

Zur Umsetzung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen mit $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ – die Festkörperstrukturen von $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuOClO_3\}ClO_4$, $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Cu\}ClO_4$, $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuONO_2$ und $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_2(C_6H_4CH_2NMe_2H^+NO_3^-2)]CuONO_2$

M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, A. Driess^a, G. Huttner^a und H. Lang*

Chemnitz, Technische Universität, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie

^a Heidelberg, Anorganisch-chemisches Institut der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juni 2004.

Professor Veith zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Das Reaktionsverhalten von $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ (**1**) gegenüber unterschiedlichen Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Salzen CuX_2 (**2a**: $X = BF_4$, **2b**: $X = PF_6$, **2c**: $X = ClO_4$, **2d**: $X = NO_3$, **2e**: $X = Cl$, **2f**: $X = Br$, **13**: $X = O_2CMe$) und CuX (**5a**: $X = ClO_4$, **5b**: $X = NO_3$, **5c**: $X = Cl$, **5d**: $X = Br$) wird vorgestellt. In Abhängigkeit von X werden die Komplexe $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuX_2$ (**3a**: $X = BF_4$, **3b**: $X = PF_6$), $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuX\}X$ (**4**: $X = ClO_4$, **11a**: $X = Cl$, **11b**: $X = Br$, **14**: $X = O_2CMe$), $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Cu\}ClO_4$ (**6**), $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuX$ (**7a**: $X = Cl$, **7b**: $X = Br$, **10**: $X = ONO_2$), $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_2(C_6H_4CH_2NMe_2H^+NO_3^-2)]CuONO_2$ (**9**), sowie $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuCl$ (**12**) erhalten. Während das Phosphan **1** in **3a**, **3b** und **6** bevorzugt als tetrapodaler Ligand wirkt, koordiniert es in den anderen Verbindungen mit dem Phosphoratom und zwei der drei Stickstoffatome der $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Seitenarme an das jeweilige Kupferion. In Lösung liegen dynamische Spezies vor. Die Koordinationseigenschaften von X geben sich dadurch zu erkennen, dass in **3a**, **3b** und **6** nicht-koordinierende Anionen X^- vorliegen. In **4** bildet eines der beiden Perchlorationen eine koordinative Sauerstoff-Kupfer-Bindung aus, während das zweite Perchloration als Gegenion zu $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuOClO_3\}^+$ wirkt. In **7**, **9** und **10** liegen Kupfer- X - σ -Bindungen ($X = Cl, Br, ONO_2$) vor. Der Acetatrest in

14 ist laut IR-spektroskopischen Untersuchungen über beide Sauerstoffatome des Acetatrestes an das Kupfer(II)-Ion gebunden. Alle neu dargestellten kationischen oder neutralen Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Verbindungen repräsentieren stabile Komplexe.

Redoxprozesse sind für die Entstehung von **9** und **12**, ausgehend von **1** und **2**, verantwortlich und werden vorgestellt.

Die Kristallstrukturen der Komplexe **4**, **6**, **9** und **10** werden beschrieben. In diesen Komplexen liegt ein Kupfer(II)- (**4**) bzw. Kupfer(I)-Ion (**6**, **9**, **10**) mit der Koordinationszahl 4 vor. Diese wird erreicht, indem das Phosphoratom und zwei der drei Stickstoffatome des Phosphanliganden $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ (**4**, **9**, **10**) bzw. alle drei Me_2NCH_2 -Seitenarme und das Phosphoratom (**6**) an das jeweilige Kupferion binden und der Rest X als Anion vorliegt (**6**), oder eine koordinative (**4**) bzw. σ -Bindung (**9**, **10**) mit dem Kupferatom ausbildet. Dadurch weisen die Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Ionen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre auf. Während in **4** und **10** ein freier, neutraler Me_2NCH_2 -Seitenarm vorliegt, der in Lösung schnelle Austauschprozesse mit den koordinativ gebundenen Me_2NCH_2 -Fragmenten zeigt, ist dieser in **9** protoniert. Als Gegenion zur $CH_2NMe_2H^+$ -Einheit wirkt NO_3^- . Als weiteres Charakteristikum liegen in allen strukturanalytisch untersuchten Spezies wannenförmige sechsgliedrige $CuPNC_3$ -Ringe vor.

Reaction Behaviour of Copper(I) and Copper(II) Salts Towards $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ – the Solid-State Structures of $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuOClO_3\}ClO_4$, $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Cu\}ClO_4$, $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuONO_2$ and $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_2(C_6H_4CH_2NMe_2H^+NO_3^-2)]CuONO_2$

Abstract. The reaction behaviour of $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ (**1**) towards different copper(II) and copper(I) salts of the type CuX_2 (**2a**: $X = BF_4$, **2b**: $X = PF_6$, **2c**: $X = ClO_4$, **2d**: $X = NO_3$, **2e**: $X = Cl$, **2f**: $X = Br$, **13**: $X = O_2CMe$) and CuX (**5a**: $X = ClO_4$, **5b**: $X = NO_3$, **5c**: $X = Cl$, **5d**: $X = Br$) is discussed. Depending on X , the transition metal complexes $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuX_2$ (**3a**: $X = BF_4$, **3b**: $X = PF_6$), $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuX\}X$ (**4**: $X = ClO_4$, **11a**: $X = Cl$, **11b**: $X = Br$, **14**: $X = O_2CMe$), $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]Cu\}ClO_4$ (**6**), $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuX$ (**7a**: $X = Cl$, **7b**: $X = Br$, **10**: $X = ONO_2$), $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_2(C_6H_4CH_2NMe_2H^+NO_3^-2)]CuONO_2$ (**9**) and $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuCl$ (**12**) are accessible. While in **3a**, **3b** and **6** the phosphane **1** preferentially acts as tetrapodale ligand, in all other species only the phosphorus atom and two of the three $C_6H_4CH_2NMe_2$ sidearms are datively-bound to the appropriate copper ion. In solution

a dynamic behaviour of the latter species is observed. Due to the coordination ability of X in **3a**, **3b** and **6** non-coordinating anions X^- are present. However, in **4** one of the two perchlorate ions forms a dative oxygen-copper bond and the second perchlorate ion acts as counter ion to $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuOClO_3\}^+$. In **7**, **9** and **10** the fragments X ($X = Cl, Br, ONO_2$) form a σ -bond with the copper(I) ion. The acetate moiety in **14** acts as chelating ligand as it could be shown by IR-spectroscopic studies.

All newly synthesised cationic and neutral copper(I) and copper(II) complexes are representing stable species.

Redox processes are involved in the formation of **9** and **12** by reacting **1** with **2**.

The solid-state structures of **4**, **6**, **9** and **10** are reported. In the latter complexes the copper(II) (**4**) or copper(I) ion (**6**, **9**, **10**) possesses the coordination number 4. This is achieved by the formation

of a phosphorus- and two nitrogen-copper- (**4**, **9**, **10**) or three (**6**) nitrogen-copper dative bonds and a coordinating (**4**) or σ -binding (**9**, **10**) ligand X. In **6** all three nitrogen and the phosphorus atoms are coordinatively bound to copper, while X acts as *non*-coordinating counter-ion. Based on this, the respective copper ion occupies a distorted tetrahedral coordination sphere. While in **4** and **10** a free, neutral Me_2NCH_2 side-arm is present, which rapidly ex-

changes in solution with the coordinatively-bound Me_2NCH_2 fragments, this unit is protonated in **10**. NO_3^- acts as counter ion to the $CH_2NMe_2H^+$ moiety. In all structural characterized complexes 6-membered boat-like $CuPNC_3$ cycles are present.

Keywords: Phosphane; Copper; Coordination complexes; Crystal structures; Redox processes.

