

N,N-Dimethylcarbamato-Komplexe von Kupfer und Zink

J. Klunker, M. Biedermann, W. Schäfer* und H. Hartung*

Halle (Saale), Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1998.

Inhaltsübersicht. Es wird über Reaktionen des 1:1-Dimethylamin-Kohlendioxid-Adduktes (Dimcarb) mit den Metallen Kupfer und Zink berichtet. Dimcarb reagiert mit Kupfer bei Anwesenheit von Sauerstoff zu dem *N,N*-Dimethylcarbamatokupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{HNMe}_2)_2]$ (**1**). Zink löst sich in Acetonitril-Dimcarb-Gemischen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{Zn}_2 \cdot (\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5] \cdot \text{MeCN}$ (**3**) spontan auf. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend von der Reinheit des Metalls ab, mit hochreinem Zink findet keine Reaktion statt. Aus letzterem kann aber **3** durch Elektrosynthese in Acetonitril-Dimcarb-Lösungen erhalten werden.

Die Strukturen von **1** und **3** wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt. Während **1** als verzerrt-oktaedrischer Einkernkomplex vorliegt, in dem die Carbamatliganden mit beiden O-Atomen am Cu-Atom koordiniert sind (Chelatfunktion), ist das Anion von **3** ein Zweikernkomplex, in dem die Zinkatome über drei Carbamatliganden verbrückt sind und durch jeweils einen weiteren einzähnig-terminalen Carbamatliganden eine tetraedrische Koordinationssphäre besitzen.

N,N-Dimethylcarbamato Complexes of Copper and Zinc

Abstract. Reactions of the 1:1 adduct of dimethylamine and carbon dioxide (dimcarb) with metallic copper and zinc, respectively, are reported. Dimcarb gives with copper in the presence of oxygen the *N,N*-dimethylcarbamato copper(II) complex $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{HNMe}_2)_2]$ (**1**). Zinc spontaneously dissolves in a dimcarb-acetonitrile mixture under generation of hydrogen and giving $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{Zn}_2 \cdot (\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5] \cdot \text{MeCN}$ (**3**). The rate of this reaction is strongly depending on the purity of the metal, high purity zinc doesn't react. But **3** can be prepared from it by electrosynthesis.

The crystal structures of **1** and **3** were determined by X-ray analysis. In **1** the copper atom has a distorted octahedral coordination sphere in which the two carbamate ligands are chelating. In the homoleptic complex anion of **3** two zinc atoms are bridged by three carbamate ligands whereas the other two carbamate ligands are coordinated monodentately.

Keywords: Copper, Zinc, *N,N*-Dimethylcarbamato Complexes; Electrosynthesis; Crystal Structures

1 Einleitung

Dimethylamin-Kohlendioxid-Addukte werden erfolgreich für organische Synthesen eingesetzt. Das flüssige 1:1-Addukt („dimethyl amin carbon dioxide“, in der Literatur [1] und im folgenden kurz als Dimcarb bezeichnet) stellt aufgrund seines Siedepunktes von

61 °C einen gut handhabbaren Ersatz für Dimethylamin dar. Eine Übersicht zu diesem System wurde von Schroth et al. [1] publiziert. Über die Reaktivität dieses Systems gegenüber Metallen ist bisher kaum etwas bekannt [2], obwohl es infolge seiner elektrischen Leitfähigkeit als potentieller Elektrolyt für elektrochemische Stromquellen angesehen werden kann.

