

# Neue amido- und imidoverbrückte Kupferkomplexe – Synthesen und Strukturen von $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2][\text{Cu}(\text{NPh}_2)_3]$ , $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$ , $[\{\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2\}_4]$ , $^1_\infty[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$ , $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$ , $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NHMe})_3(\text{NMe})_2]$ , $[\text{PPh}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CuNHMe}]$ , $[\{\{\text{Li}(\text{dme})\}[\text{Cu}(\text{NHMe})(\text{NHPH})]\}_2]$ und $[\{\text{Li}(\text{dme})_3\}_3][\text{Li}(\text{dme})_2][\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]$

Peter Reiß und Dieter Fenske\*

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1999.

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Aus Reaktionen von stannylierten und lithiierten Aminen mit Salzen des ein- bzw. zweiwertigen Kupfers ließen sich amido- sowie imidoverbrückte Komplexe isolieren, die ein bis zwölf Kupferatome enthalten. Die einkernige Verbindung  $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2][\text{Cu}(\text{NPh}_2)_3]$  (**1**) entsteht durch Reaktion von CuCl mit LiNPh<sub>2</sub> in Anwesenheit von Trimethylphosphan. Bei der Umsetzung von CuCl mit N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bildet sich der Donor-Akzeptor-Komplex  $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$  (**2**), welcher thermolytisch zu der tetrameren Verbindung  $[\{\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2\}_4]$  (**3**) weiterreagiert. Alternativ kann **3** durch die Umsetzung von LiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Cu(SCN)<sub>2</sub> dargestellt werden. Der Amidoligand wirkt hier  $\mu_2$ -verbrückend, während er in **1** terminal an das Kupferatom bindet.

Der Einfluß der Abgangsgruppe am Alkylamid auf den Reaktionsverlauf zeigt sich beim Einsatz von Me<sub>3</sub>SnNH<sup>t</sup>Bu bzw. LiNH<sup>t</sup>Bu. Mit Me<sub>3</sub>SnNH<sup>t</sup>Bu reagiert CuCl<sub>2</sub> zu der polymeren Verbindung  $^1_\infty[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$  (**4**). Das lithiierte Amin liefert dagegen sowohl mit CuCl als auch mit

CuSCN den Komplex  $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$  (**5**), welcher aus zwei zu **3** vergleichbaren, planaren Cu<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Einheiten aufgebaut ist. Bei Einführung eines Mesitylrestes am Lithiumamid sind verschiedene Produkte zugänglich: Mit CuBr oder CuSCN erhält man den ionischen Komplex  $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NHMe})_3(\text{NMe})_2]$  (**6**), dessen Anion ein prismatisches Cu-Gerüst mit  $\mu_2$ -verbrückenden Amido- und  $\mu_3$ -verbrückenden Imidoliganden besitzt. In Gegenwart von PPh<sub>4</sub>Cl führt die Umsetzung von Cu(SCN)<sub>2</sub> mit LiNHMe über eine *ortho*-Metallierung zur Bildung von  $[\text{PPh}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CuNHMe}]$  (**7**).

Aus der Dreikomponentenreaktion von CuSCN mit LiNHMe und LiNHPH können je nach den Reaktionsbedingungen der dimere Komplex  $[\{\{\text{Li}(\text{dme})\}[\text{Cu}(\text{NHMe})(\text{NHPH})]\}_2]$  (**8**) oder der Cluster  $[\{\{\text{Li}(\text{dme})_3\}_3][\text{Li}(\text{dme})_2][\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]$  (**9**) isoliert werden. Das Anion in **9** besteht aus einem Cu-Kuboktaeder mit  $\mu_3$ -verbrückenden (NPh)<sup>2-</sup>-Liganden. Die Verbindungen **1–9** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

## New Amido and Imido Bridged Complexes of Copper – Syntheses and Structures of $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2][\text{Cu}(\text{NPh}_2)_3]$ , $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$ , $[\{\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2\}_4]$ , $^1_\infty[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$ , $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$ , $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NHMe})_3(\text{NMe})_2]$ , $[\text{PPh}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CuNHMe}]$ , $[\{\{\text{Li}(\text{dme})\}[\text{Cu}(\text{NHMe})(\text{NHPH})]\}_2]$ , and $[\{\text{Li}(\text{dme})_3\}_3][\text{Li}(\text{dme})_2][\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]$

**Abstract.** The reactions of stannylated and lithiated amines with copper salts (halogenides, thiocyanates) lead to amido and imido bridged complexes which contain one to twelve metal atoms.  $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2][\text{Cu}(\text{NPh}_2)_3]$  (**1**) results from the reaction of CuCl with LiNPh<sub>2</sub> in the presence of trimethylphosphine. With N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CuCl reacts to the donor-acceptor complex  $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$  (**2**) that is transformed into the tetrameric complex  $[\{\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2\}_4]$  (**3**) by thermolysis. **3** can also be obtained by the reaction of LiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with

Cu(SCN)<sub>2</sub>. While terminally bound in **1**, the amido ligand is  $\mu_2$ -bridging between copper atoms in compound **3**.

The influence of the alkyl amide's leaving group can be seen from a comparison of the reactivity of Me<sub>3</sub>SnNH<sup>t</sup>Bu and LiNH<sup>t</sup>Bu, respectively. With Me<sub>3</sub>SnNH<sup>t</sup>Bu, CuCl<sub>2</sub> forms the polymeric compound  $^1_\infty[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$  (**4**) whereas in the case of LiNH<sup>t</sup>Bu with both CuCl and CuSCN, the complex  $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$  (**5**) is obtained. The latter contains two planar Cu<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-rings similar to those in **3**. If a mesityl group is introduced at the lithium amide, different products are accessible. Both, CuBr and CuSCN, lead to the formation of  $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NHMe})_3(\text{NMe})_2]$  (**6**) whose anion consists of a prismatic copper core with  $\mu_2$ -bridging amido and  $\mu_3$ -bridging imido ligands. In the presence of

\* Prof. Dr. D. Fenske, P. Reiß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/661921

PPh<sub>4</sub>Cl, a mixture of Cu(SCN)<sub>2</sub> and LiNHMe<sub>s</sub> enables an *ortho*-metallation reaction that produces [PPh<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-CuNHMe<sub>s</sub>] (**7**). From the reaction of CuSCN with LiNHMe<sub>s</sub> and LiNHPh either the dimeric complex [[Li(dme)-[Cu(NHMe<sub>s</sub>)(NHPh)]]<sub>2</sub>] (**8**) or the cluster [[Li(dme)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>]-[Li(dme)<sub>2</sub>][Cu<sub>12</sub>(NPh)<sub>8</sub>] (**9**) results. The anion in **9** exhibits a

cubo-octahedron of copper atoms  $\mu_3$ -bridged by (NPh)<sup>2-</sup>-ligands. The solid state structures of compounds **1–9** have been determined by single crystal X-ray diffraction.

**Keywords:** Copper clusters; *Amido and imido bridged* transition metal complexes; Crystal structure.

## 1 Einleitung

Nachdem 1984 mit der Synthese von [[CuNEt<sub>2</sub>]<sub>4</sub>] der erste dialkylamidoverbrückte Komplex eines späten Übergangsmetalls dargestellt und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte [1], führten *Gambarotta et al.* systematische Studien zum Aufbau von Verbindungen des Typs [[CuNR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>] durch [2]. Dabei zeigte sich, daß unabhängig vom organischen Rest (R<sub>2</sub> = Me<sub>2</sub>,  $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, Me(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>) ausschließlich vierkernige Komplexe der allgemeinen Formel [[CuNR<sub>2</sub>]<sub>4</sub>] gebildet werden. Dieses Ergebnis wird auch beim Einsatz von disilylierten Aminen bestätigt [3], einzige Ausnahme stellt die dreikernige Verbindung [[CuN(SiMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>] dar [4]. Eine größere Strukturvielfalt findet sich im Bereich der phosphaniminoverbrückten Kupferkomplexe [5]. Hier gelang *Dehnicke et al.* beispielsweise die Darstellung von [Cu<sub>12</sub>(NPEt<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup> [6]. Andererseits zeigte die Synthese von [Li(thf)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[Cu<sub>24</sub>(NPh)<sub>14</sub>], daß sich auch Metallimide Li<sub>2</sub>NR als Edukte zum Aufbau stickstoffverbrückter Kupferkomplexe eignen [7].

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit waren daher weitere Studien zum Reaktions- und Koordinationsverhalten von Metallimiden. Daneben standen Untersuchungen des Synthesepotentials von monoorganylsubstituierten Amididen des Typs LiNHR bzw. Me<sub>3</sub>SnNHR bei Umsetzungen mit Kupferhalogeniden sowie Kupferrhodaniden im Mittelpunkt. Die Variation des organischen Restes R bewirkt eine Änderung des sterischen Anspruchs sowie der Donoreigenschaften der (NHR)<sup>-</sup>- bzw. (NR)<sup>2-</sup>-Liganden, was sich in einem breitgefächerten Produktspektrum äußert.

Ergebnisse aus Umsetzungen von Kupfersalzen mit LiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sowie LiNPh<sub>2</sub> ermöglichen einen Vergleich mit Strukturen, die Distannylamido- bzw. Diphenylamido-Liganden enthalten.

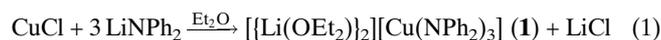
## 2 Ergebnisse

Im Verlauf der Untersuchungen wurden die stannylierten Amine N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>SnNH<sup>t</sup>Bu mit Kupferhalogeniden (CuCl, CuBr, CuCl<sub>2</sub>) zur Reaktion gebracht. Ferner wurden lithiierte Amine des Typs LiNHR (R = <sup>t</sup>Bu, Mes, Ph), LiNR'<sub>2</sub> (R' = Ph, SnMe<sub>3</sub>) und Li<sub>2</sub>NPh mit den genannten Kupferhalogeniden sowie Kupferrhodaniden (CuSCN, Cu(SCN)<sub>2</sub>) umge-

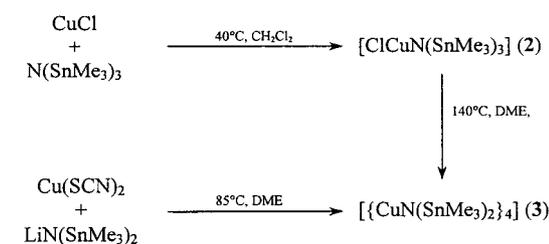
setzt. Dabei zeigte sich, daß die Lithiumhalogenid- bzw. die Lithiumrhodanid-Abspaltung unter milderen Reaktionsbedingungen stattfindet als die Halogen-trimethylstannan-Abspaltung.

a) *Reaktionen von Kupfersalzen mit diorganyl- bzw. distannylsubstituierten Metallamiden sowie N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*

Eine Suspension von CuCl und PMe<sub>3</sub> wird mit LiNPh<sub>2</sub> in Diethylether umgesetzt. Nach Abfiltrieren und Übersichten der orangefarbenen Lösung mit *n*-Heptan erhält man blaßgelbe Kristalle von [[Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-[Cu(NPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (**1**). Das eingesetzte Trimethylphosphan dient zunächst zur Komplexierung von CuCl; es wird im Reaktionsverlauf jedoch wieder abgespalten (vgl. Gleichung (1)). Erhöht man das stöchiometrische Verhältnis von CuCl zu LiNPh<sub>2</sub> auf 1:1, so resultiert kein amidoverbrückter Kupferkomplex, sondern die ionische Verbindung [Cu(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][CuCl<sub>2</sub>] in Form gelber Kristalle [8].



Umsetzungen von N(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Kupferhalogeniden führen zu stabilen Addukt-komplexen der Zusammensetzung [ClCuN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**2**) bzw. [BrCuN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], die in Form farbloser Würfel isotyp miteinander kristallisieren. Erhitzt man diese Kristalle mit 1,2-Dimethoxyethan (DME) in einer Ampulle zwei Tage bei 140 °C, so bildet sich ein weißes, mikrokristallines Pulver, welches massenspektrometrisch als [[CuN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>] (**3**) identifiziert wird. Einkristalle dieser Verbindung erhält man durch Reaktion von LiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Cu(SCN)<sub>2</sub> (s. Schema 1).

