8637(6)	150(10)
C(185)	6883(10)	-410(6)	8982(4)	105(6)
C(186)	6600(9)	-884(5)	8904(4)	78(5)
C(187)	6284(8)	-1631(5)	7823(3)	61(4)
C(188)	5838(8)	-1438(5)	7397(4)	97(6)

C(189)	6248(10)	-1574(6)	6993(3)	130(8)
C(190)	7103(10)	-1904(6)	7016(3)	116(7)
C(191)	7549(8)	-2097(6)	7442(4)	103(6)
C(192)	7139(8)	-1961(5)	7845(3)	85(5)

5.2.8 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty[\{\text{Ag}(\mu\text{-S})(\text{SPPPh}_2)\}_2(\text{dppp})]_\infty$ (8)

Tabelle 5-15: Kristallographische Daten zu 8.

Formel	$\text{C}_{102}\text{H}_{92}\text{Ag}_4\text{P}_8\text{S}_8 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse	2593.18
Temperatur / [K]	150(2)
λ / [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten / [Å]; [deg.]	a = 46.797(9) b = 13.900(3) c = 16.667(3) β = 92.22(3)
Zellvolumen / [Å ³]	10833(4)
Z, Dichte / [g·cm ⁻³]	4, 1.590
μ / [mm ⁻¹]	1.229
F(000)	5232
2θ Bereich	2.62-52.2
gemessene / unabhängige Reflexe	50161 / 19965; [$R_{\text{int}} = 0.1325$]
Verfeinerte Parameter	1205
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0624
wR2 (alle Daten)	0.1629
Max. / min. Restelektronendichte / [eÅ ⁻³]	0.806 / -0.862

Tabelle 5-16: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **8**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	6014(1)	17358(1)	-2041(1)	63(1)
Ag(2)	6566(1)	17986(1)	-2931(1)	61(1)
Ag(3)	8438(1)	22166(1)	-7269(1)	66(1)
Ag(4)	9030(1)	22771(1)	-7935(1)	63(1)
P(1)	6044(1)	19668(1)	-2137(1)	57(1)
P(2)	6494(1)	15638(1)	-2747(1)	57(1)
P(3)	5755(1)	16560(1)	-992(1)	57(1)
P(4)	6708(1)	18188(1)	-4299(1)	56(1)
P(5)	8524(1)	24526(1)	-7256(1)	60(1)
P(6)	8905(1)	20527(1)	-8077(1)	61(1)
P(7)	8278(1)	21339(1)	-6095(1)	59(1)
P(8)	9266(1)	23530(1)	-9035(1)	58(1)
S(1)	6384(1)	18877(1)	-1738(1)	60(1)
S(2)	5744(1)	18925(1)	-2751(1)	61(1)
S(3)	6167(1)	16379(1)	-3275(1)	60(1)
S(4)	6786(1)	16442(1)	-2154(1)	61(1)
S(5)	8838(1)	23705(1)	-6754(1)	61(1)
S(6)	8213(1)	23799(1)	-7844(1)	70(1)
S(7)	8626(1)	21482(1)	-8562(1)	63(1)
S(8)	9183(1)	21068(2)	-7251(1)	72(1)
C(1)	6166(1)	20689(5)	-2702(4)	59(2)
C(2)	6029(1)	20965(6)	-3411(5)	70(2)
C(3)	6114(2)	21790(6)	-3807(5)	78(2)
C(4)	6333(2)	22339(6)	-3505(6)	79(2)
C(5)	6473(2)	22072(6)	-2784(5)	82(2)
C(6)	6387(2)	21267(6)	-2385(5)	70(2)
C(7)	5891(1)	20210(5)	-1254(4)	60(2)
C(8)	5730(1)	21047(5)	-1346(4)	64(2)
C(9)	5600(2)	21457(6)	-688(5)	73(2)
C(10)	5632(2)	21028(6)	43(5)	72(2)
C(11)	5782(1)	20192(6)	149(5)	71(2)
C(12)	5915(1)	19794(6)	-509(5)	71(2)
C(13)	6360(1)	14734(5)	-2072(4)	60(2)
C(14)	6524(1)	14418(5)	-1404(5)	63(2)
C(15)	6429(1)	13679(6)	-926(5)	70(2)
C(16)	6167(2)	13257(6)	-1095(5)	71(2)

C(17)	5998(1)	13566(6)	-1741(5)	69(2)
C(18)	6093(1)	14287(6)	-2231(5)	68(2)
C(19)	6661(1)	14921(5)	-3508(4)	56(2)
C(20)	6574(1)	14947(6)	-4322(5)	66(2)
C(21)	6704(2)	14362(7)	-4867(5)	83(2)
C(22)	6920(2)	13743(6)	-4620(6)	81(2)
C(23)	7011(2)	13708(5)	-3836(6)	72(2)
C(24)	6885(1)	14290(5)	-3275(5)	67(2)
C(25)	5490(1)	15718(5)	-1454(4)	59(2)
C(26)	5315(1)	15170(6)	-982(5)	72(2)
C(27)	5119(2)	14542(6)	-1334(5)	79(2)
C(28)	5083(2)	14504(7)	-2150(6)	85(3)
C(29)	5255(2)	15042(6)	-2621(5)	80(2)
C(30)	5456(1)	15660(6)	-2271(5)	67(2)
C(31)	5528(1)	17318(5)	-386(4)	58(2)
C(32)	5385(2)	18070(5)	-794(5)	70(2)
C(33)	5200(2)	18655(7)	-381(6)	82(2)
C(34)	5158(2)	18493(6)	426(6)	78(2)
C(35)	5301(2)	17775(7)	842(5)	80(2)
C(36)	5488(1)	17181(6)	418(4)	67(2)
C(37)	5943(1)	19266(5)	-5297(4)	59(2)
C(38)	6170(1)	18858(5)	-4692(4)	62(2)
C(39)	6408(1)	18249(5)	-5044(4)	59(2)
C(40)	6941(1)	17259(5)	-4671(4)	58(2)
C(41)	7138(1)	16831(5)	-4124(5)	65(2)
C(42)	7325(1)	16133(6)	-4394(5)	74(2)
C(43)	7306(1)	15813(6)	-5170(5)	70(2)
C(44)	7112(2)	16224(6)	-5718(5)	78(2)
C(45)	6934(1)	16953(5)	-5457(5)	65(2)
C(46)	6895(1)	19320(5)	-4469(4)	58(2)
C(47)	6851(1)	20087(5)	-3986(5)	65(2)
C(48)	6981(1)	20963(6)	-4120(6)	80(2)
C(49)	7159(1)	21067(6)	-4740(6)	78(2)
C(50)	7212(1)	20301(6)	-5230(5)	69(2)
C(51)	7080(1)	19422(5)	-5099(4)	62(2)
C(52)	8675(1)	25415(5)	-7918(4)	60(2)
C(53)	8511(1)	25767(5)	-8586(5)	65(2)
C(54)	8617(2)	26464(6)	-9066(5)	74(2)
C(55)	8888(2)	26827(6)	-8929(5)	76(2)

C(56)	9050(2)	26483(6)	-8276(6)	78(2)
C(57)	8946(1)	25790(6)	-7789(5)	70(2)
C(58)	8382(1)	25266(5)	-6472(4)	59(2)
C(59)	8097(1)	25556(5)	-6496(6)	71(2)
C(60)	7994(2)	26158(6)	-5923(6)	75(2)
C(61)	8172(2)	26461(6)	-5288(5)	74(2)
C(62)	8450(2)	26176(6)	-5234(5)	78(2)
C(63)	8556(1)	25589(6)	-5826(5)	67(2)
C(64)	9104(1)	19991(5)	-8887(5)	63(2)
C(65)	9256(1)	19150(6)	-8745(5)	74(2)
C(66)	9410(2)	18730(6)	-9326(5)	76(2)
C(67)	9417(1)	19146(6)	-10069(5)	69(2)
C(68)	9272(1)	19993(6)	-10224(4)	64(2)
C(69)	9112(1)	20415(6)	-9630(5)	65(2)
C(70)	8711(2)	19517(6)	-7672(5)	73(2)
C(71)	8455(2)	19236(6)	-8031(6)	80(2)
C(72)	8312(2)	18415(8)	-7766(7)	100(3)
C(73)	8443(3)	17897(7)	-7144(7)	103(3)
C(74)	8692(2)	18185(7)	-6756(7)	101(3)
C(75)	8825(2)	18987(7)	-7037(6)	87(2)
C(76)	8098(1)	22103(5)	-5388(4)	56(2)
C(77)	8144(2)	23092(6)	-5412(5)	71(2)
C(78)	8016(2)	23715(6)	-4881(5)	77(2)
C(79)	7836(2)	23355(6)	-4315(5)	73(2)
C(80)	7789(2)	22376(6)	-4279(5)	75(2)
C(81)	7917(2)	21761(6)	-4812(5)	71(2)
C(82)	8018(1)	20407(6)	-6367(5)	70(2)
C(83)	7987(2)	19552(6)	-5977(6)	86(3)
C(84)	7779(2)	18889(7)	-6232(7)	101(3)
C(85)	7599(2)	19108(8)	-6876(7)	99(3)
C(86)	7627(2)	19928(9)	-7270(6)	102(3)
C(87)	7834(2)	20600(7)	-7038(6)	89(3)
C(88)	8550(1)	24287(5)	-10473(4)	60(2)
C(89)	8774(1)	23611(5)	-10083(4)	62(2)
C(90)	9029(1)	24207(5)	-9725(4)	58(2)
C(91)	9478(1)	22747(5)	-9662(4)	61(2)
C(92)	9657(1)	22088(6)	-9254(5)	72(2)
C(93)	9832(2)	21499(6)	-9709(6)	85(3)
C(94)	9825(2)	21551(6)	-10539(6)	79(2)

C(95)	9645(1)	22196(6)	-10927(5)	74(2)
C(96)	9471(1)	22787(6)	-10491(4)	63(2)
C(97)	9531(1)	24430(5)	-8708(4)	57(2)
C(98)	9668(1)	25003(6)	-9244(5)	66(2)
C(99)	9868(1)	25675(6)	-8983(5)	75(2)
C(100)	9938(2)	25765(6)	-8180(6)	78(2)
C(101)	9806(2)	25207(7)	-7638(6)	84(2)
C(102)	9599(1)	24538(6)	-7895(4)	66(2)
C(103)	-2398(2)	5830(7)	11554(6)	86(2)
C(104)	-320(2)	-3679(7)	8449(7)	98(3)
C(105)	7506(3)	23198(8)	-6533(10)	103(4)
Cl(5)	7360(1)	24217(4)	-6991(3)	136(2)
Cl(6)	7281(1)	22235(4)	-6687(4)	146(2)
C(10')	7171(6)	23880(30)	-6820(20)	120(12)
Cl(5A)	7575(2)	23494(9)	-7078(8)	133(4)
Cl(6A)	7092(2)	22482(7)	-6579(6)	110(3)
C(106)	4735(2)	16525(7)	-1591(6)	89(3)
Cl(1)	-2548(1)	6437(3)	12346(2)	170(2)
Cl(2)	-2212(1)	6567(3)	10944(3)	153(2)
Cl(3)	-271(1)	-2754(2)	7764(2)	126(1)
Cl(4)	-544(1)	-3302(2)	9216(2)	120(1)
Cl(7)	4655(1)	16496(2)	-558(2)	95(1)
Cl(8)	4633(1)	17609(2)	-2033(2)	105(1)

5.2.9 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $1/\infty\{[\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}]\cdot\text{dppe}\}_\infty$ (9)

Tabelle 5-17: Kristallographische Daten zu 9.