In flüssiger Phase liegen in dem System offensichtlich Dimethylammonium- und Dimethylcarbamatfunktionen vor [3]. Das läßt erwarten, daß bei der Reaktion von Dimethylamin-Kohlendioxid-Addukten mit Metallen die entsprechenden Carbamato-Komplexe gebildet werden. Auf diese Weise sollte die Direktsynthese der gegenüber den Diethylhomologen

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. H. Hartung, Prof. Dr. W. Schäfer
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg
Institut für Physikalische Chemie
Mühlpforte 1
D-06108 Halle

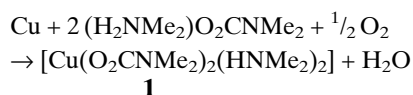
bisher weniger untersuchten *N,N*-Dimethylcarbamato-Metallkomplexe effizient möglich sein. Wir studierten deshalb die Reaktion von Dimcarb sowohl mit Kupfer als auch mit Zink und interessierten uns insbesondere für die Strukturen der entstandenen Verbindungen.

Wie eine Datenbank-Recherche (Cambridge Crystallographic Database, CSD [4]) ergab, liegen bereits von einer ganzen Reihe von Metallkomplexen mit *N,N*-Dialkylcarbamato-Liganden röntgenographisch ermittelte Strukturdaten vor. Die große Mannigfaltigkeit an Strukturtypen beruht vor allem darauf, daß die beiden O-Atome in unterschiedlicher Weise koordinativ wirksam werden können. Im einfachsten Fall tritt der Carbamat-Ligand einzähnig auf, bei Beteiligung beider O-Atome werden sowohl Chelat- als auch Brückenstrukturen ausgebildet. Schließlich kann jedes O-Atom auch als Brückenkopffatom an zwei Metallzentren gebunden sein, so daß neben den Drei- auch Einatombrücken beobachtet werden. Die gleiche Problematik ist auch für Carboxylato-Metallkomplexe charakteristisch [5]. In beiden Fällen gibt es bis heute noch kein volles Verständnis dafür, durch welche Faktoren der jeweils ausgebildete Strukturtyp bestimmt wird. Deshalb kommt einer zuverlässigen Strukturbestimmung in jedem Einzelfall besondere Bedeutung zu.

2 Ergebnisse und Diskussion

Synthese des Kupferkomplexes

Kupfer reagiert bei vollständiger Abwesenheit von Luftsauerstoff nicht mit Dimcarb. Zufuhr von Sauerstoff führt zur spontanen Kupferoxidation unter Bildung von Bis(dimethylamino)-bis(*N,N*-dimethylcarbamato-O,O')kupfer(II) (**1**). Dem Dimcarb wurde zur Erniedrigung der Viskosität Acetonitril zugesetzt. In diesem Gemisch löste sich der Kupferkomplex mit tiefblauer Farbe.

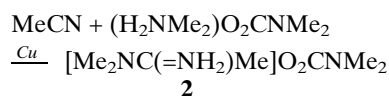


Bei der Reaktion bildet sich in stöchiometrischen Mengen gemäß obiger Gleichung Wasser, das durch Karl-Fischer-Titration bestimmt wurde. Das entstandene Wasser führte nicht zur Hydrolyse des Produktes in der Lösung.

1 ist in seiner Zusammensetzung dem aus CuCl_2 , Diethylamin und CO_2 erhaltenen *N,N*-Diethylcarbamato-Komplex $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNET}_2)_2 \cdot 2 \text{HNET}_2$ [6, 7] analog, für den bisher jedoch keine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. Das aus ihm durch Diethylaminabgabe entstehende $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNET}_2)_2 \cdot \text{HNET}_2$ erwies sich als zentrosymmetrischer Zweikernkomplex, in dem jedes Cu-Atom von vier O-Atomen der verbrückenden Carba-

matliganden und dem N-Atom des Amins koordiniert ist [6, 7].

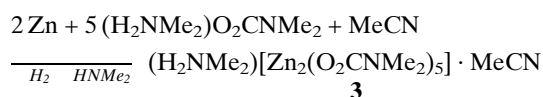
Sauerstofffreie Lösungen von **1** in Dimcarb-Acetonitril reagieren mit metallischem Kupfer weiter. Durch Synproportionierung kommt es offensichtlich zur Bildung einer farblosen Kupfer(I)-Verbindung, aus der mit Sauerstoff sofort wieder **1** gebildet wird. Die Kupfer(I)-Spezies katalysiert die Addition von Acetonitril an Dimethylamin [8]. Es bildet sich *N,N*-Dimethylacetamidin, das sich als *N,N*-Dimethylaminoethan-1-ylidenammonium-dimethylcarbamato (**2**) in Form farbloser, stark hygroskopischer Kristalle abscheidet.