1 Einleitung

Das Phosphan $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ [**1**] läßt sich als di-, tri- oder tetrapodaler Ligand gegenüber unterschiedlichen Übergangsmetallionen erfolgreich einsetzen [2–6]. In Abhängigkeit der Natur der Metallsalze bilden sich unterschiedliche Koordinationspolyeder. Neben trigonal-planar und T-förmigen Anordnungen existieren verzerrt-tetraedrisch als auch -bipyramidale und -quadratisch-pyramidale Strukturen [2–6].

Während in jüngster Zeit das Koordinationsverhalten von $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ gegenüber Kupfer(I)- und Silber(I)-Salzen eingehend untersucht worden ist und zu neuartigen mono- und homobimetallischen Komplexstrukturen geführt hat, ist über dessen Reaktionsverhalten gegenüber Kupfer(II)-Salzen bislang nicht berichtet worden.

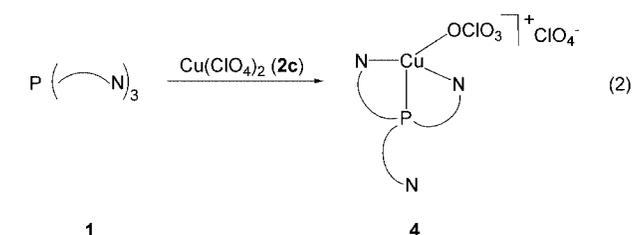
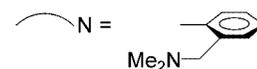
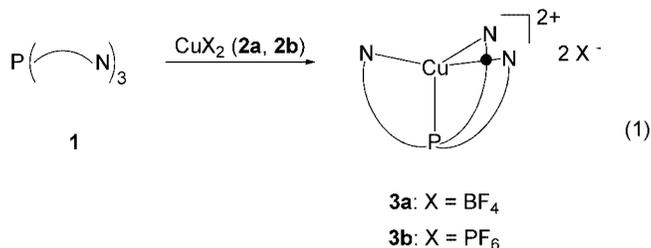
Wir berichten hier über die Umsetzung von CuX_2 -Salzen ($X = Cl, Br, BF_4, PF_6, ClO_4, NO_3, O_2CMe$) mit $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$. Das Reaktionsverhalten der Kupfer(I)-Spezies CuX ($X = NO_3, ClO_4$) gegenüber $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ wird ebenfalls vorgestellt.

2 Resultate und Diskussion

2.1 Synthese

Bringt man äquimolare Mengen an $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ (**1**) mit CuX_2 (**2a**: $X = BF_4$, **2b**: $X = PF_6$) in Tetrahydrofuran bei 25 °C zur Reaktion, so lassen sich nach entsprechender Aufarbeitung die grünen einkernigen Kupfer(II)-Übergangsmetallkomplexe $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3Cu]X_2$ (**3a**: $X = BF_4$, **3b**: $X = PF_6$) in exzellenter Ausbeute isolieren (Reaktionsgleichung 1).

Die Komplexe **3a** und **3b** sind in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie Diethylether und Methylenchlorid nur schlecht löslich. Dies steht mit dem ionischen Charakter dieser Komplexe in Einklang. In **3a** und **3b** liegen die beiden Bausteine X laut IR-spektroskopischen Untersuchungen bevorzugt in Form nicht-koordinierender Anionen X^- vor, wengleich die Ausbildung schwacher Fluor-Kupfer-Bindungen ($Cu-FBF_3$, $Cu-FPF_3$) in Lösung nicht aus-



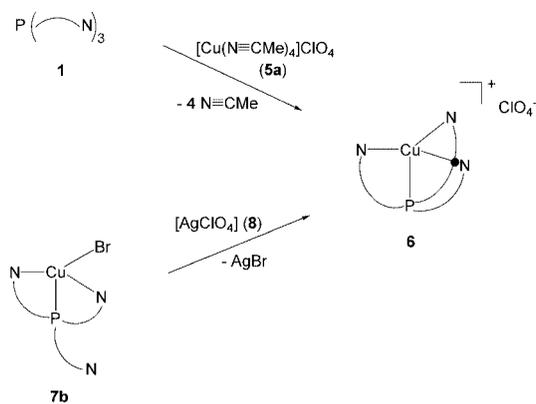
zuschließen ist. Dies deutet darauf hin, dass das Phosphan **1** in **3a** und **3b** als tetrapodaler Ligand wirkt.

Verwendet man an Stelle von **2a** und **2b** das Kupfer(II)-Salz $Cu(ClO_4)_2$ (**2c**) und bringt dieses nach zu oben analogen Reaktionsbedingungen mit **1** zur Reaktion, so wird der einkernige Komplex $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3Cu]OCIO_3\}ClO_4$ (**4**) gebildet (Reaktionsgleichung 2).

In **4** ist einer der beiden Perchloratliganden koordinativ über ein Sauerstoffatom an das Gruppe-11 Metallion gebunden, während das zweite Perchloration als Gegenion zum kationischen Komplexfragment $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3CuOCIO_3]^+$ wirkt.

Als Nebenprodukt läßt sich in obiger Umsetzung zudem der Kupfer(I)-Komplex $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3Cu]ClO_4\}$ (**6**) nachweisen (s. u.). Diamagnetisches **6** wird nach entsprechender Aufarbeitung als hellgelber Feststoff erhalten. Die gezielte Synthese von **6** ist in der Umsetzung von gleichen Teilen an **1** mit $[Cu(N\equiv CMe)_4]ClO_4$ (**5a**) in Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel möglich (Schema 1). Ebenfalls läßt sich **6** durch die Reaktion von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3CuBr]$ (**7b**) mit äquimolaren Mengen an $[AgClO_4]$ (**8**) unter Abscheidung von $AgBr$ in 88 %iger Ausbeute darstellen. In **6** wirkt das Phosphan **1**, wie in **3a** und **3b**, als tetrapodaler Ligand, d. h. alle drei Stickstoff-

* Prof. Dr. H. Lang
Lehrstuhl für Anorg. Chemie der TU
Straße der Nationen 62
D-09111 Chemnitz
E-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de



Schema 1 Darstellung von **6** durch die Umsetzung von **1** mit **5a** und **7b** mit **8**.

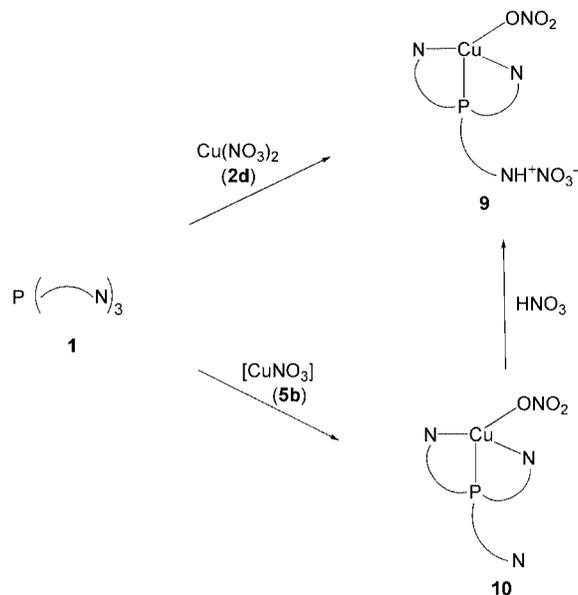
und das Phosphoratom sind koordinativ an das Kupfer(I)-Ion gebunden.