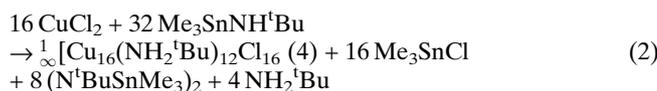


**Schema 1** Verschiedene Bildungswege für [[CuN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>] (**3**).

b) *Reaktionen von Kupfersalzen mit monoorganylsubstituierten Metallamiden sowie Li<sub>2</sub>NPh*

Man erreicht bei der Reaktion von Me<sub>3</sub>SnNH<sup>t</sup>Bu mit CuCl<sub>2</sub> keinen vollständigen Umsatz. Bei den farblosen, stäbchenförmigen Kristallen, die in der Reaktionslösung entstehen, handelt es sich um die polymere Verbindung  ${}_{\infty}[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$  (**4**). Das diamagnetische Verhalten von **4** bestätigt, daß ausschließlich Cu(I)-Ionen vorliegen. Neben der Reduktion von CuCl<sub>2</sub> erfolgt im Reaktionsverlauf die Ausbildung neutraler NH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu-Liganden (vgl. Gleichung (2)), was sich im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **4** nachweisen läßt ( $\delta = 3,7$  (br, 2 H, NH);  $\delta = 1,2$  (s, 9 H, CH)).

Mögliche Bildungsreaktion von **4**.

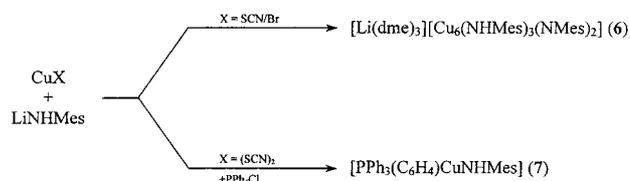


Bei der Umsetzung von LiNH<sup>t</sup>Bu mit CuCl wird im Gegensatz zur Bildung von **4** eine vollständige Chloridabstraktion erreicht (Gleichung (3)). **5** kristallisiert aus der hellbraunen Reaktionslösung in Form großer, farbloser Spieße. **5** kann auch bei Verwendung von CuSCN erhalten werden.



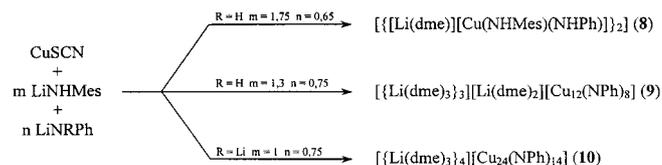
Aus der Umsetzung von LiNHMes mit CuSCN oder CuBr lassen sich nach Überschichten mit *n*-Hexan schwach gelbe Kristalle von [Li(dme)<sub>3</sub>][Cu<sub>6</sub>(NHMes)<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**6**) isolieren. Erhitzt man hingegen eine Mischung aus Cu(SCN)<sub>2</sub> und LiNHMes in Anwesenheit von PPh<sub>4</sub>Cl, so findet eine *ortho*-Metallierungsreaktion statt: Das *ortho*-Wasserstoffatom eines Phenylrings des PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ions wird durch eine CuNHMes-Einheit substituiert. Der resultierende Komplex [PPh<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CuNHMes] (**7**) entsteht in Form orangefarbener Plättchen nach Überschichten mit *n*-Hexan (s. Schema 2). NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion scheitern an der Schwerlöslichkeit von **7**.

Aus den Reaktionen von CuX bzw. CuX<sub>2</sub> mit LiNRPh (X = Cl, Br, SCN; R = H, Li) können keine amido- oder imidoverbrückten Kupferkomplexe isoliert werden. Bei der Umsetzung von CuCl<sub>2</sub> mit



**Schema 2** Reaktionen von Kupfersalzen mit LiNHMes.

Li<sub>2</sub>NPh in THF kann man aber die Bildung von Azobenzol PhN=NPh [9] nachweisen. Verbindungen mit (NPh)<sup>-</sup> bzw. (NPh)<sup>2-</sup>-Brückenliganden sind jedoch über eine Dreikomponentenreaktion zugänglich. So reagiert CuSCN mit LiNHMes und LiNHPPh bzw. Li<sub>2</sub>NPh, wie in Schema 3 dargestellt, abhängig von den Reaktionsbedingungen zu [[Li(dme)]-][Cu(NHMes)(NHPPh)]<sub>2</sub> (**8**), [[Li(dme)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>][Li(dme)<sub>2</sub>]-[Cu<sub>12</sub>(NPh)<sub>8</sub>] (**9**) bzw. [Li(dme)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[Cu<sub>24</sub>(NPh)<sub>14</sub>] (**10**)<sup>1)</sup>.



**Schema 3** Reaktionen von CuSCN mit Gemischen lithierter Amine.

In den IR-Spektren von **1–9** (KBr-Preßling) lassen sich neben den typischen C–H- und C–C-Schwingungen der organischen Gruppen die N–H-Valenzschwingungen sowie die charakteristischen Banden der N-Aryl-Gruppen zuordnen.  $\nu(\text{N–H})$ : **4**: 3132 (m); **5**: 3185 (m); **6**: 3325 (m); **7**: 3363 (m); **8**: 3290 (m).  $\nu(\text{N–Aryl})$ : **1**: 1598 (s); **6**: 1604 (vs); **7**: 1605 (m); **8**: 1593 (s); **9**: 1572 (s). Außerdem **2**:  $\delta(\text{Sn–N})$ : 585 (m); **3**:  $\nu_s(\text{Sn–C})$ : 507 (m);  $\nu_{\text{as}}(\text{Sn–C})$ : 519 (vs);  $\delta(\text{Sn–N})$ : 640 (m);  $\nu_{\text{as}}(\text{Sn–N})$ : 705 (m) (alle Angaben in cm<sup>-1</sup>).

### 3 Strukturen der Verbindungen **1–9** im Kristall<sup>2),3)</sup>

#### 3.1 Die Molekülstruktur

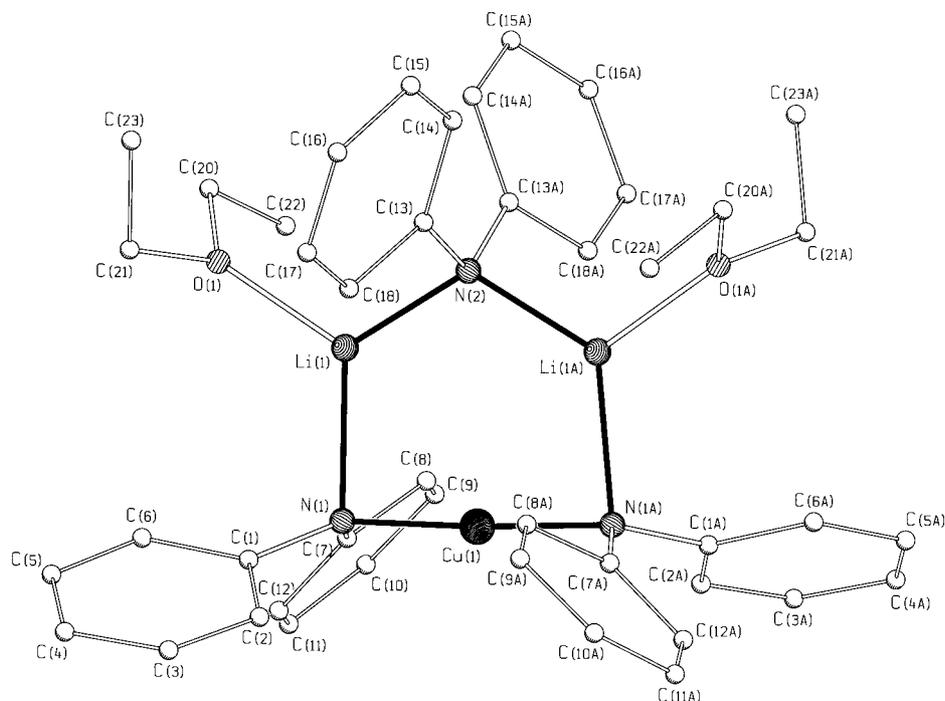
##### von [[Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Cu(NPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (**1**) im Kristall

Im Verlauf der Umsetzungen von Kupfersalzen mit Metallamiden entstehen möglicherweise zunächst reaktive [Cu(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Einheiten [2], welche anschließend zu Clustern weiterreagieren. Bei **1** werden diese [Cu(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Fragmente jedoch nicht zu einem größeren Komplex verknüpft, sondern bilden durch Koordination

<sup>1)</sup> Das Clusteranion [Cu<sub>24</sub>(NPh)<sub>14</sub>]<sup>4-</sup> ist isostrukturell zu dem in der Verbindung [Li(thf)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[Cu<sub>24</sub>(NPh)<sub>14</sub>] [7]. Im Unterschied zu dieser (Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*) kristallisiert **10** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* (*a* = 2155 pm, *b* = 2467 pm, *c* = 2852 pm, *V* = 15143 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>).

<sup>2)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC 134840 (für **1**), CCDC 136426 (für **2**) bzw. CCDC 134841 bis CCDC 134847 (für **3** bis **9**) angefordert werden.

<sup>3)</sup> Die fragmentierten Verbindungslinien zwischen Kupferatomen in den Abbildungen dienen der Verdeutlichung der Polyeder, bzw. zur Andeutung schwacher Wechselwirkungen.



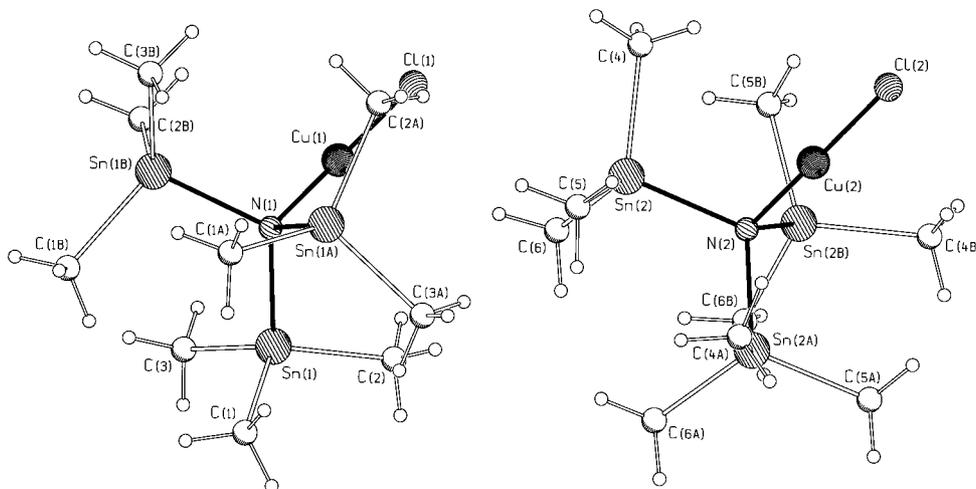
**Abb. 1** Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Cu}(\text{NPh}_2)_3]$  (**1**) im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **1**:

Cu(1)–N(1)	189,5(2)	N(1)–Cu(1)–N(1 A)	177,4(2)
N(1)–Li(1)	211,2(6)	Cu(1)–N(1)–Li(1)	88,3(2)
N(2)–Li(1)	202,9(5)	Cu(1)–N(1)–C(1)	116,9(2)
O(1)–Li(1)	193,4(6)	Cu(1)–N(1)–C(7)	116,3(2)
N(1)–C(1)	142,3(4)	Li(1)–N(2)–Li(1 A)	123,2(4)
N(1)–C(7)	141,8(3)	Li(1)–N(2)–C(13)	107,6(2)
N(2)–C(13)	141,3(4)	Li(1)–N(2)–C(13 A)	100,2(2)
		N(1)–Li(1)–N(2)	121,4(3)
		N(1)–Li(1)–O(1)	120,0(3)
		N(2)–Li(1)–O(1)	117,9(3)

von Lithiumatomen an die Stickstoffatome sowie Anlagerung einer weiteren  $(\text{NPh}_2)^-$ -Einheit einen planaren Sechsring ( $\text{Cu}(1)\text{--N}(1)\text{--Li}(1)\text{--N}(2)\text{--Li}(1\text{ A})\text{--N}(1\text{ A})$ ) aus (Abb. 1). Das Cu-Atom sowie die drei N-Atome liegen exakt in einer Ebene, aus der die Li-Atome um  $\pm 2,5$  pm ausgelenkt sind. An Li(1) und Li(1 A) bindet noch jeweils ein Ethermolekül über das Sauerstoffatom, so daß eine trigonal planare Koordination resultiert. Mit 189,5(2) pm liegt der Cu–N-Abstand in **1** im gleichen Bereich wie bei den im folgenden beschriebenen Verbindungen mit  $(\text{NHR})^-$ - bzw.  $(\text{NR})^{2-}$ -Brückenliganden. Cu(1) wird von N(1) und N(1 A) annähernd linear koordiniert, der Bindungswinkel beträgt 177,4(2) $^\circ$ . Die verzerrt trigonal planare Umgebung des N-Atoms N(1) mit Winkeln zwischen 116,9(2) $^\circ$  und 118,0(2) $^\circ$  deutet auf eine  $sp^2$ -Hybridisierung hin; das freie Elektronenpaar geht mit Li(1) eine schwache Wechselwirkung ein ( $\text{Cu}(1)\text{--N}(1)\text{--Li}(1)$ : 88,3(2) $^\circ$ , N(1)–Li(1): 211,2(6) pm). Dagegen hat N(2) in dem dritten Amidoliganden eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung mit einem Li–N-Abstand von 202,9(5) pm.

