Synthese und Charakterisierung asymmetrischer Bis(Thiophosphoryl)amine zur Darstellung von Münzmetallclustern

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen

> vorgelegt von Arne Ringe

geboren in Burg bei Magdeburg

Göttingen 2008

D7 Referent: Prof. Dr. J. Magull Korreferent: Prof. Dr. U. Klingebiel Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2008

1.		Einleitung	1
	1.1	Allgemeines	1
	1.2	Cluster	3
	1.3	Münzmetalle	5
2.		Aufgabenstellung	7
3.		Gang der Untersuchung	9
	3.1	Die Verbindungsklasse der Bis(Thiophosphoryl)amine	9
	3.2	Darstellung der Ligandenvorstufen	13
	3.3	Kopplungskomponenten	17
	3.4	Ligandensynthese	18
	3.5	Nebenreaktionen bei der Ligandensynthese	19
	3.6	Charakterisierung der Liganden	23
	3.7	Die Liganden	24
	3.8	Röntgenographische Daten	25
	3.8.1	Die Struktur von ^t Bu ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂ , [V3]	25
	3.8.2	Die Struktur von ^t Bu ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ , [V4]	26
	3.8.3	Die Struktur von Et ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂ , [V5]	27
	3.8.4	Die Struktur von Et ₂ P(S)NHP(S)Me ₂ , [V6]	28
	3.8.5	Die Struktur von Et ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ , [V7]	29
	3.8.6	Die Struktur von Ph ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ , [V8]	30
	3.8.7	Die Struktur von Et ₂ P(S)NHP(S)Et ₂ , [V9]	31
	3.9	Zusammenfassung und Vergleich	33
	3.10	Die NMR-Spektren	36
	3.11	Massenspektrometrische Untersuchungen	41
	3.12	Dargestellte Kupferverbindungen	42
	3.12.1	Die Verbindung [Cu(^t Bu ₂ P(S)NHP ⁱ Pr ₂)Cl], [V10]	42
	3.12.2	Die Verbindung [Cu($^{t}Bu_{2}P(S)NP^{i}Pr_{2})_{2}$][CuCl ₂] ₂ x 2 THF, [V11]	44
	3.12.3	Die Verbindung [Cu ₃ (${}^{t}Bu_{2}P(S)NP(S){}^{i}Pr_{2})_{3}$] x THF, [V12]	45
	3.12.4	Die Verbindung [Cu ₃ (^t Bu ₂ P(S)NP(S)Ph ₂) ₃] x THF, [V13]	48

	3 1 2 5	Die Verbindung [Cu./ ^t Bu.p(S)NP(S)Pb.).][CuCl.] x 5	
	5.12.5		50
	3 1 2 6		
	2.12.0	Die Verbindung [$Cu_4(N(P(S)Ph_2)_2)_3$][$CuCl_2$], [V15]	52
	5.12.7	Die Verbindung [Cu ₈ (S ₂ PEt ₂) ₆ S][CuCl] ₂ x THF, [V16]	54
	3.13	Dargestellte Silberverbindung	59
	3.13.1	Die Verbindung $[Ag_3(^tBu_2P(S)NP(S)^iPr_2)_3] \times THF, [V17]$	59
4.		Zusammenfassung und Ausblick	63
5.		Kristallographischer Teil	65
	5.1	Die Kristallstrukturuntersuchung	65
	5.2	Bestimmung der Orientierungsmatrix	65
	5.3	Messstrategie	66
	5.4	Datenreduktion	66
	5.5	LP-Korrektur	67
	5.6	Absorptionskorrektur	68
	5.7	Raumgruppenbestimmung	69
	5.8	Strukturlösung	70
	5.9	Die Patterson Methode	70
	5.10	Direkte Methoden	70
	5.11	Strukturverfeinerung	71
	5.12	Gütekriterien	73
6.		Datenanhang	76
	6.1	Daten zu P ₂ S ₂ Me ₄	76
	6.2	Daten zu P ₂ S ₂ Et ₄	79
	6.3	Daten zu ^t Bu ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂ , [V3]	82
	6.4	Daten zu Et ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂ , [V5]	85
	6.5	Daten zu Et ₂ P(S)NHP(S)Me ₂ , [V6]	88
	6.6	Daten zu Et ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ , [V7]	91
	6.7	Daten zu (Ph ₂ P(S)) ₂ NH, [V8]	94
	6.8	Daten zu (Et ₂ P(S)) ₂ NH, [V9]	95
	6.9	Daten zu Ph ₂ P(S)NP ⁱ Pr ₂ P(S) ⁱ Pr ₂ , [V1]	100
	6.10	Daten zu ^t Bu ₂ P(S)NPPh ₂ P(S)Ph ₂	103

	6.11	Daten zu Ph ₂ P(S)NPPh ₂ P(S)Ph ₂	106
	6.12	Daten zu ^t Bu ₂ P(S)NH-S-S-NHP(S) ^t Bu ₂ , [V2]	109
	6.13	Daten zu (K[Ph ₂ P(S)NP(S) ^t Bu ₂]) ₂ , [V4]	113
	6.14	Daten zu [Cu(^t Bu ₂ P(S)NHP ⁱ Pr ₂)Cl] x CuCl, [V10]	117
	6.15	Daten zu [Cu(^t Bu ₂ P(S)NP ⁱ Pr ₂) ₂] x 2 THF, [V11]	120
	6.16	Daten zu [Cu ₃ (^t Bu ₂ P(S)NP(S) ⁱ Pr ₂) ₃] x ½ THF, [V12]	124
	6.17	Daten zu [Cu ₃ (^t Bu ₂ P(S)NP(S)Ph ₂) ₃] x ½ THF, [V13]	129
	6.18	Daten zu [Cu ₄ (^t Bu ₂ P(S)NP(S)Ph ₂) ₃] x CuCl ₂ x 5 THF, [V14]	135
	6.19	Daten zu $[Cu_4(N(P(S)Ph_2)_2)_3]_2 \times CuCl_2 \times 2 \text{ THF x } 2 H_2O$,	140
		[V15]	142
	6.20	Daten zu $[Cu_8(S_2PEt_2)_6] \times CuCl_2 \times 2 \text{ THF}, [V16]$	143
	6.21	Daten zu $[Ag_3(^tBu_2P(S)NP(S)^tPr_2)_3] \times \frac{1}{2} THF, [V17]$	148
7.		Experimenteller Teil	153
	7.1	Arbeitstechnik	153
	7.2	Lösungsmittel	153
	7.3	Massenspektrometrie	153
	7.4	Kernresonanzspektroskopie	154
	7.5	Ligandensynthese	155
	7.5.1	Darstellung von P ₂ S ₂ Et ₄	155
	7.5.2	Darstellung von P ₂ S ₂ Me ₄	156
	7.5.3	Darstellung von ^t Bu ₂ PCI (mit ^t BuLi)	157
	7.5.4	Darstellung von ^t Bu ₂ PCI (mit ^t BuMgCI)	157
	7.5.5	Darstellung von Et ₂ P(S)Br	158
	7.5.6	Darstellung von Me ₂ P(S)Br	158
	7.5.7	Darstellung von ^t Bu ₂ P(S)NH ₂	159
	7.5.8	Darstellung von Et ₂ P(S)NH ₂	160
	7.5.9	Darstellung von Ph ₂ P(S)NH ₂	160
	7.5.10	Darstellung von ^t Bu ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂ , [V3]	161
	7.5.11	Darstellung von ^t Bu ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ , [V4]	162
	7.5.12	Darstellung von Et ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂ , [V5]	163

	7.5.13	Darstellung von Et ₂ P(S)NHP(S)Me ₂ , [V6]	165
	7.5.14	Darstellung von Et ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ , [V7]	166
	7.5.15	Darstellung von Ph ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂	167
	7.5.16	Darstellung von (Ph ₂ P(S)) ₂ NH, [V8]	168
	7.5.17	Darstellung von (Et ₂ P(S)) ₂ NH, [V9]	169
	7.5.18	Darstellung von ^t Bu ₂ P(S)NH(S-S)NHP(S) ^t Bu ₂ , [V2]	170
	7.6	Umsetzungen	171
	7.6.1	Darstellung von [K ₂ { ^t Bu ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ } ₂], [V4]	171
	7.6.2	Darstellung von [Ag ₃ { ^t Bu ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂ } ₃] x THF, [V17]	171
	7.6.3	Darstellung von [CuCl{ ^t Bu ₂ P(S)NHP ⁱ Pr ₂ }], [V10]	172
	7.6.4	Darstellung von [Cu{ $^{t}Bu_{2}P(S)NHP^{i}Pr_{2}$ }] x 2 THF x 2 CuCl ₂ , [V11]	172
	7.6.5	Darstellung von [Cu ₃ { ${}^{t}Bu_{2}P(S)NHP(S)^{i}Pr_{2}$ }] x THF, [V12]	173
	7.6.6	Darstellung von [Cu ₃ { ${}^{t}Bu_{2}P(S)NHP(S)Ph_{2}$ }] x THF, [V13]	173
	7.6.7	Darstellung von [Cu ₄ { t Bu ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ } ₃] x 5 THF x CuCl ₂ , [V14]	174
	7.6.8	Darstellung von $[Cu_4{^tBu_2P(S)NHP(S)Ph_2}_3] \times CH_2Cl_2 \times CHCl_3 \times CuCl_2$	174
	7.6.9	Darstellung von [Cu ₄ {Ph ₂ P(S)NHP(S)Ph ₂ } ₃] x CuCl ₂ , [V15]	175
	7.6.10	Darstellung von [Cu ₈ {S ₂ PEt ₂ } ₆ (μ_8 -S)] x THF x CuCl ₂ , [V16]	175
8.		Abkürzungsverzeichnis	176
9.		Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	177
10.		Literaturverzeichnis	179
11.		Danksagung	182
12.		Lebenslauf	183

1. Einleitung

1.1 Allgemeines

Bereits seit der Mitte des letzten Jahrhunderts interessieren sich Chemiker für die Verbindungsklasse der Bis(Diorganochalkogenophosphoryl)amine^[L1]. In Abbildung 1 ist beispielhaft das meistverwendete Bis(Diphenylthiophosphoryl)amin (dppa) [V8] abgebildet.



Abb.1: Bis(Diphenylthiophosphoryl)amin, [V8]

Sie werden als Liganden zur Komplexierung von Metallionen eingesetzt, da sie über die beiden enthaltenen Chalkogenatome sehr stabile Chelate mit Metallionen ausbilden können.

Seit etwa zehn Jahren wird auch der großindustrielle Einsatz dieser Verbindungen als elementspezifisches Extraktionsmittel erforscht. Bisher Gallium werden z.B. zur Gewinnung konzentrierten von aus Aluminiumlösungen alkylierte 8-Hydroxychinoline und zur Abtrennung von Zink aus stark Eisenhaltigen Lösungen Dialkylphosphorund Dialkylthiophosphorsäuren verwendet^[L2]. Bis(Thiophosphorylamine) haben deutlich höhere Selektivität für zumindest aber eine Zinkionen bewiesen^[L3] und rücken damit ins Interesse der Forschung.

Ein anderes Einsatzgebiet dieser Verbindungsklasse ist der Aufbau von Metallclustern. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ein Zentrum mit mindestens drei Metallatomen aus, die zu einem nicht unerheblichen Teil durch Metall-Metall Bindungen zusammen gehalten werden^[L4]. Dieser Kern wird durch eine Ligandenhülle stabilisiert und vor Angriffen geschützt. Bis(Diorganochalkogenophosphoryl)amine eignen sich hervorragend als Liganden für solche Systeme, da sie sowohl sehr gute Chelatliganden sind, als auch sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen können. Damit sind sie befähigt den Kern zu stabilisieren und nach außen hin abzuschirmen.

Da die Variantenvielfalt dieser Verbindungsklasse durch Verwendung verschiedenster Substituenten und Variation der Chalkogenatome enorm groß ist (Abb.2), ist eine systematische Untersuchung aller Verbindungen und deren Komplexbildungsverhalten unerlässlich.



Abb.2: K(^tBu₂P(S)NP(O)ⁱPr₂)₂

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den unsymmetrisch substituierten der entsprechenden Schwefelverbindungen, Vertretern also den asymmetrischen Bis(Thiophosphoryl)aminen. Die Beschränkung auf die Schwefelverbindungen erfolgt, da Schwefel nach *Pearson*^{[L5][L6]} einen weichen Charakter besitzt und somit weiche Münzmetalle wie Kupfer(I)und Silber(I)ionen gut komplexieren kann. Die Alternativen, Sauerstoff und Selen, wurden ausgeschlossen, da Sauerstoff deutlich härter als Schwefel ist und den unerwünschten Eintrag von Wasser ins Reaktionsgemisch propagiert, und Selen unnötig weich und groß ist um an Kupfer(I) zu binden. Für den Aufbau von Goldverbindungen wäre Selen daher besser geeignet als Schwefel.

Unsymmetrische Liganden wurden ausgewählt, da die Charakterisierung der Verbindungen exakter erfolgen kann. Die angewandten Methoden wie Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie liefern mit asymmetrischen Verbindungen mehr und detailliertere Ergebnisse als mit ihren symmetrischen Analoga. Auch die Einkristallröntgenstrukturanalyse, die die exakte Untersuchung von Metallkomplexen und Clustern oftmals erst ermöglicht^[L4], kann mit asymmetrischen Verbindungen einen höheren Genauigkeitsgrad erreichen. Dies liegt daran, dass symmetrische oftmals Verbindungen erfahrungsgemäß auch höhersymmetrisch kristallisieren.

Die entsprechenden symmetrischen Liganden sind bereits gut untersucht und Literaturbekannt^{[L7][L8][L9]}.

1.2 Cluster

Die Bezeichnung "Cluster" geht auf *F.A.Cotton* zurück^[L10]. Er definiert damit eine Verbindung, die eine definierte Anzahl von Metallatomen enthält und hauptsächlich oder zumindest zu einem nicht unerheblichen Teil durch direkte Bindungen zwischen denselben zusammengehalten wird. Dabei sei es unerheblich, ob weitere Nichtmetallatome am Aufbau der Verbindung beteiligt sind.

Einleitung

Bekannt ist diese Art von Verbindungen etwa seit der Mitte des 19. Jahrhunderts. Damals hat *Bloomstrand* Molybdändichlorid und –dibromid entdeckt und auf Grund der Abstrahierbarkeit von nur einem Drittel der Halogenionen auf eine komplexere Struktur geschlossen^[L4]. Die Strukturaufklärung konnte allerdings erst im darauffolgenden Jahrhundert erfolgen, da dies nur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse möglich war.

Die Bezeichnung "Cluster" hat heutzutage weltweit Einzug in den allgemeinen Sprachgebrauch gefunden und wird dementsprechend oft auch mit anderen Bedeutungen gebraucht. Auch unter Chemikern wird der Begriff oft weiter gefasst als seine ursprüngliche Definition erlaubt^[L4].

Von Interesse sind derartige Verbindungen deshalb, weil ihre Eigenschaften Maßgeblich von ihrer Größe beeinflusst werden. Können kleine Cluster noch als Moleküle behandelt werden, so verhalten sich große Exemplare bereits wie ein unendlicher Festkörper. Oberflächeneffekte werden also immer dominanter und die Eigenschaften der einzelnen Komponenten verlieren an Bedeutung. Sie bilden damit ein Bindeglied zwischen molekularen Strukturen und den Festkörpern.

Da sich heutzutage die Nanotechnologie genau mit Teilchen dieser Größenordnung befasst, sind neuartige Cluster sehr begehrt. Dies führt zu immer größeren Verbindungen mit mehreren hundert Metallatomen im Kern. In Abbildung 3 ist ein solches Beispiel mit 320 Silberatomen gezeigt^[L11]. Den Kern bilden neben den Metallatomen noch 130 Schwefelionen. Die Hülle besteht aus 60 S^tBu⁻ Gruppen und 12 1,3-Bis(Diphenylphosphanyl)propan (dppp) Liganden.



Abb.3: [Ag₃₂₀(S^tBu)₆₀S₁₃₀(dppp)₁₂]^[L11] (Ag: grau, S²⁻: gelb, P: grün, S in S^tBu⁻: orange, C: grau (klein))

1.3 Münzmetalle

Als Münzmetalle werden die ersten drei Elemente der 11. Gruppe des Periodensystems der Elemente, also Kupfer, Silber und Gold, bezeichnet^[L12]. Sie sind bereits seit dem Altertum bekannt und werden seit jeher zur Herstellung von Geldmünzen und Schmuck verwendet. Sie sind Edelmetalle und kommen in der Natur gediegen vor oder lassen sich aus ihren Erzen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gewinnen^[L13]. Das Interesse mit ihnen Cluster herzustellen, beruht auf

ihren Eigenschaften. Sie sind gute Wärme- und elektrische Leiter und finden daher bevorzugt in elektronischen Bauteilen Verwendung. Da in diesem Bereich eine extreme Miniaturisierung stattfindet, liegt es nahe die Metallkerne aus Clustern als kleinste Bauteile zu verwenden. Diese Ansammlung von Metallatomen hat allerdings noch einmal andere Eigenschaften als das Metall selbst. Zum Beispiel hat elementares Zinn einen Schmelzpunkt von 232°C. Bei einem Partikeldurchmesser von nur 20 nm sinkt dieser Schmelzpunkt aber auf 210°C und sogar auf 150°C bei 10 nm^[L13]. Partikeldurchmesser von nur Auch einem die Leitungseigenschaften werden sich mit der Teilchengröße ändern, sodass die Anwendbarkeit der Technik erst im Detail geprüft werden muss.

Auch im Altertum wurden solche Verbindungen bereits verwendet. Natürlich war dem Arzt *Andreas Cassius* 1663 nicht bewusst, dass er eine kolloide Lösung mit Goldclustern hergestellt hatte, aber der "Cassius'sche Goldpurpur" fand seit dem Verwendung zum Vergolden von Porzellan und zum Färben von Glas^[L13].

Daher ist es wichtig, Münzmetallcluster in verschiedensten Größen und Zusammensetzungen zu synthetisieren und zu charakterisieren.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Vor- und Nachteile von asymmetrischen Bis(ThiophosphoryI)aminen gegenüber ihren symmetrischen Analoga in Bezug auf ihre Einsetzbarkeit als Chelatliganden zu erörtern. Es wird dargelegt, wie asymmetrische Bis(Thiophosphoryl)amine synthetisiert und charakterisiert, und unter welchen Bedingungen mit ihnen Münzmetallcluster dargestellt werden können. Dazu werden verschiedene Synthesewege^{[L14][L15][L16]} aufgezeigt und deren Vor- und Nachteile besprochen. Es wird gezeigt, welchen Einfluss die Substituenten an den Phosphoratomen auf die Komplexbildungseigenschaften^[L3] haben und wie eine Optimierung erfolgen kann.

Die synthetisierten Liganden werden mittels Massenspektrometrie, Kernresonanzspektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es wird der Einfluss ihrer Konformation beschrieben und aufgezeigt, welche Liganden die aussichtsreichsten Komplexbildner sind.

Es werden Münzmetallkomplexe beschrieben die mit diesen Liganden erhalten und zu Kristallisation gebracht wurden und aufgezeigt, dass das Verhalten in Lösung ein anderes sein kann als die Kristallstruktur vermuten lässt.

Es wird sich in dieser Arbeit auf den Einsatz von Kupfer und Silber zur Ausbildung der Metallzentren beschränkt, da die damit zu gewinnenden Verbindungen am aussichtsreichsten für eine spätere Anwendung erscheinen. Beide Metalle sind heutzutage in der Elektronikindustrie etabliert. Der Einsatz entsprechender Nanoskaliger Metallverbindungen ist ein innovativer Schritt zur Miniaturisierung und zur Leistungssteigerung der Bauteile.

Die dargestellten komplexe stellen auch alle Metall-Schwefel Verbindungen dar. Dies ist interessant, da Kupfer(II)sulfid ein Halbleiter ist und z.B. in Solarzellen Anwendung findet^[L13]. Es ist sogar unterhalb einer Sprungtemperatur von 1.66 K ein Supraleiter^[17]. Wenn sich diese

Eigenschaften auch in den dargestellten Verbindungen wiederfänden, wäre eine intensive Forschung auf diesem Gebiet sehr erfolgversprechend. Silbersulfid ist für einen solchen Einsatz ungeeignet, da das Silber zu leicht reduziert wird. Es wird daher in photographischen Platten und Filmen Verwendet^[13]. Entsprechende Silberverbindungen mit den dargestellten Liganden könnten aber stabiler gegenüber Redoxvorgängen sein oder sich sogar als reversibel oxidier- und reduzierbar erweisen. Dies würde sie unter Umständen sogar zum Einsatz in der optischen Datenspeicherung befähigen. Eine Erforschung dieser Eigenschaften ist also ebenfalls ein sehr lohnenswertes Ziel.

3.1 Die Verbindungsklasse der Bis(Thiophosphoryl)amine

Bis(Thiophosphorylamine) sind Verbindungen mit einem S-P-N-P-S Rumpf. Im neutralen Zustand ist am Stickstoff- oder einem Schwefelatom noch ein Proton gebunden. Dies führt zu zwei unterscheidbaren tautomeren Formen (Abb.4). Das Proton kann leicht durch eine Base entfernt werden, wobei die entstehende negative Ladung über das Grundgerüst delokalisiert vorliegt.



Abb.4: Ligand als N-H und S-H Tautomer

Die Liganden haben so die Möglichkeiten über ein oder beide Schwefelatome $(\eta^1 \text{ oder } \eta^2)^{[L18] \text{ bis } [L21]}$ oder über alle drei Donoratome $(\eta^3)^{[L9][L22] \text{ bis } [L24]}$ zu binden. Die Möglichkeit über das Stickstoffatom (η^1) zu binden wird nicht wahrgenommen, sondern führt zu Salzen (Abb.5). Das Stickstoffatom stellt den nach *Pearson*^{[L5][L6]} härteren Bindungspartner dar und die Schwefelatome sind der weichere Teil der Struktur. Damit sind die Schwefelatome prädestiniert für Bindungen zu anderen weichen Metallatomen / -ionen (M), wie dem in dieser Arbeit meist verwendeten Kupfer(I) (siehe [V12] bis [V16]). Diese Verbindungen fungieren daher meist als zweizähnige Liganden (Abb.5).



Abb.5: Deprotonierter Ligandenrumpf mit Gegenion und Sechsring aus Ligandenrumpf und Metallatom (M)

Die Grundstruktur (Abb.4) ist flexibel und kann daher sterischen Wechselwirkungen in begrenztem Maße ausweichen. Wenn eine Bindung über den Stickstoff erfolgt, können die Phosphoreinheiten etwas zurückweichen. Dies hat einen kleineren P-N-P Bindungswinkel (Abb.6) Stickstoffatom zur Folge. Wenn eine solche Verbindung als am Chelatligand fungiert kann sich dieser P-N-P Winkel aber auch vergrößern. Damit rücken die Schwefelatome weiter auseinander und können ein großes Metallatom besser koordinieren. Auf die Art ist es dieser Ligandenklasse möglich sich an die unterschiedlichsten Metallzentren anzupassen. In Tabelle 1 soll dies durch eine Gegenüberstellung des ungebundenen Liganden [V3] und zweier Komplexe, in denen dieser als Chelatligand auftritt, veranschaulicht werden. Zusätzlich sind die vom P-N-P Winkel abhängigen S-S Abstände mit aufgeführt. Bei den Verbindungen [V12] und [V17] handelt es sich um Komplexe des Typs [M₃L₃], die im späteren Verlauf noch ausführlich besprochen werden.

Verbindung	Metall	Ligand	S-S-Abstand (pm)	P-N-P Winkel (°)
	-	V3	368.7	130.7
V12	Cu	V3	392.8	140.9
V17	Ag	V3	420.0	145.4

Tabelle 1: Abstände der Schwefelatome und P-N-P Winkel im freien und im chelatisierenden Liganden ${}^{t}Bu_{2}P(S)NP(S)^{i}Pr_{2}$ [V3].

Die Möglichkeit nur den N-P-S Winkel (Abb.6) an den Phosphoratomen zu weiten ist unrealistisch, da im vollständigen Liganden an jedem Phosphoratom noch zwei organische Reste gebunden sind. Diese müssten dann aufeinander zu und in Richtung des zentralen Stickstoffatoms ausweichen und kämen sich damit räumlich sehr nahe.



Abb.6: Allgemeiner Aufbau der Liganden

Im neutralen Ligand sind die P-N Bindungen Einfachbindungen. Somit besteht weiterhin die Möglichkeit der Rotation um diese Achsen was ebenfalls zu einer Abstandsvergrößerung zwischen den Schwefelatomen führt. Um aber zu gewährleisten, dass der Ligand noch über beide Donorfunktionen an ein Metallzentrum binden kann, darf dieser Torsionswinkel nicht zu groß werden. Ansonsten wird die Ausbildung eines nahezu spannungsfreien^[L13] Sechsrings (Abb.5) aus Ligandengerüst und Metall unmöglich.

Im freien Liganden wird diese Alternative aber durchaus wahrgenommen. Es treten bevorzugt Torsionswinkel bezüglich der Schwefelatome von etwa 60° und 180° auf, was sterische Gründe hat. Eine Newman Projektion (Abb.7) einer solchen Verbindung zeigt die Gauche (60°) und die antiperiplanare (180°) Konformation^[L25].



Abb.7: Newman Projektion des Liganden in Gauche-(links) und anti-periplanarer- (rechts) Konformation

Wie starr diese Ausrichtung ist, hängt in erster Linie vom Platzbedarf der gebundenen Reste (R, R') ab. Durch Variation dieser kann also Einfluss auf die räumliche Lage der Donorfunktionen des Liganden genommen werden. Dies ist wichtig, da nur in Gauche-Konformation das S-H Tautomer durch eine S[…]H Brückenbindung stabilisiert werden kann, und dieses bildet nach *Morley & Charlton*^[L3] die stabileren Komplexe.

In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf asymmetrischen Bis(Thiophosphorylaminen). Diese können im Gegensatz zu ihren symmetrischen Analoga besser Charakterisiert werden. Schon ein Massenspektrum enthält mehr Informationen über die Art und den Ursprung der detektierten Fragmente und in NMR-Spektren wird die Zuordnung der Signale deutlich vereinfacht und damit genauer. Die Kristallisationseigenschaften ändern sich nicht merklich, aber eine Einkristallröntgenstrukturanalyse wird durch die erniedrigte Symmetrie deutlich exakter.

Möglichkeit, anstatt des Schwefels auch andere Chalkogene Die Phosphoratom zwei unterschiedliche einzusetzen oder an iedem Substituenten einzuführen und dadurch einen asymmetrischen Aufbau zu erreichen, war nicht Bestandteil dieser Arbeit. Im Folgenden liegt das Augenmerk auf Verbindungen mit unterschiedlichen Alkyl- bzw. Arylsubstituenten an den Phosphoratomen. Eine weiterführende Untersuchung der möglichen Kombinationen von unterschiedlichen Chalkogenatomen und variierenden Resten ist wünschenswert und sollte Teil anderer Arbeiten sein.

Die Auswahl an sterisch und elektronisch unterschiedlichen Resten ist enorm groß. Einschränkungen ergeben sich in erster Linie durch den Wunsch, die Verbindungen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisieren zu wollen. Dabei sind Moleküle von Vorteil die keine langen Kohlenstoffketten aufweisen und daher definiert kristallisieren. Diese führen dadurch deutlich seltener zu Fehlordnungsproblemen bei der Strukturlösung.

Als Auswahl werden hier Verbindungen betrachtet, die als schwach elektronenziehende Gruppe (-I Effekt) Phenyleinheiten enthalten und als elektronenschiebende Gruppen (+I Effekt) Alkylgruppen^[L25]. Da der sterische Einfluss am interessantesten ist und der Unterschied bei kleinen Molekülen am deutlichsten zu Tage tritt werden hier als alkylische Reste Methyl-, Ethyl-, *iso*-Propyl- und *tert*-Butyl-Gruppen untersucht.

3.2 Darstellung der Ligandenvorstufen

Als Vorstufen für die Ligandensynthese werden Diorganophosphorhalogenid Komponenten benötigt. Diese können bereits geschwefelt, also mit einem Phosphor(V)atom, oder noch ungeschwefelt mit einem Phosphor(III)atom dargestellt werden. Da eine Oxidation mit elementarem Schwefel sehr einfach erfolgen kann, ist der Weg über die dreiwertigen Phosphorverbindungen nicht nachteilig. Für die Darstellung bieten sich allerdings mehrere Routen an. Die folgende Übersicht (Abb.8) zeigt drei mögliche Darstellungswege.

- Nach: 1) Voskuil & Arens^[L14]
 - 2) Burg & Slota^[L15]
 - 3) Schmidpeter & Ebeling^[L16]



Abb.8: drei Syntheserouten für R₂P(S)Hal (Die Nebenprodukte sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit aufgenommen)

Die erste Route (Abb.8) erscheint nur auf den ersten Blick sehr einfach. Die Reaktion führt nämlich für unverzweigte Alkylreste (R) letztlich zum dreifach alkylierten Phosphin. Für verzweigte Reste wie *tert*-Butyl und *iso*-Propyl ist der Weg allerdings gangbar und wurde auch zur Darstellung von Di-*tert*-Buthylphosphorchlorid benutzt.

Die zweite Route (Abb.8) umgeht die Gefahr der Nebenreaktionen durch einführen einer Schutzgruppe. Diese Vorgehensweise ist sehr effektiv und lässt sich uneingeschränkt anwenden. Als Nachteil sind allerdings zusätzliche Reaktionsschritte zu nennen. Das im ersten Schritt hergestellte *N*,*N*-Dimethylaminodialkylphosphin muss destillativ aufgereinigt werden und beim Abspalten der Schutzgruppe fallen derart große Mengen an Dimethylamoniumchlorid an, dass der Reaktionsablauf behindert wird. Allein die Notwendigkeit zweimal zu filtrieren um die gebildeten Salze abzutrennen führt bei größeren Ansätzen zu erheblichen Verlusten. Auch die Verwendung von Chlorwasserstoffgas aus Druckgasflaschen führt, da das Gas nicht ganz trocken ist, zu unerwünschten Nebenreaktionen. Diese lassen sich allerdings vermeiden indem der Chlorwasserstoff aus Ammoniumchlorid und Schwefelsäure selbst entwickelt wird^[L26].

Die dritte Route (Abb.8) setzt sich aus zwei Vorschriften zusammen.

Im ersten Schritt wird in einer anomal verlaufenden Grignard Reaktion $P_2S_2R_4^{[L27]}$ [RG1] dargestellt.

Normalerweise müsste als Produkt Trialkylthiophosphorylchlorid erhalten werden. Hier findet aber eine Reduktion des Phosphor(V) zu Phosphor(IV), und eine P-P Bindungsknüpfung statt. Letztere kann nur erfolgreich ablaufen, wenn die am Phosphor gebundenen Reste nicht zu groß sind^{L16]}. Mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid läuft die Reaktion daher nach der ersten Route (Abb.8) ab und liefert direkt Di-*tert*-Butylthiophosphoryl-chlorid. Der zweite Schritt ist eine Umsetzung mit elementarem Brom^[L16] [RG2]. Sie führt zur P-P Bindungsspaltung und zur Oxidation des Phosphor(IV) zum Phosphor(V).

Da es sich bei den erhaltenen Produkten im Falle dieser Arbeit nur um erste Vorstufen handelt, mussten diese Reaktionen in großen Ansätzen durchgeführt werden. Dabei hat sich die Vorschrift von *Burg & Slota* (Route 2, Abb.8) als ungeeignet erwiesen. Die benötigten Chemikalienund Lösemittelmengen sind, wenn auch Preisgünstig, unverhältnismäßig hoch.

Für die Darstellung von Di-*tret*-Butylphosphorchlorid ist die Vorschrift von *Voskuil & Arens* (Route 1, Abb.8) gut geeignet. Sie liefert auf einfache Weise das gewünschte Produkt auch in größerer Menge. Anstelle des Grignard Reagenzes kann auch *tert*-Butyllithium verwendet werden.

Für die entsprechenden Methyl- und Ethylverbindungen hat sich die Vorschrift von *Schmidpeter & Ebeling* (Route 3, Abb.8) als effektiv erwiesen. Die zunächst gebildeten kristallinen Verbindungen $P_2S_2R_4$ sind luft- und wasserstabil und können daher gut gelagert werden. Die Spaltung mit Brom verläuft ohne Nebenreaktionen, sodass die daraus erhaltene Lösung direkt weiter umgesetzt werden kann.

3.3 Kopplungskomponenten

Die dargestellten Phosphorhalogenide werden destillativ gereinigt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass Nebenprodukte wie ein- oder dreifach alkylierte Komponenten sorgfältig abgetrennt werden. Gerade die Dichlor-Monoalkyl-Phosphine neigen dazu, sich in der Destillationsbrücke in fester Form niederzuschlagen. Das darüber laufende gewünschte Produkt spült dann die Verunreinigung mit in die Vorlage. Bei der nächsten Umsetzung kann somit die Stöchiometrie nicht mehr eingehalten werden und es resultieren erhebliche Ausbeuteverluste.

Ein Teil der Phosphorchloride wird weiter zum Phosphoramin umgesetzt [RG3]. Dies geschieht in Anlehnung an eine Vorschrift von *Schmidpeter & Ebeling*^[L16] durch Eintropfen in flüssigen Ammoniak. Die erhaltenen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsstabile Feststoffe.

$$R_{R}^{\rightarrow P}$$
 + 2 NH₃ $\rightarrow R_{R}^{\rightarrow P}$ + NH₄Br RG3

Ihre Aufreinigung kann durch Umkristallisation aus Heptan oder durch auskristallisieren aus Ethanol durch teilweises Verdunsten des Lösungsmittels geschehen.

3.4 Ligandensynthese

Um die fertigen asymmetrischen Liganden zu erhalten, werden nun die Phosphoramine mit den Phosphorchloriden gekoppelt. Diese Basenkondensation [RG4] erfolgt nach *Schmidpeter & Groeger*^[L1]. Die Amin Komponente wird zunächst mit Butyllithium deprotoniert und dann die Chlorid Komponente zugetropft.

Wenn alle Vorstufen ohne Verunreinigungen eingesetzt werden, kann das erhaltene Produkt aus Ethanol durch verdunsten des Lösungsmittels sauber auskristallisiert werden. Sollten Nebenprodukte bis hierhin verschleppt worden sein, so gestaltet sich die Aufreinigung schwierig. In Frage kommen dafür nämlich fast ausschließlich Verbindungen, die sehr ähnliche Eigenschaften haben wie das Hauptprodukt oder polymere Verbindungen.

3.5 Nebenreaktionen bei der Ligandensynthese

In diese Arbeit haben auch Verbindungen Eingang gefunden, die als Nebenprodukte aus Ligandensynthesen hervorgehen. Sie zeigen die Schwierigkeit der Synthese der gewünschten Verbindungen auf.

So kann beim Einsatz von Phosphor(III)-Chloriden eine Spezies mit drei Phosphoratomen gebildet werden (Abb.9).

Die Verbindung [V1] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Sie enthält kein abstrahierbares Proton mehr, da der Stickstoff zum $Ph_2P(S)$ eine Einfachbindung (161.6 pm), aber zum ¹Pr₂P eine Doppelbindung (157.5 pm) ausbildet. (Lit.^[L13]: P-N: 176 pm, P=N: 152 pm)

Der Winkel am Stickstoff beträgt 136.3° und ist damit vergleichbar dem P-N-P Winkel in Verbindung [V4] wo er 136.5° beträgt. Dort ist er allerdings durch die Koordination an ein Kaliumion aufgeweitet. Der Abstand zwischen den Schwefelatomen beträgt 465.5 pm. Dieser Wert liegt zwischen denen der Liganden mit Gauche, und denen mit anti periplanarer Konformation. Dies wird durch die zusätzliche ⁱPr₂P-Gruppe verursacht.

Von den Strukturdaten her betrachtet, wäre die Verbindung ein interessanter Ligand. Da er sich aber nicht deprotonieren lässt, ist der Einsatz als solcher aber nicht sinnvoll. Um diese Eigenschaften auf einen brauchbaren Liganden zu Übertragen, kann der Abstand zwischen den Phosphoratomen z.B. durch kurze Alkylgruppen vergrößert werden^[L11].



Abb.9: Ph₂P(S)NPⁱPr₂P(S)ⁱPr₂, [V1]

Die entstehende P-P Bindung ist dabei immer zwischen zwei Phosphoratomen mit gleichen Substituenten lokalisiert. Dies legt nahe, dass zunächst eine symmetrische Verbindung der Form R₂P-PR₂ gebildet wird. Diese Reaktion kann durch überschüssiges Butyllithium induziert werden, welches das vorgelegte Phosphoramin deprotonieren sollte. Stattdessen wird das zugetropfte Phosphorchlorid zunächst lithiiert (RG5) und reagiert dann mit weiterem zugesetztem Phosphorchlorid ab (RG6).



Wenn diese symmetrische Verbindung mit dem ursprünglich eingesetzten Phosphoramin reagiert und anschließend geschwefelt wird (RG7) entsteht das in Abbildung 6 gezeigte Molekül.

Auch die Oxidation von Phosphor(III) zu Phosphor(V) durch Schwefel (RG7) kann zu Nebenreaktionen führen. Bei Zugabe einer überschüssigen Menge Schwefels werden leicht Produkte mit eingeschobener S₂-Brücke erhalten [V2] (Abb.10).

Die Verbindung [V2] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Beide Stickstoffatome sind protoniert, sodass ein Einsatz als Ligand möglich wäre. Der enthaltene Schwefel lässt aber Redoxreaktionen sehr wahrscheinlich erscheinen. Der Abstand der Schwefelatome von 562.2 pm ist der zweitgrößte unter den in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen und würde für einen Einsatz als Chelatligand für große Metallionen wie Gold(I) sprechen.



Abb.10: ^tBu₂P(S)NHS-SNHP(S)^tBu₂, [V2]

Es ist also ratsam, möglichst mit Phosphor(V)-Verbindungen zu arbeiten um unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen.

3.6 Charakterisierung der Liganden

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt mittels Massenspektrometrie, NMR- Spektroskopie sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Die Massenspektren zeigen neben der Gesamtmasse des Moleküls auch die Massen einzelner Fragmente und, so vorhanden, auch die Massen ganzer Komplexe mit Metallzentrum. Aus diesen Daten kann die Zusammensetzung eines Liganden sehr gut bestimmt werden. Über einzelne Wasserstoffatome und größere massengleiche Fragmente kann allerdings keine Aussage gemacht werden. Auch der räumliche Aufbau des Moleküls lässt sich aus Massedaten nicht herleiten. Da dies aber notwendig ist sind NMR spektroskopische Untersuchungen nötig.

Hier werden ¹H, ¹³C und ³¹P NMR-Spektren zur Charakterisierung der Liganden eingesetzt. Die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Spektren geben detailierten Aufschluss über die enthaltenen Substituenten einschließlich ³¹P Die deren Konstitution. Kernresonanzspektren dienen der Charakterisierung des Liganden-Grundgerüstes. So geben Liganden mit symmetrischem Aufbau nur ein Signal aber asymmetrische Liganden zwei. Die Verschiebungen der Phosphorsignale können auch als Fingerabdruck der Verbindung angesehen werden. Sie geben Aufschluss über die elektronischen und sterischen Eigenschaften der gebundenen Reste. Da die Auswirkungen unterschiedlich stark sind, kann zumindest bei kleinen Substituenten, von der Verschiebung auf das gebundene Molekül geschlossen werden. Der räumliche Aufbau des Liganden lässt sich aber auch so nicht verifizieren.

Röntgenographische Untersuchungen geben letztlich Auskunft über Struktur und Konformation des Liganden. Dafür muss die Verbindung aber in monokristalliner Form vorliegen. Auch können Wasserstoffatome durch Röntgenbeugung oftmals nicht sicher identifiziert werden, sodass erst alle beschriebenen Analysemethoden zusammen die notwendige Sicherheit bei der Strukturbestimmung gewährleisten.

3.7 Die Liganden

Die dargestellten Liganden sind so gewählt, dass sie möglichst verschiedene Eigenschaften aufweisen. Als Substituenten (R und R') (Tabelle2) sind kleine Alkylreste gewählt, da Unterschiede bezüglich ihres sterischen Anspruchs und ihrer elektronischen Effekte besonders stark hervortreten.

		R	R′
	V3	^t Bu	ⁱ Pr
S S	V4	^t Bu	Ph
	V5	Et	ⁱ Pr
R R' H	V6	Et	Me
	V7	Et	Ph
	V8	Ph	Ph
	V9	Et	Et

Tabelle2: Kombinationen der Substituenten an den Liganden.

Die Verbindungen [V8] und [V9] stellen symmetrische Liganden dar und sollen als Referenz dienen.

3.8 Röntgenographische Daten

Bei der Beschreibung der Liganden im Festkörper wird im Folgenden kurz auf die wichtigsten Merkmale der einzelnen Verbindungen eingegangen. Am Ende werden die wichtigsten Fakten noch einmal zusammengefasst. Die vollständigen Daten befinden sich im kristallographischen Anhang.

<u>3.8.1 Die Struktur von ^tBu₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂, [V3]</u>

Der sterisch anspruchsvollste Vertreter ist (P, P')-Di-*tert*-Butyl-,Di-*iso*-Propyl-Di-Thiophosphorylamin (Abb.11, [V3]). Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Umsetzungen mit Kupfer- bzw. Silberhalogeniden nach vorheriger Deprotonierung mit Kalium-*tert*-Butanolat führten zu den Verbindungen [V10, V11, V12 und V17] (Abb. 21, 22, 24, 33). Dabei handelt es sich um ein- und dreikernige Komplexe ohne Metall-Metall Bindungen. Clusterverbindungen ließen sich mit diesem Liganden nicht realisieren.