Während die Reaktion von **1** mit **2a–2c** zu den Kupfer(II)-Komplexen **3** und **4** führt, erhält man bei der Umsetzung von **1** mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (**2d**) unter identischen Reaktionsbedingungen ausschließlich den ionischen Kupfer(I)-Komplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{H}^+\text{NO}_3^-)_2]\text{CuONO}_2$ (**9**), in dem einer der drei Me_2NCH_2 -Seitenarme von **1** als protonierter freier Baustein vorliegt. Die Ausbeute beträgt 23 % (Schema 2). Diese Reaktion geht mit einem Farbwechsel von intensiv grün nach hellgrün einher. Weiterhin beobachtet man, dass sich ein brauner Niederschlag während der Reaktion ausbildet.

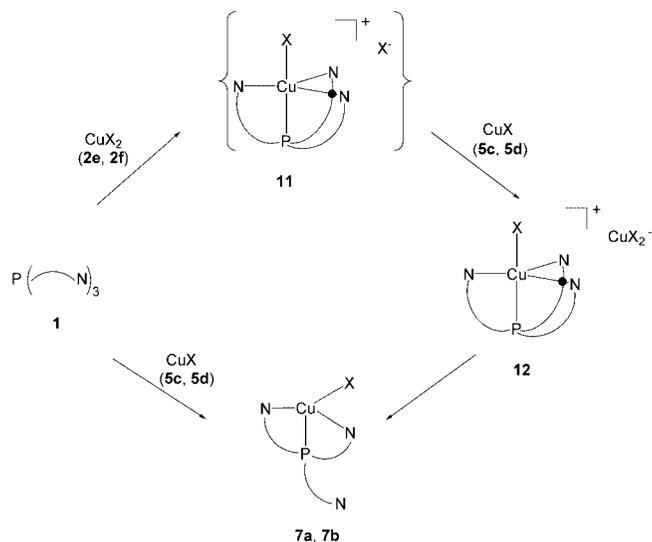
Die letztgenannte Spezies ist in besserer Ausbeute zugänglich, wenn man zunächst **1** mit dem Kupfer(I)-Salz $[\text{CuNO}_3]$ (**5b**) im Verhältnis von 1:1 zur Reaktion bringt und den dadurch zugänglichen Komplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3]\text{CuONO}_2$ (**10**) anschließend vorsichtig mit HNO_3 versetzt (Schema 2).

Wie zunächst in der Umsetzung von **1** mit **2c** beobachtet (vide supra), findet auch in der Reaktion von **1** mit **2d** die Reduktion des Kupfer(II)-Ions zu Kupfer(I) statt. In der letztgenannten Reaktion wird dabei der Komplex **9** als Hauptprodukt gebildet, während in der Umsetzung von **1** mit **2d** die Verbindung **6** in untergeordneter Menge anfällt. Induziert wird die Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I) vermutlich durch **1**, da z. B. aus den Arbeiten von Hathaway bekannt ist, dass Phosphane in der Lage sind, Kupfer(II)-Salze zu Kupfer(I)-Spezies zu reduzieren, wobei sie selbst oxidiert werden [6].

Während in obigen Reaktionen die entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe in sehr geringer (**6**) bzw. mäßiger (**9**) Ausbeute nach entsprechender Aufarbeitung anfallen und die Reaktionsführung keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Bildung von **6** und **9** zulassen, liefert die Umsetzung von **1** mit den Kupfer(II)-Halogeniden CuX_2 (**2e**: X = Cl, **2f**: X = Br) in Tetrahydrofuran erste Hinweise darauf, dass als Zwischenprodukte vermutlich Kupfer(II)-Halogenid-Komplexe der Form $\{[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]\text{CuX}\}_2\text{X}$ gebildet werden, welche dann in einer nachfolgenden Reaktion zu den ent-



Schema 2 Reaktionsverhalten von **1** gegenüber **2d** und **5b**; Synthese von **9** und **10**.

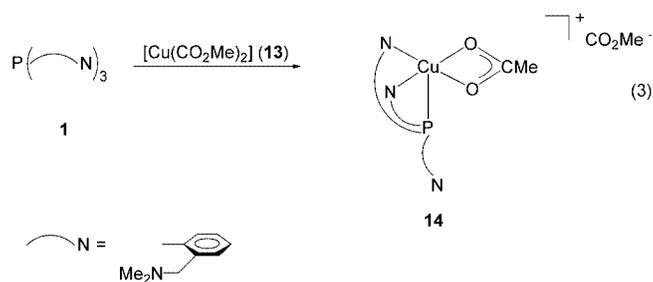


Schema 3 Reaktionsverhalten von **1** gegenüber **2e**, **2f**, **5c** und **5d**.

sprechenden Kupfer(I)-Komplexverbindungen $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]\text{CuX}$ (**7a**: X = Cl, **7b**: X = Br) reduziert werden. Dies wird durch das charakteristische Farbenspiel (grün – braun / hellgelb – farblos), welches man beim Wechsel von Lewis-Basen-stabilisierten Kupfer(II)- nach Kupfer(I)-Salzen erwarten würde, bekräftigt (Schema 3).

Die seit längerem bekannten neutralen Komplexe **7a** und **7b** lassen sich gezielt synthetisieren, wenn man **1** mit $[\text{CuCl}]$ (**5c**) bzw. $[\text{CuBr}]$ (**5d**) im Verhältnis von 1:1 in Methylencchlorid bei 25 °C zur Reaktion bringt (Schema 3) [3, 5].

Vermutlich bildet sich bei der Reaktion von **1** mit **2e** (vide supra) in Tetrahydrofuran zunächst $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]\text{CuCl}_2$ (**11a**), eine Spezies die zu **4** isostrukturell ist.



Addiert man zu solch einer grünen Suspension ein Äquivalent an $[CuCl]$ (**5c**), dann ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung nach olivgrün und es bildet sich eine klare Lösung aus. Hinzufügen von Petrolether zur Reaktionslösung führt zur Abscheidung von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3CuCl]CuCl_2$ (**12**) (Schema 3). Diese Reaktionsabfolge spricht für das intermediäre Auftreten der Kupfer(II)-Spezies **11**.

Die Bildung von **7** läßt sich durch die Reduktion der Kupfer(II)-Spezies, vermutlich induziert durch **1**, deuten. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon früher bei der Umsetzung von **1** mit den Kupfer(II)-Salzen **2c** und **2d** gemacht.

Setzt man anstelle von $CuCl_2$ (**5c**) das entsprechende Kupferbromid **5d** mit **1** um, dann beobachtet man auch hier zunächst eine intensive Grünfärbung der Reaktionslösung, welches auf die intermediäre Bildung von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3CuBr]Br$ hindeutet. Innerhalb weniger Minuten, selbst bei tiefer Temperatur, entsteht eine gelborange Lösung und es fällt ein brauner Niederschlag aus. Aus der überstehenden Lösung lassen sich nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Kristallisation aus Methylenechlorid-Petrolether-Mischungen Kristalle von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3CuBr]$ (**7b**) isolieren.

Phosphan-Kupfer(II)-Organyl-Komplexe sind bei der Reaktion von **1** mit z. B. Kupfer(II)-Acetat (**13**) zugänglich (Reaktionsgleichung 3).

Fügt man zu einer Tetrahydrofuranlösung von **1** äquimolare Mengen an $[Cu(O_2CMe)_2]$ (**13**) zu, so entsteht innerhalb von 24 h unter Grünfärbung der Kupfer(II)-Acetat-Komplex **14**. Die Reaktion ist beendet, wenn sich alles zugesetzte **13** gelöst hat. Komplex **14** ist, im Gegensatz zu den weiter oben dargestellten Kupfer(II)-Koordinationsverbindungen, in Methylenechlorid ausgezeichnet löslich.

