

Synthesen und Kristallstrukturen von Cu- und Ag-Komplexen mit Dithiophosphinat- und Trithiophosphonat-Liganden

Dieter Fenske*, Alexander Rothenberger und Maryam Shafaei Fallah

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 2004.

Inhaltsübersicht. Durch Reaktionen von Cu^I- und Ag^I-Salzen mit Diphenyldithiophosphinsäuretrimethylsilylester in Gegenwart von tertiären Phosphanen erhält man die Komplexe [Cu(μ -S)SPPH₂(PR₃)₂] (R = Me **1a**, ⁱPr **1b**), [Ag(μ -S)SPPH₂(P^{*o*}Pr₃)₂] (**2**), [Ag(S₂PPh₂)(PEt₃)₂] (**3**) und [Cu₈(μ -S)(S₂PPh₂)₆] (**4**). Bei Verwen-

dung von Phenyltrithiophosphonsäuretrimethylsilylester wird die Käfigverbindung [(PhPS₃)₂Cu₄(PMe₃)₅] (**5**) gebildet. Die Verbindungen wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Syntheses and Crystal Structures of Copper and Silver Complexes containing Dithiophosphinato and Trithiophosphonato Ligands

Abstract. The reactions of Cu^I and Ag^I salts with diphenyldithiophosphinic acid trimethylsilylester in the presence of tertiary phosphines yield the complexes [Cu(μ -S)SPPH₂(PR₃)₂] (R = Me **1a**, ⁱPr **1b**), [Ag(μ -S)SPPH₂(P^{*o*}Pr₃)₂] (**2**), [Ag(S₂PPh₂)(PEt₃)₂] (**3**), and [Cu₈(μ -S)(S₂PPh₂)₆] (**4**). The cage complex [(PhPS₃)₂Cu₄(PMe₃)₅]

(**5**) is obtained by the reaction of phenyltrithiophosphonic acid trimethylester. All compounds were structurally characterised by X-ray crystallography.

Keywords: Copper; Silver; P Ligands; S Ligands; Crystal structures

Einleitung

Übergangsmetallsalze von Dithiophosphinsäuren R₂P(S)SH und Trithiophosphonsäuren RP(S)(SH)₂ (R = organischer Rest) haben Bedeutung in verschiedenen Bereichen wie z.B. bei der Vulkanisierung und als Stabilisatoren für Olefine [1]. 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 [2]. Beispiele für Cu^I-Komplexe mit diesen Liganden sind jedoch nur in wenigen Fällen beschrieben worden und für Silber unseres Wissens nach unbekannt [3]. In früheren Untersuchungen wurden zur Darstellung von Cu^I-Komplexen Metathesereaktionen von Natriumdithiophosphinaten mit Kupferhalogeniden benutzt [3c]. Goldkomplexe wie z. B. [PhP{SAu(PPh₃)₃}₃]⁺[BF₄]⁻ und [Ph₂P{SAu(PPh₃)₂}₂]⁺[BF₄]⁻ sind die am besten untersuchten Münzmetallverbindungen mit Trithiophosphonat- und Dithiophosphinat-Liganden. Sie wurden über die freie Dithiophosphinsäure und über Trithiophosphonsäure-Silylester dargestellt [4]. Eine andere Synthesemöglichkeit für Trithiophosphonate ist die

Reaktion von Perthiophosphonsäure mit Li₂S und anschließende Metathese mit Übergangsmetallsalzen [5].