Formel	$\text{C}_{384}\text{H}_{348}\text{Ag}_{12}\text{P}_{36}\text{S}_{24}\cdot 8\text{C}_7\text{H}_{16}\cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse	8141.93
Temperatur /[K]	197(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = b = 31.214(4) c = 40.099(8)
Zellvolumen /[Å ³]	33835(10)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	3, 1.392
μ /[mm ⁻¹]	0.870
F(000)	14568
2θ Bereich	7.44-63.8
gemessene /unabhängige Reflexe	59537 / 19049; [R _{int} = 0.0615].
Verfeinerte Parameter	771
R1 [I>2 σ (I)]	0.0727
wR2 (alle Daten)	0.2367
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	2.834 / -0.947

Tabelle 5-18: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **9**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	2404(1)	-1117(1)	-914(1)	39(1)
Ag(2)	4345(1)	-460(1)	-781(1)	41(1)
P(1)	3141(1)	-1429(1)	-478(1)	41(1)
P(2)	3288(1)	-1539(1)	-1015(1)	40(1)
P(3)	1569(1)	-1474(1)	-1152(1)	33(1)
P(4)	2796(1)	-211(1)	-823(1)	39(1)
P(5)	4322(1)	220(1)	-1100(1)	44(1)
P(6)	5136(1)	-221(1)	-496(1)	33(1)
S(1)	3625(1)	-741(1)	-346(1)	48(1)
S(2)	2429(1)	-1642(1)	-434(1)	49(1)
S(3)	4004(1)	-1312(1)	-1068(1)	48(1)
S(4)	3021(1)	-1216(1)	-1310(1)	40(1)
C(1)	3260(3)	-1862(3)	-252(2)	62(2)
C(2)	2873(3)	-2300(4)	-147(3)	113(4)
C(3)	2971(5)	-2626(5)	26(5)	166(8)
C(4)	3450(4)	-2523(5)	78(4)	133(6)
C(5)	3835(3)	-2062(4)	-12(3)	95(4)
C(6)	3735(3)	-1742(3)	-174(2)	61(2)
C(7)	2920(2)	-2209(2)	-1055(2)	57(2)
C(8)	3114(3)	-2502(3)	-982(4)	135(6)
C(9)	2813(4)	-3015(4)	-978(5)	155(7)
C(10)	2336(4)	-3221(3)	-1100(3)	100(4)
C(11)	2149(3)	-2933(3)	-1174(2)	62(2)
C(12)	2431(2)	-2429(2)	-1143(2)	52(2)
C(13)	1275(2)	-1113(2)	-1057(2)	39(1)
C(14)	1044(3)	-1178(3)	-742(2)	67(2)
C(15)	848(4)	-893(4)	-653(2)	86(3)
C(16)	876(4)	-533(4)	-856(3)	89(3)
C(17)	1108(4)	-465(3)	-1171(3)	79(3)
C(18)	1292(3)	-760(3)	-1268(2)	60(2)
C(19)	1100(2)	-2102(2)	-1055(1)	36(1)
C(20)	614(2)	-2300(2)	-1178(2)	47(2)
C(21)	268(3)	-2796(3)	-1114(2)	63(2)
C(22)	391(3)	-3085(3)	-935(2)	62(2)
C(23)	855(3)	-2892(3)	-811(2)	59(2)
C(24)	1213(2)	-2404(2)	-872(2)	45(2)

C(25)	1579(2)	-1489(2)	-1608(2)	37(1)
C(26)	2622(3)	-75(3)	-427(2)	53(2)
C(27)	2889(4)	-4(5)	-149(2)	116(4)
C(28)	2738(6)	77(7)	164(3)	174(8)
C(29)	2285(6)	57(5)	184(3)	126(5)
C(30)	1987(6)	-52(6)	-81(4)	137(5)
C(31)	2149(4)	-106(4)	-405(3)	107(4)
C(32)	2637(2)	110(2)	-1128(2)	43(2)
C(33)	2592(3)	520(3)	-1069(2)	75(2)
C(34)	2463(5)	730(4)	-1315(3)	104(4)
C(35)	2399(4)	566(4)	-1631(3)	92(3)
C(36)	2452(3)	175(4)	-1707(2)	72(2)
C(37)	2574(2)	-52(3)	-1465(2)	48(2)
C(38)	3473(2)	156(3)	-820(2)	47(2)
C(39)	3697(2)	128(2)	-1151(2)	44(2)
C(40)	4528(3)	249(3)	-1527(2)	54(2)
C(41)	4289(3)	-155(4)	-1720(2)	74(2)
C(42)	4428(5)	-158(5)	-2043(3)	102(3)
C(43)	4858(6)	244(6)	-2163(3)	111(4)
C(44)	5117(5)	647(6)	-1978(4)	127(5)
C(45)	4943(3)	661(4)	-1655(2)	79(3)
C(46)	4693(2)	859(2)	-955(2)	56(2)
C(47)	5136(3)	995(3)	-801(2)	63(2)
C(48)	5433(3)	1472(3)	-698(2)	81(3)
C(49)	5304(4)	1818(3)	-741(3)	89(3)
C(50)	4868(3)	1691(3)	-895(3)	85(3)
C(51)	4551(3)	1213(3)	-1004(3)	76(3)
C(52)	5270(2)	-691(2)	-335(1)	35(1)
C(53)	5613(3)	-590(3)	-85(2)	53(2)
C(54)	5688(3)	-965(3)	38(2)	64(2)
C(55)	5416(3)	-1441(3)	-88(2)	57(2)
C(56)	5082(3)	-1539(2)	-340(2)	56(2)
C(57)	5005(2)	-1166(2)	-461(2)	44(2)
C(58)	5678(2)	177(2)	-749(2)	38(1)
C(59)	6132(2)	529(3)	-620(2)	56(2)
C(60)	6520(3)	812(3)	-826(2)	73(2)
C(61)	6456(3)	742(3)	-1172(2)	73(2)
C(62)	6021(3)	405(4)	-1299(2)	71(2)
C(63)	5631(3)	118(3)	-1092(2)	52(2)

C(64)	5195(3)	147(2)	-128(2)	37(1)
C(65)	1431(6)	1290(5)	-1428(4)	134(5)
Cl(1)	940(2)	654(2)	-1401(1)	189(2)
Cl(2)	1799(2)	1468(2)	-1063(2)	208(2)
C(66)	3620(3)	1462(3)	-389(2)	64(2)
C(67)	3240(4)	1319(5)	-58(3)	114(4)
C(68)	2946(6)	1590(7)	-133(4)	178(7)
C(69)	2612(3)	1399(4)	-420(2)	82(3)
C(70)	2043(6)	1241(11)	-394(12)	620(40)
C(71)	1640(7)	671(9)	-384(9)	336(17)
C(72)	1090(7)	602(7)	-299(5)	181(7)
C(74)	3333	6667	867(13)	310(30)
C(75)	3176(18)	6962(12)	1131(9)	330(30)
C(76)	3397(13)	7515(10)	1074(9)	290(20)
C(77)	3150(5)	7807(5)	973(3)	65(3)

5.2.10 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Ag₁₂(PhS₂P-PS₂Ph)₆(dppeS)₆] (10)Tabelle 5-19: Kristallographische Daten zu **10**.

Formel	C ₂₂₈ H ₂₀₄ Ag ₁₂ P ₂₄ S ₃₀ ·18CH ₂ Cl ₂
Molmasse	5943.83
Temperatur /[K]	130(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 19.281(4) b = 20.329(4) c = 22.806(5) α = 96.20(3) β = 114.11(3) γ = 108.83(3)
Zellvolumen /[Å ³]	7419(3)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	1, 1.672
μ /[mm ⁻¹]	1.487
F(000)	3732
2 θ Bereich	2.92-50.0
gemessene /unabhängige Reflexe	43858 / 24516; [R _{int} = 0.0860]
Verfeinerte Parameter	1432
R1 [I>2 σ (I)]	0.0859
wR2 (alle Daten)	0.2395
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	2.457 / -2.055

Tabelle 5-20: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **10**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	-1539(1)	8222(1)	2115(1)	31(1)
Ag(2)	-732(1)	9673(1)	3294(1)	32(1)
Ag(3)	-1273(1)	8437(1)	4147(1)	37(1)
Ag(4)	-3076(1)	7203(1)	3606(1)	32(1)
Ag(5)	-1332(1)	9222(1)	5533(1)	40(1)
Ag(6)	-1386(1)	8527(1)	6731(1)	37(1)
P(1)	763(2)	9369(2)	2978(1)	24(1)
P(2)	337(2)	8567(2)	3507(1)	24(1)
P(3)	-2887(2)	8596(2)	2720(1)	25(1)
P(4)	-2916(2)	8949(2)	3681(1)	24(1)
P(5)	-1381(2)	7454(2)	5375(1)	26(1)
P(6)	-95(2)	8286(2)	6140(1)	28(1)
P(7)	-2646(2)	7901(2)	968(1)	26(1)
P(8)	-2699(2)	9943(2)	459(2)	27(1)
P(9)	-2247(2)	5223(2)	2355(2)	33(1)
P(10)	-3652(2)	5886(2)	3256(2)	27(1)
P(11)	-2229(2)	8232(2)	7295(2)	30(1)
P(12)	-4759(2)	7799(2)	5684(2)	31(1)
C(1)	1128(8)	8885(6)	2524(6)	29(3)
C(2)	565(9)	8358(7)	1916(6)	35(3)
C(3)	847(10)	7966(8)	1600(7)	45(3)
C(4)	1676(10)	8083(8)	1898(8)	47(4)
C(5)	2215(10)	8584(8)	2493(8)	45(3)
C(6)	1960(9)	9004(7)	2815(7)	37(3)
C(7)	1260(7)	8396(6)	3974(5)	27(3)
C(8)	1367(9)	7809(7)	3667(6)	36(3)
C(9)	2088(9)	7708(7)	4021(7)	38(3)
C(10)	2675(9)	8152(7)	4633(7)	39(3)
C(11)	2588(8)	8729(7)	4924(7)	36(3)
C(12)	1870(8)	8844(6)	4589(5)	30(3)
C(13)	-3971(8)	8249(6)	2080(6)	28(3)
C(14)	-4490(8)	7515(7)	1892(6)	36(3)
C(15)	-5324(9)	7280(7)	1403(7)	45(4)
C(16)	-5636(9)	7752(7)	1138(7)	44(3)
C(17)	-5122(8)	8485(7)	1333(7)	38(3)
C(18)	-4292(9)	8728(7)	1807(6)	35(3)

C(19)	-3362(7)	9610(6)	3518(5)	24(2)
C(20)	-2888(9)	10298(6)	3519(6)	34(3)
C(21)	-3261(9)	10780(6)	3343(6)	37(3)
C(22)	-4101(9)	10584(7)	3173(6)	38(3)
C(23)	-4564(9)	9916(7)	3159(6)	35(3)
C(24)	-4198(8)	9411(7)	3342(6)	37(3)
C(25)	-1476(9)	6640(7)	5650(7)	38(3)
C(26)	-1198(13)	6156(8)	5437(10)	63(5)
C(27)	-1224(16)	5563(9)	5678(12)	86(7)
C(28)	-1566(15)	5416(9)	6106(12)	84(7)
C(29)	-1834(13)	5872(8)	6309(8)	64(5)
C(30)	-1771(10)	6500(7)	6107(6)	43(4)
C(31)	591(8)	7864(6)	6102(6)	35(3)
C(32)	893(9)	7959(7)	5643(6)	36(3)
C(33)	1420(9)	7619(7)	5626(8)	44(3)
C(34)	1651(9)	7220(7)	6054(8)	46(4)
C(35)	1341(13)	7128(8)	6510(9)	61(5)
C(36)	816(10)	7441(7)	6524(7)	47(4)
C(37)	-2286(8)	7730(6)	363(6)	30(3)
C(38)	-2789(10)	7266(7)	-279(6)	45(4)
C(39)	-2501(9)	7146(8)	-717(6)	44(4)
C(40)	-1656(10)	7525(8)	-522(7)	46(4)
C(41)	-1144(10)	8004(8)	104(6)	47(4)
C(42)	-1445(9)	8117(7)	546(6)	39(3)
C(43)	-3624(8)	7124(6)	691(6)	32(3)
C(44)	-4350(9)	6977(7)	106(7)	46(4)
C(45)	-5081(9)	6373(8)	-88(7)	47(4)
C(46)	-5079(9)	5905(7)	305(7)	45(3)
C(47)	-4388(9)	6025(7)	876(7)	42(3)
C(48)	-3658(9)	6636(7)	1071(6)	40(3)
C(49)	-3006(7)	8611(6)	725(6)	30(3)
C(50)	-2287(7)	9325(6)	854(6)	26(2)
C(51)	-1790(8)	10688(6)	553(5)	30(3)
C(52)	-990(9)	10819(7)	999(7)	41(3)
C(53)	-301(10)	11396(8)	1042(8)	52(4)
C(54)	-464(10)	11841(8)	645(9)	57(4)
C(55)	-1268(11)	11737(8)	210(8)	52(4)
C(56)	-1924(9)	11174(7)	173(6)	37(3)
C(57)	-3074(9)	10298(6)	973(6)	33(3)

