

Synthesen und Strukturen von Übergangsmetall-Komplexen mit Dithiophosphinato- und Trithiophosphonato-Liganden

Syntheses and Structures of Transition Metal Complexes with Dithiophosphinato and Trithiophosphinato Ligands

Maryam Shafaei-Fallah^a, Weifeng Shi^a, Dieter Fenske^{a,b,*} und Alexander Rothenberger^{a,b}

Karlsruhe, ^a Institut für Anorganische Chemie der Universität und ^b Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

Bei der Reaktion eingegangen am 25. Januar 2006.

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

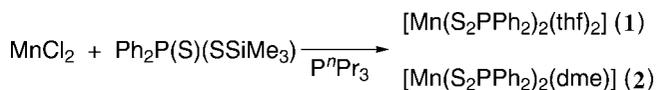
Abstract. The reactions of MnCl₂ with Ph₂P(S)(SSiMe₃) produced [Mn(S₂PPh₂)₂(thf)₂] (**1**) and [Mn(S₂PPh₂)₂(dme)] (**2**) (DME = 1,2-Dimethoxyethane). The compounds [Co₆(S₃PPh)₂(μ⁴-S)₂(μ³-S)₂(PPh₃)₄] (**3**), [Co₂(S₃PPh)₂(PPh₃)₂] (**4**), [Ni(S₂PPh)(PPhEt₂)₂] (**5**), [Ni(S₃PPh)(PPhEt₂)₂] (**6**) and [Cu₄(S₃PPh)₂(dppp)₂] (**8**) [dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propane] were obtained from reactions of first-row transition metal halides with PhP(S)(SSiMe₃)₂ in the

presence of tertiary phosphines. In a reaction of PhP(S)(SSiMe₃)₂ with PhPEt₂ PhPEt₂PS₂Ph (**7**) was isolated. All compounds were characterized by X-ray crystallography.

Keywords: Manganese; Nickel; Cobalt; P ligands; S ligands; Crystal structures

Einleitung

Seitdem die Bedeutung von Übergangsmetallsalzen von Dithiophosphinsäuren R₂P(S)SH und Trithiophosphonsäuren RP(S)(SH)₂ (R = Alkyl-, Aryl-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 von Metallkomplexen mit P-S-Liganden beschäftigt haben [1–4]. Liganden vom Typ [R₂PS₂][−] (R = -O-C_{Alkyl}) sind ausführlich erforscht und an Dialkyldithiophosphato-Metallkomplexen [S₂P(OR)₂][−] konnten verschiedene Koordinationsmoden beobachtet werden [5, 6]. Ein ähnliches Koordinationsverhalten ist von Dithiophosphinato-Liganden [R₂P(S)S][−] (R = Phenyl) zu erwarten, da diese Liganden wie Dithiophosphato-Liganden über Schwefelatome an Metallatome koordinieren könnten. Beispiele für diese Verbindungsklasse sind Goldkomplexe wie [PhP{SAu(PPh₃)₃}₃][BF₄][−], 1/∞[Au₂(S₂PPh₂)₂][∞] und [Ph₂P{SAu(PPh₃)₂}₂][BF₄][−], in denen Trithiophosphonato- und Dithiophosphinato-Liganden an das Goldatom ge-



Schema 1 Synthese von **1** und **2**.

bunden sind. Sie wurden über die freie Dithiophosphinsäure und über Trithiophosphonsäure-Silylester dargestellt [7–9]. Andere Synthesemöglichkeiten für Trithiophosphonate sind die Reaktionen von Perthiophosphonsäureanhydrid, R₂P₂S₄ (R = Aryl, Alkyl) mit Li₂S und Übergangsmetallsalzen oder die direkte Umsetzung von Perthiophosphonsäureanhydriden mit Metallcarboxylaten oder Alkoholen [10, 11]. Die vor einiger Zeit untersuchten Reaktionen von silylierten P-S-Derivaten mit Münzmetallsalzen ermöglichen ebenfalls einen einfachen Zugang zu Trithiophosphonato- und Dithiophosphinato-Komplexen [12]. Über Synthesen und Strukturen von 3d-Übergangsmetallkomplexen mit Liganden vom Typ [R₂PS₂][−] und [RPS₃]^{2−} wird in dieser Arbeit berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen, die wir in diesem Zusammenhang mit Ph₂P(S)(SSiMe₃) und MnCl₂ durchführten, ergaben die Verbindungen **1** und **2** (Schema 1).