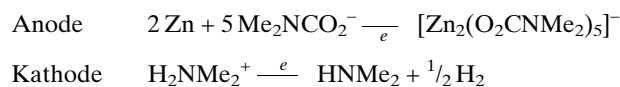
2 konnte von uns mit Hilfe einer Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert werden, über die bisher noch nicht bekannte Kristallstruktur dieser Verbindung wird von uns an anderer Stelle berichtet werden [9]. Es entsteht in geringem Maße auch bei der Oxidation von Kupfer in Acetonitril-Dimcarb-Gemischen in Gegenwart von Sauerstoff. Im Massenspektrum von **2** finden sich sowohl die Molekülionen bzw. Fragmente von *N,N*-Dimethylacetamidin [8] als auch die der Dimethylcarbaminsäure [3].

Synthese des Zinkkomplexes

Zink löst sich in Acetonitril-Dimcarb-Gemischen spontan auf unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des zweikernigen *N,N*-Dimethylcarbamatozink-Komplexes **3**:



Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt entscheidend von der Reinheit des Metalls ab; Zink mit einer Reinheit von 99,999% reagiert praktisch nicht. Die Synthese von **3** gelingt jedoch auch mit hochreinem Zink durch Elektrosynthese. Acetonitril-Dimcarb-Lösungen besitzen infolge der Dissoziation von Dimcarb eine gute Leitfähigkeit, so daß die anodische Auflösung des Zinks unter potentiostatischen Bedingungen ohne weitere Zusätze (Leitsalze) möglich ist. Während an der Anode Zinkationen gebildet werden, kommt es an der Kathode zur Wasserstoffentwicklung:



Die nach Aufarbeitung der Elektrolyselösung erhaltene Verbindung ist mit **3** identisch, wie durch Elementaranalyse und Vergleich der Raman-Spektren nachgewiesen werden konnte.

Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)(\text{HNMe}_2)_2]$ (1**)**

Die Kristallstruktur von **1** ist mit den verwendeten Atombezeichnungen in Abb. 1 dargestellt. Tab. 1 enthält für die Strukturbeschreibung und -diskussion relevante Bindungslängen und -winkel.

Im einkernigen Neutralkomplex sind am Cu-Atom in *trans*-Stellung zwei Dimethylamin- und in Chelatfunktion zwei *N,N*-Dimethylcarbamato-Liganden koordiniert. Obwohl die Bindungswinkel am Cu-Atom für die *trans*-ständigen Ligatortome in keinem Fall weniger als 174° betragen, sind die Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie doch beträchtlich. Dies beruht sowohl auf den durch die Chelatbildung bedingten kleinen Werten für die Winkel O1–Cu–O2 [$57,4(1)^\circ$] und O3–Cu–O4 [$55,9(1)^\circ$] als auch auf den erheblichen paarweisen Unterschieden in den Cu–O-Bindungslängen, die durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufen werden. So sind Cu1–O1 und Cu1–O3 [$1,991(2)/1,977(2)$ Å] um 0,523 bzw. 0,628 Å kürzer als Cu1–O2 und Cu1–O4 [$2,514(2)/2,605(2)$ Å]. Andere Kupfer(II)-Komplexe mit Chelatfunktion des Carbamatliganden stehen für einen Vergleich bisher nicht zur Verfügung. Jedoch werden in fast allen zu **1** analogen oktaedrischen Carboxylato-amino-kupfer(II)-Komplexen ähnlich große Differenzen beobachtet, wie die folgenden Beispiele zeigen: Bis(acetato-O,O')-diammin-kupfer(II) – $2,020/2,674$ Å [10], Bis(benzylthio)acetato-O,O')-bis(pyridin)-kupfer(II) – $2,012/2,510$ Å [11], Bis(*p*-nitrobenzoato-O,O')-bis(pyridin)-