### 3.2 Die Molekülstruktur von $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$ (**2**) im Kristall

**2** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P2_13$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, deren Bindungsparameter sich nur wenig unterscheiden. Auffällig ist die große Ähnlichkeit der kristallographischen Daten von  $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$  (**2**) und  $[\text{I}\cdots\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]$  [10], welche nicht auf gleiche Radienverhältnisse, sondern vielmehr auf das Zusammenspiel ungleicher Radien und unterschiedlicher Bindungssituationen zurückzuführen ist. Sie äußert sich einerseits in annähernd gleichen Zellkonstanten ( $a$ : 1550,4(2) pm für **2**;  $a$ : 1558,7(3) pm für  $[\text{I}\cdots\text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]$ ). Andererseits läßt sich die Struktur in beiden Fällen außer in  $P2_13$  auch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  lösen. Dagegen spricht allerdings, daß die Auslöschungsbedingungen für die Gleitspiegelebene nur näherungsweise erfüllt sind, was eine Aufspaltung der C-Atomlagen zur



**Abb. 2** Die Struktur von  $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$  (**2**) im Kristall, Lage der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle in der Zelle (Blickrichtung  $[010]$ ). Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **2**:

Cu(1)–N(1)	189,8(7)	Cu(2)–N(2)	187,0(7)
Cu(1)–Cl(1)	210,8(2)	Cu(2)–Cl(2)	210,9(3)
N(1)–Sn(1)	211,9(2)	N(2)–Sn(2)	213,1(2)
Sn(1)–C(1)	214,1(5)	Sn(2)–C(4)	214,7(5)
Sn(1)–C(2)	214,4(5)	Sn(2)–C(5)	213,0(5)
Sn(1)–C(3)	214,8(5)	Sn(2)–C(6)	213,2(5)
Cu(1)–N(1)–Sn(1)	105,1(2)	Cu(2)–N(2)–Sn(2)	105,8(2)
Sn(1)–N(1)–Sn(1A)	113,5(2)	Sn(2)–N(2)–Sn(2C)	112,9(2)
N(1)–Sn(1)–C(1)	105,6(2)	N(2)–Sn(2)–C(4)	107,4(2)
N(1)–Sn(1)–C(2)	106,1(2)	N(2)–Sn(2)–C(5)	106,8(2)
N(1)–Sn(1)–C(3)	108,5(2)	N(2)–Sn(2)–C(6)	106,9(2)
C(1)–Sn(1)–C(2)	115,1(2)	C(4)–Sn(2)–C(5)	110,7(2)
C(1)–Sn(1)–C(3)	111,7(2)	C(4)–Sn(2)–C(6)	112,8(2)
C(2)–Sn(1)–C(3)	109,5(2)	C(5)–Sn(2)–C(6)	111,9(2)

**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in  $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$  (**2**),  $[\text{Me}_3\text{InN}(\text{SnMe}_3)_3]$  [14],  $[\text{I} \cdots \text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]$  [9] und  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  [13]

	$[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$ ( <b>2</b> ) (E = Cu)	$[\text{Me}_3\text{InN}(\text{SnMe}_3)_3]$ (E = In)	$[\text{I} \cdots \text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]$ (E = H)	$\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$
E–N	188,4(7)	239(3)	(keine Angabe)	–
N–Sn	212,6(2)	210,2(8)	216,8(3)	204,1(6)
Sn–C	214,0(5)	214(2)	211,3(9)	216,4(5)
E–N–Sn	105,5(2)	107,1(7)	104,2(3)	–
Sn–N–Sn	113,2(2)	111,7(6)	114,7(3)	119,5(4)

Folge hat. Zudem liefert das Strukturmodell in der Raumgruppe  $P2_13$  wie bei  $[\text{I} \cdots \text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]$  einen deutlich besseren  $R_1$ -Wert (0,023 gegenüber 0,041 in  $P4_3$  für **2**).

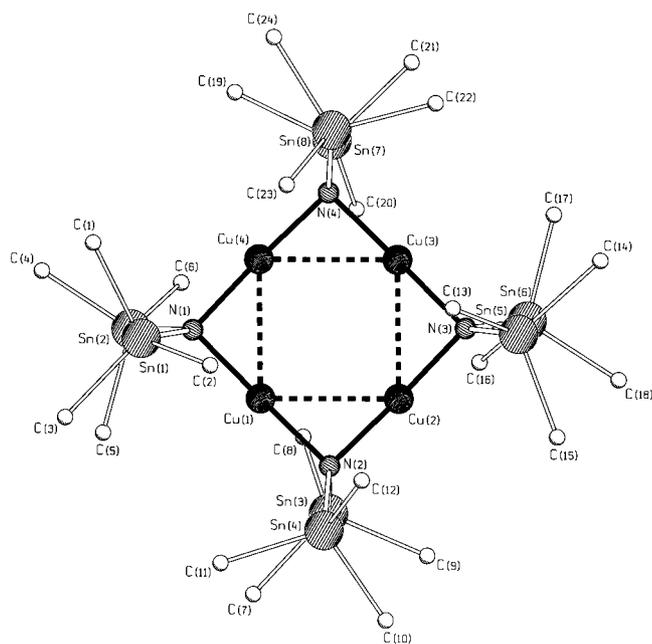
Die angegebenen Bindungslängen und -winkel stellen Mittelwerte der beiden in Abbildung 2 dargestellten Moleküle dar. Durch die Cl-, Cu- und N-Atome verläuft die dreizählige Achse, das Cu-Atom ist folglich linear koordiniert. Dabei liegt auch hier der Cu–N-Abstand mit 188,4(7) pm im gleichen Bereich wie bei den unten beschriebenen amido- und imidoverbrückten Verbindungen, der Cu–Cl-Abstand entspricht mit 210,9(3) pm der Bindungslänge, die in  $[\text{CuCl}_2]^-$ -Ionen gefunden wurde (vgl. [11]). Für

$\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  wurde sowohl im Kristall [12] als auch in der Gasphase [13] ein planares  $\text{Sn}_3\text{N}$ -Gerüst beobachtet. Durch die Koordination des Cu-Atoms ergibt sich dagegen in **2** für das N-Atom eine etwa tetraedrische Umgebung mit Bindungswinkeln zwischen 105,5(2) $^\circ$  (Cu–N–Sn) und 113,3(2) $^\circ$  (Sn–N–Sn). Die Sn-Atome sind ebenfalls verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die N–Sn–C-Winkel 106,9(2) $^\circ$ , die C–Sn–C-Winkel 112,0(2) $^\circ$  betragen. Neben  $[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$  (**2**) stellt  $[\text{Me}_3\text{InN}(\text{SnMe}_3)_3]$  [14] einen weiteren, durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Adduktkomplex von  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  dar. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsparameter von **2** und den zitierten Verbindungen gegenübergestellt.

Die beiden Donor-Akzeptor-Komplexe **2** und  $[\text{Me}_3\text{InN}(\text{SnMe}_3)_3]$  weisen eine signifikante Verlängerung der N–Sn-Abstände gegenüber  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  auf, welche mit einer geringfügigen Verkürzung der Sn–C-Abstände einhergeht. Diese Tendenz ist im Falle des Ammoniumsalzes  $[\text{I} \cdots \text{HN}(\text{SnMe}_3)_3]$  noch deutlicher ausgeprägt, in dem auch die stärkste Verzerrung der tetraedrischen Umgebung des Stickstoffatoms vorliegt. In allen drei Verbindungen sind die E–N–Sn-Winkel kleiner und die Sn–N–Sn-Winkel größer als der Tetraederwinkel, was – ebenso wie die Verlängerung der N–Sn-Abstände – auf den hohen sterischen Anspruch der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppen zurückzuführen sein könnte.

### 3.3 Die Molekülstruktur von $[[\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2]_4]$ (**3**) im Kristall

$[[\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2]_4]$  (**3**) kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Dabei liegt ein Molekül auf der allgemeinen achtzähligen Lage und das zweite Molekül auf



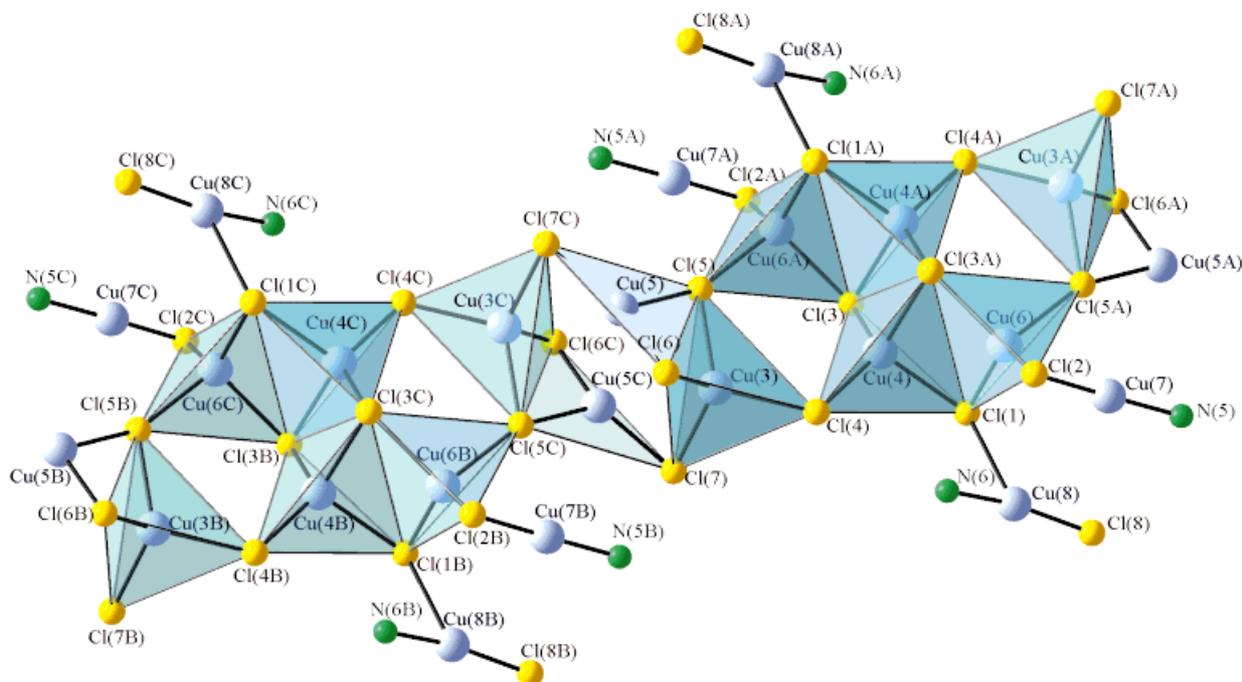
**Abb. 3** Molekülstruktur von  $[[\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2]_4]$  (**3**) im Kristall (ohne H-Atome). Bereiche ausgewählter Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **3**:

Cu–Cu: Cu(2)–Cu(3) 270,3(1) bis Cu(3)–Cu(4) 271,2(1)  
 Cu–N: Cu(2)–N(2) 187,7(4) bis Cu(2)–N(3) 188,9(4)  
 N–Sn: N(1)–Sn(2) 206,0(5) bis N(4)–Sn(7) 207,3(4)  
 Sn–C: Sn(8)–C(23) 212,7(7) bis Sn(7)–C(21) 216,0(8)  
 Cu–Cu–Cu: Cu(1)–Cu(4)–Cu(3) 89,04(2) bis Cu(4)–Cu(1)–Cu(2) 90,96(2)  
 N–Cu–N: N(1)–Cu(4)–N(4) 177,1(2) bis N(1)–Cu(1)–N(2) 178,9(2)  
 Cu–N–Cu: Cu(2)–N(3)–Cu(3) 91,4(2) bis Cu(3)–N(4)–Cu(4) 92,3(2)  
 Cu–N–Sn: Cu(1)–N(1)–Sn(1) 107,6(2) bis Cu(2)–N(2)–Sn(4) 116,6(2)  
 N–Sn–C: N(3)–Sn(5)–C(15) 106,5(3) bis N(1)–Sn(2)–C(6) 111,9(2)

einer vierzähligen Lage, was zu einer Gesamtzahl von zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle führt. In Abbildung 3 wird das Molekül dargestellt, das auf der achtzähligen Lage liegt; bezüglich der Bindungslängen und -winkel bestehen im Rahmen der Standardabweichungen keine Unterschiede zu dem zweiten Molekül. Die Kupferatome Cu(1)–Cu(4) bilden ein nahezu unverzerrtes Quadrat mit einer mittleren Kantenlänge von 270,7(1) pm, dessen Seiten von den Stickstoffatomen der  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_2^-$ -Liganden symmetrisch überbrückt werden. Ebenso wie in **1** sind die Kupferatome etwa linear von jeweils zwei Stickstoffatomen koordiniert. Diese sind aus der von den Cu-Atomen gebildeten Ebene um +3 pm (N(1)) bis –6 pm (N(4)) ausgelenkt. Die Ebenen durch ein Stickstoffatom und die beiden daran gebundenen Zinnatome stehen mit einer Abweichung von weniger als  $2^\circ$  senkrecht auf der  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Ebene. Mit der analogen Siliziumverbindung  $[[\text{CuN}(\text{SiMe}_3)_2]_4]$ , welche in der Raumgruppe  $P2/n$  kristallisiert, sind diese Daten im Einklang [3]. Im Gegensatz zu dieser weist **3** jedoch eine Besonderheit bezüglich der Packung im Kristall auf. Für alle Moleküle liegt eine Stapelung parallel zu der kristallographischen  $c$ -Achse vor, d. h. die  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Ebenen sind koplanar. Dabei kommen die Moleküle, die auf der vierzähligen Lage angeordnet sind (gebildet aus Cu(5), Cu(6), Cu(5 A), Cu(6 A)) parallel übereinander zu liegen. Dagegen weisen die Moleküle, welche Cu(1)–Cu(4) enthalten, alternierend zwei unterschiedliche Orientierungen in der  $a$ - $b$ -Ebene auf, deren Projektionen in  $c$ -Richtung sich durch eine Drehung um etwa  $\pm 8^\circ$  voneinander unterscheiden.

### 3.4 Die Struktur von ${}^\infty[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$ (**4**) im Kristall

**4** bildet eine polymere Struktur, welche aus einer unendlichen Kette von  $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Ionen besteht, die in Richtung der kristallographischen  $a$ -Achse verläuft. Der Aufbau dieser Kette wird in Abbildung 4 wiedergegeben. Danach werden tetraedrisch (Cu(3), Cu(4), Cu(6) sowie symmetrieäquivalente Lagen) und trigonal planar (Cu(5) und symmetrieäquivalente Lagen) von  $\text{Cl}^-$ -Liganden koordinierte  $\text{Cu}^+$ -Ionen über Kanten und Ecken zu einem eindimensionalen Strang verbunden. Diese Stränge sind von  $[\text{CuCl}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]$ -Gruppen (Cu(7), Cu(8)) bzw.  $[\text{Cu}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^+$ -Ionen (Cu(1), Cu(2)) umgeben. Beispielsweise wirkt das an Cu(7) gebundene Cl(2) als  $\mu_2$ -Ligand zu Cu(6) (Cu(7)–Cl(2): 204,2(2) pm; Cu(6)–Cl(2): 238,1(4) pm). Cu(8) ist hingegen über eine schwache Wechselwirkung an Cl(1) koordiniert, das als Brücke zwischen den Cu-Atomen Cu(4) und Cu(6) der  $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Einheiten wirkt (Cu(8)–Cl(1): 278,0(4) pm; Cu(4)–Cl(1): 249,6(2) pm; Cu(6)–Cl(1): 230,5(5) pm). Als Folge der unterschiedlichen Verknüpfung der neutralen  $[\text{CuCl}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]$ -Gruppen mit dem ionischen  $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Strang be-

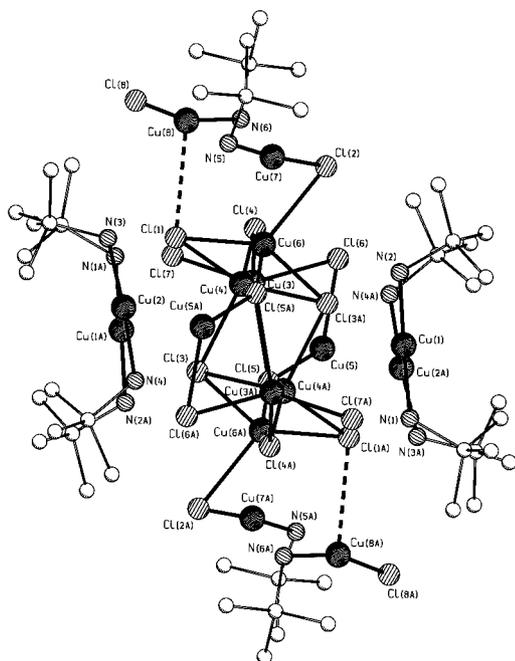


**Abb. 4** Darstellung der polymeren Kette in  ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$  (**4**) (Blickrichtung [010]). Die  ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen sowie die  $[\text{Cu}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]$ -Liganden sind aus Übersichtsgründen nicht abgebildet.

merkt man einen deutlichen Einfluß auf die Cu–N-Bindungslängen und den Bindungswinkel an Cu(7) und Cu(8). So ist der Abstand von Cu(8) zu N(6) mit 196,3(6) pm 10 pm länger als die Bindung von Cu(7) zu N(5) (186,3(6) pm). Weniger deutlich wird dies bei den Cu–Cl-Abständen in den  $[\text{CuCl}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]$ -Fragmenten (Cu(8)–Cl(8): 205,5(3) pm; Cu(7)–Cl(2): 204,2(2) pm). Erwartungsgemäß ist die etwa lineare Koordination an Cu(7) und Cu(8) unterschiedlich stark verzerrt. Während der Winkel N(5)–Cu(7)–Cl(2) 173,8(2)° beträgt, verursacht die schwache Wechselwirkung von Cu(8) zu Cl(1) eine signifikante Abweichung von der idealen Polyederanordnung; hier beträgt der Bindungswinkel 164,8(2)°. Die sterische Abschirmung der  ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Ketten wird durch  $[\text{Cu}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^+$ -Kationen (Cu(1), Cu(2)) vervollständigt (s. Abb. 5). In ihnen sind die Cu-Ionen etwa linear von zwei Stickstoffatomen der  $(\text{NH}_2^t\text{Bu})$ -Liganden umgeben (N(1)–Cu(1)–N(2): 178,1(2)°; N(3)–Cu(2)–N(4): 173,6(2)°). Die kürzesten Abstände von Cu(1) und Cu(2) zu den Cl-Atomen der  $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Ketten betragen 326,6(3) pm (Cu(1)–Cl(7)) und 298,9(3) pm (Cu(2)–Cl(1)). Möglicherweise sind schwache Wechselwirkungen zwischen dem anionischen  ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Strang und den kationischen  $[\text{Cu}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^+$ -Gruppen oder die Ausbildung von N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen als Ursache für diese räumliche Orientierung anzusehen. Für die Cu-Ionen der  $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Baupruppen findet man unterschiedliche Koordinationsarten:

- Die Atome Cu(4), Cu(6), Cu(4 A) und Cu(6 A) sind in Form eines Parallelogramms mit den Seitenlängen 278,1(2) pm (Cu(4)–Cu(6)) und 374,1(2) pm (Cu(4)–Cu(6 A)) sowie den Winkeln 128,37(4)° an Cu(4) bzw. 51,63(4)° an Cu(6) angeordnet. Sie haben eine tetraedrische Umgebung aus Cl-Atomen, wobei die  $\text{Cl}_4$ -Tetraeder *cis*-kantenverknüpft sind. Dieser Bereich mit einem gemittelten Cu–Cl-Abstand von 237,3 pm läßt sich als Ausschnitt aus der Cu–Cl-Struktur (Zinkblende-Strukturtyp) auffassen, in der Cu–Cl-Bindungslängen von 227 pm gefunden wurden [15].
- Die Atome Cu(3), Cu(5), Cu(3 C) und Cu(5 C) befinden sich ebenfalls an den Ecken eines Parallelogramms, das die Seitenlängen 280,9(2) pm (Cu(3)–Cu(5)) und 287,1(1) pm (Cu(3)–Cu(5 C)) sowie die Winkel 116,26(4)° an Cu(5) und 63,74(4)° an Cu(3) aufweist. Die Kanten Cu(3)–Cu(5) bzw. Cu(3 C)–Cu(5 C) werden von einem Cl-Atom (Cl(5) bzw. Cl(5 C)), die beiden anderen Kanten von je zwei Cl-Atomen (Cl(6), Cl(7) bzw. Cl(6 C), Cl(7 C)) überbrückt. Dadurch resultiert für Cu(3) und Cu(3 C) erneut eine tetraedrische, für Cu(5) und Cu(5 C) eine trigonal planare Koordination.

Verknüpft werden die zwei Bereiche durch die Chloratome Cl(4) und Cl(5). Die Cu–Cl-Abstände liegen in der  ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4-}$ -Kette in einem Bereich zwischen 218,3(2) und 249,6(2) pm; sie sind damit deutlich länger als in der Ligandenhülle.



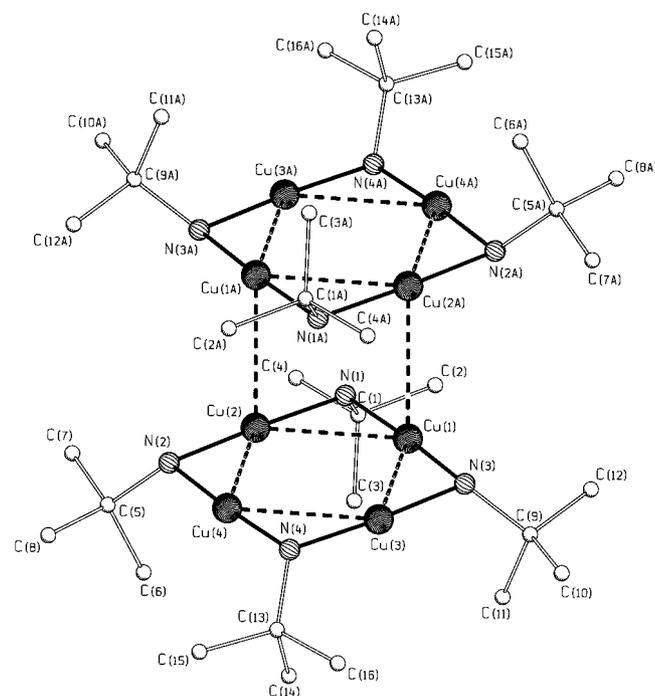
**Abb. 5** Struktur der monomeren Einheit von  $[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$  (**4**) im Kristall (Blickrichtung [100]). Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **4**:

Cu–Cu: Cu(6)–Cu(7) 272,7(4) bis Cu(5)–Cu(5 A) 299,9(2)  
 Cu–N in  $[\text{CuCl}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]$ : Cu(7)–N(5) 186,3(6); Cu(8)–N(6) 196,3(6)  
 in  $[\text{Cu}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^{2+}$ : Cu(1)–N(1) 190,7(5); Cu(2)–N(3) 191,3(4)  
 Cu–Cl in  $[\text{CuCl}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]$ : Cu(7)–Cl(2) 204,2(2); Cu(8)–Cl(8) 205,5(3)  
 in  $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4+}$ : Cu(5)–Cl(7 A) 218,3(2) bis Cu(4)–Cl(1) 249,6(2)  
 N–C: N(6)–C(21) 148,4(8) bis N(5)–C(20) 151,7(9)  
 N–Cu–N: N(1)–Cu(1)–N(2) 178,1(2); N(4)–Cu(2)–N(3) 173,6(2)  
 N–Cu–Cl: N(5)–Cu(7)–Cl(2) 173,8(2); N(6)–Cu(8)–Cl(8) 164,8(2)  
 Cu–N–C: Cu(8)–N(6)–C(21) 119,0(4) bis Cu(1)–N(1)–C(22) 122,9(3)  
 Cl–Cu–Cl: Cl(2)–Cu(6)–Cl(3 A) 94,8(2) bis Cl(6)–Cu(5)–Cl(7 A) 142,50(7)  
 Cu–Cl–Cu: Cu(3)–Cl(5)–Cu(5) 70,80(6) bis Cu(5)–Cl(5)–Cu(6 A) 152,3(2)

Die Strukturchemie einiger Halogenocuprat(I)-Anionen wurde von Jagner und Mitarbeitern untersucht [16], darunter auch zwei Verbindungen mit  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten: In  $[\text{NMe}_4][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  liegt eine doppelte Kette aus kantenverknüpften Cu–Cl-Tetraedern vor [17]; das Anion in  $[\text{PMe}_4][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  besteht dagegen aus trigonal planar sowie tetraedrisch von Chloroliganden koordinierten Cu-Atomen [16]. Ein Vergleich mit dem  $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{12}]^{4+}$ -Strang in **4** ergibt, daß es sich bei diesem um eine Kombination der Strukturelemente der beiden  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ -Ketten in  $[\text{NMe}_4][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  und  $[\text{PMe}_4][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  handelt. In dem unterschiedlichen Aufbau der drei Verbindungen wird der strukturdirigierende Einfluß der Kationen sichtbar, welche jeweils die Chlorocuprat-Ketten voneinander abschirmen. Die Untersuchungen von Jagner *et al.* deuten auf einen Zusammenhang der Größe des Kations mit der gebildeten Struktur hin [16]. Bei der Bildung von **4** spielt allerdings neben den sterischen Eigenschaften der  $[\text{Cu}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^+$ -Ionen auch die Koordination der  $[\text{ClCuNH}_2^t\text{Bu}]$ -Liganden eine Rolle.