In Gegenwart von PⁿPr₃ erhält man farblose Kristalle der Verbindung [Mn(S₂PPh₂)₂(thf)₂] (**1**). **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1̄ mit einer Formeleinheit pro Ele-

* 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

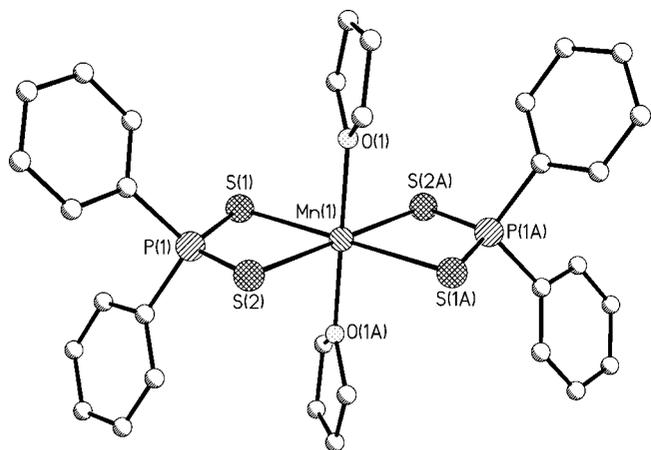


Abb. 1 Molekülstruktur von **1** im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: O(1)-Mn(1) 2.212(1), P(1)-S(1) 1.997(1), P(1)-S(2) 2.0051(7), Mn(1)-S(2) 2.6090(6), Mn(1)-S(1) 2.6188(6), S(1)-P(1)-S(2) 113.10(3), O(1)-Mn(1)-S(2) 90.97(4), O(1)-Mn(1)-S(2A) 89.03(4), O(1)-Mn(1)-S(1A) 88.94(4), S(2)-Mn(1)-S(1) 79.40(2), S(2A)-Mn(1)-S(1) 100.59(2).

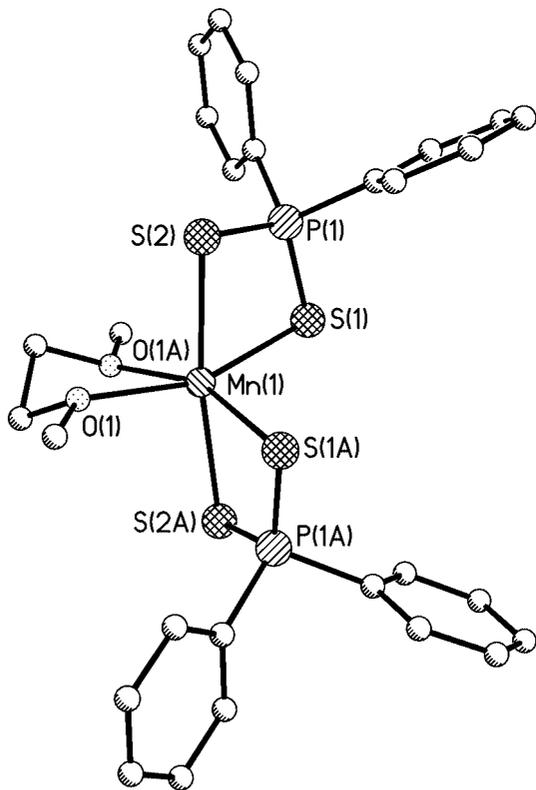
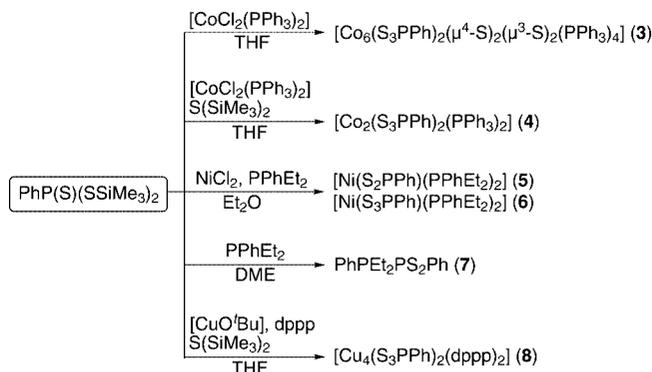


Abb. 2 Molekülstruktur von **2** im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: O(1)-Mn(1) 2.266(3), P(1)-S(1) 2.003(2), P(1)-S(2) 2.005(1), Mn(1)-S(2) 2.593(2), Mn(1)-S(1) 2.620(1), S(1)-P(1)-S(2) 111.53(6), O(1A)-Mn(1)-O(1) 71.55(16), S(2A)-Mn(1)-S(2) 172.13(6), S(1A)-Mn(1)-S(1) 103.97(6).

mentarzelte. Das Mn-Atom in **1** wird dabei von je zwei S-Atomen der beiden axialen $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^{2-}$ -Liganden und von den O-Atomen der zwei THF-Moleküle oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Umsetzungen von MnCl_2 mit tertiären



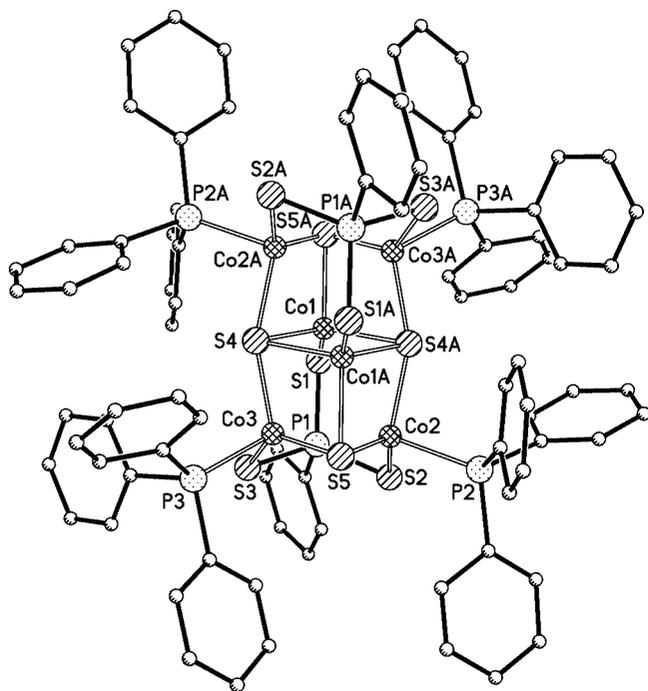
Schema 2 Synthesen von **3-8** [dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan].