C(58)	-3939(9)	10094(7)	726(6)	38(3)
C(59)	-4233(10)	10354(8)	1116(7)	45(3)
C(60)	-3663(12)	10832(9)	1742(7)	53(4)
C(61)	-2819(12)	11044(8)	1995(8)	51(4)
C(62)	-2504(9)	10767(7)	1614(6)	35(3)
C(63)	-1324(9)	5377(7)	3130(8)	45(3)
C(64)	-810(9)	6069(7)	3542(6)	38(3)
C(65)	-139(10)	6183(9)	4157(8)	60(5)
C(66)	-24(13)	5594(11)	4358(12)	104(10)
C(67)	-548(17)	4915(11)	3924(12)	134(14)
C(68)	-1181(11)	4805(9)	3326(11)	84(7)
C(69)	-1909(10)	5636(7)	1803(7)	41(3)
C(70)	-1098(10)	6003(7)	1951(8)	49(4)
C(71)	-880(14)	6318(10)	1509(11)	71(6)
C(72)	-1466(16)	6321(9)	935(11)	71(6)
C(73)	-2311(15)	5969(11)	744(9)	69(5)
C(74)	-2536(13)	5627(9)	1195(8)	60(5)
C(75)	-2720(8)	5760(6)	2599(6)	31(3)
C(76)	-2967(8)	5517(7)	3131(6)	33(3)
C(77)	-3907(8)	5422(6)	3833(6)	32(3)
C(78)	-4295(9)	4665(7)	3662(7)	40(3)
C(79)	-4474(10)	4330(7)	4122(8)	46(4)
C(80)	-4285(10)	4733(8)	4719(8)	49(4)
C(81)	-3873(10)	5476(8)	4900(7)	46(4)
C(82)	-3674(9)	5820(6)	4460(7)	38(3)
C(83)	-4624(8)	5461(6)	2464(6)	32(3)
C(84)	-4821(9)	4846(7)	1990(6)	38(3)
C(85)	-5569(9)	4555(8)	1402(7)	51(4)
C(86)	-6150(10)	4850(8)	1290(7)	48(4)
C(87)	-5964(10)	5467(8)	1755(8)	48(4)
C(88)	-5207(9)	5769(7)	2325(7)	41(3)
C(89)	-1829(8)	8850(6)	8108(6)	29(3)
C(90)	-1117(9)	9503(8)	8313(7)	42(3)
C(91)	-819(11)	10001(9)	8917(8)	59(4)
C(92)	-1141(10)	9856(8)	9353(7)	50(4)
C(93)	-1833(9)	9221(8)	9143(7)	46(4)
C(94)	-2176(9)	8722(7)	8533(6)	38(3)
C(95)	-2471(8)	7337(7)	7447(6)	33(3)
C(96)	-3241(9)	6888(7)	7365(7)	41(3)

C(97)	-3347(10)	6226(7)	7505(6)	48(4)
C(98)	-2696(11)	6003(7)	7749(7)	44(4)
C(99)	-1925(11)	6448(7)	7833(6)	46(4)
C(100)	-1811(9)	7112(7)	7677(6)	36(3)
C(101)	-3249(8)	8263(7)	6832(6)	34(3)
C(102)	-3758(9)	7741(7)	6119(5)	35(3)
C(103)	-4483(8)	8698(7)	5557(6)	33(3)
C(104)	-4075(9)	8876(7)	5187(6)	36(3)
C(105)	-3796(10)	9594(8)	5151(7)	44(3)
C(106)	-3951(9)	10095(7)	5468(7)	44(4)
C(107)	-4382(10)	9910(7)	5819(7)	45(3)
C(108)	-4638(9)	9216(7)	5870(6)	39(3)
C(109)	-5284(9)	7151(6)	4874(6)	34(3)
C(110)	-4866(10)	6936(8)	4575(7)	46(3)
C(111)	-5314(10)	6414(8)	3961(6)	45(4)
C(112)	-6174(10)	6114(7)	3619(6)	43(4)
C(113)	-6590(10)	6326(8)	3920(7)	47(4)
C(114)	-6165(9)	6823(7)	4542(6)	38(3)
C(115)	9440(30)	5590(30)	-180(20)	194(18)
C(116)	7054(9)	10343(7)	8407(6)	37(3)
C(117)	5000(11)	2133(10)	2062(9)	63(4)
C(118)	2748(13)	5975(12)	5423(10)	76(5)
C(119)	3992(14)	7608(12)	2623(10)	80(6)
C(120)	6290(20)	2341(18)	771(16)	127(10)
C(121)	9003(18)	2800(16)	1745(15)	115(9)
C(122)	8054(14)	4269(12)	645(10)	79(6)
C(123)	11010(60)	5830(50)	2200(50)	410(50)
S(1)	-260(2)	9490(2)	2356(1)	27(1)
S(2)	-584(2)	7669(2)	2806(1)	30(1)
S(3)	129(2)	9119(2)	4156(1)	27(1)
S(4)	-2479(2)	7797(2)	2826(1)	28(1)
S(5)	-2229(2)	9448(2)	2537(1)	28(1)
S(6)	-1709(2)	9472(2)	4374(1)	28(1)
S(7)	-3663(2)	8091(2)	3807(1)	28(1)
S(8)	-1415(2)	7265(2)	4480(1)	31(1)
S(9)	-2208(2)	7823(2)	5428(2)	31(1)
S(10)	-13(2)	8437(2)	7051(1)	33(1)
S(11)	-71(2)	10869(2)	4249(1)	30(1)
S(12)	-1740(2)	9730(2)	6356(1)	28(1)

S(13)	-3543(2)	9483(2)	-483(2)	37(1)
S(14)	-3017(2)	4204(2)	1933(2)	46(1)
S(15)	-5386(2)	7649(2)	6184(2)	40(1)
Cl(1)	9003(10)	6135(9)	-522(8)	219(6)
Cl(2)	10347(11)	6136(9)	512(8)	233(6)
Cl(3)	6641(2)	10989(2)	8451(2)	50(1)
Cl(4)	6386(3)	9608(2)	7683(2)	64(1)
Cl(5)	6095(4)	2502(3)	2516(3)	82(1)
Cl(6)	4641(4)	2830(4)	1887(3)	99(2)
Cl(7)	2127(3)	6357(2)	4870(2)	62(1)
Cl(8)	2319(4)	5683(4)	5952(3)	101(2)
Cl(9)	3096(4)	6879(4)	2055(3)	98(2)
Cl(10)	3967(3)	7977(3)	3337(2)	67(1)
Cl(11)	6857(4)	1991(3)	464(3)	86(2)
Cl(12)	5364(3)	1841(3)	558(2)	72(1)
Cl(13)	8489(6)	3353(5)	1955(4)	128(3)
Cl(14)	9962(6)	3221(5)	2140(4)	133(3)
Cl(15)	8772(8)	3993(7)	566(6)	173(4)
Cl(16)	7218(8)	4088(6)	-91(6)	168(4)
Cl(17)	10907(5)	5883(4)	2905(4)	115(2)
Cl(18)	11401(7)	5213(6)	2066(5)	157(3)

5.2.11 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Cu(μ -S)SPPPh₂(PMe₃)₂] (11a)Tabelle 5-21: Kristallographische Daten zu **11a**.

Formel	C ₃₀ H ₃₈ Cu ₂ P ₄ S ₄
Molmasse	777.80
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 9.025(1) b = 17.474(4) c = 11.904(2) β = 112.01(3)
Zellvolumen /[Å ³]	1740.5(6)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.484
μ /[mm ⁻¹]	1.666
F(000)	800
2 θ Bereich	7.54-63.74
gemessene /unabhängige Reflexe	13679 / 3996; [R _{int} = 0.0473]
Verfeinerte Parameter	181
R1 [I>2 σ (I)]	0.0418
wR2 (alle Daten)	0.0883
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.442 / -0.349
CSD Nummer	231695

Tabelle 5-22: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **11a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	106(1)	555(1)	5986(1)	31(1)
S(1)	1888(1)	567(1)	5032(1)	24(1)
S(2)	1379(1)	-430(1)	7537(1)	28(1)
P(1)	658(1)	975(1)	3350(1)	22(1)
P(2)	-1332(1)	1433(1)	6449(1)	30(1)
C(1)	2005(3)	891(2)	2527(2)	24(1)
C(2)	3625(4)	986(2)	3134(3)	39(1)
C(3)	4673(4)	885(2)	2546(3)	45(1)
C(4)	4088(4)	690(2)	1339(3)	41(1)
C(5)	2477(4)	608(2)	720(3)	41(1)
C(6)	1418(4)	708(2)	1310(3)	33(1)
C(7)	313(3)	2001(2)	3428(2)	26(1)
C(8)	-1091(4)	2325(2)	2634(3)	37(1)
C(9)	-1350(5)	3110(2)	2685(3)	45(1)
C(10)	-225(5)	3553(2)	3523(3)	47(1)
C(11)	1168(5)	3234(2)	4318(3)	45(1)
C(12)	1439(4)	2453(2)	4268(3)	34(1)
C(13)	-3199(4)	1076(2)	6493(4)	57(1)
C(14)	-1993(6)	2245(2)	5459(4)	79(2)
C(15)	-458(5)	1856(3)	7929(4)	83(2)

5.2.12 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPPh}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (11b)Tabelle 5-23: Kristallographische Daten zu **11b**.

Formel	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{P}_4\text{S}_4$
Molmasse	946.12
Temperatur /[K]	123(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 12.037(2) b = 9.107(1) c = 21.377(4) β = 102.32(3)
Zellvolumen /[Å ³]	2289.4(8)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.372
μ /[mm ⁻¹]	1.280
F(000)	992
2θ Bereich	3.60-54.12
gemessene /unabhängige Reflexe	17583 / 5015; [$R_{\text{int}} = 0.0367$]
Verfeinerte Parameter	236
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0248
$wR2$ (alle Daten)	0.0834
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.367 / -0.339
CSD Nummer	231696

Tabelle 5-24: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **11b**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu(1)	4025(1)	9915(1)	325(1)	18(1)
P(1)	3442(1)	8069(1)	-827(1)	15(1)
P(2)	3303(1)	9273(1)	1168(1)	17(1)
S(1)	2647(1)	9947(1)	-736(1)	19(1)
S(2)	5025(1)	12089(1)	212(1)	16(1)
C(1)	3596(1)	7777(2)	-1648(1)	19(1)
C(2)	3028(2)	8675(2)	-2141(1)	25(1)
C(3)	3149(2)	8439(3)	-2769(1)	31(1)
C(4)	3823(2)	7303(2)	-2906(1)	29(1)
C(5)	4381(2)	6394(2)	-2415(1)	34(1)
C(6)	4269(2)	6632(2)	-1787(1)	29(1)
C(7)	2589(1)	6502(2)	-681(1)	16(1)
C(8)	3075(2)	5114(2)	-529(1)	20(1)
C(9)	2397(2)	3931(2)	-441(1)	22(1)
C(10)	1232(2)	4113(2)	-500(1)	24(1)
C(11)	743(2)	5487(2)	-649(1)	25(1)
C(12)	1415(2)	6672(2)	-741(1)	21(1)
C(13)	2260(2)	10662(2)	1313(1)	30(1)
C(14)	2818(2)	12165(2)	1436(1)	46(1)
C(15)	1261(2)	10734(3)	731(1)	51(1)
C(16)	2459(2)	7553(2)	1064(1)	29(1)
C(17)	1624(2)	7317(3)	1508(1)	43(1)
C(18)	3203(2)	6195(2)	1060(1)	41(1)
C(19)	4381(2)	9199(2)	1933(1)	24(1)
C(20)	5400(2)	8243(3)	1874(1)	33(1)
C(21)	3957(2)	8805(3)	2539(1)	36(1)

5.2.13 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (12)Tabelle 5-25: Kristallographische Daten zu **12**.