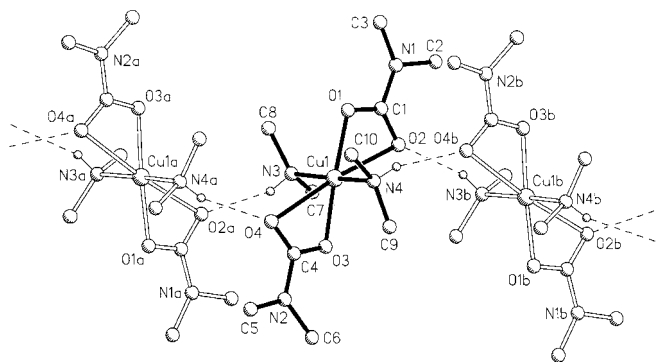


Abb. 1 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{HNMe}_2)_2]$ (**1**); H-Brücken sind gestrichelt dargestellt.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/ $^\circ$ in $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{HNMe}_2)_2]$

Cu1–O1	1,991(2)	O1–Cu1–O2	57,4(1)
Cu1–O2	2,514(2)	O3–Cu1–O4	55,9(1)
Cu1–O3	1,977(2)	N3–Cu1–N4	175,0(1)
Cu1–O4	2,605(2)	O1–Cu1–O4	128,5(1)
Cu1–N3	2,012(2)	O2–Cu1–O3	118,1(1)
Cu1–N4	2,023(3)	N3–Cu1–O1	92,7(1)
C1–O1	1,281(3)	N3–Cu1–O3	87,7(1)
C1–O2	1,249(3)	N4–Cu1–O1	86,7(1)
C4–O3	1,278(4)	N4–Cu1–O3	93,3(1)
C4–O4	1,243(3)	O1–C1–O2	122,0(3)
		O3–C4–O4	123,3(3)

kupfer(II) – $1,939/2,764$ Å [12], Bis(benzoato-O,O')-bis(*N,N*-diethylnicotinamid-*N*)-kupfer(II) – $1,995/2,450$ Å [13]. Die vier O-Atome in **1** sind innerhalb des 3σ -Kriteriums koplanar, das Cu-Atom ist aus der von ihnen gebildeten Ebene nur um $0,0062(3)$ Å in Richtung N3 ausgelenkt. Dem entspricht die gute Übereinstimmung der beiden Cu–N-Abstände von Cu1–N3 = $2,012(2)$ Å und Cu1–N4 = $2,023(3)$ Å; der Erfahrungswert für den Abstand Cu–N(sek. Amin) in Oktaederkomplexen wird in der Literatur [14] mit $2,022$ Å angegeben. Das O_2CN -Grundgerüst ist in beiden Carbamat-Liganden exakt planar. Die bereits diskutierten deutlichen Unterschiede in den Cu–O-Abständen korrelieren mit zwar wesentlich geringeren, aber doch signifikanten Differenzen zwischen den C–O-Bindungslängen: C1–O1 [$1,281(3)$ Å] ist um $0,032$ Å länger als C1–O2 [$1,249(3)$ Å], und C4–O3 [$1,278(4)$ Å] ist um $0,035$ Å länger als C4–O4 [$1,243(3)$ Å]. Als einkernige Carbamat-Metall-Komplexe mit Sechsfachkoordination sind bisher nur $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CNET}_2)(\text{TMEDA})]$ (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) [15] und $[\text{Ti}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2 \cdot (\text{NMe}_2)_2]$ [16] strukturell beschrieben. Im Zink-Komplex ist die Oktaedergeometrie durch den Diaminliganden in *cis*-Anordnung noch stärker als in **1** gestört, die Unterschiede in den Zn–O-Bindungslängen sind mit $0,171$ bzw. $0,221$ Å zwar wesentlich geringer als in **1**, aber doch noch deutlich ausgeprägt. Im sehr stark deformierten TiN_2O_4 -*cis*-Koordinationsoktaeder betragen die Unterschiede in den Ti–O-Abständen für die beiden Chelatringe nur $0,063$ und $0,167$ Å.