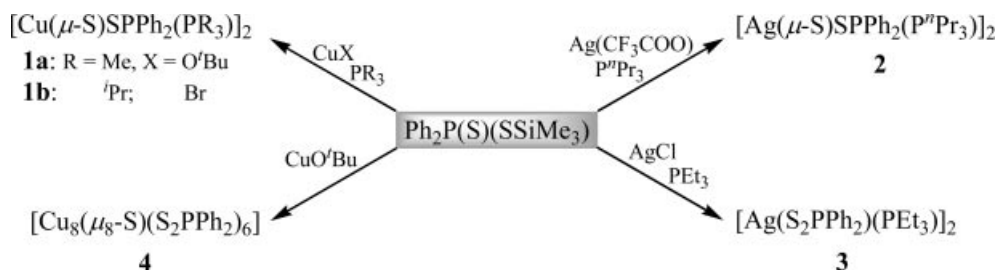
Vor einiger Zeit haben wir damit begonnen, Reaktionen von silylierten Dithiophosphinsäuren und Trithiophosphonsäuren zu untersuchen. Wie bei den eingehend untersuchten Reaktionen von *Bis*-(trimethylsilyl)verbindungen der Elemente der 6. Hauptgruppe mit Münzmetallsalzen MX (M = Cu, Ag, Au; X = Halogenid, Carboxylat, Alkoholat) [6] reagieren die Silylester vom Typ Ph_{3-y}P(S)(SSiMe₃)_y (y = 1, 2) ebenfalls unter Abspaltung von Me₃SiX. Wenn man die Reaktionen in Gegenwart von tertiären Phosphanen durchführt, lassen sich auch hier Aggregate mit einer erstaunlichen strukturellen Vielfalt beobachten. Über erste Ergebnisse wollen wir im folgenden berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen, die wir in diesem Zusammenhang mit Ph₂P(S)(SSiMe₃) durchführten ergaben die Verbindungen **1-4**; sie sind in Schema 1 zusammengefasst.

Bei der Umsetzung von Ph₂P(S)(SSiMe₃) mit CuX (X = Br, O^{*i*}Bu) und den tertiären Phosphanen P^{*o*}Pr₃ und PMe₃ erhält man die zweikernigen Cu^I-Komplexe [Cu(μ -S)SPPH₂(PMe₃)₂] (**1a**) und [Cu(μ -S)SPPH₂(P^{*o*}Pr₃)₂] (**1b**). Da beide Komplexe ein isostrukturelles Gerüst aus Cu-, S- und P-Atomen haben, wird hier nur die Struktur von **1a** im Kristall diskutiert (Abb. 1). **1a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* und bildet ein zentrosymmetrisches Dimer, bestehend aus zwei [Cu(S₂PPh₂)(PMe₃)]-Einheiten, die über μ -S-Brücken(1,1A) miteinander verknüpft sind und

* Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15
76131 Karlsruhe
FAX: 0721-6088440
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de



Schema 1 Synthesen der Dithiophosphinat-Komplexe.

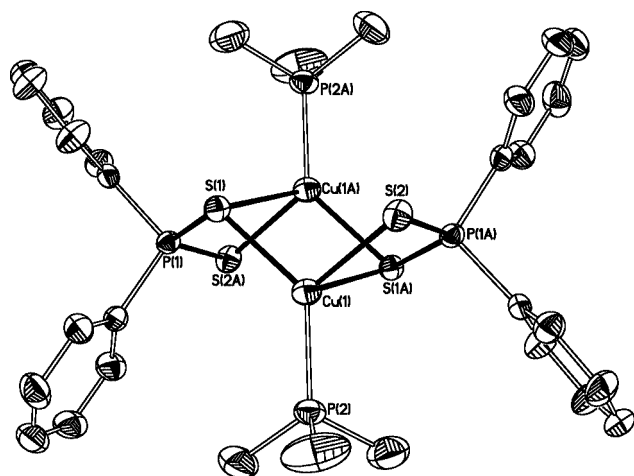


Abb. 1 Ortep Darstellung von **1a** im Kristall (Ellipsoide 50 %); Ausgewählte Bindungslängen/ Å und Winkel /°:

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

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 [2b,c]. Die Phosphanliganden an den Cu-Atomen sind aus sterischen Gründen bezüglich des zentralen $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Ringes in *trans*-Anordnung.

Bisher bekannte Cu^{I} -Komplexe mit $[\text{R}_2\text{PS}_2]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Me}, ^t\text{Bu}$) sind allesamt einkernig [3]. 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 **1a** [Cu(1)–P(2) 2.208(9)] 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. $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ [3]. Alle Kupferatome sind verzerrt tetraedrisch von einem P-Atom eines PMe_3 -Liganden und drei S-Atomen umgeben. Die Cu–S-Bindungslängen in **1a** variieren von 2.289(1)–2.629(1) Å und spiegeln anders als die nahezu gleichen P–S-Abstände von 2.021(1) und 1.986(1) Å die unterschiedliche Koordination der S-Atome wider (Abb. 1).