Phosphanen und $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben bisher keine Trithiophosphonato-Komplexe in reiner Form. $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{PPh})_2(\text{dme})]$ (**2**) erhält man durch Umkristallisation von **1** aus DME. **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Unterschied zu **1** liegt in **2** eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung am Mn-Atom vor (Abb. 2). Neben der literaturbekannten Verbindung $[(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2\text{Mn}]_2$ sind **1** und **2** die einzigen bisher bekannten Mn-Verbindungen mit Dithiophosphinato-Liganden [13]. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnten bisher keine mehrkernigen Mn-Komplexe erhalten werden, die über S-Atome von P-S Liganden miteinander verbunden sind und eventuell interessante magnetische Eigenschaften haben könnten.

Analoge Untersuchungen der Reaktionen von FeCl_2 mit $\text{Ph}_2\text{P(S)(SSiMe}_3)_2$ oder $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ erwiesen sich ebenfalls als schwierig. Im folgenden werden Ergebnisse beschrieben, die aus Reaktionen von $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ mit Kobalt(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(I)salzen erhalten wurden (Schema 2).

Setzt man $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ mit $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ um, so erhält man $[\text{Co}_6(\text{S}_3\text{PPh})_2(\mu^4\text{-S})_2(\mu^3\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**3**). **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur von **3** im Festkörper besteht aus einem zentrosymmetrischen Arrangement zweier flächenverknüpfter Co_6S_6 -Würfeln, in denen zwei Sulfidionen durch $[\text{PhPS}_3]^{2-}$ -Liganden ersetzt wurden (Abb. 3).

Die P-Atome der Triphenylphosphan-Liganden sind an die äußeren verzerrt-tetraedrisch koordinierten Co-Atome Co(2) und Co(3) gebunden, während Co(1) ausschließlich von Sulfidionen verzerrt-tetraedrisch umgeben ist. **3** ist die erste Verbindung, in der Co-Atome von P-S-Liganden und Sulfidionen verbrückt werden. Die Bildung von Sulfidionen ist auf eine bisher nicht näher untersuchte aber schon häufiger beobachtete Zerfallsreaktionen von $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ zurückzuführen und ermöglicht offenbar die Bildung mehrkerniger Komplexe [12]. Bisher sind ausschließlich einkernige Co-Komplexe mit $[\text{R}_2\text{PS}_2]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{OCH}_3$) bekannt [14, 15]. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen


Abb. 3 Molekülstruktur von 3 im Festkörper.

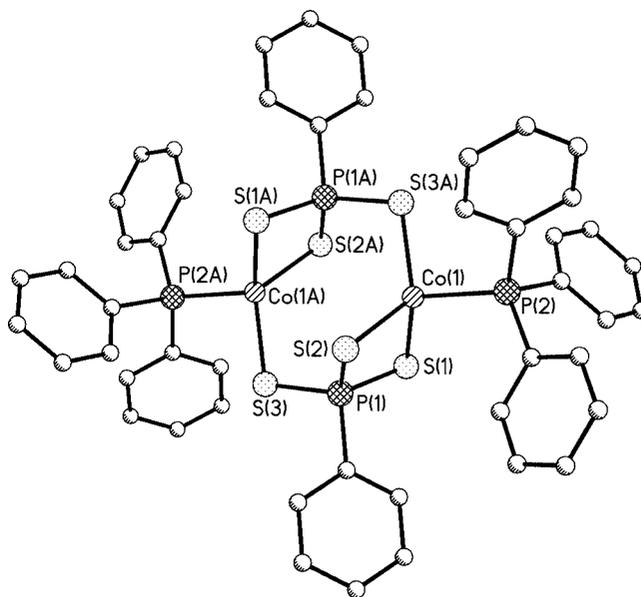
Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: Co-S 2.1392(16)-2.251(2), Co(2)-P(2) 2.239(2), Co(3)-P(3) 2.233(1), S-P 2.028(2)-2.040(2), S-Co-S 101.41(6)-135.70(7), S-Co-P 92.04(6)-111.26(9).

wurde eine Mischung von $S(SiMe_3)_2$ und $PhP(S)(SSiMe_3)_2$ eingesetzt. Überraschenderweise erhielt man jedoch den reinen Trithiophosphonato-Komplex $[Co_2(S_3PPh)_2(PPh_3)_2]$ (**4**) (Schema 2). **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Festkörper existiert **4** als zentrosymmetrisches Dimer aus zwei $[Co(S_3PPh)(PPh_3)]$ -Einheiten, die über S-Atome von $[PhPS_3]^{2-}$ -Liganden miteinander verknüpft sind (Abb. 4). Co(1) ist verzerrt-tetraedrisch von drei S-Atomen der P-S-Liganden und vom Triphenylphosphan P-Atom umgeben.