Die Komplexe **3**, **4**, **6**, **7**, **9**, **10**, **12** und **14** wurden durch die Elementaranalyse, die IR-Spektroskopie und die Massenspektrometrie charakterisiert. Von den diamagnetischen Kupfer(I)-Komplexen **6**, **7**, **9**, **10** und **12** wurden zusätzlich 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -Spektren aufgenommen. Die Festkörperstrukturen von **4**, **6**, **9** und **10** wurden bestimmt.

2.2 Spektroskopie

Ob die Bausteine X ($X = BF_4, PF_6, ClO_4, NO_3, O_2CMe$) als schwach-koordinierende oder nicht-koordinativ gebundene Anionen vorliegen, läßt sich aus den IR-Spektren ab-

lesen. Die in **3a**, **3b** und **6** vorliegenden BF_4^- , PF_6^- - bzw. ClO_4^- -Anionen geben sich als starke Absorptionsbanden bei 1058 (ν_{B-F}), 843 (ν_{P-F}) bzw. 1095 (ν_{Cl-O}) zu erkennen. Das Auftreten nur einer Schwingung belegt, dass die entsprechenden Bausteine bevorzugt als nicht-koordinierende Anionen vorliegen. Für den monohapto gebundenen $OCIO_3$ -Liganden in **4** beobachtet man im IR-Spektrum, wie für diesen Bindungstyp erwartet wird [7], zwei Banden bei 1095 und 1124 cm^{-1} . Ebenfalls zwei Banden werden für den monohapto gebundenen ONO_2 -Rest in **9** und **10** gefunden, eine höherenergetische bei 1384 cm^{-1} und eine niederenergetische bei 1286 cm^{-1} (**9**), welches typisch für das Vorliegen eines $Cu-ONO_2$ -Bausteins ist [7].

Die asymmetrische bidentate Bindungsweise des Acetatrestes in **14** wird durch das Auftreten von zwei Schwingungsbanden bei 1592 und 1456 cm^{-1} wahrscheinlich. Die Differenz beträgt 136 cm^{-1} und belegt diese Bindungsvariante [7, 8].

Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der diamagnetischen Komplexverbindungen zeigen die für den Phosphanbaustein $P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3$ typischen Resonanzsignale [2–5]. Trotz verschiedener Substituenten und struktureller Unterschiede im Festkörper, findet man für diese Komplexe in Lösung bei Raumtemperatur nahezu gleiche Spektren [2–5]. So beobachtet man in den 1H -NMR-Aufnahmen in der Regel ein Singulet für die stickstoffgebundenen Methylgruppen, je ein AB-Muster für die CH_2 -Wasserstoffatome und je ein Dublett von Dubletts für die zum Phosphoratom *ortho*-ständigen CH -Einheiten [2–5]. In den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren ergeben sich die Me- und CH_2 -Einheiten zwischen 45 – 65 ppm und die Kohlenstoffatome der Phenylfragmente zwischen 128 – 142 ppm zu erkennen.

Das Auftreten einheitlicher NMR-Spektren in Lösung spricht für dynamische Prozesse, die für eine Äquivalenz der Me_2NCH_2 -Seitenarme in den jeweiligen Komplexen Sorge tragen [2–5].

Für **6**, **7** und **10** findet man in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren das entsprechende Resonanzsignal zwischen -34 und -37 ppm (Experimenteller Teil). Im Vergleich zu **1** sind die Resonanzsignale, wenngleich geringfügig, nach tieferem Feld hin verschoben und entsprechen koordinativ-gebundenen Phosphanen in der Kupfer(I)-Chemie [9].

Von einzelnen Vertretern wurden Massenspektren aufgenommen. So findet man z. B. für **4** als Basispeak $M^+ - 2ClO_4$ ($m/z = 496$). Als weiteres Bruchstück kann $M^+ - Cu(ClO_4)_2$ detektiert werden. Ähnliche Beobachtungen werden für **12** gemacht. Neben $M^+ - Cl_2$, $M^+ - CuCl_2$ werden zusätzlich Fragmentationen für $M^+ - CuCl_3$, welches gleichzeitig den Basispeak repräsentiert, und $M^+ - Cu_2Cl_3$ beobachtet.

Die Elementaranalysen aller neu dargestellten Komplexe belegen deren Zusammensetzung (Experimenteller Teil).

2.3 Kristallstrukturen der Komplexe 4, 6, 9 und 10.

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung der einkernigen Komplexe **4**, **6**, **9** und **10** sind

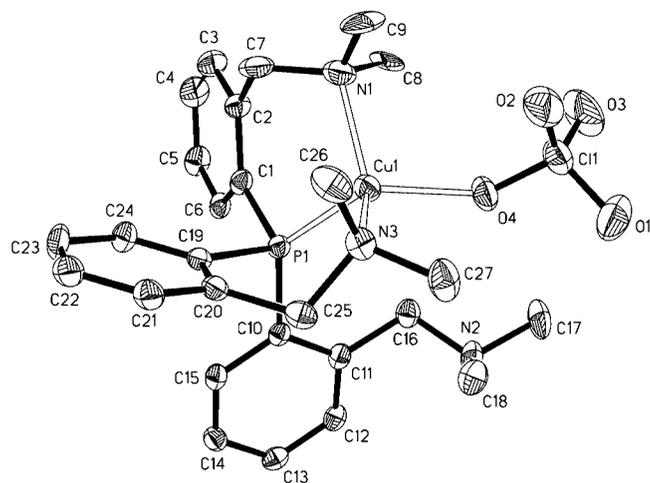


Abb. 1 Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Atomnumerierungsschema. XP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, die beiden Tetrahydrofuranmoleküle und das zweite ClO_4^- -Ion sind der Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Winkel/°:

Cu1-P1 2.200(2), Cu1-N1 2.083(5), Cu1-N3 2.116(4), Cu1-O4 2.138(4), P1-C1 1.831(5), P1-C10 1.848(5), P1-C19 1.843(5), C11-O1 1.427(5), C11-O2 1.429(5), C11-O3 1.408(5), C11-O4 1.464(4); N1-Cu1-N3 124.3(2), N1-Cu1-O4 102.3(2), N3-Cu1-O4 106.3(2), P1-Cu1-N1 100.7(2), P1-Cu1-N3 103.3(2), P1-Cu1-O4 121.5(1).

in Tabelle 1 aufgeführt (Experimenteller Teil). Ausgewählte interatomare Bindungsabstände und Bindungswinkel sind den Legenden der Abbildungen 1 (**4**), 2 (**6**), 3 (**10**) und 4 (**9**) zu entnehmen.

2.3.1 $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]CuOClO_3\}ClO_4$ (**4**)

Einkristalle von **4** können aus einer Tetrahydrofuran / Petrolether-Mischung von 10:1 bei 25 °C erhalten werden. Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält neben dem an das Kupferatom koordinierten Triarylphosphanliganden **1** ein über das Sauerstoffatom koordiniertes Perchloration, ein nicht-koordinierendes ClO_4^- -Anion sowie zwei fehlgeordnete nicht-koordinierende Tetrahydrofuranmoleküle in der asymmetrischen Einheit.