### 3.5 Die Molekülstruktur von $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$ (**5**) im Kristall

Der Komplex  $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$  (**5**) (Abb. 6) ist aus zwei  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Ringen aufgebaut, die in ihren Abständen und Winkeln mit der analogen Einheit in **3** weitgehend übereinstimmen. Hier beobachtet man jedoch eine Annäherung zweier  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Einheiten, welche wahrscheinlich auf den verminderten sterischen Anspruch der Amidoliganden zurückzuführen ist. Die mittleren Cu–Cu-Abstände sind dabei innerhalb der beiden Ringe mit 273,0(2) pm deutlich kürzer als dazwischen (Cu(1)–Cu(2 A): 294,3(1) pm). Verglichen mit **3** variieren die Cu–N-Bindungslängen in einem größeren Bereich von 185,9(5) pm (Cu(3)–N(3)) bis 190,0(6) pm (Cu(4)–N(4)). Die Stapelung der  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Einheiten erfolgt nicht direkt übereinander, was die Bildung eines Cu-Cubans oder Antiprismas zur Folge hätte, sondern versetzt (Faltungswinkel Cu(3)–Cu(1)–Cu(2 A):  $96,77(4)^\circ$  bzw. Cu(4)–Cu(2)–Cu(1 A):  $96,72(4)^\circ$ ). Wie bei Verbindung **3** befinden sich die Cu-Atome inner-



**Abb. 6** Molekülstruktur von  $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$  (**5**) im Kristall (ohne H-Atome). Bereiche ausgewählter Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **5**:

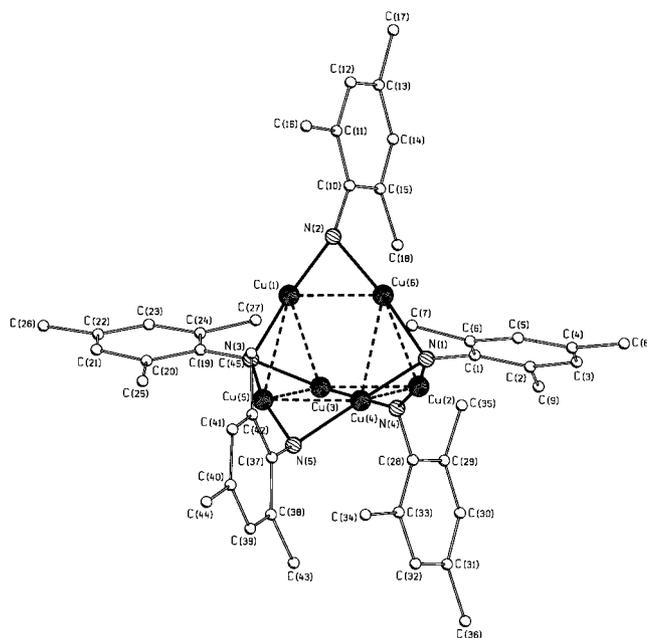
Cu–Cu: Cu(2)–Cu(4) 272,0(2) bis Cu(1)–Cu(2) 274,1(1); Cu(1)–Cu(2 A) 294,3(1)  
 Cu–N: Cu(3)–N(3) 185,9(5) bis Cu(4)–N(4) 190,0(6)  
 N–C: N(1)–C(1) 147,4(6) bis N(4)–C(13) 149,2(8)  
 Cu–Cu–Cu: Cu(3)–Cu(1)–Cu(2) 89,74(4) bis Cu(1)–Cu(3)–Cu(4) 90,12(4)  
 Cu(3)–Cu(1)–Cu(2 A) 96,77(4); Cu(4)–Cu(2)–Cu(1 A) 96,72(4)  
 N–Cu–N: N(1)–Cu(1)–N(3) 176,3(2) bis N(2)–Cu(4)–N(4) 177,1(3)  
 Cu–N–Cu: Cu(3)–N(4)–Cu(4) 92,5(3) bis Cu(3)–N(3)–Cu(1) 93,1(2)  
 Cu–N–C: Cu(2)–N(1)–C(1) 119,9(3) bis Cu(3)–N(4)–C(13) 122,9(4)

halb der Ringe in einer Ebene, aus der die N-Atome zwischen +2 pm (N(1)) und –6 pm (N(4)) ausgelenkt sind.

Die Strukturbestimmung von **5** ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Das Profil der gemessenen Reflexe weist eine Verzerrung auf, die auf eine gestörte Fernordnung im Kristall hindeutet. Diesem Problem konnte weder durch Veränderung der Meßbedingungen noch durch Variation der Synthesebedingungen begegnet werden. Die Strukturverfeinerung des abgebildeten Modells liefert daher einen  $R_1$ -Wert von 0,152; eine Verbesserung auf 0,066 ist unter der Annahme von Splitlagen für die Cu-Atome möglich.

### 3.6 Die Struktur von $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NHMe})_3(\text{NMe})_2]$ (**6**) im Kristall

$[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NMe})_2(\text{NHMe})_3]$  (**6**) kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit liegen damit drei Ionenpaare vor, deren Bindungsabstände im Rahmen der Standardabweichung gleich sind. Die Lithiumkationen werden jeweils von den Sauerstoffatomen dreier DME-Moleküle oktaedrisch koordiniert. Die Anionen bestehen aus trigonal prismatischen  $\text{Cu}_6$ -Clustern, von denen in Abbildung 7 beispielhaft das von Cu(1)–Cu(6) gebildete Prisma angegeben wird. Die Dreiecksflächen (Cu(1), Cu(3), Cu(5) und Cu(2), Cu(4), Cu(6)) werden von den Stickstoffatomen N(1) und N(3) der  $\mu_3$ -(NMe) $_2$ -Gruppen überbrückt. Über den Prismenkanten (Cu(1), Cu(6); Cu(2), Cu(3); Cu(4), Cu(5)) befinden sich die Atome N(2), N(4) und N(5) der  $\mu_2$ -(NHMe) $^-$ -Liganden. Die Mesitylringe dieser drei Liganden sind um etwa 40° derart von der  $\text{Cu}_2\text{N}$ -Dreiecksfläche abgewinkelt, daß sie bezüglich einer Projektion der Moleküle entlang der beiden  $\mu_3$ -N-Atome alle in die gleiche Richtung weisen. Dabei liegen sie annähernd in einer Ebene, welche senkrecht auf den überbrückten Kanten steht, während die Mesitylgruppen der  $\mu_3$ -Mesitylimido-Liganden gegeneinander verdreht sind. Der hier auftretende Drehwinkel stellt den einzig signifikanten Unterschied der drei Moleküle dar und beträgt 10,1°, 30,6° bzw. 73,3°. Die Cu–Cu-Abstände variieren zwischen 258,0(1) pm und 267,6(1) pm. In den Cu–N-Bindungslängen äußert sich der unterschiedliche Verbrückungsgrad der Mesitylimido- und Mesitylamidogruppen: Sie sind bei den  $\mu_3$ -verbrückenden Stickstoffatomen mit 185,5(4)–187,1(4) pm im Mittel kürzer als bei den  $\mu_2$ -verbrückenden mit 187,1(4)–190,9(4) pm. Das bei **3** und **5** auftretende Strukturelement planarer  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Ringe ist hier erneut in verzerrter Form vorhanden. Strukturell verwandt mit **6** ist das imidoverbrückte Anion  $[\text{Mn}_6(\text{NPh})_5\text{Cl}_6]^{4-}$  [18]. Es besteht ebenfalls aus einem trigonal prismatischen Gerüst aus Metallatomen mit  $\mu_3$ -verbrückenden (NPh) $_2$ -Liganden über den Drei-



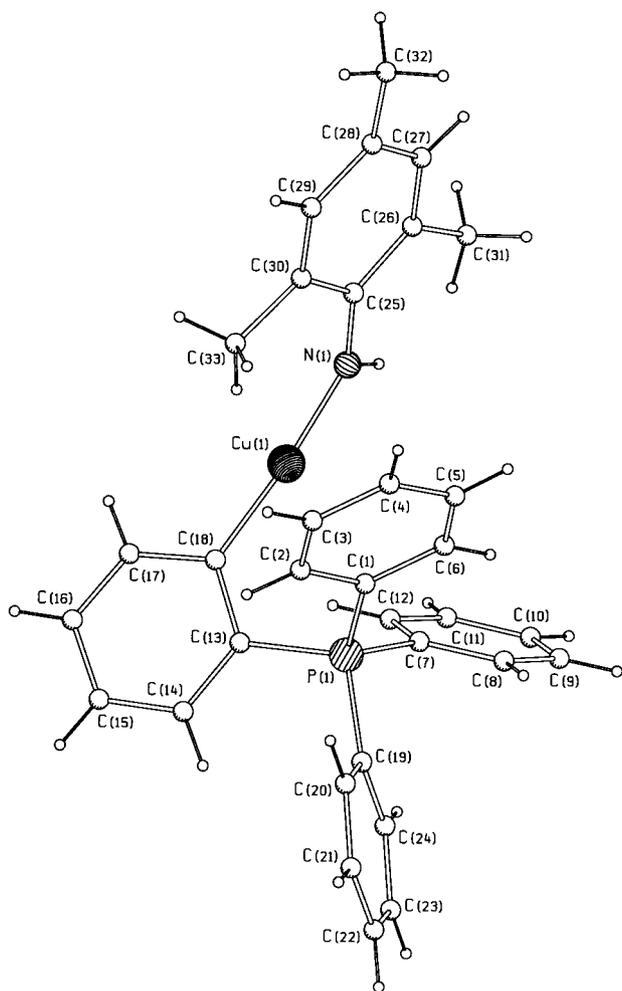
**Abb. 7** Struktur des Anions von  $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NHMe})_3(\text{NMe})_2]$  (**6**) im Kristall (ohne H-Atome). Bereiche ausgewählter Bindungslängen/pm und -winkel/° in **6**:

Cu–Cu:	Cu(2)–Cu(4) 258,0(1) bis Cu(1)–Cu(5) 267,6(1)
Cu–N:	Cu(6)–N(1) 185,5(4) bis Cu(3)–N(4) 190,9(4)
N–C:	N(5)–C(37) 140,6(7) bis N(2)–C(10) 142,7(7)
$\text{Cu}-\mu_2\text{-N}-\text{Cu}$ :	Cu(1)–N(2)–Cu(6) 86,6(2) bis Cu(2)–N(4)–Cu(3) 88,4(2)
$\text{Cu}-\mu_3\text{-N}-\text{Cu}$ :	Cu(2)–N(1)–Cu(4) 87,4(2) bis Cu(1)–N(3)–Cu(5) 91,7(2)
N–Cu–N:	N(3)–Cu(5)–N(5) 165,1(2) bis N(1)–Cu(6)–N(2) 172,9(2)
$\text{Cu}-\mu_2\text{-N}-\text{C}$ :	Cu(4)–N(5)–C(37) 119,2(3) bis Cu(5)–N(5)–C(37) 131,0(4)
$\text{Cu}-\mu_3\text{-N}-\text{C}$ :	Cu(1)–N(3)–C(19) 117,9(4) bis Cu(2)–N(1)–C(1) 130,5(3)

ecksflächen. Anders als in **6** befinden sich die drei verbleibenden Phenylimido-Liganden jedoch in Form von  $\mu_4$ -Brücken über den  $\text{Mn}_4$ -Flächen. Außerdem trägt jedes Mn-Atom zusätzlich einen terminalen Chloroliganden.