Formel	$\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Cu}_8\text{P}_6\text{S}_{13}\cdot 4\text{C}_7\text{H}_8$
Molmasse	2404.66
Temperatur /[K]	130(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 13.916(3) b = 25.559(5) c = 26.900(5) β = 91.22(3)
Zellvolumen /[Å ³]	9566(3)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	4, 1.614
μ /[mm ⁻¹]	2.172
F(000)	4736
2θ Bereich	3.01-53.82
gemessene /unabhängige Reflexe	8638 / 5626; [$R_{\text{int}} = 0.0543$]
Verfeinerte Parameter	290
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0691
$wR2$ (alle Daten)	0.1916
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.968 / -0.587
CSD Nummer	231699

Tabelle 5-26: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **12**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	4973(2)	808(1)	5438(1)	39(1)
Cu(2)	3934(1)	591(1)	4566(1)	37(1)
Cu(3)	6643(2)	357(1)	5045(1)	38(1)
Cu(4)	4456(2)	-138(1)	5852(1)	39(1)
S(1)	5000	0	5000	35(1)
S(2)	6295(3)	1215(1)	5098(1)	38(1)
S(3)	4963(3)	954(1)	3993(1)	33(1)
S(4)	3421(3)	1095(1)	5229(1)	39(1)
S(5)	2801(3)	-92(1)	5726(1)	39(1)
S(6)	5214(3)	546(1)	6261(1)	34(1)
S(7)	2762(3)	49(1)	4238(1)	35(1)
P(1)	5823(3)	1423(1)	4405(1)	33(1)
P(2)	2509(3)	653(1)	5625(1)	41(1)
P(3)	3388(3)	-337(1)	3675(1)	34(1)
C(1)	5203(10)	2011(3)	4476(3)	45(5)
C(2)	4225(9)	2070(5)	4377(4)	92(6)
C(3)	3795(8)	2557(7)	4430(5)	159(12)
C(4)	4344(11)	2985(5)	4580(4)	101(7)
C(5)	5322(11)	2926(3)	4679(3)	57(4)
C(6)	5752(7)	2439(4)	4626(3)	54(3)
C(7)	6861(6)	1580(3)	4038(2)	33(4)
C(8)	7784(7)	1591(4)	4245(2)	53(3)
C(9)	8555(6)	1742(5)	3958(3)	64(4)
C(10)	8403(6)	1881(4)	3463(3)	56(3)
C(11)	7479(6)	1870(4)	3256(2)	38(3)
C(12)	6708(5)	1719(3)	3543(2)	34(2)
C(13)	1315(6)	691(3)	5332(2)	53(6)
C(14)	1201(6)	830(4)	4835(2)	43(3)
C(15)	290(7)	835(4)	4612(2)	49(3)
C(16)	-507(6)	700(5)	4887(3)	70(4)
C(17)	-394(7)	560(5)	5384(3)	63(4)
C(18)	517(7)	556(4)	5607(2)	50(3)
C(19)	2369(10)	928(3)	6235(2)	56(5)
C(20)	2163(11)	616(3)	6643(3)	60(4)
C(21)	2048(12)	842(3)	7107(2)	67(4)
C(22)	2139(11)	1381(4)	7165(2)	53(3)

C(23)	2345(10)	1693(3)	6758(3)	57(4)
C(24)	2459(10)	1467(3)	6293(2)	40(3)
C(25)	3281(8)	34(3)	3108(2)	41(4)
C(26)	2607(7)	433(3)	3061(2)	41(3)
C(27)	2491(7)	696(4)	2611(2)	46(3)
C(28)	3049(8)	559(3)	2208(2)	42(3)
C(29)	3723(7)	160(4)	2256(2)	54(3)
C(30)	3839(8)	-103(4)	2705(2)	59(4)
C(31)	2631(6)	-877(3)	3580(2)	35(4)
C(32)	2997(5)	-1374(3)	3674(2)	37(2)
C(33)	2396(6)	-1807(2)	3643(2)	46(3)
C(34)	1429(6)	-1744(3)	3517(2)	41(3)
C(35)	1063(5)	-1247(3)	3422(2)	42(3)
C(36)	1664(6)	-813(2)	3454(2)	42(3)
C(37)	9204(15)	2473(7)	1238(6)	23(6)
C(38)	8797(17)	2343(8)	778(5)	25(6)
C(39)	8165(18)	1923(9)	737(5)	41(8)
C(40)	7941(18)	1633(8)	1156(7)	31(7)
C(41)	8350(20)	1763(9)	1616(5)	46(9)
C(42)	8980(18)	2182(9)	1657(5)	34(8)
C(37A)	9580(20)	2820(9)	1813(5)	51(10)
C(43)	9674(16)	2934(7)	1312(5)	51(5)
C(39A)	9320(20)	2589(9)	953(5)	33(7)
C(40A)	8870(30)	2128(11)	1096(8)	79(15)
C(41A)	8780(30)	2013(10)	1598(10)	64(13)
C(42A)	9130(30)	2359(11)	1956(6)	56(10)
C(43A)	9880(40)	3140(20)	2200(17)	100(20)
C(44)	0	22(12)	2500	75(7)
C(45)	246(18)	26(16)	2014(11)	83(10)
C(46)	350(20)	440(7)	1726(7)	33(5)
C(47)	270(20)	886(11)	1925(8)	50(6)
C(48)	0	918(10)	2500	65(6)
C(49)	-30(30)	516(14)	2236(9)	54(7)
C(50)	5720(40)	1955(16)	2140(11)	147(12)
C(51)	5370(30)	2499(13)	2331(7)	108(8)
C(52)	5260(50)	1570(20)	2383(19)	200(20)
C(53)	6340(30)	1933(14)	1895(10)	59(7)

5.2.14 Daten zur Kristallstrukturanalyse von

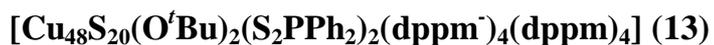


Tabelle 5-27: Kristallographische Daten zu 13.

Formel	$\text{C}_{223}\text{H}_{210}\text{Cu}_{48}\text{O}_2\text{P}_{18}\text{S}_{24}\cdot 13\text{C}_7\text{H}_8$
Molmasse	8604.56
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 29.874(5) b = 33.135(6) c = 37.402(5) β = 110.237(12)
Zellvolumen /[Å ³]	34738(10)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	4, 1.645
μ /[mm ⁻¹]	3.141
F(000)	17256
2 θ Bereich	7.7-63.8
gemessene /unabhängige Reflexe	114224 / 40730; [R _{int} = 0.0946]
Verfeinerte Parameter	1376
R1 [I>2 σ (I)]	0.0616
wR2 (alle Daten)	0.1789
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.377 / -0.821
CSD Nummer	261884

Tabelle 5-28: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **13**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	-285(1)	2908(1)	2067(1)	56(1)
Cu(2)	590(1)	3621(1)	2767(1)	55(1)
Cu(3)	849(1)	2673(1)	2321(1)	40(1)
Cu(4)	280(1)	3818(1)	1877(1)	40(1)
Cu(5)	875(1)	3253(1)	1885(1)	36(1)
Cu(6)	1006(1)	2087(1)	2778(1)	38(1)
Cu(7)	1135(1)	4045(1)	2353(1)	35(1)
Cu(8)	1496(1)	2799(1)	3085(1)	39(1)
Cu(9)	1540(1)	3688(1)	3049(1)	36(1)
Cu(10)	0	4356(1)	2500	32(1)
Cu(11)	-309(1)	4410(1)	1740(1)	35(1)
Cu(12)	-933(1)	4535(1)	2162(1)	35(1)
Cu(13)	-689(1)	3699(1)	1347(1)	39(1)
Cu(14)	-633(1)	2815(1)	1322(1)	36(1)
Cu(15)	260(1)	2453(1)	1653(1)	36(1)
Cu(16)	-393(1)	1980(1)	1777(1)	35(1)
Cu(17)	0	2149(1)	2500	34(1)
Cu(18)	1717(1)	3173(1)	2554(1)	36(1)
Cu(19)	20(1)	3322(1)	1211(1)	35(1)
Cu(20)	1536(1)	2702(1)	1955(1)	34(1)
Cu(21)	783(1)	2750(1)	1255(1)	34(1)
Cu(22)	790(1)	3781(1)	1357(1)	33(1)
Cu(23)	1678(1)	3753(1)	1960(1)	34(1)
Cu(24)	1989(1)	2782(1)	1060(1)	46(1)
Cu(25)	1942(1)	3699(1)	1016(1)	43(1)
S(1)	395(1)	3255(1)	2247(1)	41(1)
S(2)	1665(1)	2521(1)	2580(1)	34(1)
S(3)	436(1)	2028(1)	2135(1)	29(1)
S(4)	895(1)	2522(1)	3249(1)	45(1)
S(6)	1880(1)	3812(1)	2599(1)	31(1)
S(7)	509(1)	4474(1)	2196(1)	29(1)
S(8)	-986(1)	4003(1)	1755(1)	44(1)
S(10)	-16(1)	3974(1)	1249(1)	34(1)
S(11)	-38(1)	2687(1)	1075(1)	31(1)
S(12)	1341(1)	3245(1)	1532(1)	30(1)
S(5)	1998(1)	3242(1)	3506(1)	35(1)

S(9)	1209(1)	3253(1)	4061(1)	36(1)
P(1)	1881(1)	3250(1)	4010(1)	31(1)
C(1)	2177(2)	3695(1)	4272(1)	34(1)
C(2)	2275(2)	4030(1)	4088(1)	52(2)
C(3)	2454(2)	4380(1)	4292(1)	61(2)
C(4)	2536(2)	4394(1)	4681(1)	65(2)
C(5)	2439(2)	4059(1)	4865(1)	63(2)
C(6)	2259(2)	3709(1)	4661(1)	55(2)
C(7)	2219(1)	2820(1)	4268(1)	38(1)
C(8)	2709(1)	2807(1)	4350(1)	52(2)
C(9)	2966(1)	2465(1)	4517(1)	63(2)
C(10)	2733(2)	2136(1)	4603(1)	58(2)
C(11)	2242(2)	2149(1)	4522(1)	68(2)
C(12)	1985(1)	2491(1)	4354(1)	54(2)
P(2)	1441(1)	1559(1)	3079(1)	32(1)
C(13)	2105(1)	1616(1)	3170(1)	41(1)
C(14)	2409(2)	1775(2)	3511(1)	87(3)
C(15)	2885(2)	1848(2)	3560(1)	124(5)
C(16)	3056(1)	1761(2)	3267(2)	87(3)
C(17)	2752(2)	1602(2)	2926(1)	61(2)
C(18)	2276(1)	1530(1)	2877(1)	44(1)
C(19)	1280(1)	1067(1)	2864(1)	36(1)
C(20)	807(1)	1008(1)	2635(1)	48(2)
C(21)	652(1)	627(1)	2488(1)	62(2)
C(22)	970(2)	306(1)	2570(1)	72(2)
C(23)	1443(2)	365(1)	2799(1)	66(2)
C(24)	1598(1)	746(1)	2946(1)	49(2)
C(25)	1421(2)	1475(2)	3557(2)	42(1)
P(3)	810(1)	1483(1)	3593(1)	36(1)
C(26)	981(2)	1535(1)	4106(1)	38(1)
C(27)	898(2)	1905(1)	4248(1)	45(1)
C(28)	1037(2)	1965(1)	4639(1)	54(2)
C(29)	1258(2)	1656(1)	4888(1)	62(2)
C(30)	1341(2)	1286(1)	4747(1)	64(2)
C(31)	1202(2)	1226(1)	4356(1)	54(2)
C(32)	549(2)	975(1)	3518(1)	44(1)
C(33)	92(2)	944(1)	3532(1)	57(2)
C(34)	-127(1)	569(1)	3499(2)	72(2)
C(35)	112(2)	225(1)	3451(2)	70(2)

C(36)	569(2)	255(1)	3437(1)	67(2)
C(37)	788(1)	631(1)	3471(1)	56(2)
P(4)	-665(1)	4940(1)	1387(1)	32(1)
C(38)	-400(2)	5436(1)	1508(1)	42(1)
C(39)	-500(2)	5751(1)	1247(1)	65(2)
C(40)	-316(2)	6133(1)	1363(2)	89(3)
C(41)	-31(2)	6201(1)	1739(2)	105(4)
C(42)	70(2)	5885(2)	2001(1)	88(3)
C(43)	-115(2)	5503(1)	1885(1)	59(2)
C(44)	-735(2)	4849(1)	895(1)	39(1)
C(45)	-388(1)	4970(1)	748(1)	47(2)
C(46)	-412(2)	4842(1)	388(1)	60(2)
C(47)	-783(2)	4593(2)	175(1)	64(2)
C(48)	-1130(2)	4472(2)	322(1)	71(2)
C(49)	-1106(1)	4600(1)	682(1)	57(2)
C(50)	-1302(2)	5028(2)	1355(2)	38(1)
P(5)	-1390(1)	5032(1)	1819(1)	34(1)
C(51)	-2061(1)	4979(1)	1644(1)	36(1)
C(52)	-2359(2)	5276(1)	1423(1)	51(2)
C(53)	-2851(1)	5223(1)	1291(1)	70(2)
C(54)	-3045(1)	4872(2)	1380(2)	76(2)
C(55)	-2748(2)	4575(1)	1601(1)	65(2)
C(56)	-2256(2)	4629(1)	1733(1)	48(2)
C(57)	-1317(2)	5546(1)	2003(1)	40(1)
C(58)	-1330(2)	5581(1)	2369(1)	55(2)
C(59)	-1330(2)	5960(1)	2528(1)	66(2)
C(60)	-1316(2)	6305(1)	2320(2)	66(2)
C(61)	-1303(2)	6270(1)	1953(2)	78(3)
C(62)	-1304(2)	5890(1)	1795(1)	66(2)
P(6)	1942(1)	2259(1)	1709(1)	35(1)
C(63)	2613(1)	2333(1)	1915(1)	44(1)
C(64)	2900(2)	2333(2)	1691(1)	61(2)
C(65)	3389(2)	2393(2)	1858(2)	84(3)
C(66)	3591(1)	2453(2)	2249(2)	87(3)
C(67)	3304(2)	2453(2)	2473(1)	79(2)
C(68)	2815(2)	2393(2)	2306(1)	56(2)
C(69)	1889(1)	1731(1)	1838(1)	35(1)
C(70)	2236(1)	1444(1)	1857(1)	45(1)
C(71)	2156(2)	1040(1)	1915(1)	56(2)