Zwischen den Molekülen existieren Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind zwischen den zentralen N-H Fragmenten und einem Schwefelatom des Nachbarmoleküls ausgebildet. In Verbindung [V3] (Abb.11) wird dabei das Schwefelatom koordiniert, welches an ein P^tBu₂ Fragment bindet. Die Substituenten liegen in einer gestaffelten Konformation vor und nehmen einen Winkel von 51.3° zueinander ein. Die Abweichung vom Idealwert (60°) ist auf die sperrigen Reste zurückzuführen. Diese sorgen auch für einen engen Winkel am Stickstoffatom. Dieser P-N-P Winkel beträgt in der Verbindung [V3] nur 130.7° und ist damit der kleinste im Vergleich mit den dargestellten Liganden (Tab.3). Dies gilt auch für den Abstand zwischen den Schwefelatomen der nur 36.87 pm beträgt. Die chemischen Verschiebungen der ³¹P Signale im NMR Spektrum liegen bei 95.0 ppm für die *tert*-Butyl Seite und 92.0 ppm für die *iso*-Propyl Seite.



Abb.11: ^tBu₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂ [V3]

<u>3.8.2 Die Struktur von ^tBu₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V4]</u>

Abbildung 12 zeigt die Struktur des deprotonierten Liganden [V4]. Als Gegenion ist Kalium komplexiert. Die in Tabelle 3 angegebenen Abstände und Winkel sind deshalb beeinflusst und für den freien Liganden nicht aussagekräftig. Der Vergleich mit den anderen dort angeführten Daten zeigt, dass der P-N-P Winkel mit 136.5° am stärksten aufgeweitet ist. Der Schwefel – Schwefel Abstand ist mit 42.79 pm dementsprechend auch deutlich größer als in der Verbindung [V3]. Dies ist durch eine starke Koordination des Kaliums an den benachbarten Phenylring zu erklären: je $(P(S)^{t}Bu_{2})$ Ligandenmolekül koordiniert ein Schwefelatom beide Kaliumatome und das andere ($P(S)Ph_2$) nur eins. Damit ist das $P(S)^{t}Bu_2$ Fragment des Moleküls lokal stark fixiert und der Rest des Moleküls muss sich so drehen, dass ein Phenylring über dem zweiten Kaliumatom zu

liegen kommt. Im Liganden nehmen die Reste und der Schwefel mit einem Torsionswinkel von 56.7° trotzdem eine Gauche Konformation ein. Auf die Umsetzung des Liganden mit Kupfer sind die dreikernige Komplexverbindung [V13] (Abb.26) und die vierkernige Clusterverbindung [V14] (Abb.27) zurückzuführen.



Abb.12: Deprotonierter Ligand: [K₂(^tBu₂P(S)NHP(S)Ph₂)₂], [V4]

<u>3.8.3 Die Struktur von Et₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂, [V5]</u>

Die Verbindung [V5] (Abb.13) kristallisiert triklin in der Raumgruppe Pī mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie schon in der Abbildung 13 auffällt, wird die gestaffelte Konformation bei diesem und bei allen folgenden Liganden durch einen Torsionswinkel von annähernd 180° erreicht. Im Falle von [V5] beträgt er 177.7° und ist damit nahezu ideal. Die beiden Schwefelatome, die als Donoratome fungieren weisen damit in entgegengesetzte Richtungen. Um einen Chelatkomplex bilden zu können ist also eine Rotation um eine P-N Bindung notwendig. Der Abstand der Schwefelatome zueinander ist mit 55.84 pm dementsprechend größer als in den, im Vorfeld besprochenen Verbindungen [V3] und [V4]. Dieser Wert ist eindeutig auf die "trans" Anordnung der Schwefelatome zurückzuführen, und diese kann im Komplex nicht erhalten bleiben. Daher kann daraus nichts über die Reaktivität oder die zu bildenden Produkte gefolgert werden. Auch der P-N-P Öffnungswinkel ist mit 132.8° wenig Aussagekräftig da es sich dabei um keinen auffälligen Wert handelt.

Im Kristall sind Wasserstoffbrücken ausgebildet. Sie sind zwischen N-H und dem Schwefelatom eines P(S)Et₂ Fragmentes lokalisiert.



Abb.13: Et₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂, [V5]

<u>3.8.4 Die Struktur von Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]</u>

Die Verbindung [V6] (Abb.14) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pca2₁ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Diese sind durch Wasserstoffbrückenbindungen vom zentralen N-H zum Schwefel eines P(S)Me₂ Fragments verbunden. Da der Ligand nur Methylund Ethylgruppen als Substituenten aufweist, ist es die kleinste denkbare asymmetrische Verbindung der hier untersuchten Art. Der sterische Anspruch der Alkylreste ist somit minimal. Der Torsionswinkel der P-S Bindungen beträgt 177.2° und entspricht damit ebenfalls fast dem Idealwert von 180°. Die Schwefelatome liegen 55.64 pm auseinander. Der P-N-P Öffnungswinkel beträgt 133.1°. Diese Werte lassen keinerlei Auffälligkeiten erkennen.



Abb.14: Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]

3.8.5 Die Struktur von Et₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V7]

Die Verbindung [V7] (Abb.15) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Diese sind durch Wasserstoffbrückenbindungen vom zentralen N-H zum Schwefel eines P(S)Et₂ Fragments verbunden. Der Torsionswinkel der P-S Bindungen beträgt 171.6° und weicht damit um mehr als 8° vom Idealwert (180°) ab. Die Schwefelatome befinden sich in einem Abstand von 55.68 pm voneinander. Der P-N-P Öffnungswinkel beträgt 131.8°.



Abb.15: Et₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V7]

3.8.6 Die Struktur von Ph₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V8]

Die Verbindung [V8] (Abb.16) kristallisiert triklin in der Raumgruppe PĪ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zwischen dem zentralen N-H und dem Schwefelatom eines P(S)Ph₂ Fragments eines benachbarten Moleküls ist eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet. Der P-N-P Öffnungswinkel beträgt 131.9° und ist damit unauffällig. Der Abstand der Schwefelatome ist mit 57.14 pm der größte unter den verglichenen Verbindungen. Außerdem kann die Konformation auf Grund des Torsionswinkels zwischen den P-S Bindungen von 155.2° nicht mehr als gestaffelt angesehen werden. Es wurde aus einer Umsetzung des Liganden mit Kupfer(I)chlorid eine vierkernige Clusterverbindung [V15] (Abb.23) erhalten.


Abb.16: Ph₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V8]

3.8.7 Die Struktur von Et₂P(S)NHP(S)Et₂, [V9]

Die Verbindung [V9] (Abb.17) kristallisiert triklin in der Raumgruppe Pī mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Vernetzung der Moleküle findet durch Wasserstoffbrückenbindungen statt. Diese sind zwischen N-H und einem Schwefel des Nachbarmoleküls lokalisiert. Dadurch sind die beiden Seiten des Moleküls nicht mehr identisch. Der S-P-N Winkel ist auf der Seite mit Wasserstoffbrücke etwa 4° kleiner als auf der anderen Seite. Dies wird durch die veränderte Elektronendichteverteilung generiert. Im ³¹P Spektrum gibt es aber nur ein Signal. In Lösung sind die Moleküle also separiert und symmetrisch. Der Abstand der Schwefelatome beträgt 55.75 pm und der Öffnungswinkel am Stickstoffatom 133.4°. Die S-P Bindungen sind um 174.0° zueinander verdreht und realisieren somit wieder eine gestaffelte Konformation. Die Umsetzung dieses Liganden [V9] (Abb.17) mit Kupfer(I)chlorid ergab eine achtkernige Kompelxverbindung [V16] (Abb.29) in der aber nach Zersetzung des Liganden nur noch Et_2PS_2 Fragmente erhalten geblieben sind.



Abb.17: Et₂P(S)NHP(S)Et₂, [V9]

3.9 Zusammenfassung und Vergleich

Da diese Liganden die unterschiedlichsten Substituenten tragen, kristallisieren sie in verschiedenen Raumgruppen. Das unterschiedliche Kristallisationsverhalten lässt aber auf eine Vielzahl von möglichen Komplexen mit ihnen hoffen.

Von Interesse ist der "Biss" der Liganden der sich im Schwefel – Schwefel – Abstand und dem Winkel am Stickstoffatom widerspiegelt. Der Torsionswinkel zeigt an, ob die Schwefelatome zur gleichen oder zur entgegengesetzten Molekülseite zeigen. Die Daten zu den oben besprochenen Verbindungen sind in Tabelle 3 noch einmal zusammengefasst.

	R - R`	S-S-Abstand	SP-Torsionswinkel	P-N-P Winkel
[V3]	^t Bu - ⁱ Pr	36.87 pm	51.3°	130.7°
[V4]	^t Bu - Ph	42.79 pm	56.7°	136.5°
[V5]	Et - ⁱ Pr	55.84 pm	177.7°	132.8°
[V6]	Et - Me	55.64 pm	177.2°	133.1°
[V7]	Et - Ph	55.68 pm	171.6°	131.8°
[V8]	Ph - Ph	57.14 pm	155.2°	131.9°
[V9]	Et - Et	55.75 pm	174.0°	133.4°

Tabelle 3: Abstände der Schwefelatome, P-N-P Winkel und SP-Torsionswinkel in den Liganden (DieDaten zu [V4] sind durch die Bindung an das Kalium beeinflusst)

Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass [V3] und [V4] gesondert betrachtet werden müssen. Da die Verbindung [V3] die sterisch anspruchsvollsten Reste besitzt sind der geringe P-N-P Winkel und der kurze S-S-Abstand erklärbar. Der Torsionswinkel liegt allerdings nicht ganz beim idealen Wert von 60°, was einer Gauche Konformation entspräche. Dies ist auf die sperrigen Reste zurückzuführen.

Die Phenylreste in Verbindung [V4] können sich viel günstiger anordnen. Der Torsionswinkel beträgt daher auch nahezu 60° und der P-N-P Winkel ist nicht so eng. Der S-S Abstand ist demzufolge größer.

Wenn im Folgenden die dargestellten Metallkomplexe besprochen werden, fällt auf, dass die meisten Verbindungen mit den beiden Liganden [V3] wurden. Morlev & Charlton^[L3] und [V4] erhalten haben bei Untersuchungen Komplexbildungsverhalten zum von Zink mit Bis(Thiophosphorylaminen) gezeigt, dass dies an die bevorzugte Konformation der Liganden gekoppelt ist. Liganden die als S-H Tautomere mit "cis" ständigen Schwefelatomen vorliegen sind befähigt stabilere Komplexe zu bilden als Liganden die das N-H Tautomer mit "trans" ständigen Schwefelatomen bevorzugen. Dies liegt daran, dass sich diese Liganden nicht erst durch eine Drehung einer Ligandenhälfte ausrichten müssen sondern sofort ein Chelat bilden können. Bei "trans" ständigen Donorfunktionen wird nur ein weniger stabiler η^1 Komplex über ein Schwefelatom gebildet.

Die anderen aufgeführten Liganden weisen einen Torsionswinkel von etwa 180° auf (anti-periplanare Anordnung). Bei ihnen weisen die Schwefelatome also zu entgegengesetzten Seiten des Moleküls. Der S-S Abstand ist somit deutlich größer als in den Verbindungen [V3] und [V4]. Mit ihnen, bis auf eine Ausnahme, wurden keine Komplexverbindungen erhalten.

Diese Ausnahme stellt die Verbindung [V8] dar. Dieser Ligand ist in der Literatur am weitesten verbreitet,^{[L18][L19][L22][L23] [L24] und [L9][L8]} da er leicht und am günstigsten darzustellen ist und offensichtlich gute Komplexbildungseigenschaften aufweist. Der in Tabelle 3 angegebene Torsionswinkel von 155.2° fällt auf, da er genau zwischen einer ekliptischen (120°) und einer gestaffelten (180°) Konformation liegt. Dies muss sterische Gründe haben. Die Phenylsubstituenten sind in der Struktur einmal parallel und einmal orthogonal angeordnet und erlauben somit keine exakt gestaffelte Ausrichtung. Der S-S Abstand ist allerdings der größte unter allen verglichenen Verbindungen. Daher ist es verwunderlich, dass der P-N-P Öffnungswinkel mit 131.9° nicht außergewöhnlich groß ist (vgl. Tab.3). Eine Erklärung liegt demnach in der Art der Substituenten. Phenylringe sind sterisch nicht so Anspruchsvoll wie z.B. verzweigte Alkylketten. Sie werden also die intramolekulare Rotation nicht stark behindern. Außerdem können sie sich im Kristall gut parrallel zu anderen Phenylringen benachbarter Moleküle ausrichten. Sie haben auch bei der Bildung von Komplexen einen deutlichen Vorteil. Ihr n-System kann zur Stabilisierung von Übergangszuständen (siehe [V4]) und auch des Produktes als Donorfunktion auftreten. Somit ist es nicht verwunderlich, dass ausgerechnet mit dem Liganden [V8] auch im Rahmen dieser Arbeit ein Chelatkomplex erhalten wurde, obwohl die keine Gauche Konformation aufweist. Grundstruktur Da in der Literatur $^{[L18][L19]}$ aber auch η^1 artige Komplexe mit diesem Liganden beschrieben werden, kann er wohl als sehr guter Komplexbildner angesehen werden.

3.10 Die NMR-Spektren

Da sich die ¹H- und ¹³C-Spektren nur auf die Substituenten an den Phosphoratomen beziehen werden diese hier einmal exemplarisch anhand von Verbindung Et₂P(S)NHP(S)Me₂ [V6] besprochen.



Abb.18: ¹H{P}-NMR-Spektrum von Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]

Dieses Spektrum (Abb.18) zeigt schön die Aufspaltung der ¹H-Signale in ein Triplett (δ =1.2 ppm) welches von den endständigen CH₃ Gruppen der Ethylreste stammt, ein Singulett (δ =2.06 ppm) welches durch die Methylgruppen verursacht wird und zwei Dupletts von Quartetts (δ =1.90-2.05 ppm, δ =2.14-2.29 ppm) die durch die CH₂ Gruppen der Ethylresrte entstehen. Letztere sind zum Duplett aufgespalten, da die beiden Wasserstoffatome der CH₂ Gruppe chemisch nicht äquivalent sind.

Die ¹³C-Spektren sind nicht Phosphor entkoppelt. Daher sind die Signale immer durch das Phosphoratom (s=1/2) weiter aufgespalten.



Abb.19: ¹³C (Dept135) Spektrum von Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]

Im ¹³C-Spektrum (Abb.19) sind die drei unterschiedlichen Kohlenstoffatome der Verbindung [V6] gut zu erkennen. Jedes der Signale ist zu einem Duplett aufgespalten. Die beiden Peaks der CH₃ Gruppen der Ethylreste finden sich bie δ =6.19 und 6.25 ppm, die Peaks der Methylreste bei δ = 25.95 und 26.84 ppm und die Signale der CH₂ Gruppen der Ethyl-Substituenten bei δ =28.30 und 29.14 ppm. Die Aufspaltung der Signale ist deutlich stärker wenn das Kohlenstoffatom direkt an ein Phosphoratom gebunden ist (${}^{1}J_{P-C}$ Kopplung, etwa 65 Hz) und demensprechend schwächer bei größerem Abstand zum Phosphoratom $(^{2}J_{P-C}$ Kopplung, etwa 4.5 Hz) wie im Ethyl Rest^[L28].

Die Phosphorspektren zeigen dann noch den Einfluss der Substituenten.



Abb.20: ³¹P-NMR Spektrum der Verbindung Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]

Da nur zwei Phosphoratome in der Verbindung enthalten sind, sind auch nur zwei Signale zu erwarten. Diese sind aber durch eine ${}^{2}J_{P-P}$ Kopplung jeweils mit 24.3 Hz zu Dupletts aufgespalten.

Im Experimentellen Teil dieser Arbeit finden sich auch die Auswertungen der Spektren zu den anderen Verbindungen. Sie entsprechen dem hier gezeigten bis auf die Detaileigenschaften des jeweiligen Moleküls. Die ³¹P-Spektren korrelieren zu den unterschiedlichen Substituenten an den Phosphoratomen. Mit zunehmender Verzweigung dieser Reste erfolgt eine Verschiebung der Signale zu niederem Feld^[L29].

	R	R′	δ(R) in ppm	$\delta(R')$ in ppm
V3	^t Bu	ⁱ Pr	95.0	92.0
V5	ⁱ Pr	Et	85.2	82.6
V6	Et	Me	76.0	62.0
V7	Et	Ph	84.8	51.2
V9	Et	-	77.6	-

Tabelle 4: Verschiebungen in den ³¹P NMR Spektren

Zum Vergleich seien Literaturwerte der Verschiebungen (δ) der Phosphorsignale in artverwandten Verbindungen angegeben:

	Mittelwert aus Tab.4	P(O)R ₃ ^[L28]	$R_2P(S)Br^{[L29]}$	$R_2P(S)NHMe^{[L30]}$	$R_2P(O)NH^iPr^{[L31]}$
Ph	51 ppm	27 ppm	-	-	19.7 ppm
Me	62 ppm	36 ppm	65 ppm	62.5 ppm	-
Et	80 ppm	48 ppm	95 ppm	-	-
ⁱ Pr	89 ppm	-	124 ppm	89.8 ppm	49.4 ppm
^t Bu	95 ppm	-	145 ppm	96.3 ppm	55.5 ppm

Tabelle 5: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale mit Literaturwerten für P(O)R₃, R₂P(S)Br und R₂P(S)NHMe (Reste: Ph=Phenyl, Me=Methyl, Et=Ethyl, ⁱPr=*iso*-Propyl, ^tBu=*tret*-Butyl)

Die Absolutwerte in Tabelle 5 sind auf Grund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen nicht vergleichbar. Der Verlauf der Werte zeigt aber eindeutig dieselbe Tendenz: Je höher die Substituenten verzweigt sind, desto weiter sind die Signale zu tiefem Feld verschoben. *Petrers & Hägele*^[L29] haben den Verlauf der Verschiebungen für diverse Verbindungen des Typs RR'P(S)Br als linear zur Anzahl der endständigen Methylgruppen beschrieben.

Bei den hier besprochenen Verbindungen, also Molekülen der Form $R_2P(S)NHP(S)R_2$, ist der Verlauf erwartungsgemäß ähnlich. Ein linearer Zusammenhang kann aber nicht hergestellt werden.

3.11 Massenspektrometrische Untersuchungen

Auch hier sei nur Beispielhaft auf die Verbindung Et₂P(S)NHP(S)Me₂ [V6] eingegangen. Für alle dargestellten Verbindungen sind im experimentellen Teil dieser Arbeit die wichtigsten Massepeaks ausgewertet.

Die Verbindung hat eine Molekülmasse (M) von 229 g/mol und besitzt Methyl- und Ethylsubstituenten. Diese Seitenketten werden bei der Ionisierung im Massenspektrometer leicht abgetrennt. Darum sind auch Peaks bei Massezahlen zu erwarten, die um 15 bzw. 29 g/mol geringer sind. Ebenso kann ein Schwefelatom bzw. eine S-H Einheit abgespalten werden. Dies verringert das Molekülgewicht um 32 bzw. 33 g/mol. Da diese Fragmente je zweimal im Molekül enthalten sind, sind auch alle Kombinationen denkbar. Schließlich besteht auch noch die Möglichkeit das Molekül in der N-P Bindung zu spalten. Es sollten also auch Massepeaks von Et₂P(S) und Me₂P(S) auftreten und wiederum deren Fragmente.

Bei der Interpretation der Peaks muss darauf geachtet werden, dass Abweichungen um 1 g/mol leicht durch Abtrennung eines einzelnen Wasserstoffatoms hervorgerufen werden können. Daher seien hier nur den intensivsten Signalen die Molekülfragmente zugeordnet.

Masse	Intensität	Fragment	Masse	Intensität	Fragment
(g/mol)	(%)	5	(g/mol)	(%)	5
229	100	М	168	34	M – Et - SH
214	3.5	M - Me	140	13	M – 2x Et - S
201	18	M - Et	121	4	$Et_2P(S)$
182	3	M – Me - S	93	32	$Me_2P(S)$
172	36	M – 2x Et	46	3.5	PMe / PNH

Tabelle 6: Massepeaks der Verbindung Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]

3.12 Dargestellte Kupferverbindungen

Da Kupfer(I) im Sinne von *Pearson*^{[L5][L6]} sehr weich ist, kann es vom Thiophosphorylamin-Liganden mit seinen ebenfalls sehr weichen Schwefelatomen gut komplexiert werden. Es konnten ein-, drei-, vier- und achtkernige Verbindungen dargestellt werden.

Alle folgenden Abbildungen zeigen der Übersichtlichkeit halber nur den Metallkomplex. Die Wasserstoffatome und auskristallisiertes Lösungsmittel sowie Metallsalze sind nicht mit abgebildet.

3.12.1 Die Verbindung [Cu(^tBu₂P(S)NHPⁱPr₂)Cl], [V10]

Die Verbindung [V10] (Abb.21) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n mit einer Formeleinheit in der Zelle. Sie ist ein schönes Beispiel wie reaktiv ein Ansatz aus deprotoniertem Liganden und Metallsalz ist. Das Kupferchlorid wird nicht einfach chelatisiert und Kaliumchlorid ausgeschieden. Der Ligand wird insitu entschwefelt und das Kupfersalz als Neutralverbindung komplexiert.

Tetraorganodiphosphindisulfide können wie *Niebergall und Langenfeld*^[L27] beschreiben mit elementaren Metallen (M) wie Kupfer, Eisen, Cadmium und Blei entschwefelt werden (RG8).

Die Übertragbarkeit auf die Dithiophosphorylamine erscheint plausibel da sie lediglich eine N-H Einheit mehr enthalten und der Stickstoff, als hartes Zentrum, keine stabilen Verbindungen mit derart weichen Metallen (M) eingeht. Da Kupfer(I) leicht disproportioniert^[L32] ist die Anwesenheit von zumindest geringen Mengen elementaren Kupfers wahrscheinlich. Gebildetes Kupfersulfid fällt dann als schwerlöslicher Niederschlag aus. Das Resultat ist ein fünfgliedriger Zyklus.

Das Kupfer(I)ion ist trigonal planar von Chlor, Schwefel und Phosphor koordiniert. Der Phosphor liegt in den Oxidationsstufen +3 und +5 vor, der Ligand ist neutral. Der P-N-P Winkel beträgt 125.6° und ist damit erwartungsgemäß kleiner als in den Strukturen mit sechsgliedrigen Ringen.

Das Proton am Stickstoffatom weist auf die Anwesenheit von Wasser hin. Dies ist damit zu erklären, dass die Verbindung erst nach sehr langer Zeit und fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels auskristallisiert ist. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Kristallisationsgefäß nicht mehr dicht war.



Abb.21: [Cu(^tBu₂P(S)NHPⁱPr₂)Cl], [V10]

3.12.2 Die Verbindung $[Cu(^{t}Bu_2P(S)NP^{i}Pr_2)_2][CuCl_2]_2 \times 2 \text{ THF}, [V11]$

Die Verbindung [V11] (Abb.22) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten in der Zelle. In der Abbildung ist nur der Komplex aus zwei Liganden mit einem Kupferatom abgebildet. In der Zelle sind zudem noch zwei Moleküle Tetrahydrofuran und zwei Moleküle [CuCl₂]⁻ auskristallisiert. Die Struktur entspricht der von Verbindung [V10] (Abb.21) mit einem zweiten Liganden der um 86.8° zum ersten verdreht angeordnet ist. Dadurch sind die Reste am weitesten voneinander entfernt und das Metallzentrum am besten abgeschirmt. Die beiden P-N-P Winkel betragen nur 124.4° bzw. 125.2° was auf die Anordnung als Fünfring zurückzuführen ist. Das Kupfer(II)ion ist tetraedrisch (KoZ4) von zwei Schwefel- und zwei Phosphoratomen koordiniert. In den Liganden liegen die Phosphoratome nach der erfolgten Reduktion^[L27] wieder in den Oxidationsstufen +3 und +5 vor. Da die Liganden neutral vorliegen, sich aber zwei Anionen mit in der Zelle befinden, liegt das Metallzentrum hier in der Oxidationsstufe +2 vor.



Abb.22: [Cu(^tBu₂P(S)NPⁱPr₂)₂], [V11]

Komplexe mit einem Metallzentrum und zwei chelatisierenden Bis(Chalkogenophosphorylamin) Liganden wurden bereits sehr oft beschrieben^{[L33][L34][L35][L20][L21]}. Die Abstraktion eines Chalkogenatoms hat bisher aber keine Beachtung gefunden oder wurde noch nicht beobachtet.

3.12.3 Die Verbindung $[Cu_3(^{t}Bu_2P(S)NP(S)^{i}Pr_2)_3] \times THF, [V12]$

In Abbildung 24 ist die wohl günstigste Anordnung zu sehen. Die Verbindung [V12] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten in der Zelle. Zudem kristallisiert noch ein Molekül Tetrahydrofuran mit aus.

Die Anordnung in einem solchen S_3M_3 -Sechsring wurde mit Kupfer und Silber vielfach erhalten. Es ist eine Sesselkonformation des Rings zu erkennen (Abb.23) wobei die Winkel im Ring an den Kupferatomen nur 106° bis 112° betragen, die an den Schwefelatomen aber zwischen 122° und 129° liegen.



Abb.23: Sesselkonformation des S₃M₃ Sechsrings von [V12]

Die Liganden haben eine "Biss" von etwa 390 pm, der S-S Abstand ist also etwas aufgeweitet. Die P-N-P Winkel sind mit etwa 140° auch deutlich größer als im freien Liganden. Die Torsionswinkel der P-S Bindungen an einem Liganden sind mit 41° bis 45° aber deutlich kleiner. Die genauen Daten der chelatisierenden Liganden (1-3) sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Ligand	S-S Abstand (pm)	SP Torsionswinkel (°)	P-N-P Winkel (°)
1	391.2	44.7	140.8
2	394.4	41.4	142.2
3	392.8	45.2	139.8
ungebunden	368.7	51.3	130.7

Tabelle 7: Vergleich der Parameter für den ungebundenen Liganden [V3] mit den Liganden in Verbindung [V12], (Abb.24)

Diese Werte entsprechen absolut den Erwartungen, denn durch die Bildung des Chelatkomplexes müssen sich die Liganden etwas anpassen.

Die Torsionswinkel müssen kleiner werden, da die beiden Schwefelatome eines jeden Liganden an ein Kupferatom binden. Dies allein würde den S-S Abstand allerdings verringern. Um den erforderlichen größeren "Biss" zu erreichen weiten sich deshalb die P-N-P Winkel deutlich. Die Kupferionen sind einfach positiv, die Liganden einfach negativ geladen. Jedes Kupferion wird von drei Schwefelatomen trigonal planar koordiniert.



Abb.24: [Cu₃(^tBu₂P(S)NP(S)ⁱPr₂)₃], [V12]

Mit dem Liganden [V8] sind weitere Komplexe dieser Art bekannt^[L36]. Die Liganden können aber auch sehr stark zur Ebene der Metallatome verkippt sein. Dann ergibt sich eine Clusterverbindung mit einem Kupferdreiring im Zentrum^[L8]. Dadurch müssen die P-N-P Winkel in den Liganden nicht so stark aufgeweitet werden. Diese liegen dann zwischen 133.2 und 137.6° und damit näher an den Werten des ungebundenen Liganden (131.9°). Die Cu-S Abstände sind mit 222.2 pm bis 231.0 pm aber nahezu identisch mit den entsprechenden Abständen in Verbindung [V12] (222.2 – 228.6 pm).

3.12.4 Die Verbindung [Cu₃(^tBu₂P(S)NP(S)Ph₂)₃] x THF, [V13]

Die Struktur [V13] (Abb.26) scheint auf den ersten Blick zu [V12] (Abb.20) äquivalent zu sein. Sie kristallisiert triklin in der Raumgruppe Pī mit zwei Formeleinheiten in der Zelle.

Der S₃M₃ Sechsring hat eine deutliche Sesselkonformation (Abb25).



Abb.25: Sesselkonformation des S₃M₃ Sechsrings von [V13]

Die Winkel an den Kupferatomen sind mit 107° bis 111° wiederum kleiner als die Winkel an den Schwefelatomen. Diese liegen zwischen 108° und 113°. Der Unterschied fällt in Verbindung [V13] aber deutlich geringer aus was auf den etwas geringeren sterischen Anspruch des Liganden zurückzuführen ist. Die Liganden haben einen "Biss" von etwas mehr als 390 pm und die P-N-P Winkel betragen etwa 137°. Damit ist der Biss der Liganden hier nahezu identisch mit dem der Liganden in Verbindung [V12]. Der P-N-P Öffnungswinkel ist bei Verbindung [V13] aber geringer. Dies zeigt, dass dieser vom Metallzentrum nicht so stark beeinflusst wird wie von den Resten. Die Torsionswinkel der P-S Bindungen gegeneinander sind ungefähr 45° und liegen damit nur geringfügig über denen der vorangegangenen Verbindung, was dann auch wieder zu den S-S Abständen passt.

Ligand	S-S Abstand (pm)	SP Torsionswinkel (°)	P-N-P Winkel (°)
1	392.0	45.6	135.5
2	390.0	43.9	137.7
3	391.5	47.9	137.4
[V4]	427.9	56.7	136.5

Tabelle 8: Vergleich der Parameter für den Liganden [V4] mit den Liganden in Verbindung [V13],(Abb.26)

Jedes Kupferion ist wiederum trigonal planar von drei Schwefelatomen umgeben und einfach positiv geladen. Die Liganden tragen eine negative Ladung.

Auch solche Verbindungen sind literaturbekannt. *Birdsall, Slawin und Woolins*^[L37] beschreiben z.B. gleichartige Kupferverbindungen mit den Liganden: (${}^{i}Pr_{2}P(S))_{2}N^{-}$ und Ph₂P(S)NP(S) ${}^{i}Pr_{2}^{-}$. Diese kristallisieren triklin in der Raumgruppe P1.



Abb.26: [Cu₃(^tBu₂P(S)NP(S)Ph₂)₃], [V13]

3.12.5 Die Verbindung $[Cu_4(^{t}Bu_2P(S)NP(S)Ph_2)_3][CuCl_2] \times 5$ THF, [V14]

Mit dem *tert*-Butyl-Phenyl-Liganden [V4] wurde nun auch eine vierkernige Clusterverbindung mit Kuper(I)ionen erhalten. Die Verbindung [V14] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁ mit zwei Formeleinheiten in der Zelle. Die Abb.27 zeigt der Übersichtlichkeit halber nur den Clusterkern mit den Liganden-Backbones. In der asymmetrischen Einheit kristallisieren zusätzlich noch ein Molekül Kupfer(I)chlorid und fünf Moleküle Tetrahydrofuran aus.

In Abbildung 27 kann man gut den Kupfer-Tetraeder und die Art und Weise der Anordnung der Liganden erkennen. Die Kupfer-Kupfer-Abstände im Tetraeder betragen zwischen 270.0 pm und 279.0 pm, die Winkel zwischen den Kupferatomen zwischen 58.5° und 61.7°. Damit ist der Tetraeder geradezu ideal aufgebaut.

Jedes Ligandenmolekül verbrückt drei Metallzentren wobei jeder Schwefel μ_2 -verbrückend agiert. Somit wird jede Kante von einem Schwefelatom überkappt.

Die Liganden haben eine nahezu ekliptische Konformation. Die Torsionswinkel der S-P Bindungen betragen nur 25° bzw. 19°. Dadurch müsste der S-S Abstand sehr gering sein – dem ist aber nicht so. Er liegt zwischen 395.7 pm und 399.6 pm. Schließlich müssen ja auch die Metallatome koordiniert werden. Also muss der P-N-P Öffnungswinkel sehr groß sein. Diese Winkel betragen aber auch nur etwa 142°. Das ist ein ähnlicher Wert wie in Verbindung [V12] aber dort war bei gleichem S-S Abstand der Torsionswinkel größer. Da der Cu-S-Cu Winkel auch nur etwa 74° beträgt müssen die Liganden in Verbindung [V14] unter Spannung stehen.

Ligand	S-S Abstand (pm)	SP Torsionswinkel (°)	P-N-P Winkel (°)
1	395.7	25.4	142.1
2	396.9	19.2	140.9
3	399.6	25.9	143.4
[V4]	427.9	56.7	136.5

Tabelle 9: Vergleich der Parameter für den Liganden [V4] mit den Liganden in Verbindung [V14],(Abb.27)

Jedes Kupferion ist einfach positiv geladen und jeder Ligand einfach negativ. Ein Ladungsausgleich wird durch ein [CuCl₂]⁻ Fragment erreicht das mit jeder Clustereinheit auskristallisiert.

Jedes Kupferion wird trigonal planar von drei Schwefelatomen koordiniert. Die jeweils drei anderen Kupferionen des Kerns liegen immer unterhalb einer solchen CuS₃-Fläche.



Abb.27: Grundgerüst von [Cu₄(^tBu₂P(S)NP(S)Ph₂)₃], [V14]

3.12.6 Die Verbindung [Cu₄(N(P(S)Ph₂)₂)₃][CuCl₂], [V15]

Ein sehr ähnlicher Cluster mit einem Kupfertetraeder als Kern wurde auch mit dem Liganden [V8] erhalten. Diese Verbindung kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit sechs Formeleinheiten in der Zelle. Auf einem Inversionszentrum kristallisiert auch ein Kupfer(I)-chlorid mit aus.

Dargestellt ist nachfolgend wieder nur der Kern mit den Liganden-Backbones.



Abb.28: Grundgerüst von [Cu₄(N(P(S)Ph₂)₂)₃], [V15]

Da die Struktur eine hohe Symmetrie aufweist, muss aus kristallographischer Sicht zur vollständigen Beschreibung nur ein Drittel der Verbindung betrachtet werden. Alle symmetrieerzeugten Teile haben natürlich die gleichen Parameter.

Der Tetraeder ist wie bei Verbindung [V14] nahezu ideal aufgebaut. Die Kupfer-Kupfer Abstände betragen 277.7 pm und 280.5 pm. Die Winkel im Kupfer-Tetraeder sind 59.7°, 60.0° und 60.7° groß. Die Liganden verbrücken wiederum je drei Metallatome und auch die Schwefelatome überkappen wieder μ_2 -artig die Kanten des Kernpolyeders.

Der Torsionswinkel der P-S Bindungen ist in dieser Verbindung exakt Null, und das entspricht einer ekliptischen Konformation der Liganden. Dies ist umso erstaunlicher, als dass der vollständige Ligand in der asymmetrischen Einheit liegt und somit Winkel und Bindungslängen nicht durch Symmetrieoperationen beeinflusst sind. Daran erkennt man wiederum den etwas geringeren sterischen Anspruch der Phenylringe. Die S-S Abstände müssten somit noch einmal kleiner sein als in der letzten Verbindung, sie sind mit 396.1 pm aber nahezu identisch. Der P-N-P Öffnungswinkel beträgt 140.7° und ist damit minimal kleiner als in Verbindung [V14]. Daraus, und aus der Tatsache, dass der Cu-S-Cu Winkel auch hier nur 75.7° beträgt folgt, dass auch hier die Liganden unter Spannung stehen müssen.

Die Ladungsverteilung ist die gleiche wie in Verbindung [V14]. Kupfer kommt also die Oxidationsstufe +1 zu und die Liganden sind einfach negativ geladen. Auch hier erfolgt der Ladungsausgleich durch ein [CuCl₂]⁻ Fragment. Ebenso ist auch hier jedes Kupferion des Kerns von drei Schwefelatomen trigonal planar umgeben.

Ebenfalls mit dem Liganden [V8] existiert eine gleichartige Verbindung,^[L36] die aber orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die Cu-S-Cu Winkel betragen zwischen 74.86 und 77.07°, die Winkel im Tetraeder 58.89 bis 61.47° und die Cu-Cu Abstände liegen im Bereich von 280.6 bis 284.4 pm. Diese Werte stimmen sehr gut mit den oben besprochenen Ergebnissen überein.

3.12.7 Die Verbindung $[Cu_8(S_2PEt_2)_6S][CuCl]_2 \times THF, [V16]$

Eine Verbindung mit acht Kupferatomen im Kern wurde bei Einsatz des Liganden [V9] erhalten. Von diesem sind aber nur S₂PEt₂-Fragmente erhalten geblieben. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die mit auskristallisierten zwei Moleküle Tetrahydrofuran und ein Molekül Dichlorokuprat(I) sowie die Wasserstoffatome sind nicht mit dargestellt. Den Kern bilden sieben Kupfer(I)ionen und ein Kupfer(II)ion. Die Ligandenreste tragen jeweils eine negative Ladung. Das interstitielle Schwefelatom trägt weitere zwei negative Ladungen und das $[CuCl_2]^-$ gewährleistet den Ladungsausgleich.

Woher der eingelagerte Schwefel stammt, ist unklar. Selbst in den vom Liganden übrig gebliebenen Fragmenten sind zwei Schwefelatome zu finden. Dies entspricht der Anzahl im gesamten intakten Liganden. In einer bisher nicht geklärte Redoxreaktion, muss das zweite, nicht mit auskristallisierte Phosphoratom aus dem Liganden, zum Phosphor(III) reduziert worden sein (RG9).

Ein freies Schwefelatom oder -ion wird dabei aber nicht freigesetzt.

Ungewöhnlich sind derartige interstitielle Atome oder auch Moleküle nicht. In Lanthanoidverbindungen werden diese Einlagerungen sogar sehr häufig beobachtet^[L38].



Abb.29: [Cu₈(S₂PEt₂)₆], [V16]

Den Kern bilden acht Kupferatome die in Form eines Würfels angeordnet sind. Im Zentrum ist ein Schwefelatom eingelagert. Die Würfelform ist fast perfekt. Die Kantenlängen betragen 311.1 pm, 314.3 pm und 31.20 pm und die Innenwinkel 89.1°, 89.6° und 89.3°. Jedes Kupferion ist auch in dieser Verbindung trigonal planar von drei Schwefelatomen umgeben.



Abb.30: [Cu₈(S₂PEt₂)₆], [V16], ohne Substituenten

Die S₂PEt₂ Einheiten verbrücken jeweils vier Metallatome und überkappen somit immer eine Würfelfläche. Daraus ergibt sich auch, dass jedes Schwefelatom eine Würfelkante verbrückt. Das zentrale Schwefelatom interagiert mit allen acht Metallatomen. Die Abstände betragen zwischen 266.3 pm und 271.7 pm. Die äußeren Schwefelatome müssen Bindungslängen von 226.9 pm bis 228.1 pm realisieren. Die Cu-S-Cu Winkel liegen zwischen 84.6° und 87.4°. Damit sind sie deutlich größer als in den zuletzt besprochenen Verbindungen. Dies liegt daran, dass es fast keine sterischen Hinderungen zwischen den chelatisierenden Teilchen gibt. Die S₂PEt₂ Fragmente selbst sind so klein, dass sich die Reste am Phosphoratom nicht behindern, und im Komplex haben sie den größtmöglichen Abstand zueinander. In Abbildung 31 ist der Kupferwürfel auf einer Ecke stehend gezeigt. Die Schwefelatome sind nicht mit dargestellt um die Anordnung der PEt₂ Fragmente hervorzuheben. Es ist zu beachten, dass je drei Ligandenreste oberhalb und unterhalb der Würfelmitte, insgesamt also trigonal antiprismatisch angeordnet sind.



Abb.31: Anordnung der PEt₂ Einheiten in Verbindung [V16]

Eine gleichartig aufgebaute Verbindung mit Phenylsubstituenten an den Ligandenresten findet sich in der Diplomarbeit von D.Vidovic^[L7] als Verbindung 2 wieder. Die Kristalle hatten dort aber eine hellgelbe Farbe wohingegen die Farbe der Kristalle für diese Arbeit fast schwarz war. Dies liegt in einer unterschiedlichen Ladungsverteilung begründet. In der angesprochenen Arbeit setzte sich der Kern vollständig aus Kupfer(I)ionen zusammen, sodass das interstitielle Schwefelion für den Ladungsausgleich ausreichen war. Ein CuCl₂⁻ kristallisierte also auch nicht mit aus.

3.13 Dargestellte Silberverbindung

3.13.1 Die Verbindung $[Ag_3(^{t}Bu_2P(S)NP(S)^{i}Pr_2)_3] \times THF, [V17]$

Auch Silber(I) und Gold(I) sind nach Pearson^{[L5][L6]} sehr weich. Ihr Ionenradius (bei KZ 6:Cu(I): 91 pm, Ag(I): 129 pm, Au(I): 151 pm)^[L13] ist aber deutlich größer.

Es wurde eine Verbindung mit Silber im Komplexzentrum erhalten, dafür aber aus fünf Ansätzen mit Äquivalentverhältnissen (Metallsalz zu Ligand) von 10:1 bis 1:2. Diese Struktur kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle aus. Die Struktur entspricht der Kupferverbindung [V12]. Ebenso sind die Silberionen trigonal planar von je drei Schwefelatomen umgeben.

Die Liganden haben einen "Biss" etwa 42 pm. Der S-S Abstand ist also stärker aufgeweitet als in Verbindung [V12]. Die P-N-P Winkel sind mit etwa 145° deutlich größer als im freien Liganden und auch als in der vergleichbaren Kupferverbindung. Die Torsionswinkel der P-S Bindungen an einem Liganden sind mit 44.4° bis 51.3° sehr gut mit den Werten des freien Liganden zu vergleichen.

Ligand	S-S Abstand (pm)	SP Torsionswinkel (°)	P-N-P Winkel (°)
1	421.2	51.3	145.2
2	423.3	44.4	147.1
3	415.4	49.6	143.9
ungebunden	368.7	51.3	130.7

Tabelle 10: Vergleich der Parameter für den freien Liganden [V3] mit den Liganden in	Verbindung
[V17], (Abb.26)	

Die Sesselkonformation des zentralen S_3M_3 Sechsrings ist deutlich ausgeprägt (Abb.32).