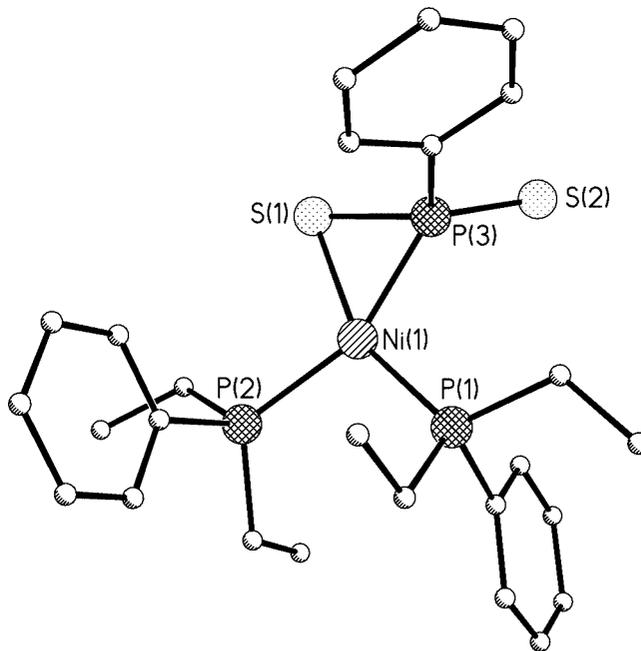
Die Synthesen von **3** und **4** zeigen, dass potentiell für Kobalt noch weitere Verbindungen mit Trithiophosphinato- und Sulfido-Liganden zugänglich sein sollten, wenn die Reaktionsbedingungen weiter modifiziert werden.

Setzt man $NiCl_2$ mit $PPhEt_2$ und $PhP(S)(SSiMe_3)_2$ in Diethylether um, lassen sich gelbe Kristalle von $[Ni(S_2PPh)(PPhEt_2)_2]$ (**5**) und rote Kristalle von $[Ni(S_3PPh)(PPhEt_2)_2]$ (**6**) isolieren (Schema 2). **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Festkörper ist das Nickel-Atom in **5** quadratisch-planar koordiniert (Abb. 5). P(3) hat eine verzerrt-tetraedrische Umgebung.

Es ist anzunehmen, dass in **5** der $[PhPS_2]^{2-}$ -Ligand beim Zerfall von $PhP(S)(SSiMe_3)_2$ entsteht und in Konkurrenz zu der Reaktion von $PhP(S)(SSiMe_3)_2$ mit $NiCl_2$ eine Oxidation der eingesetzten Phosphanliganden $PPhEt_2$ zur Bildung von $PhP(SSiMe_3)_2$ und $P(S)PhEt_2$ führt. Über die Reaktion von $PhP(SSiMe_3)_2$ mit $NiCl_2$ ließe sich die Bildung von **5** erklären. **6** kristallisiert aus derselben Reaktionsmi-


Abb. 4 Molekülstruktur von 4 im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: Co-S 2.271(1)-2.329(1), Co(1)-P(2) 2.358(1), P-S 2.033(2)-2.040(2), S(3A)-Co(1)-S(2) 120.99(5), S(3A)-Co(1)-S(1) 124.41(5), S(2)-Co(1)-S(1) 88.04(4), S(3A)-Co(1)-P(2) 98.07(4), S(2)-Co(1)-P(2) 113.08(5), S(1)-Co(1)-P(2) 113.30(5), S(1)-P(1)-S(2), 105.02(6), S(1)-P(1)-S(3) 114.80(7), S(2)-P(1)-S(3) 113.17(7).


Abb. 5 Molekülstruktur von 5 im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: Ni(1)-P(1) 2.148(3), Ni(1)-P(2) 2.223(3), Ni(1)-P(3) 2.143(3), Ni(1)-S(1) 2.220(3), S(1)-P(3) 2.023(4), S(2)-P(3) 1.976(4), P(3)-Ni(1)-P(1) 100.4(1), P(3)-Ni(1)-S(1) 55.2(1), P(1)-Ni(1)-S(1) 155.6(1), P(3)-Ni(1)-P(2) 155.6(1), P(1)-Ni(1)-P(2) 103.7(1), S(1)-Ni(1)-P(2) 100.6(1), S(2)-P(3)-S(1) 121.7(2), S(2)-P(3)-Ni(1) 125.2(2), S(1)-P(3)-Ni(1) 64.3(1).

schung wie **5** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Ni(1) in $[Ni(S_3PPh)(PPhEt_2)_2]$ (**6**) ist verzerrt-quadratisch planar