C(72)	1729(2)	923(1)	1956(1)	60(2)
C(73)	1382(1)	1210(1)	1937(1)	56(2)
C(74)	1462(1)	1614(1)	1879(1)	44(1)
C(75)	1789(2)	2276(2)	1206(2)	39(1)
P(7)	1134(1)	2304(1)	966(1)	38(1)
C(76)	867(2)	1795(1)	876(1)	46(2)
C(77)	373(2)	1761(1)	716(1)	57(2)
C(78)	163(1)	1382(1)	635(2)	69(2)
C(79)	445(2)	1037(1)	714(2)	74(2)
C(80)	939(2)	1072(1)	874(1)	73(2)
C(81)	1149(1)	1450(1)	955(1)	58(2)
C(82)	1057(2)	2456(1)	479(1)	54(2)
C(83)	1124(3)	2186(1)	218(2)	84(3)
C(84)	1075(3)	2317(2)	-147(1)	115(4)
C(85)	960(3)	2717(2)	-250(1)	125(5)
C(86)	894(3)	2986(2)	12(2)	111(4)
C(87)	942(2)	2856(1)	376(2)	74(2)
P(8)	1106(1)	4224(1)	1041(1)	32(1)
C(88)	944(2)	4749(1)	1096(1)	35(1)
C(89)	919(2)	5048(1)	829(1)	44(1)
C(90)	842(2)	5447(1)	907(1)	54(2)
C(91)	789(2)	5547(1)	1251(1)	53(2)
C(92)	814(2)	5248(1)	1518(1)	49(2)
C(93)	891(2)	4849(1)	1440(1)	44(1)
C(94)	853(1)	4155(1)	527(1)	39(1)
C(95)	1123(1)	4214(1)	294(1)	53(2)
C(96)	915(2)	4165(2)	-98(1)	69(2)
C(97)	438(2)	4057(2)	-258(1)	60(2)
C(98)	168(1)	3998(1)	-25(1)	58(2)
C(99)	375(1)	4047(1)	367(1)	47(2)
C(100)	1760(2)	4210(2)	1173(1)	36(1)
P(9)	2049(1)	4190(1)	1679(1)	34(1)
C(101)	2694(1)	4053(1)	1752(1)	43(1)
C(102)	2837(2)	3659(1)	1859(2)	64(2)
C(103)	3304(2)	3541(1)	1916(2)	84(3)
C(104)	3627(1)	3818(2)	1866(2)	88(3)
C(105)	3484(2)	4212(2)	1760(2)	92(3)
C(106)	3018(2)	4330(1)	1703(2)	72(2)
C(107)	2133(2)	4706(1)	1871(1)	37(1)

C(108)	2064(2)	5047(1)	1641(1)	46(2)
C(109)	2135(2)	5429(1)	1805(1)	52(2)
C(110)	2276(2)	5470(1)	2198(1)	57(2)
C(111)	2345(2)	5129(1)	2428(1)	62(2)
C(112)	2274(2)	4747(1)	2264(1)	47(2)
O(1)	2185(2)	3233(1)	865(2)	65(2)
C(113)	2479(4)	3228(2)	639(3)	76(2)
C(114)	2634(13)	2805(9)	561(10)	162(11)
C(115)	2964(11)	3391(10)	868(9)	163(11)
C(116)	2239(9)	3535(7)	283(7)	119(7)
C(117)	2315(8)	2871(6)	347(6)	83(6)
C(118)	2990(11)	3082(10)	894(8)	122(9)
C(119)	2516(7)	3656(5)	512(5)	114(8)
C(127)	-1696(7)	6735(5)	863(5)	238(10)
C(121)	-2032(4)	6398(3)	725(3)	153(5)
C(122)	-1855(3)	6033(4)	648(3)	140(5)
C(123)	-2160(5)	5706(3)	518(3)	183(7)
C(124)	-2642(4)	5745(4)	465(3)	173(6)
C(125)	-2819(3)	6110(4)	542(3)	187(7)
C(126)	-2514(5)	6437(3)	672(3)	186(7)
C(137)	2178(10)	4249(9)	5868(8)	303(14)
C(131)	2359(4)	4599(2)	5766(3)	122(4)
C(132)	2851(4)	4623(3)	5946(3)	168(6)
C(133)	3102(3)	4945(4)	5867(3)	194(7)
C(134)	2861(4)	5241(3)	5609(3)	184(7)
C(135)	2369(4)	5216(2)	5430(2)	136(5)
C(136)	2118(3)	4895(3)	5509(2)	108(3)
C(147)	-584(8)	3194(6)	-947(5)	199(8)
C(141)	-648(11)	3123(9)	-548(7)	154(13)
C(142)	-492(8)	2973(7)	-179(8)	143(12)
C(143)	-689(7)	3117(6)	83(5)	59(5)
C(144)	-1041(7)	3412(5)	-25(5)	69(5)
C(145)	-1197(6)	3563(5)	-395(6)	79(6)
C(146)	-1000(10)	3418(8)	-656(4)	96(9)
C(241)	-723(6)	3227(5)	-619(3)	86(5)
C(242)	-421(5)	2997(5)	-322(5)	119(6)
C(243)	-466(7)	3008(6)	35(4)	179(11)
C(244)	-813(8)	3250(7)	96(4)	107(6)
C(245)	-1115(6)	3480(6)	-200(7)	167(10)

C(246)	-1070(5)	3469(4)	-558(5)	91(5)
C(157)	3468(7)	3434(6)	2990(6)	210(8)
C(151)	3663(4)	3857(2)	3054(3)	132(4)
C(152)	3426(3)	4162(3)	2805(2)	128(4)
C(153)	3557(3)	4563(3)	2893(2)	127(4)
C(154)	3923(3)	4658(2)	3230(3)	135(4)
C(155)	4160(3)	4353(3)	3479(2)	154(5)
C(156)	4029(3)	3953(3)	3391(3)	157(6)
C(167)	-110(20)	1776(15)	-348(16)	530(30)
C(161)	-645(4)	1648(4)	-564(3)	175(6)
C(162)	-827(4)	1265(4)	-549(3)	172(6)
C(163)	-1290(4)	1171(3)	-780(3)	134(4)
C(164)	-1571(3)	1460(4)	-1026(3)	152(5)
C(165)	-1389(5)	1843(3)	-1041(3)	278(13)
C(166)	-926(5)	1937(3)	-810(4)	194(7)
C(177)	5208(12)	5117(11)	5624(10)	181(9)
C(171)	4707(5)	4959(6)	5345(6)	165(7)
C(172)	4306(7)	4883(5)	5442(4)	111(6)
C(173)	3861(6)	4846(5)	5159(5)	150(10)
C(174)	3817(5)	4885(5)	4778(4)	90(5)
C(175)	4218(7)	4961(6)	4681(4)	176(13)
C(176)	4663(6)	4998(7)	4964(6)	174(9)
C(181)	5000	3606(9)	2500	171(9)
C(182)	4798(6)	3803(5)	2710(5)	155(5)
C(183)	4790(8)	4222(8)	2752(6)	220(9)
C(184)	5000	4418(8)	2500	174(9)
C(185)	5000	3129(13)	2500	310(20)
C(197)	31(13)	7066(11)	2262(8)	201(11)
C(191)	-14(9)	7221(7)	1873(7)	199(9)
C(192)	396(8)	7327(7)	1800(7)	170(10)
C(193)	375(9)	7621(8)	1529(7)	180(13)
C(194)	-56(12)	7809(7)	1332(7)	280(30)
C(195)	-466(9)	7702(8)	1405(7)	205(16)
C(196)	-445(8)	7408(9)	1676(7)	210(11)

5.2.15 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (14)Tabelle 5-29: Kristallographische Daten zu **14**.

Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{Cu}_4\text{P}_7\text{S}_6$
Molmasse	1043.02
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 20.793(4) b = 10.668(2) c = 21.514(4) β = 112.13(3)
Zellvolumen /[Å ³]	4420.7(15)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	4, 1.567
μ /[mm ⁻¹]	2.455
F(000)	2136
2θ Bereich	7.22-63.42
gemessene /unabhängige Reflexe	34423 / 10632; [$R_{\text{int}} = 0.0533$]
Verfeinerte Parameter	437
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0468
$wR2$ (alle Daten)	0.1220
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.996 / -1.038
CSD Nummer	231700

Tabelle 5-30: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **14**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	9176(1)	5914(1)	7861(1)	32(1)
Cu(2)	9881(1)	2627(1)	8160(1)	34(1)
Cu(3)	10302(1)	6471(1)	6785(1)	43(1)
Cu(4)	10919(1)	4129(1)	7199(1)	34(1)
P(1)	9088(1)	4515(1)	6598(1)	24(1)
P(2)	10995(1)	5475(1)	8490(1)	22(1)
P(3)	8202(1)	6689(2)	7906(1)	31(1)
P(4)	10024(1)	731(2)	7765(1)	42(1)
P(5)	9737(1)	2656(2)	9145(1)	34(1)
P(6)	10359(1)	7223(2)	5849(1)	33(1)
P(7)	11851(1)	3346(2)	7069(1)	32(1)
S(1)	8932(1)	3733(1)	7394(1)	28(1)
S(2)	9164(1)	6404(1)	6740(1)	28(1)
S(3)	9872(1)	3822(2)	6365(1)	36(1)
S(4)	10214(1)	6174(2)	8711(1)	33(1)
S(5)	10947(1)	3599(1)	8302(1)	27(1)
S(6)	11206(1)	6336(1)	7737(1)	29(1)
C(1)	8310(3)	4184(6)	5864(3)	33(1)
C(2)	7999(3)	5110(7)	5397(3)	43(2)
C(3)	7409(4)	4837(9)	4832(4)	61(2)
C(4)	7139(4)	3648(9)	4741(4)	59(2)
C(5)	7447(4)	2734(8)	5198(4)	56(2)
C(6)	8028(3)	2995(6)	5760(3)	43(2)
C(7)	11775(3)	5753(5)	9229(3)	28(1)
C(8)	11805(3)	6661(7)	9690(3)	44(2)
C(9)	12404(4)	6835(9)	10259(3)	60(2)
C(10)	12987(4)	6152(8)	10352(4)	58(2)
C(11)	12975(4)	5270(8)	9890(4)	60(2)
C(12)	12373(3)	5052(7)	9333(3)	45(2)
C(13)	7549(4)	6907(9)	7065(4)	57(2)
C(14)	7729(4)	5766(7)	8288(4)	56(2)
C(15)	8203(4)	8196(7)	8285(4)	49(2)
C(16)	10204(7)	-547(12)	8367(6)	71(2)
C(17)	9332(7)	122(12)	7050(6)	71(2)
C(18)	10764(7)	589(12)	7530(7)	71(2)
C(16A)	10821(18)	-110(30)	8083(18)	71(2)

C(17A)	9427(19)	-520(30)	7685(18)	71(2)
C(18A)	9888(19)	500(30)	6867(17)	71(2)
C(19)	9383(5)	1276(8)	9385(5)	71(3)
C(20)	10539(4)	2896(10)	9866(3)	65(2)
C(21)	9182(4)	3850(7)	9255(4)	51(2)
C(22)	10486(7)	8880(9)	5773(6)	98(4)
C(23)	11033(4)	6609(11)	5594(4)	79(3)
C(24)	9583(4)	6905(11)	5136(3)	74(3)
C(25)	12295(7)	4243(12)	6656(9)	145(7)
C(26)	12544(4)	3042(10)	7862(4)	73(3)
C(27)	11790(4)	1912(10)	6621(5)	85(3)

5.2.16 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (15a**)**Tabelle 5-31: Kristallographische Daten zu **15a**.

Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{MnO}_2\text{P}_2\text{S}_4$
Molmasse	697.73
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 6.9080(14) b = 9.0900(18) c = 13.724(3) α = 84.90(3) β = 82.45(3) γ = 85.71(3)
Zellvolumen /[Å ³]	849.2(3)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	1, 1.364
μ /[mm ⁻¹]	0.756
F(000)	363
2θ Bereich	5.22-51.80
gemessene /unabhängige Reflexe	5653 / 3026; [$R_{\text{int}} = 0.0232$]
Verfeinerte Parameter	187
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0314
wR_2 (alle Daten)	0.1107
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.325 / -0.285

Tabelle 5-32: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **15a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	5000	5000	0	28(1)
O(1)	3248(2)	3082(2)	533(1)	40(1)
P(1)	5720(1)	4113(1)	-2161(1)	27(1)
S(1)	3375(1)	5355(1)	-1632(1)	34(1)
S(2)	2565(1)	6641(1)	1130(1)	35(1)
C(1)	4965(3)	2542(2)	-2727(1)	34(1)
C(2)	3075(4)	2079(3)	-2522(2)	48(1)
C(3)	2592(5)	802(3)	-2898(2)	67(1)
C(4)	3979(6)	-4(3)	-3478(2)	72(1)
C(5)	5845(5)	454(3)	-3695(2)	68(1)
C(6)	6348(4)	1728(3)	-3322(2)	49(1)
C(7)	7107(3)	5179(2)	-3168(1)	30(1)
C(8)	9002(3)	5534(3)	-3116(2)	42(1)
C(9)	9964(4)	6438(3)	-3871(2)	57(1)
C(10)	9030(4)	6970(3)	-4673(2)	54(1)
C(11)	7152(4)	6612(3)	-4734(2)	51(1)
C(12)	6178(3)	5722(2)	-3987(2)	40(1)
C(13)	1204(3)	3043(3)	440(2)	49(1)
C(14)	561(6)	1611(4)	919(4)	93(1)
C(15)	2202(6)	863(4)	1301(5)	122(2)
C(16)	3943(4)	1675(3)	964(3)	64(1)

5.2.17 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2 \cdot \text{dme}]$ (15b)Tabelle 5-33: Kristallographische Daten zu **15b**.

Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{MnO}_2\text{P}_2\text{S}_4$
Molmasse	643.64
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 29.247(6) b = 8.2880(17) c = 13.856(3) β = 112.04(3)
Zellvolumen /[Å ³]	3113.1(11)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	4, 1.373
μ /[mm ⁻¹]	0.819
F(000)	1332
2θ Bereich	5.7-51.9
gemessene /unabhängige Reflexe	7584 / 2951; [$R_{\text{int}} = 0.0575$]
Verfeinerte Parameter	168
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0459
$wR2$ (alle Daten)	0.1293
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.472 / -0.462

Tabelle 5-34: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **15b**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5169(1)	6750(4)	6737(3)	47(1)
P(1)	3961(1)	2895(1)	6874(1)	26(1)
Mn(1)	5000	4532(1)	7500	28(1)
S(1)	4511(1)	2585(1)	8256(1)	33(1)
S(2)	4165(1)	4317(1)	5935(1)	33(1)
C(1)	3748(1)	955(4)	6259(3)	29(1)
C(2)	3482(2)	-73(5)	6672(4)	45(1)
C(3)	3340(2)	-1578(6)	6248(5)	59(1)
C(4)	3438(2)	-2072(6)	5385(4)	54(1)
C(5)	3698(2)	-1089(6)	4981(4)	52(1)
C(6)	3856(2)	440(5)	5422(4)	42(1)
C(7)	3417(1)	3744(4)	7029(3)	29(1)
C(8)	3443(2)	4412(6)	7962(3)	41(1)
C(9)	3025(2)	5154(7)	8034(5)	60(1)
C(10)	2593(2)	5216(7)	7179(5)	56(1)
C(11)	2562(2)	4520(6)	6240(5)	54(1)
C(12)	2973(2)	3797(5)	6162(4)	42(1)
C(13)	5254(4)	8159(13)	7385(9)	48(3)
C(14)	5450(4)	6849(13)	6084(9)	40(2)
C(13')	5049(5)	8266(14)	7070(9)	54(3)
C(14')	5277(7)	6860(20)	5923(14)	88(6)

5.2.18 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Ni(S₂PPh)(PPhEt₂)₂] (16)Tabelle 5-35: Kristallographische Daten zu **16**.

Formel	C ₂₆ H ₃₅ NiP ₃ S ₂
Molmasse	563.28
Temperatur /[K]	193(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 8.8930(18) b = 17.563(4) c = 9.1090(18) β = 92.20(3)
Zellvolumen /[Å ³]	1421.7(5)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	2, 1.316
μ /[mm ⁻¹]	1.011
F(000)	592
2 θ Bereich	4.64-51.8
gemessene /unabhängige Reflexe	7518 / 5034; [R _{int} = 0.1186]
Verfeinerte Parameter	289
R1 [I>2 σ (I)]	0.0712
wR2 (alle Daten)	0.1931
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.488 / -0.581

Tabelle 5-36: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **16**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	-2175(2)	-391(1)	-5416(1)	30(1)
S(1)	-2160(4)	420(2)	-3544(3)	43(1)
S(2)	-1862(4)	-1365(2)	-1869(3)	44(1)
P(1)	-2526(3)	-1468(1)	-6489(3)	30(1)
P(2)	-1408(4)	366(2)	-7195(3)	34(1)
P(3)	-2897(4)	-658(1)	-3258(3)	32(1)
C(1)	-742(13)	-1908(6)	-6869(11)	27(2)
C(2)	-371(18)	-2241(7)	-8204(15)	50(3)
C(3)	1015(19)	-2576(8)	-8310(17)	68(4)
C(4)	2105(16)	-2588(6)	-7181(17)	52(4)
C(5)	1725(16)	-2246(7)	-5876(17)	57(4)
C(6)	350(15)	-1902(6)	-5682(13)	40(3)
C(7)	-3596(14)	-1426(6)	-8206(11)	39(3)
C(8)	-5165(17)	-1062(8)	-8049(14)	58(4)
C(9)	-3419(16)	-2222(6)	-5448(12)	42(3)
C(10)	-3520(20)	-3008(7)	-6160(16)	66(4)
C(11)	-3035(15)	799(6)	-8122(13)	38(3)
C(12)	-3481(16)	655(7)	-9603(12)	50(3)
C(13)	-4719(18)	964(8)	-10249(14)	62(4)
C(14)	-5650(19)	1440(7)	-9449(17)	64(4)
C(15)	-5199(18)	1587(8)	-7921(14)	62(4)
C(16)	-3966(17)	1266(6)	-7331(14)	53(4)
C(17)	-322(17)	1171(6)	-6525(13)	49(4)
C(18)	60(20)	1790(8)	-7634(17)	74(5)
C(19)	-314(15)	15(6)	-8697(14)	44(3)
C(20)	1295(15)	-232(8)	-8168(15)	59(4)
C(21)	-4917(13)	-679(6)	-3063(11)	33(3)
C(22)	-5815(17)	-160(7)	-3866(15)	55(4)
C(23)	-7370(20)	-163(9)	-3705(18)	70(5)
C(24)	-8019(19)	-681(10)	-2758(17)	71(5)
C(25)	-7140(20)	-1201(10)	-2015(15)	68(4)
C(26)	-5591(17)	-1206(8)	-2158(14)	55(4)

5.2.19 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Ni(S₃PPh)(PPhEt₂)₂] (17)

Tabelle 5-37: Kristallographische Daten zu 17.

Formel	C ₂₆ H ₃₅ NiP ₃ S ₃
Molmasse	595.34
Temperatur /[K]	200(2)
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 17.704(4) b = 9.0830(18) c = 17.622(4)
Zellvolumen /[Å ³]	2833.6(10)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	4, 1.395
μ /[mm ⁻¹]	1.089
F(000)	1248
2 θ Bereich	4.60-54.1
gemessene /unabhängige Reflexe	21854 / 6160; [R _{int} = 0.0888]
Verfeinerte Parameter	298
R1 [I>2 σ (I)]	0.0401
wR2 (alle Daten)	0.0894
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.378 / -0.628

Tabelle 5-38: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **17**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	-5669(1)	-4670(1)	-2474(1)	23(1)
S(1)	-5180(1)	-1116(1)	-4325(1)	30(1)
S(2)	-5370(1)	-4682(1)	-3704(1)	27(1)
S(3)	-5268(1)	-2342(1)	-2482(1)	28(1)
P(1)	-4895(1)	-2619(1)	-3582(1)	25(1)
P(2)	-5915(1)	-7064(1)	-2566(1)	25(1)
P(3)	-5974(1)	-4444(1)	-1258(1)	24(1)
C(1)	-3870(2)	-2836(4)	-3548(2)	27(1)
C(2)	-3400(2)	-1923(4)	-3989(3)	29(1)
C(3)	-2612(2)	-2089(5)	-3956(3)	33(1)
C(4)	-2290(2)	-3138(5)	-3488(3)	34(1)
C(5)	-2752(3)	-4040(4)	-3043(3)	32(1)
C(6)	-3531(3)	-3889(4)	-3074(3)	31(1)
C(7)	-6634(2)	-7873(4)	-1948(2)	27(1)
C(8)	-6474(2)	-9000(4)	-1427(3)	31(1)
C(9)	-7040(2)	-9600(5)	-978(3)	34(1)
C(10)	-7779(2)	-9103(5)	-1043(3)	34(1)
C(11)	-7949(2)	-7987(4)	-1551(3)	32(1)
C(12)	-7381(2)	-7361(4)	-1995(3)	31(1)
C(13)	-6198(2)	-7748(4)	-3507(3)	33(1)
C(14)	-6938(3)	-7144(5)	-3834(3)	39(1)
C(15)	-5070(2)	-8192(4)	-2368(3)	30(1)
C(16)	-4414(2)	-8010(5)	-2924(3)	33(1)
C(17)	-6981(2)	-4460(4)	-1069(2)	27(1)
C(18)	-7306(2)	-5158(4)	-435(3)	30(1)
C(19)	-8083(2)	-5115(5)	-320(3)	37(1)
C(20)	-8549(3)	-4377(5)	-833(3)	38(1)
C(21)	-8234(3)	-3670(5)	-1458(3)	39(1)
C(22)	-7460(2)	-3721(4)	-1577(3)	31(1)
C(23)	-5693(3)	-2697(4)	-810(3)	31(1)
C(24)	-5884(3)	-2544(4)	32(2)	34(1)
C(25)	-5528(2)	-5806(4)	-642(3)	27(1)
C(26)	-4669(2)	-5685(5)	-700(3)	34(1)

5.2.20 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Et₂PhP–PS₂Ph] (18)Tabelle 5-39: Kristallographische Daten zu **18a**.

Formel	C ₁₆ H ₂₀ P ₂ S ₂
Molmasse	338.38
Temperatur /[K]	203(2) K
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 7.7650(16) b = 12.588(3) c = 17.591(4)
Zellvolumen /[Å ³]	1719.4(6)
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	4, 1.307
μ /[mm ⁻¹]	0.484
F(000)	712
2 θ Bereich	4.00-51.60
gemessene /unabhängige Reflexe	10245 / 3088; [R _{int} = 0.0552]
Verfeinerte Parameter	181
R1 [I>2 σ (I)]	0.0292
wR2 (alle Daten)	0.0907
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	0.299 / -0.429

Tabelle 5-40: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **18a**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	4021(1)	1579(1)	7711(1)	18(1)
P(2)	2236(1)	2635(1)	7050(1)	17(1)
S(1)	2565(1)	353(1)	7969(1)	28(1)
S(2)	6043(1)	1458(1)	7045(1)	30(1)
C(1)	4452(3)	2415(2)	8545(2)	21(1)
C(2)	3665(4)	2211(3)	9238(2)	30(1)
C(3)	3901(5)	2899(3)	9851(2)	40(1)
C(4)	4927(4)	3799(3)	9764(2)	39(1)
C(5)	5715(4)	3993(3)	9076(2)	35(1)
C(6)	5505(3)	3308(3)	8462(2)	27(1)
C(7)	1755(3)	1930(2)	6180(1)	21(1)
C(8)	292(3)	1296(3)	6133(2)	28(1)
C(9)	-33(4)	720(3)	5477(2)	36(1)
C(10)	1092(4)	755(3)	4869(2)	37(1)
C(11)	2537(4)	1397(3)	4907(2)	37(1)
C(12)	2889(4)	1983(3)	5561(2)	29(1)
C(13)	246(3)	2878(3)	7556(2)	28(1)
C(14)	409(4)	3673(3)	8206(2)	35(1)
C(15)	3245(3)	3884(2)	6817(2)	26(1)
C(16)	2167(4)	4595(3)	6294(2)	34(1)

Tabelle 5-41: Kristallographische Daten zu **18b**.