Die Komplexeoktaeder in **1** sind über Wasserstoffbrücken miteinander zu Ketten verknüpft (vgl. Abb. 1). Die Geometrie der H-Brücken ist in Tab. 3 angegeben.

Kristallstruktur von $(\text{NH}_2\text{Me}_2)[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5] \cdot \text{MeCN}$ (3**)**

Die Kristallstruktur von **3** ist in den Abbildungen 2 und 3 veranschaulicht, Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Der homoleptische *N,N*-Dimethylcarbamato-Komplex des Zinks liegt als Anion vor und kristallisiert mit Dimethylammonium als Gegenion und einem nicht spezifisch koordiniertem Molekül Acetonitril pro asymmetrischer Einheit der Elementarzelle. In ihm sind zwei Zinkatome über drei Carbamatliganden miteinander verknüpft und außerdem jeweils von einem nur einzähnigen Liganden koordiniert. Die beiden Zinkatome weisen die gleiche Koordinationsgeometrie auf, sind aber nicht symmetrieäquivalent. Einander entsprechende Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht oder nur sehr geringfügig voneinander. Es liegen mäßig verzerrte Koordinationstetraeder mit O–Zn–O-Winkeln zwischen $100,0(1)$ bis $117,0(1)^\circ$ (Zn1) bzw. $103,5(1)$ bis $114,6(1)^\circ$ (Zn2)

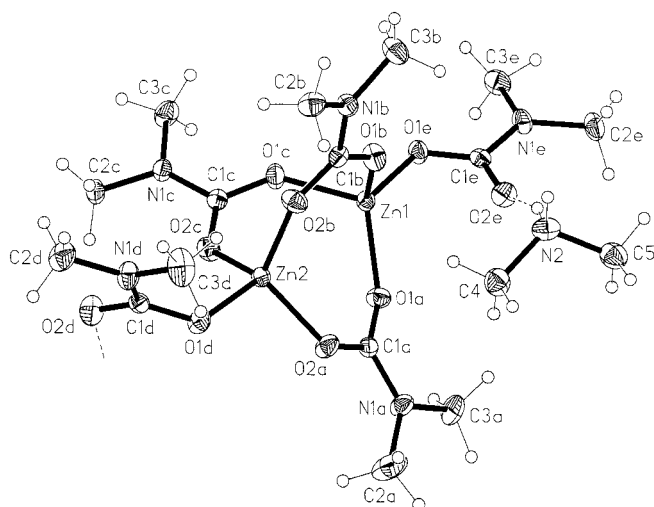


Abb. 2 Struktur des Ionenpaares $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5]$ in Verbindung **3**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K, die H-Atome haben willkürliche Größe. H-Brücken sind gestrichelt dargestellt.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° für das $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5]^-$ -Anion von **3**

Zn1–O1 a	1,937(3)	O1 a–Zn1–O1 b	117,1(1)
Zn1–O1 b	1,951(3)	O1 a–Zn1–O1 c	110,4(1)
Zn1–O1 c	1,967(3)	O1 a–Zn1–O1 e	113,2(1)
Zn1–O1 e	1,935(2)	O1 b–Zn1–O1 c	104,8(1)
Zn2–O2 a	1,934(3)	O1 b–Zn1–O1 e	109,7(1)
Zn2–O2 b	1,928(3)	O1 c–Zn1–O1 e	100,0(1)
Zn2–O2 c	1,941(3)	O2 a–Zn2–O2 b	114,6(1)
Zn2–O1 d	1,918(3)	O2 a–Zn2–O2 c	113,4(1)
C1 d–O1 d	1,286(4)	O2 a–Zn2–O1 d	103,5(1)
C1 d–O2 d	1,240(5)	O2 b–Zn2–O2 c	112,2(1)
C1 d–N1 d	1,355(5)	O2 b–Zn2–O1 d	104,6(1)
C1 e–O1 e	1,290(4)	O2 c–Zn2–O1 d	107,5(1)
C1 e–O2 e	1,248(4)		
C1 e–N1 e	1,359(5)		