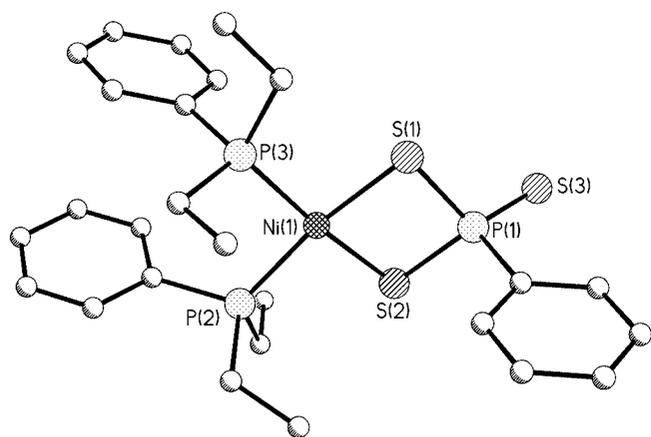


Abb. 6 Molekülstruktur von **6** im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: Ni(1)-P(3) 2.219(1), Ni(1)-P(2) 2.223(1), Ni(1)-S(1) 2.230(1), Ni(1)-S(2) 2.230(1), S(2)-P(1) 2.064(1), S(1)-P(1) 2.062(2), S(3)-P(1) 1.956(2), P(3)-Ni(1)-P(2) 96.53(4), P(3)-Ni(1)-S(1) 89.77(4), P(2)-Ni(1)-S(1) 171.47(4), P(3)-Ni(1)-S(2) 174.92(4), P(2)-Ni(1)-S(2) 88.34(4), S(1)-Ni(1)-S(2) 85.55(4), S(3)-P(1)-S(1) 117.43(6), S(3)-P(1)-S(2) 117.30(7), S(1)-P(1)-S(2) 94.46(6).

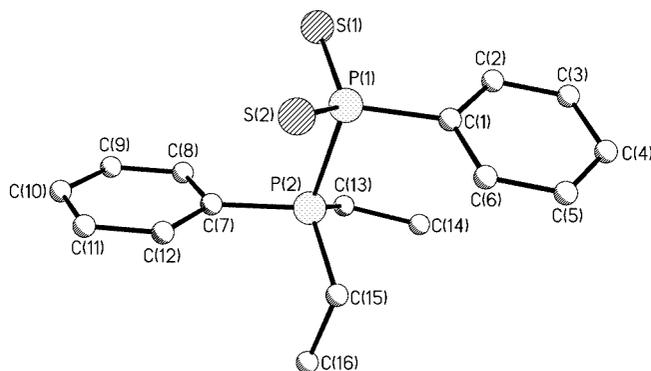


Abb. 7 Molekülstruktur von **7** im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: P(1)-S(1) 1.9672(9), P(1)-S(2) 1.9651(9), P(1)-P(2) 2.2455(9), S(2)-P(1)-S(1) 122.42(5), S(2)-P(1)-P(2) 103.33(4), S(1)-P(1)-P(2) 103.23(4).

von P(2) und P(3) der Phosphanliganden und den Schwefelatomen S(1) und S(2) der $[\text{PPhS}_3]^{2-}$ -Einheit koordiniert (Abb. 6). Die Abstände zwischen Ni und S bzw. Ni und P entsprechen den zu erwartenden Werten für die jeweiligen Bindungen [16]. Der P-S-Abstand zum nicht-koordinierenden S-Atom P(1)-S(3) ist mit 1.957(2) Å etwas kürzer als die übrigen P-S-Bindungen.

Die Verzerrung der quadratisch-planaren Koordination kommt hier, wie auch in **5**, durch den sterischen Anspruch der Phosphanliganden zustande. Dies drückt sich im P(2)-Ni(1)-P(3)-Winkel von 96.5° aus. Um die Bildung von **5** und **6** zu verstehen wurde der Reaktionsverlauf genauer untersucht. Setzt man PPhEt_2 und $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ in DME um, so lassen sich farblose Kristalle von $[\text{Et}_2\text{PhP-PS}_2\text{Ph}]$ (**7**) isolieren (Schema 2). **7** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. **7** hat eine Betain-Struktur, die bislang im Festkörper nicht beobachtet wurde (Abb. 7). Erste Vertreter