Abb.32: Sesselkonformation des S₃M₃ Sechsrings von [V17]

Die Winkel im Sechsring an den Silberatomen betragen 106° bis 112°, die an den Schwefelatomen aber 121° bis 129°. Dies stimmt sehr gut mit der Kupferverbindung [V12] überein. Insgesamt ist der zentrale Sechsring erwartungsgemäß größer als in der entsprechenden Kupferverbindung [V12]. Auch die Ecken des Sessels sind in der Silberverbindung stärker aufgebogen.

	Kupfer [V12]	Silber [V17]
Metall-Schwefel Abstand (pm)	222.6 - 228.6	244.2 – 255.3
Winkel des Sessels (°)	23 - 32	26 - 34

Tabelle 11: Vergleich der Verbindungen [V12] und [V17] bezüglich des zentralen S₃M₃ Sechsrings.



Abb.33: [Ag₃(^tBu₂P(S)NP(S)ⁱPr₂)₃], [V17]

Ein Massenspektrum (ESI) dieser Verbindung zeigt, dass in Lösung ganz andere Zusammensetzungen vorliegen können.

Es treten eindeutig zuordenbare Signale bei Massen auf, die nur mit Verbindungen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Silber (Ag) zu Ligand (L) erklärt werden können. Es werden dabei, der Anzahl der Silberatome entsprechende, Isotopenverteilungsmuster beobachtet.

Masse	Intensität	Fragment
(g/mol)	(%)	
1899	10	Ag ₆ L ₄
1451	100	Ag ₄ L ₃
1345	25	Ag ₃ L ₃
1003	22	Ag ₃ L ₂
517	24	(^t Bu ₂ P(S)) ₂ (ⁱ Pr ₂ P(S))N
296	36	L - ⁱ PrH

Tabelle 12a: Massepeaks für Verbindung [V17], Teil 1

In einer Auftragung mit anderer Skalierung sind noch folgende Peaks vorhanden:

Masse	Intensität	Fragment
(g/mol)	(%)	
789	10	AgL ₂
484	86	AgBrL – ⁱ Pr / ⁱ Pr ₂ P(S)NP ^t Bu ₂ P(S) ^t Bu ₂ -H
340	100	L
198	8	L – 2 ⁱ Pr - ^t Bu

Tabelle 12b: Massepeaks für Verbindung [V17], Teil 2

So exakt Kristallstrukturen auch sind, sie können nur die Strukturen in einem einzelnen Kristall wiedergeben. In Lösung zeigen sich hier ganz andere Zusammensetzungen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Darstellung der Ligandenvorstufen hat sich keine einheitliche Vorschrift finden lassen. Um Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten zu erhalten bietet es sich an, nach der Vorschrift von *Voskuil & Ahrens*^[L14] zu verfahren, wohingegen kurze Alkylreste besser über die Stufe des Tetraalkyldiphosphindisulfids^[L27] eingeführt werden. Die Darstellung der vollständigen Liganden ist dann nach *Schmidpeter & Ebeling*^[L16] gut durchführbar.

Die dargestellten Liganden sind aber nur ein kleiner Ausschnitt aus der Variationsvielfalt dieser Verbindungsklasse. Sie zeigen deutlich, dass selbst kleinste Unterschiede in den Substituenten einen entscheidenden Einfluss auf ihr Kristallisations- und Komplexbildungsverhalten haben. So kristallisierten nur mit drei Liganden ein- bis vierkernige Metallkomplexe aus. Zwei dieser Liganden zeichnen sich auch im ungebundenen Zustand durch Gauche ständige Donoratome der Dritte aus, durch Phenylsubstituenten. Im ersten Fall kann die Chelatisierung eines Metallions direkt erfolgen, was einen thermodynamischen Vorteil darstellt, im zweiten Fall stabilisieren die Phenylringe aller Wahrscheinlichkeit nach den Übergangszustand durch Bildung eines intermediären п-Komplexes. Dies bedeutet einen entropischen Vorteil. Um darüber Gewissheit zu weiterführende erlangen, sind allerdings Untersuchungen zum Reaktionsverlauf notwendig.

Die Charakterisierung der Verbindungen kann sehr gut durch die benutzten Verfahren erfolgen. Die Massespektren sind sehr aufschlussreich und enthalten teilweise Informationen über weitere Möglichkeiten der Komplexzusammensetzung. Dies sollte Anlass geben auch diese Verbindungen zu erforschen und, wenn möglich, Gesetzmäßigkeiten zur Komplexbildung zu beschreiben.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen geben Aufschluss über die Reinheit der Produkte und dienen zur Charakterisierung der Substituenten. Speziell die ³¹P-Kernresonanzspektren eignen sich auf Grund der starken Verschiebungen der Signale zur schnellen Identifizierung der Verbindungen. Ob auch bei den Bis(Thiophosphoryl)aminen, so wie von *Peters & Hägele*^[L29] für Thiophosphorylbromide beschrieben, ein quantifizierbarer Zusammenhang zwischen den Substituenten und den Verschiebungen im ³¹P-Spektrum besteht, gilt es noch zu ergründen.

Mit Sicherheit unumgänglich, ist die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. Erst sie erlaubt die eindeutige Bestimmung der Konformation im Festkörper und gibt natürlich endgültige Gewissheit über die Auch die Ladungsverteilung, Zusammensetzung. und damit die Oxidationsstufen der Metallionen, lassen sich mit ihrer Hilfe meist eindeutig zuordnen. Daher ist sie auch das Mittel der Wahl bei der Charakterisierung der dargestellten Metallkomplexe. Wie die Auswertung des Massespektrums zu Verbindung [V17] gezeigt hat, variiert in Lösung die Zusammensetzung. Daher ist eine vollständige Beschreibung anhand von Kernresonanzspektren nicht möglich.

Die Anzahl und Variationsbreite der erhaltenen Komplexe reicht nicht aus, um definitive Aussagen über die Art der bei solchen Umsetzungen zu treffen. Produkte zu Der Vergleich mit erwartenden der Literatur^{[L11][L39][L8][L9]} zeigt aber, dass mit den hier beschriebenen Liganden nur kleinere Verbindungen mit nicht mehr als etwa zehn Metallatomen im Zentrum zu erhalten sind. Um sehr große Cluster zu erzeugen bedarf es weniger sperriger Liganden, die die Metallzentren nicht mehr chelatisieren allerdings auch müssen. Schwefel und Phosphorhaltige Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen organischen Substituenten wie z.B. S^tBu^[L11] scheinen für den Aufbau von Clustern mit bis zu 500 Metallatomen ideal zu sein.

5.1 Die Kristallstrukturuntersuchung

Alle, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten rötgenographischen Einkristallen sind an einem STOE Untersuchungen an IPDS II-Zweikreisdiffraktometer (Imaging Plate Diffraction System II) mit Flächenzähler (Image Plate) ausgeführt worden. Als Strahlenguelle diente Mo-K_a-Strahlung $(\lambda = 71,073 \text{ pm}),$ eine Röntgenröhre mit als Monochromator wurde ein Graphit-Einkristall verwendet.

Die kristallinen Proben wurden in der Regel unter Argonatmosphäre den Kristallisationsgefäßen entnommen und zum Schutz vor Reaktionen mit Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit, auf einen, mit Mineralöl oder Lösungsmittel gefüllten Objektträger überführt. Unter Zuhilfenahme eines geeigneten Mikroskopes (Stemi DV4) wurde ein, für eine Messung in Frage kommender Einkristall isoliert und auf einen Träger (Glasfaden) aufgesetzt. Das Mineralöl bzw. Lösungsmittel diente gleichzeitig der Fixierung des kristallinen Materials während der Messung. Alle Proben wurden manuell im Röntgenstrahl zentriert.

Im Folgenden sollen die Kernpunkte röntgenographischer Untersuchungen an Einkristallen kurz erläutert werden.

5.2 Bestimmung der Orientierungsmatrix

Um möglichst gute Messergebnisse zu erhalten, ist es notwendig die Messung zu optimieren. Dazu müssen die Elementarzelle und ihre Orientierung zu den Goniometerachsen (Orientierungsmatrix [3x3 Matrix]bestimmt werden. Um diese zu bestimmen sollten mindestens zwei Frames mit insgesamt mindestens 50 Reflexen aufgenommen worden sein, aus deren Winkelpositionen die Matrix nach der Methode der Sind die Zellparameter und die zugehörige Matrix bekannt, kann die optimale Meßstrategie mit Hilfe des X-Area Run Optimizers bestimmt werden^[L41]. Allerdings ist die, aus den ersten Reflexen bestimmte Orientierungsmatrix noch ungenau. Daher sollte die Matrix vor der endgültigen Zellbestimmung (möglichst viele Reflexe) erneut aufgestellt werden. Prinzipiell gilt: Je höher der Beugungswinkel ist, desto kleiner ist der relative Fehler der Reflexpositionen. Jedoch werden die Reflexe bei höherem Beugungswinkel schwächer. Daher muss zur optimalen Bestimmung der Matrix ein Mittelweg gefunden werden. Die Reflexe für die genaue Gitterbestimmung sollten möglichst gut im reziproken Raum verteilt sein und eine genügend hohe Intensität aufweisen^[L42].

5.3 Messstrategie

Der Bereich des reziproken Raums, in dem Reflexe gemessen werden sollen, kann nicht einfach ermittelt werden. Das Programmpaket X-Area enthält jedoch Routinen, mit deren Hilfe die Einstellungen so gewählt werden, dass komplette Datensätze gemessen werden. Zusätzlich werden redundante (symmetrieabgängige Reflexe) Datensätze gemessen. Die Framebreite wird der Reflexbreite angepasst. Anhand der Streukraft des Kristalls wird die Zeit pro Frame eingestellt. Diffraktometer mit Flächenzählern bieten die Möglichkeit, den Abstand zwischen Kristall und Detektor so zu variieren, dass auch sehr nahe beieinanderliegende Reflexe noch gut aufgelöst werden^[L42].

5.4 Datenreduktion

Nach der Datensammlung müssen die "Rohdaten" (Zählraten des Detektors, Intensitäten, Untergrundbereiche etc.) so aufbereitet und korrigiert werden, dass daraus die beobachteten Strukturfaktoren (F₀)
entstehen, die mit den berechneten Werten direkt verglichen werden können.^[L40]

Während eines Reflexscans wird an jeder Position des Detektors sowohl der Streuuntergrund, als auch der Streubeitrag des Braggreflexes, als Zählrate (Y_i) registriert. Um zu integralen Nettointensitäten zu gelangen, wird deshalb die gesamte Streuintensität (Peak + Untergrund) innerhalb der Reflexgrenzen aufaddiert und davon der separate Streuuntergrund subtrahiert^[L42]:

$$I(hkl) = \Sigma Y_i - Untergrund$$
GL1

Neben dem Wert für die Nettointensität muß auch der Fehler (σ) des Wertes bestimmt werden. Das Verhältnis der Intensität zum Fehler der Intensität ist ein Maß für die Zuverlässigkeit der Beobachtung. Für den Fehler gilt^[L42]:

$$\sigma(I_{hkl}) = (Y_i + Untergrund)^{1/2}$$
GL2

Bei Flächendetektorsystemen wird dieses zusammen mit der Integration durchgeführt^[L40].

5.5 LP-Korrektur

Der Polarisationsfaktor (P) erfasst die winkelabhängige Schwächung bei der Reflexion. Sie nimmt mit $\cos^2(2\theta)$ ab, geht also bei einem Einfallswinkel von 45° gegen Null. Wird die unpolarisierte Röntgenstrahlung in die Komponenten senkrecht und parallel zur Reflektionsebene zerlegt, wird die eine Hälfte nicht, die andere mit $\cos^2(2\theta)$ geschwächt. Es ergibt sich ein Messgerät unabhängiger Polarisationsfaktor von:

$$P = (1 + \cos^2(2\theta))/2$$
 GL3

Lediglich bei der Verwendung von Graphitmonochromatoren wird die einfallende Strahlung etwas vorpolarisiert. Dieser Effekt kann durch einen experimentell zu bestimmenden Faktor korrigiert werden. Da durch den relativ geringen Polarisationsgrad diese Korrektur meistens nur gering ist (bei Mo-Strahlung meist unter 1%), wird sie in der Regel vernachlässigt^[L40].

Der Lorentzfaktor (L) ist ein geometrischer Korrekturfaktor, der die unterschiedliche Verweildauer einer Netzebene in Reflexionsrichtung in der Ewald-Kugel berücksichtigt. Dieser "Geschwindigkeitsunterschied" bedeutet effektiv eine unterschiedlich lange Zähldauer für jeden Reflex. Diese θ Abhängigkeit wird durch den Lorerntzfaktor (L) berücksichtigt^[L42]:

$$L = 1/[sin(2\theta)]$$
GL4

Meist werden beide Korrekturen gemeinsam angebracht und als LP-Korrektur bezeichnet. Bei Flächendetektormessungen ist aufgrund der raumabhängig unterschiedlichen Reflexionsbedingungen die LP-Korrektur jedoch komplizierter, als durch die meist genannte Formel LP = $1 + \cos^2(2\theta) / [\sin(2\theta)]$ zum Ausdruck gebracht wird^[L40].

5.6 Absorptionskorrektur

Beim Durchtreten des Röntgenstrahls durch die kristalline Probe wird die Strahlung durch verschiedene Prozesse geschwächt. Die Absorptionsprozesse wachsen ungefähr mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und der 3. Potenz der Wellenlänge an^[L40]. Röntgenstrahlung der Somit sind die bei Verbindungen, Absorptionsverluste die Schweratome enthalten gegenüber denen, die Leichtatome enthalten, stärker ausgeprägt. Dieser Verlust wird durch den linearen Absorptionskoeffizienten (μ) beschrieben. Dieser Wert wird in den, zur Strukturlösung verwendeten SHEL-X Programmen automatisch berechnet. Ob jedoch eine Absorptionskorrektur tatsächlich erforderlich ist, hängt im Wesentlichen von der Kristallqualität, -größe, -form und den enthaltenen Atomen ab.

Bei den, in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen wurde ausschließlich, wenn erforderlich, eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Dazu wurde der Kristall durch seine Flächen beschrieben, die wiederum durch den Einsatz der X-Shape Software der Firma STOE (Bestandteil des X-Area Programmpakets) optimiert wurden. Diese Methode benutzt symmetrie-äquivalente Reflexe und basiert auf dem Progamm HABITUS¹. Die eigentliche Absorptionskorrektur wird mit X-Red durchgeführt. Die numerische Absorptionskorrektur basiert im Wesentlichen auf einer numerischen Gaus'schen Integration^[L41]. Aus der Orientierungsmatrix werden die hkl-Indizes der Begrenzungsflächen bestimmt und deren senkrechten Abstand zu einem gewählten Mittelpunkt im Kristall gemessen. Aus dem Richtungskosinus in der Reflexdatei ist für einen bestimmten Reflex auch die Lage auf dem Goniometer bekannt. Durch die Zerlegung des Kristalls in kleine Volumeninkremente kann für jedes der Weg des ein- und ausfallenden Strahls berechnet werden. Durch Integration wird die Schwächung in Form des Transmissionsfaktors A* $(A^* = 1/A)$ für jeden einzelnen Reflex ermittelt^[L40].

5.7 Raumgruppenbestimmung

Einer Strukturlösung geht die Raumgruppenbestimmung voran. Hierzu wurde ausnahmslos die Software X-PREP (*DATA PREPARATION & RECIPROCAL SPACE EXPLORATION*) des SHEL-X Programmpakets benutzt. Anhand der Symmetrie des Beugungsmusters wird die Laue-Symmetrie bestimmt. Somit erfolgt eine erste Einschränkung der infrage kommenden Raumgruppen. Dieses wird möglich, da bestimmte Symmetrieelemente (Drehachsen, Spiegelebenen etc.) bestimmte Auslöschungen im

¹ HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur von W. Herrendorf, Institut für Anorganische Chemie der Universität Giessen.

Beugungsbild verursachen. Weitere Einschränkungen werden durch die Dateninterpretation in X-PREP vorgenommen, so dass sich die Anzahl der möglichen Raumgruppen in der Regel stark vermindert.

5.8 Strukturlösung

Die Bestimmung der Atomlagen ist das eigentliche Ziel einer Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen. Um aus den Reflexlagen eine Aussage zur Elektronendichteverteilung machen zu können, ist es notwendig, eine Fouriertransformation durchzuführen: Kennt man alle einzelnen Streuwellen, die Strukturfaktoren F₀, mit ihren Phasen, so kann durch eine Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion (ρ) und somit die Kristallstruktur berechnet werden. Da bei der Intensitätsmessung der Reflexe jedoch die Phaseninformationen verloren gehen, besteht eine Strukturlösung in der Regel aus der Lösung des Phasenproblems^[L40].

5.9 Die Patterson Methode

Da Schweratome das Streuvermögen maßgeblich beeinflussen, kann deren Position direkt aus den gemessenen Intensitäten ermittelt werden. Indem den berechneten Strukturfaktoren Phasen zugeordnet werden, können alle übrigen Atomlagen durch eine anschließende eine Fourier-Synthese ermittelt werden.

5.10 Direkte Methoden

Fehlen Schweratome in der Verbindung, müssen die Phaseninformationen auf anderem Wege ermittelt werden. Zusammenhängen zwischen den Phasen und den Amplituden einzelner Strukturfaktoren (F(hkl)) lassen sich aufgrund der besonderen Eigenschaften der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle herleiten. Es gibt verschiedene "Direkte Methoden" anhand derer sinnvolle Strukturlösungen möglich sind. In dieser Arbeit wurde sich auf die Multisolution-Methode, die in SHELLXS-97^[L43] Anwendung findet beschränkt, insofern nicht die Patterson-Methode angewendet wurde. Bei dieser Methode werden für alle zusätzlich in den Startsatz aufgenommenen Reflexe die Phasen willkürlich auf einen bestimmten Wert festgesetzt und alle Kombinationsmöglichkeiten permutiert. Von jeder Möglichkeit wird eine Ausdehnung der Phase auf die restlichen Reflexe aufgrund der Triplettbeziehungen überprüft. Alle Möglichkeiten, die scheinbar widerspruchslos zu einem Ergebnis führen, kommen als Lösung in Betracht. Die Berechnung und Verfeinerung der Phasenwinkel erfolgt über die Tangensformel:

$$\tan \Phi_{H} = \Sigma_{H'} \mathcal{K} \cdot \sin(\Phi_{H'} + \Phi_{H-H'}) / \Sigma_{H'} \mathcal{K} \cdot \cos(\Phi_{H'} + \Phi_{H-H'})$$
GL5

Wegen der höheren Ungenauigkeit solcher Winkelbestimmungen sind zentrosymmetrische Strukturen in der Regel schwieriger zu lösen als nicht-zentrosymmetrische. Außerdem wird oft eine unvollständige Lösung erhalten^[L40].

5.11 Strukturverfeinerung

Mit der Strukturverfeinerung wird das vorhandene Strukturmodell vervollständigt und optimiert. Für die Verfeinerung wurde ausschließlich das SHELXL-97 Programm^[L44] verwendet.

Das verwendete SHELXL-97 Programm verfeinert gegen F_0^2 -Daten. Das heißt, es werden nicht die F_0^2 -Daten in F_0 -Daten umgerechnet, wie, bei einer langen Zeit gängigen, Verfeinerungsmethode. Bei einer Verfeinerung gegen F0-Daten werden die Fehler in den Beträgen der Strukturfaktoren $\Delta_1 = ||F_0| - |F_c||$, als auch die der Intensitäten $\Delta_2 = ||F_0^2| - |F_c^2||$

ΣωΔ² berücksichtigt, wobei deren Summe minimiert wird (F_c: Strukturfaktor, mit Phase berechnet; F_0 : gemessene Beiträge der Amplitude / Strukturfaktor; ω : Gewichtungsfaktor). Bei dieser Methode werden schwache Reflexe meist nicht berücksichtigt, um negative Werte zu vermeiden. Es wird daher ein sogenanntes σ -Limit eingeführt. Die Vernachlässigung von schwachen Reflexen führt jedoch auch zu einem Informationsverlust, der nur umgangen werden kann, wenn die F_0^2 -Daten direkt verwendet werden, wenn also $\Sigma \omega \Delta^2 = \Sigma \omega (F_0^2 - F_c^2))^2$ minimalisiert wird^[L40]. Erfahrungsgemäß unterscheiden sich die Ergebnisse beider Varianten bei guten Datensätzen so gut wie nicht voneinander.

Als erster Schritt der Verfeinerung werden der erhaltenen Elektronenmaxima sinnvolle, enthaltene Atomsorten zugeordnet. Nach Zvklen sollte unter Beibehaltung der wenigen isotropen Auslenkungsparameter die Position sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lokalisiert sein. Eine Strukturverbesserung kann durch einen sinkenden *R*-Wert beobachtet werden.

Wird das Schwingungsverhalten der Atome berücksichtigt, wird meistens eine erhebliche Verbesserung des Strukturmodells erreicht, da die bisher angenommene Isotropie in der Regel nicht mit dem tatsächlichen Verhalten der Atome übereinstimmt.

Im nächsten Schritt sollte durch die Bestimmung der Restelektronendichte Lokalisierung Wasserstoffatome eine der möglich sein. Da Wasserstoffatome lediglich ein Elektron besitzen, welches sich in der Bindung zum nächsten Atom befindet, sind die Atompositionen sehr schwer zu bestimmen und wenn doch, dann meistens zu kurz. Das Streuvermögen von Wasserstoffatomen ist gering, die Elekronendichte entspricht nicht der Kernposition und der Streufaktor wird unter Annahme einer kugelsymmetrischen Elektronendichteverteilung für ein isoliertes Atom berechnet, was nicht zutrifft. Obendrein sind sie sehr leicht und besitzen große Schwingungsamplituden. Um die Positionen mittels röntgenographischer Untersuchungen zu bestimmen, sind folglich sehr gute Datensätze nötig. Für eine isotrope Verfeinerung der gefundenen Wasserstoffatome werden 4 Parameter pro Atom benötigt. Das Daten-Parameterverhältnis, welches ungefähr 10 : 1 betragen sollte, um systematische Fehler zu vermeiden, verschlechtert sich dadurch stark, der *R*-Wert sinkt deutlich. Eine Verfeinerung des Schwingungsverhaltens der Wasserstoffatome ist nicht sinnvoll.

Abgesehen von der isotropen Verfeinerung können Constraints und / Restraints für Geometrie – und / oder Auslenkungsparameter verwendet werden, um weniger Parameter zu benötigen. Es stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung^[L42]:

- Eine Verfeinerung mit dem Reitermodell: Das Hätom wird mit idealer Geometire mit dem Atom, an das es gebunden ist mitgeführt.
- Verfeinerung des Z-Y-X-H-Torsionswinkels.
- Verfeinerung der X-H-Bindungslänge bei vorgegebenem Bindungsvektor.
- Zusammenfassung von Auslenkungsparametern zu Gruppen.

Als weitere Parameter, die verfeinert werden können kommen die Besetzungsfaktoren, Extinktionskoeffizienten und Parameter für die absolute Struktur infrage. Jedes anisotrop verfeinerte Nicht-Wasserstoffatom benötigt neun Parameter für die Verfeinerung. Daher ist ein so großes Daten-Parameterverhältnis wichtig.

5.12 Gütekriterien

Ein Kriterium für die Übereinstimmung der berechneten Struktur mit den gemessenen Daten ist der R-Wert (Residual). Da viele ältere Strukturen noch gegen F verfeinert wurden und die Vergleichbarkeit erhalten bleiben soll, wird heute noch der R1-Wert, basierend auf F-Werten, berechnet:

$$R1 = \frac{\sum \left\| F_{o} \right| - \left| F_{c} \right\|}{\sum \left| F_{o} \right|}$$
GL6

(F_o: beobachteter Strukturfaktor; F_c:berechneter Strukturfaktor)

R-Werte aus der Verfeinerung gegen F^2 sind dagegen wir folgt definiert:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(w(F_o^2)^2)}}$$
GL7

Der gewichtete wR2-Wert berücksichtigt die Strukturfaktoren umso stärker, je kleiner ihre Standardabweichung ist. Während der Verfeinerung wird die Summe des wR2-Wertes und eines Ausdruckes für die verwendeten Restraints minimiert. Also wird das Strukturmodell nicht allein an die Daten, sondern auch an die Restraints angepasst. Der resultierende wR2-Wert bleibt aber stets größer als der R1-Wert.

Der Gewichtungsfaktor w besteht aus einem Gewichtungsschema mit zwei Parametern g1 und g2. Die Berechnung des Faktors erfolgt über eine Approximation des auf F²-basierenden *Goodness of Fit* (GooF) an den Wert Eins. Er berücksichtigt zu den Strukturfaktoren auch noch die Anzahl der Daten und der Parameter. Nach der Anpassung des Strukturmodells an die Daten, den Restraints und der richtigen Gewichtung des Faktors w soll der GooF-Wert gegen 1 streben.

GooF = S =
$$\sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(m - n)}}$$
 GL8

(m: Anzahl der beobachteten Reflexe; n: Anzahl der verfeinerten Parameter)

Um insgesamt die Genauigkeit eines Strukturmodells festzustellen, sind natürlich die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel von entscheidender Bedeutung. Erst wenn alle diese Gütekriterien in einem zufrieden stellenden Maße erfüllt, die Bindungsabstände chemisch sinnvoll und die Neutralitätsbedingung der Verbindungen eingehalten sind, ist das Strukturmodell als richtige Lösung für die Messdaten anzusehen.

6. Kristallographische Daten

<u>6.1 Daten zu P₂S₂Me₄</u>

Table 1.	Crystal data	and structure	refinement for I18

Identification code	118
Empirical formula	C4 H12 P2 S2
Formula weight	186.20
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/m
Unit cell dimensions	a = 18.6016(11) A alpha = 90 deg.
	b = 10.6052(4) A beta = 95.090(5) deg.
	c = 6.9574(4) A gamma = 90 deg.
Volume	1367.10(12) A^3
Z, Calculated density	6, 1.357 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.850 mm^-1
F(000)	588
Theta range for data collection	2.94 to 26.56 deg.
Index ranges	-21<=h<=23, -13<=k<=13, -8<=l<=8
Reflections collected / unique	5213 / 1332 [R(int) = 0.1372]
Observed reflections	1203
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 26.56	88.0%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9273 and 0.7780
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1332 / 0 / 67
Goodness-of-fit on F^2	1.077
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0524, w $R2 = 0.1518$
R indices (all data)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1559
Largest diff. peak and hole	0.584 and -0.615 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic

displacement parameters (A^2) for l18.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	У	Z	U(eq)
S(1)	0.0732(1)	0.5000	0.8211(1)	0.0315(3)
S(2)	0.2619(1)	0.5000	0.3226(1)	0.0334(3)
S(3)	0.5878(1)	0.5000	0.3082(1)	0.0319(3)
P(1)	0.1699(1)	0.5000	0.7303(1)	0.0259(3)
P(2)	0.1650(1)	0.5000	0.4114(1)	0.0264(3)
P(3)	0.4939(1)	0.5000	0.1566(1)	0.0260(3)
C(1)	0.2247(1)	0.6354(2)	0.7999(4)	0.0322(5)
C(2)	0.1107(1)	0.6365(3)	0.3434(4)	0.0339(6)
C(3)	0.4382(1)	0.6358(3)	0.1894(4)	0.0338(6)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for l18.

S(1)-P(1)	195.9(1)
S(2)-P(2)	195.7(1)
S(3)-P(3)	195.9(1)
P(1)-C(1)#1	180.2(3)
P(1)-C(1)	180.2(3)
P(1)-P(2)	221.2(1)
P(2)-C(2)#1	180.3(3)
P(2)-C(2)	180.3(3)
P(3)-C(3)#1	180.1(3)
P(3)-C(3)	180.1(3)
P(3)-P(3)#2	221.0(2)

C(1)#1-P(1)-C(1)	105.62(18)
C(1)#1-P(1)-S(1)	115.30(9)
C(1)-P(1)-S(1)	115.30(9)
C(1)#1-P(1)-P(2)	103.98(9)
C(1)-P(1)-P(2)	103.98(9)
S(1)-P(1)-P(2)	111.46(5)
C(2)#1-P(2)-C(2)	106.73(18)
C(2)#1-P(2)-S(2)	115.27(9)
C(2)-P(2)-S(2)	115.28(9)
C(2)#1-P(2)-P(1)	103.62(9)
C(2)-P(2)-P(1)	103.62(9)
S(2)-P(2)-P(1)	111.07(5)
C(3)#1-P(3)-C(3)	106.26(18)
C(3)#1-P(3)-S(3)	115.29(9)
C(3)-P(3)-S(3)	115.29(9)
C(3)#1-P(3)-P(3)#2	103.61(9)
C(3)-P(3)-P(3)#2	103.61(9)
S(3)-P(3)-P(3)#2	111.50(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x, -y+1, z = #2 -x+1, -y+1, -z

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0308(5)	0.0334(5)	0.0310(5)	0.000	0.0066(4)	0.000
S(2)	0.0323(6)	0.0381(6)	0.0305(5)	0.000	0.0057(4)	0.000
S(3)	0.0307(5)	0.0343(5)	0.0302(5)	0.000	0.0004(3)	0.000
P(1)	0.0298(5)	0.0232(5)	0.0246(5)	0.000	0.0024(4)	0.000
P(2)	0.0293(5)	0.0253(5)	0.0248(5)	0.000	0.0025(3)	0.000
P(3)	0.0282(5)	0.0241(5)	0.0261(5)	0.000	0.0037(3)	0.000
C(1)	0.0377(12)	0.0276(11)	0.0315(11)	-0.0029(9)	0.0043(10)	-0.0032(10)
C(2)	0.0378(13)	0.0328(13)	0.0316(11)	0.0037(10)	0.0055(10)	0.0047(10)
C(3)	0.0374(13)	0.0314(13)	0.0332(11)	-0.0010(10)	0.0067(10)	0.0053(10)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for I18. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^{*} b^{*} \text{ U12}]$

6.2 Daten zu P₂S₂Et₄

Table 1. Crystal data and structure refinement for lig1.

Identification code	lig1
Empirical formula	C12 H12 N P2 S2
Formula weight	296.29
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Triclinic, P1
Unit cell dimensions	a = 6.0071(12) A alpha = 77.50(3) deg.
	b = 6.4465(13) A beta = 85.60(3) deg.
	c = 8.9829(18) A gamma = 67.49(3) deg.
Volume	313.75(11) A^3
Z, Calculated density	1, 1.568 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.653 mm^-1
F(000)	153
Theta range for data collection	3.67 to 24.58 deg.
Index ranges	-7<=h<=7, -7<=k<=4, -10<=l<=7
Reflections collected / unique	694 / 592 [R(int) = 0.0642]
Observed reflections	505
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.58	56.3%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	592 / 0 / 57
Goodness-of-fit on F^2	1.006
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0773
R indices (all data)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0806
Largest diff. peak and hole	0.211 and -0.265 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (A^2) for lig1.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x y z		U(eq)	
S(1)	0.1281(1)	1.1957(2)	0.6818(1)	0.0230(3)
P(1)	0.0647(1) 0.9503(2)		0.6194(1)	0.0172(3)
C(1)	-0.1710(5)	0.8687(6)	0.7253(4)	0.0238(9)
C(2)	-0.1712(6)	0.8630(8)	0.8948(4)	0.0283(9)
C(3)	0.3288(5)	0.6892(6)	0.6199(4)	0.0215(8)
C(4)	0.4269(6)	0.5581(8)	0.7794(4)	0.0284(9)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for lig1.

S(1)-P(1)	196.0(1)
P(1)-C(3)	181.8(4)
P(1)-C(1)	182.5(2)
P(1)-P(1)#1	221.3(2)
C(1)-C(2)	151.5(5)
C(3)-C(4)	152.9(5)

C(3)-P(1)-C(1)	107.48(15)
C(3)-P(1)-S(1)	114.46(10)
C(1)-P(1)-S(1)	115.55(13)
C(3)-P(1)-P(1)#1	103.07(12)
C(1)-P(1)-P(1)#1	103.13(11)
S(1)-P(1)-P(1)#1	111.85(6)
C(2)-C(1)-P(1)	114.44(19)
C(4)-C(3)-P(1)	113.8(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+2,-z+1

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0285(4)	0.0200(7)	0.0266(5)	-0.0086(4)	-0.0005(3)	-0.0137(4)
P(1)	0.0200(4)	0.0163(7)	0.0184(5)	-0.0046(3)	0.0003(3)	-0.0099(4)
C(1)	0.0256(14)	0.025(3)	0.0257(18)	-0.0063(15)	0.0027(12)	-0.0146(17)
C(2)	0.0340(15)	0.032(3)	0.0224(19)	-0.0043(18)	0.0038(13)	-0.0179(19)
C(3)	0.0215(13)	0.018(3)	0.0249(18)	-0.0055(15)	-0.0032(11)	-0.0066(16)
C(4)	0.0283(14)	0.022(3)	0.033(2)	-0.0006(16)	-0.0041(12)	-0.0092(18)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for lig1.	
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:	
-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + + 2 h k a* b* U12]	

6.3 Daten zu ^tBu₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂, [V3]

Table 1. Crystal data and structure refinement for I3.

Identification code	13
Empirical formula	C14 H33 N P2 S2
Formula weight	341.47
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 6.4989(3) A alpha = 90 deg.
	b = 29.1512(8) A beta = 95.512(3) deg.
	c = 9.9468(4) A gamma = 90 deg.
Volume	1875.71(13) A^3
Z, Calculated density	4, 1.209 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.445 mm^-1
F(000)	744
Theta range for data collection	2.17 to 26.58 deg.
Index ranges	-8<=h<=7, -36<=k<=35, -12<=l<=12
Reflections collected / unique	14234 / 3913 [R(int) = 0.0503]
Observed reflections	3112
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 26.58	99.6%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9306 and 0.7856
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3913 / 0 / 186
Goodness-of-fit on F^2	1.006
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0705
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.0754
Largest diff. peak and hole	0.377 and -0.216 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (A^2) for I3.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	У	Z	U(eq)
N(1)	0.4961(2)	0.1243(1)	0.6746(2)	0.0166(3)
P(1)	0.4975(1)	0.1591(1)	0.5364(1)	0.01548(11)
P(2)	0.6931(1)	0.1040(1)	0.7817(1)	0.01540(11)
S(1)	0.7082(1)	0.1461(1)	0.4158(1)	0.02442(12)
S(2)	0.9525(1)	0.1365(1)	0.7648(1)	0.02205(12)
C(1)	0.2390(3)	0.1491(1)	0.4520(2)	0.0177(4)
C(2)	0.1980(3)	0.1820(1)	0.3320(2)	0.0244(4)
C(3)	0.2185(3)	0.0994(1)	0.4029(2)	0.0243(4)
C(4)	0.5113(3)	0.2175(1)	0.6062(2)	0.0205(4)
C(5)	0.3084(3)	0.2319(1)	0.6611(2)	0.0242(4)
C(6)	0.5871(3)	0.2532(1)	0.5088(2)	0.0293(5)
C(7)	0.6108(3)	0.1137(1)	0.9551(2)	0.0209(4)
C(8)	0.4262(3)	0.0843(1)	0.9878(2)	0.0311(5)
C(9)	0.5494(4)	0.1646(1)	0.9631(2)	0.0314(5)
C(10)	0.7938(3)	0.1050(1)	1.0612(2)	0.0330(5)
C(11)	0.7097(3)	0.0418(1)	0.7380(2)	0.0230(4)
C(12)	0.4962(3)	0.0188(1)	0.7186(3)	0.0326(5)
C(13)	0.8494(4)	0.0160(1)	0.8462(2)	0.0301(5)
C(14)	0.8082(4)	0.0390(1)	0.6043(2)	0.0360(5)

N(1)-P(2)	169.2(2)
N(1)-P(1)	170.9(2)
P(1)-C(1)	182.8(2)
P(1)-C(4)	183.7(2)
P(1)-S(1)	194.2(1)
P(2)-C(11)	187.1(2)
P(2)-C(7)	187.6(2)
P(2)-S(2)	195.5(1)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg]

P(2)-N(1)-P(1)	130.67(10)
N(1)-P(1)-C(1)	101.49(8)
N(1)-P(1)-C(4)	104.41(8)
C(1)-P(1)-C(4)	109.29(9)
N(1)-P(1)-S(1)	116.12(6)
C(1)-P(1)-S(1)	110.91(6)
C(4)-P(1)-S(1)	113.73(6)
N(1)-P(2)-C(11)	104.48(9)
N(1)-P(2)-C(7)	105.15(8)
C(11)-P(2)-C(7)	112.78(9)
N(1)-P(2)-S(2)	112.53(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for I3. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^* b^* \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	0.0135(7)	0.0195(8)	0.0172(8)	0.0021(6)	0.0033(6)	0.0002(6)
P(1)	0.0147(2)	0.0184(2)	0.0136(2)	0.00191(17)	0.00243(16)	0.00084(18)
P(2)	0.0156(2)	0.0164(2)	0.0141(2)	0.00073(17)	0.00061(17)	-0.00069(18)
S(1)	0.0176(2)	0.0373(3)	0.0192(2)	0.0035(2)	0.00632(18)	0.0049(2)
S(2)	0.0172(2)	0.0276(3)	0.0213(2)	0.00125(19)	0.00174(18)	-0.00436(19)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A^2) for I3.

	х	у	Z	U(eq)
H(1N)	0.386(4)	0.1183(9)	0.692(3)	0.030(7)

Table 6. Hydrogen-bonds for I3 [A and deg.].

D-H	d(D-H)	d(HA)	<dha< th=""><th>d(DA)</th><th>А</th></dha<>	d(DA)	А
N1-H1N	0.770	3.025	156.76	3.744	S2 [x-1, y, z]

6.4 Daten zu Et₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂, [V5]

Table 1. Crystal data and structure refinement for I10.

Identification code	110	
Empirical formula	C10 H25 N P2 S2	
Formula weight	285.37	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 A	
Crystal system, space group	Triclinic, P1	
Unit cell dimensions	a = 8.3147(12) A alpha = 92.015(14) deg.	
	b = 9.3982(17) A beta = 103.640(12) deg.	
	c = 10.7022(17) A gamma = 105.647(13) deg.	
Volume	778.2(2) A^3	
Z, Calculated density	2, 1.218 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.523 mm^-1	
F(000)	308	
Theta range for data collection	2.63 to 24.75 deg.	
Index ranges	-9<=h<=9, -11<=k<=7, -9<=l<=12	
Reflections collected / unique	3101 / 2173 [R(int) = 0.0277]	
Observed reflections	1850	
[I>2sigma(I)]		
Completeness to theta = 24.75	81.6%	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2173 / 0 / 146	
Goodness-of-fit on F^2	1.004	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0291, $wR2 = 0.0732$	
R indices (all data)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0758	
Largest diff. peak and hole	0.293 and -0.183 e.A^-3	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic

displacement parameters (A^2) for I10.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	у	Z	U(eq)
N(1)	0.2722(2)	0.3953(2)	0.8145(2)	0.0196(4)
P(1)	0.1962(1)	0.2555(1)	0.6938(1)	0.01900(15)
P(2)	0.2266(1)	0.5571(1)	0.8360(1)	0.01798(15)
S(1)	0.0530(1)	0.3016(1)	0.5375(1)	0.02976(17)
S(2)	0.3397(1)	0.6475(1)	1.0139(1)	0.02417(15)
C(1)	0.0841(3)	0.0932(3)	0.7622(2)	0.0286(5)
C(2)	-0.0875(3)	0.1088(3)	0.7824(3)	0.0406(6)
C(3)	0.1971(3)	0.0629(3)	0.8864(3)	0.0444(7)
C(4)	0.3902(3)	0.2162(3)	0.6685(2)	0.0262(5)
C(5)	0.3425(3)	0.0782(3)	0.5744(3)	0.0401(6)
C(6)	0.5025(3)	0.3492(3)	0.6200(3)	0.0381(6)
C(7)	-0.0054(2)	0.5172(3)	0.7990(2)	0.0259(5)
C(8)	-0.0654(3)	0.6533(3)	0.8218(3)	0.0319(6)
C(9)	0.2952(2)	0.6748(3)	0.7169(2)	0.0248(5)
C(10)	0.4883(3)	0.7532(3)	0.7504(3)	0.0351(6)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for I10.

N(1)-P(2)	168.4(2)
N(1)-P(1)	168.6(2)
P(1)-C(4)	182.6(2)
P(1)-C(1)	183.5(2)
P(1)-S(1)	194.8(1)
P(2)-C(7)	180.6(2)
P(2)-C(9)	181.0(2)
P(2)-S(2)	196.1(1)

P(2)-N(1)-P(1)	132.87(11)
N(1)-P(1)-C(4)	104.05(9)
N(1)-P(1)-C(1)	105.86(10)
C(4)-P(1)-C(1)	105.77(11)
N(1)-P(1)-S(1)	113.85(7)
C(4)-P(1)-S(1)	113.05(8)
C(1)-P(1)-S(1)	113.41(8)
N(1)-P(2)-C(7)	107.52(10)
N(1)-P(2)-C(9)	108.53(10)
C(7)-P(2)-C(9)	106.08(10)
N(1)-P(2)-S(2)	109.19(7)

	-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + + 2 h k a* b* U12]								
		U11	U22	U33	U23	U13			
N(1)	0.0188(8)	0.0228(10)	0.0146(9)	-0.0005(8)	-0.0039(7)	0.0088(7)			
P(1)	0.0204(2)	0.0184(3)	0.0156(3)	-0.0003(2)	0.00002(18)	0.00557(19)			
P(2) 0.0146(2) 0.0187(3) 0.0188(3) 0.0001(2) 0.00038(17) 0.00552(3									
S(1)	S(1) 0.0327(3) 0.0312(3) 0.0193(3) -0.0010(3) -0.0072(2) 0.0115(2)								
S(2)	0.0226(2)	0.0267(3)	0.0205(3)	-0.0049(2)	-0.00020(19)	0.00855(19)			

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for l10. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

> Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A^2) for I10.