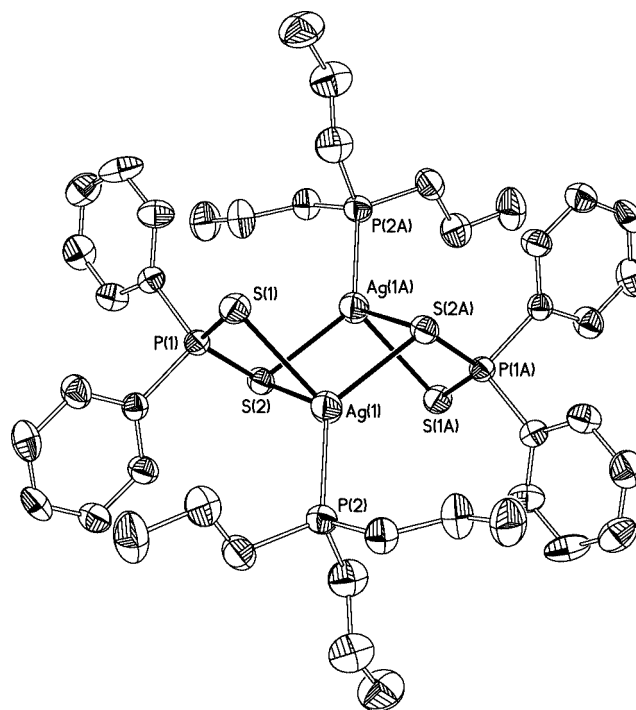


Abb. 2 Ortep Darstellung von **2** im Kristall (Ellipsoide 50 %); Ausgewählte Bindungslängen/ Å und Winkel /°:

Ag(1)–Ag(1A) 3.554(1), Ag(1)–P(2) 2.371(1), Ag(1)–S(2A) 2.525(1), Ag(1)–S(1) 2.703(1), Ag(1)–S(2) 2.861(1), P(1)–S(1) 1.983(1), P(1)–S(2) 2.004(1); P(2)–Ag(1)–S(2A) 130.50(4), P(2)–Ag(1)–S(1) 122.39(4), S(2A)–Ag(1)–S(1) 96.46(4), P(2)–Ag(1)–S(2) 119.87(4), S(2A)–Ag(1)–S(2) 97.71(3), S(1)–Ag(1)–S(2) 74.71(3), S(1)–P(1)–S(2) 115.82(6), P(1)–S(1)–Ag(1) 82.35(4), P(1)–S(2)–Ag(1A) 110.52(5), P(1)–S(2)–Ag(1) 77.97(4), Ag(1A)–S(2)–Ag(1) 82.29(3).

Setzt man die Silbersalze AgX ($\text{X} = \text{CF}_3\text{COO}, \text{Cl}$) mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})(\text{SSiMe}_3)$ im Beisein von $\text{P}''\text{Pr}_3$ bzw. PEt_3 um, so erhält man $[\text{Ag}(\mu\text{-S})\text{SPPH}_2(\text{P}''\text{Pr}_3)]_2$ (**2**) und $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{PEt}_3)]_2$ (**3**) (Schema 1). **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und **3** in der Raumgruppe $P2_1/n$. **2** zeigt wie **1a** im Festkörper eine verzerrte leiterartige Struktur mit terminalen Dithiophosphinat-Liganden, die über S(2,2A) mit Ag(1,1A) einen zentralen $[\text{Ag}_2\text{S}_2]$ -Ring bilden (Abb. 2).

Die P–S-Abstände in **2** [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 wie in **1a** verbrückend und chelatisierend. Trotz dieser unsymmetrischen

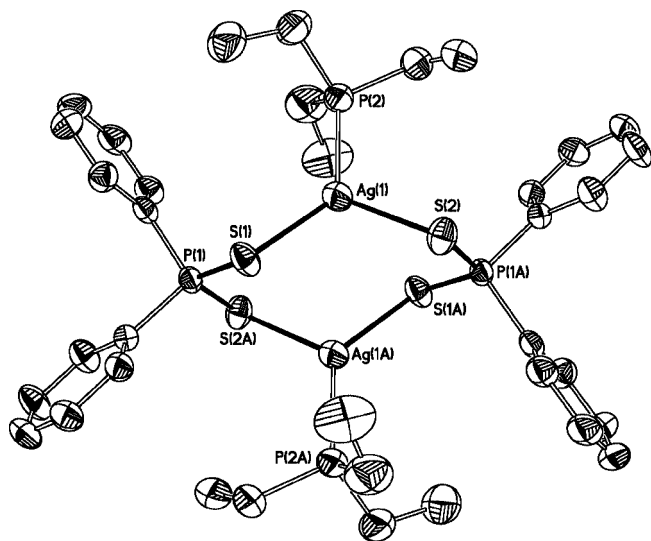


Abb. 3 Ortep-Darstellung von **3** im Kristall (Ellipsoide 50 %); Ausgewählte Bindungslängen/ Å und Winkel/ °:

Ag(1)–Ag(1A) 3.294(1), Ag(1)–P(2) 2.396(1), Ag(1)–S(1) 2.513(1), Ag(1)–S(2) 2.662(1), P(1)–S(2A) 1.994(1), P(1)–S(1) 1.995(1); P(2)–Ag(1)–S(1) 132.72(4), P(2)–Ag(1)–S(2) 122.16(4), S(1)–Ag(1)–S(2) 97.55(4), P(2)–Ag(1)–Ag(1A) 143.24(4), S(2A)–P(1)–S(1) 115.44(7), P(1)–S(1)–Ag(1) 100.70(5), P(1A)–S(2)–Ag(1) 90.03(5).

Koordination bleibt die P–S-Bindungslänge nahezu gleich. Ag(1) und Ag(1A) sind verzerrt tetraedrisch von einem P-Atom der $P^{\mu}Pr_3$ Liganden und drei S-Atomen umgeben (Abb. 2). Das hier vorliegende leiterartige Strukturmotiv kennt man von verwandten Silberdialkylthiophosphat-Komplexen. Beispielsweise findet man in $[Ag(\mu-S)SP(OEt)_2(PPh_3)]_2$ einen mittleren Ag–S-Abstand von 2.81 Å und S–Ag–S-Bindungswinkel von 95.5° [7].

Die Struktur von **3** weist im Festkörper einige Unterschiede zu der von **2** auf. So sind die beobachteten nichtbindenden Ag···Ag-Abstände in **3** vermutlich aufgrund von Packungseffekten deutlich kürzer als in **2** [Ag(1)–Ag(1A) 3.294(1) Å in **2** und 3.554(1) Å in **3**]. Dies führt dazu, dass die S-Atome der $[Ph_2PS_2]^-$ -Anionen in **3** nur noch verbrückend an je eines der verzerrt trigonal-planar koordinierten Silberatome Ag(1) und Ag(1A) gebunden sind. Man könnte daher die Strukturen von **2** und **3** auch als unterschiedliche Konformere eines achteckrigen $[Ag_2S_2P_4]$ -Ringes ansehen.

Führt man die Reaktion von $Ph_2P(S)(SSiMe_3)$ mit CuO^tBu im Beisein von *Bis*-diphenylphosphinoethan (dppe) durch, so können kleine gelbe Kristalle von $[Cu_8(\mu_8-S)(S_2P(OEt)_2)_6]$ (**4**) isoliert werden. Offensichtlich ist die Anwesenheit von dppe notwendig, obwohl bisher kein Produkt charakterisiert werden konnte, das dppe als Liganden enthält. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier fehlgeordneten Toluol-Molekülen im Kristallgitter. Die Struktur von **4** ist analog zu den Festkörperstrukturen von Verbindungen mit der Formel $[M_8(\mu_8-S)(S_2P(OEt)_2)_6]$ (M = Ag, Cu) [8]. Die acht Cu-Atome in **4** sind in einem kubischen Arrangement mit μ_8 -S(1) im Zentrum angeordnet [Cu–S(1) 2.376(1)–2.462(2) Å].