vor, deren Mittelwerte¹⁾ mit 109,2(6,0) bzw. 109,3(4,7)° dem Idealwert von 109,5° sehr nahe kommen. Die Zn–O-Abstände liegen im Bereich 1,919(3) bis 1,967(3) Å, ihr Mittelwert beträgt 1,943(14) Å für die verbrückenden und 1,926(12) für die einzähnig-terminalen Liganden.

Die CSD-Strukturdatenbank [4] enthält neben dem bereits erwähnten Einkernkomplex $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CNET}_2) \cdot (\text{TMEDA})]$ [15] nur die Kristallstrukturen von den drei Vierkernkomplexen $[\text{Zn}_4(\text{O}_2\text{CNET}_2)_6\text{Me}_2]$ [17, 18], $[\text{Zn}_4(\text{O}_2\text{CNET}_2)_4\text{Me}_4]$ [17] und $[\text{Zn}_4\text{O} \cdot (\text{O}_2\text{CNET}_2)_6]$ [19] sowie von dem Zweikernkomplex $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CNET}_2)_3(\text{py})\text{Me}]$ [15]. Der letztgenannte Neu-

tralkomplex unterscheidet sich von dem Anion in **3** auffällig nur darin, daß in ihm die Plätze der beiden terminalen Carbamatliganden in **3** durch eine Methylgruppe und einen Pyridinliganden eingenommen werden. Die geometrischen Parameter der $\text{Zn}(\text{OCO})_3\text{Zn}$ -Baueinheit mit einem Mittelwert von 1,956(34) Å für die Zn–O-Abstände stimmen weitgehend mit denen in **3** überein. Auch der Zn...Zn-Abstand von 3,408(2) Å unterscheidet sich nicht wesentlich von dem für **3** beobachteten Wert [3,3129(6) Å]. Ein Zweikernkomplex mit dreifacher Carbamatbrücke liegt auch in $(\text{H}_2\text{N}^i\text{Pr}_2)[\text{Ti}_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_7]$ [20, 21] vor, in dem der Carbamatligand alle drei Koordinationsfunktionen (Brücke, Chelat, einzähnig) ausübt.

Von Interesse für eine Strukturdiskussion von **3** ist auch ein Vergleich zwischen den beiden chemisch ungleichwertigen C–O-Bindungslängen in den einzähnigen Carbamatliganden. Sie unterscheiden sich um 0,042(4) Å (C1 e) bzw. 0,045(4) Å (C1 d). Diese Differenzen sind zwar wesentlich geringer als der Unterschied zwischen den Standardwerten für die Bindungslängen $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--O}$ von 1,35 Å und $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{O}$ von 1,21 Å [22], aber doch noch deutlich ausgeprägt und größer als beispielsweise im ionischen Ammoniumcarbammat, für das C–O-Abstände von 1,289(5) und 1,279(5) Å bestimmt wurden [23].