		х	У	Z
H(1N)	0.346(3)	0.387(3)	0.865(3)	0.028(7)

Table 6. Hydrogen-bonds for I10 [A and deg.].

D-H	d(D-H)	d(HA)	<dha< th=""><th>d(DA)</th><th>А</th></dha<>	d(DA)	А
N1-H1N	0.740	2.739	161.78	3.450	S2 [-x+1, -y+1, -z+2]

6.5 Daten zu Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]

Table 1. Crystal data and structure refinement for l14a.

Identification code	l14a
Empirical formula	C6 H17 N P2 S2
Formula weight	229.27
Temperature	133(2) К
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, $Pca2_1$
Unit cell dimensions	a = 8.1847(3) A alpha = 90 deg.
	b = 11.2982(6) A beta = 90 deg.
	c = 12.4537(5) A gamma = 90 deg.
Volume	1151.62(9) A^3
Z, Calculated density	4, 1.322 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.689 mm^-1
F(000)	488
Theta range for data collection	1.80 to 26.55 deg.
Index ranges	-10<=h<=10, -14<=k<=14, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	16420 / 2387 [R(int) = 0.0332]
Observed reflections	2371
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 26.55	99.4%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9114 and 0.7219
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2387 / 1 / 108
Goodness-of-fit on F^2	1.083
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0150, wR2 = 0.0407
R indices (all data)	R1 = 0.0152, wR2 = 0.0408
Absolute structure parameter	0.04(5)
Largest diff. peak and hole	0.211 and -0.157 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic

displacement parameters (A^2) for l14a.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	У	Z	U(eq)
S(1)	0.1924(1)	0.5177(1)	0.6010(1)	0.01976(7)
S(2)	0.3037(1)	0.1186(1)	0.8524(1)	0.01984(8)
P(1)	0.1867(1)	0.3747(1)	0.6907(1)	0.01463(7)
P(2)	0.4627(1)	0.2136(1)	0.7740(1)	0.01386(7)
N(1)	0.3789(1)	0.3268(1)	0.7053(1)	0.01630(18)
C(1)	0.1011(2)	0.3970(1)	0.8221(1)	0.0226(2)
C(2)	0.0682(2)	0.2572(1)	0.6335(1)	0.0243(3)
C(3)	0.5781(1)	0.1300(1)	0.6761(1)	0.0182(2)
C(4)	0.4716(2)	0.0732(1)	0.5898(1)	0.0257(3)
C(5)	0.6150(1)	0.2863(1)	0.8563(1)	0.0181(2)
C(6)	0.7304(2)	0.2022(1)	0.9153(1)	0.0231(2)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for l14a.

S(1)-P(1)	196.5(1)
S(2)-P(2)	194.9(1)
P(1)-N(1)	167.4(1)
P(1)-C(2)	179.2(1)
P(1)-C(1)	179.8(1)
P(2)-N(1)	168.4(1)
P(2)-C(3)	180.9(1)
P(2)-C(5)	181.1(1)

N(1)-P(1)-C(2)	108.24(5)
N(1)-P(1)-C(1)	108.18(6)
C(2)-P(1)-C(1)	104.79(6)
N(1)-P(1)-S(1)	107.78(4)
C(2)-P(1)-S(1)	113.35(5)
C(1)-P(1)-S(1)	114.26(4)
N(1)-P(2)-C(3)	105.47(5)
N(1)-P(2)-C(5)	102.90(5)
C(3)-P(2)-C(5)	105.00(5)
N(1)-P(2)-S(2)	113.65(4)
C(3)-P(2)-S(2)	113.51(4)
C(5)-P(2)-S(2)	115.19(4)
P(1)-N(1)-P(2)	133.10(6)

	-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + + 2 h k a* b* U12]								
	U11	U22	U33	U23	U13	U12			
S(1)	0.01928(13)	0.01871(13)	0.02129(14)	0.00486(12)	0.00230(10)	0.00519(9)			
S(2)	0.02335(15)	0.01791(14)	0.01827(14)	0.00342(11)	0.00351(11)	-0.00409(9)			
P(1)	P(1) 0.01365(13) 0.01454(13) 0.01570(14) -0.00002(10) 0.00047(10) 0.00064(8)								
P(2)	P(2) 0.01554(12) 0.01279(12) 0.01325(12) 0.00154(11) 0.00040(10) -0.00011(9								
N(1)	0.0135(4)	0.0159(4)	0.0195(5)	0.0051(4)	0.0010(4)	-0.0004(3)			

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A²) for l14a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A^2) for l14a.

	х	У	Z	U(eq)
H(1N)	0.441(2)	0.3644(15)	0.6750(15)	0.028(4)

Table 6. Hydrogen-bonds for I14a [A and deg.].

D-H	d(D-H)	d(HA)	<dha< th=""><th>d(DA)</th><th>А</th></dha<>	d(DA)	А
N1-H1N	0.763	2.618	168.88	3.370	S1 [x+1/2, -y+1, z]

6.6 Daten zu Et₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V7]

Table 1. Crystal data and structure refinement for I16.

Identification code	116
Empirical formula	C16 H21 N P2 S2
Formula weight	353.40
Temperature	133(2) К
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbca
Unit cell dimensions	a = 10.0297(4) A alpha = 90 deg.
	b = 16.3635(5) A beta = 90 deg.
	c = 22.0322(7) A gamma = 90 deg.
Volume	3615.9(2) A^3
Z, Calculated density	8, 1.298 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.465 mm^-1
F(000)	1488
Theta range for data collection	1.85 to 26.61 deg.
Index ranges	-12<=h<=11, -20<=k<=20, -27<=l<=25
Reflections collected / unique	44651 / 3790 [R(int) = 0.0805]
Observed reflections	3243
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 26.61	99.8%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.8235 and 0.2458
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3790 / 0 / 196
Goodness-of-fit on F^2	1.097
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0798, wR2 = 0.2033
R indices (all data)	R1 = 0.0920, wR2 = 0.2118
Largest diff. peak and hole	1.857 and -0.783 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic

displacement parameters (A^2) for I16.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	У	Z	U(eq)
S(1)	0.0266(1)	0.1334(1)	0.5193(1)	0.0508(4)
P(1)	0.0518(1)	0.1348(1)	0.4317(1)	0.0423(3)
S(2)	0.1619(1)	0.0773(1)	0.2778(1)	0.0451(3)
P(2)	0.1561(1)	0.0020(1)	0.3463(1)	0.0311(3)
N(1)	0.0769(4)	0.0385(3)	0.4069(2)	0.0344(8)
C(1)	-0.0880(5)	0.1744(4)	0.3895(3)	0.0582(14)
C(2)	-0.2194(6)	0.1358(5)	0.4066(3)	0.0739(19)
C(3)	0.1907(6)	0.1990(3)	0.4083(3)	0.0509(12)
C(4)	0.3212(6)	0.1786(4)	0.4396(3)	0.0641(16)
C(5)	0.0674(4)	-0.0908(3)	0.3293(2)	0.0317(8)
C(6)	-0.0715(5)	-0.0896(3)	0.3267(2)	0.0456(11)
C(7)	-0.1397(5)	-0.1590(4)	0.3094(3)	0.0603(15)
C(8)	-0.0744(6)	-0.2277(4)	0.2937(3)	0.0606(15)
C(9)	0.0628(6)	-0.2303(3)	0.2952(3)	0.0599(14)
C(10)	0.1324(5)	-0.1617(3)	0.3133(2)	0.0462(11)
C(11)	0.3197(4)	-0.0285(3)	0.3720(2)	0.0327(9)
C(12)	0.4313(5)	-0.0158(3)	0.3358(2)	0.0429(11)
C(13)	0.5555(5)	-0.0385(4)	0.3564(2)	0.0525(13)
C(14)	0.5713(5)	-0.0739(3)	0.4129(3)	0.0499(12)
C(15)	0.4612(5)	-0.0856(3)	0.4496(2)	0.0469(11)
C(16)	0.3349(4)	-0.0640(3)	0.4289(2)	0.0406(10)

S(1)-P(1)	194.7(2)
P(1)-N(1)	168.7(4)
P(1)-C(1)	180.1(5)
P(1)-C(3)	181.9(5)
S(2)-P(2)	195.0(2)
P(2)-N(1)	166.5(4)
P(2)-C(5)	179.9(4)
P(2)-C(11)	180.6(4)

106.6(3)
109.5(2)
104.1(3)
109.21(17)
114.5(2)
112.7(2)
103.5(2)
106.29(19)
106.36(19)
114.07(16)
112.78(15)
113.02(15)
131.8(3)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for l16.

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A²) for l16. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^{*} b^{*} \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0581(8)	0.0489(7)	0.0454(7)	-0.0041(5)	0.0067(6)	0.0023(6)
P(1)	0.0432(7)	0.0390(6)	0.0447(7)	-0.0032(5)	-0.0045(5)	0.0060(5)
S(2)	0.0483(7)	0.0453(6)	0.0417(6)	0.0115(5)	-0.0114(5)	-0.0106(5)
P(2)	0.0283(5)	0.0327(5)	0.0322(6)	0.0005(4)	-0.0038(4)	-0.0040(4)
N(1)	0.0340(19)	0.036(2)	0.034(2)	0.0001(17)	-0.0026(16)	-0.0009(16)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A²) for l16.

	х	У	Z	U(eq)
H(1N)	0.051(4)	0.012(3)	0.4247(19)	0.009(11)

Table 6. Hydrogen-bonds for I16 [A and deg.].

D-H	d(D-H)	d(HA)	<dha< th=""><th>d(DA)</th><th>А</th></dha<>	d(DA)	А
N1-H1N	0.644	2.787	164.56	3.412	S1[-x,-y,-z+1]

6.7 Daten zu (Ph₂P(S))₂NH, [V8]

Table 1. Crystal data and structure refinement for I7.

Identification code	17		
Empirical formula	C24 H21 N P2 S2		
Formula weight	449.48		
Temperature	133(2) K		
Wavelength	0.71073 A		
Crystal system, space group	Triclinic, $P\overline{1}$		
Unit cell dimensions	a = 10.6131(5) A	alpha = 64.304(3) deg.	
	b = 10.7958(5) A	beta = 75.646(3) deg.	
	c = 11.0423(4) A	gamma = 80.651(3) deg.	
Volume	1102.29(8) A^3		
Z, Calculated density	2, 1.354 Mg/m^3		
Absorption coefficient	0.398 mm^-1		
F(000)	468		
Theta range for data collection	1.98 to 24.40 deg.		
Index ranges	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -12<=l<=12		
Reflections collected / unique	13268 / 3602 [R(ir	nt) = 0.0239]	
Observed reflections	3371		
[I>2sigma(I)]			
Completeness to theta = 24.40	99.3%		
Absorption correction	Numerical		
Max. and min. transmission	0.9353 and 0.8288	3	
Refinement method	Full-matrix least-so	quares on F^2	
Data / restraints / parameters	3602 / 0 / 262		
Goodness-of-fit on F^2	1.048		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0669		
R indices (all data)	R1 = 0.0277, wR2	= 0.0679	
Largest diff. peak and hole	0.393 and -0.333	e.A^-3	

Die detilierten Kristalldaten finden sich bereits dreimal in der Cambridge Structural Database (CSD) unter den kürzeln "BOLGEO", "BOLGEO01" und "BOLGEO02" wieder. Daher sei hier auf weitere Datenanhänge verzichtet.

6.8 Daten zu (Et₂P(S))₂NH, [V9]

Table 1. Crystal data and structure refinement for I17.

Identification code	117
Empirical formula	C8 H21 N P2 S2
Formula weight	257.32
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 11.5647(4) A alpha = 90.728(3) deg.
	b = 15.3812(6) A beta = 90.162(3) deg.
	c = 15.4843(6) A gamma = 92.972(3) deg.
Volume	2750.39(18) A^3
Z, Calculated density	8, 1.243 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.584 mm^-1
F(000)	1104
Theta range for data collection	1.76 to 26.62 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -19<=k<=19, -19<=l<=17
Reflections collected / unique	25098 / 11388 [R(int) = 0.0383]
Observed reflections	9557
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 26.62	98.4%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	11388 / 0 / 501
Goodness-of-fit on F^2	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.1007
R indices (all data)	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1055
Largest diff. peak and hole	0.953 and -0.398 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic

displacement parameters (A^2) for 117.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	У	Z	U(eq)
P(1)	0.5388(1)	0.7670(1)	0.2494(1)	0.03398(13)
P(2)	0.5141(1)	0.5712(1)	0.2034(1)	0.03419(13)
P(3)	0.2957(1)	0.2608(1)	0.2315(1)	0.03407(13)
P(4)	0.2783(1)	0.2240(1)	0.4277(1)	0.03518(13)
P(5)	0.7398(1)	0.2598(1)	0.3323(1)	0.03571(13)
P(6)	0.7442(1)	0.1871(1)	0.1458(1)	0.03634(13)
P(7)	0.9746(1)	0.6712(1)	0.2561(1)	0.03542(13)
P(8)	0.9992(1)	0.8636(1)	0.2005(1)	0.04323(15)
S(1)	0.6707(1)	0.8447(1)	0.2861(1)	0.03879(14)
S(2)	0.3540(1)	0.5846(1)	0.1684(1)	0.04229(14)
S(3)	0.4276(1)	0.2924(1)	0.1568(1)	0.03837(13)
S(4)	0.1158(1)	0.1860(1)	0.4155(1)	0.04485(15)
S(5)	0.6169(1)	0.3036(1)	0.4058(1)	0.04140(14)
S(6)	0.9050(1)	0.1587(1)	0.1618(1)	0.04286(14)
S(7)	0.8429(1)	0.5979(1)	0.2974(1)	0.03978(14)
S(8)	1.1588(1)	0.8473(1)	0.1661(1)	0.04814(16)
N(1)	0.5843(2)	0.6668(1)	0.2301(1)	0.0341(4)
N(2)	0.3431(2)	0.2495(1)	0.3330(1)	0.0357(4)
N(3)	0.6852(2)	0.2307(1)	0.2347(1)	0.0375(4)
N(4)	0.9305(2)	0.7701(1)	0.2327(1)	0.0370(4)
C(1)	0.4716(2)	0.8046(2)	0.1523(2)	0.0415(5)
C(2)	0.5552(3)	0.8164(2)	0.0777(2)	0.0503(6)
C(3)	0.4276(2)	0.7574(2)	0.3304(2)	0.0424(5)
C(4)	0.3790(2)	0.8436(2)	0.3583(2)	0.0496(6)
C(5)	0.5318(2)	0.5000(2)	0.2935(2)	0.0402(5)
C(6)	0.4708(3)	0.5255(2)	0.3760(2)	0.0509(6)
C(7)	0.6041(2)	0.5239(2)	0.1227(2)	0.0395(5)
C(8)	0.6154(3)	0.5750(2)	0.0389(2)	0.0489(6)
C(9)	0.2193(2)	0.1606(2)	0.1982(2)	0.0433(6)
C(10)	0.2976(3)	0.0881(2)	0.1729(2)	0.0545(7)
C(11)	0.1908(2)	0.3435(2)	0.2344(2)	0.0433(6)
C(12)	0.1374(2)	0.3632(2)	0.1471(2)	0.0500(6)
C(13)	0.3693(2)	0.1449(2)	0.4731(2)	0.0411(5)
C(14)	0.3712(3)	0.0596(2)	0.4220(2)	0.0535(7)
C(15)	0.3046(2)	0.3186(2)	0.4964(2)	0.0407(5)

	x	v	7	U(ea)
C(16)	0.2226(2)	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0.4755(2)	0.0472(6)
C(10)	0.2330(2)	0.3901(2)	0.4755(2)	0.0472(0)
C(17)	0.8554(2)	0.3411(2)	0.3144(2)	0.0421(5)
C(18)	0.9101(2)	0.3787(2)	0.3973(2)	0.0505(7)
C(19)	0.8052(2)	0.1664(2)	0.3780(2)	0.0429(5)
C(20)	0.7213(3)	0.0879(2)	0.3896(2)	0.0536(7)
C(21)	0.6470(2)	0.0946(2)	0.1196(2)	0.0442(6)
C(22)	0.6749(2)	0.0498(2)	0.0341(2)	0.0492(6)
C(23)	0.7231(2)	0.2635(2)	0.0601(2)	0.0412(5)
C(24)	0.7971(2)	0.3478(2)	0.0683(2)	0.0505(6)
C(25)	1.0883(2)	0.6866(2)	0.3357(2)	0.0442(6)
C(26)	1.1393(2)	0.6026(2)	0.3664(2)	0.0509(6)
C(27)	1.0398(2)	0.6266(2)	0.1607(2)	0.0456(6)
C(28)	0.9538(3)	0.5973(2)	0.0905(2)	0.0543(7)
C(29)	0.9839(3)	0.9427(2)	0.2879(2)	0.0584(8)
C(30)	1.0442(3)	0.9233(2)	0.3712(2)	0.0672(9)
C(31)	0.9068(3)	0.9051(2)	0.1193(2)	0.0584(7)
C(32)	0.8977(3)	0.8515(2)	0.0411(2)	0.0751(10)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for l17.

P(1)-N(1)	167.7(2)
P(1)-C(3)	180.1(3)
P(1)-C(1)	180.6(2)
P(1)-S(1)	196.6(1)
P(2)-N(1)	168.9(2)
P(2)-C(7)	179.8(2)
P(2)-C(5)	180.3(2)
P(2)-S(2)	195.0(1)
P(3)-N(2)	167.7(2)
P(3)-C(11)	180.3(2)
P(3)-C(9)	180.5(2)
P(3)-S(3)	196.2(1)
P(4)-N(2)	168.9(2)
P(4)-C(13)	179.9(2)
P(4)-C(15)	180.4(2)
P(4)-S(4)	194.7(1)
P(5)-N(3)	168.2(2)
P(5)-C(17)	180.7(2)

C(7)-P(2)-S(2)	115.10(9)
C(5)-P(2)-S(2)	114.77(9)
N(2)-P(3)-C(11)	106.94(11)
N(2)-P(3)-C(9)	108.43(12)
C(11)-P(3)-C(9)	106.82(12)
N(2)-P(3)-S(3)	109.22(8)
C(11)-P(3)-S(3)	112.31(9)
C(9)-P(3)-S(3)	112.88(9)
N(2)-P(4)-C(13)	103.68(11)
N(2)-P(4)-C(15)	105.28(11)
C(13)-P(4)-C(15)	103.57(11)
N(2)-P(4)-S(4)	113.64(8)
C(13)-P(4)-S(4)	114.97(9)
C(15)-P(4)-S(4)	114.47(9)
N(3)-P(5)-C(17)	106.98(11)
N(3)-P(5)-C(19)	108.26(11)
C(17)-P(5)-C(19)	106.89(12)
N(3)-P(5)-S(5)	109.77(8)

P(5)-C(19)	180.8(2)	C(17)-P(5)-S(5)	112.29(9)
P(5)-S(5)	196.5(1)	C(19)-P(5)-S(5)	112.41(9)
P(6)-N(3)	168.5(2)	N(3)-P(6)-C(21)	103.77(11)
P(6)-C(21)	180.8(2)	N(3)-P(6)-C(23)	105.86(11)
P(6)-C(23)	180.9(3)	C(21)-P(6)-C(23)	104.68(12)
P(6)-S(6)	194.7(1)	N(3)-P(6)-S(6)	113.40(8)
P(7)-N(4)	167.3(2)	C(21)-P(6)-S(6)	114.40(9)
P(7)-C(27)	180.5(3)	C(23)-P(6)-S(6)	113.72(9)
P(7)-C(25)	180.5(3)	N(4)-P(7)-C(27)	108.28(12)
P(7)-S(7)	196.1(1)	N(4)-P(7)-C(25)	106.84(11)
P(8)-N(4)	168.8(2)	C(27)-P(7)-C(25)	106.68(13)
P(8)-C(31)	179.2(3)	N(4)-P(7)-S(7)	109.57(8)
P(8)-C(29)	182.4(3)	C(27)-P(7)-S(7)	112.47(9)
P(8)-S(8)	195.1(1)	C(25)-P(7)-S(7)	112.74(9)
N(1)-P(1)-C(3)	107.35(11)	N(4)-P(8)-C(31)	104.93(13)
N(1)-P(1)-C(1)	108.36(11)	N(4)-P(8)-C(29)	106.52(13)
C(3)-P(1)-C(1)	107.02(12)	C(31)-P(8)-C(29)	101.49(15)
N(1)-P(1)-S(1)	109.56(8)	N(4)-P(8)-S(8)	112.47(8)
C(3)-P(1)-S(1)	112.53(9)	C(31)-P(8)-S(8)	115.98(12)
C(1)-P(1)-S(1)	111.83(9)	C(29)-P(8)-S(8)	114.30(10)
N(1)-P(2)-C(7)	104.55(11)	P(1)-N(1)-P(2)	132.83(13)
N(1)-P(2)-C(5)	106.40(11)	P(3)-N(2)-P(4)	134.27(13)
C(7)-P(2)-C(5)	102.05(12)	P(5)-N(3)-P(6)	132.68(13)
N(1)-P(2)-S(2)	112.81(8)	P(7)-N(4)-P(8)	133.81(14)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for l17. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^* b^* \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	0.0346(3)	0.0301(3)	0.0371(3)	-0.0005(2)	-0.0016(2)	0.0016(2)
P(2)	0.0356(3)	0.0308(3)	0.0359(3)	-0.0009(2)	-0.0013(2)	-0.0013(2)
P(3)	0.0337(3)	0.0332(3)	0.0350(3)	0.0004(2)	-0.0022(2)	-0.0007(2)
P(4)	0.0363(3)	0.0338(3)	0.0352(3)	0.0022(2)	0.0008(2)	-0.0010(2)
P(5)	0.0340(3)	0.0354(3)	0.0375(3)	0.0020(2)	-0.0013(2)	-0.0001(2)
P(6)	0.0362(3)	0.0348(3)	0.0378(3)	0.0006(2)	0.0007(2)	0.0005(2)
P(7)	0.0336(3)	0.0319(3)	0.0408(3)	0.0023(2)	-0.0006(2)	0.0009(2)
P(8)	0.0397(3)	0.0376(3)	0.0523(4)	0.0115(3)	0.0001(3)	-0.0016(2)
S(1)	0.0382(3)	0.0332(3)	0.0445(3)	-0.0036(2)	-0.0023(2)	-0.0015(2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(2)	0.0359(3)	0.0425(3)	0.0481(4)	-0.0047(3)	-0.0053(3)	-0.0005(2)
S(3)	0.0380(3)	0.0400(3)	0.0369(3)	0.0036(2)	0.0006(2)	-0.0008(2)
S(4)	0.0375(3)	0.0473(3)	0.0489(4)	0.0026(3)	0.0030(3)	-0.0062(3)
S(5)	0.0377(3)	0.0468(3)	0.0396(3)	-0.0016(3)	0.0006(2)	0.0023(2)
S(6)	0.0376(3)	0.0415(3)	0.0498(4)	0.0004(3)	0.0011(3)	0.0051(2)
S(7)	0.0368(3)	0.0349(3)	0.0475(3)	0.0063(2)	0.0003(2)	-0.0011(2)
S(8)	0.0395(3)	0.0495(4)	0.0548(4)	0.0077(3)	0.0047(3)	-0.0053(3)
N(1)	0.0320(10)	0.0307(9)	0.0396(11)	-0.0005(8)	-0.0047(8)	0.0015(8)
N(2)	0.0317(10)	0.0373(10)	0.0378(11)	0.0005(8)	-0.0004(8)	-0.0026(8)
N(3)	0.0332(10)	0.0420(11)	0.0375(11)	-0.0002(8)	0.0004(8)	0.0035(8)
N(4)	0.0326(11)	0.0353(10)	0.0432(12)	0.0045(8)	0.0014(9)	0.0012(8)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A^2) for I17.

	х	У	Z	U(eq)
H(1N)	0.644(2)	0.6614(17)	0.2465(17)	0.034(7)
H(2N)	0.408(3)	0.262(2)	0.338(2)	0.062(10)
H(3N)	0.617(3)	0.2473(19)	0.2308(19)	0.052(8)
H(4N)	0.872(3)	0.777(2)	0.245(2)	0.050(9)

Table 6. Hydrogen-bonds for I17 [A and deg.].

D-H	d(D-H)	d(HA)	<dha< th=""><th>d(DA)</th><th>А</th></dha<>	d(DA)	А
N1-H1N	0.743	2.668	164.94	3.391	S7
N2-H2N	0.764	2.678	163.25	3.416	S5
N3-H3N	0.846	2.596	157.91	3.395	S3
N4-H4N	0.719	2.672	165.56	3.373	S1

6.9 Daten zu Ph₂P(S)NPⁱPr₂P(S)ⁱPr₂, [V1]

Table 1. Crystal data and structure refinement for I5.

Identification code	15			
Empirical formula	C24 H38 N P3 S2			
Formula weight	497.58			
Temperature	133(2) К			
Wavelength	0.71073 A			
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c			
Unit cell dimensions	a = 9.2252(4) A alpha = 90 deg.			
	b = 16.2813(7) A beta = 92.732(3) deg.			
	c = 17.6202(8) A gamma = 90 deg.			
Volume	2643.5(2) A^3			
Z, Calculated density	4, 1.250 Mg/m^3			
Absorption coefficient	0.395 mm^-1			
F(000)	1064			
Theta range for data collection	1.70 to 24.80 deg.			
Index ranges	-10<=h<=10, -19<=k<=19, -20<=l<=20			
Reflections collected / unique	38695 / 4537 [R(int) = 0.0695]			
Observed reflections	3996			
[I>2sigma(I)]				
Completeness to theta = 24.80	99.8%			
Absorption correction	None			
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²			
Data / restraints / parameters	4537 / 0 / 271			
Goodness-of-fit on F^2	1.062			
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0726			
R indices (all data)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0740			
Largest diff. peak and hole	0.329 and -0.348 e.A^-3			

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (A^2) for I5.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	у	Z	U(eq)
S(1)	0.6408(1)	0.9125(1)	0.1824(1)	0.02440(11)
S(2)	0.3821(1)	0.7275(1)	0.3252(1)	0.02526(11)
P(1)	0.8191(1)	0.9055(1)	0.2475(1)	0.01668(10)
P(2)	0.7638(1)	0.7451(1)	0.3200(1)	0.01547(10)
P(3)	0.5547(1)	0.7634(1)	0.3847(1)	0.01607(10)
N(1)	0.8428(1)	0.8289(1)	0.3051(1)	0.0192(3)
C(1)	0.9817(2)	0.9082(1)	0.1925(1)	0.0183(3)
C(2)	0.9789(2)	0.9441(1)	0.1211(1)	0.0240(3)
C(3)	1.1059(2)	0.9507(1)	0.0821(1)	0.0299(4)
C(4)	1.2354(2)	0.9211(1)	0.1141(1)	0.0276(4)
C(5)	1.2390(2)	0.8838(1)	0.1846(1)	0.0276(4)
C(6)	1.1125(2)	0.8771(1)	0.2237(1)	0.0243(3)
C(7)	0.8383(2)	0.9955(1)	0.3090(1)	0.0180(3)
C(8)	0.7460(2)	1.0624(1)	0.2987(1)	0.0232(3)
C(9)	0.7581(2)	1.1296(1)	0.3472(1)	0.0285(4)
C(10)	0.8623(2)	1.1303(1)	0.4064(1)	0.0283(4)
C(11)	0.9563(2)	1.0642(1)	0.4164(1)	0.0280(4)
C(12)	0.9452(2)	0.9973(1)	0.3681(1)	0.0237(3)
C(13)	0.6960(2)	0.6890(1)	0.2355(1)	0.0232(3)
C(14)	0.7953(2)	0.6989(1)	0.1688(1)	0.0337(4)
C(15)	0.6627(2)	0.5987(1)	0.2524(1)	0.0306(4)
C(16)	0.8951(2)	0.6826(1)	0.3762(1)	0.0224(3)
C(17)	1.0146(2)	0.6521(1)	0.3252(1)	0.0314(4)
C(18)	0.9644(2)	0.7314(1)	0.4428(1)	0.0292(4)
C(19)	0.5745(2)	0.7090(1)	0.4769(1)	0.0214(3)
C(20)	0.5608(2)	0.6161(1)	0.4659(1)	0.0278(4)
C(21)	0.4595(2)	0.7393(1)	0.5304(1)	0.0296(4)
C(22)	0.5590(2)	0.8755(1)	0.3996(1)	0.0211(3)
C(23)	0.6727(2)	0.9027(1)	0.4600(1)	0.0284(4)
C(24)	0.4086(2)	0.9119(1)	0.4119(1)	0.0317(4)

S(1)-P(1)	196.3(1)
S(2)-P(3)	195.4(1)
P(1)-N(1)	161.6(1)
P(1)-C(1)	182.4(2)
P(1)-C(7)	182.6(2)
P(2)-N(1)	157.5(1)
P(2)-C(13)	183.1(2)
P(2)-C(16)	183.5(2)
P(2)-P(3)	230.7(1)
P(3)-C(22)	184.4(2)
P(3)-C(19)	185.1(2)

Tuble 5. Dona lengens [pin] and angles [deg] for 15.	Table 3.	Bond lengths	[pm] and	angles	[deg]	for I5.
--	----------	--------------	----------	--------	-------	---------

N(1)-P(1)-C(1)	105.14(7)
N(1)-P(1)-C(7)	103.86(7)
C(1)-P(1)-C(7)	103.72(7)
N(1)-P(1)-S(1)	119.76(5)
C(1)-P(1)-S(1)	112.08(5)
C(7)-P(1)-S(1)	110.81(5)
N(1)-P(2)-C(13)	116.10(7)
N(1)-P(2)-C(16)	105.78(7)
C(13)-P(2)-C(16)	110.68(7)
N(1)-P(2)-P(3)	112.04(5)
C(13)-P(2)-P(3)	101.80(5)
C(16)-P(2)-P(3)	110.50(5)
C(22)-P(3)-C(19)	110.37(7)
C(22)-P(3)-S(2)	112.56(5)
C(19)-P(3)-S(2)	111.82(5)
C(22)-P(3)-P(2)	100.67(5)
C(19)-P(3)-P(2)	108.81(5)
S(2)-P(3)-P(2)	112.05(2)
P(2)-N(1)-P(1)	136.34(8)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for I5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^* b^* \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0171(2)	0.0317(2)	0.0239(2)	-0.00028(16)	-0.00439(15)	-0.00029(16)
S(2)	0.0158(2)	0.0279(2)	0.0318(2)	-0.00179(17)	-0.00228(15)	-0.00269(16)
P(1)	0.0138(2)	0.0188(2)	0.01751(19)	0.00170(14)	0.00079(14)	-0.00082(14)
P(2)	0.0138(2)	0.0153(2)	0.01734(19)	-0.00108(14)	0.00184(14)	-0.00017(14)
P(3)	0.0149(2)	0.0156(2)	0.01789(19)	-0.00033(14)	0.00256(14)	-0.00034(14)
N(1)	0.0162(6)	0.0204(7)	0.0212(6)	0.0022(5)	0.0012(5)	-0.0022(5)
6.10 Daten zu ^tBu₂P(S)NPPh₂P(S)Ph₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for ar030.

Identification code	ar030
Empirical formula	C32 H38 N P3 S2
Formula weight	593.66
Temperature	133(2) К
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.7279(14) A alpha = 90 deg.
	b = 22.881(3) A beta = 98.876(11) deg.
	c = 12.8079(17) A gamma = 90 deg.
Volume	3106.2(7) A^3
Z, Calculated density	4, 1.269 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.348 mm^-1
F(000)	1256
Theta range for data collection	1.78 to 24.69 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -26<=k<=26, -15<=l<=14
Reflections collected / unique	27919 / 5231 [R(int) = 0.2568]
Observed reflections	1680
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.69	99.1%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5231 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F^2	0.902
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1055, wR2 = 0.2182
R indices (all data)	R1 = 0.2669, wR2 = 0.2857
Largest diff. peak and hole	1.468 and -0.439 e.A^-3

displacement parameters (A^2) for ar030.

	x	У	Z	U(eq)
S(1)	0.8294(3)	-0.0001(1)	0.7799(3)	0.0721(11)
S(2)	1.2859(3)	0.2273(1)	0.8524(2)	0.0531(8)
P(1)	0.7923(3)	0.0776(1)	0.7141(3)	0.0493(8)
P(2)	1.0286(3)	0.1352(1)	0.8199(3)	0.0642(10)
P(3)	1.1317(3)	0.2085(2)	0.7575(3)	0.0634(10)
N(1)	0.9046(8)	0.1252(3)	0.7348(7)	0.047(2)
C(1)	0.6526(10)	0.1083(5)	0.7638(10)	0.057(3)
C(2)	0.6861(15)	0.1186(6)	0.8817(12)	0.096(5)
C(3)	0.5453(14)	0.0630(6)	0.7505(12)	0.100(5)
C(4)	0.6008(15)	0.1637(6)	0.7092(12)	0.096(5)
C(5)	0.7671(10)	0.0712(5)	0.5676(9)	0.055(3)
C(6)	0.6478(11)	0.0358(5)	0.5238(11)	0.076(4)
C(7)	0.7619(12)	0.1297(5)	0.5108(10)	0.069(4)
C(8)	0.8821(10)	0.0387(5)	0.5372(10)	0.066(4)
C(9)	0.9992(11)	0.1576(5)	0.9507(9)	0.052(3)
C(10)	1.0056(10)	0.1125(5)	1.0284(12)	0.064(4)
C(11)	0.9717(11)	0.1263(6)	1.1262(11)	0.062(3)
C(12)	0.9328(13)	0.1812(7)	1.1436(12)	0.073(4)
C(13)	0.9282(12)	0.2227(6)	1.0708(14)	0.076(4)
C(14)	0.9606(10)	0.2126(4)	0.9746(11)	0.056(3)
C(15)	1.1492(11)	0.0782(5)	0.8398(10)	0.061(3)
C(16)	1.2491(12)	0.0805(5)	0.9263(10)	0.066(4)
C(17)	1.3298(10)	0.0348(5)	0.9450(9)	0.053(3)
C(18)	1.3152(11)	-0.0132(4)	0.8790(10)	0.058(3)
C(19)	1.2211(11)	-0.0126(4)	0.7905(10)	0.052(3)
C(20)	1.1418(11)	0.0327(5)	0.7701(10)	0.056(3)
C(21)	1.1536(10)	0.1834(5)	0.6274(9)	0.046(3)
C(22)	1.0908(12)	0.2112(6)	0.5373(13)	0.076(4)
C(23)	1.1134(14)	0.1898(7)	0.4371(12)	0.086(4)
C(24)	1.1935(14)	0.1460(7)	0.4324(14)	0.078(4)
C(25)	1.2533(15)	0.1220(6)	0.5195(17)	0.091(5)
C(26)	1.2362(12)	0.1399(5)	0.6170(12)	0.067(4)
C(27)	1.0177(14)	0.2705(5)	0.7343(11)	0.072(4)
C(28)	1.0608(14)	0.3258(6)	0.7658(11)	0.085(5)
C(29)	0.9835(14)	0.3728(6)	0.7511(12)	0.084(4)
C(30)	0.8641(12)	0.3681(5)	0.6993(9)	0.057(3)
C(31)	0.8161(11)	0.3128(5)	0.6665(10)	0.059(3)
C(32)	0.8909(13)	0.2634(5)	0.6883(11)	0.064(4)

S(1)-P(1)	198.3(4)
S(2)-P(3)	194.4(4)
P(1)-N(1)	161.4(8)
P(1)-C(1)	185.4(12)
P(1)-C(5)	186.0(12)
P(2)-N(1)	160.1(8)
P(2)-C(9)	182.6(11)
P(2)-C(15)	182.7(11)
P(2)-P(3)	222.4(5)
P(3)-C(21)	181.1(12)
P(3)-C(27)	186.7(13)
N(1)-P(1)-C(1)	108.1(5)
N(1)-P(1)-C(5)	102.0(5)
C(1)-P(1)-C(5)	112.1(5)
N(1)-P(1)-S(1)	116.1(3)

	Table 3.	Bond	lengths	[pm]	and	angles	[dea]	for	ar030
--	----------	------	---------	------	-----	--------	-------	-----	-------

C(1)-P(1)-S(1)	108.3(4)
C(5)-P(1)-S(1)	110.3(4)
N(1)-P(2)-C(9)	115.0(5)
N(1)-P(2)-C(15)	119.3(5)
C(9)-P(2)-C(15)	106.9(6)
N(1)-P(2)-P(3)	105.7(4)
C(9)-P(2)-P(3)	106.5(4)
C(15)-P(2)-P(3)	101.9(4)
C(21)-P(3)-C(27)	105.6(6)
C(21)-P(3)-S(2)	115.3(4)
C(27)-P(3)-S(2)	113.8(5)
C(21)-P(3)-P(2)	103.5(4)
C(27)-P(3)-P(2)	106.2(5)
S(2)-P(3)-P(2)	111.4(2)
P(2)-N(1)-P(1)	136.8(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for ar030. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 pi^2 [h^2 a^{*} U11 + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U12]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.056(2)	0.0527(18)	0.108(3)	0.0166(18)	0.015(2)	0.0050(16)
S(2)	0.0387(17)	0.0606(18)	0.059(2)	-0.0034(15)	0.0055(14)	-0.0093(14)
P(1)	0.0352(17)	0.0491(17)	0.065(2)	-0.0006(15)	0.0115(15)	-0.0076(14)
P(2)	0.055(2)	0.071(2)	0.069(3)	-0.0013(18)	0.0152(18)	-0.0050(17)
P(3)	0.053(2)	0.079(2)	0.062(2)	-0.0051(18)	0.0178(17)	-0.0177(17)
N(1)	0.041(5)	0.052(5)	0.046(6)	-0.001(4)	0.000(4)	-0.010(4)

6.11 Daten zu Ph2P(S)NPPh2P(S)Ph2

Table 1. Crystal data and structure refinement for test.

Identification code	test
Empirical formula	C36 H30 N P3 S2
Formula weight	633.64
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pna21
Unit cell dimensions	a = 17.403(3) A alpha = 90 deg.
	b = 8.8845(14) A beta = 90 deg.
	c = 20.162(2) A gamma = 90 deg.
Volume	3117.4(8) A^3
Z, Calculated density	4, 1.350 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.352 mm^-1
F(000)	1320
Theta range for data collection	2.02 to 24.83 deg.
Index ranges	-20<=h<=18, -10<=k<=10, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	23511 / 5286 [R(int) = 0.1619]
Observed reflections	3229
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.83	98.5%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5286 / 1 / 379
Goodness-of-fit on F^2	0.903
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0548, wR2 = 0.0987
R indices (all data)	R1 = 0.1038, wR2 = 0.1151
Absolute structure parameter	0.40(12)
Largest diff. peak and hole	0.223 and -0.258 e.A^-3

displacement parameters (A^2) for test.

	х	У	Z	U(eq)	
P(1)	0.7703(1)	0.3094(2)	0.5560(1)	0.0422(4)	
P(2)	0.7080(1)	0.3495(2)	0.4207(1)	0.0393(4)	
P(3)	0.6513(1)	0.5591(2)	0.3809(1)	0.0393(4)	
S(1)	0.8267(1)	0.1196(2)	0.5472(1)	0.0543(5)	
S(3)	0.5754(1)	0.5154(2)	0.3118(1)	0.0470(4)	
N(1)	0.7428(3)	0.3982(5)	0.4896(2)	0.0397(13)	
C(1)	0.6863(4)	0.2905(6)	0.6091(3)	0.0393(15)	
C(2)	0.6741(4)	0.1595(7)	0.6458(3)	0.0450(17)	
C(3)	0.6095(4)	0.1481(7)	0.6854(3)	0.0526(18)	
C(4)	0.5566(4)	0.2647(7)	0.6904(3)	0.0470(17)	
C(5)	0.5692(4)	0.3957(7)	0.6537(3)	0.0516(19)	
C(6)	0.6332(4)	0.4089(7)	0.6147(3)	0.0453(17)	
C(7)	0.8236(4)	0.4538(6)	0.6001(3)	0.0409(15)	
C(8)	0.8759(4)	0.4102(7)	0.6495(3)	0.0468(17)	
C(9)	0.9091(4)	0.5197(8)	0.6906(3)	0.0523(18)	
C(10)	0.8923(4)	0.6723(8)	0.6812(3)	0.0511(18)	
C(11)	0.8428(4)	0.7155(7)	0.6317(3)	0.0455(17)	
C(12)	0.8090(4)	0.6069(6)	0.5905(3)	0.0460(17)	
C(13)	0.7781(4)	0.3042(6)	0.3571(3)	0.0355(15)	
C(14)	0.7588(4)	0.2999(7)	0.2897(3)	0.0434(17)	
C(15)	0.8168(4)	0.2730(7)	0.2441(3)	0.0462(17)	
C(16)	0.8900(4)	0.2517(6)	0.2625(3)	0.0446(17)	
C(17)	0.9100(4)	0.2571(7)	0.3295(3)	0.0495(18)	
C(18)	0.8530(4)	0.2824(6)	0.3762(4)	0.0417(15)	
C(19)	0.6331(4)	0.2102(5)	0.4215(3)	0.0372(15)	
C(20)	0.5770(4)	0.2252(6)	0.4709(3)	0.0407(15)	
C(21)	0.5163(4)	0.1219(7)	0.4739(3)	0.0452(16)	
C(22)	0.5117(4)	0.0059(7)	0.4277(4)	0.0495(17)	
C(23)	0.5670(4)	-0.0103(6)	0.3788(3)	0.0437(15)	
C(24)	0.6274(4)	0.0928(6)	0.3759(3)	0.0428(16)	
C(25)	0.7301(4)	0.6760(6)	0.3558(3)	0.0374(15)	
C(26)	0.7209(4)	0.7688(6)	0.2992(3)	0.0415(16)	
C(27)	0.7768(4)	0.8718(6)	0.2829(3)	0.0471(18)	
C(28)	0.8424(4)	0.8822(7)	0.3186(3)	0.0519(18)	
C(29)	0.8539(4)	0.7899(7)	0.3734(4)	0.0510(18)	

	х	У	Z	U(eq)
C(30)	0.7973(4)	0.6876(6)	0.3915(3)	0.0471(17)
C(31)	0.6095(4)	0.6457(6)).6457(6) 0.4550(3)	
C(32)	0.6493(4)	0.7543(7)	0.4893(3)	0.0452(16)
C(33)	0.6158(4)	0.8212(7)	0.5449(3)	0.0529(18)
C(34)	0.5428(5)	0.7755(7)	0.5647(3)	0.055(2)
C(35)	0.5029(4)	0.6670(7)	0.5295(3)	0.0518(18)
C(36)	0.5365(4)	0.6023(7)	0.4739(3)	0.0458(17)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for test.