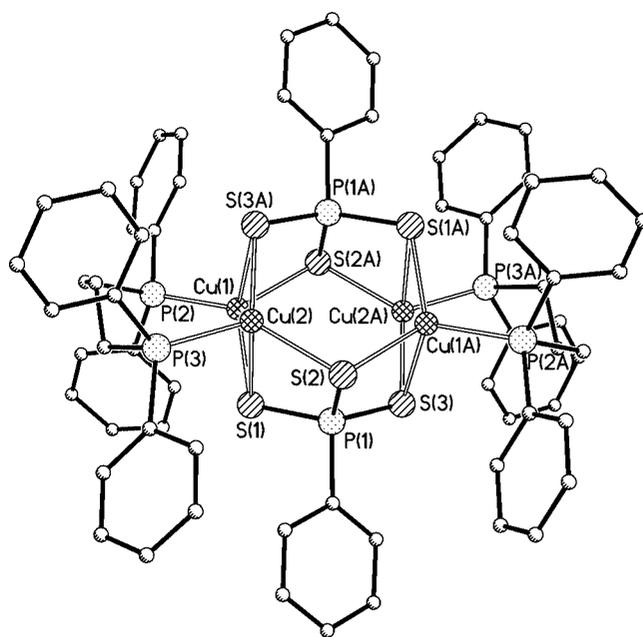


Abb. 8 Molekülstruktur von **8** im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /deg: Cu(1)-P(2) 2.243(1), Cu(2)-P(3) 2.230(1), Cu(1)-S(1) 2.286(1), Cu(1)-S(2A) 2.378(1), Cu(1)-S(3A) 2.660(1), Cu(2)-S(3A) 2.267(1), Cu(2)-S(2) 2.323(1), Cu(2)-S(1) 2.800(1), P(1)-S(1) 2.025(2), P(1)-S(3) 2.031(2), P(1)-S(2) 2.042(2), P(2)-Cu(1)-S(1) 112.91(4), P(2)-Cu(1)-S(2A) 116.41(4), S(1)-Cu(1)-S(2A) 116.82(4), P(2)-Cu(1)-S(3A) 109.82(4), S(1)-Cu(1)-S(3A) 115.11(4), S(2A)-Cu(1)-S(3A) 82.07(4), P(3)-Cu(2)-S(3A) 113.49(5), P(3)-Cu(2)-S(2) 123.17(4), S(3A)-Cu(2)-S(2) 121.01(4), P(3)-Cu(2)-S(1) 94.66(4), S(3A)-Cu(2)-S(1) 110.68(4), S(2)-Cu(2)-S(1) 80.99(4), S(1)-P(1)-S(2) 110.74(7), S(3)-P(1)-S(2) 108.93(6).

dieser Substanzklasse wurden aber bereits vor fast 40 Jahren von *Fluck* et al. über die Reaktion von Perthiophosphonsäureanhydriden mit tertiären Phosphanen hergestellt [17].

Die Bildung von **7** deutet auf das Vorliegen komplexer Gleichgewichte in Lösung hin. Dabei könnte die Abspaltung von $[\text{SSiMe}_3]_2$ bei der Reaktion von $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ mit PhEt_2P zur Bildung von **7** führen. Der Verlauf der Reaktion ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch äußerst schwierig zu verfolgen, da viele Signale detektiert werden, die nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Lediglich das Produkt konnte durch Vergleich mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum des reinen **7** als ein Dublett von Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum identifiziert werden. Die P-P-Bindungslänge in **7** ist mit 2.2457(9) Å fast gleich mit der gefundenen P-P-Bindungslänge in $1/\infty\{[\text{Ag}_2(\text{PhS}_2\text{P-PS}_2\text{Ph})\text{dpppe}]\text{-dpppe}\}_\infty$ von 2.262(3) Å [12b]. Da **7** auch als Nebenprodukt in der Reaktion auftritt, die zur Bildung von **5** und **6** führt, bleibt festzuhalten, dass die Reaktion von $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ mit tertiären Phosphanen und NiCl_2 zu einer Vielzahl von Verbindungen führt (**5-7** konnten bisher identifiziert werden), die in Lösung nebeneinander vorliegen und nur in kristalliner Form manuell voneinander zu trennen sind.

$[\text{Cu}_4(\text{S}_3\text{PPh})_2(\text{dpppp})_2]$ (**8**) [dpppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan] wurde aus der Reaktion von $\text{CuO}'\text{Bu}$ mit $\text{PhP(S)(SSiMe}_3)_2$ in Gegenwart von dpppp erhalten (Schema 2). **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Tabelle 1 Daten zu den Kristallstrukturanalysen.

	1	2	3	4	5	6	7	8
	C ₃₂ H ₃₆ MnO ₂ P ₂ S ₄	C ₂₈ H ₃₀ MnO ₂ P ₂ S ₄	C ₈₄ H ₇₀ Co ₆ P ₆ S ₁₀ · 4thf	C ₄₈ H ₄₀ Co ₂ P ₄ S ₆ · 2thf	C ₂₆ H ₃₅ NiP ₃ S ₂	C ₂₆ H ₃₅ NiP ₃ S ₃	C ₁₆ H ₂₀ P ₂ S ₂	C ₆₆ H ₆₂ Cu ₄ P ₆ S ₆ · 2thf
Molmasse	697.73	643.64	2227.82	1195.11	563.28	595.34	338.38	1631.70
Temperatur /K	200(2)	200(2)	110(2)	100(2)	193(2)	200(2)	203(2)	203(2)
λ /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pī	C2/c	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁	Pna2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten /Å	a = 6.908(1) b = 9.090(1) c = 13.724(2)	a = 29.247(6) b = 8.288(2) c = 13.856(3)	a = 34.267(7) b = 15.146(3) c = 24.472(5)	a = 11.337(1) b = 11.510(1) c = 21.249(2)	a = 8.893(2) b = 17.563(4) c = 9.109(2)	a = 17.704(4) b = 9.083(2) c = 17.622(4)	a = 7.765(2) b = 12.588(3) c = 17.591(4)	a = 12.008(1) b = 13.442(1) c = 22.705(2)
	α = 84.90(1) β = 82.45(1) γ = 85.71(1)	β = 112.04(3)	β = 129.54(3)	β = 93.040(7)	β = 92.20(3)			β = 96.986(9)
Zellvolumen /Å ³	849.2(3)	3113.1(11)	9795(3)	2769.1(4)	1421.7(5)	2833.6(10)	1719.4(6)	3637.8(5)
Z, Dichte /g·cm ⁻³	1, 1.364	4, 1.373	4, 1.511	2, 1.433	2, 1.316	4, 1.395	4, 1.307	2, 1.490
μ /mm ⁻¹	0.756	0.819	1.355	0.982	1.011	1.089	0.484	1.503
F(000)	363	1332	4584	1236	592	1248	712	1680
2θ Bereich	5.22-51.80	5.70-51.90	3.08-52.12	3.60-56.40	4.64-51.80	4.60-54.10	3.98-51.62	4.56-51.74
gemessene/ unabhängige Reflexe	5653 / 3026 [R _{int} = 0.0232]	7584 / 2951 [R _{int} = 0.0575]	24851 / 9135 [R _{int} = 0.0987]	14853 / 6153 [R _{int} = 0.1384]	7518 / 5034 [R _{int} = 0.1186]	21854 / 6160 [R _{int} = 0.0888]	10245 / 3088 [R _{int} = 0.0552]	15685 / 6439 [R _{int} = 0.0768]
verfeinerte Parameter	187	168	568	316	289	298	181	415
R1 [I > 2σ(I)]	0.0314	0.0459	0.0582	0.0648	0.0712	0.0400	0.0293	0.0443
wR2 (alle Daten)	0.1107	0.1293	0.1264	0.1707	0.1931	0.0821	0.0933	0.1056
Max./min. Restelektronen- dichte /eÅ ⁻³	0.325 / -0.285	0.472 / -0.462	0.521 / -0.799	1.134 / -0.696	0.488 / -0.581	0.385 / -0.610	0.304 / -0.433	0.420 / -0.501