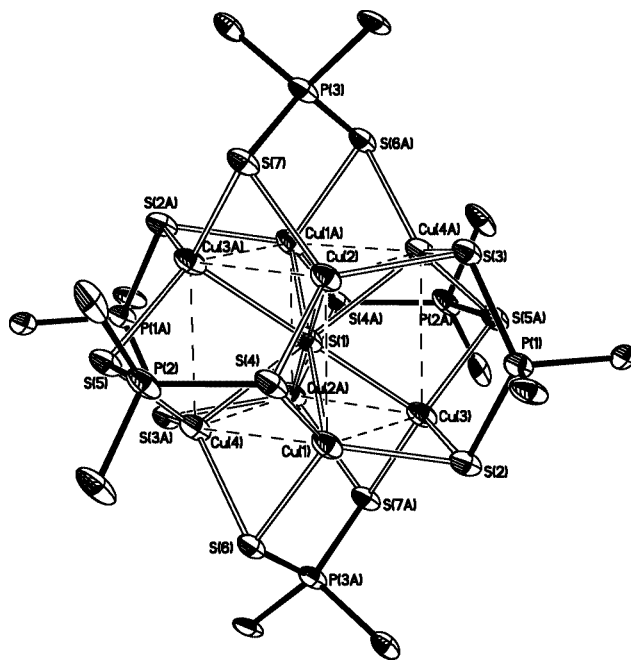


Abb. 4 Ortep-Darstellung von **4** im Kristall (Ellipsoide 30 %); Ausgewählte Bindungslängen/ Å und Winkel/ ° (nur die α -C Atome der Phenylgruppen sind abgebildet):

Cu(1)–S(1) 2.376(1), Cu(3)–S(1) 2.462(2); Cu–S av. 2.31, P–S av. 2.02; S(2)–Cu(1)–S(6) 113.85(15), S(2)–Cu(1)–S(4) 120.06(12), S(6)–Cu(1)–S(4) 115.57(12), S(2)–Cu(1)–S(1) 99.98(8), S(6)–Cu(1)–S(1) 102.62(9), S(4)–Cu(1)–S(1) 100.23(10), S(7)–Cu(2)–S(3) 115.37(10), S(7)–Cu(2)–S(4) 113.63(14), S(3)–Cu(2)–S(4) 119.49(12), S(7)–Cu(2)–S(1) 103.52(10), S(3)–Cu(2)–S(1) 100.97(11), S(4)–Cu(2)–S(1) 99.89(10), S(2)–Cu(3)–S(7A) 117.12(11), S(2)–Cu(3)–S(5A) 114.50(10), Cu(1)–S(1)–Cu(2A) 108.73(6), Cu(1A)–S(1)–Cu(2A) 71.27(6), Cu(1)–S(1)–Cu(4) 69.77(5), Cu(2A)–S(1)–Cu(4) 69.84(5), Cu(2)–S(1)–Cu(4) 110.16(5), Cu(1)–S(1)–Cu(4A) 110.23(5), Cu(1)–S(1)–Cu(3) 71.24(6), Cu(1A)–S(1)–Cu(3) 108.76(6), Cu(2A)–S(1)–Cu(3) 69.24(6), Cu(2)–S(1)–Cu(3) 110.76(6), Cu(4)–S(1)–Cu(3) 108.18(6), Cu(4A)–S(1)–Cu(3) 71.82(6), Cu(4)–S(1)–Cu(3A) 71.82(6).

Die Cu-Atome sind jeweils von drei S-Atomen aus drei verschiedenen Dithiophosphinato-Liganden und S(1) verzerrt tetraedrisch umgeben. Jedes S-Atom der $[Ph_2PS_2]^-$ -Liganden verbrückt dabei zwei gegenüberliegende Kanten einer Cu_4 -Würfelfläche (Abb. 4).

Die Herkunft des zentralen S^{2-} -Ions ist momentan noch ungeklärt. 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, die bei Raumtemperatur Schwefelwasserstoff freisetzen [4]. 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 **4** eine Rolle spielen [9].

Im Anschluss an die Untersuchungen zur Koordinationschemie von Silber und Kupferdithiophosphinaten unternahmen wir nun ähnliche Untersuchungen mit $PhP(S)(SSiMe_3)_2$ als Ausgangsverbindung. Setzt man den Phenyltrithiophosphonsäuretrimethylsilylester mit CuO^tBu um, so erhält man nach Eliminierung von $tBuOSiMe_3$ das tripodale Anion $[PhPS_3]^{2-}$, das Cu^+ -Ionen auf verschiedene Art koordinieren könnte. In Gegenwart von PMe_3 er-