Im Kristallgitter von **3** bildet jedes Dimethylammoniumkation je eine N–H...O-Brücke über die nicht-

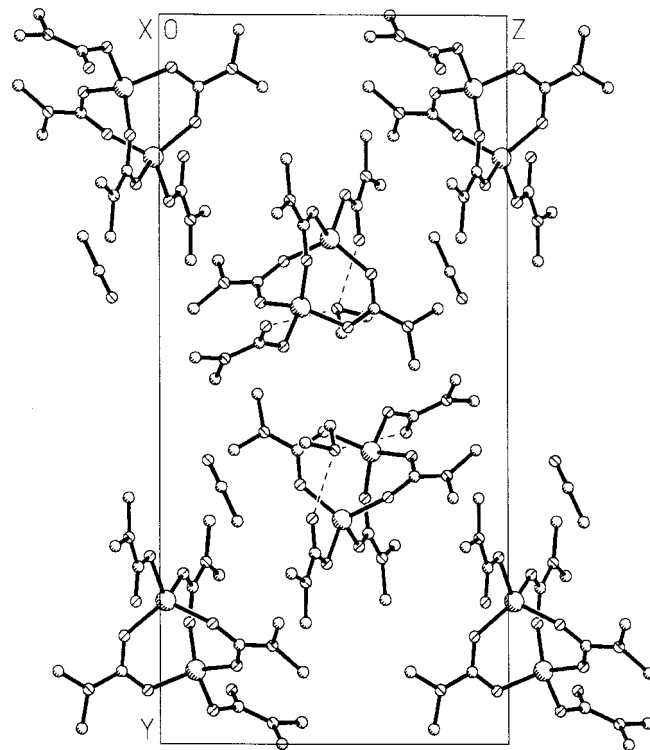


Abb. 3 Projektion der Kristallstruktur von $(\text{H}_2\text{NMe}_2) \cdot [\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5] \cdot \text{MeCN}$ (**3**) in [100]-Richtung. Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen, H-Brücken gestrichelt dargestellt.

¹⁾ Die hier wie im folgenden für Mittelwerte angegebenen Standardabweichungen sind nicht aus den Standardabweichungen der Einzelwerte abgeleitet, sondern stellen die in üblicher Weise berechneten Standardabweichungen der Mittelwerte und damit ein Maß für die Streuung der Einzelwerte dar.

koordinierenden O-Atome der einzähnigen Carbamatliganden zu zwei Komplexanionen, die in der kristallographischen *x*-Richtung um eine Translationsperiode versetzt sind, aus (vgl. Abb. 2 und 3 sowie Tab. 3), so daß auch hier von einer Art Kettenstruktur gesprochen werden kann.

Tabelle 3 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen/Å, ° in den Kristallen von $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{NHMe}_2)_2]$ (**1**) und $(\text{NH}_2\text{Me}_2)[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5] \cdot \text{MeCN}$ (**3**)

	N...O	H...O	N-H...O
Verbindung 1			
N3...O2 ^{a)}	2,835(3)	2,09(3)	151(3)
N4...O4 ^{b)}	2,865(3)	2,11(3)	154(3)
Verbindung 3			
N2...O2 ^{c)}	2,680(5)	1,69(6)	168(5)
N2...O2 ^{d)}	2,711(5)	2,02(5)	154(4)

a) 0,5 + *x*, *y*, 0,5 – *z*

b) –0,5 + *x*, *y*, 0,5 – *z*

c) –1 + *x*, *y*, –1 + *z*

d) *x*, *y*, –1 + *z*

3 Experimenteller Teil

Synthesen

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Das Dimethylamin-Kohlendioxid-Addukt (Dimcarb) wurde nach Literaturvorschrift [1] synthetisiert. Acetonitril (Merck) hatte einen Wassergehalt von 50 ppm. Die Elektrosynthesen wurden mit einem Potentiostaten PAR 273 A (EG & G) durchgeführt. Die Potentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode (SCE).