Die vier Cu-Atome werden von zwei [PhPS₃]²⁻-Anionen in einem verzerrt kuboktaedrischen Käfig zusammengehalten, dessen Grundflächen aus zwei viergliedrigen [Cu₂S₂]-Einheiten bestehen (Abb. 8).

Die μ₃-S-Atome S(1-3) der zwei Trithiophosphonat-Liganden koordinieren jeweils an zwei Cu-Atome. Alle Cu-Atome sind verzerrt tetraedrisch von drei S-Atomen und jeweils einem P-Atom eines dppp-Liganden umgeben. Die Strukturbestimmung von **8** zeigt, dass die Verwendung unterschiedlicher Phosphanliganden in dieser Reaktion nur einen geringen Einfluss auf die entstehenden Produkte hat. So wurde in Gegenwart von PMe₃ die Käfigverbindung [Cu₄(S₃PPh)₂(PMe₃)₅] erhalten [12].

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. Die Reaktionen von RP(S)(SSiMe₃)₂ (R = Alkyl-, Arylrest) mit Metallsalzen haben vor allem dann beträchtliches Potential für die Darstellung neuartiger hauptgruppenelement-verbrückter Käfigverbindungen, wenn im Laufe der Reaktion Sulfidionen gebildet werden, die die Ausbildung größerer molekularer Spezies ermöglichen.

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. PhP(S)(SSiMe₃)₂, PⁿPr₃ und

PPhEt₂ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [18, 19]. Mangan-, Nickel und Kobaltsalze wurden von der Fa. Aldrich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die C-, H- und P-Analysen von **1-8** entsprechen den zu erwartenden Werten.

[Mn(S₂PPh₂)(thf)₂] (**1**) und [Mn(S₂PPh₂)(dme)] (**2**): 0.13 g (1.0 mmol) MnCl₂ werden in 20 mL THF suspendiert. Man gibt bei Raumtemperatur 0.4 mL (2.0 mmol) PⁿPr₃ 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 **1** in einer Ausbeute von 60 %. Umkristallisation von **1** aus DME ergibt **2** in einer Ausbeute von 50 %.

[Co₆(S₃PPh)₂(μ⁴-S)₂(μ³-S)₂(PPh₃)₄] (**3**): Zu einer Lösung von 0.33 g (0.50 mmol) [CoCl₂(PPh₃)₂] in 40 mL THF werden bei Raumtemperatur 0.4 mL (1.00 mmol) PhP(S)(SSiMe₃)₂ getropft. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 30 mL eingengt und mit 0.5 mL Hexan versetzt. Lagerung der Reaktionslösung für eine Woche bei Raumtemperatur ergibt dunkelbraune Kristalle von **3** in einer Ausbeute von 40 %.

[Co₂(S₃PPh)₂(PPh₃)₂] (**4**): Eine Lösung von 0.33 g (0.50 mmol) [CoCl₂(PPh₃)₂] in 40 mL THF wird bei Raumtemperatur mit 0.04 mL (0.25 mmol) S(SiMe₃)₂ und 0.2 mL (0.50 mmol) PhP(S)(SSiMe₃)₂ versetzt und über Nacht gerührt. Die braune Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 25 mL eingengt und mit 0.5 mL Hexan versetzt. Lagerung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur für ca. 3h ergibt schwarze Kristalle von **4** zusammen mit blauen Kristallen von nicht abreagiertem Startmaterial [CoCl₂(PPh₃)₂], die sich manuell abtrennen lassen. Ausbeute 40 %.