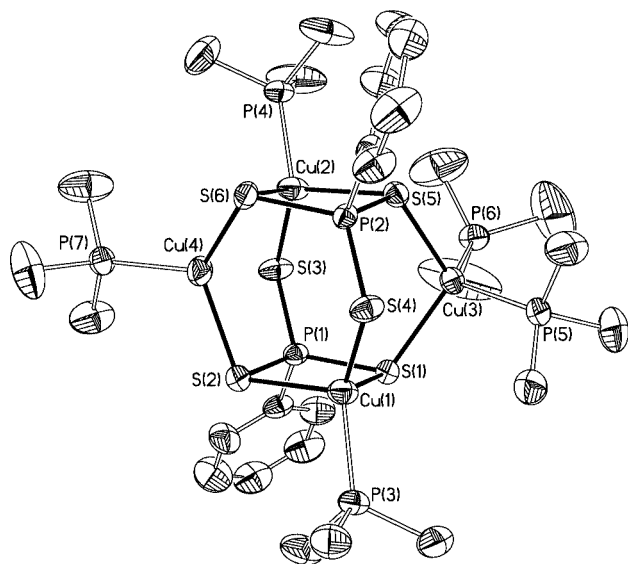
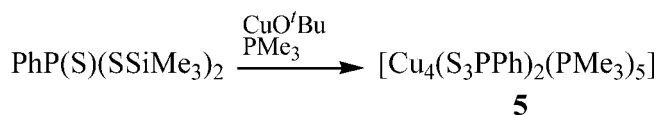


Abb. 5 Ortep-Darstellung von **5** im Kristall (Ellipsoide 50 %; fehlgeordnete Komponenten wurden weggelassen); Ausgewählte Bindungslängen/ Å und Winkel/ °:

Cu–P 2.2118(11)–2.2536(12), P–S 1.999(1)–2.050(1), Cu(1)–S(4) 2.262(1), Cu(1)–S(2) 2.453(1), Cu(1)–S(1) 2.509(1), Cu(2)–S(3) 2.261(1), Cu(2)–S(5) 2.419(1), Cu(2)–S(6) 2.591(1), Cu(3)–S(5) 2.358(1), Cu(3)–S(1) 2.363(1), Cu(4)–S(6) 2.197(1), Cu(4)–S(2) 2.335(1); P(3)–Cu(1)–S(4) 121.70(4), P(3)–Cu(1)–S(2) 106.97(5), S(4)–Cu(1)–S(2) 114.86(4), P(3)–Cu(1)–S(1) 108.20(4), S(4)–Cu(1)–S(1) 115.26(4), S(2)–Cu(1)–S(1) 83.12(3), P(4)–Cu(2)–S(3) 118.21(4), P(4)–Cu(2)–S(5) 109.55(4), S(3)–Cu(2)–S(5) 113.94(4), P(4)–Cu(2)–S(6) 109.29(4), S(3)–Cu(2)–S(6) 118.29(4), S(5)–Cu(2)–S(6) 81.83(3), P(6)–Cu(3)–P(5) 117.05(5), P(6)–Cu(3)–S(5) 101.30(4), P(5)–Cu(3)–S(5) 108.81(5), P(6)–Cu(3)–S(1) 112.31(5), P(5)–Cu(3)–S(1) 105.89(5), S(5)–Cu(3)–S(1) 111.50(4), S(6)–Cu(4)–P(7) 123.40(4), S(6)–Cu(4)–S(2) 122.28(4), P(7)–Cu(4)–S(2) 111.95(5).

hielten wir die Käfigverbindung $[(\text{PhPS}_3)_2\text{Cu}_4(\text{PMe}_3)_5]$ (**5**) (Schema 2).



Schema 2 Synthese des Cu(I)-trithiophosphonat-Komplexes $[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_5]$ (**5**).

5 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 (Abb. 5). Die μ_3 -S-Atome S(1,2,5,6) der zwei Trithiophosphonat-Liganden koordinieren jeweils zwei Cu-Atome, wohingegen S(3) und S(4) nur an ein Kupferatom [Cu(1) und Cu(2)] gebunden sind. Cu(1) und Cu(2) sind verzerrt tetraedrisch von drei S-Atomen und einem P-Atom eines PMe_3 -Liganden umgeben. Von den verbleibenden Cu-Atomen ist Cu(3) verzerrt tetraedrisch von S(1), S(5), P(5) und P(6) umgeben, während Cu(4) verzerrt trigonal planar an S(2), S(6) und P(7) gebunden ist [10].