Formel	$C_{16}H_{20}P_2S_2$
Molmasse	338.38
Temperatur /[K]	203(2) K
λ /[Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten /[Å]; [deg.]	a = 25.351(5) b = 9.5170(19) c = 14.308(3) β = 98.13(3)
Zellvolumen /[Å ³]	3417.3(12))
Z, Dichte /[g·cm ⁻³]	8, 1.315
μ /[mm ⁻¹]	0.487
F(000)	1424
2θ Bereich	8.20-63.58
gemessene /unabhängige Reflexe	7559 / 3936; [$R_{int} = 0.0347$]
Verfeinerte Parameter	181
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0534
wR2 (alle Daten)	0.1514
Max. /min. Restelektronendichte /[eÅ ⁻³]	1.175 / -0.366

Tabelle 5-42: Atomkoordination und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} in **18b**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	3875(1)	7628(1)	-721(1)	30(1)
P(2)	3707(1)	9450(1)	170(1)	29(1)
S(1)	4542(1)	8126(1)	-1167(1)	45(1)
S(2)	3209(1)	7383(1)	-1587(1)	38(1)
C(1)	3958(1)	6241(4)	159(2)	34(1)
C(2)	4460(2)	5858(4)	589(3)	47(1)
C(3)	4523(2)	4829(5)	1278(3)	64(1)
C(4)	4083(2)	4191(4)	1535(3)	65(1)
C(5)	3579(2)	4538(4)	1122(3)	55(1)
C(6)	3520(2)	5570(4)	427(3)	46(1)
C(7)	3626(1)	10959(3)	-587(2)	31(1)
C(8)	4031(2)	11931(4)	-586(2)	40(1)
C(9)	3953(2)	13104(4)	-1151(3)	46(1)
C(10)	3479(2)	13312(4)	-1723(3)	48(1)
C(11)	3079(2)	12327(4)	-1766(3)	44(1)
C(12)	3151(1)	11146(4)	-1198(3)	40(1)
C(13)	4239(1)	9802(4)	1118(2)	37(1)
C(14)	4238(2)	8912(5)	1989(3)	57(1)
C(15)	3096(1)	9150(4)	649(2)	35(1)
C(16)	2893(2)	10426(4)	1133(3)	56(1)

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen von Übergangsmetallsalzen der Metalle Silber, Kupfer, Mangan und Nickel mit silylierten Verbindungen im Beisein tertiärer Phosphane untersucht. Dabei wurden als silylierte Verbindungen Trimethylsilylester der Diphenylthiophosphinsäure und Phenyltrithiophosphonsäure verwendet.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich in drei Teilen zusammenfassen. Im ersten und umfangreichsten werden nachfolgend die Ergebnisse, die unter dem Einsatz von Silbersalzen erreicht wurden, zusammengefasst. Anschließend folgen die Ergebnisse, die mit Kupfer erzielt wurden. Zum Schluß werden Ergebnisse aus Untersuchungen mit Mangan und Nickel dargestellt, die einen Ausblick bieten könnten, was in Zukunft in diesem Forschungsgebiet unternommen werden könnte.

Die Chemie von Ag(I) Salzen, ein- und zweizähligen Phosphanen und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ liefert einige wiederkehrende Struktur motive und gibt einen Einblick, wie komplexe molekulare Arrangements aus Silber(I)-Ionen und $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Liganden aufgebaut sind (Abbildung 6-1).

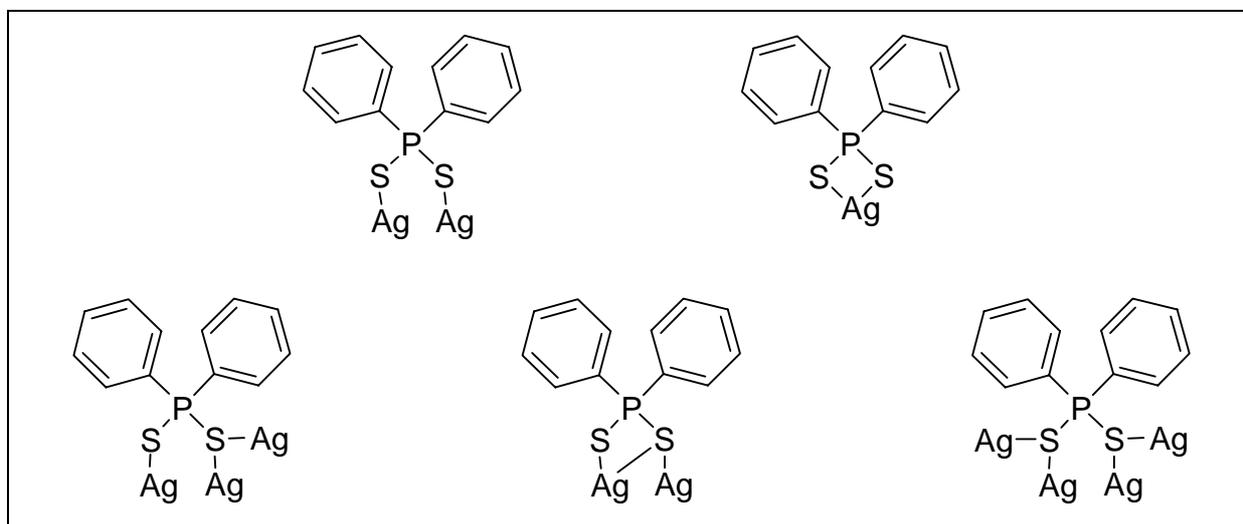


Abbildung 6-1: Koordinationsmoden von $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ -Liganden in Ag(I)-Komplexen **1-3, 5-8**.

In Abwesenheit zusätzlicher Sulfido- oder Selenido-Liganden, die mithilfe von Reagenzien wie $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) eingebaut werden könnten, entstehen zweidimensionale mono- oder binukleare Komplexe, die über kationische Zwischenstufen wie z. B. $[\text{Ag}_4(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_3(\text{dppm})_2][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (**6**) größere Aggregate von Silberdithiophosphinaten ausbilden könnten. Durch Auswahl unterschiedlicher Phosphanliganden können die

gebildeten Komplexe im Festkörper isoliert vorliegen oder zu eindimensionalen Koordinationspolymeren verknüpft sein (Abbildung 6-2).

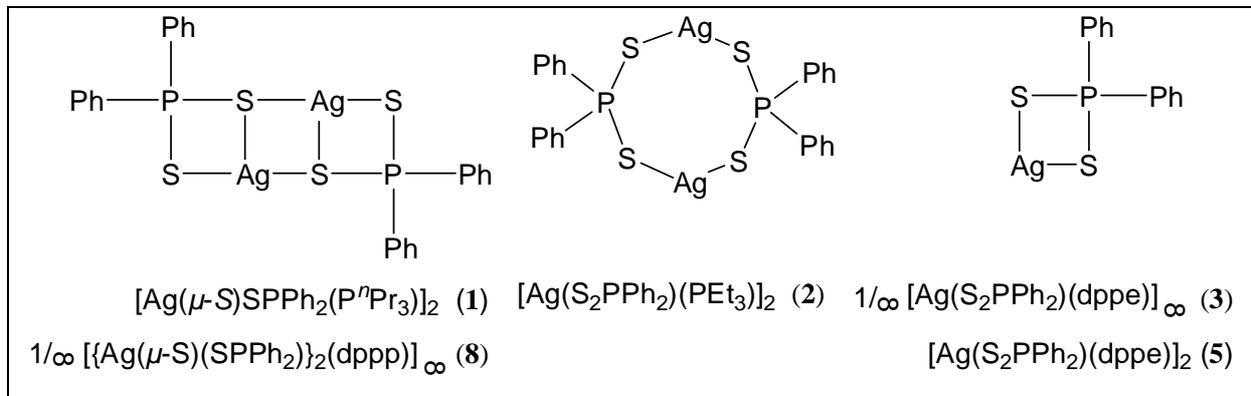


Abbildung 6-2: Dargestellte Silberdithiophosphinat-Einheiten (ohne Phosphanliganden).

Erfolgt ein Einbau von zusätzlichen Sulfido-Liganden in Silberdithiophosphinato-Komplexe, so kann man größere dreidimensionale Aggregate wie z. B. $[Ag_{10}(\mu_6\text{-S})(S_2PPh_2)_8]$ (7) erhalten. Dies liegt ausschließlich an den Ligandeneigenschaften des S^{2-} -Ions, das im Gegensatz zu Diphenyldithiophosphinato-Liganden koordinative Bindungen in alle drei Raumrichtungen eingehen kann (Abbildung 6-3).

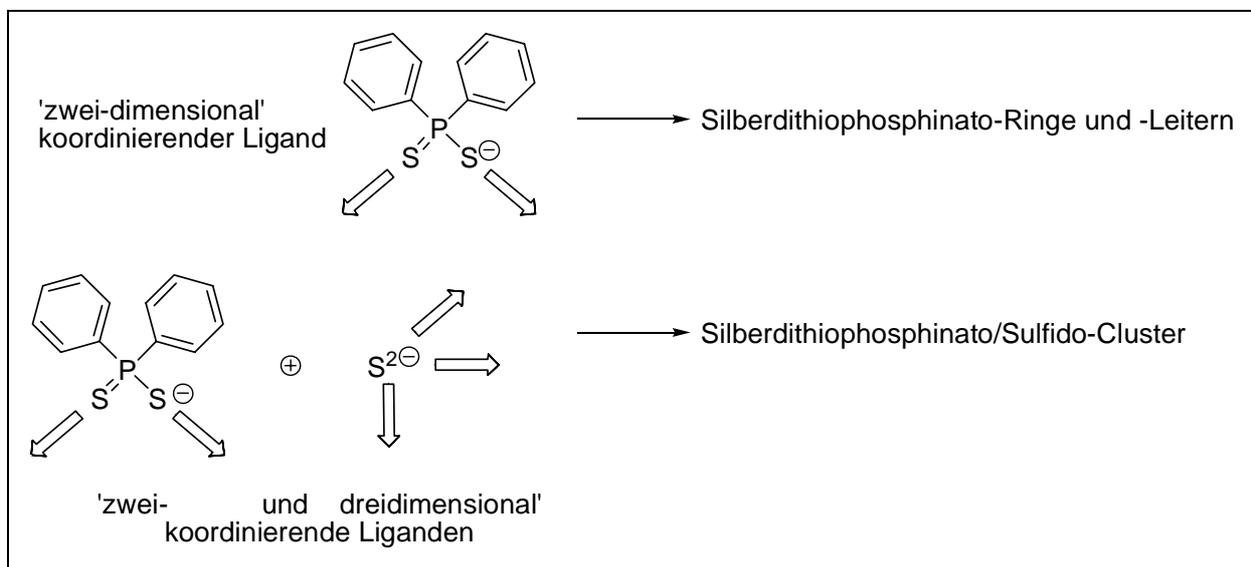


Abbildung 6-3: Einfluß der Liganden-Topologie auf die Produktbildung.

Ob ein Einbau von Sulfido- oder Selenido- Liganden zusätzlich zu Dithiophosphinato-Liganden erfolgt, kann nicht gesteuert werden. Am Beispiel von $1/\infty [Ag_2(CF_3COS)_2(dppe)_3]_\infty$ (4), das überraschenderweise erhalten wurde, wird die Verwendung von P/S-haltigen Edukten als mögliche Thionierungsreagenzien deutlich. Aufgrund der Oxophilie des Phosphors wurde

ein Sauerstoffatom im Trifluoroacetation durch ein Schwefelatom ersetzt und es konnte kein Dithiophosphinato-Komplex erhalten werden.

Silbertrithiophosphonato-Komplexe konnten durch Umsetzung von $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ mit Silber-Salzen im Beisein von tertiären Phosphanen nicht erhalten werden. Stattdessen beobachtet man die Bildung des dianionischen Liganden $[\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph}]^{2-}$, der zusammen mit zwei Molekülen dppe das eindimensionale Koordinationspolymer $1/\infty[\{\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dppe}\}\cdot\text{dppe}]_\infty$ (**9**) bildet. Über eine formale Oxidation von **9** mit Schwefel gelang die Isolation des makrozyklischen Komplexes $[\text{Ag}_{12}(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})_6(\text{dppeS})_6]$ (**10**) [$\text{dppeS} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$].

Die Synthesen von Kupfer-Komplexen mit Dithiophosphinato-Liganden ergaben die Kupferdithiophosphinate $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPH}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (**11a**) und $[\text{Cu}(\mu\text{-S})\text{SPPH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2$ (**11b**), die analog zu $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPH}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)]_2$ (**1**) aufgebaut sind. Gemischte Dithiophosphinato-Sulfido-Komplexe stellen die Verbindungen $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]$ (**12**) und $[\text{Cu}_{48}\text{S}_{20}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dppm}^-)_4(\text{dppm})_4]$ (**13**) dar. Beide Verbindungen wurden als Produkte einer Reaktion erhalten. Der Einbau der Sulfido-Liganden führte in beiden Fällen zum Aufbau größerer Clusterverbindungen, in denen die Dithiophosphinato-Liganden jeweils vier Metallatome verbrücken.