[Ni(S₂PPh)(PPhEt₂)₂] (**5**) und [Ni(S₃PPh)(PPhEt₂)₂] (**6**): Zu einer Suspension aus 0.1 g (0.78 mmol) NiCl₂ in 20 mL Diethylether wer-

den bei Raumtemperatur 0.27 mL (1.56 mmol) PPhEt₂ gegeben. Unter starkem Rühren werden 0.16 mL (0.4 mmol) PhP(S)(SSiMe₃)₂ zugesetzt. Die gelbe Suspension färbt sich nach fünfzehnstündigem Rühren dunkelrot. Die Reaktionsmischung wird filtriert. Hellgelbe kleine Plättchen von **5** und rote Blöcke von **6** bilden sich bei 0 °C in wenigen Tagen. Ausbeute 23 % (**5**), 30 % (**6**).

PhPEt₂PS₂Ph (**7**): Zu einer Lösung von 0.13 mL (0.77 mmol) PPhEt₂ in 15 ml DME werden bei Raumtemperatur 0.08 mL (0.2 mmol) PhP(S)(SSiMe₃)₂ gegeben. Die farblose Lösung wird 12 h gerührt und auf die Hälfte eingengt. Lagerung der Lösung bei 0 °C für drei Tage ergibt farblose Kristalle von **7** in einer Ausbeute von 48 %. ³¹P-NMR (101.256 MHz, C₆D₆, 25 °C, 65% H₃PO₄) δ = 71.1 (d, ¹J_{PP} = 94 Hz, PhPS₂), 52.4 (d, ¹J_{PP} = 94 Hz, PhEt₂P-).

[Cu₄(S₃PPh)₂(dppp)₂] (**8**): Eine Lösung von 0.14 g (1.00 mmol) [CuO⁺Bu] und 0.21 g (0.51 mmol) dppb in 20 mL THF wird bei Raumtemperatur mit 0.08 mL (0.50 mmol) S(SiMe₃)₂ und 0.4 mL (1.00 mmol) PhP(S)(SSiMe₃)₂ versetzt und 12h gerührt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum auf 15 mL eingengt und mit 0.4 mL Hexan versetzt. Nach Lagerung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur für ca. 1h erhält man farblose Kristalle von **8** in einer Ausbeute von 50 %.

Kristallstrukturanalysen

Die Verbindungen wurden auf STOE-Diffraktometern mit Flächendetektor (IPDS I an Schneider-Drehanode: **1**, **2**, **5**, **7**, **8**; IPDS II: **4**, **6**; IPDS IIT an Siemens Drehanode: **3**) gemessen (Tabelle 1).

Für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde das SHELXTL Programmpaket benutzt [20]. CCDC Nr. 295488–295495 enthalten weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen. Kopien der Daten können unter Angabe der CSD Nummern 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]

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

Literatur

- [1] J. A. McCleverty, R. S. Z. Kowalski, N. A. Bailey, R. Mulvane, D. A. Ocleirigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 627.
- [2] H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1373.
- [3] G. Thiele, G. Liehr, E. Linder, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 442.
- [4] S. Chaudhury, V. K. Jain, V. S. Jakkal, K. Venkatasubramanian, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 115.
- [5] M. G. B. Drew, R. J. Hobson, P. P. E. M. Mumba, D. A. Rice, *Dalton Trans.* **1987**, 1569.
- [6] C. W. Liu, B.-J. Liaw, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Chem. Commun.* **2005**, 1983.
- [7] M. Preisenberger, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbauer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4753.
- [8] W. E. van Zyl, J. Lopez-de-Luzuriaga, J. Fackler, R. J. Staples, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 896.
- [9] G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 698.
- [10] T. B. Rauchfuss, G. A. Zank, *Organometallics* **1984**, 3, 1191.
- [11] W. Shi, M. Shafaei-Fallah, C. E. Anson, A. Rothenberger, *Dalton Trans.* **2005**, 3909.
- [12] a) D. Fenske, A. Rothenberger, M. Shafaei-Fallah, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 943; b) D. Fenske, A. Rothenberger, M. Shafaei-Fallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 59; c) M. Shafaei-Fallah, C. E. Anson, D. Fenske, A. Rothenberger, *Dalton Trans.* **2005**, 2300.
- [13] C. Denger, H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, H. Wunderlich, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 132, 213.
- [14] J. F. McConnell, A. Schwartz, *Acta Crystallogr.* **1972**, B28, 1546.
- [15] H.-L. Liu, H.-Y. Mao, C. Xu, H.-Y. Zhang, H.-W. Hou, Q.-a. Wu, Y. Zhu, B.-X. Ye, L.-J. Yuan, *Polyhedron* **2004**, 23, 1799.
- [16] P. S. Shetty, Q. Fernando, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 1294.
- [17] E. Fluck, H. Binder, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 677; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 666.
- [18] a) J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 7; b) W. Kuchen, H. Steigenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 266.
- [19] K. Sasse: "Phosphine, Carbonsäure-Phosphide und verwandte Verbindungen" in Houben-Weyl: "Methoden der Organischen Chemie", Band 1, Thieme Verlag Stuttgart **1963**, 32.
- [20] SHELXTL-97, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1997**.