P(1)-N(1)	162.7(5)
P(1)-C(7)	181.6(6)
P(1)-C(1)	182.0(7)
P(1)-S(1)	195.8(2)
P(2)-N(1)	157.5(5)
P(2)-C(19)	179.7(6)
P(2)-C(13)	181.5(6)
P(2)-P(3)	225.6(2)
P(3)-C(25)	179.4(6)
P(3)-C(31)	183.1(6)
P(3)-S(3)	195.8(2)
N(1)-P(1)-C(7)	102.2(3)
N(1)-P(1)-C(1)	107.0(3)
C(7)-P(1)-C(1)	100.8(3)
N(1)-P(1)-S(1)	119.3(2)

C(7)-P(1)-S(1)	113.4(2)
C(1)-P(1)-S(1)	112.1(2)
N(1)-P(2)-C(19)	117.4(3)
N(1)-P(2)-C(13)	115.1(3)
C(19)-P(2)-C(13)	109.9(3)
N(1)-P(2)-P(3)	104.77(18)
C(19)-P(2)-P(3)	104.7(2)
C(13)-P(2)-P(3)	103.1(2)
C(25)-P(3)-C(31)	106.9(3)
C(25)-P(3)-S(3)	115.4(2)
C(31)-P(3)-S(3)	113.3(2)
C(25)-P(3)-P(2)	104.1(2)
C(31)-P(3)-P(2)	103.32(19)
S(3)-P(3)-P(2)	112.61(9)
P(2)-N(1)-P(1)	134.9(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for test. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^{*} b^{*} \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	0.0516(11)	0.0334(8)	0.0416(10)	0.0001(8)	-0.0005(9)	0.0021(8)
P(2)	0.0465(10)	0.0307(8)	0.0406(9)	-0.0006(8)	-0.0010(9)	0.0008(7)
P(3)	0.0472(10)	0.0302(8)	0.0404(10)	0.0009(8)	-0.0026(9)	0.0001(7)
S(1)	0.0707(13)	0.0414(9)	0.0508(11)	0.0020(9)	0.0028(10)	0.0123(9)
S(3)	0.0526(11)	0.0401(9)	0.0484(10)	0.0000(8)	-0.0073(9)	-0.0011(8)
N(1)	0.065(4)	0.027(2)	0.027(3)	0.003(2)	0.000(2)	0.005(2)

6.12 Daten zu ^tBu₂P(S)NH-S-S-NHP(S)^tBu₂, [V2]

Table 1. Crystal data and structure refinement for I4.

Identification code	14
Empirical formula	C16 H38 N2 P2 S4
Formula weight	448.66
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 16.0873(6) A alpha = 90 deg.
	b = 12.3389(3) A beta = 101.368(3) deg.
	c = 24.4721(9) A gamma = 90 deg.
Volume	4762.4(3) A^3
Z, Calculated density	8, 1.252 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.537 mm^-1
F(000)	1936
Theta range for data collection	1.68 to 24.84 deg.
Index ranges	-18<=h<=15, -14<=k<=14, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	66205 / 8182 [R(int) = 0.0638]
Observed reflections	6918
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.84	99.3%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8182 / 0 / 473
Goodness-of-fit on F^2	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0659
R indices (all data)	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0682
Largest diff. peak and hole	0.400 and -0.277 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (A^2) for I4.

	х	у	Z	U(eq)
S(1)	0.5721(1)	0.3013(1)	0.0779(1)	0.02470(10)
S(2)	0.6597(1)	0.3854(1)	0.2172(1)	0.02822(11)
S(3)	0.7657(1)	0.4052(1)	0.1845(1)	0.03144(11)
S(4)	0.7112(1)	0.6750(1)	0.1921(1)	0.02797(10)
S(5)	0.0869(1)	0.8200(1)	0.0844(1)	0.02411(10)
S(6)	0.2667(1)	0.9282(1)	0.1871(1)	0.02423(10)
S(7)	0.1667(1)	0.9562(1)	0.2246(1)	0.02503(10)
S(8)	0.1877(1)	1.2287(1)	0.1945(1)	0.02778(10)
P(1)	0.5629(1)	0.2138(1)	0.1435(1)	0.01913(10)
P(2)	0.7292(1)	0.6108(1)	0.1220(1)	0.01936(10)
P(3)	0.1998(1)	0.7539(1)	0.1052(1)	0.01915(10)
P(4)	0.0804(1)	1.1515(1)	0.1696(1)	0.01925(10)
N(1)	0.6271(1)	0.2564(1)	0.2025(1)	0.0257(3)
N(2)	0.7370(1)	0.4733(1)	0.1235(1)	0.0247(3)
N(3)	0.2586(1)	0.7968(1)	0.1661(1)	0.0228(3)
N(4)	0.0895(1)	1.0154(1)	0.1779(1)	0.0239(3)
C(1)	0.4541(1)	0.2230(2)	0.1588(1)	0.0285(4)
C(2)	0.4494(1)	0.1779(2)	0.2165(1)	0.0486(6)
C(3)	0.4328(2)	0.3442(2)	0.1585(1)	0.0537(6)
C(4)	0.3895(1)	0.1657(2)	0.1145(1)	0.0569(7)
C(5)	0.5991(1)	0.0722(1)	0.1347(1)	0.0286(4)
C(6)	0.5552(2)	0.0318(2)	0.0767(1)	0.0536(6)
C(7)	0.5827(2)	-0.0063(2)	0.1795(1)	0.0483(6)
C(8)	0.6944(2)	0.0775(2)	0.1363(1)	0.0488(6)
C(9)	0.6376(1)	0.6342(1)	0.0638(1)	0.0229(4)
C(10)	0.6360(1)	0.7542(1)	0.0466(1)	0.0368(5)
C(11)	0.5571(1)	0.6092(2)	0.0864(1)	0.0308(4)
C(12)	0.6374(1)	0.5623(1)	0.0122(1)	0.0273(4)
C(13)	0.8325(1)	0.6575(1)	0.1067(1)	0.0263(4)
C(14)	0.8452(1)	0.6240(2)	0.0487(1)	0.0393(5)
C(15)	0.9018(1)	0.6026(2)	0.1500(1)	0.0371(5)
C(16)	0.8428(1)	0.7807(2)	0.1141(1)	0.0418(5)
C(17)	0.2666(1)	0.7857(1)	0.0527(1)	0.0261(4)
C(18)	0.2572(1)	0.9075(2)	0.0387(1)	0.0327(4)
C(19)	0.2353(1)	0.7221(2)	-0.0013(1)	0.0321(4)

	x	У	Z	U(eq)
C(20)	0.3604(1)	0.7619(2)	0.0754(1)	0.0381(5)
C(21)	0.1879(1)	0.6054(1)	0.1172(1)	0.0242(4)
C(22)	0.1550(1)	0.5933(2)	0.1717(1)	0.0304(4)
C(23)	0.2699(1)	0.5400(1)	0.1213(1)	0.0317(4)
C(24)	0.1201(1)	0.5598(1)	0.0695(1)	0.0309(4)
C(25)	0.0396(1)	1.1653(1)	0.0929(1)	0.0253(4)
C(26)	0.0067(1)	1.2811(2)	0.0800(1)	0.0354(4)
C(27)	-0.0305(1)	1.0839(1)	0.0692(1)	0.0295(4)
C(28)	0.1155(1)	1.1452(2)	0.0647(1)	0.0391(5)
C(29)	0.0015(1)	1.1914(1)	0.2121(1)	0.0262(4)
C(30)	0.0330(1)	1.1456(2)	0.2710(1)	0.0324(4)
C(31)	-0.0029(1)	1.3153(2)	0.2173(1)	0.0385(5)
C(32)	-0.0863(1)	1.1447(2)	0.1893(1)	0.0364(4)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for I4.

S(1)-P(1)	196.5(1)
S(2)-N(1)	169.2(2)
S(2)-S(3)	203.8(1)
S(3)-N(2)	169.6(2)
S(4)-P(2)	196.0(1)
S(5)-P(3)	196.3(1)
S(6)-N(3)	169.8(1)
S(6)-S(7)	203.4(1)
S(7)-N(4)	168.1(2)
S(8)-P(4)	196.1(1)
P(1)-N(1)	168.4(2)
P(1)-C(1)	186.4(2)
P(1)-C(5)	186.7(2)
P(2)-N(2)	170.1(1)
P(2)-C(9)	185.9(2)
P(2)-C(13)	186.6(2)
P(3)-N(3)	168.5(2)
P(3)-C(21)	187.1(2)
P(3)-C(17)	187.2(2)
P(4)-N(4)	169.4(1)
P(4)-C(29)	186.0(2)
P(4)-C(25)	186.9(2)

N(1)-P(1)-C(5)	103.82(8)
C(1)-P(1)-C(5)	114.05(9)
N(1)-P(1)-S(1)	113.33(6)
C(1)-P(1)-S(1)	110.81(6)
C(5)-P(1)-S(1)	110.10(6)
N(2)-P(2)-C(9)	102.42(7)
N(2)-P(2)-C(13)	104.30(8)
C(9)-P(2)-C(13)	113.61(8)
N(2)-P(2)-S(4)	114.02(6)
C(9)-P(2)-S(4)	112.09(6)
C(13)-P(2)-S(4)	110.03(6)
N(3)-P(3)-C(21)	103.06(8)
N(3)-P(3)-C(17)	104.04(8)
C(21)-P(3)-C(17)	113.81(8)
N(3)-P(3)-S(5)	115.30(5)
C(21)-P(3)-S(5)	109.21(6)
C(17)-P(3)-S(5)	111.24(6)
N(4)-P(4)-C(29)	104.32(8)
N(4)-P(4)-C(25)	102.48(7)
C(29)-P(4)-C(25)	113.20(8)
N(4)-P(4)-S(8)	113.25(6)
C(29)-P(4)-S(8)	110.67(6)

		_		
N(1)-S(2)-S(3)	106.10(6)		C(25)-P(4)-S(8)	112.43(6)
N(2)-S(3)-S(2)	107.52(6)		P(1)-N(1)-S(2)	126.01(9)
N(3)-S(6)-S(7)	106.14(6)		S(3)-N(2)-P(2)	121.30(9)
N(4)-S(7)-S(6)	108.07(6)		P(3)-N(3)-S(6)	124.34(9)
N(1)-P(1)-C(1)	104.51(8)		S(7)-N(4)-P(4)	123.18(9)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for I4. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^* b^* \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0266(2)	0.0279(2)	0.0193(2)	0.00502(16)	0.00371(17)	-0.00328(17)
S(2)	0.0374(3)	0.0237(2)	0.0217(2)	-0.00009(16)	0.00127(19)	-0.00234(18)
S(3)	0.0242(2)	0.0278(2)	0.0374(3)	0.01005(18)	-0.0060(2)	-0.00144(18)
S(4)	0.0265(2)	0.0379(2)	0.0203(2)	-0.00711(17)	0.00646(18)	-0.00137(19)
S(5)	0.0198(2)	0.0299(2)	0.0214(2)	-0.00350(16)	0.00112(17)	0.00658(17)
S(6)	0.0233(2)	0.0244(2)	0.0237(2)	-0.00245(16)	0.00147(17)	-0.00061(17)
S(7)	0.0324(3)	0.0256(2)	0.0167(2)	0.00059(15)	0.00386(17)	0.00773(18)
S(8)	0.0214(2)	0.0326(2)	0.0285(2)	-0.00130(17)	0.00284(18)	-0.00441(18)
P(1)	0.0195(2)	0.0202(2)	0.0181(2)	0.00182(15)	0.00459(17)	0.00133(16)
P(2)	0.0191(2)	0.0209(2)	0.0183(2)	-0.00092(15)	0.00417(17)	0.00018(16)
P(3)	0.0183(2)	0.0221(2)	0.0173(2)	-0.00093(15)	0.00428(17)	0.00310(16)
P(4)	0.0184(2)	0.0213(2)	0.0181(2)	-0.00085(15)	0.00362(16)	0.00208(16)
N(1)	0.0307(9)	0.0222(7)	0.0217(7)	0.0048(6)	-0.0012(7)	-0.0011(6)
N(2)	0.0221(8)	0.0230(7)	0.0272(8)	0.0010(6)	0.0006(7)	-0.0012(6)
N(3)	0.0248(8)	0.0230(7)	0.0198(7)	0.0005(6)	0.0023(6)	0.0047(6)
N(4)	0.0273(8)	0.0231(7)	0.0197(7)	-0.0026(6)	0.0007(6)	0.0041(6)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A^2) for I4.

	х	у	Z	U(eq)
H(1N)	0.6542(14)	0.2132(17)	0.2235(9)	0.035(6)
H(2N)	0.7033(14)	0.4405(16)	0.1009(9)	0.030(6)
H(3N)	0.2668(14)	0.7548(17)	0.1910(9)	0.034(6)
H(4N)	0.0677(15)	0.9765(19)	0.1524(10)	0.045(7)

6.13 Daten zu (K[Ph₂P(S)NP(S)^tBu₂])₂, [V4]

Table 1. Crystal data and structure refinement for ar020.

Identification code	ar020	
Empirical formula	C20 H28 K N P2 S2	
Formula weight	447.59	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 A	
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.323(3) A alpha = 90 deg.	
	b = 8.2386(10) A beta = 111.754(7) deg.	
	c = 20.071(2) A gamma = 90 deg.	
Volume	4503.4(8) A^3	
Z, Calculated density	8, 1.320 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.569 mm^-1	
F(000)	1888	
Theta range for data collection	2.14 to 24.68 deg.	
Index ranges	-30<=h<=31, -9<=k<=9, -23<=l<=20	
Reflections collected / unique	8922 / 3576 [R(int) = 0.0696]	
Observed reflections	2907	
[I>2sigma(I)]		
Completeness to theta = 24.68	93.4%	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3576 / 0 / 241	
Goodness-of-fit on F^2	0.998	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1332	
R indices (all data)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1407	
Largest diff. peak and hole	0.518 and -0.506 e.A^-3	

displacement parameters (A^2) for ar020.

	х	у	Z	U(eq)
K(1)	0.2151(1)	0.4974(1)	0.4769(1)	0.0393(3)
N(1)	0.1259(1)	-0.0027(3)	0.3552(1)	0.0273(6)
P(1)	0.1278(1)	-0.0294(1)	0.4348(1)	0.0254(2)
P(2)	0.1601(1)	0.0788(1)	0.3184(1)	0.0258(2)
S(1)	0.1817(1)	-0.1523(1)	0.5078(1)	0.0351(3)
S(2)	0.2196(1)	0.2012(1)	0.3808(1)	0.0334(3)
C(1)	0.0699(1)	-0.1263(4)	0.4229(2)	0.0282(7)
C(2)	0.0404(1)	-0.1911(4)	0.3573(2)	0.0349(9)
C(3)	-0.0042(2)	-0.2666(4)	0.3494(2)	0.0412(10)
C(4)	-0.0195(2)	-0.2740(4)	0.4065(2)	0.0456(10)
C(5)	0.0096(2)	-0.2080(4)	0.4717(2)	0.0422(10)
C(6)	0.0539(2)	-0.1361(4)	0.4804(2)	0.0361(9)
C(7)	0.1222(1)	0.1647(4)	0.4747(2)	0.0265(7)
C(8)	0.0826(1)	0.2648(4)	0.4372(2)	0.0337(8)
C(9)	0.0781(2)	0.4178(4)	0.4624(2)	0.0385(9)
C(10)	0.1124(2)	0.4728(4)	0.5261(2)	0.0366(9)
C(11)	0.1511(2)	0.3741(4)	0.5654(2)	0.0374(9)
C(12)	0.1565(1)	0.2185(4)	0.5398(2)	0.0311(8)
C(13)	0.1184(1)	0.2217(4)	0.2492(2)	0.0331(8)
C(14)	0.0671(2)	0.1514(5)	0.2144(2)	0.0536(12)
C(15)	0.1386(2)	0.2699(5)	0.1930(2)	0.0499(11)
C(16)	0.1148(2)	0.3783(5)	0.2888(2)	0.0483(11)
C(17)	0.1818(1)	-0.0922(4)	0.2764(2)	0.0321(8)
C(18)	0.2093(2)	-0.2087(5)	0.3375(2)	0.0478(11)
C(19)	0.2167(2)	-0.0393(5)	0.2397(2)	0.0443(10)
C(20)	0.1383(2)	-0.1835(5)	0.2227(2)	0.0442(10)

K(1)-S(2)	314.4(1)
K(1)-S(1)#1	318.0(1)
K(1)-C(11)	319.0(4)
K(1)-S(1)#2	319.2(1)
K(1)-S(2)#2	323.2(1)
K(1)-C(12)	338.1(3)
K(1)-C(10)	350.4(4)
K(1)-K(1)#2	450.2(2)
K(1)-K(1)#3	457.9(2)
N(1)-P(1)	159.3(3)
N(1)-P(2)	159.8(3)
P(1)-C(1)	181.0(4)
P(1)-C(7)	182.4(3)
P(1)-S(1)	198.8(1)
P(2)-C(17)	187.1(3)
P(2)-C(13)	188.4(3)
P(2)-S(2)	200.2(1)
S(1)-K(1)#4	318.0(1)
S(1)-K(1)#2	319.2(1)
S(2)-K(1)#2	323.2(1)
S(2)-K(1)-S(1)#1	155.44(4)
S(2)-K(1)-C(11)	105.17(7)
S(1)#1-K(1)-C(11)	83.92(7)
S(2)-K(1)-S(1)#2	96.61(3)
S(1)#1-K(1)-S(1)#2	88.13(3)
C(11)-K(1)-S(1)#2	143.71(7)
S(2)-K(1)-S(2)#2	90.18(3)
S(1)#1-K(1)-S(2)#2	114.32(3)
C(11)-K(1)-S(2)#2	67.99(8)
S(1)#2-K(1)-S(2)#2	83.53(3)
S(2)-K(1)-C(12)	81.06(6)
S(1)#1-K(1)-C(12)	107.98(7)
C(11)-K(1)-C(12)	24.58(9)
S(1)#2-K(1)-C(12)	146.14(7)
S(2)#2-K(1)-C(12)	62.78(7)
S(2)-K(1)-C(10)	111.34(6)
S(1)#1-K(1)-C(10)	68.87(6)

C(11)-K(1)-C(10)	23.20(9)
S(1)#2-K(1)-C(10)	151.49(6)
S(2)#2-K(1)-C(10)	90.66(7)
C(12)-K(1)-C(10)	41.16(8)
S(2)-K(1)-K(1)#2	45.88(2)
S(1)#1-K(1)-K(1)#2	158.58(4)
C(11)-K(1)-K(1)#2	85.04(7)
S(1)#2-K(1)-K(1)#2	89.98(3)
S(2)#2-K(1)-K(1)#2	44.30(2)
C(12)-K(1)-K(1)#2	64.09(7)
C(10)-K(1)-K(1)#2	105.21(6)
S(2)-K(1)-K(1)#3	135.40(4)
S(1)#1-K(1)-K(1)#3	44.17(2)
C(11)-K(1)-K(1)#3	119.24(7)
S(1)#2-K(1)-K(1)#3	43.96(2)
S(2)#2-K(1)-K(1)#3	101.98(3)
C(12)-K(1)-K(1)#3	142.50(7)
C(10)-K(1)-K(1)#3	111.24(6)
K(1)#2-K(1)-K(1)#3	130.26(4)
P(1)-N(1)-P(2)	136.55(19)
N(1)-P(1)-C(1)	104.16(15)
N(1)-P(1)-C(7)	110.11(14)
C(1)-P(1)-C(7)	102.23(16)
N(1)-P(1)-S(1)	122.19(12)
C(1)-P(1)-S(1)	108.88(11)
C(7)-P(1)-S(1)	107.45(11)
N(1)-P(2)-C(17)	105.58(15)
N(1)-P(2)-C(13)	104.85(16)
C(17)-P(2)-C(13)	111.98(16)
N(1)-P(2)-S(2)	118.31(11)
C(17)-P(2)-S(2)	107.33(12)
C(13)-P(2)-S(2)	108.83(11)
P(1)-S(1)-K(1)#4	122.45(5)
P(1)-S(1)-K(1)#2	109.49(5)
K(1)#4-S(1)-K(1)#2	91.87(3)
P(2)-S(2)-K(1)	123.33(5)
P(2)-S(2)-K(1)#2	113.01(4)
K(1)-S(2)-K(1)#2	89.82(3)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for ar020.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,y+1,z #2 -x+1/2,-y+1/2,-z+1#3 -x+1/2,-y+3/2,-z+1 #4 x,y-1,z

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	0.0485(6)	0.0308(4)	0.0420(5)	0.0010(3)	0.0209(4)	-0.0001(3)
N(1)	0.0280(18)	0.0227(13)	0.0340(14)	-0.0004(10)	0.0148(12)	-0.0029(11)
P(1)	0.0251(5)	0.0186(4)	0.0336(5)	0.0016(3)	0.0121(4)	-0.0009(3)
P(2)	0.0263(6)	0.0216(4)	0.0312(4)	-0.0003(3)	0.0129(4)	-0.0022(3)
S(1)	0.0338(6)	0.0246(4)	0.0474(5)	0.0040(3)	0.0155(4)	0.0036(3)
S(2)	0.0325(6)	0.0304(4)	0.0372(5)	-0.0041(3)	0.0127(4)	-0.0096(4)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for ar020.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + + 2 h k a* b* U12]

6.14 Daten zu [Cu(^tBu₂P(S)NHPⁱPr₂)Cl] x CuCl, [V10]

Table 1. Crystal data and structure refinement for yg53.

Identification code	yg53
Empirical formula	C14 H33 CI Cu N P2 S2
Formula weight	408.40
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 8.2566(6) A alpha = 90 deg.
	b = 19.086(2) A beta = 92.757(6) deg.
	c = 12.8795(10) A gamma = 90 deg.
Volume	2027.2(3) A^3
Z, Calculated density	4, 1.338 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.462 mm^-1
F(000)	864
Theta range for data collection	1.91 to 24.78 deg.
Index ranges	-9<=h<=9, -22<=k<=22, -14<=l<=15
Reflections collected / unique	11636 / 3462 [R(int) = 0.1075]
Observed reflections	2461
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.78	99.3%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3462 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F^2	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1224
R indices (all data)	R1 = 0.0944, wR2 = 0.1351
Largest diff. peak and hole	0.900 and -0.746 e.A^-3

displacement parameters (A^2) for yg53.

	х	у	Z	U(eq)
Cu(1)	0.7675(1)	0.2242(1)	0.1746(1)	0.0329(2)
Cl(1)	0.6385(2)	0.1494(1)	0.0711(1)	0.0403(4)
S(1)	0.7713(2)	0.3440(1)	0.1269(1)	0.0440(5)
P(1)	0.8580(2)	0.3853(1)	0.2607(1)	0.0214(3)
P(2)	0.9473(2)	0.2355(1)	0.3062(1)	0.0219(3)
N(1)	0.9498(6)	0.3230(3)	0.3332(4)	0.0211(11)
C(1)	0.6891(7)	0.4200(3)	0.3360(4)	0.0288(13)
C(2)	0.7471(8)	0.4417(3)	0.4469(4)	0.0355(14)
C(3)	0.6059(8)	0.4834(3)	0.2816(6)	0.0441(17)
C(4)	0.5642(8)	0.3612(3)	0.3425(6)	0.0426(16)
C(5)	1.0164(7)	0.4509(3)	0.2341(4)	0.0272(12)
C(6)	1.1486(8)	0.4129(3)	0.1758(5)	0.0390(15)
C(7)	1.0924(8)	0.4818(3)	0.3357(5)	0.0369(14)
C(8)	0.9494(9)	0.5110(4)	0.1645(6)	0.0488(18)
C(9)	0.9458(7)	0.1963(3)	0.4361(4)	0.0246(12)
C(10)	0.9536(8)	0.1163(3)	0.4302(4)	0.0327(13)
C(11)	0.7980(8)	0.2189(3)	0.4940(5)	0.0410(15)
C(12)	1.1501(7)	0.2173(3)	0.2588(4)	0.0294(12)
C(13)	1.1568(9)	0.1499(3)	0.1959(5)	0.0415(16)
C(14)	1.2907(8)	0.2212(3)	0.3413(5)	0.0412(15)

Cu(1)-Cl(1)	219.4(2)
Cu(1)-P(2)	220.9(2)
Cu(1)-S(1)	236.7(2)
S(1)-P(1)	199.7(2)
P(1)-N(1)	167.1(5)
P(1)-C(5)	185.4(6)
P(1)-C(1)	185.9(6)
P(2)-N(1)	170.5(5)
P(2)-C(9)	183.4(5)
P(2)-C(12)	184.3(6)

Table 3.	Bond	lengths	[pm]	and	angles	[deg]	for yg53.
----------	------	---------	------	-----	--------	-------	-----------

Cl(1)-Cu(1)-P(2)	144.90(6)
Cl(1)-Cu(1)-S(1)	118.88(6)
P(2)-Cu(1)-S(1)	95.06(5)

P(1)-S(1)-Cu(1)	99.56(7)
N(1)-P(1)-C(5)	106.2(3)
N(1)-P(1)-C(1)	107.1(2)
C(5)-P(1)-C(1)	114.2(2)
N(1)-P(1)-S(1)	109.6(2)
C(5)-P(1)-S(1)	109.50(19)
C(1)-P(1)-S(1)	110.17(19)
N(1)-P(2)-C(9)	102.4(2)
N(1)-P(2)-C(12)	104.5(3)
C(9)-P(2)-C(12)	105.7(3)
N(1)-P(2)-Cu(1)	104.66(19)
C(9)-P(2)-Cu(1)	128.78(19)
C(12)-P(2)-Cu(1)	108.38(18)
P(1)-N(1)-P(2)	125.6(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for yg53. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^{*} b^{*} \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0432(5)	0.0268(4)	0.0280(4)	-0.0051(3)	-0.0074(3)	-0.0030(3)
Cl(1)	0.0593(11)	0.0231(7)	0.0361(8)	0.0017(6)	-0.0219(7)	-0.0061(7)
S(1)	0.0784(13)	0.0233(7)	0.0278(7)	-0.0019(6)	-0.0246(8)	0.0000(7)
P(1)	0.0281(8)	0.0177(6)	0.0179(6)	-0.0002(5)	-0.0039(5)	-0.0004(6)
P(2)	0.0281(8)	0.0176(6)	0.0197(6)	-0.0013(5)	-0.0006(5)	0.0006(5)
N(1)	0.025(3)	0.022(2)	0.016(2)	-0.0039(19)	-0.004(2)	0.0034(19)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A²) for yg53.

	х	У	Z	U(eq)
H(1N)	0.979(9)	0.332(4)	0.369(5)	0.02(2)

6.15 Daten zu [Cu(^tBu₂P(S)NPⁱPr₂)₂] x 2 THF, [V11]

Table 1. Crystal data and structure refinement for testc.

Identification code	testc
Empirical formula	C36 H81 Cl2 Cu2 N2 O2 P4 S2
Formula weight	960.01
Temperature	133(2) К
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 40.2369(18) A alpha = 90 deg.
	b = 9.3615(3) A beta = 101.541(4) deg.
	c = 26.3525(13) A gamma = 90 deg.
Volume	9725.7(7) A^3
Z, Calculated density	8, 1.311 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.233 mm^-1
F(000)	4088
Theta range for data collection	1.58 to 24.73 deg.
Index ranges	-47<=h<=46, -11<=k<=10, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	49382 / 8234 [R(int) = 0.0836]
Observed reflections	6269
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.73	99.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8234 / 0 / 431
Goodness-of-fit on F^2	1.019
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1034
R indices (all data)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1114
Largest diff. peak and hole	0.878 and -0.822 e.A^-3

displacement parameters (A^2) for testc.

	х	У	Z	U(eq)
Cu(1)	0.3543(1)	0.8472(1)	0.3154(1)	0.01902(12)
Cu(2)	0.5000	0.6653(1)	0.2500	0.0376(2)
Cu(3)	0.2500	0.2500	0.5000	0.02191(16)
P(1)	0.4044(1)	0.8475(1)	0.2904(1)	0.0200(2)
P(2)	0.3569(1)	0.7580(1)	0.1921(1)	0.0186(2)
P(3)	0.3300(1)	0.9941(1)	0.3642(1)	0.0174(2)
P(4)	0.3181(1)	0.7083(1)	0.4104(1)	0.0160(2)
S(1)	0.3217(1)	0.8309(1)	0.2289(1)	0.0226(2)
S(2)	0.3525(1)	0.6428(1)	0.3709(1)	0.0213(2)
CI(3)	0.2449(1)	0.4418(1)	0.5396(1)	0.0296(2)
Cl(1)	0.4642(1)	0.6733(2)	0.1800(1)	0.0491(3)
N(1)	0.3959(1)	0.7862(4)	0.2278(1)	0.0200(7)
N(2)	0.3125(1)	0.8854(3)	0.4040(1)	0.0165(7)
C(1)	0.4397(1)	0.7326(5)	0.3231(2)	0.0278(9)
C(2)	0.4485(1)	0.7687(5)	0.3808(2)	0.0380(11)
C(3)	0.4323(1)	0.5733(5)	0.3165(2)	0.0331(10)
C(4)	0.4268(1)	1.0212(4)	0.2893(2)	0.0285(9)
C(5)	0.4526(1)	1.0239(5)	0.2539(2)	0.0417(12)
C(6)	0.4024(1)	1.1466(5)	0.2783(2)	0.0349(10)
C(7)	0.3520(1)	0.5612(4)	0.1813(2)	0.0233(8)
C(8)	0.3465(1)	0.4952(5)	0.2325(2)	0.0307(10)
C(9)	0.3835(1)	0.4923(5)	0.1670(2)	0.0314(10)
C(10)	0.3206(1)	0.5279(5)	0.1390(2)	0.0325(10)
C(11)	0.3550(1)	0.8615(4)	0.1307(2)	0.0249(9)
C(12)	0.3809(1)	0.8061(5)	0.0997(2)	0.0332(10)
C(13)	0.3637(1)	1.0166(5)	0.1464(2)	0.0351(11)
C(14)	0.3192(1)	0.8586(5)	0.0969(2)	0.0339(10)
C(15)	0.3582(1)	1.1172(4)	0.4087(2)	0.0237(9)
C(16)	0.3443(1)	1.1586(4)	0.4569(2)	0.0280(9)
C(17)	0.3942(1)	1.0596(5)	0.4232(2)	0.0345(10)
C(18)	0.2946(1)	1.1145(4)	0.3362(2)	0.0214(8)
C(19)	0.2631(1)	1.0338(4)	0.3088(2)	0.0261(9)
C(20)	0.3064(1)	1.2191(4)	0.2985(2)	0.0309(10)
C(21)	0.2763(1)	0.6231(4)	0.3839(2)	0.0194(8)
C(22)	0.2472(1)	0.6933(4)	0.4046(2)	0.0252(9)

	х	у	Z	U(eq)
C(23)	0.2700(1)	0.6395(5)	0.3248(2)	0.0286(9)
C(24)	0.2774(1)	0.4620(4)	0.3962(2)	0.0306(10)
C(25)	0.3338(1)	0.6768(4)	0.4812(1)	0.0212(8)
C(26)	0.3671(1)	0.7585(4)	0.4971(2)	0.0287(9)
C(27)	0.3086(1)	0.7280(5)	0.5138(2)	0.0280(9)
C(28)	0.3415(1)	0.5164(4)	0.4919(2)	0.0290(9)
O(1L)	0.5033(2)	0.8357(8)	0.6285(3)	0.123(2)
O(2L)	0.4238(2)	1.3741(6)	0.5106(2)	0.0971(16)
C(1L)	0.4835(3)	0.7219(11)	0.6438(4)	0.115(3)
C(2L)	0.4489(2)	0.7384(10)	0.6160(4)	0.102(3)
C(3L)	0.4503(2)	0.8600(10)	0.5789(4)	0.105(3)
C(4L)	0.4807(2)	0.9364(11)	0.6031(4)	0.105(3)
C(5L)	0.4539(2)	1.3075(9)	0.5360(3)	0.087(2)
C(6L)	0.4744(2)	1.2741(7)	0.4963(3)	0.0680(17)
C(7L)	0.4614(2)	1.3779(8)	0.4541(3)	0.078(2)
C(8L)	0.4346(2)	1.4593(9)	0.4713(3)	0.095(2

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for testc.

Cu(1)-P(3)	223.8(1)
Cu(1)-P(1)	224.1(1)
Cu(1)-S(1)	239.8(1)
Cu(1)-S(2)	241.8(1)
Cu(2)-Cl(1)#1	210.3(1)
Cu(2)-Cl(1)	210.3(1)
Cu(3)-Cl(3)	210.7(1)
Cu(3)-Cl(3)#2	210.7(1)
P(1)-N(1)	171.5(3)
P(1)-C(1)	185.2(4)
P(1)-C(4)	186.4(4)
P(2)-N(1)	168.1(3)
P(2)-C(7)	186.9(4)
P(2)-C(11)	187.4(4)
P(2)-S(1)	198.9(1)
P(3)-N(2)	171.0(3)
P(3)-C(18)	184.8(4)
P(3)-C(15)	186.0(4)
P(4)-N(2)	167.7(3)
P(4)-C(21)	186.7(4)

Cl(3)-Cu(3)-Cl(3)#2	180.0
N(1)-P(1)-C(1)	103.87(18)
N(1)-P(1)-C(4)	106.31(18)
C(1)-P(1)-C(4)	100.61(19)
N(1)-P(1)-Cu(1)	105.40(12)
C(1)-P(1)-Cu(1)	120.91(14)
C(4)-P(1)-Cu(1)	118.20(14)
N(1)-P(2)-C(7)	107.39(18)
N(1)-P(2)-C(11)	105.98(17)
C(7)-P(2)-C(11)	113.15(18)
N(1)-P(2)-S(1)	110.42(13)
C(7)-P(2)-S(1)	110.39(13)
C(11)-P(2)-S(1)	109.39(14)
N(2)-P(3)-C(18)	103.30(17)
N(2)-P(3)-C(15)	104.76(17)
C(18)-P(3)-C(15)	101.40(18)
N(2)-P(3)-Cu(1)	105.52(12)
C(18)-P(3)-Cu(1)	122.38(13)
C(15)-P(3)-Cu(1)	117.48(14)
N(2)-P(4)-C(21)	107.01(16)

P(4)-C(25)	186.9(4)
P(4)-S(2)	198.6(1)
P(3)-Cu(1)-P(1)	133.69(4)
P(3)-Cu(1)-S(1)	111.51(4)
P(1)-Cu(1)-S(1)	94.16(4)
P(3)-Cu(1)-S(2)	93.94(4)
P(1)-Cu(1)-S(2)	108.50(4)
S(1)-Cu(1)-S(2)	116.61(4)
Cl(1)#1-Cu(2)-Cl(1)	175.87(10)

N(2)-P(4)-C(25)	105.53(16)
C(21)-P(4)-C(25)	113.90(17)
N(2)-P(4)-S(2)	110.21(13)
C(21)-P(4)-S(2)	110.07(12)
C(25)-P(4)-S(2)	109.96(13)
P(2)-S(1)-Cu(1)	100.28(5)
P(4)-S(2)-Cu(1)	100.47(5)
P(2)-N(1)-P(1)	125.0(2)
P(4)-N(2)-P(3)	125.9(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+1/2 #2 -x+1/2,-y+1/2,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for testc. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h \text{ k} a^{*} b^{*} \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0217(2)	0.0208(2)	0.0159(2)	-0.00169(18)	0.00716(18)	-0.00203(19)
Cu(2)	0.0271(4)	0.0526(5)	0.0341(4)	0.000	0.0085(3)	0.000
Cu(3)	0.0263(4)	0.0191(3)	0.0211(3)	-0.0020(3)	0.0065(3)	0.0023(3)
P(1)	0.0192(5)	0.0260(5)	0.0150(5)	0.0003(4)	0.0041(4)	-0.0026(4)
P(2)	0.0191(5)	0.0226(5)	0.0146(5)	-0.0013(4)	0.0046(4)	-0.0006(4)
P(3)	0.0244(5)	0.0138(4)	0.0146(5)	0.0001(4)	0.0054(4)	-0.0013(4)
P(4)	0.0219(5)	0.0123(4)	0.0150(5)	-0.0003(3)	0.0065(4)	0.0008(4)
S(1)	0.0192(5)	0.0304(5)	0.0187(5)	-0.0034(4)	0.0048(4)	0.0013(4)
S(2)	0.0265(5)	0.0179(4)	0.0224(5)	0.0014(4)	0.0122(4)	0.0037(4)
Cl(3)	0.0341(6)	0.0236(5)	0.0318(5)	-0.0074(4)	0.0082(4)	0.0035(4)
Cl(1)	0.0272(6)	0.0868(10)	0.0332(6)	-0.0048(6)	0.0059(5)	-0.0010(6)
N(1)	0.0158(17)	0.0284(18)	0.0165(16)	-0.0029(13)	0.0047(13)	0.0000(14)
N(2)	0.0242(18)	0.0122(15)	0.0157(16)	-0.0008(12)	0.0105(14)	0.0018(13)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A²) for testc.

	х	У	Z	U(eq)
H(1N)	0.4114(12)	0.755(5)	0.2144(19)	0.033(13)
H(2N)	0.3003(11)	0.917(5)	0.4210(18)	0.024(12)

6.16 Daten zu [Cu₃(^tBu₂P(S)NP(S)ⁱPr₂)₃] x ¹/₂ THF, [V12]

Table 1. Crystal data and structure refinement for ar003.

Identification code	ar003
Empirical formula	C44 H100 Cu3 N3 O0.50 P6 S6
Formula weight	1248.07
Temperature	133(2) К
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 15.5786(18) A alpha = 90 deg.
	b = 26.992(6) A beta = 92.019(9) deg.
	c = 29.682(3) A gamma = 90 deg.
Volume	12473(3) A^3
Z, Calculated density	8, 1.329 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.400 mm^-1
F(000)	5296
Theta range for data collection	1.51 to 24.86 deg.
Index ranges	-18<=h<=18, -31<=k<=27, -34<=l<=31
Reflections collected / unique	33478 / 10667 [R(int) = 0.0578]
Observed reflections	8619
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.86	98.6%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10667 / 0 / 589
Goodness-of-fit on F^2	1.102
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1029
R indices (all data)	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1077
Largest diff. peak and hole	0.617 and -0.466 e.A^-3

displacement parameters (A^2) for ar003.