Die Koordinationszahl am Kupferatom ist vier. Erreicht wird diese durch die Koordination des Phosphoratoms (P1), zwei der drei Stickstoffatome (N1, N3) des Triarylphosphan-Liganden sowie O4 eines Perchlorations an Cu1. Die interatomaren Abstände P1-Cu1 (2.200(2) Å), N1-Cu1 (2.083(5) Å), N3-Cu1 (2.116(4) Å) und O4-Cu1 (2.138(4) Å) bestätigen die koordinative Bindungsweise am Kupferatom. Dadurch werden, wie es für derartige Systeme charakteristisch ist [2–5], wannenförmige, sechsgliedrige Ringe (Ring 1: Cu1, P1, N1, C1, C2 und C7; Ring 2: Cu1, P1, N3, C19, C20 und C25) geformt. Die Atome Cu1, N1, C1 und C2 (max. Abweichung aus der bestmöglich gewählten Ebene: C2 mit 0.059 Å) sowie Cu1, N3, C19 und C20 (max. Abweichung aus der bestmöglich gewählten Ebene: 0.001 Å) bilden eine Ebene. Aus dieser ragen P1 (0.373 Å) und C7

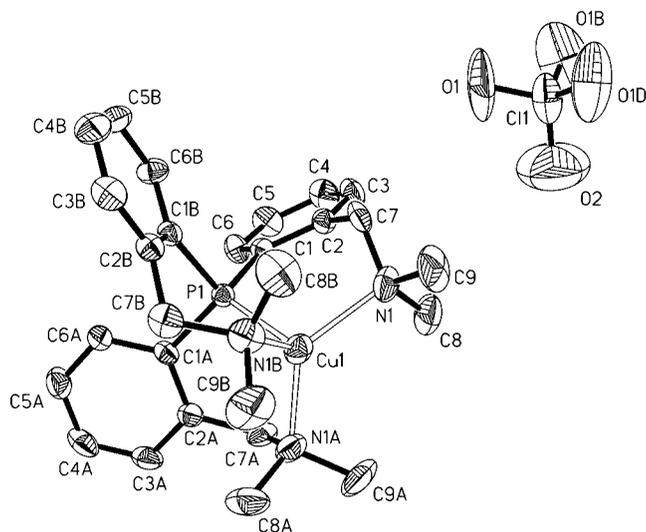


Abb. 2 Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnumerierungsschema. XP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Winkel/°:

Cu1-P1 2.185(2), Cu1-N1 2.171(4), P1-C1 1.819(4); P1-Cu1-N1 98.07(11), N1-Cu1-N1A 118.06(5).

(0.706 Å) (Ring 1) bzw. P1 (0.793 Å) und C25 (0.703 Å) (Ring 2) auf der gleichen Seite heraus. Durch die Ringbildung sind die Winkel C2-C7-N1 und C20-C25-N3 um ca. 5° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel aufgeweitet, während an C16 des freien Me_2NCH_2 -Seitenarmes zwischen C11-C16-N2 mit 110.3(4)° ein fast idealer Tetraederwinkel vorliegt (Abb. 1).

Die Koordination von O4 des Perchloratrestes an das Kupferatom Cu1 wirkt sich signifikant auf die Cl-O-Abstände aus. Der C11-O4-Abstand ist mit 1.464(4) Å um 3 pm im Vergleich zu den anderen Cl-O-Bindungslängen (gem.: 1.423(5) Å) verlängert (Abbildung 1).

Die Kupfer-Stickstoff-Abstände liegen mit 2.083(5) und 2.116(4) Å am unteren Bereich üblicher Kupfer-Stickstoff-Bindungen (1.80 – 2.70 Å) [10]. Gleiches trifft für den Kupfer-Phosphor-Abstand Cu1-P1 mit 2.200(2) Å zu (2.12 – 2.73 Å) [10].

2.3.2 $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]Cu\}ClO_4$ (**6**)

Der Kupfer(I)-Perchloratkomplex **6** kristallisiert, wie für Übergangsmetallkomplexe dieser Größe unüblich, in der kubischen Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$. Das Kupferatom hat die Koordinationszahl 4. Allerdings gibt es im Vergleich zu Verbindung **4** keinen direkten Cu-O-Kontakt. In diesem Fall koordinieren alle drei Stickstoffatome sowie das Phosphoratom des Triarylphosphanliganden verzerrt tetraedrisch an das Kupfer(I)-Ion Cu1 (Abb. 2). Diese veränderte Koordination führt zu erheblich verlängerten Cu1-N-Abständen (gem.: 2.171(4) Å) im Vergleich zu **4** (gem.: 2.100(5) Å). Alle weiteren vergleichbaren Atomabstände sind im Rahmen der dreifachen Standardabweichung gleich.

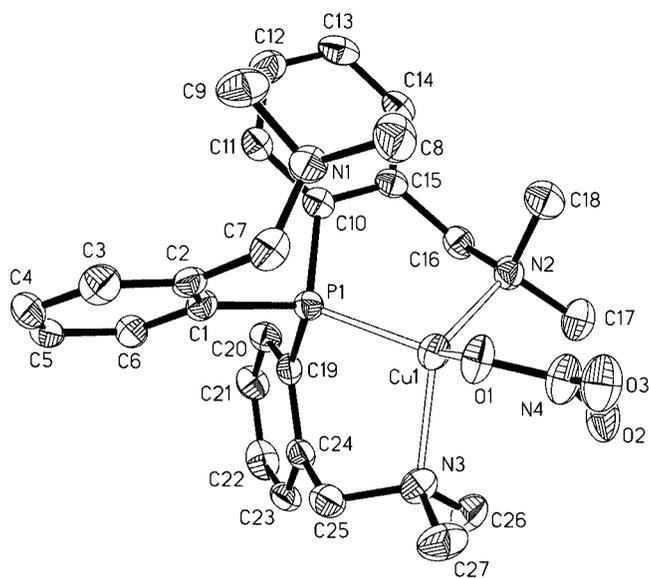


Abb. 3 Molekülstruktur von **10** im Kristall mit Atomnumerierungsschema. XP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Tetrahydrofuranmolekül sind übersichtshalber nicht mit abgebildet. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Winkel/°:

Cu1-P1 2.189(1), Cu1-N2 2.117(4), Cu1-N3 2.156(4), Cu1-O1 2.07(4), P1-C1 1.845(4), P1-C10 1.825(4), P1-C19 1.836(4), O1-N4 1.27(1), O2-N4 1.23(2), O3-N4 1.24(2); P1-Cu1-O1 122(1), P1-Cu1-N2 99.94(9), P1-Cu1-N3 99.80(9), N2-Cu1-N3 121.9(1), N2-Cu1-O1 113(1), N3-Cu1-O1 101(2).

2.3.3 $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]CuONO_2$ (**10**)

Verbindung **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. An das Kupferatom koordinieren zwei Stickstoffatome und das Phosphoratom des Phosphans $P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3$ (Abb. 3). Zusätzlich ist das Nitration über ein Sauerstoffatom an das Kupfer(I)-Ion η^1 -gebunden und vervollständigt damit wiederum eine verzerrt tetraedrische Koordinationsphäre um das Kupfer(I)-Ion (Abb. 3). Des Weiteren befindet sich ein fehlgeordnetes freies Lösungsmittelmolekül Tetrahydrofuran in der asymmetrischen Einheit. Herausragendes Merkmal, im Vergleich zu Verbindung **6**, ist die Koordination des Sauerstoffatoms des NO_3^- -Restes an das Kupferatom. Diese bewirkt, wie in Komplex **4**, dass nur zwei der drei Arylnstickstoffsubstituenten an das Kupfer(I)-Ion koordinieren. Die Cu-N-Abstände (gem.: 2.137(4) Å) und der Cu-P-Abstand mit 2.189(1) Å sind im Vergleich zu Verbindung **4** ($Cu-N_{gem.}$ 2.099(4); Cu-P 2.200(2) Å) mit einem Cu(II)-Ion geringfügig verkürzt.

Aufgrund der Fehlordnung des Nitrat-Bausteins können Bindungslängenunterschiede bezüglich koordinierter N1-O1 (1.266 (14) Å) bzw. freier N-O-Bindungen (gem.: 1.239(15) Å) wegen ihrer hohen Standardabweichungen nicht vergleichend diskutiert werden.