Im Gegensatz zu Silbertrithiophosphonaten, die über die eingeschlagene Syntheseroute nicht zugänglich waren, konnte mit $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (**14**) der erste Kupfertrithiophosphonato-Komplex hergestellt werden. Die Darstellung des tripodalen $[\text{PhPS}_3]^-$ -Anions, das wie andere tripodale Anionen zur Bildung von Käfigkomplexen neigt, wird für weitere koordinationschemische Untersuchungen von Bedeutung sein.

Erste Ergebnisse zu Mangankomplexen mit Dithiophosphinato-Liganden repräsentieren die Manganverbindungen $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (**15a**) und $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2\cdot\text{dme}]$ (**15b**). Trotz zahlreicher Versuche konnten keine größeren Metallaggregate synthetisiert werden. Zukünftige Arbeiten werden mithilfe geeigneter sauerstoffhaltiger Liganden (THF- und DME-Addukte konnten kristallisiert werden) versuchen, polynukleare Mangandithiophosphinate herzustellen. Während Nickeldithiophosphinate nicht zugänglich waren, so konnte die Reaktion von Nickel(II)chlorid mit $\text{Ph}_2\text{P(S)SSiMe}_3$ untersucht werden, die zur Darstellung von $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (**16**), $[\text{Ni}(\text{S}_3\text{PPh})(\text{PPhEt}_2)_2]$ (**17**) und $[\text{Et}_2\text{PhP-PS}_2\text{Ph}]$ (**18**) führte.

7 Anhang

7.1 Zusammenstellung der verwendeten Abkürzungen

7.1.1 Organische und anorganische Molekülreste

E	Chalkogen(-atom)	
R	allgemeiner, organischer Rest	
Me	Methyl-	-CH ₃
Et	Ethyl-	-CH ₂ CH ₃
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl-	-CH(CH ₃) ₂
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl-	-C(CH ₃) ₃
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
OAc	Acetat	-CO ₂ CH ₃
X	Anion: Halogen(id)atom; -O ^t Bu; -CO ₂ CH ₃ ; -CO ₂ CF ₃	

7.1.2 Zweizählige Phosphane

dppm (DPPM)	Bis-(d iphenylphosphino)- m ethan	Ph ₂ P-(CH ₂)-PPh ₂
dppe (DPPE)	1,2-Bis-(d iphenylphosphino)- e than	Ph ₂ P-(CH ₂) ₂ -PPh ₂
dppp (DPPP)	1,3-Bis-(d iphenylphosphino)- p ropan	Ph ₂ P-(CH ₂) ₃ -PPh ₂
dppb (DPPB)	1,4-Bis-(d iphenylphosphino)- b utan	Ph ₂ P-(CH ₂) ₄ -PPh ₂

7.1.3 Lösungsmittel

THF	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
Et ₂ O	Diethylether	CH ₃ OCH ₃
PhMe	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃
DME	1,2-Dimethoxyethan	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃

7.1.4 Spektroskopie

NMR	Kernmagnetische Resonanz
(s)	Singulett
(d)	Dublett
(t)	Triplett
(q)	Quartett
(m)	Multiplett
{ ¹ H}	Protonen-Breitband-Entkoppelt
δ	Chemische Verschiebung
IR	Infrarot
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbarer Wellenlängenbereich
MS	Massenspektrum; -spektroskopie

7.1.5 Sonstiges

CSD	Cambridge Structural Database
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
M	(Übergangs-)Metallatom
LM	Lösungsmittel

7.2 Verzeichnis der Verbindungen

- [Ag(μ -S)SPPPh₂(PⁿPr₃)]₂ (1)
- [Ag(S₂PPh₂)(PEt₃)]₂ (2)
- 1/_∞[Ag(S₂PPh₂)(dppe)]_∞ (3)
- 1/_∞[Ag₂(CF₃COS)₂(dppe)₃]_∞ (4)
- [Ag(S₂PPh₂)(dppe)]₂ (5)
- [Ag₄(S₂PPh₂)₃(dppm)₂][CF₃CO₂] (6)
- [Ag₁₀(μ_6 -S)(S₂PPh₂)₈] (7)
- 1/_∞[{Ag(μ -S)(SPPPh₂)₂(dppp)]_∞ (8)
- 1/_∞[{Ag₂(PhS₂P-PS₂Ph)dppe}·dppe]_∞ (9)
- [Ag₁₂(PhS₂P-PS₂Ph)₆(dppeS)₆] (10)
- [Cu(μ -S)SPPPh₂(PMe₃)]₂ (11a)
- [Cu(μ -S)SPPPh₂(PⁱPr₃)]₂ (11b)
- [Cu₈(μ_8 -S)(S₂PPh₂)₆] (12)
- [Cu₄₈S₂₀(O^tBu)₂(S₂PPh₂)₂(dppm⁻)₄(dppm)₄] (13)
- [Cu₄(S₃PPh)₂(PMe₃)₅] (14)
- [Mn(S₂PPh₂)₂(thf)₂] (15a)
- [Mn(S₂PPh₂)₂·dme] (15b)
- [Ni(S₂PPh)(PPhEt₂)₂] (16)
- [Ni(S₃PPh)(PPhEt₂)₂] (17)
- [Et₂PhP-PS₂Ph] (18)

8 Literatur

- ¹ G. Schmid (Herausgeber), *Nanoparticles: From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- ² D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- ³ F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Auflage, John Wiley & Sons, 1999.
- ⁴ T. P. Martin, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 197.
- ⁵ G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 922.
- ⁶ R. T. Boéré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161.
- ⁷ K. Dehnicke, C. Ergezinger, W. Hiller, S. Maier, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1628.
- ⁸ O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 42.
- ⁹ A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 242.
- ¹⁰ D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1290.
- ¹¹ A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1360.
- ¹² J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1681.
- ¹³ D. Fenske, F. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 230.
- ¹⁴ J. Besinger, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1487.
- ¹⁵ D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 45.
- ¹⁶ D. Fenske, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 29.
- ¹⁷ D. Fenske, R. Basoghlu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 160.
- ¹⁸ R. Ahlrichs, J. Besinger, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Gbureck, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3929.
- ¹⁹ L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. verb. Auflage, VCH Weinheim, 1976.
- ²⁰ R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clerac, D. Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933.

-
- ²¹ R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrodt, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 3932.
- ²² D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 929.
- ²³ S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746.
- ²⁴ A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10686.
- ²⁵ S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 429.
- ²⁶ S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279.
- ²⁷ X. J. Wang, T. Langetepe, D. Fenske, B. S. Kang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 1158.
- ²⁸ D. Fenske, C. Persau, S. Dehnen, C. E. Anson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 305.
- ²⁹ X. J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B. S. Kang, G. Sheldrick, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3818.
- ³⁰ D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796.
- ³¹ H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303.
- ³² D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2639.
- ³³ D. Fenske, T. Langetepe, M. Kappes, O. Hampe, P. Weis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1857.
- ³⁴ J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1176.
- ³⁵ T. Langetepe, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 820.
- ³⁶ A. Eichhöfer, J. F. Corrigan, D. Fenske, E. Tröster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 338.
- ³⁷ J. A. McCleverty, R. S. Z. Kowalski, N. A. Bailey, R. Mulvaney, D. A. Ocleirigh, *Dalton* **1983**, 627.
- ³⁸ H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1373.
- ³⁹ G. Thiele, G. Liehr, E. Linder, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 442.
- ⁴⁰ S. Chaudhury, V. K. Jain, V. S. Jakkal, K. Venkatasubramanian, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 115.
- ⁴¹ M. G. B. Drew, R. J. Hobson, P. P. E. M. Mumba, D. A. Rice, *Dalton* **1987**, 1569.

- ⁴² C. W. Liu, B.-J. Liaw, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Chem. Commun.* **2005**, 1983.
- ⁴³ M. Preisenberger, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton* **1997**, 4753.
- ⁴⁴ W. E. van Zyl, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, J. P. Fackler, J. & R. J. Staples, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 896.
- ⁴⁵ G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 698.
- ⁴⁶ T. B. Rauchfuss, G. A. Zank, *Organometallics* **1984**, 3, 1191.
- ⁴⁷ W. Kuchen, H. Mayatepek, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3454.
- ⁴⁸ A. Silvestru, A. Rotar, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, S. I. Farcas, R. Rösler, C. Silvestru, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 983.
- ⁴⁹ M. Azad Malik, C. Byrom, P. O'Brien, M. Motevalli, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 338, 245.
- ⁵⁰ C. Denger, H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 132, 213.
- ⁵¹ F. Weigend, S. Wirth, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 545.
- ⁵² S. Wirth, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2064.
- ⁵³ J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 7.
- ⁵⁴ SHELXTL-97, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1997**.
- ⁵⁵ K. Brandenburg, M. Berndt, *DIAMOND Version 2.1/3.0, Visual Crystal Structure Information System*, Bonn, **1998**.
- ⁵⁶ ChemDraw[®] Ultra, CambridgeSoft Corporation, **2003**.
- ⁵⁷ S. A. Benner, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1851.
- ⁵⁸ S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1407.
- ⁵⁹ N. Zhu, D. Fenske, *Dalton* **1999**, 1067.
- ⁶⁰ J. F. Corrigan, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1981.
- ⁶¹ B. S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, 87, 293.
- ⁶² Q.-F. Zhang, M.-T. Bao, M.-C. Hong, R. Cao, Y.-L. Song, X.-Q. Xin, *Dalton* **2000**, 605.
- ⁶³ A. Lorenz, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2232.
- ⁶⁴ O. Fuhr, A. Meredith, D. Fenske, *Dalton* **2002**, 4091.
- ⁶⁵ J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 7.
- ⁶⁶ P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst. C* **1983**, C39, 1485.
- ⁶⁷ T. C. Deivaraj, J. J. Vittal, *Dalton* **2001**, 322.

- ⁶⁸ C. W. Liu, H.-C. Chen, J.-C. Wang, T.-C. Keng, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2342.
- ⁶⁹ E. Fluck, H. Binder, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 903.
- ⁷⁰ A. Schmidpeter, K.-H. Zirkow, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1988**, *36*, 15.
- ⁷¹ E. I. Matrosov, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, D. I. Lobanov, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhovskaya, Y. T. Struchkov, T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 121.
- ⁷² K. Matsumoto, R. Tanaka, R. Shimomura, Y. Nakao, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 293.
- ⁷³ C. W. Liu, I. J. Shang, J. C. Wang, T. C. Keng, *Chem. Commun.* **1999**, 995.
- ⁷⁴ C. W. Liu, T. Stubbs, R. J. Staples, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9778.
- ⁷⁵ A. Camus, N. Marsich, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C39.
- ⁷⁶ C. Denger, H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *132*, 213.
- ⁷⁷ R. G. Cavell, B. Creed, L. Gelmini, D. J. Law, R. McDonald, A. R. Sanger, A. Somogyvari, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 757.
- ⁷⁸ H. Falius, A. Schliephake, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 141.
- ⁷⁹ P. S. Shetty, Q. Fernando, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 1294.
- ⁸⁰ E. Fluck, H. Binder, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 359.
- ⁸¹ J. W. Hachgenei, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **1986**.
- ⁸² H. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *321*, 271.
- ⁸³ H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2334.
- ⁸⁴ J. Besinger, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **2000**.
- ⁸⁵ K. Sasse: „Phosphine, Carbonsäure-Phosphide und verwandte Verbindungen“ in Houben-Weyl: „Methoden der Organischen Chemie“, Band 1, Thieme Verlag Stuttgart **1963**, 32.
- ⁸⁶ H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 635.
- ⁸⁷ C. W. N. Cumper, A. A. Foxton, J. Read, A. I. Vogl, *J. Chem. Soc.* **1964**, 430.
- ⁸⁸ W. C. Davies, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1043.
- ⁸⁹ A. H. Cowley, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2915.
- ⁹⁰ W. Holstein, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **1994**.
- ⁹¹ W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 227.
- ⁹² H.-G. Horn, H.-J. Lindner, *Chemiker Zeitung* **1985**, *109*, 77.

- ⁹³ D. Fenske, A. Rothenberger, *Inorg. Synth.*, **36**, im Druck.
- ⁹⁴ D. Fenske, A. Rothenberger, M. Shafaei-Fallah, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 943.
- ⁹⁵ D. Fenske, A. Rothenberger, M. Shafaei-Fallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 59.
- ⁹⁶ M. Shafaei-Fallah, C. E. Anson, D. Fenske, A. Rothenberger, *Dalton* **2005**, 2300.