### 3.7 Die Molekülstruktur von $[\text{PPh}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CuNHMe}]$ (**7**) im Kristall

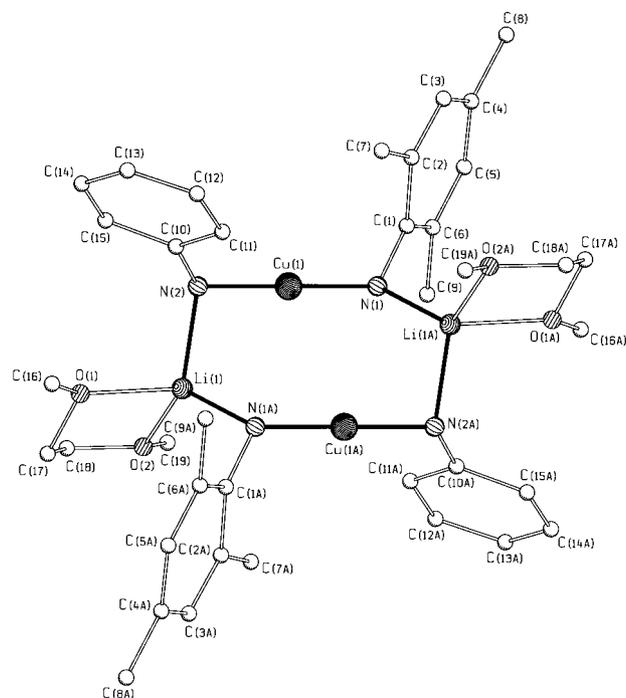
$[\text{PPh}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CuNHMe}]$  (**7**) (Abb. 8) kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei im Rahmen der Standardabweichung gleichen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Cu-Atom Cu(1) ist etwa linear an das N-Atom eines Mesitylamidoliganden (Cu(1)–N(1): 184,9(5) pm) und an das C-Atom einer Tetraphenylphosphonium-Gruppe gebunden (Cu(1)–C(18): 189,5(6) pm; C(18)–Cu(1)–N(1): 175,1(3)°). Es wurde ein H-Atom des  $\text{PPh}_4^+$ -Kations als Folge einer *ortho*-Metallierungsreaktion durch eine CuNHMe-Einheit substituiert. Der Abstand P(1)–C(13) zu dem substituierten Ring beträgt 178,6(7) pm und liegt im Bereich der P–C-Bindungslängen, die in  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  gefunden wurden [19]. *Ortho*-



**Abb. 8** Molekülstruktur von  $[\text{PPh}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CuNHMes}]$  (**7**) im Kristall. Die für idealisierte Positionen berechneten Lagen der H-Atome sind in dieser Abbildung dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **7**:

Cu(1)–N(1)	184,9(5)	N(1)–Cu(1)–C(18)	175,1(3)
Cu(1)–C(18)	189,5(6)	Cu(1)–N(1)–C(25)	133,1(4)
N(1)–C(25)	135,6(9)	Cu(1)–C(18)–C(17)	120,2(5)
P–C: P(1)–C(13)	178,6(7)	Cu(1)–C(18)–C(13)	126,5(5)
bis P(1)–C(7)	181,0(6)	C(13)–C(18)–C(17)	113,3(6)
		C–P–C: C(19)–P(1)–C(7)	105,9(3)
		bis C(1)–P(1)–C(7)	113,7(3)

Metallierungsreaktionen sind häufig von einem intramolekularen Ringschluß begleitet. Für diese auch als Cyclometallierung bezeichnete Reaktion gibt es viele Beispiele, vor allem mit den Übergangsmetallen Palladium, Platin und Ruthenium [20]. In **7** deutet dagegen der Abstand Cu(1)–P(1) (335,6(6) pm) darauf hin, daß es keine Wechselwirkungen zwischen dem Cu-Atom und dem P-Atom des substituierten Phosphoniumions gibt.



**Abb. 9** Molekülstruktur von  $[[\text{Li}(\text{dme})][\text{Cu}(\text{NHMes})(\text{NPh})]_2]$  (**8**) im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **8**:

Cu(1)–N(1)	186,6(6)	N(1)–Cu(1)–N(2)	177,6(3)
Cu(1)–N(2)	184,5(5)	Cu(1)–N(1)–Li(1 A)	107,2(5)
N(1)–Li(1 A)	206,0(9)	Cu(1)–N(2)–Li(1)	105,9(4)
N(2)–Li(1)	208,4(9)	Cu(1)–N(1)–C(1)	123,5(4)
Li(1)–O(1)	203,4(9)	Cu(1)–N(2)–C(10)	126,5(3)
Li(1)–O(2)	200,8(8)	N(2)–Li(1)–N(1 A)	118,4(5)
N(1)–C(1)	139,2(9)	N–Li–O: N(2)–Li(1)–O(2)	105,2(6)
N(2)–C(10)	140,6(7)	bis N(1 A)–Li(1)–O(2)	124,4(5)

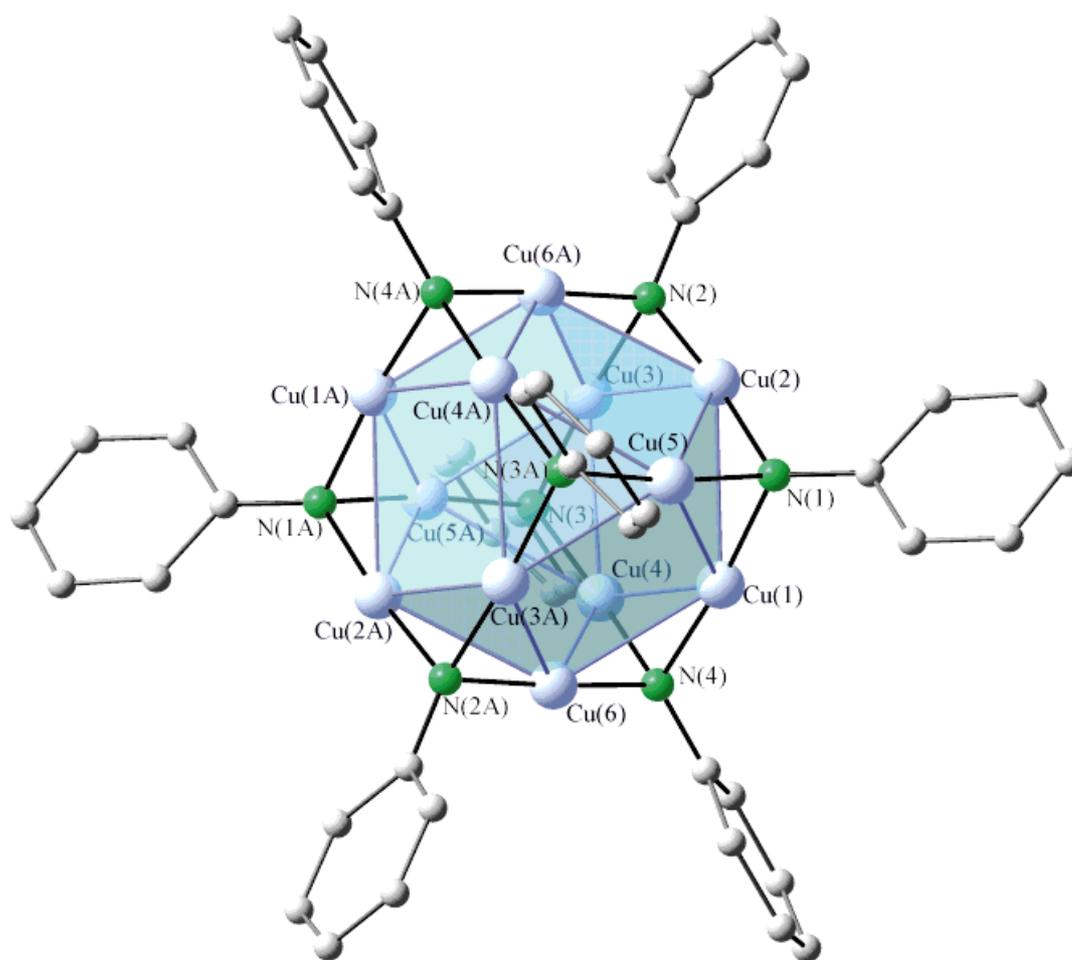
### 3.8 Die Struktur von $[[\text{Li}(\text{dme})][\text{Cu}(\text{NHMes})(\text{NPh})]_2]$ (**8**) im Kristall

In dem Komplex  $[[\text{Li}(\text{dme})][\text{Cu}(\text{NHMes})(\text{NPh})]_2]$  (**8**) liegt ein  $\text{Cu}_2\text{Li}_2\text{N}_4$ -Achtring vor (Abb. 9). Er besteht aus den Atomen Cu(1) und Cu(1 A), die etwa linear von je zwei N-Atomen koordiniert werden (N(1)–Cu(1)–N(2): 177,6(3) $^\circ$ ). Verknüpft werden diese  $[\text{Cu}(\text{NHR})_2]^-$ -Fragmente durch die Atome Li(1) und Li(1 A), welche sich ober- und unterhalb der Cu–N-Ebene befinden. Deren Koordinationssphäre wird jeweils durch die O-Atome eines Moleküls DME vervollständigt. Sowohl für die Li-Atome als auch – unter Berücksichtigung der H-Atome an N(1) und N(2) – für die N-Atome resultiert eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Man kann den Mesitylgruppen die äquatorialen, den Phenylresten die axialen Substituentenpositionen zuordnen. Auffällig ist bei **8**, daß in der  $[\text{Cu}(\text{NHR})_2]^-$ -Einheit zwei unterschiedlich substituierte Amidoliganden vorliegen. Dabei sind die Cu–N-Abstände annähernd gleich, sie betragen im Fall von  $(\text{NPh})^-$  184,5(5) pm und für  $(\text{NHMes})^-$  186,6(6) pm.

### 3.9 Die Struktur von $[\{\text{Li}(\text{dme})_3\}_3][\text{Li}(\text{dme})_2][\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]$ (**9**) im Kristall

Das in Abbildung 10 dargestellte Clusteranion  $[\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]^{4-}$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pccn$  mit einem Molekül DME pro Formeleinheit. Zum Ladungsausgleich liegen drei  $[\text{Li}(\text{dme})_3]^+$ -Ionen und ein  $[\text{Li}(\text{dme})_2]^+$ -Ion vor, in denen die Lithiumatome oktaedrisch bzw. tetraedrisch von den Sauerstoffatomen der DME-Moleküle koordiniert sind. In dem Anion von **9** ( $\bar{1}$ -Symmetrie) besetzen die Cu-Atome die Ecken eines Kuboktaeders, dessen Dreiecksflächen von den N-Atomen der  $\mu_3$ -verbrückenden  $(\text{NPh})^{2-}$ -Liganden überkappt wer-

den. Die Stickstoffatome befinden sich an den Ecken eines leicht verzerrten Würfels. Während die Cu–Cu-Abstände in einem Bereich von 263,4(1)–281,1(2) pm variieren, betragen die Cu–N-Abstände – wie bei fast allen besprochenen Komplexen – 186,3(6)–188,5(7) pm. In **9** kann erneut der planare  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Ring als zugrundeliegendes Strukturelement aufgefaßt werden: Jede Fläche des von den  $\mu_3$ -Stickstoffatomen gebildeten Würfels stellt eine solche Einheit dar; der Aufbau des Clusteranions erfolgt über gemeinsame Kanten. Eine ähnliche Struktur hat das Anion  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ , bei dem die  $(\text{NPh})^{2-}$ -Liganden durch isolobale  $\text{S}^{2-}$ -Liganden ausgetauscht sind [21]. Im Gegensatz dazu läßt sich mit dem höheren Homologen Phosphor ein neutraler  $\text{Cu}_{12}$ -Cluster der Zusammen-



**Abb. 10** Struktur des Clusteranions von  $[\{\text{Li}(\text{dme})_3\}_3][\text{Li}(\text{dme})_2][\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]$  (**9**) im Kristall (ohne H-Atome). Bereiche ausgewählter Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in **9**:

Cu–Cu: Cu(3)–Cu(5 A) 263,4(1) bis Cu(4)–Cu(6) 281,1(2)  
 Cu–N: Cu(2)–N(1) bzw. Cu(2)–N(2) 186,3(6) bis Cu(5)–N(1) bzw. Cu(5)–N(3 A) 188,5(7)  
 N–C: N(1)–C(1) 136,5(9) bis N(3)–C(13) 140,4(9)  
 Cu–N–Cu: Cu(3)–N(3)–Cu(5 A) 89,0(3) bis Cu(4)–N(4)–Cu(6) 97,3(3)  
 N–Cu–N: N(2)–Cu(3)–N(3) 171,3(3) bis N(4)–Cu(6)–N(2 A) 176,1(3)  
 Cu–N–C: Cu(6 A)–N(2)–C(7) 117,0(5) bis Cu(3)–N(2)–C(7) 125,4(5)

setzung  $[\text{Cu}_{12}(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$  isolieren, dessen Kupferatome ein stark gestauchtes Kuboktaeder bilden [22]. Einen tetrakationischen Komplex mit Phosphanimino-Brücken stellt  $[\text{Cu}_{12}(\text{NPEt}_3)_8]^{4+}$  dar [6]. Bei einem Vergleich der Bindungsparameter ergibt sich eine nahezu ideale Übereinstimmung der beiden  $\text{Cu}_{12}\text{N}_8$ -Gerüste in  $[\text{Cu}_{12}(\text{NPEt}_3)_8]^{4+}$  und  $[\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]^{4-}$ . Das ist in Anbetracht der hohen Ladungsdifferenz dieser Ionen ein überraschender Befund und ein Hinweis darauf, daß die Cu–N-Bindung in beiden Fällen gleich stark ausgeprägt ist. Bei dem elektronenarmen Kation  $[\text{Cu}_{12}(\text{NPEt}_3)_8]^{4+}$  spricht das für eine Übertragung von Elektronendichte des Phosphanliganden auf das Stickstoffatom. Diese Polarisierung der N–P-Bindung steht mit der entsprechenden Grenzformel  $\mu_3$ -verbrückender Phosphanimino-Liganden im Einklang. Das Anion von **9** kann wie  $[\text{Cu}_{12}(\text{NPEt}_3)_8]^{4+}$  als Ausschnitt aus der  $\text{Cu}_3\text{N}$ -Struktur angesehen werden [23], die dem  $\text{ReO}_3$ -Strukturtyp mit inverser Besetzung der Kanten und Ecken entspricht. In einem Kalottenmodell von **9** erkennt man die sehr unvollständige Abschirmung der Kupferatome durch die Phenylgruppen der Liganden, was möglicherweise die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung bedingt.

Die Struktur des bereits früher beschriebenen  $[\text{Cu}_{24}(\text{NPh})_{14}]^{4-}$ -Anions in **10** kann von dem Cu-Kuboktaeder in **9** abgeleitet werden, indem zwei zusätzliche hexagonale Ebenen aus Cu-Atomen parallel zu einer der vorhandenen (z. B. Cu(1), Cu(2), Cu(6), Cu(1 A), Cu(2 A), Cu(6 A)) eingeschoben werden [vgl. 7]. Jede zweite der dadurch entstandenen Vierecksflächen wird von  $\mu_4$ -Phenylimidoliganden überlappt; wie bei **9** befinden sich über allen Dreiecksflächen  $\mu_3$ -(NPh)<sup>2-</sup>-Liganden. Bei dem Versuch, das Anion von **10** wieder formal in  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Untereinheiten zu zerlegen, findet man zwölf zum Teil stark verzerrte Ringe. Über ein weiteres Beispiel für diesen Strukturtyp wurde kürzlich berichtet. Dabei handelt es sich um einen neutralen Cluster der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_{24}(\text{PR})_{12}]$  (R =  $\text{Me}_2(\text{PrMe}_2\text{C})\text{Si}$ ) [24].

#### 4 Diskussion

In den Verbindungen **1–10** haben die Kupferatome ausschließlich die Oxidationsstufe +I. Geht man von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salzen aus, so findet während der Reaktion eine Reduktion durch die Stickstoffkomponente statt. Auffällig ist bei den Umsetzungen von Kupfersalzen mit Metallamiden  $\text{LiNHR}$  sowie mit  $\text{Me}_3\text{SnNH}^t\text{Bu}$ , daß die N-Atome im Reaktionsverlauf sowohl protoniert (vgl. **4**) als auch deprotoniert werden können (vgl. **6**, **9**), wodurch neutrale Aminliganden bzw. zweifach negativ geladene Imidoliganden gebildet werden. Die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen machen deutlich, daß Kupfer eine lineare Koordination durch die Stickstoffatome der Amido- bzw. Imido-

liganden anstrebt. Bei letzteren kommt es – bedingt durch den höheren Verbrückungsgrad dieser Liganden – zu einer Verzerrung der linearen N–Cu–N-Achse, wovon die Cu–N-Bindungslängen nicht beeinflusst werden. Diese liegen für alle besprochenen Verbindungen zwischen 184,5(5) und 191,3(4) pm, lediglich bei **4** gibt es mit 196,3(6) pm einen größeren Abstand innerhalb der  $[\text{CuClNH}_2^t\text{Bu}]$ -Gruppen.

Die kürzesten Cu–Cu-Abstände findet man in den Verbindungen **10** (249,5(2) pm) und **6** (258,0(1) pm). Aufgrund theoretischer Untersuchungen geht man davon aus, daß signifikante Cu–Cu-Wechselwirkungen erst bei einer Annäherung der Metallatome auf etwa 220 pm vorliegen [25]. Auch jüngere Rechnungen mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie an Komplexen mit kurzen Cu–Cu-Abständen (245,3 bzw. 235,3 pm) zeigen, daß diese auf starke Cu–N-Bindungen sowie die Struktureigenschaften der Chelatliganden zurückzuführen sind [26]. Die Cu–Cu-Kontakte in den besprochenen Verbindungen können daher allenfalls als schwache Dispersions-Wechselwirkungen interpretiert werden.

Die Moleküle **3**, **5**, **6**, **9** und **10** weisen als zugrundeliegendes Strukturelement einen annähernd planaren  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Ring auf (bei **6** und **10** verzerrt), welcher ganz unterschiedliche Substituenten am Stickstoffatom aufweist. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich wird, nimmt bei zunehmender Komplexgröße sowohl das Verhältnis Cu:N als auch der Verbrückungsgrad der Stickstoffatome zu. Die Tendenz zur Ausbildung der  $\text{Cu}_4\text{N}_4$ -Einheit wurde auch bei den meisten bekannten, diorganylamidoverbrückten Kupferkomplexen beobachtet [2–4, 27, 28]. Im Unterschied zu diesen zeigen die vorliegenden Ergebnisse jedoch, daß bei Einsatz von monoorganylsubstituierten Lithiumamiden  $\text{LiNHR}$  sowie Lithiumimiden  $\text{Li}_2\text{NR}$  mit elektronenziehenden organischen Resten R die Aggregation der Ringe über gemeinsame Kanten möglich ist (vgl. **6**, **9**, **10**). Dies wird allerdings nur im Falle von Imidobrückenliganden beobachtet, welche bei der Bildung von **6** und **9** erst im Reaktionsverlauf entstehen. Faßt man die Koordinationsarten der verschiedenen N-Liganden zusammen, so ergibt sich folgende Abstufung, die im Einklang steht mit der Anzahl der Valenzelektronen, die das N-Atom für koordinative Bindungen zu den Metallatomen zur Verfügung stellen kann:

**Tabelle 2** Vergleich der Verbindungen **3**, **5**, **6**, **9** und **10**

Komplex/Komplexanion	Cu : N-Verhältnis	Verbrückungsart der N-Atome
$[\{\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2\}_4]$ ( <b>3</b> )	1	$\mu_2$
$[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8] = [\{\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_4\}_2]$ ( <b>5</b> )	1	$\mu_2$
$[\text{Cu}_6(\text{NMes})_2(\text{NHMes})_3]^-$ ( <b>6</b> )	1,2	$\mu_3/\mu_2$
$[\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]^{4-}$ ( <b>9</b> )	1,5	$\mu_3$
$[\text{Cu}_{24}(\text{NPh})_{14}]^{4-}$ ( <b>10</b> )	1,71	$\mu_4/\mu_3$

- Aminliganden ( $\text{NR}_3$ ):  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  (**2**),  $(\text{NH}_2^t\text{Bu})$  (**4**) sind terminal an ein Cu-Atom gebunden.
- Amidoliganden ( $\text{NR}_2^-$ ):  $(\text{NPh}_2)^-$  (**1**),  $(\text{N}(\text{SnMe}_3)_2)^-$  (**3**),  $(\text{NH}^t\text{Bu})^-$  (**5**),  $(\text{NHMe})^-$  (**6**, **8**),  $(\text{NHPH})^-$  (**8**) wirken als  $\mu_2$ -Brücken zwischen zwei Metallatomen (Cu/Cu bzw. Cu/Li). (Ausnahme: Der terminal an ein Cu-Atom gebundene  $(\text{NHMe})^-$ -Ligand in **7**.)
- Imidoliganden ( $\text{NR}^{2-}$ ):  $(\text{NMe})^{2-}$  (**6**);  $(\text{NPh})^{2-}$  (**9**, **10**) können  $\mu_3$ - oder  $\mu_4$ -Brückenfunktion zwischen Cu-Atomen einnehmen.

Die Komplexe **1**, **4**, **7** und **8** deuten auf das Vorliegen reaktiver, ionischer Fragmente beim Aufbau größerer Cluster hin. So können etwa die  $[\text{ClCuNH}_2^t\text{Bu}]^-$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]^+$ -Einheiten in **4** als Zwischenstufen bei der Bildung von  $[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$  (**5**) angesehen werden, während  $[\{\{\text{Li}(\text{dme})\}[\text{Cu}(\text{NHMe})(\text{NHPH})]\}_2]$  (**8**) ein Bindeglied zwischen der mesitylamido-/mesitylimido-verbrückten Verbindung **6** und der phenylimido-verbrückten Verbindung **9** darstellt. Ergänzende spektroskopische Untersuchungen zu den Bildungsmechanismen sind vorgesehen.

## 5 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Etherische Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon, Kohlenwasserstoffe über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und anschließend destilliert. Tris(trimethylstannyl)amin [29] sowie CuCl [30], CuBr [30],  $\text{CuCl}_2$  [31],  $\text{CuSCN}$  [32] und  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  [33] wurden entsprechend Literaturvorschrift dargestellt bzw. gereinigt. Die Analysedaten von **1–9** für C, H und N stimmen mit den angegebenen Formeln überein.

**Darstellung von  $\text{LiNHR}$  ( $\text{R} = ^t\text{Bu}, \text{Cy}, \text{Mes}, \text{Ph}$ ).** 0,1 mol des betreffenden Alkyl- oder Arylamins (vor Gebrauch destilliert) werden in 200 ml *n*-Hexan vorgelegt und unter Eiskühlung und guter Durchmischung 62,5 ml *n*-BuLi (1,6 M Lsg. in *n*-Hexan) zugetropft. Dabei fällt LiNHR als weißes Pulver aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Die Darstellung von  $\text{LiNPh}_2$  und  $\text{Li}_2\text{NPh}$  erfolgt auf analoge Weise in Diethylether, wobei für  $\text{Li}_2\text{NPh}$  125 ml *n*-BuLi eingesetzt werden.

**Darstellung von  $\text{LiN}(\text{SnMe}_3)_2 \cdot (\text{thf})$ .** 7 ml (20 mmol)  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  werden in 30 ml THF vorgelegt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  werden 11,6 ml MeLi (1,729 M Lsg. in Diethylether) zugetropft und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Nach Abdestillation aller flüchtigen Bestandteile wird das weiße Reaktionsprodukt aus Pentan/THF (10:1) umkristallisiert (Ausbeute: 67%,  $^{119}\text{Sn}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 63,5$  (dez)).

**Darstellung von  $\text{Me}_3\text{SnNH}^t\text{Bu}$ .** 40 g (0,2 mol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , gelöst in 200 ml Diethylether, werden einer Lösung von 15 g  $\text{LiNH}^t\text{Bu}$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Nach der halben sowie nach vollendeter Zugabe wird jeweils 2 h unter Rückfluß erhitzt. Ausgefallenes LiCl wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Vakuumdestillation ( $K_p$   $56^\circ\text{C}$  bei  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr, Ausbeute: 87%,  $^{119}\text{Sn}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 39$  (dez)).