	х	у	Z	U(eq)
Cu(1)	0.4424(1)	0.4289(1)	0.1358(1)	0.02851(14)
Cu(2)	0.3211(1)	0.2986(1)	0.1475(1)	0.03125(14)
Cu(3)	0.1807(1)	0.4185(1)	0.1260(1)	0.02974(14)
P(1)	0.6533(1)	0.4114(1)	0.1413(1)	0.0261(3)
P(2)	0.5431(1)	0.3216(1)	0.1271(1)	0.0258(2)
P(3)	0.2042(1)	0.1971(1)	0.1541(1)	0.0341(3)
P(4)	0.1134(1)	0.2896(1)	0.1236(1)	0.0251(2)
P(5)	0.1005(1)	0.5314(1)	0.1098(1)	0.0234(2)
P(6)	0.2904(1)	0.5207(1)	0.1018(1)	0.0243(2)
S(1)	0.5671(1)	0.4646(1)	0.1217(1)	0.0319(3)
S(2)	0.4350(1)	0.3480(1)	0.1557(1)	0.0311(3)
S(3)	0.3275(1)	0.2164(1)	0.1439(1)	0.0444(3)
S(4)	0.1960(1)	0.3408(1)	0.1516(1)	0.0284(2)
S(5)	0.0661(1)	0.4599(1)	0.0984(1)	0.0356(3)
S(6)	0.3085(1)	0.4583(1)	0.1395(1)	0.0285(2)
O(1L)	0.7119(6)	0.2801(4)	-0.0213(4)	0.060(3)
N(1)	0.6256(2)	0.3548(1)	0.1362(1)	0.0271(8)
N(2)	0.1295(2)	0.2347(1)	0.1396(1)	0.0274(8)
N(3)	0.1996(2)	0.5462(1)	0.1070(1)	0.0246(8)
C(1)	0.7742(4)	0.4712(2)	0.0971(3)	0.0647(19)
C(1L)	0.8066(12)	0.2734(8)	0.0058(6)	0.069(5)
C(2)	0.7115(3)	0.4010(3)	0.0560(2)	0.0560(16)
C(2L)	0.784(4)	0.209(2)	0.023(2)	0.32(3)
C(3)	0.8199(3)	0.3841(2)	0.1165(2)	0.0564(16)
C(3L)	0.7021(14)	0.2097(8)	0.0002(8)	0.093(7)
C(4)	0.7458(3)	0.4180(2)	0.1029(2)	0.0360(12)
C(4L)	0.6544(8)	0.2527(5)	-0.0055(4)	0.056(3)
C(5)	0.7221(4)	0.4738(3)	0.2097(2)	0.074(2)
C(6)	0.7460(4)	0.3824(3)	0.2201(2)	0.071(2)
C(7)	0.6011(3)	0.4179(2)	0.2278(2)	0.0538(15)
C(8)	0.6838(3)	0.4225(2)	0.2017(2)	0.0419(12)
C(9)	0.6513(3)	0.2405(2)	0.1320(2)	0.0449(13)
C(10)	0.5673(3)	0.2602(2)	0.1501(2)	0.0367(11)
C(11)	0.5677(4)	0.2609(2)	0.2011(2)	0.0611(17)
C(12)	0.4870(3)	0.3586(2)	0.0434(2)	0.0465(13)

	х	У	Z	U(eq)
C(13)	0.5239(3)	0.3125(2)	0.0660(2)	0.0328(11)
C(14)	0.4676(3)	0.2669(2)	0.0538(2)	0.0485(14)
C(15A)	0.1826(12)	0.1498(8)	0.0781(7)	0.095(6)
C(16A)	0.2487(8)	0.0989(5)	0.1417(5)	0.057(4)
C(17A)	0.0946(8)	0.1172(6)	0.1369(5)	0.063(3)
C(18A)	0.1817(7)	0.1391(4)	0.1291(5)	0.036(3)
C(19A)	0.2627(7)	0.1582(5)	0.2430(5)	0.047(3)
C(20A)	0.2172(8)	0.2455(5)	0.2392(5)	0.045(3)
C(21A)	0.1029(8)	0.1584(5)	0.2187(5)	0.054(3)
C(22A)	0.1967(6)	0.1942(5)	0.2217(4)	0.029(2)
C(15B)	0.2129(9)	0.1582(5)	0.0650(5)	0.054(3)
C(16B)	0.2421(8)	0.0989(5)	0.1211(5)	0.058(4)
C(17B)	0.0912(7)	0.1278(5)	0.1095(5)	0.056(3)
C(18B)	0.1844(6)	0.1423(4)	0.1113(5)	0.030(3)
C(19B)	0.2621(8)	0.1435(5)	0.2273(5)	0.055(3)
C(20B)	0.1988(10)	0.2282(7)	0.2369(6)	0.063(4)
C(21B)	0.1080(7)	0.1782(4)	0.2349(4)	0.042(3)
C(22B)	0.1928(7)	0.1800(5)	0.2092(4)	0.038(3)
C(23)	-0.0592(3)	0.2672(2)	0.1193(2)	0.0594(18)
C(24)	0.0041(3)	0.3058(2)	0.1387(2)	0.0358(11)
C(25)	-0.0034(3)	0.3104(2)	0.1896(2)	0.0528(15)
C(26)	0.0669(4)	0.3370(2)	0.0408(2)	0.0531(15)
C(27)	0.1154(3)	0.2928(2)	0.0620(2)	0.0404(12)
C(28)	0.2077(4)	0.2921(3)	0.0459(2)	0.0593(16)
C(29A)	0.1319(6)	0.5261(4)	0.2003(3)	0.027(2)
C(29B)	0.1154(7)	0.5045(4)	0.2000(4)	0.040(3)
C(30)	-0.0264(3)	0.5349(3)	0.1755(2)	0.0585(17)
C(31)	0.0837(4)	0.6017(3)	0.1787(2)	0.078(2)
C(32)	0.0679(3)	0.5471(2)	0.1678(2)	0.0421(13)
C(33)	0.0641(5)	0.6246(2)	0.0714(3)	0.079(2)
C(34)	0.0800(3)	0.5533(2)	0.0208(2)	0.0491(14)
C(35)	-0.0526(3)	0.5617(2)	0.0633(2)	0.0511(15)
C(36)	0.0439(3)	0.5695(2)	0.0658(2)	0.0272(10)
C(37)	0.3586(3)	0.6142(2)	0.0921(3)	0.067(2)
C(38)	0.3704(3)	0.5665(2)	0.1196(2)	0.0386(12)
C(39)	0.3670(3)	0.5757(2)	0.1701(2)	0.0631(18)
C(40)	0.4052(3)	0.5035(2)	0.0308(2)	0.0489(15)
C(41)	0.3097(3)	0.5071(2)	0.0422(2)	0.0341(11)
C(42)	0.2619(3)	0.4610(2)	0.0256(2)	0.0450(13)

Cu(1)-S(1)	222.2(1)
Cu(1)-S(6)	223.8(1)
Cu(1)-S(2)	226.6(1)
Cu(2)-S(3)	222.5(2)
Cu(2)-S(2)	222.6(1)
Cu(2)-S(4)	226.4(1)
Cu(3)-S(5)	223.7(1)
Cu(3)-S(4)	224.1(1)
Cu(3)-S(6)	228.6(1)
P(1)-N(1)	159.1(4)
P(1)-C(8)	186.5(5)
P(1)-C(4)	187.7(5)
P(1)-S(1)	203.7(2)
P(2)-N(1)	158.4(4)
P(2)-C(10)	182.6(5)
P(2)-C(13)	184.3(5)
P(2)-S(2)	204.0(2)
P(3)-N(2)	159.2(3)
P(3)-C(22B)	171.3(12)
P(3)-C(18A)	176.1(12)
P(3)-C(18B)	196.6(12)
P(3)-C(22A)	201.7(12)
P(3)-S(3)	202.3(2)
P(4)-N(2)	157.5(4)
P(4)-C(24)	182.8(4)
P(4)-C(27)	183.2(5)
P(4)-S(4)	204.4(2)
P(5)-N(3)	160.1(3)
P(5)-C(36)	185.9(4)
P(5)-C(32)	186.1(5)
P(5)-S(5)	203.0(2)
P(6)-N(3)	158.4(3)
P(6)-C(38)	182.0(5)
P(6)-C(41)	184.0(5)
P(6)-S(6)	203.8(2)

Table 3.	Bond lengths	[pm] and	angles [deg] for ar003.

S(1)-Cu(1)-S(6)	132.68(5)
S(1)-Cu(1)-S(2)	121.32(4)

C(10)-P(2)-C(13)	105.8(2)
N(1)-P(2)-S(2)	114.04(15)
C(10)-P(2)-S(2)	108.86(16)
C(13)-P(2)-S(2)	110.38(15)
N(2)-P(3)-C(22B)	109.2(4)
N(2)-P(3)-C(18A)	108.6(4)
C(22B)-P(3)-C(18A)	97.9(6)
N(2)-P(3)-C(18B)	102.1(3)
C(22B)-P(3)-C(18B)	113.2(6)
C(18A)-P(3)-C(18B)	15.3(5)
N(2)-P(3)-C(22A)	103.0(3)
C(22B)-P(3)-C(22A)	13.7(5)
C(18A)-P(3)-C(22A)	111.6(6)
C(18B)-P(3)-C(22A)	126.9(5)
N(2)-P(3)-S(3)	118.93(15)
C(22B)-P(3)-S(3)	110.1(4)
C(18A)-P(3)-S(3)	110.0(4)
C(18B)-P(3)-S(3)	103.0(3)
C(22A)-P(3)-S(3)	104.4(3)
N(2)-P(4)-C(24)	106.9(2)
N(2)-P(4)-C(27)	109.6(2)
C(24)-P(4)-C(27)	106.4(2)
N(2)-P(4)-S(4)	114.98(14)
C(24)-P(4)-S(4)	108.58(16)
C(27)-P(4)-S(4)	110.02(18)
N(3)-P(5)-C(36)	105.03(19)
N(3)-P(5)-C(32)	106.7(2)
C(36)-P(5)-C(32)	112.8(2)
N(3)-P(5)-S(5)	118.51(14)
C(36)-P(5)-S(5)	106.98(15)
C(32)-P(5)-S(5)	107.0(2)
N(3)-P(6)-C(38)	106.3(2)
N(3)-P(6)-C(41)	110.9(2)
C(38)-P(6)-C(41)	106.3(2)
N(3)-P(6)-S(6)	114.38(15)
C(38)-P(6)-S(6)	108.77(17)
C(41)-P(6)-S(6)	109.80(17)
P(1)-S(1)-Cu(1)	102.24(6)

S(6)-Cu(1)-S(2)	105.87(4)		P(2)-S(2)-Cu(2)	114.37(6)
S(3)-Cu(2)-S(2)	124.42(5)		P(2)-S(2)-Cu(1)	100.27(6)
S(3)-Cu(2)-S(4)	123.00(5)		Cu(2)-S(2)-Cu(1)	126.57(5)
S(2)-Cu(2)-S(4)	112.21(5)		P(3)-S(3)-Cu(2)	101.86(6)
S(5)-Cu(3)-S(4)	131.76(5)		P(4)-S(4)-Cu(3)	115.82(6)
S(5)-Cu(3)-S(6)	120.57(5)		P(4)-S(4)-Cu(2)	99.74(6)
S(4)-Cu(3)-S(6)	107.36(4)		Cu(3)-S(4)-Cu(2)	122.25(5)
N(1)-P(1)-C(8)	107.7(2)		P(5)-S(5)-Cu(3)	102.24(6)
N(1)-P(1)-C(4)	104.3(2)		P(6)-S(6)-Cu(1)	112.21(6)
C(8)-P(1)-C(4)	113.2(2)		P(6)-S(6)-Cu(3)	100.90(5)
N(1)-P(1)-S(1)	118.40(14)		Cu(1)-S(6)-Cu(3)	129.21(6)
C(8)-P(1)-S(1)	107.68(18)		C(4L)-O(1L)-C(1L)	112.6(11)
C(4)-P(1)-S(1)	105.76(16)		P(2)-N(1)-P(1)	140.9(2)
N(1)-P(2)-C(10)	107.1(2)] [P(4)-N(2)-P(3)	142.1(2)
N(1)-P(2)-C(13)	110.3(2)		P(6)-N(3)-P(5)	139.8(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A 2) for ar003. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + ... + 2 h k a* b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0179(2)	0.0337(3)	0.0339(3)	-0.0027(3)	0.0002(2)	0.0024(2)
Cu(2)	0.0218(3)	0.0304(3)	0.0415(3)	0.0022(3)	0.0007(2)	-0.0038(2)
Cu(3)	0.0246(3)	0.0280(3)	0.0366(3)	0.0045(3)	0.0007(2)	0.0017(2)
P(1)	0.0170(5)	0.0301(6)	0.0312(6)	0.0040(5)	0.0000(4)	-0.0001(4)
P(2)	0.0213(5)	0.0271(6)	0.0292(6)	0.0010(5)	0.0026(4)	0.0006(4)
P(3)	0.0186(5)	0.0268(6)	0.0569(9)	0.0091(6)	-0.0004(5)	0.0012(5)
P(4)	0.0226(5)	0.0257(6)	0.0267(6)	0.0019(5)	-0.0035(4)	0.0025(4)
P(5)	0.0172(5)	0.0294(6)	0.0237(6)	-0.0022(5)	0.0000(4)	0.0015(4)
P(6)	0.0168(5)	0.0258(6)	0.0303(6)	0.0001(5)	0.0020(4)	0.0006(4)
S(1)	0.0203(5)	0.0299(6)	0.0454(7)	0.0045(5)	0.0013(5)	0.0021(4)
S(2)	0.0202(5)	0.0297(6)	0.0437(7)	-0.0047(5)	0.0057(5)	-0.0021(4)
S(3)	0.0197(5)	0.0315(7)	0.0824(11)	0.0058(7)	0.0075(6)	0.0009(5)
S(4)	0.0244(5)	0.0258(6)	0.0347(6)	0.0007(5)	-0.0032(4)	-0.0007(4)
S(5)	0.0225(5)	0.0296(6)	0.0542(8)	0.0062(6)	-0.0056(5)	-0.0021(4)
S(6)	0.0179(5)	0.0341(6)	0.0336(6)	0.0066(5)	0.0016(4)	0.0024(4)
N(1)	0.0209(17)	0.028(2)	0.032(2)	0.0042(17)	0.0005(15)	0.0000(15)
N(2)	0.0196(16)	0.024(2)	0.039(2)	-0.0002(17)	-0.0037(15)	-0.0005(14)
N(3)	0.0153(16)	0.0251(19)	0.033(2)	-0.0022(17)	0.0007(14)	0.0016(14)

6.17 Daten zu [Cu₃(^tBu₂P(S)NP(S)Ph₂)₃] x ¹/₂ THF, [V13]

Table 1. Crystal data and structure refinement for yg33.

Identification code	yg33	
Empirical formula	C62 H90 Cu3 N3 O0.50 P6 S6	
Formula weight	1454.17	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 A	
Crystal system, space group	triclinic, $P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 15.7944(8) A alpha = 84.838(4) deg.	
	b = 15.9641(9) A beta = 65.412(4) deg.	
	c = 18.0355(10) A gamma = 61.346(4) deg.	
Volume	3594.4(3) A^3	
Z, Calculated density	2, 1.344 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.226 mm^-1	
F(000)	1520	
Theta range for data collection	1.47 to 24.82 deg.	
Index ranges	-18<=h<=18, -18<=k<=18, -21<=l<=21	
Reflections collected / unique	36138 / 12321 [R(int) = 0.0534]	
Observed reflections	9562	
[I>2sigma(I)]		
Completeness to theta = 24.82	99.2%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12321 / 0 / 732	
Goodness-of-fit on F^2	1.037	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1015	
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1101	
Largest diff. peak and hole	0.940 and -0.337 e.A^-3	

displacement parameters (A^2) for yg33.

	х	у	Z	U(eq)
Cu(1)	0.4827(1)	0.3297(1)	0.7027(1)	0.02530(12)
Cu(2)	0.2661(1)	0.3030(1)	0.7019(1)	0.02453(12)
Cu(3)	0.5098(1)	0.0857(1)	0.7046(1)	0.02477(12)
S(1)	0.5976(1)	0.1705(1)	0.6611(1)	0.02257(19)
S(2)	0.4992(1)	0.4160(1)	0.7813(1)	0.0337(2)
S(3)	0.3601(1)	0.3827(1)	0.6527(1)	0.02210(19)
S(4)	0.0895(1)	0.3836(1)	0.7735(1)	0.0267(2)
S(5)	0.3819(1)	0.1464(1)	0.6572(1)	0.0234(2)
S(6)	0.5305(1)	-0.0391(1)	0.7768(1)	0.0257(2)
P(1)	0.6817(1)	0.1467(1)	0.7294(1)	0.0235(2)
P(2)	0.6570(1)	0.3396(1)	0.7509(1)	0.0271(2)
P(3)	0.2460(1)	0.5214(1)	0.7074(1)	0.01917(19)
P(4)	0.0528(1)	0.5129(1)	0.7314(1)	0.0207(2)
P(5)	0.3055(1)	0.0678(1)	0.7098(1)	0.01956(19)
P(6)	0.4834(1)	-0.1076(1)	0.7256(1)	0.0203(2)
N(1)	0.7167(3)	0.2243(2)	0.7307(2)	0.0278(7)
N(2)	0.1327(2)	0.5554(2)	0.7108(2)	0.0219(6)
N(3)	0.3808(2)	-0.0431(2)	0.7080(2)	0.0218(6)
C(1)	0.8040(3)	0.0341(3)	0.6810(3)	0.0270(8)
C(2)	0.9004(4)	0.0330(3)	0.6402(4)	0.0497(13)
C(3)	0.9929(4)	-0.0524(3)	0.5967(4)	0.0586(16)
C(4)	0.9901(3)	-0.1366(3)	0.5958(3)	0.0388(10)
C(5)	0.8946(3)	-0.1360(3)	0.6367(3)	0.0330(9)
C(6)	0.8014(3)	-0.0515(3)	0.6788(3)	0.0291(9)
C(7)	0.6079(4)	0.1278(3)	0.8312(3)	0.0322(9)
C(8)	0.6629(5)	0.0604(4)	0.8724(3)	0.0514(13)
C(9)	0.6087(6)	0.0507(4)	0.9525(4)	0.0685(18)
C(10)	0.5002(7)	0.1076(5)	0.9926(3)	0.072(2)
C(11)	0.4444(5)	0.1750(4)	0.9530(3)	0.0568(15)
C(12)	0.4983(4)	0.1847(4)	0.8720(3)	0.0428(11)
C(13)	0.7266(3)	0.3788(3)	0.6552(3)	0.0368(10)
C(14)	0.7044(4)	0.3523(4)	0.5877(3)	0.0495(12)
C(15)	0.8473(4)	0.3237(4)	0.6264(4)	0.0529(13)
C(16)	0.6863(5)	0.4873(3)	0.6632(4)	0.0678(18)
C(17)	0.6750(4)	0.3638(3)	0.8415(3)	0.0430(11)

	х	у	Z	U(eq)
C(18)	0.7935(5)	0.3115(5)	0.8259(4)	0.0732(19)
C(19)	0.6258(6)	0.4719(4)	0.8671(4)	0.0706(19)
C(20)	0.6155(6)	0.3248(5)	0.9121(4)	0.0680(17)
C(21)	0.2936(3)	0.5997(3)	0.6480(2)	0.0205(7)
C(22)	0.4016(3)	0.5703(3)	0.6084(3)	0.0305(9)
C(23)	0.4379(3)	0.6303(3)	0.5634(3)	0.0322(9)
C(24)	0.3653(4)	0.7215(3)	0.5575(3)	0.0331(9)
C(25)	0.2577(4)	0.7525(3)	0.5975(3)	0.0454(12)
C(26)	0.2216(3)	0.6913(3)	0.6421(3)	0.0355(10)
C(27)	0.2392(3)	0.5378(3)	0.8087(2)	0.0233(8)
C(28)	0.2465(3)	0.6138(3)	0.8325(2)	0.0292(9)
C(29)	0.2384(3)	0.6257(3)	0.9112(3)	0.0370(10)
C(30)	0.2233(4)	0.5627(4)	0.9653(3)	0.0420(11)
C(31)	0.2163(4)	0.4868(4)	0.9417(3)	0.0448(11)
C(32)	0.2242(4)	0.4742(3)	0.8640(3)	0.0365(10)
C(33)	0.0440(3)	0.5031(3)	0.6326(2)	0.0260(8)
C(34)	0.0111(5)	0.5996(3)	0.5992(3)	0.0480(13)
C(35)	0.1552(3)	0.4296(3)	0.5712(3)	0.0396(11)
C(36)	-0.0339(4)	0.4675(4)	0.6415(3)	0.0446(12)
C(37)	-0.0762(3)	0.6021(3)	0.8154(2)	0.0299(9)
C(38)	-0.1636(3)	0.5742(4)	0.8404(3)	0.0400(11)
C(39)	-0.0507(4)	0.6013(4)	0.8880(3)	0.0454(12)
C(40)	-0.1174(4)	0.7047(3)	0.7914(4)	0.0623(17)
C(41)	0.2055(3)	0.1290(3)	0.8127(2)	0.0259(8)
C(42)	0.2372(4)	0.1479(3)	0.8676(3)	0.0393(11)
C(43)	0.1641(4)	0.1926(4)	0.9470(3)	0.0505(13)
C(44)	0.0575(4)	0.2217(4)	0.9720(3)	0.0453(12)
C(45)	0.0253(4)	0.2027(4)	0.9186(3)	0.0463(12)
C(46)	0.0988(3)	0.1555(3)	0.8393(3)	0.0354(10)
C(47)	0.2359(3)	0.0740(3)	0.6492(2)	0.0213(7)
C(48)	0.2664(3)	-0.0099(3)	0.6044(2)	0.0260(8)
C(49)	0.2213(3)	-0.0050(3)	0.5512(3)	0.0317(9)
C(50)	0.1452(3)	0.0821(3)	0.5442(3)	0.0348(10)
C(51)	0.1145(3)	0.1660(3)	0.5888(3)	0.0328(9)
C(52)	0.1596(3)	0.1629(3)	0.6415(2)	0.0274(8)
C(53)	0.4458(3)	-0.1866(3)	0.8004(3)	0.0311(9)
C(54)	0.5370(4)	-0.2551(3)	0.8237(3)	0.0469(12)
C(55)	0.3508(4)	-0.1172(4)	0.8775(3)	0.0453(12)
C(56)	0.4096(4)	-0.2429(3)	0.7682(3)	0.0441(11)

	х	у	Z	U(eq)
C(57)	0.5962(3)	-0.1760(3)	0.6235(2)	0.0267(8)
C(58)	0.6088(4)	-0.1006(3)	0.5680(3)	0.0440(12)
C(59)	0.7011(3)	-0.2401(4)	0.6306(3)	0.0475(12)
C(60)	0.5713(4)	-0.2363(4)	0.5830(3)	0.0456(12)
O(1LA)	-0.073(2)	0.039(2)	0.8496(18)	0.067(9)
C(1LA)	0.011(3)	-0.024(3)	0.788(3)	0.065(11)
O(1LB)	-0.0924(8)	-0.0719(7)	0.8733(6)	0.050(3)
C(1LB)	-0.0035(13)	-0.1166(12)	0.8122(10)	0.057(4)
C(2L)	0.0697(12)	-0.0821(11)	0.8117(9)	0.080(4)
C(3L)	0.0417(9)	-0.0555(9)	0.8911(7)	0.058(3)
C(4L)	-0.0747(11)	-0.0078(11)	0.9119(10)	0.084(4)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for yg33.

Cu(1)-S(2)	223.1(1)
Cu(1)-S(3)	224.2(1)
Cu(1)-S(1)	225.9(1)
Cu(1)-Cu(2)	365.1(1)
Cu(1)-Cu(3)	370.8(1)
Cu(2)-S(4)	222.7(1)
Cu(2)-S(5)	223.5(1)
Cu(2)-S(3)	226.4(1)
Cu(2)-Cu(3)	376.4(1)
Cu(3)-S(6)	224.4(1)
Cu(3)-S(1)	225.2(1)
Cu(3)-S(5)	227.1(1)
S(1)-P(1)	205.5(1)
S(2)-P(2)	201.7(1)
S(3)-P(3)	205.1(1)
S(4)-P(4)	202.8(1)
S(5)-P(5)	205.3(1)
S(6)-P(6)	203.4(1)
P(1)-N(1)	158.4(3)
P(1)-C(1)	181.0(4)
P(1)-C(7)	181.1(4)
P(2)-N(1)	160.6(3)
P(2)-C(13)	186.2(5)
P(2)-C(17)	187.1(5)

S(1)-Cu(3)-S(5)	107.00(4)
S(6)-Cu(3)-Cu(1)	143.62(3)
S(1)-Cu(3)-Cu(1)	34.79(2)
S(5)-Cu(3)-Cu(1)	86.11(3)
S(6)-Cu(3)-Cu(2)	132.32(3)
S(1)-Cu(3)-Cu(2)	88.81(3)
S(5)-Cu(3)-Cu(2)	33.04(2)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(2)	58.509(12)
P(1)-S(1)-Cu(3)	108.02(5)
P(1)-S(1)-Cu(1)	99.41(5)
Cu(3)-S(1)-Cu(1)	110.54(4)
P(2)-S(2)-Cu(1)	101.16(5)
P(3)-S(3)-Cu(1)	108.57(5)
P(3)-S(3)-Cu(2)	101.85(5)
Cu(1)-S(3)-Cu(2)	108.25(4)
P(4)-S(4)-Cu(2)	101.44(5)
P(5)-S(5)-Cu(2)	109.27(5)
P(5)-S(5)-Cu(3)	100.83(5)
Cu(2)-S(5)-Cu(3)	113.31(4)
P(6)-S(6)-Cu(3)	99.87(5)
N(1)-P(1)-C(1)	106.08(17)
N(1)-P(1)-C(7)	113.28(18)
C(1)-P(1)-C(7)	107.02(19)
N(1)-P(1)-S(1)	115.76(13)

P(3)-N(2)	157.6(3)
P(3)-C(21)	180.7(4)
P(3)-C(27)	182.1(4)
P(4)-N(2)	160.6(3)
P(4)-C(33)	186.9(4)
P(4)-C(37)	187.4(4)
P(5)-N(3)	158.4(3)
P(5)-C(47)	181.3(4)
P(5)-C(41)	181.6(4)
P(6)-N(3)	159.8(3)
P(6)-C(53)	187.2(4)
P(6)-C(57)	187.6(4)
S(2)-Cu(1)-S(3)	127.31(4)
S(2)-Cu(1)-S(1)	121.62(4)
S(3)-Cu(1)-S(1)	111.05(4)
S(2)-Cu(1)-Cu(2)	136.28(3)
S(3)-Cu(1)-Cu(2)	36.08(3)
S(1)-Cu(1)-Cu(2)	91.55(3)
S(2)-Cu(1)-Cu(3)	133.10(4)
S(3)-Cu(1)-Cu(3)	91.60(3)
S(1)-Cu(1)-Cu(3)	34.67(3)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3)	61.516(13)
S(4)-Cu(2)-S(5)	132.34(4)
S(4)-Cu(2)-S(3)	120.54(4)
S(5)-Cu(2)-S(3)	107.01(4)
S(4)-Cu(2)-Cu(1)	133.14(3)
S(5)-Cu(2)-Cu(1)	88.01(3)
S(3)-Cu(2)-Cu(1)	35.68(3)
S(4)-Cu(2)-Cu(3)	140.90(3)
S(5)-Cu(2)-Cu(3)	33.65(3)
S(3)-Cu(2)-Cu(3)	89.82(3)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	59.975(13)
S(6)-Cu(3)-S(1)	132.76(4)
S(6)-Cu(3)-S(5)	120.22(4)

C(1)-P(1)-S(1)	105.80(13)
C(7)-P(1)-S(1)	108.26(14)
N(1)-P(2)-C(13)	104.59(19)
N(1)-P(2)-C(17)	105.43(19)
C(13)-P(2)-C(17)	113.7(2)
N(1)-P(2)-S(2)	119.22(13)
C(13)-P(2)-S(2)	107.76(14)
C(17)-P(2)-S(2)	106.44(16)
N(2)-P(3)-C(21)	107.13(17)
N(2)-P(3)-C(27)	112.10(16)
C(21)-P(3)-C(27)	105.48(17)
N(2)-P(3)-S(3)	115.64(12)
C(21)-P(3)-S(3)	106.97(12)
C(27)-P(3)-S(3)	108.89(13)
N(2)-P(4)-C(33)	105.03(17)
N(2)-P(4)-C(37)	105.62(17)
C(33)-P(4)-C(37)	113.73(18)
N(2)-P(4)-S(4)	119.16(12)
C(33)-P(4)-S(4)	108.01(13)
C(37)-P(4)-S(4)	105.58(14)
N(3)-P(5)-C(47)	106.35(16)
N(3)-P(5)-C(41)	113.08(18)
C(47)-P(5)-C(41)	107.60(17)
N(3)-P(5)-S(5)	115.58(12)
C(47)-P(5)-S(5)	105.83(13)
C(41)-P(5)-S(5)	107.89(13)
N(3)-P(6)-C(53)	104.50(18)
N(3)-P(6)-C(57)	106.18(17)
C(53)-P(6)-C(57)	113.54(18)
N(3)-P(6)-S(6)	117.86(12)
C(53)-P(6)-S(6)	107.02(14)
C(57)-P(6)-S(6)	107.96(13)
P(1)-N(1)-P(2)	135.5(2)
P(3)-N(2)-P(4)	137.7(2)
P(5)-N(3)-P(6)	137.4(2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0225(2)	0.0209(2)	0.0340(3)	0.00363(19)	-0.0132(2)	-0.01073(19)
Cu(2)	0.0265(2)	0.0172(2)	0.0323(3)	0.00475(18)	-0.0142(2)	-0.01122(19)
Cu(3)	0.0271(2)	0.0203(2)	0.0324(3)	0.00357(19)	-0.0145(2)	-0.01392(19)
S(1)	0.0239(4)	0.0187(4)	0.0295(5)	0.0033(4)	-0.0140(4)	-0.0114(4)
S(2)	0.0231(5)	0.0274(5)	0.0460(6)	-0.0083(4)	-0.0122(4)	-0.0090(4)
S(3)	0.0216(4)	0.0167(4)	0.0279(5)	0.0025(4)	-0.0106(4)	-0.0092(4)
S(4)	0.0272(5)	0.0205(5)	0.0324(5)	0.0069(4)	-0.0107(4)	-0.0139(4)
S(5)	0.0241(5)	0.0166(4)	0.0337(5)	0.0054(4)	-0.0143(4)	-0.0117(4)
S(6)	0.0324(5)	0.0220(5)	0.0302(5)	0.0049(4)	-0.0179(4)	-0.0150(4)
P(1)	0.0249(5)	0.0186(5)	0.0317(5)	0.0034(4)	-0.0152(4)	-0.0114(4)
P(2)	0.0246(5)	0.0201(5)	0.0411(6)	0.0007(4)	-0.0163(4)	-0.0115(4)
P(3)	0.0209(4)	0.0160(4)	0.0218(5)	0.0029(3)	-0.0091(4)	-0.0100(4)
P(4)	0.0187(4)	0.0171(4)	0.0238(5)	0.0007(4)	-0.0066(4)	-0.0088(4)
P(5)	0.0199(4)	0.0161(4)	0.0238(5)	0.0014(4)	-0.0094(4)	-0.0094(4)
P(6)	0.0219(5)	0.0158(4)	0.0243(5)	0.0028(4)	-0.0100(4)	-0.0099(4)
N(1)	0.0267(17)	0.0181(16)	0.046(2)	0.0055(14)	-0.0224(15)	-0.0108(14)
N(2)	0.0221(15)	0.0165(15)	0.0277(17)	0.0020(12)	-0.0106(13)	-0.0097(13)
N(3)	0.0227(15)	0.0161(15)	0.0301(17)	0.0017(12)	-0.0117(13)	-0.0114(13)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for yg33.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + + 2 h k a* b* U12]

6.18 Daten zu [Cu₄(^tBu₂P(S)NP(S)Ph₂)₃] x CuCl₂ x 5 THF, [V14]

Table 1. Crystal data and structure refinement for yg38.

Identification code	yg38
Empirical formula	C80 H124 Cl2 Cu5 N3 O5 P6 S6
Formula weight	1974.60
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	monoclinic, $P 2_1$
Unit cell dimensions	a = 12.5115(6) A alpha = 90 deg.
	b = 28.5925(17) A beta = 108.121(4) deg.
	c = 13.4028(6) A gamma = 90 deg.
Volume	4556.8(4) A^3
Z, Calculated density	2, 1.439 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.498 mm^-1
F(000)	2060
Theta range for data collection	1.60 to 24.80 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -33<=k<=33, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	28787 / 14030 [R(int) = 0.0834]
Observed reflections	11327
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.80	96.9%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14030 / 1 / 847
Goodness-of-fit on F^2	1.013
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1103
R indices (all data)	R1 = 0.0731, wR2 = 0.1194
Absolute structure parameter	0.011(13)
Largest diff. peak and hole	0.631 and -0.596 e.A^-3

displacement parameters (A^2) for yg38.

	х	у	Z	U(eq)
Cu(1)	0.4659(1)	-0.0981(1)	0.2353(1)	0.02713(19)
Cu(2)	0.4148(1)	-0.0943(1)	0.4208(1)	0.0281(2)
Cu(3)	0.6347(1)	-0.0999(1)	0.4252(1)	0.0281(2)
Cu(4)	0.4885(1)	-0.1757(1)	0.3636(1)	0.0281(2)
Cu(5)	0.9050(1)	0.1337(1)	0.1467(1)	0.0452(3)
S(1)	0.3191(2)	-0.0598(1)	0.2635(2)	0.0282(4)
S(2)	0.4510(2)	-0.1748(1)	0.1863(1)	0.0264(4)
S(3)	0.6436(2)	-0.0710(1)	0.2682(2)	0.0271(4)
S(4)	0.5661(2)	-0.0561(1)	0.5320(2)	0.0285(4)
S(5)	0.3707(2)	-0.1682(1)	0.4620(1)	0.0277(4)
S(6)	0.6808(2)	-0.1770(1)	0.4389(1)	0.0276(4)
P(1)	0.1841(2)	-0.1041(1)	0.2084(2)	0.0273(4)
P(2)	0.2815(2)	-0.1788(1)	0.1064(1)	0.0261(4)
P(3)	0.6458(2)	0.0005(1)	0.2921(2)	0.0257(4)
P(4)	0.5466(2)	0.0100(1)	0.4680(2)	0.0260(4)
P(5)	0.4721(2)	-0.1790(1)	0.6134(1)	0.0258(4)
P(6)	0.6891(2)	-0.2079(1)	0.5802(2)	0.0247(4)
Cl(1)	0.9978(2)	0.1581(1)	0.2963(2)	0.0572(6)
Cl(2)	0.8103(3)	0.1081(1)	-0.0008(2)	0.0633(7)
N(1)	0.1996(6)	-0.1519(2)	0.1581(5)	0.0287(14)
N(3)	0.6001(5)	-0.1911(2)	0.6348(5)	0.0267(14)
N(4)	0.5697(5)	0.0192(2)	0.3603(4)	0.0241(13)
C(1)	0.4652(7)	-0.1285(2)	0.6925(6)	0.0273(17)
C(2)	0.6402(8)	0.0095(3)	0.0792(7)	0.047(2)
C(3)	0.7450(7)	-0.2879(3)	0.4824(7)	0.040(2)
C(4)	0.5867(7)	0.0275(3)	0.1611(6)	0.0318(18)
C(5)	0.6714(7)	-0.2722(2)	0.5474(6)	0.0305(17)
C(6)	0.4061(7)	-0.2250(2)	0.6685(6)	0.0255(16)
C(7)	0.3642(6)	-0.1020(3)	0.6692(6)	0.0316(16)
C(8)	0.5991(9)	0.0813(3)	0.1668(7)	0.042(2)
C(9)	0.8138(9)	0.0664(3)	0.3890(9)	0.054(3)
C(10)	0.5559(7)	-0.1170(3)	0.7788(7)	0.038(2)
C(11)	0.7988(7)	0.0144(3)	0.3580(7)	0.0351(18)
C(12)	0.9249(7)	-0.2115(3)	0.6437(7)	0.0363(19)
C(13)	0.8268(7)	-0.1915(2)	0.6751(6)	0.0290(17)

	х	у	Z	U(eq)
C(14)	0.8337(8)	-0.1381(3)	0.6768(7)	0.0355(19)
C(15)	0.0711(6)	-0.0704(3)	0.1187(6)	0.0300(17)
C(16)	0.6311(7)	0.0488(3)	0.5693(6)	0.0313(17)
C(17)	0.6996(8)	-0.3005(3)	0.6506(7)	0.042(2)
C(18)	-0.0191(7)	-0.0964(4)	0.0519(6)	0.0409(18)
C(19)	0.4730(7)	-0.2508(3)	0.7506(6)	0.0326(18)
C(20)	0.3010(8)	-0.2708(3)	0.0424(7)	0.041(2)
C(21)	0.0663(7)	-0.0225(3)	0.1207(7)	0.0368(19)
C(22)	0.1285(6)	-0.1143(2)	0.3159(6)	0.0292(17)
C(23)	0.4239(8)	-0.2840(3)	0.7974(8)	0.044(2)
C(24)	0.0815(8)	-0.1576(3)	0.3268(7)	0.040(2)
C(25)	0.1308(7)	-0.0787(3)	0.3858(7)	0.040(2)
C(26)	0.1129(8)	-0.2481(3)	0.0602(8)	0.046(2)
C(27)	0.2425(7)	-0.2415(3)	0.1044(6)	0.0331(18)
C(28)	0.0875(7)	-0.0854(3)	0.4688(7)	0.041(2)
C(29)	0.0401(8)	-0.1287(4)	0.4792(8)	0.052(3)
C(30)	0.0376(9)	-0.1639(4)	0.4099(8)	0.055(3)
C(31)	0.2778(8)	-0.2579(3)	0.2193(7)	0.041(2)
C(32)	0.6323(8)	0.0954(2)	0.5477(7)	0.0362(19)
C(33)	0.5495(8)	-0.0800(3)	0.8422(7)	0.042(2)
C(34)	0.6950(9)	0.1266(3)	0.6207(7)	0.052(3)
C(35)	0.8715(8)	0.0025(4)	0.2890(7)	0.051(2)
C(36)	0.2441(8)	-0.2656(3)	0.6834(7)	0.045(2)
C(37)	0.3133(9)	-0.2926(3)	0.7644(8)	0.046(2)
C(38)	0.4039(7)	0.0288(2)	0.4516(6)	0.0307(18)
C(39)	0.8364(8)	-0.2079(3)	0.7878(7)	0.042(2)
C(40)	0.8365(7)	-0.0139(3)	0.4586(6)	0.039(2)
C(41)	-0.1128(8)	-0.0718(4)	-0.0093(8)	0.048(2)
C(42)	0.4599(7)	0.0152(3)	0.1211(7)	0.043(2)
C(43)	0.3447(7)	0.0554(3)	0.3673(7)	0.0374(19)
C(44)	0.2478(8)	0.0331(3)	0.5219(8)	0.052(3)
C(45)	0.4506(7)	-0.0534(3)	0.8206(7)	0.037(2)
C(46)	0.3558(8)	0.0178(3)	0.5299(8)	0.048(2)
C(47)	0.2377(8)	0.0719(3)	0.3601(7)	0.044(2)
C(48)	0.2895(7)	-0.2323(3)	0.6335(7)	0.041(2)
C(49)	0.3596(7)	-0.0648(3)	0.7343(7)	0.038(2)
C(50)	0.1896(8)	0.0606(3)	0.4368(8)	0.046(2)
C(51)	0.5493(7)	-0.2804(3)	0.4850(7)	0.040(2)
C(52)	0.2696(7)	-0.1548(3)	-0.0261(6)	0.0305(17)

	х	У	Z	U(eq)
C(53)	-0.0274(8)	0.0016(3)	0.0584(7)	0.046(2)
C(54)	0.1526(7)	-0.1650(3)	-0.1055(6)	0.0369(19)
C(55)	-0.1171(8)	-0.0239(4)	-0.0059(8)	0.052(2)
C(56)	0.3611(7)	-0.1728(3)	-0.0707(6)	0.0393(19)
C(57)	0.2822(7)	-0.1013(3)	-0.0148(6)	0.0339(17)
C(60)	0.7593(11)	0.1107(3)	0.7194(9)	0.069(3)
C(59)	0.6928(9)	0.0332(4)	0.6684(8)	0.053(2)
C(58)	0.7568(10)	0.0646(4)	0.7440(10)	0.068(3)
O(1L)	-0.2435(9)	-0.1695(4)	0.0163(8)	0.102(3)
C(1L)	-0.2586(15)	-0.1510(5)	0.1102(12)	0.098(5)
C(2L)	-0.2509(13)	-0.1911(5)	0.1775(11)	0.085(4)
C(3L)	-0.3075(11)	-0.2304(4)	0.1041(10)	0.074(3)
C(4L)	-0.3038(12)	-0.2119(5)	0.0015(11)	0.082(4)
O(2L)	0.7334(7)	-0.3194(3)	0.9157(6)	0.071(2)
C(5L)	0.7000(10)	-0.3655(4)	0.8857(9)	0.065(3)
C(6L)	0.7965(13)	-0.3977(6)	0.9343(13)	0.098(4)
C(7L)	0.8820(12)	-0.3673(5)	1.0135(10)	0.081(4)
C(8L)	0.8548(11)	-0.3199(4)	0.9658(10)	0.072(3)
O(3L)	0.0738(12)	-0.2853(5)	0.3685(12)	0.146(5)
C(9L)	-0.0117(16)	-0.2954(6)	0.2761(15)	0.118(6)
C(10L)	-0.0916(15)	-0.3289(6)	0.2979(14)	0.112(5)
C(11L)	-0.0245(13)	-0.3514(5)	0.3978(12)	0.092(4)
C(12L)	0.0570(14)	-0.3158(6)	0.4456(13)	0.103(5)
O(4L)	0.4117(9)	0.0938(4)	-0.1170(8)	0.097(3)
C(13L)	0.4362(16)	0.1411(6)	-0.1089(14)	0.118(6)
C(14L)	0.4391(14)	0.1560(5)	-0.2154(12)	0.098(4)
C(15L)	0.4298(17)	0.1154(6)	-0.2769(15)	0.120(6)
C(16L)	0.4367(18)	0.0741(7)	-0.1947(15)	0.125(6)
O(5L)	0.1025(7)	-0.0066(3)	0.6823(6)	0.0651(19)
C(17L)	0.1003(17)	0.0324(6)	0.7443(15)	0.121(6)
C(18L)	0.0896(18)	0.0135(7)	0.8410(17)	0.139(7)
C(19L)	0.0145(13)	-0.0291(5)	0.8022(12)	0.091(4)
C(20L)	0.0509(10)	-0.0444(4)	0.7172(9)	0.060(3)
Cu(1)-S(3)	226.6(2)			
-------------	----------			
Cu(1)-S(1)	226.8(2)			
Cu(1)-S(2)	227.8(2)			
Cu(1)-Cu(2)	275.4(1)			
Cu(1)-Cu(3)	275.6(1)			
Cu(1)-Cu(4)	276.6(1)			
Cu(2)-S(4)	229.0(2)			
Cu(2)-S(5)	229.3(2)			
Cu(2)-S(1)	229.7(2)			
Cu(2)-Cu(4)	270.0(1)			
Cu(2)-Cu(3)	273.9(1)			
Cu(3)-S(4)	226.3(2)			
Cu(3)-S(6)	227.1(2)			
Cu(3)-S(3)	229.6(2)			
Cu(3)-Cu(4)	279.0(1)			
Cu(4)-S(5)	227.4(2)			
Cu(4)-S(2)	227.4(2)			
Cu(4)-S(6)	230.2(2)			
Cu(5)-Cl(2)	209.4(3)			
Cu(5)-Cl(1)	209.9(3)			
S(1)-P(1)	205.6(3)			
S(2)-P(2)	206.1(3)			
S(3)-P(3)	206.7(3)			
S(4)-P(4)	205.8(3)			
S(5)-P(5)	205.4(3)			
S(6)-P(6)	206.4(3)			
P(1)-N(1)	156.2(6)			
P(1)-C(22)	180.8(8)			
P(1)-C(15)	182.2(8)			
P(2)-N(1)	159.9(6)			
P(2)-C(27)	185.6(8)			
P(2)-C(52)	186.6(8)			
P(3)-N(4)	160.2(6)			
P(3)-C(4)	184.9(8)			
P(3)-C(11)	188.4(8)			
P(4)-N(4)	157.9(6)			
P(4)-C(38)	181.2(8)			
P(4)-C(16)	181.7(8)			
P(5)-N(3)	157.5(6)			
P(5)-C(1)	180.9(7)			
P(5)-C(6)	182.7(7)			