2.3.4 $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_2-(C_6H_4CH_2NMe_2H^+NO_3^-)]CuONO_2$ (**9**)

Komplex **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, wobei zwei der Arylnstickstoffsubstituenten, das Phos-

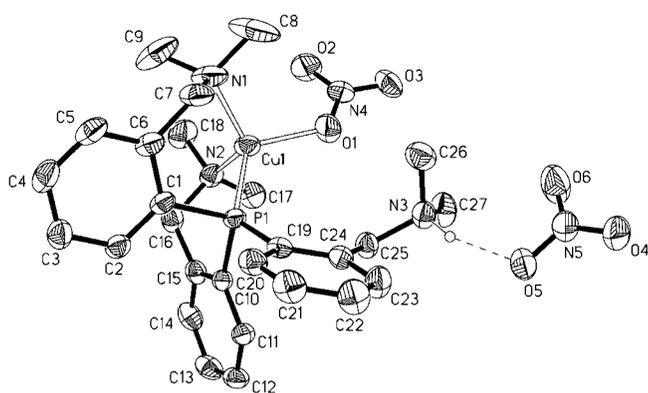


Abb. 4 Molekülstruktur von **10** im Kristall mit Atomnumerierungsschema. XP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und die drei Tetrahydrofuranmoleküle sind übersichtshalber nicht mit abgebildet. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Winkel/°:

Cu1-P1 2.176(1), Cu1-N1 2.110(3), Cu1-N2 2.076(2), Cu1-O1 2.046(2), P1-C1 1.815(3), P1-C10 1.814(2), P1-C19 1.826(3), O1-N4 1.257(3), O2-N4 1.218(3), O3-N4 1.235(3); P1-Cu1-O1 114.95(6), P1-Cu1-N1 101.24(7), P1-Cu1-N2 101.24(6), N1-Cu1-N2 121.12(11), N1-Cu1-O1 110.06(11), N2-Cu1-O1 108.10(9), Cu1-O1-N4 124.02(18), O1-N4-O3 118,2(2), O1-N4-O2 119.9(2), O2-N4-O3 121.9(2).

phoratom und ein Nitration an das Kupferatom verzerrt tetraedrisch koordinieren. Der nicht an das Kupferatom koordinierende Me_2NCH_2 -Seitenarm ist protoniert und bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum zweiten Nitration aus ($N3-O5$ 2.797(2) Å) (Abb. 4). Zusätzlich enthält die asymmetrische Einheit drei fehlgeordnete nicht-koordinierende Tetrahydrofuranmoleküle. Im Vergleich zu Verbindung **10** fällt auf, dass alle Abstände um das Kupferatom Cu1 um 2–3 pm (Abb. 3 und 4) verkürzt sind.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N_2) (O_2 -Entfernung: CuO-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen; H_2O -Entfernung: Molekularsieb 4 Å, Fa. Roth) in wasserfreien frisch destillierten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Diethylether, Petrolether: Natrium; Methylchlorid: CaH_2) durchgeführt. Das zur Filtration verwendete Kieselgur wurde bei 25 °C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrometer (Typ Spectrum 1000) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 250) gemessen: 1H -NMR (250.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ δ = 7.27 relativ $SiMe_4$; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (62.90 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ δ = 77.0 relativ $SiMe_4$; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (101.25 MHz), relativ 85 %ige H_3PO_4 mit $P(OMe)_3$ δ = 139.0, Standard extern. Die Elementaranalysen wurden an einem C,H,N-Analysator der Fa. Foss Heraeus Vario EL an der Professur Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz bestimmt. Fluorhaltige Verbindungen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Heidelberg an einem C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus analysiert. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) ermittelt.

$P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3$ (**1**) wurde nach Ref. [1], $[Cu(N\equiv CMe)_4]ClO_4$ und $[CuX]$ ($X = Cl, Br, NO_3$) nach [11] synthetisiert.

3.1 Synthese von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3Cu]X_2$ (**3a**: $X = BF_4$, **3b**: $X = PF_6$)

Es werden 400 mg (0.92 mmol) $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]$ (**1**) in 50 mL Tetrahydrofuran bei 25 °C gelöst und mit äquimolaren Mengen an CuX_2 (**2a**: $X = BF_4$, 300 mg; **2b**: $X = PF_6$, 330 mg) in einer Portion versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird eine hellgrüne Lösung erhalten. Es wird durch Kieselgur filtriert, die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand zweimal mit je 10 mL Petrolether gewaschen. Anschließendes Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt die Komplexe **3a** und **3b** in Form grüner Feststoffe.

Komplex 3a: Ausbeute: 590 mg (0.88 mmol, 96 % bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal.: Ber. für $C_{27}H_{36}B_2CuF_8N_3P$ (670.694): C, 41.20; H, 4.61; N, 5.34. Gef.: C, 40.54; H, 4.38; N, 5.22 %.

Fp: 152 °C. **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu_{B-F} = 1058$.

Komplex 3b: Ausbeute: 670 (0.85 mmol, 92 % bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal.: Ber. für $C_{27}H_{36}CuF_{12}N_3P_3$ (787.015): C, 48.35; H, 5.41; N, 6.27. Gef.: C, 48.04; H, 5.35; N, 6.16 %.

Fp: 226 °C. **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu_{P-F} = 843$.

3.2 Synthese von $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]CuOClO_3\}ClO_4$ (**4**)

400 mg (0.92 mmol) $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]$ (**1**) in 50 mL Tetrahydrofuran werden bei 25 °C mit äquimolaren Mengen an $Cu(ClO_4)_2$ (**2c**) (245 mg) in einer Portion versetzt. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wird eine grüne Lösung erhalten. Es wird durch Kieselgur filtriert, die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand zweimal mit je 10 mL Petrolether gewaschen. Anschließendes Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt **4** in Form eines grünen Feststoffes in einer Ausbeute von 560 mg (0.80 mmol, 87 % bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal.: Ber. für $C_{27}H_{36}Cl_2CuN_3O_8P$ (696.02): C, 46.59; H, 5.21; N, 6.04. Gef.: C, 46.62; H, 5.50; N, 6.04 %.

Fp: 254 °C. **FAB-MS**: [m/z (rel. Int.)]: 496 (100) $M^+ - 2ClO_4$, 432 (10) $M^+ - Cu(ClO_4)_2$.

3.3 Darstellung von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]CuClO_4$ (**6**)

3.3.1 Reaktion von **1** mit $[Cu(N\equiv CMe)_4]ClO_4$ (**5a**)

Zu 400 mg (0.92 mmol) **1**, gelöst in 50 mL Tetrahydrofuran, werden 300 mg (0.92 mmol) **5a** in einer Portion addiert. Nach 10 min Rühren bei 25 °C bildet sich eine hellgelbe Lösung, die zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 60 min gerührt wird. Anschließend filtriert man durch Kieselgur und entfernt danach alle flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum. Nach zweimaligem Waschen mit 10 mL Petrolether erhält man den Komplex **6** als hellgelben Feststoff. Farblose Einkristalle werden durch Kristallisation aus Methylenchlorid / Petrolether im Verhältnis von 2:1 bei -30 °C erhalten. Ausbeute: 520 mg (0.87 mmol, 95 % bezogen auf eingesetztes **1**).

3.3.2 Reaktion von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]CuBr$ (**7b**) mit $[AgClO_4]$ (**8**)

Zu 530 mg (0.92 mmol) **7b**, gelöst in 50 mL Tetrahydrofuran, werden unter Ausschluß von Licht (Umhüllung des Schlenkgefäßes mit Aluminiumfolie) bei 25 °C in einer Portion 190 mg (0.92 mmol) an **8** addiert. Man lässt 3 h rühren, wobei $[AgBr]$ sich abscheidet. Anschließend wird durch Kieselgur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene blassgelbe Rückstand wird zweimal mit je 10 mL Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **6** als blassgelben Feststoff. Ausbeute: 480 mg (0.805 mmol, 87.5 % bezogen auf eingesetztes **7b**).