**$[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2][\text{Cu}(\text{NPh}_2)_3]$  (**1**).** Eine Suspension von 0,23 g (2,32 mmol) CuCl und 0,24 ml (2,32 mmol)  $\text{PME}_3$  in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird mit 1,22 g (6,96 mmol)  $\text{LiNPh}_2$  versetzt und 1 h gerührt. Nach Abtrennen der orangefarbenen Lösung vom Niederschlag wird mit *n*-Heptan überschichtet. Im Verlauf einer Woche entstehen in der etherischen Phase blaßgelbe Kristalle von **1** (Ausbeute 15%).

**$[\text{ClCuN}(\text{SnMe}_3)_3]$  (**2**).** 0,42 g (4,25 mmol) CuCl werden in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und 2 ml (5,17 mmol)  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  zupipettiert, wodurch sich die Trübung verstärkt. Erhitzen unter Rückfluß (3 h) führt zur Bildung einer schwach gelb gefärbten Lösung, in der innerhalb 12 h farblose, kubische Kristalle von **2** entstehen (Ausbeute 42%). Anstelle von CuCl kann auch CuBr verwendet werden. **2** erhält man außerdem bei der Reaktion von 0,92 g (9,3 mmol) CuCl mit 1,62 ml (4,65 mmol)  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  in 30 ml THF. Die während dreistündigem Erhitzen unter Rückfluß entstandene, braune Suspension wird filtriert und das orangefarbene Filtrat 2 Tage bei  $0^\circ\text{C}$  ruhiggestellt.

**$[\{\text{CuN}(\text{SnMe}_3)_2\}_4]$  (**3**).** Bei Zugabe von 0,94 g (2,37 mmol)  $\text{LiN}(\text{SnMe}_3)_2 \cdot (\text{thf})$  zu einer Suspension von 0,16 g (0,89 mmol)  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  in 25 ml DME bildet sich langsam eine rötliche Lösung, welche 3 h unter Rückfluß erhitzt wird. Innerhalb von 10 Tagen kristallisiert **3** in Form farbloser Stäbchen, deren Ausbeute man durch Einengen der Reaktionslösung erhöhen kann (Ausbeute: 57%).

**$[\text{Cu}_{16}(\text{NH}_2^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}_{16}]$  (**4**).** Zu 1,11 g (8,26 mmol)  $\text{CuCl}_2$  in 50 ml DME werden 2,2 ml (13,24 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnNH}^t\text{Bu}$  pipettiert, worauf sich eine schwarze Suspension bildet. Nach Filtration erhält man eine grünliche Lösung, welche sich innerhalb 12 h hellgelb färbt. Diese wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und stark eingeeengt, worauf nach einigen Tagen farblose Kristalle von **4** entstehen (Ausbeute: 25%).

**$[\{\text{CuNH}^t\text{Bu}\}_8]$  (**5**).** 0,32 g (2,58 mmol)  $\text{CuSCN}$  in 40 ml DME werden durch Zugabe von 0,3 g (3,85 mmol)  $\text{LiNH}^t\text{Bu}$  in eine gelbe Lösung überführt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß läßt man langsam abkühlen, wobei sich große farblose Kristalle von **5** bilden (Ausbeute: 63%). **5** läßt sich analog auch bei Verwendung von CuCl isolieren.

**$[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Cu}_6(\text{NHMe})_3(\text{NMe})_2]$  (**6**).** 0,21 g (1,73 mmol)  $\text{CuSCN}$  ergeben nach Zugabe von 0,73 g (5,19 mmol)  $\text{LiNHMe}$  in 25 ml DME eine braune Lösung, welche 3 h unter Rückfluß erhitzt wird. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und mit *n*-Hexan überschichtet, was die Bildung von **6** in Form schwach gelber Kristalle zur Folge hat (Ausbeute: 30%). Bei Verwendung von CuBr verläuft die Darstellung analog.

**$[\text{PPh}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CuNHMe}]$  (**7**).** Zu einer Suspension von 0,29 g (1,62 mmol)  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  und 0,41 g (1,09 mmol)  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  in 25 ml DME werden 1,46 g (10,34 mmol)  $\text{LiNHMe}$  gegeben. Diese Mischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, die dunkelbraune Lösung abgetrennt und mit *n*-Hexan überschichtet. **7** kristallisiert nach 2–3 Tagen in Form orangefarbener Plättchen (Ausbeute: 55%).

**$[\{\{\text{Li}(\text{dme})\}[\text{Cu}(\text{NHMe})(\text{NHPH})]\}_2]$  (**8**).** 0,2 g (1,64 mmol)  $\text{CuSCN}$  werden mit 0,4 g (2,87 mmol)  $\text{LiNHMe}$  in 20 ml DME in Lösung gebracht. Bei  $-15^\circ\text{C}$  erfolgt die Zugabe von 0,11 g (1,07 mmol)  $\text{LiNHPH}$ . Während langsamer Erwär-

**Tabelle 3** Daten zu den Stukturanalysen von 1–5

	1	2	3	4	5
Formel	C <sub>44</sub> H <sub>50</sub> N <sub>3</sub> CuLi <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> NCuSn <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Sn <sub>8</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>132</sub> N <sub>12</sub> Cl <sub>16</sub> Cu <sub>16</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>80</sub> N <sub>8</sub> Cu <sub>8</sub>
Formelmass (g)	730,29	604,38	1620,54	2461,50	1085,36
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> 3	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Formeleinheiten/EZ	4	8	12	1	1
Temperatur (K)	193	190	190	193	193
Gitterkonstanten					
<i>a</i>	1968,9(4)	1550,4(2)	5534,0(11)	1273,0(3)	1036,0(2)
(pm) <i>b</i>	904,5(2)	1550,4(2)	1403,0(3)	1429,0(3)	1171,0(2)
<i>c</i>	2253,6(5)	1550,4(2)	2032,0(4)	1433,0(3)	1184,0(2)
(°) $\alpha$	90	90	90	64,88(3)	61,00(3)
$\beta$	99,48(3)	90	100,18(3)	86,28(3)	71,01(3)
$\gamma$	90	90	90	81,40(3)	88,92(3)
Zellvolumen (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	3958(2)	3726,8(7)	15528(5)	2333,7(8)	1171,0(4)
Meßgerät	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	5,91	52,22	54,09	40,54	35,88
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,225	2,154	2,080	1,751	1,539
Meßbereich 2 $\theta$ (°)	3,58–25,95	2,28–25,97	2,37–28,05	2,11–25,98	3,56–28,17
Gemessene Reflexe	6486	28290	23010	13000	6718
Unabhängige Reflexe	2701	2371	16260	8323	4672
Reflexe mit I > 2 $\sigma$ (I)	2061	2339	14056	3957	2932
R <sub>int</sub> (I > 2 $\sigma$ (I))	0,0390	0,0919	0,0318	0,0522	0,0458
Daten/Parameter	2701/326	2371/96	16231/578	4641/433	3180/270
Goof (F <sup>2</sup> )	1,026	1,265	1,157	1,150	1,133
R <sub>1</sub> -Wert	0,043	0,023	0,037	0,067	0,066
wR <sub>2</sub> -Wert	0,103	0,061	0,107	0,189	0,173

**Tabelle 4** Daten zu den Stukturanalysen von 6–9

	6	7	8	9
Formel	C <sub>57</sub> H <sub>88</sub> N <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> LiO <sub>6</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> NCuP	C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>150</sub> N <sub>8</sub> Cu <sub>12</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>22</sub> · (dme)
Formelmass (g)	1327,50	536,10	773,83	2600,56
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pccn
Formeleinheiten/EZ	6	4	1	4
Temperatur (K)	190	190	193	190
Gitterkonstanten				
<i>a</i>	1557,1(3)	1317,0(3)	777,6(2)	2143,0(4)
(pm) <i>b</i>	2065,3(4)	1423,0(3)	971,4(2)	2304,0(5)
<i>c</i>	3181,5(6)	1472,0(3)	1358,3(3)	2405,0(5)
(°) $\alpha$	91,10(3)	73,48(3)	85,56(3)	90
$\beta$	97,62(3)	84,62(3)	86,19(3)	90
$\gamma$	96,54(3)	86,44(3)	87,89(3)	90
Zellvolumen (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	10069(4)	2631,3(9)	1020,1(4)	11875(4)
Meßgerät	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	19,12	9,13	10,83	21,66
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,314	1,353	1,260	1,455
Meßbereich 2 $\theta$ (°)	2,2–25,06	2,24–26,1	3,74–25,85	1,91–25,1
Gemessene Reflexe	41669	11268	2036	42667
Unabhängige Reflexe	29261	8201	1885	10459
Reflexe mit I > 2 $\sigma$ (I)	16651	3979	1450	4889
R <sub>int</sub> (I > 2 $\sigma$ (I))	0,0257	0,0700	0,0261	0,0783
Daten/Parameter	27394/1970	6591/649	1883/226	7229/687
Goof (F <sup>2</sup> )	1,268	1,008	1,047	1,092
R <sub>1</sub> -Wert	0,096	0,056	0,049	0,056
wR <sub>2</sub> -Wert	0,264	0,112	0,119	0,151

Verwendete Programme:

SHELXS-86 [34], SHELXL-93 [35], Schakal 97 [36], Diamond [37].

mung auf Raumtemperatur entstehen in der rotbraunen Reaktionslösung farblose, stäbchenförmige Kristalle von **8** (Ausbeute: 18 %).

**[[Li(dme)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>][Li(dme)<sub>2</sub>][Cu<sub>12</sub>(NPh)<sub>8</sub>] · (dme) (9)**. Einer Lösung von 0,47 g (3,86 mmol) CuSCN und 0,71 g (5,02 mmol) LiNHMe in 40 ml DME werden bei 0 °C 0,31 g (3,09 mmol) LiNHPh zugesetzt. Bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wachsen große gelbe Kristalle von **9** (Ausbeute 51%).

**[Li(dme)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[Cu<sub>24</sub>(NPh)<sub>14</sub>] · (dme) (10)**. Eine Lösung aus 0,17 g (1,4 mmol) CuSCN und 0,2 g (1,41 mmol) LiNHMe

in 20 ml DME wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 0,11 g (1,05 mmol) Li<sub>2</sub>NPh bildet sich im Verlauf einer Woche in der dunkelbraunen Lösung ein Niederschlag. Dieser wird abgetrennt und das Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet, wonach bei 0 °C orangefarbene Kristalle von **10** entstehen (Ausbeute: 17%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- [1] H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 936.
- [2] S. Gambarotta, M. Bracci, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1883.
- [3] a) P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 573; b) A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3785.
- [4] Hong Chen, M. M. Olmstead, S. C. Shoner, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 451.
- [5] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19.
- [6] U. Riese, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 528.
- [7] A. Decker, D. Fenske, K. Maczek, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2863.
- [8] K. Chi, J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3111.
- [9] J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Acta Crystallogr.* **1997**, B53, 662.
- [10] R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 676.
- [11] S. Anderson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **1985**, A39, 297.
- [12] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 175.
- [13] L. S. Khaikin, A. V. Belyakov, G. S. Kcptev, A. V. Golubinskij, L. V. Vil'kov, N. V. Girbasova, E. T. Bogorodovskij, V. S. Zavgorodnij, *J. Mol. Struct.* **1980**, 66, 191.
- [14] R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 327.
- [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin–New York 1985, S. 1002.
- [16] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **1988**, A42, 691.
- [17] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **1985**, A40, 177.
- [18] H. Link, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe (in Vorbereitung).
- [19] a) J. F. Richardson, J. M. Ball, P. M. Boorman, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 1271; b) H. Gruber, U. Müller, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 171.
- [20] a) G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139; b) G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 113; c) M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 73.
- [21] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 311.
- [22] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 242.
- [23] U. Zachwieja, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 175.
- [24] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1894.
- [25] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5536.
- [26] F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4066.
- [27] M. Veith, K. L. Woll, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2383.
- [28] D. Barr, A. J. Edwards, S. Pullen, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1875.
- [29] W. L. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 305.
- [30] R. N. Keller, H. D. Wycoff, in: *Inorganic Synthesis*, Vol. 2, W. C. Ferneliuss (Hrsg.), McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York-London 1946, S. 1.
- [31] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Kupfer Teil HB 1, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 254.
- [32] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Kupfer Teil HB 2, Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 868.
- [33] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Kupfer Teil HB 2, Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 874.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86-Program for the solution of crystal structures*, Göttingen 1986.
- [35] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93-Program for crystal structure determination*, Göttingen 1993.
- [36] E. Keller, *Schakal 97, A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular and Crystallographic models*, Universität Freiburg 1997.
- [37] K. Brandenburg, *Diamond 2.1 a – Visual Crystal Structure Information System*, Crystal Impact GbR, Bonn 1999.