Table 5. Boliu lenguis [phil] and angles [deg] for ygso	Table 3.	Bond lengths	[pm] and	angles	[deg]	for yg38.
---	----------	--------------	----------	--------	-------	-----------

S(6)-Cu(3)-Cu(1)	101.24(6)
S(3)-Cu(3)-Cu(1)	52.35(5)
Cu(2)-Cu(3)-Cu(1)	60.17(3)
S(4)-Cu(3)-Cu(4)	105.91(6)
S(6)-Cu(3)-Cu(4)	52.91(5)
S(3)-Cu(3)-Cu(4)	102.90(6)
Cu(2)-Cu(3)-Cu(4)	58.47(3)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(4)	59.82(3)
S(5)-Cu(4)-S(2)	130.18(8)
S(5)-Cu(4)-S(6)	121.65(7)
S(2)-Cu(4)-S(6)	107.81(7)
S(5)-Cu(4)-Cu(2)	54.09(5)
S(2)-Cu(4)-Cu(2)	108.00(6)
S(6)-Cu(4)-Cu(2)	106.97(6)
S(5)-Cu(4)-Cu(1)	108.99(6)
S(2)-Cu(4)-Cu(1)	52.66(5)
S(6)-Cu(4)-Cu(1)	100.15(6)
Cu(2)-Cu(4)-Cu(1)	60.50(3)
S(5)-Cu(4)-Cu(3)	103.80(6)
S(2)-Cu(4)-Cu(3)	101.73(6)
S(6)-Cu(4)-Cu(3)	51.89(5)
Cu(2)-Cu(4)-Cu(3)	59.81(3)
Cu(1)-Cu(4)-Cu(3)	59.48(3)
Cl(2)-Cu(5)-Cl(1)	178.62(13)
P(1)-S(1)-Cu(1)	105.08(9)
P(1)-S(1)-Cu(2)	101.58(9)
Cu(1)-S(1)-Cu(2)	74.22(7)
P(2)-S(2)-Cu(4)	112.73(9)
P(2)-S(2)-Cu(1)	100.46(9)
Cu(4)-S(2)-Cu(1)	74.81(6)
P(3)-S(3)-Cu(1)	109.50(10)
P(3)-S(3)-Cu(3)	102.50(9)
Cu(1)-S(3)-Cu(3)	74.33(6)
P(4)-S(4)-Cu(3)	105.26(9)
P(4)-S(4)-Cu(2)	101.52(10)
Cu(3)-S(4)-Cu(2)	73.95(6)
P(5)-S(5)-Cu(4)	104.25(10)
P(5)-S(5)-Cu(2)	104.81(10)
Cu(4)-S(5)-Cu(2)	72.48(6)
P(6)-S(6)-Cu(3)	115.39(9)
P(6)-S(6)-Cu(4)	99.01(9)

D(G) N(2)	1E9 E(C)
P(0) - N(3)	195 6(9)
	109.6(7)
P(0)-C(3)	100.0(7)
S(3)-Cu(1)-S(1)	120.75(8)
S(3)-Cu(1)-S(2)	111.90(7)
S(1)-Cu(1)-S(2)	120.98(7)
S(3)-Cu(1)-Cu(2)	107.47(6)
S(1)-Cu(1)-Cu(2)	53.37(5)
S(2)-Cu(1)-Cu(2)	106.11(6)
S(3)-Cu(1)-Cu(3)	53.32(5)
S(1)-Cu(1)-Cu(3)	106.42(6)
S(2)-Cu(1)-Cu(3)	102.65(6)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3)	59.60(3)
S(3)-Cu(1)-Cu(4)	104.46(6)
S(1)-Cu(1)-Cu(4)	102.43(6)
S(2)-Cu(1)-Cu(4)	52.53(5)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(4)	58.58(3)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(4)	60.70(3)
S(4)-Cu(2)-S(5)	119.63(8)
S(4)-Cu(2)-S(1)	118.81(8)
S(5)-Cu(2)-S(1)	121.38(8)
S(4)-Cu(2)-Cu(4)	108.05(6)
S(5)-Cu(2)-Cu(4)	53.43(5)
S(1)-Cu(2)-Cu(4)	103.63(6)
S(4)-Cu(2)-Cu(3)	52.58(5)
S(5)-Cu(2)-Cu(3)	104.86(6)
S(1)-Cu(2)-Cu(3)	106.15(6)
Cu(4)-Cu(2)-Cu(3)	61.72(3)
S(4)-Cu(2)-Cu(1)	103.27(6)
S(5)-Cu(2)-Cu(1)	108.78(6)
S(1)-Cu(2)-Cu(1)	52.41(5)
Cu(4)-Cu(2)-Cu(1)	60.92(3)
Cu(3)-Cu(2)-Cu(1)	60.23(3)
S(4)-Cu(3)-S(6)	128.52(7)
S(4)-Cu(3)-S(3)	121.09(7)
S(6)-Cu(3)-S(3)	109.91(7)
S(4)-Cu(3)-Cu(2)	53.48(6)
S(6)-Cu(3)-Cu(2)	106.66(6)
S(3)-Cu(3)-Cu(2)	107.11(6)
S(4)-Cu(3)-Cu(1)	103.96(6)
	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

Cu(3)-S(6)-Cu(4)	75.20(6)
N(1)-P(1)-C(22)	109.5(3)
N(1)-P(1)-C(15)	110.7(4)
C(22)-P(1)-C(15)	101.5(3)
N(1)-P(1)-S(1)	119.6(3)
C(22)-P(1)-S(1)	106.8(3)
C(15)-P(1)-S(1)	107.0(3)
N(1)-P(2)-C(27)	105.7(3)
N(1)-P(2)-C(52)	111.3(3)
C(27)-P(2)-C(52)	113.4(3)
N(1)-P(2)-S(2)	116.3(3)
C(27)-P(2)-S(2)	106.5(3)
C(52)-P(2)-S(2)	103.8(3)
N(4)-P(3)-C(4)	105.6(3)
N(4)-P(3)-C(11)	111.1(4)
C(4)-P(3)-C(11)	113.9(4)
N(4)-P(3)-S(3)	115.9(2)
C(4)-P(3)-S(3)	106.5(3)
C(11)-P(3)-S(3)	104.1(3)
N(4)-P(4)-C(38)	107.1(4)
N(4)-P(4)-C(16)	110.6(4)
C(38)-P(4)-C(16)	103.3(4)
N(4)-P(4)-S(4)	120.2(2)
C(38)-P(4)-S(4)	107.9(2)
C(16)-P(4)-S(4)	106.5(3)
N(3)-P(5)-C(1)	107.5(4)
N(3)-P(5)-C(6)	109.2(3)
C(1)-P(5)-C(6)	103.2(3)
N(3)-P(5)-S(5)	119.6(2)
C(1)-P(5)-S(5)	109.3(3)
C(6)-P(5)-S(5)	106.8(3)
N(3)-P(6)-C(13)	104.1(3)
N(3)-P(6)-C(5)	110.8(3)
C(13)-P(6)-C(5)	115.0(3)
N(3)-P(6)-S(6)	116.9(2)
C(13)-P(6)-S(6)	107.0(2)
C(5)-P(6)-S(6)	103.6(3)
P(1)-N(1)-P(2)	142.1(4)
P(5)-N(3)-P(6)	143.4(4)
P(4)-N(4)-P(3)	140.9(4)

				-		
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0274(5)	0.0250(4)	0.0290(4)	-0.0003(4)	0.0089(4)	-0.0014(4)
Cu(2)	0.0296(5)	0.0249(4)	0.0302(5)	0.0003(4)	0.0098(4)	0.0006(4)
Cu(3)	0.0287(5)	0.0240(4)	0.0313(5)	0.0019(4)	0.0087(4)	0.0018(4)
Cu(4)	0.0309(5)	0.0259(4)	0.0255(4)	0.0003(4)	0.0056(4)	0.0013(4)
Cu(5)	0.0459(7)	0.0340(5)	0.0566(7)	-0.0015(5)	0.0173(6)	0.0040(5)
S(1)	0.0304(11)	0.0230(9)	0.0316(10)	0.0012(7)	0.0104(9)	-0.0003(8)
S(2)	0.0262(9)	0.0265(9)	0.0255(9)	-0.0021(8)	0.0064(8)	0.0011(8)
S(3)	0.0300(11)	0.0208(8)	0.0322(10)	-0.0016(7)	0.0120(9)	0.0001(7)
S(4)	0.0331(11)	0.0239(9)	0.0283(9)	-0.0006(8)	0.0094(9)	-0.0019(8)
S(5)	0.0258(10)	0.0269(9)	0.0276(9)	0.0016(7)	0.0040(8)	-0.0011(7)
S(6)	0.0290(10)	0.0251(8)	0.0288(9)	0.0015(8)	0.0092(8)	0.0036(8)
P(1)	0.0266(10)	0.0262(10)	0.0293(9)	0.0040(8)	0.0092(9)	0.0006(8)
P(2)	0.0279(10)	0.0221(9)	0.0269(9)	0.0004(8)	0.0066(9)	-0.0003(8)
P(3)	0.0262(11)	0.0217(9)	0.0307(10)	-0.0002(8)	0.0108(9)	-0.0016(8)
P(4)	0.0300(11)	0.0202(9)	0.0280(10)	-0.0023(8)	0.0091(9)	0.0008(8)
P(5)	0.0256(10)	0.0252(9)	0.0259(9)	-0.0008(8)	0.0070(8)	0.0006(8)
P(6)	0.0259(11)	0.0229(9)	0.0246(10)	0.0016(7)	0.0067(9)	0.0004(8)
Cl(1)	0.0437(14)	0.0536(14)	0.0710(17)	-0.0134(12)	0.0130(14)	-0.0014(11)
Cl(2)	0.087(2)	0.0385(12)	0.0547(15)	-0.0002(11)	0.0073(15)	0.0167(13)
N(1)	0.031(4)	0.026(3)	0.029(3)	-0.003(3)	0.008(3)	-0.001(3)
N(3)	0.020(3)	0.036(3)	0.024(3)	0.004(3)	0.007(3)	0.007(3)
N(4)	0.029(4)	0.024(3)	0.019(3)	0.006(2)	0.007(3)	0.005(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for yg38.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
-2 pi^2 [h^2 a*^2 U11 + + 2 h k a* b* U12]

6.19 Daten zu [Cu₄(N(P(S)Ph₂)₂)₃]₂ x CuCl₂ x 2 THF x 2 H₂O, [V15]

Table 1. Crystal data and structure refinement for ar72.

Identification code	ar72		
Empirical formula	C164 H160 Cl2 Cu9 N6 O11 P12 S12		
Formula weight	3790.10		
Temperature	133(2) K		
Wavelength	0.71069 A		
Crystal system, space group	Trigonal, R-3c		
Unit cell dimensions	a = 18.923(2) A alpha = 90 deg.		
	b = 18.923(2) A beta = 90 deg.		
	c = 76.755(11) A gamma = 120 deg.		
Volume	23802(5) A^3		
Z, Calculated density	6,1.586 Mg/m^3		
Absorption coefficient	1.556 mm^-1		
F(000)	11646		
Theta range for data collection	1.35 to 25.82 deg.		
Index ranges	-10<=h<=22, -23<=k<=13, -84<=l<=93		
Reflections collected / unique	16482 / 5071 [R(int) = 0.0614]		
Observed reflections	4059		
[I>2sigma(I)]			
Completeness to theta = 25.82	99.2%		
Absorption correction	Numerical		
Max. and min. transmission	0.8512 and 0.6800		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	5071 / 29 / 325		
Goodness-of-fit on F^2	1.078		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1144		
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1212		
Largest diff. peak and hole	1.208 and -1.114 e.A^-3		

Diese Verbindung ist bereits in der Dissertationsschrift von Ruth Dinger^[L8] als Verbindung 19 publiziert. Daher sind hier keine weiteren Tabellen aufgenommen.

6.20 Daten zu [Cu₈(S₂PEt₂)₆] x CuCl₂ x 2 THF, [V16]

Table 1. Crystal data and structure refinement for ar57b.

Identification code	ar57b
Empirical formula	C32 H76 Cl2 Cu9 O2 P6 S13
Formula weight	1738.29
Temperature	133(2) К
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Triclinic, $P\overline{1}$
Unit cell dimensions	a = 11.4203(9) A alpha = 66.709(6) deg.
	b = 12.4903(10) A beta = 77.893(6) deg.
	c = 12.6307(11) A gamma = 80.981(6) deg.
Volume	1612.6(2) A^3
Z, Calculated density	1, 1.790 Mg/m^3
Absorption coefficient	3.586 mm^-1
F(000)	877
Theta range for data collection	1.78 to 26.76 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -15<=k<=14, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	14047 / 6701 [R(int) = 0.0674]
Observed reflections	4560
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 26.76	97.6%
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.7891 and 0.6519
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6701 / 0 / 287
Goodness-of-fit on F^2	1.082
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0669, wR2 = 0.0883
R indices (all data)	R1 = 0.1134, wR2 = 0.0975
Largest diff. peak and hole	0.637 and -0.632 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic

displacement parameters (A²) for ar57b.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	У	Z	U(eq)
Cl(1)	0.4451(2)	1.1442(2)	0.0487(2)	0.0389(5)
Cu(1)	-0.0018(1)	0.6358(1)	0.2709(1)	0.0208(2)
Cu(2)	0.2248(1)	0.5376(1)	0.3910(1)	0.01947(19)
Cu(3)	-0.1274(1)	0.7074(1)	0.4803(1)	0.0206(2)
Cu(4)	-0.1044(1)	0.3894(1)	0.4039(1)	0.0214(2)
Cu(5)	0.5000	1.0000	0.0000	0.0238(3)
P(1)	0.1405(2)	0.8327(2)	0.3168(1)	0.0187(4)
P(2)	0.3081(1)	0.3631(2)	0.6645(1)	0.0164(4)
P(3)	0.1708(2)	0.3992(2)	0.2190(1)	0.0171(4)
S(1)	0.1844(1)	0.5631(1)	0.2130(1)	0.0163(3)
S(2)	0.3064(1)	0.3613(1)	0.5033(1)	0.0171(3)
S(3)	0.0693(1)	0.2859(1)	0.3609(1)	0.0168(3)
S(4)	0.0000	0.5000	0.5000	0.0122(4)
S(5)	0.2351(1)	0.6984(1)	0.4303(1)	0.0171(3)
S(6)	0.1633(1)	0.4423(2)	0.7396(1)	0.0179(3)
S(7)	-0.0263(1)	0.8070(1)	0.2996(1)	0.0188(4)
C(1)	0.4382(6)	0.4342(6)	0.6532(5)	0.0198(15)
C(2)	0.3220(6)	0.3310(6)	0.2071(5)	0.0198(14)
C(3)	0.1103(6)	0.4170(6)	0.0916(6)	0.0237(16)
C(4)	0.1232(6)	0.9548(6)	0.3647(7)	0.0265(16)
C(5)	0.4063(6)	0.4009(6)	0.0969(6)	0.0239(15)
C(6)	0.3296(6)	0.2127(6)	0.7633(5)	0.0228(15)
C(7)	0.2325(6)	0.8727(7)	0.1734(6)	0.0282(17)
C(8)	0.4608(6)	0.4354(7)	0.7677(6)	0.0292(17)
C(9)	0.4352(7)	0.1433(7)	0.7178(7)	0.036(2)
C(10)	0.1085(8)	0.3045(7)	0.0741(6)	0.0334(18)
C(11)	0.2427(8)	0.9934(7)	0.3692(8)	0.040(2)
C(12)	0.1754(8)	0.9731(8)	0.0772(7)	0.041(2)
O(1A)	0.2675(16)	0.6832(15)	-0.1471(14)	0.062(4)
C(1LA)	0.2361(19)	0.7656(19)	-0.0992(18)	0.038(4)
C(2LA)	0.237(2)	0.886(2)	-0.197(2)	0.063(6)
C(3LA)	0.2109(19)	0.8571(17)	-0.2965(16)	0.049(5)
C(4LA)	0.262(3)	0.738(3)	-0.261(3)	0.086(9)
O(1B)	0.326(3)	0.741(4)	-0.278(3)	0.187(15)
C(1LB)	0.215(4)	0.694(4)	-0.156(3)	0.115(13)
C(2LB)	0.246(8)	0.787(7)	-0.107(8)	0.26(4)
C(3LB)	0.174(4)	0.876(4)	-0.193(3)	0.121(13)
C(4LB)	0.319(4)	0.862(4)	-0.300(4)	0.163(17)

Cl(1)-Cu(5)	209.1(2)
Cu(1)-S(6)#1	226.7(2)
Cu(1)-S(1)	226.9(2)
Cu(1)-S(7)	227.2(2)
Cu(1)-S(4)	271.7(1)
Cu(2)-S(2)	227.4(2)
Cu(2)-S(5)	227.6(2)
Cu(2)-S(1)	227.8(2)
Cu(2)-S(4)	266.3(1)
Cu(3)-S(3)#1	227.4(2)
Cu(3)-S(7)	227.8(2)
Cu(3)-S(2)#1	227.9(2)
Cu(3)-S(4)	271.1(1)
Cu(4)-S(3)	228.0(2)
Cu(4)-S(5)#1	228.2(2)
Cu(4)-S(6)#1	228.3(2)
Cu(4)-S(4)	269.3(1)
Cu(5)-Cl(1)#2	209.1(2)
P(1)-C(7)	181.3(7)
P(1)-C(4)	182.0(8)
P(1)-S(7)	204.9(2)
P(1)-S(5)	205.3(2)
P(2)-C(1)	180.1(7)
P(2)-C(6)	181.0(6)
P(2)-S(6)	204.6(2)
P(2)-S(2)	205.0(2)
P(3)-C(3)	180.4(7)
P(3)-C(2)	180.6(7)
P(3)-S(1)	204.8(2)
P(3)-S(3)	204.8(2)
S(2)-Cu(3)#1	227.9(2)
S(3)-Cu(3)#1	227.4(2)
S(4)-Cu(2)#1	266.3(1)
S(4)-Cu(4)#1	269.3(1)
S(4)-Cu(3)#1	271.1(1)
S(4)-Cu(1)#1	271.7(1)
S(5)-Cu(4)#1	228.2(2)
S(6)-Cu(1)#1	226.7(2)

C(7)-P(1)-C(4)	108.9(4)
C(7)-P(1)-S(7)	107.3(3)
C(4)-P(1)-S(7)	107.7(2)
C(7)-P(1)-S(5)	107.2(2)
C(4)-P(1)-S(5)	106.4(2)
S(7)-P(1)-S(5)	119.07(10)
C(1)-P(2)-C(6)	107.1(3)
C(1)-P(2)-S(6)	107.2(2)
C(6)-P(2)-S(6)	108.2(2)
C(1)-P(2)-S(2)	107.5(2)
C(6)-P(2)-S(2)	107.4(3)
S(6)-P(2)-S(2)	118.85(9)
C(3)-P(3)-C(2)	108.2(3)
C(3)-P(3)-S(1)	107.3(2)
C(2)-P(3)-S(1)	106.6(2)
C(3)-P(3)-S(3)	107.3(2)
C(2)-P(3)-S(3)	107.7(2)
S(1)-P(3)-S(3)	119.25(10)
P(3)-S(1)-Cu(1)	107.97(9)
P(3)-S(1)-Cu(2)	106.01(8)
Cu(1)-S(1)-Cu(2)	86.34(6)
P(2)-S(2)-Cu(2)	108.70(9)
P(2)-S(2)-Cu(3)#1	104.97(8)
Cu(2)-S(2)-Cu(3)#1	85.91(6)
P(3)-S(3)-Cu(3)#1	105.50(9)
P(3)-S(3)-Cu(4)	107.20(8)
Cu(3)#1-S(3)-Cu(4)	86.96(6)
Cu(2)-S(4)-Cu(2)#1	180.0
Cu(2)-S(4)-Cu(4)	110.11(3)
Cu(2)#1-S(4)-Cu(4)	69.89(3)
Cu(2)-S(4)-Cu(4)#1	69.89(3)
Cu(2)#1-S(4)-Cu(4)#1	110.11(3)
Cu(4)-S(4)-Cu(4)#1	180.00(3)
Cu(2)-S(4)-Cu(3)#1	70.51(3)
Cu(2)#1-S(4)-Cu(3)#1	109.49(3)
Cu(4)-S(4)-Cu(3)#1	70.90(3)
Cu(4)#1-S(4)-Cu(3)#1	109.10(3)
Cu(2)-S(4)-Cu(3)	109.49(3)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] for ar57b.

S(6)-Cu(4)#1	228.3(2)	Cu(2)#1-S(4)-Cu(3)	70.51(3)
S(6)#1-Cu(1)-S(1)	118.42(7)	Cu(4)-S(4)-Cu(3)	109.10(3)
S(6)#1-Cu(1)-S(7)	120.03(7)	Cu(4)#1-S(4)-Cu(3)	70.90(3)
S(1)-Cu(1)-S(7)	120.17(7)	Cu(3)#1-S(4)-Cu(3)	180.0
S(6)#1-Cu(1)-S(4)	93.99(5)	Cu(2)-S(4)-Cu(1)#1	109.34(3)
S(1)-Cu(1)-S(4)	93.37(5)	Cu(2)#1-S(4)-Cu(1)#1	70.66(3)
S(7)-Cu(1)-S(4)	94.35(5)	Cu(4)-S(4)-Cu(1)#1	108.94(3)
S(2)-Cu(2)-S(5)	119.30(7)	Cu(4)#1-S(4)-Cu(1)#1	71.06(3)
S(2)-Cu(2)-S(1)	119.50(7)	Cu(3)#1-S(4)-Cu(1)#1	70.16(3)
S(5)-Cu(2)-S(1)	118.77(6)	Cu(3)-S(4)-Cu(1)#1	109.84(3)
S(2)-Cu(2)-S(4)	95.16(5)	Cu(2)-S(4)-Cu(1)	70.66(3)
S(5)-Cu(2)-S(4)	95.82(5)	Cu(2)#1-S(4)-Cu(1)	109.34(3)
S(1)-Cu(2)-S(4)	94.60(5)	Cu(4)-S(4)-Cu(1)	71.06(3)
S(3)#1-Cu(3)-S(7)	118.66(7)	Cu(4)#1-S(4)-Cu(1)	108.94(3)
S(3)#1-Cu(3)-S(2)#1	120.52(6)	Cu(3)#1-S(4)-Cu(1)	109.84(3)
S(7)-Cu(3)-S(2)#1	119.41(7)	Cu(3)-S(4)-Cu(1)	70.16(3)
S(3)#1-Cu(3)-S(4)	93.76(5)	Cu(1)#1-S(4)-Cu(1)	180.0
S(7)-Cu(3)-S(4)	94.36(5)	P(1)-S(5)-Cu(2)	105.70(9)
S(2)#1-Cu(3)-S(4)	93.75(5)	P(1)-S(5)-Cu(4)#1	108.01(8)
S(3)-Cu(4)-S(5)#1	118.90(6)	Cu(2)-S(5)-Cu(4)#1	84.61(6)
S(3)-Cu(4)-S(6)#1	118.44(6)	P(2)-S(6)-Cu(1)#1	104.79(9)
S(5)#1-Cu(4)-S(6)#1	120.89(6)	P(2)-S(6)-Cu(4)#1	107.42(8)
S(3)-Cu(4)-S(4)	94.12(5)	Cu(1)#1-S(6)-Cu(4)#1	87.38(6)
S(5)#1-Cu(4)-S(4)	94.87(5)	P(1)-S(7)-Cu(1)	105.19(9)
S(6)#1-Cu(4)-S(4)	94.27(5)	P(1)-S(7)-Cu(3)	108.60(9)
Cl(1)#2-Cu(5)-Cl(1)	180.0	Cu(1)-S(7)-Cu(3)	86.55(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+2,-z

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	0.0608(13)	0.0265(10)	0.0298(9)	-0.0138(8)	-0.0118(9)	0.0102(9)
Cu(1)	0.0165(4)	0.0213(5)	0.0222(4)	-0.0063(3)	-0.0029(3)	-0.0001(4)
Cu(2)	0.0197(4)	0.0178(4)	0.0188(4)	-0.0044(3)	-0.0048(3)	0.0000(3)
Cu(3)	0.0197(4)	0.0219(5)	0.0176(4)	-0.0043(3)	-0.0031(3)	-0.0029(4)
Cu(4)	0.0183(4)	0.0215(5)	0.0196(4)	-0.0044(3)	-0.0006(3)	-0.0003(4)
Cu(5)	0.0280(6)	0.0208(6)	0.0209(6)	-0.0073(5)	-0.0037(5)	0.0014(5)
P(1)	0.0179(8)	0.0145(8)	0.0198(8)	-0.0024(7)	-0.0016(7)	-0.0027(7)
P(2)	0.0119(8)	0.0202(9)	0.0138(7)	-0.0028(6)	-0.0035(6)	-0.0001(7)
P(3)	0.0183(8)	0.0185(9)	0.0125(7)	-0.0042(6)	-0.0020(6)	-0.0010(7)
S(1)	0.0170(7)	0.0145(8)	0.0143(7)	-0.0034(6)	0.0001(6)	-0.0018(6)
S(2)	0.0152(8)	0.0198(8)	0.0137(7)	-0.0046(6)	-0.0028(6)	0.0019(7)
S(3)	0.0163(8)	0.0162(8)	0.0154(7)	-0.0038(6)	0.0001(6)	-0.0038(6)
S(4)	0.0115(10)	0.0138(11)	0.0098(9)	-0.0029(8)	-0.0020(8)	-0.0008(8)
S(5)	0.0134(7)	0.0166(8)	0.0191(8)	-0.0043(6)	-0.0029(6)	-0.0013(6)
S(6)	0.0158(8)	0.0212(9)	0.0151(7)	-0.0063(6)	-0.0017(6)	0.0012(7)
S(7)	0.0151(7)	0.0174(8)	0.0199(8)	-0.0026(6)	-0.0032(6)	-0.0011(7)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for ar57b. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^{*} b^{*} \text{ U12}]$

6.21 Daten zu [Ag₃(^tBu₂P(S)NP(S)ⁱPr₂)₃] x ¹/₂ THF, [V17]

Table 1. Crystal data and structure refinement for ar004.

Identification code	ar004
Empirical formula	C44 H100 Ag3 N3 O0.50 P6 S6
[(Lig)3Ag3] * 0.5 THF	
Formula weight	1381.06
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 15.7386(19) A alpha = 90 deg.
	b = 27.132(3) A beta = 92.033(14) deg.
	c = 29.572(6) A gamma = 90 deg.
Volume	12620(3) A^3
Z, Calculated density	8, 1.454 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.304 mm^-1
F(000)	5728
Theta range for data collection	1.38 to 24.80 deg.
Index ranges	-18<=h<=18, -31<=k<=30, -34<=l<=34
Reflections collected / unique	63677 / 10818 [R(int) = 0.0697]
Observed reflections	9139
[I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 24.80	99.5%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10818 / 0 / 591
Goodness-of-fit on F^2	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0602
R indices (all data)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0626
Largest diff. peak and hole	0.515 and -0.511 e.A^-3

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic

displacement parameters (A^2) for ar004.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	х	У	Z	U(eq)
Ag(1)	0.4469(1)	0.4331(1)	0.1396(1)	0.02717(6)
Ag(2)	0.3272(1)	0.2871(1)	0.1532(1)	0.03130(6)
Ag(3)	0.1626(1)	0.4147(1)	0.1328(1)	0.02718(6)
P(1)	0.6633(1)	0.4121(1)	0.1436(1)	0.02155(15)
P(2)	0.5529(1)	0.3211(1)	0.1339(1)	0.02251(15)
P(3)	0.1976(1)	0.1830(1)	0.1444(1)	0.01954(14)
P(4)	0.1111(1)	0.2810(1)	0.1251(1)	0.01941(14)
P(5)	0.0920(1)	0.5358(1)	0.1093(1)	0.01758(14)
P(6)	0.2809(1)	0.5202(1)	0.1017(1)	0.01876(14)
S(1)	0.5844(1)	0.4659(1)	0.1195(1)	0.02793(16)
S(2)	0.4464(1)	0.3438(1)	0.1653(1)	0.02698(16)
S(3)	0.3221(1)	0.1987(1)	0.1373(1)	0.03536(19)
S(4)	0.1856(1)	0.3301(1)	0.1607(1)	0.02527(15)
S(5)	0.0478(1)	0.4663(1)	0.1004(1)	0.02739(16)
S(6)	0.3010(1)	0.4627(1)	0.1449(1)	0.02556(15)
N(1)	0.6320(1)	0.3562(1)	0.1413(1)	0.0232(5)
N(2)	0.1285(1)	0.2253(1)	0.1361(1)	0.0201(5)
N(3)	0.1912(1)	0.5459(1)	0.1052(1)	0.0191(5)
C(1)	0.7991(3)	0.4635(1)	0.1049(2)	0.0816(18)
C(2)	0.7231(2)	0.4015(2)	0.0589(1)	0.0745(15)
C(3)	0.8224(2)	0.3749(2)	0.1198(2)	0.0670(13)
C(4)	0.7572(2)	0.4133(1)	0.1063(1)	0.0315(7)
C(5)	0.7228(3)	0.4789(2)	0.2109(1)	0.0690(14)
C(6)	0.7557(3)	0.3905(2)	0.2246(2)	0.0743(14)
C(7)	0.6079(3)	0.4214(2)	0.2297(1)	0.0626(12)
C(8)	0.6899(2)	0.4267(1)	0.2043(1)	0.0361(8)
C(9)	0.6614(2)	0.2408(1)	0.1345(1)	0.0461(9)
C(10)	0.5832(2)	0.2610(1)	0.1576(1)	0.0361(8)
C(11)	0.5989(2)	0.2643(2)	0.2088(1)	0.0559(11)
C(12)	0.4949(2)	0.3570(1)	0.0497(1)	0.0393(8)
C(13)	0.5310(2)	0.3110(1)	0.0730(1)	0.0300(7)
C(14)	0.4749(2)	0.2663(1)	0.0619(1)	0.0417(8)
C(15)	0.1985(2)	0.1542(1)	0.0551(1)	0.0437(8)
C(16)	0.2160(2)	0.0861(1)	0.1105(1)	0.0369(7)
C(17)	0.0740(2)	0.1264(1)	0.0965(1)	0.0426(8)

	х	У	Z	U(eq)
C(18)	0.1701(2)	0.1347(1)	0.1010(1)	0.0264(6)
C(19)	0.2537(2)	0.1237(1)	0.2188(1)	0.0441(9)
C(20)	0.1948(2)	0.2071(1)	0.2339(1)	0.0479(9)
C(21)	0.0971(2)	0.1385(2)	0.2097(1)	0.0466(9)
C(22)	0.1851(2)	0.1613(1)	0.2037(1)	0.0309(7)
C(23)	-0.0590(2)	0.2572(1)	0.1135(1)	0.0447(9)
C(24)	0.0008(2)	0.2933(1)	0.1388(1)	0.0275(6)
C(25)	-0.0118(2)	0.2906(1)	0.1897(1)	0.0438(9)
C(26)	0.0698(2)	0.3362(1)	0.0452(1)	0.0424(8)
C(27)	0.1180(2)	0.2914(1)	0.0640(1)	0.0291(7)
C(28)	0.2105(2)	0.2928(1)	0.0498(1)	0.0415(8)
C(29)	0.1102(3)	0.5220(2)	0.2002(1)	0.0599(12)
C(30)	-0.0323(2)	0.5542(2)	0.1740(1)	0.0520(10)
C(31)	0.0940(2)	0.6087(2)	0.1773(1)	0.0491(9)
C(32)	0.0636(2)	0.5565(1)	0.1672(1)	0.0287(7)
C(33)	0.0606(3)	0.6283(1)	0.0693(1)	0.0575(12)
C(34)	0.0770(2)	0.5562(1)	0.0194(1)	0.0395(8)
C(35)	-0.0564(2)	0.5669(1)	0.0600(1)	0.0408(8)
C(36)	0.0395(2)	0.5737(1)	0.0635(1)	0.0216(6)
C(37)	0.3478(2)	0.6116(1)	0.0834(1)	0.0407(8)
C(38)	0.3609(2)	0.5674(1)	0.1151(1)	0.0277(6)
C(39)	0.3585(2)	0.5829(1)	0.1645(1)	0.0439(9)
C(40)	0.3923(2)	0.4941(1)	0.0314(1)	0.0365(8)
C(41)	0.2990(2)	0.5014(1)	0.0429(1)	0.0256(6)
C(42)	0.2462(2)	0.4563(1)	0.0295(1)	0.0350(7)
O(1L)	0.6945(7)	0.2776(4)	-0.0161(4)	0.117(4)
C(1L)	0.8082(6)	0.2734(4)	0.0027(3)	0.048(2)
C(4L)	0.6553(5)	0.2493(3)	-0.0021(2)	0.0404(16)
C(3L)	0.7091(7)	0.2071(5)	-0.0007(4)	0.079(4)
C(2L)	0.7808(5)	0.2154(3)	0.0201(3)	0.0353(18)

Ag(1)-S(1)	243.4(1)
Ag(1)-S(6)	244.3(1)
Ag(1)-S(2)	253.9(1)
Ag(2)-S(2)	244.2(1)
Ag(2)-S(3)	244.5(1)
Ag(2)-S(4)	253.3(1)
Ag(3)-S(5)	245.4(1)
Ag(3)-S(4)	246.0(1)
Ag(3)-S(6)	255.3(1)
P(1)-N(1)	159.4(2)
P(1)-C(8)	187.1(3)
P(1)-C(4)	187.6(3)
P(1)-S(1)	203.0(1)
P(2)-N(1)	157.6(2)
P(2)-C(10)	183.1(3)
P(2)-C(13)	184.2(3)
P(2)-S(2)	203.8(1)
P(3)-N(2)	159.3(2)
P(3)-C(22)	186.7(3)
P(3)-C(18)	187.4(3)
P(3)-S(3)	202.4(1)
P(4)-N(2)	157.0(2)
P(4)-C(24)	182.7(3)
P(4)-C(27)	183.7(3)
P(4)-S(4)	204.1(1)
P(5)-N(3)	159.4(2)
P(5)-C(32)	186.9(3)
P(5)-C(36)	186.9(3)
P(5)-S(5)	202.4(1)
P(6)-N(3)	158.1(2)
P(6)-C(38)	183.1(3)
P(6)-C(41)	184.3(3)
P(6)-S(6)	203.4(1)
S(1)-Ag(1)-S(6)	137.83(3)
S(1)-Ag(1)-S(2)	115.76(2)
S(6)-Ag(1)-S(2)	106.38(2)
S(2)-Ag(2)-S(3)	131.71(3)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [deg] fo	for ar004.
--	------------

C(8)-P(1)-S(1)	107.32(11)
C(4)-P(1)-S(1)	105.35(10)
N(1)-P(2)-C(10)	106.94(13)
N(1)-P(2)-C(13)	110.10(13)
C(10)-P(2)-C(13)	106.11(15)
N(1)-P(2)-S(2)	114.47(10)
C(10)-P(2)-S(2)	107.59(11)
C(13)-P(2)-S(2)	111.18(10)
N(2)-P(3)-C(22)	106.07(13)
N(2)-P(3)-C(18)	105.02(12)
C(22)-P(3)-C(18)	113.15(14)
N(2)-P(3)-S(3)	119.36(9)
C(22)-P(3)-S(3)	107.34(9)
C(18)-P(3)-S(3)	106.13(9)
N(2)-P(4)-C(24)	106.90(13)
N(2)-P(4)-C(27)	109.58(13)
C(24)-P(4)-C(27)	106.28(14)
N(2)-P(4)-S(4)	115.41(9)
C(24)-P(4)-S(4)	107.44(10)
C(27)-P(4)-S(4)	110.74(10)
N(3)-P(5)-C(32)	106.56(12)
N(3)-P(5)-C(36)	105.03(12)
C(32)-P(5)-C(36)	112.62(13)
N(3)-P(5)-S(5)	118.86(9)
C(32)-P(5)-S(5)	107.86(11)
C(36)-P(5)-S(5)	106.05(9)
N(3)-P(6)-C(38)	106.63(13)
N(3)-P(6)-C(41)	110.63(12)
C(38)-P(6)-C(41)	105.62(13)
N(3)-P(6)-S(6)	114.63(9)
C(38)-P(6)-S(6)	108.00(10)
C(41)-P(6)-S(6)	110.81(10)
P(1)-S(1)-Ag(1)	100.85(4)
P(2)-S(2)-Ag(2)	112.58(4)
P(2)-S(2)-Ag(1)	98.07(4)
Ag(2)-S(2)-Ag(1)	124.60(3)
P(3)-S(3)-Ag(2)	102.22(4)
P(4)-S(4)-Ag(3)	111.16(4)

S(2)-Ag(2)-S(4)	111.79(3)
S(3)-Ag(2)-S(4)	116.49(2)
S(5)-Ag(3)-S(4)	139.52(2)
S(5)-Ag(3)-S(6)	112.10(3)
S(4)-Ag(3)-S(6)	108.32(2)
N(1)-P(1)-C(8)	107.58(14)
N(1)-P(1)-C(4)	103.89(13)
C(8)-P(1)-C(4)	113.92(14)
N(1)-P(1)-S(1)	119.03(9)

P(4)-S(4)-Ag(2)	98.39(3)
Ag(3)-S(4)-Ag(2)	121.33(3)
P(5)-S(5)-Ag(3)	103.66(3)
P(6)-S(6)-Ag(1)	109.75(4)
P(6)-S(6)-Ag(3)	100.91(3)
Ag(1)-S(6)-Ag(3)	128.48(3)
P(2)-N(1)-P(1)	145.16(15)
P(4)-N(2)-P(3)	147.10(15)
P(6)-N(3)-P(5)	143.95(16)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2) for ar004. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \text{ pi}^2 [h^2 a^{*} 2 \text{ U11} + ... + 2 h k a^{*} b^{*} \text{ U12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag(1)	0.01687(10)	0.03038(13)	0.03411(13)	-0.00073(10)	-0.00119(8)	0.00213(8)
Ag(2)	0.02281(11)	0.02800(13)	0.04283(14)	0.00402(10)	-0.00266(9)	-0.00739(9)
Ag(3)	0.02850(11)	0.02148(12)	0.03148(12)	0.00287(9)	-0.00011(9)	0.00277(8)
P(1)	0.0158(3)	0.0221(4)	0.0265(4)	0.0056(3)	-0.0030(3)	-0.0021(3)
P(2)	0.0178(3)	0.0201(4)	0.0296(4)	0.0019(3)	0.0006(3)	-0.0008(3)
P(3)	0.0152(3)	0.0182(4)	0.0252(4)	0.0034(3)	0.0001(3)	0.0002(3)
P(4)	0.0197(3)	0.0190(4)	0.0193(3)	0.0006(3)	-0.0023(3)	0.0018(3)
P(5)	0.0155(3)	0.0200(4)	0.0171(3)	-0.0003(3)	-0.0005(2)	0.0014(3)
P(6)	0.0154(3)	0.0223(4)	0.0185(3)	-0.0009(3)	0.0003(2)	0.0004(3)
S(1)	0.0186(3)	0.0238(4)	0.0412(4)	0.0069(3)	-0.0010(3)	0.0008(3)
S(2)	0.0186(3)	0.0241(4)	0.0384(4)	-0.0027(3)	0.0040(3)	-0.0040(3)
S(3)	0.0162(3)	0.0249(4)	0.0653(6)	0.0039(4)	0.0052(3)	-0.0015(3)
S(4)	0.0263(3)	0.0184(4)	0.0306(4)	-0.0004(3)	-0.0068(3)	-0.0008(3)
S(5)	0.0205(3)	0.0209(4)	0.0404(4)	0.0047(3)	-0.0036(3)	-0.0020(3)
S(6)	0.0176(3)	0.0303(4)	0.0287(4)	0.0088(3)	-0.0002(3)	0.0031(3)
N(1)	0.0169(10)	0.0215(13)	0.0309(13)	0.0040(10)	-0.0012(9)	-0.0019(9)
N(2)	0.0177(10)	0.0183(12)	0.0243(12)	0.0015(10)	-0.0010(9)	-0.0001(9)
N(3)	0.0182(11)	0.0193(12)	0.0197(12)	-0.0005(9)	-0.0021(8)	0.0005(9)

7. Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechnik

Da die meisten verwendeten und dargestellten Reagenzien stark oxidations- und hydrolyseempfindlich sind wurden alle Arbeiten unter Schutzgas (Stickstoff 5.0) durchgeführt. Alle Glasapparaturen wurden mittels Schlenk-Technik an die Vakuumapparatur des Arbeitsplatzes angeschlossen und durch mehrmaliges spülen mit Stickstoff und ausheizen unter Vakuum (10⁻³ Torr) getrocknet.

7.2 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Tetrahydrofuran, Toluol und Heptan wurden über Natrium und Benzophenon (Ketyltrocknung), Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet und in einer Umlaufdestille unter Stickstoffatmosphäre bereitgehalten.

Ammoniak wurde vor seiner Verwendung getrocknet, indem er bei -72 °C auf Natrium kondensiert und erst anschließend ins Reaktionsgefäß überkondensiert wurde.

7.3 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden auf einem Finnigan MAT 95 mit Elektronenionisation (EI) und auf einem Applied Biosystems API 2000 mit Elektrospray Ionisation (ESI) durchgeführt.