Wie bei den Dithiophosphinat Komplexen **1–3** 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., Cu(1)–S(4) 2.262(1), Cu(1)–S(2) 2.453(1)] (Abb. 5).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass über den hier vorgestellten Syntheseweg eine Reihe von Verbindungen erhalten werden konnte, die Struktur motive zeigen, wie sie zum Teil schon in Festkörperstrukturen von Münzmetallkomplexen mit Thiophosphat-Liganden gefunden wurden. Weitere Reaktionen von $\text{RP(S)(SSiMe}_3)_2$ (R = Alkyl-, Arylrest) mit Metallsalzen haben beträchtliches Potential für die Darstellung neuartiger Hauptgruppenelement-verbrückter Käfigverbindungen und sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und vor der Benutzung frisch destilliert. $\text{Ph}_2\text{P(S)(SSiMe}_3)_2$ und $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ [11], PMe_3 [12] und CuO'Bu [13] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Silbersalze wurden von der Fa. Aldrich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Kupfer(I)salze wurden vor der Verwendung von Cu^{II} -Verunreinigungen befreit und unter Argon aufbewahrt.

1a: Zu einer Lösung von 0.14 g (1.02 mmol) CuO'Bu 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 g (0.51 mmol) $\text{Ph}_2\text{P(S)(SSiMe}_3)_2$ 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 **1a**. Ausbeute 0.15 g (38 %).

1b: 0.20 g (1.39 mmol) CuBr werden in 30 mL Diethylether suspendiert und durch Zugabe von 0.55 mL (2.79 mmol) $\text{P}^{\text{t}}\text{Pr}_3$ gelöst. Zu der farblosen Lösung gibt man 0.22 g (0.69 mmol) $\text{Ph}_2\text{P(S)(SSiMe}_3)_2$ 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 **1b** isoliert werden. Ausbeute 0.35 g (53 %).

2: 0.23 g (1.04 mmol) $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ werden in 15 mL Diglyme gelöst und auf –40 °C gekühlt. Unter Rühren werden 0.20 mL (1.00 mmol) $\text{P}^{\text{t}}\text{Pr}_3$ und 0.32 g (1.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{P(S)(SSiMe}_3)_2$ 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 **2**. Ausbeute 0.25 g (46 %).

3: 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 0.36 g (1.12 mmol) $\text{Ph}_2\text{P(S)(SSiMe}_3)_2$ wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird filtriert und auf die Hälfte eingengt. Große farblose Kristalle von **3** erhält man bei Raumtemperatur. Ausbeute 0.22 g (41 %).

4: Zu einer Lösung von 0.14 g (1.02 mmol) CuO'Bu und 0.20 g (0.5 mmol) dppe ($\text{dppe} = \text{Bis-diphenylphosphinoethan}$) in 22 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.16 g (0.51 mmol)

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturlösungen

	1a	1b	2	3	4·4C₇H₈	5
Formel	C ₃₀ H ₃₈ Cu ₂ P ₄ S ₄	C ₄₂ H ₆₂ Cu ₂ P ₄ S ₄	C ₄₂ H ₆₂ Ag ₂ P ₄ S ₄	C ₃₆ H ₅₀ Ag ₂ P ₄ S ₄	C ₆₀ H ₇₂ Cu ₈ P ₆ S ₁₃ ·4C ₇ H ₈	C ₂₇ H ₅₅ Cu ₄ P ₇ S ₆
Molmasse	777.80	946.12	1034.78	950.62	2404.66	1043.02
Temperatur / [K]	200(2)	123(2)	200(2)	200(2)	130(2)	200(2)
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten / Å; / deg.	a = 9.025(1) b = 17.474(4) c = 11.904(2) β = 112.01(3)	a = 12.037(2) b = 9.107(1) c = 21.377(4) β = 102.32(3)	a = 10.593(2) b = 13.647(3) c = 16.334(3) β = 93.62(3)	a = 11.838(2) b = 12.881(3) c = 14.180(3) β = 103.49(3)	a = 13.916(3) b = 25.559(5) c = 26.900(5) β = 91.22(3)	a = 20.793(4) b = 10.668(2) c = 21.514(4) β = 112.13(3)
Zellvolumen / Å ³	1740.5(6)	2289.4(8)	2356.6(8)	2102.6(7)	9566(3)	4420.7(15)
Z, Dichte / g·cm ⁻³	2, 1.484	2, 1.372	2, 1.458	2, 1.502	4, 1.614	4, 1.567
μ / mm ⁻¹	1.666	1.280	1.172	1.306	2.172	2.455
F(000)	800	992	1064	968	4736	2136
2θ Bereich	7.54–63.74	3.60–54.12	8.08–63.96	8.14–63.82	3.01–53.82	7.22–63.42
gemessene/ unabhängige Reflexe	13679 / 3996	17583 / 5015	13121 / 5540	7915 / 4722	8638 / 5626	34423 / 10632
Verfeinerte Parameter	[R _{int} = 0.0473]	[R _{int} = 0.0367]	[R _{int} = 0.0513]	[R _{int} = 0.0899]	[R _{int} = 0.0543]	[R _{int} = 0.0533]
R1 [I > 2σ(I)]	0.0418	0.0248	0.0552	0.0597	0.0691	0.0468
wR2 (alle Daten)	0.0883	0.0834	0.1757	0.1845	0.1916	0.1220
Max./min. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.442 / –0.349	0.367 / –0.339	1.432 / –1.486	2.143 / –1.271	0.968 / –0.587	0.996 / –1.038
CSD Nummer	231695	231696	231697	231698	231699	231700