Anal.: Ber. für $C_{27}H_{36}ClCuN_3O_4P$ (596.565): C, 54.36; H, 6.08; N, 7.04. Gef.: C, 54.34; H, 6.21; N, 7.21 %.

Fp: 266 °C (Zersetzung). **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu_{ClO} = 1095$. **1H NMR** ($CDCl_3$) $\delta = 2.42$ (s, 18 H, NMe_2), 3.54 (bs, 6 H, CH_2), 6.82 (pt, $^2J_{HH} = 6.0$ Hz, 3 H, C_6H_4), 7.2–7.4 (m, 9 H, C_6H_4). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$) $\delta = 48.1$ (CH_3), 66.2 (d, $^3J_{PC} = 10.6$ Hz, CH_2), 129.1 (C_6H_4), 130.4 (C_6H_4), 130.8 (d, $^1J_{PC} = 19.7$ Hz, C_6H_4), 132.7 (d, $^2J_{PC} = 8.1$ Hz, C_6H_4), 133.9 (C_6H_4), 142.1 (d, $^2J_{PC} = 17.9$ Hz, C_6H_4). **$^{31}P\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$) $\delta = -37.0$.

3.4 Darstellung von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_2(C_6H_4CH_2NMe_2H^+NO_3^-)]CuONO_2$ (**9**) durch die Umsetzung von **1** mit **2d**.

Zu 400 mg (0.92 mmol) $P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3$ (**1**) in 50 mL Tetrahydrofuran werden äquimolare Mengen an $Cu(NO_3)_2$ (**2e**) (220 mg) bei 25 °C in einer Portion addiert. Nach 1 h Rühren beobachtet man eine Farbänderung nach schwach grün. Man filtriert durch Kieselgur und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der hellgrüne Rückstand wird dreimal mit jeweils 10 mL Petrolether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum mehrere Stunden getrocknet. Ausbeute: 130 mg (0.21 mmol, 23 % bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal.: Ber. für $C_{27}H_{37}CuN_5O_6P$ (622.14): C, 52.13; H, 5.99; N, 11.26. Gef.: C, 52.17; H, 5.91; N, 11.20 %.

Fp: 106 °C. **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu_{as\ NO} = 1384$, $\nu_s\ NO = 1286$. **1H NMR** ($CDCl_3$) $\delta = 2.60$ (s, 18 H, NMe_2), 4.0 (bs, 6 H, CH_2), 6.78 (bs, 3 H, C_6H_4), 7.3–7.8 (m, 9 H, C_6H_4).

3.4 Darstellung von $[P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]CuONO_2$ (**10**)

Zu 400 mg (0.92 mmol) **1**, gelöst in 50 mL Tetrahydrofuran, werden 270 mg (0.92 mmol) $[Cu(N\equiv CMe)_4]NO_3$ (**5b**) in einer Portion bei 25 °C gegeben. Man rührt 1 h bei dieser Temperatur wobei eine klare hellgelbe Lösung erhalten wird. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum verbleibt ein hellgelber Feststoff, der aus Tetrahydrofuran bei -30 °C kristallisiert wird. Es werden farblose Einkristalle von **10** erhalten. Ausbeute: 485 mg (0.87 mmol, 94 % bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal.: Ber. für $C_{27}H_{36}CuN_4O_3P$ (559.12): C, 58.00; H, 6.49; N, 10.02. Gef.: C, 58.40; H, 6.78; N, 9.85 %.

Fp: 195 °C. **IR** (KBr) cm^{-1} : $\nu_{as\ NO} = 1365$, $\nu_s\ NO = 1263$, $\nu_{NO} = 1010$. **1H NMR** ($CDCl_3$) $\delta = 2.31$ (s, 18 H, NMe_2), 3.31 (d, $^2J_{HH} = 13.0$ Hz, 3 H, CH_2), 3.75 (d, $^2J_{HH} = 13.0$ Hz, 3 H, CH_2), 6.82 (pt, $J_{HH} = 7.8$ Hz, 3 H, C_6H_4), 7.2–7.4 (m, 9 H, C_6H_4). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$) $\delta = 47.6$ (CH_3), 66.1 (d, $^3J_{PC} = 10.5$ Hz, CH_2), 128.5 (d, $^3J_{PC} = 4.5$ Hz, C_6H_4), 130.3 (C_6H_4), 131.6 (d, $^1J_{PC} = 24.1$ Hz, C_6H_4), 132.5 (d, $^2J_{PC} = 8.3$ Hz, C_6H_4), 134.2 (C_6H_4), 141.5 (d, $^2J_{PC} = 18.6$ Hz, C_6H_4). **$^{31}P\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$) $\delta = -34.2$.

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **4**, **6**, **9** und **10**.

	4	6	9	10
Formel	C ₃₅ H ₅₂ Cl ₂ CuN ₃ O ₁₀ P	C ₂₇ H ₃₆ ClCuN ₃ O ₄ P	C ₃₇ H ₅₇ CuN ₅ O ₈ P	C ₃₁ H ₄₄ CuN ₄ O ₄ P
Molmasse /g·mol ⁻¹	840.21	596.55	802.39	631.21
Kristallsystem	monoklin	kubisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pa $\bar{3}$	C2/c	P2 ₁ /c
a / Å	12.664(3)	17.7546(3)	22.0952(3)	10.3732(4)
b / Å	10.203(4)	17.7546(3)	14.3464(1)	20.1208(7)
c / Å	31.122(6)	17.7546(3)	26.9361(1)	15.3935(6)
β / °	97.250(10)	90	111.463(1)	102.800(2)
Zellvolumen V / Å ³	3989(2)	5596.71(16)	7946.28(12)	3133.0(2)
Formeleinheit Z	4			
Dichte (ber.)/g·cm ⁻³	1.399	1.416	1.341	1.338
Lin. Abskoeff./mm ⁻¹	0.779	0.971	0.647	0.789
Temperatur / K	293	173	173	173
Meßbereich 2 θ / °	2.10 – 23.00	1.99 – 26.01	1.62 – 26.37	1.69 – 26.37
Vollständigkeit bis θ_{\max} [%]	99.90	100	99.7	91.6
Zahl der gemessenen Reflexe	5821	17894	23974	11885
Zahl der unabhängigen Reflexe	5530	1835	8381	6045
R(int)	0.025	0.1437	0.0303	0.0764
Goof on F ²	1.018	1.123	1.078	1.027
R1, wR2 [I \geq 2 σ (I)]	0.0571, 0.1317	0.0701, 0.1126	0.0481, 0.1228	0.0579, 0.0979
R1, wR2 alle Daten	0.0931, 0.1521	0.1213, 0.1308	0.0605, 0.1329	0.1380, 0.1252
Max./min. Peaks der Differenz-Fourier-Synthese/e/Å ³	0.649/–0.493	0.380/–0.425	0.648/–0.638	0.351/–0.378

$$R1 = [\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum F_o];$$

$$wR2 = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum(wF_o^4)]^{1/2}; P = [F_o^2 + 2F_c^2] / 3c;$$

$$S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)^{1/2}; n = \text{Anzahl der Reflexe, } p = \text{benutzte Parameter; } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP].$$

3.5 Darstellung von $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuCl\}CuCl_2$ (**12**) und $[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuCl$ (**7a**)

Zu 400 mg (0.92 mmol) P(C₆H₄CH₂NMe₂-2)₃ (**1**), gelöst in 50 mL Tetrahydrofuran, werden 124 mg (0.92 mmol CuCl₂ (**2e**)) in einer Portion gegeben. Man rührt bei 0 °C 10 min, wobei sich eine grüne Suspension bildet. Zu diese Reaktionsmischung gibt man 90 mg (0.92 mmol) [CuCl] (**5e**). Die Farbe wechselt dabei nach olivgrün. Nach 30 min bei 25 °C wird durch Kieselgur filtriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 20 mL Petroläther gewaschen. Trocknen des grünen Feststoffes im Ölpumpenvakuum ergibt 510 mg (0.76 mmol, 76 % bezogen auf **1**) an **12**. Einkristalle von **12** können durch Abkühlen einer konzentrierten Dichlormethanolösung, die **12** enthält, auf –40 °C erhalten werden. Anm.: Der Komplex **12** zersetzt sich innerhalb von drei Tagen zu farblosen [P(C₆H₄CH₂NMe₂-2)₃]CuCl (**7a**).