7.4 Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektren wurden mit zwei Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Ein 300 MHz Gerät (Advance 300) und ein 500 MHz Gerät (Advance 500). Für ¹H-Spektren betrugen die Messfrequenzen entsprechend 300.13 MHz und 500.13 MHz, für ³¹P-Spektren 121.50 MHz und 202.47 MHz und für ¹³C-Spektren 75.48 MHz und 125.77 MHz. Als externer Standart wurde für ¹³C-Spektren TMS und für ³¹P-Spektren Phosphorsäure benutzt.

Als Lösungsmittel wurde immer CDCl₃ verwendet.

7.5 Ligandensynthese

7.5.1 Darstellung von P₂S₂Et₄

Aus Magnesium (24.3 g, 1.0 mol, 3.6 eq.) in Diethylether (400 ml) und Ethylbromid (74.6 ml, 1.0 mol, 3.6 eq.) wurde eine Grignard-Lösung hergestellt. Diese wurde über Glaswolle in einen Tropftrichter überführt und bei 0 °C zu Thiophosphorylchlorid (18 ml, 0.28 mol, 1.0 eq.) in Diethylether (500 ml) getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h zum Sieden erhitzt und, nach dem erkalten, auf Eis, welches mit Salzsäure (10 ml, konz.) angesäuert war, gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol/Toluol (1:3) umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 18 g, 75 mmol, 54 %

Schmelzpunkt: 77 °C

Masse(EI):	242	Μ
	213	M - Et
	121	$Me_2P(S)$

NMR

(³¹ P, 121.5 MHz):	δ= 51.3 (s, 1P)
(¹ H, 300.1 MHz):	δ= 1.23 (t, ³ J _{H-H} =7.6 Hz, 3H), 1.29 (t,
	³ J _{H-H} =7.6 Hz, 3H), 2.1 – 2.3 (m, 2H)

Röntgen: Triklin, P $\overline{1}$ a=6.0071, b=6.4465, c=8.9829 a=77.502, β=85.604, γ=67.495

7.5.2 Darstellung von P₂S₂Me₄

Aus Magnesium (48.6 g, 2.0 mol, 3.3 eq.) in Diethylether (1 l) und Methyliodid (250 g, 1.8 mol, 2.9 eq.) wurde eine Grignard-Lösung hergestellt. Diese wurde über Glaswolle in einen Tropftrichter überführt und bei 0 °C zu Thiophosphorylchlorid (55 ml, 0.54 mol, 1.0 eq.) in Diethylether (500 ml) getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h zum sieden erhitzt und, nach dem erkalten, auf Eis, welches mit Salzsäure (10 ml, konz.) angesäuert war, gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Tetrahydrofuran (2 x 20 ml) gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 32 g, 174 mmol, 64 %

Schmelzpunkt: 228 °C

- Masse(EI): 186 M 171 M - Me 93 Me₂P(S)
- Röntgen: Monoklin, C2/m a=18.6016, b=10.6052, c=6.9574 a=90.000, β=95.090, γ=90.000

7.5.3 Darstellung von ^tBu₂PCI (mit ^tBuLi)^[L14]

Zu Phosphortrichlorid (52.5 ml, 0.6 mol, 1.0 eq.) in Diethylether (350 ml) wurde bei 0 °C *tert*-Butyllithium (1.2 mol, 800 ml, 1.5 M in Pentan, 2.0 eq.) getropft. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Destillation des Rückstandes wurde Di-*tert*-Butylphosphorchlorid in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 67 °C (15 Torr)

Ausbeute: 31.4 g, 174 mmol, 29 %

7.5.4 Darstellung von ^tBu₂PCI (mit ^tBuMgCI)^[L14]

In einer Grignard Reaktion wurden Magnesiumspäne (72.9 g, 3.0 mol, 3.0 eq.) in Diethylether (700 ml) mit tert-Butylchlorid (397 ml, 3.0 mol, 3.0 eq.) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde noch 2 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend mit Phosphortrichlorid (86 ml, 1.0 mol, 1.0 eq.) versetzt, dass die Mischung siedete. Das SO entstandene Magnesiumdichlorid wurde abfiltriert und die verbliebene Lösung destilliert. Di-tert-Butylphosphorchlorid wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 67 °C (15 Torr)

Ausbeute: 4.6 g, 25 mmol, 3 %

7.5.5 Darstellung von Et₂P(S)Br

Zu Tetraethyldiphosphordisulfid (17.7 g, 73 mmol, 1.0 eq.) in Heptan (100 ml) wurde bei 0 °C Brom (3.7 ml, 146 mmol, 2.0 eq.) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Destillation wurde das Produkt in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Siedepunkt: 60 °C (0.001 Torr) Ausbeute: 13.6 g, 68 mmol, 47 %

NMR

(³¹ P, 121.5 MHz):	δ= 97.9 (s, 1P)
(¹ H, 300.1 MHz):	δ= 1.26 (t, ³ J _{H-H} =7.5 Hz, 3H), 1.34 (t,
	³ J _{H-H} =7.5 Hz, 3H), 2.2 – 2.5 (m, 2H)

7.5.6 Darstellung von Me₂P(S)Br

Zu Tetramethyldiphosphordisulfid (32 g, 174 mmol, 1.0 eq.) in Heptan (200 ml) wurde bei 0 °C Brom (27.8 g, 8.9 ml, 348 mmol, 2.0 eq.) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Destillation wurde das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Siedepunkt: 74 °C (1 Torr)

Ausbeute: 14 g, 80 mmol, 23 %

7.5.7 Darstellung von ^tBu₂P(S)NH₂

Di-*tert*-Butylphosphorchlorid (31.4 g, 174 mmol, 1.0 eq.) wurde in flüssigen Ammoniak (200 ml) getropft. Nach Zugabe von Diethylether (300 ml) ließ man über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, wobei der überschüssige Ammoniak verdampfte. Das entstandene Amoniumchlorid wurde abfiltriert und zur verbleibenden Lösung Schwefel (5.1 g, 0.16 mol, 0.9 eq.) gegeben. Nachdem die Mischung 1h zum Rückfluss erhitzt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Heptan umkristallisiert. Als Produkt wurde ein farbloses, kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 19 g, 98 mmol, 56 %

Schmelzpunkt: 85 °C

Masse(EI):	193	М
	137	M ⁺ - ^t Bu
	81	M ⁺⁺ - 2 ^t Bu

NMR

(³¹ P, 121.5 MHz):	δ= 93.9 (s, 1P)
(¹³ C, 75.5 MHz):	δ= 27.3 (d, ${}^{2}J_{P-C}$ =1.6 Hz, 3C), 38.5 (d, ${}^{1}J_{P-C}$
	_c =55.2 Hz, 1C)
(¹ H, 300.1 MHz):	δ= 1.33 (d, ³ J _{H-H} =15.5 Hz, 9H), 2.55 (s, 2H)

7.5.8 Darstellung von Et₂P(S)NH₂

Diethylthiophosphorylbromid (13.6 g, 68 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether (20 ml) wurde in flüssigen Ammoniak (150 ml) getropft. Nach rühren über Nacht und erwärmen auf Raumtemperatur wurde Tetrahydrofuran (20 ml) zugegeben. Das entstandene Ammoniumbromid wurde abfiltriert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum weitestgehend entfernt. Das Produkt kristallisierte in Form farbloser Nadeln.

Ausbeute: 8.75 g, 63 mmol, 92 %

Schmelzpunkt: 74 °C

Masse(EI):	137	М
	109	M ⁺ - Et
	80	M+ - 2 Et

NMR

(³¹ P, 121.5 MHz):	δ= 72.8 (s, 1P)
(¹ H, 300.1 MHz):	δ= 1.16 (t, ³ J _{H-H} =7.6 Hz, 3H), 1.22 (t,
	³ J _{H-H} =7.6 Hz, 3H), 1.86 (q, ³ J _{H-H} =7.5 Hz, 2H), 1.90
	(q, ³ J _{H-H} =7.6 Hz, 2H), 2.32 (s, 2H)

7.5.9 Darstellung von Ph₂P(S)NH₂

Diphenylphosphorchlorid (64.8 g, 294 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether (100 ml) wurde in flüssigen Ammoniak (150 ml) getropft. Nach rühren über Nacht und erwärmen auf Raumtemperatur wurde Diethylether (300 ml) zugegeben. Das entstandene Ammoniumchlorid wurde abfiltriert, der Lösung Schwefel (9.4 g, 294 mmol, 1.0 eq.) zugesetzt und 2 h zum

Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen kristallinen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 44.8 g, 192 mmol, 55 % Schmelzpunkt: 67 °C Masse(EI): 233 M 156 M - Ph 124 M - Ph - S

7.5.10 Darstellung von ^tBu₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂, [V3]

Di-tert-Butylthiophosphorylamin (9.3 g, 53 mmol, 1.0 eq.) in

Tetrahydrofuran (50 ml) wurde mit *n*-Butyllithium (33 ml, 1.6 M in Pentan, 53 mmol, 1.0 eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde bei 0 °C Diisopropylphosphorchlorid (8.4 ml, 53 mmol, 1.0 eq.) getropft. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und zur verbleibenden Lösung Schwefel (1.7 g, 53 mmol, 1.0 eq.) gegeben. Es wurde 1 h zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Heptan umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloses, kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 12 g, 36 mmol, 68 %

Schmelzpunkt: 164 °C

Masse(EI): 341 M 284 M - ^tBu 256 M⁺ - 2 ⁱPr NMR

(³¹ P, 121.5 MHz):	δ= 92.0 (d, ² J _{P-P} =29.5 Hz, 1P), 95.0 (d,
	² J _{P-P} =29.5 Hz, 1P)
(¹³ C, 75.5 MHz):	δ= 17.1 (d, ² J _{P-C} =1 Hz, 1C), 17.8 (d, ² J _{P-C} =1 Hz,
	1C), 27.8 (d, ² J _{P-C} =1 Hz, 3C), 31.2 (dd, ³ J _{P-C} =1 Hz,
	¹ J _{P-C} =60 Hz), 41.0 (dd, ³ J _{P-C} =1 Hz, ¹ J _{P-C} =52 Hz)
$(^{1}H \{^{31}P\}, 300.1 \text{ MH}$	z):δ= 1.22 (d, ³ J _{H-H} =7.0 Hz, 3H), 1.3 (d,
	³ J _{H-H} =7.1 Hz, 3H), 1.38 (s, 9H), 2.75 (dq,
	³ J _{H-H} =7.1 Hz, ³ J _{H-H} =7.0 Hz, 1H)
Röntgen:	Monoklin P2./n

7.5.11 Darstellung von ^tBu₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V4]

Di-*tert*-Butylthiophosphorylamin (3.6 g, 16 mmol, 1.0 eq.) in Toluol (50 ml) wurde mit *n*-Butyllithium (9.6 ml, 1.6 M in Pentan, 16 mmol, 1.0 eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde bei 0 °C Diphenylphosphorchlorid (2.6 ml, 16 mmol, 1.0 eq.) getropft. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und zur verbleibenden Lösung Schwefel (0.5 g, 16 mmol, 1.0 eq.) gegeben. Es wurde 1 h zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Heptan umkristallisiert. Es wurde ein farbloses, kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.7 g, 4.2 mmol, 27 %

Schmelzpunkt: 174 °C

Masse(EI):	408	M - H
	217	Ph ₂ P(S)
	183	Ph ₂ P - 2H
	139	PhP(S) – H
Röntgen(K_2L_2):	Mono	klin, C2/c
2 . ,	a=29	.3228, b=8.2386, c=20.0710
	a=90	.000. β=111.754, γ=90.000
Nebenprodukt:	^t Bu₂P	(S)NPPh ₂ P(S)Ph ₂
Masse(EI):	593	М
	536	M - ^t Bu
	504	M - ^t Bu - S
	480	M ⁺ - 2 ^t Bu
	376	$M - Ph_2P(S)$
Däntran	Mara	
Rontgen:		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$
	a=10	./2/9, b=22.880/, c=12.80/9
	a=90	.000, β=98.876, γ=90.000

7.5.12 Darstellung von Et₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂, [V5]

Diethylthiophosphorylamin (6.15 g, 44.8 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether (60 ml) wurde mit *n*-Butyllithium (17.9 ml, 2.5 M in Pentan, 44.8 mmol, 1.0 eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Diisopropylphosphorchlorid (7.12 ml, 44.8 mmol, 1.0 eq.) getropft und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Schwefel (0.86 g, 26.8 mmol, 0.6 eq.) zugegeben

und nochmals 1 h zum Sieden erhitzt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 2.96 g, 10.4 mmol, 23 % Schmelzpunkt: 68 °C Masse(EI): 285 M 242 M - ⁱPr 121 Et₂P(S)

NMR

(³¹ P, 202.5 MHz):	δ= 82.6 (d, ² J _{P-P} =71.5 Hz, 1P), 85.2 (d,
	² J _{P-P} =71.5 Hz, 1P)
(¹³ C, 125.8 MHz):	δ= 6.8 (d, ² J _{P-C} =4.4 Hz, 1C), 16.1 (d, ³ J _{P-C} =0.9 Hz,
	1C), 16.4 (d, ³ J _{P-C} =3.1 Hz, 1C), 28.1 (d,
	¹ J _{P-C} =63 Hz, 1C), 31.3 (d, ¹ J _{P-C} =59.5 Hz, 1C)
(¹ H, 500.1 MHz):	δ= 1.13 - 1.24 (m, 9H), 2.22 (dq, ³ J _{H-H} =7.1 Hz,
	³ J _{H-H} =7.5 Hz, 1H),
	2.31 (q, ³ J _{H-H} =7.5 Hz, 1H), 2.34 (q, ³ J _{H-H} =7.4 Hz,
	1H), 3.3 (s, 1H)

Röntgen:	Triklin, P1
	a=8.3147, b=9.3982, c=10.7022
	a=92.015, β=103.640, γ=105.647

7.5.13 Darstellung von Et₂P(S)NHP(S)Me₂, [V6]

Diethylthiophosphorylamin (10.2 g, 74 mmol, 1.0 eg.) in Diethylether (100 ml) wurde mit *n*-Buthyllithium (46 ml, 1.6 M in Heptan, 74 mmol, Zu 1.0 ea.) deprotoniert. dieser Lösung wurde bei 0 °C Dimethylthiophosphorylbromid (14.0 g, 80 mmol, 1.1 eq.) in Diethylether (50 ml) getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt und nach abkühlen mit Wasser (100 ml) versetzt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Tetrahydrofuran (100 ml) aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Lösungsmittel wiederum im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Heptan umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: 5.1 g, 22 mmol, 30 %

Schmelzpunkt: 70 °C

Masse(EI): 229 M 201 M - Et 121 Et₂P(S) 93 Me₂P(S)

NMR

 $\begin{array}{ll} (^{31}\text{P},\ 121.5\ \text{MHz}) & \quad \delta =\ 62\ (\text{d},\ ^2J_{\text{P-P}} = 24\ \text{Hz},\ 1\text{P}),\ 76\ (\text{d},\ ^2J_{\text{P-P}} = 24\ \text{Hz},\ 1\text{P}) \\ (^{13}\text{C},\ 75.5\ \text{MHz}) & \quad \delta =\ 6.2\ (\text{d},\ ^2J_{\text{P-C}} = 4.5\ \text{Hz},\ 1\text{C}),\ 26.5\ (\text{d},\ ^1J_{\text{P-C}} = 67\ \text{Hz},\ 1\text{C}),\ 28.7\ (\text{d},\ ^2J_{\text{P-C}} = 64\ \text{Hz},\ 1\text{C}) \\ (^{1}\text{H}\ \{^{31}\text{P}\}\ ,\ 300.1\ \text{MHz}) & \quad \delta =\ 1.21\ (\text{t},\ ^3J_{\text{H-H}} = 7.5\ \text{Hz},\ 3\text{H}),\ 1.98\ (\text{dq},\ ^3J_{\text{H-H}} = 7.3\ \text{Hz},\ ^3J_{\text{H-H}} = 7.4\ \text{Hz},\ 1\text{H}),\ 2.06\ (\text{s},\ 3\text{H}),\ 2.20\ (\text{dq},\ ^3J_{\text{H-H}} = 7.3\ \text{Hz},\ ^3J_{\text{H-H}} = 7.4\ \text{Hz},\ 1\text{H}),\ 4.15\ (\text{s},\ 1\text{H}) \end{array}$

Röntgen:Orthorhombisch, Pca21a=8.1847, b=11.2982, c=12.4537a=90.000, β=90.000, γ=90.000

7.5.14 Darstellung von Et₂P(S)NHP(S)Ph₂, [V7]

Diethylthiophosphorylbromid (8.75 g, 64 mmol, 1.0 eq.) wurde in Tetrahydrofuran (150 ml) gelöst und mit *n*-Butyllithium (40 ml, 1.6 M in 64 mmol, 1.0 eq.) deprotoniert. Nach Zugabe Hexan, von Diphenylphosphorchlorid (11.5 ml, 64 mmol, 1.0 eq.) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde 1 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde Schwefel (2.05 g, 64 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und nochmals 1 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und das entstandene Lithiumbromid durch Wasser (3 x 30 ml) ausgewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert so dass ein farbloses, kristallines Produkt erhalten wurde.

Ausbeute: 7.2 g, 20 mmol, 32 %

Schmelzpunkt: 87°C

Masse(EI): 353 M 324 M - Et 276 M - Ph 217 Ph₂P(S)

NMR

(³¹ P, 121.5 MHz):	δ = 51.2 (d, ² J _{P-P} =24 Hz, 1P), 84.8 (d, ² J _{P-P} =24 Hz,
	1P)
(¹³ C, 75.5 MHz):	δ= 6.1 (d, ${}^{2}J_{P-C}$ =4.8 Hz, 1C), 27.5 (d, ${}^{1}J_{P-C}$ =63 Hz,
	1C), 128.7 (d, ² J _{P-C} =13.5 Hz, 2C), 130.9 (d,

	³ J _{P-C} =11.9 Hz, 2C), 131.1 (d, ⁴ J _{P-C} =1.4 Hz, 1C),
	131.9 (dd, ¹ J _{P-C} =101 Hz, ³ J _{P-C} =1.4 Hz, 1C)
(¹ H, 300.1 MHz):	δ= 1.1 (dt, ³ J _{H-H} =7.5 Hz, ³ J _{P-H} =21.3 Hz, 3H), 2.1
	(dq, ³ J _{H-H} =7.5 Hz, , ³ J _{H-H} =7.0 Hz, 1H), 2.4 (dq, ,
	³ J _{H-H} =7.5 Hz, ³ J _{H-H} =7.0 Hz, 1H), 4.0 (s, 1H), 7.2
	(s, 1H), 7.3 - 7.5 (m, 2H), 7.8 - 7.9 (m, 2H)

Röntgen:	Orthorhombisch, Pbca
	a=10.0297, b=16.3635, c=22.0322
	a=90.000, β=90.000, γ=90.000

7.5.15 Darstellung von Ph₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂

Diphenylthiophosphorylamin (20.8 g, 86.6 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether (100 ml) wurde mit *n*-Butyllithium (54.1 ml, 1.6 M in Pentan, 86.6 mmol, 1.0 eq.) bei 0 °C deprotoniert. Es wurde Diisopropylphosphorchlorid (13.2 g, 86.6 mmol, 1.0 eq.) bei 0 °C zugetropft. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert, Schwefel (2.8 g, 86.6 mmol, 1.0 eq.) zugesetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein farbloses, kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 12.5 g, 26.4 mmol, 30 %

Schmelzpunkt: 83 °C

Masse(EI):	380	M - H
	348	M -H - S
	217	$Ph_2P(S)$
	149	ⁱ Pr ₂ P(S)

Nebenprodukt: Ph₂P(S)NPⁱPr₂P(S)ⁱPr₂, [V1]

- Masse(EI): 497 M 454 M - ⁱPr 422 M - ⁱPr - S 149 ⁱPr₂P(S)
- Röntgen:Monoklin, P21/ca=9.2252, b=16.2813, c=17.6202a=90.000, β=92.732, γ=90.000

7.5.16 Darstellung von (Ph₂P(S))₂NH, [V8]

Diphenylthiophosphorylamin (8.5 g, 36.5 mmol, 1.0 eq.) in Tetrahydrofuran (60 ml) wurde mit *n*-Butyllithium (22.8 ml, 1.6 M in 36.5 mmol) deprotoniert. Zur Lösung Pentan, wurde Diphenylphosphorchlorid (6.6 ml, 36.5 mmol, 1.0 eg.) gegeben und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem erkalten wurde Schwefel (1.2 g, 36.5 mmol, 1.0 eq.) zugesetzt und wiederum 1 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene Lithiumchlorid und unumgesetzter Schwefel wurden abfiltriert, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 6.7 g, 14.9 mmol, 41 %

Röntgen: Triklin, Pī a=10.6131, b=10.7958, c=11.0423 a=64.304, β=75.646, γ=80.651 Nebenprudukt: Ph₂P(S)NPPh₂P(S)Ph₂

Röntgen:	Orthorhombisch, Pna2 ₁
	a=17.403, b=8.8845, c=20.162
	a=90.000, β=90.000, γ=90.000

7.5.17 Darstellung von (Et₂P(S))₂NH, [V9]

Diethylthiophosphorylamin (7.6 g, 55.4 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether (50 ml) wurde mit *n*-Butyllithium (22.2 ml, 2.5 M in Pentan, 55.4 mmol, 1.0 eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Diethylthiophosphorylbromid (8.0 g, 55.4 mmol, 1.0 eq.) gegeben und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem erkalten wurde Schwefel (1.8 g, 55.4 mmol, 1.0 eq.) zugesetzt und wiederum 1 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene Lithiumbromid wurde abfiltriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.4 g, 24.9 mmol, 45 %

Schmelzpunkt: 114 °C

Masse(EI): 257 M 228 M - Et 121 Et₂P(S)

NMR

$$({}^{31}P, 121.5 \text{ MHz}):\delta = 77.6 \text{ (s, } 2P)$$

 $({}^{13}C, 75.5 \text{ MHz}): \delta = 6.4 \text{ (t, } {}^{1}J_{C-C}=2.4 \text{ Hz}, 1C), 28.5 \text{ (dd, } {}^{1}J_{C-C}=8.8 \text{ Hz},$
 ${}^{1}J_{P-C}=72 \text{ Hz}, 1C)$

 $({}^{1}\text{H}, 300.1 \text{ MHz}): \delta = 1.2 (dt, {}^{3}J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}, {}^{2}J_{\text{P-H}} = 21 \text{ Hz}, 3\text{H}), 2.06 (dq, {}^{3}J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}, {}^{1}J_{\text{H-H}} = 6.0 \text{ Hz}, 1\text{H}), 2.25 (dq, {}^{3}J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}, {}^{1}J_{\text{H-H}} = 6.0 \text{ Hz}, 1\text{H}), 3.75 (s, 1\text{H})$

7.5.18 Darstellung von ^tBu₂P(S)NH(S-S)NHP(S)^tBu₂, [V2]

Di-*tert*-butylthiophosphorylamin (23 g, 119 mmol, 1.0 eq.) in Toluol (200 ml) wurde mit *n*-Butyllithium (125 ml, 1.6 M in Pentan, 0.2 mol, 1.7 eq.) deprotoniert. Nach Zugabe von Diethylphosphorchlorid (12.5 g, 0.1 mol, 0.8 eq.) wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt und dann das entstandene Lithiumchlorid abfiltriert. Zur Lösung wurde Schwefel (3.2 g, 0.1 mol, 0.8 eq.) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Wasser (20 ml) zugegeben und durch Zusatz von Salzsäure (1 ml) neutralisiert. Als Produkt wurde ein farbloses, kristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 5.1 g, 11.4 mmol, 9.6 %

Röntgen([KLig]): monoklin, P2₁/n a=16.0873, b=12.3389, c=24.4721 a=90.000, β =101.368, γ =90.000

7.6 Umsetzungen

7.6.1 Darstellung von $[K_2{}^{t}Bu_2P(S)NHP(S)Ph_2}_2], [V4]$

(P,P')-Di-*tert*-Buthyl-,Di-Phenyl-Di-Thiophosphorylamin (0.41g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (10ml) wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Silberchlorid (0.14g, 1.0mmol, 1.0eq.) .) gegeben worauf hin sie sich grau färbte. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die farblose Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (10ml) überschichtet.

Es bildeten sich farblose Kristalle.

7.6.2 Darstellung von $[Ag_3{^tBu_2P(S)NHP(S)^iPr_2}_3] \times THF, [V17]$

(P,P')-Di-*tert*-Buthyl-,Di-*iso*-Propyl-Di-Thiophosphorylamin (0.34g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (10ml) wurde mit Kalium-*tert*butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Silbererbromid (0.19g, 1.0mmol, 1.0eq.) gegeben. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die farblose Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (10ml) überschichtet.

Es bildeten sich farblose Kristalle.

7.6.3 Darstellung von [CuCl{^tBu₂P(S)NHPⁱPr₂}], [V10]

(P,P')-Di-*tert*-Buthyl-,Di-*iso*-Propyl-Di-Thiophosphorylamin (0.34g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (5ml) wurde mit Kalium-*tert*butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.10g, 1.0mmol, 1.0eq.) gegeben. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die farblose Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (5ml) überschichtet. Es bildeten sich farblose Kristalle.

Röntgen: Monoklin, P2₁/n a= 8.2566, b=19.0857, c=12.8795 a=90.000, β=92.757, γ=90.000

7.6.4 Darstellung von $[Cu{^tBu_2P(S)NHP^iPr_2}_2] \times 2 \text{ THF } \times 2 CuCl_2, [V11]$

(P,P')-Di-*tert*-Buthyl-,Di-*iso*-Propyl-Di-Thiophosphorylamin (0.34g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (5ml) wurde mit Kalium-*tert*butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.10g, 1.0mmol, 1.0eq.) gegeben. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die farblose Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (5ml) überschichtet. Es bildeten sich farblose Kristalle.

Röntgen: Monoklin, C2/c a=40.2369, b=9.3615, c=26.3525 a=90.000, β=101.541, γ=90.000

7.6.5 Darstellung von $[Cu_3{^tBu_2P(S)NHP(S)^iPr_2}_3] \times THF$, [V12]

(P,P')-Di-*tert*-Buthyl-,Di-*iso*-Propyl-Di-Thiophosphorylamin (0.34g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (10ml) wurde mit Kalium-*tert*butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.10g, 1.0mmol, 1.0eq.) gegeben. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die farblose Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (10ml) überschichtet. Es bildeten sich farblose Kristalle.

Röntgen: Monoklin, C2/c a=15.5786, b=26.9917, c=29.6821 a=90.000, β =92.019, γ =90.000

7.6.6 Darstellung von $[Cu_3{^tBu_2P(S)NHP(S)Ph_2}_3] \times THF$, [V13]

(P,P')-Di-*tert*-Buthyl-,Di-Phenyl-Di-Thiophosphorylamin (0.41g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (5ml) wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.10g, 1.0mmol, 1.0eq.) gegeben. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die bräunliche Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (5ml) überschichtet. Es bildeten sich farblose Kristalle.

Röntgen: Triklin, P $\overline{1}$ a=15.7944, b=15.9641, c=18.0355 a=84.838, β=65.412, γ=61.346

7.6.7 Darstellung von $[Cu_4{^tBu_2P(S)NHP(S)Ph_2}_3] \times 5 \text{ THF } x CuCl_2, [V14]$

(P,P')-Di-*tert*-Buthyl-,Di-Phenyl-Di-Thiophosphorylamin (0.41g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (5ml) wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.20g, 2.0mmol, 2.0eq.) gegeben. Nach rühren über 2 Tage wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die gelbe Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (5ml) überschichtet.

Es bildeten sich farblose Kristalle.

Röntgen: Monoklin, P2₁ a=12.5115, b=28.5925, c=13.4028 a=90.000, β=108.121, γ=90.000

7.6.8 Darstellung von $[Cu_4{^tBu_2P(S)NHP(S)Ph_2}_3] \times CH_2Cl_2 \times CHCl_3 \times CuCl_2$

(P,P')-Di-tert-Buthyl-,Di-Phenyl-Di-Thiophosphorylamin (0.41g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Methanol (10ml) wurde mit Kalium-tert-butanolat (0.11q, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.20g, 2.0mmol, 2.0eg.) gegeben. Nach rühren über 6 Tage wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert gelbe und in Dichlormethan (8ml) aufgenommen. Die gebildete braune Lösung wird abzentrifugiert, in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (8ml) überschichtet. Die Lösungsmittel wurden an der Luft langsam verdunsten gelassen. Es bildeten sich farblose Kristalle.

Röntgen: Monoklin, P2₁/n a=16.3198, b=27.5315, c=17.7956 a=90.000, β=94.686, γ=90.000
7.6.9 Darstellung von $[Cu_4{Ph_2P(S)NHP(S)Ph_2}_3] \times CuCl_2$, [V15]

Bis-Diphenylthiophosphorylamin (0.23g, 0.5mmol, 1.0eq.) in Tetrahydrofuran (10ml) wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (0.05g, 0.5mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.10g, 1.0mmol, 2.0eq.) gegeben. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, die braune Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (10ml) überschichtet. Es bildeten sich braune Kristalle.

Röntgen: Trigonal, $R_{3}^{3}c$ a=18.8929, b=18.8929, c=76.6222 a=90.000, β=90.000, γ=120.000

7.6.10 Darstellung von $[Cu_8{S_2PEt_2}_6(\mu_8-S)] \times THF \times CuCl_2, [V16]$

Bis-(Diethylthiophosphoryl)amin (0.26g, 1.0mmol, 1.0eq.) in Diethylether (10ml) wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (0.11g, 1.0mmol, 1.0eq.) deprotoniert. Zur Lösung wurde Kupferchlorid (0.50g, 5.0mmol, 5.0eq.) gegeben. Nach rühren über Nacht wurde der gebildete braune Niederschlag abzentrifugiert und in Tetrahydrofuran (5ml) aufgenommen. Nach rühren über Nacht wurde wieder zentrifugiert, die braune Lösung in einen Schlenkfinger überführt und mit Heptan (10ml) überschichtet. Es bildeten sich schwarze Kristalle.

Röntgen: Triklin, P $\overline{1}$ a= 11.4203, b=12.4903, c=12.6307 a=66.709, β=77.893, γ=80.981

8. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Einheiten

Å	Ångstrøm
Äq	Äquivalent
Bsp.	Beispiel
°C	Grad Celsius
с	Konzentration
са	circa
dest.	destilliert
dppa	Bis(Diphenylthiophosphoryl)amin
dppp	1,3-bis
	(diphenylphosphoryl)propan
Et ₂ O	Diethylether
ff	folgende
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
К	Kelvin
Lit	Literatur

М	Molarität
mbar	Milibar
Ме	Methyl
MHz	Megahertz
mmol	Milimol
<i>n</i> -Buli	<i>n</i> -Butyllithium
NMD	Nuclear-Magnetic-
INIMIK	Resonance
ml	MililLiter
pm	Picometer
ppm	parts per milion
S.	Seite
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
V	Volumen
V	Volt
z. B.	zum Beispiel

Abb.	Titel	Seite
1	Bis(Diphenylthiophosphoryl)amin, [V8]	1
2	$K(^{t}Bu_{2}P(S)NP(O)^{i}Pr_{2})_{2}$	2
3	$Ag_{320}(S^{t}Bu)_{60}S_{130}(dppp)_{12}]$	5
4	Ligand als N-H und S-H Tautomer	9
5	Deprotonierter Ligandenrumpf mit Gegenion und Sechsring aus Ligandenrumpf und Metallatom (M)	9
6	Allgemeiner Aufbau der Liganden	11
7	Newman Projektion des Liganden in Gauche-(links) und anti- periplanarer- (rechts) Konformation	11
8	are Syntheserouten für $K_2P(S)Hai$	14
9	$PI_2P(S)NPPr_2P(S)Pr_2, [V1]$	20
10	$Du_2P(S)N\Pi S - SN\Pi P(S) Du_2, [V2]$	22
12	$Du_2P(S) N\Pi P(S) PI_2 [VS]$	20 27
12	Deprotomenter Liganu. $[K_2(Du_2P(S))NPP(S)P1_2]_2], [V4]$	27
14	$Et P(S) HP(S) P_2, [VS]$	20
14	$El_2P(S)NHP(S)Me_2$, [VO] Et $P(S)NHP(S)Db$ [V7]	29
15	$P_{P_{1}} = P_{1} = $	21
17	$Ft_{2}F(S)NHP(S)Ft_{2}, [VO]$	32
18	$\frac{1}{1}$ MMP-Spektrum von Et_P(S)NHP(S)Me_ [V3]	36
10	^{13}C (Dept135) Spektrum von Et ₂ P(S)NHP(S)Me ₂ , [V3]	37
20	31 P NMR Spektrum der Verbindung Et ₂ P(S)NHP(S)Me ₂ , [V3]	38
20	$[Cu(^{t}Bu_{2}P(S)NHP^{i}Pr_{2})Cl] [V10]$	43
21	$[Cu(^{t}Bu_{2}P(S)NP^{i}Pr_{2})_{2}] [V11]$	44
23	Sesselkonformation des S ₂ M ₂ Sechsrings von [V12]	45
24	$[Cu_3(^{t}Bu_3P(S)NP(S)^{i}Pr_3)_3], [V12]$	47
25	Sesselkonformation des S ₃ M ₃ Sechsrings von [V13]	48
26	$[Cu_3(^{t}Bu_2P(S)NP(S)Ph_2)_3]. [V13]$	50
27	Grundgerüst von $[Cu_4(^tBu_2P(S)NP(S)Ph_2)_3]$, $[V14]$	52
28	Grundgerüst von $[Cu_4(N(P(S)Ph_2)_2)_3]$, $[V15]$	53
29	[Cu ₈ (S ₂ PEt ₂) ₆], [V16]	56

30	[Cu ₈ (S ₂ PEt ₂) ₆], [V16], ohne Substituenten	57
31	Apordnung der PEt, Einheiten in Verbindung [V16]	58
51		50
22	Coccelly optimized as C.M. Cocherings you [1/17]	60
52	Sesserion of nation des S ₃ M ₃ Sectisings von [v17]	00
		<i>.</i> .
33	$[Ag_{3}(Bu_{2}P(S)NP(S)Pr_{2})_{3}], [V17]$	61

Tab.	Titel	Seite
1	Abstände der Schwefelatome und P-N-P Winkel im freien und im chelatisierenden Liganden ${}^{t}Bu_{2}P(S)NP(S)^{i}Pr_{2}$ [V3]	10
2	Kombinationen der Substituenten an den Liganden	24
3	Abstände der Schwefelatome, P-N-P Winkel und SP- Torsionswinkel in den Liganden	33
4	Verschiebungen in den ³¹ P NMR Spektren	39
5	Vergleich der chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale mit Literaturwerten für P(O)R ₃ , R ₂ P(S)Br und R ₂ P(S)NHMe	39
6	Massepeaks der Verbindung Et ₂ P(S)NHP(S)Me ₂ , [V6]	41
7	Vergleich der Parameter für den freien Liganden [V3] mit den	46
	Liganden in Verbindung [V12], (Abb.24)	
8	Vergleich der Parameter für den Liganden [V4] mit den Liganden in Verbindung [V13], (Abb.26)	49
9	Vergleich der Parameter für den Liganden [V4] mit den Liganden in Verbindung [V14], (Abb.27)	51
10	Vergleich der Parameter für den freien Liganden [V3] mit den Liganden in Verbindung [V17], (Abb.26)	59
11	Vergleich der Verbindungen [V12] und [V13] bezüglich des zentralen S_3M_3 Sechsrings	60
12a	Massepeaks für Verbindung [V17], Teil 1	62
12b	Massepeaks für Verbindung [V17], Teil 2	62

1	A.Schmidpeter, H.Groeger, Z. f. Anorg. Ch., 345, 1966 , 106.
2	C.Caravaca, F.J.Alguacil, Hydrometallurgy, 27, 1991, 327.
3	J.O.Morley, M.H.Charlton, J. Phys. Chem. A, 102, 1998 , 6871.
4	P.Braunstein, L.A.Oro, P.R.Raithby, <i>Metal Clusters in Chemistry</i> Vol.1, Wiley-VCH, 1999 .
5	R.G.Parr, R.G.Pearson, JACS, 105, 1983, 7512.
6	R.G.Pearson, JCE, 64, 1987 , 561.
7	D.Vidovic, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2002.
8	R.Dinger, Dissertationsschrift, Universität Göttingen, 1999.
9	M.Geissinger, J.Magull, ZAAC, 623, 1997 , 755.
10	F.A.Cotton, Inorg. Chem., 3, 1964 , 1217.
11	C.E.Anson, A.Eichhöfer, I.Issac, D.Fenske, O.Fuhr, P.Sevillano, C.Persau, D.Stalke, J.Zhang, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 2008, 1326.
12	D.Krug, Chemie in unserer Zeit, 7, 1973 , 65.
13	N.Wiberg, <i>Lehrbuch der Anorganischen Chemie</i> , 102. Auflage, W. de Gruyter, 2007 .
14	W.Voskuil, J.F.Arens, Organic Synthesis, <i>5</i> , 1973 , 211; <i>48</i> , 1968 , 47.
15	A.G.Burg, P.J.Slota, JACS, 80, 1958 , 1107.
16	A.Schmidpeter, J.Ebeling, Chem. Ber., 101, 1968, 815.
17	W.Buckel, R.Hilsch, Z. f. Physik, 128, 1950, 324.
18	I.Haiduc, A.Fischer, F.T.Edelmann, Rev. Roum. Chim., 44, 1999 , 805.
19	G.L.Abbati, M.C.Aragoni, M.Arca, M.B.Carrea, F.A.Devillanova, A.Garau, F.Isaia, V.Lippolis, M.Marcelli, C.Silvestru, G.Verani, Eur. J. Inorg. Chem., 2005 , 589.
20	D.Maganas, S.S.Staniland, A.Grigoropoulos, F.White, S.Parson, N.Robertson, P.Kyritsis, G.Pneumatikakis, Dalton Trans., 2006 , 2301.

21	O.Bumbu, A.R.Varga, A.Silvestru, Rev. Roum. Chim., 49, 2005 , 269.
22	A.J.Gaunt, B.L.Scott, M.P.Neu, Chem. Commun., 2005, 3215.
23	GQ.Yin, QH.Wei, ZN.Chen, Chin.J.Struct.Chem., 25, 2006 , 253.
24	H.Rudler, B.Denise, J.R.Gregorio, J.Vaissermann, Chem. Commun., 1997 , 2299.
25	H.Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, 23.Auflage, S.Hirzel, 1998.
26	J.Strähle, E.Schweda, <i>Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum</i> , 15.Auflage, S.Hirzel, 2005 .
27	H.Niebergall, B.Langenfeld, Chem. Ber., 95, 1962, 64.
28	M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, 5.Auflage, G.Thieme, 1995 .
29	W.Peters, G.Hägele, Phosphorus and Sulfur, 4, 1978, 149.
30	W.Kuchen, D.Langsch, W.Peters, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 54, 1990, 55.
31	A.Brück, W.Kuchen, W.Peters, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 107, 1995, 129.
32	E.Riedel, C.Janiak, Anorganische Chemie, 7.Auflage, W. de Gruyter, 2007.
33	C.Silvestru, J.E.Drake, R.Rösler, J.Yang, A.Silvestru, I.Haiduc, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 124 & 125, 1997 , 63.
34	M.C.Aragoni, M.Arca, A.Garau, F.Isaia, V.Lippolis, G.L.Abbati, A.C.Fabretti, ZAAC, 626, 2000 , 1454.
35	D.Cupertino, R.W.Keyte, A.M.Z.Slawin, D.J.Williams, J.D.Woolins, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 109 & 110, 1996 , 193.
36	H.Liu, N.A.G.Bandeira, M.J.Calhorda, M.G.B.Drew, V.Felix, J.Novosad, F.F.de Biani, P.Zanello, J. Organomet. Chem., 689, 2004, 2808.
37	D.J.Birdsall, A.M.Z.Slawin, J.D.Woolins, Inor. Chem., 38, 1999, 4152.

38	A.Hofmeister, Dissertationsschrift, Universität Göttingen, 2008.
39	P.Sevillano, O.Fuhr, D.Fenske, ZAAC, 633, 2007, 1783.
40	W.Massa, Kristallstrukturbestimmung, 5.Auflage, Teubner, 2007.
41	STOE & Cie GmbH, X-Area Softwaremanual, 2006.
42	ChemKrist (GDCh, DGK), <i>Grundlagen der Einkristallstruktur- bestimmung</i> , 3.Sommerschule, Kloster Hardehausen, 2002 .
43	G.M.Sheldrick, SHELXS-97-Program for solution of crystall structures, Göttingen, 1986 .
44	G.M.Sheldrick, SHELXL-97-Program for the refinement of crystall structures, Göttingen, 1993 .

Ich danke allen, die zum gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders herzlich mochte ich mich bei Prof. Dr. J. Magull für die Möglichkeit bedanken, in seiner Abteilung diese Arbeit anfertigen zu dürfen.

Bei IT und ACS, für all die Unterstützung die sie mir in den letzten Jahren gewährt haben.

Bei meiner Mutter, da sie mir das ganze Studium überhaupt erst ermöglicht hat.

Und...

Danke Anja!!!

04.06.1976	Geboren in Burg bei Magdeburg
09/1982-07/1990	POS "Otto Gotsche" in Wippra
09/1990-06/1994	"Gymnasium am Markt" in Hettstedt
24.06.1994	Abitur
10/1994-04/1996	Physikstudium an der "Georg August Universität" in Göttingen
04/1996-01/1997	Wehrdienst
04/1997-01/2005	Chemiestudium an der "Georg August Universität" in Göttingen
26.04.2001	Vordiplom in Chemie
21.01.2005	Diplom in Chemie, Thema der Arbeit: "Oberflächen entmischender Natriumchlorid- Silberchlorid Einkristalle"
29.10.2008	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. J. Magull Thema der Arbeit: "Synthese und Charakterisierung asymmetrischer Bis(Thiophosphoryl)amine zur Darstellung von Münzmetallclustern"

Ane m 11

Arne Ringe