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 man sehr kleine gelbe Kristalle isolieren, die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet sind. Ausbeute 0.18 g (58 %).

5: Eine Lösung von 0.14 g (1.02 mmol) CuO'Bu in 15 mL Toluol wird bei Raumtemperatur mit 0.11 mL (1.02 mmol) PMe₃ versetzt. Zu der braunen Lösung gibt man 0.18 g (0.51 mmol) PhP(S)(SSiMe₃)₂ und rührt 1 h. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das hellbraune Filtrat die Hälfte eingengt. Nach drei Tagen bei 0 °C entstehen farblose Kristalle von **5**. Ausbeute 0.14 g (52 %).

Kristallstrukturanalysen

Die Verbindungen **1a**, **2**, **3** und **5** wurden auf einem STOE STADI 4 Diffraktometer mit CCD Detektor, **1b** und **4** auf einem Flächendetektor (STOE IPDS II) mit MoKα-Strahlung gemessen. Für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde das SHELXTL Programmpaket benutzt [14]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. 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]

Danksagung Unser Dank gilt dem DFG Zentrum für funktionelle Nanostrukturen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] a) J. A. McCleverty, R. S. Z. Kowalski, N. A. Bailey, R. Mulvaney, D. A. Ocleirigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 627; b) American Cyanamid Co. (J. P. Millionis, F. J. Jr. Arthen), US-Pat. 3293208 19661220 (1966).
- [2] a) H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1373; b) G. Thiele, G. Liehr, E. Lindner, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 442; c) S. Chaudhury, V. K. Jain, V. S. Jakkal, K. Venkatasubramanian, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 115.
- [3] a) W. Kuchen, H. Mayatepek, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3454; b) 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; c) M. Azad Malik, C. Byrom, P. O'Brien, M. Motevalli, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 338, 245.
- [4] M. Preisenberger, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4753.
- [5] T. B. Rauchfuss, G. A. Zank, *Organometallics* **1984**, 3, 1191.
- [6] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279.
- [7] M. G. B. Drew, R. J. Hobson, P. P. E. M. Mumba, D. A. Rice, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1569.
- [8] a) K. Matsumoto, R. Tanaka, R. Shimomura, Y. Nakao, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 304, 293; b) C. W. Liu, I. J. Shang, J. C. Wang, T. C. Keng, *Chem. Commun.* **1999**, 995; c) C. W. Liu, T. Stubbs, R. J. Staples, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9778.
- [9] a) S. Wirth, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2064; b) Weigend, S. Wirth, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 545.
- [10] Cu(3) und P(6) sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Die fehlgeordneten Cu-Positionen haben trigonal planare [Cu(3A)] und tetraedrische [Cu(4A)] Koordinationssphären.
- [11] a) J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 7; b) W. Kuchen, H. Steigenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 266.
- [12] M. L. Luetkens, A. P. Sattelberger, H. H. Murray, J. D. Basil, J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 7.
- [13] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3142.
- [14] SHELXTL-97, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1997**.