Komplex **12**:

Anal.: Ber. für C₂₇H₃₆Cl₃Cu₂N₃P*0.5 THF (667.03): C, 49.54; H, 5.73; N, 5.98. Gef.: C, 49.34; H, 5.92; N, 5.82 %.

Fp: 221 °C. **FAB-MS**: [m/z (rel. Int.)]: 630 (2) M⁺ – Cl₂, 532 (40) M⁺ – CuCl₂, 496 (100) M⁺ – CuCl₃, 432 (25) M⁺ – Cu₂Cl₃.

Komplex **7a**:

Anal.: Ber. für C₂₇H₃₆ClCuN₃P (532.56): C, 60.91; H, 6.82; N, 7.88. Gef.: C, 60.52; H, 6.94; N, 7.82 %.

Fp: 236 °C. **¹H NMR** (CDCl₃) δ = 2.36 (s, 18 H, NMe₂), 3.34 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 3 H, CH₂), 4.0 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 3 H, CH₂), 6.70 (pt, J_{HH} = 7.8 Hz, 3 H, C₆H₄), 6.70 (pq, J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, 3 H, C₆H₄), 7.30 (m, 6 H, C₆H₄). **¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂) δ = 47.1 (s, CH₃), 65.3 (d, ³J_{PC} = 10.5 Hz, CH₂), 128.2 (d, ³J_{PC} = 3.7 Hz, C₆H₄), 130.0 (s, C₆H₄), 132.0 (s,

C₆H₄), 132.2 (d, ¹J_{PC} = 8.0 Hz, C₆H₄), 134.1 (s, C₆H₄), 142.3 (d, ²J_{PC} = 20.0 Hz, C₆H₄). **³¹P{¹H} NMR** (CDCl₃) δ = –35.7.

3.6 Darstellung von $\{[P(C_6H_4CH_2NMe_2-2)_3]CuO_2CMe\}O_2CMe$ (**14**)

Die Synthese von **14** gelingt nach zu 3.1 analoger Reaktionsführung und Aufarbeitung. Eingesetzt werden 400 mg (0.92 mmol) **1** und 182 mg (0.92 mmol) [Cu(O₂CCH₃)₂*H₂O] (**13**). Ausbeute: 480 mg (0.78 mmol, 86 % bezogen auf eingesetztes **1**).

Anal.: Ber. für C₃₁H₄₂CuN₃O₄P (615.183): C, 60.52; H, 6.88; N, 6.83. Gef.: C, 60.64; H, 6.79; N, 6.89 %.

Fp: 74 °C. **IR** (KBr) cm⁻¹: ν_{as-C-O} = 1593, ν_{s-C-O} = 1456.

3.4 Kristallstrukturen von **4**, **6**, **9** und **10**.

Die Datensammlung der Komplexe **4**, **6**, **9** und **10** erfolgte an einem CCD-Flächendetektor des Typs SMART 1K der Firma Bruker axS GmbH mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei einer Temperatur von 173 K. Die Präparation der Einkristalle erfolgte zum Schutz gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einem Perfluorpolyalkylether der Firma ABCR GmbH & Co KG (Viskosität 1600 cSt.). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELX97) und mittels full-matrix least-square Verfahren gegen F² verfeinert (SHELX97). Alle Nichtwasserstoffatome wurden in ihren gefundenden Positionen anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H1 in Verbindung **9** in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Position und thermischen Parametern als sogenanntes “riding model” verfeinert. Die Position von H1 in Verbindung **9** wurde der Differenz-Fourier-Elektronendichtekarte entnommen und frei verfeinert. In allen Verbindungen traten Fehlordnungen auf, welche mittels Symmetrievorgaben (SAME, SIMU, DELU) verfeinert wurden. In

Verbindung **4** wurden die zwei Tetrahydrofuranmoleküle mit Besetzungen von 0.68 / 0.32 und 0.50 / 0.50 verfeinert. In **6** enthält die asymmetrische Einheit zwei halbe fehlgeordnete Perchloratanionen, welche mit Besetzungsfaktoren von 0.50 / 0.50 sowie 0.25 / 0.25 / 0.25 verfeinert wurden. Komplex **9** weist drei Tetrahydrofuranmoleküle in der asymmetrischen Einheit auf, wobei zwei davon fehlgeordnet sind. Das erste wurde mit Besetzungsfaktoren von 0.70 / 0.30 verfeinert; das zweite ist stärker fehlgeordnet, wobei dieses auf zwei unterschiedlichen Lagen im Verhältnis 0.50 / 0.50 jeweils zusätzlich noch zweifach (0.36 / 0.67) oder dreifach (0.30 / 0.20 / 0.50) fehlgeordnet ist. In **10** ist der ONO₂-Baustein fehlgeordnet und wurde mit Besetzungsfaktoren von 0.45 / 0.55 verfeinert.

Dem Freistaat Sachsen sind wir für ein Landesstipendium im Rahmen eines Graduiertenstudiums (M. L.) dankbar.

Literatur

- [1] C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Montforte, C. Reye, J. P. Declercq, A. Duboury, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1430.
- [2] a) M. Leschke, M. Melter, Chr. Weber, G. Rheinwald, H. Lang, A. Driess, G. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1199. b) H. Lang, M. Leschke, G. Rheinwald, M. Melter, *J. Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 254.
- [3] a) H. Lang, M. Leschke, H. A. Meyer, M. Melter, Chr. Weber, G. Rheinwald, O. Walter, G. Huttner, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 266. b) M. Leschke, H. Lang, M. Melter, G. Rheinwald, Chr. Weber, H. A. Meyer, H. Pritzkow, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 349.
- [4] a) M. Leschke, H. Lang, *J. Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 203. b) M. Leschke, M. Melter, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 114. c) M. Leschke, H. Lang, R. Holze, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 919.
- [5] a) M. Leschke, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 2470. b) H. Lang, M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, K. Köhler, S. E. Schulz, Th. Geßner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2371.
- [6] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coord. Chem.* **1988**, *53*, 577.
- [7] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I – Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, N. Y., **1981**. b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, N. Y., **1977**.
- [8] z. B.: a) R. W. Jones, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2599. b) R. Okawara, D. E. Webster, E. Rochow, *Inorg. Chem.* **1960**, *3287*. c) N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2243.
- [9] z. B.: a) R. Dag-Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1327. b) M. Driess, M. Faulhaber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1892. c) C. Meyer, H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1989**, *109*, 2576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2471.
- [10] F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 389.
- [11] a) G. J. Kubas, *Inorg. Synth. – Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*, Wiley Interscience, **1991**, *28*, 68. b) H. H. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1923**, *123*, 2901. c) A. Haas, J. Helmbrecht, U. Niemann, G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **1955**, *Band II*. d) R. N. Keller, H. D. Wycoff, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 1.