Bis(N,N-dimethylcarbamato-O,O')-bis(dimethylamino)-kupfer(II) $[\text{Cu}(\text{HNMe}_2)_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2]$ (**1**): 10 mmol Cu-Pulver (99,8%, Riedel-de Haen) werden in einem 500 ml Schlenkgefäß in 50 ml Acetonitril und 30 mmol Dimcarb suspendiert. Das Schlenkgefäß wird mit Sauerstoff befüllt, verschlossen und bis zur vollständigen Kupferauflösung geschüttelt (ca. 2 h bei Raumtemperatur). Nach dem Einengen der tiefblauen Lösung im Vakuum auf 10 ml kristallisiert der Komplex bei 0 °C. Das Produkt wird abfiltriert und aus einem Gemisch von Acetonitril und Dimcarb (20:1) umkristallisiert. Die nadelförmigen blauen Kristalle sind nicht vakuumstabil, können aber bei Raumtemperatur unter Dimethylamin gelagert werden. Ausbeute: 2,9 g (88% d. Th.). $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$ (*M* = 329,89 g/mol); C 35,96 (ber. 36,41); H 7,54 (7,94); N 16,41 (16,98)%. Wegen der thermischen Instabilität gegenüber dem Raman-Laser konnte von Verbindung **1** kein Raman-Spektrum erhalten werden.

N,N-Dimethylaminoethan-1-ylidenammonium-dimethylcarbamat $[\text{Me}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{Me}]\text{O}_2\text{CNMe}_2$ (**2**): Eine Lösung von 50 mmol Dimcarb in 10 ml Acetonitril wird in einem 100 ml Schlenkgefäß kurz mit trockenem Sauerstoff gespült und ein Kupferblech (30×10×0,2 mm) zugegeben. Nach

einigen Tagen verschwindet die zunächst blaue Färbung der Lösung, und es bilden sich kubische, farblose Kristalle von **2**, die aus Ethylacetat und Dimcarb (20:1) umkristallisiert werden. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (*M* = 175,24 g/mol); C 48,02 (ber. 47,98); H 9,51 (9,78); N 23,88 (23,98)%; Raman-Spektrum $[\text{cm}^{-1}]$ 3009 m, 2934 s, 2847 m, 2778 w, 1630 w, 1502 m, 1445 s, 1422 m, 1386 w, 1266 w, 1136 w, 1055 w, 1025 m, 948 m, 828 s, 750 s, 608 m, 570 m, 497 m, 450 m; Massenspektrum (Temperatur der Ionenquelle: 200 °C, Ionisationsenergie: 70 eV) *m/e* 90 (3%) $[\text{Me}_2\text{N}=\text{C}(\text{OH})_2]^+$, 89 (50%) $[\text{Me}_2\text{N}=\text{C}(\text{OH})\text{O}]^+$, 88 (14%) $[\text{Me}_2\text{N}=\text{COO}]^+$, 87 (7%) $[\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{=NH}_2)\text{Me}]^+$, 86 (100%) $[\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{=NH})\text{Me}]^+$, 72 (12%) $[\text{Me}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}]^+$, 71 (24%) $[\text{Me}-\text{C}(\text{=NH})\text{NH}=\text{CH}_2]^+$, 57 (53%) $[\text{Me}-\text{CN}_2\text{H}_2]^+$ und $[\text{Me}-\text{N}=\text{C}=\text{O}]^+$.

Dimethylammonium-tris(μ-N,N-dimethylcarbamato-O,O')-bis(N,N-dimethylcarbamato-O)dizinkat-Acetonitrilsolvat $[\text{H}_2\text{NMe}_2][\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**): Die Verbindung wird auf zwei Wegen erhalten:

a) Spontane Auflösung von Zink

In 0,1 mol Dimcarb und 10 ml Acetonitril werden 10 mmol Zink (Reinheit < 3 N) eingetragen. Zink löst sich unter Wasserstoff- und Dimethylaminentwicklung, und der Komplex kristallisiert bereits während der Reaktion als farblose Nadeln aus. Umkristallisation aus Acetonitril/Dimcarb 10:1. Ausbeute: 3,1 g (94% d. Th.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Zn}_2$ (*M* = 658,35 g/mol); C 34,04 (ber. 34,67); H 5,78 (6,28); N 14,64 (14,89)%; Raman-Spektrum $[\text{cm}^{-1}]$ 3027 m, 2939 s, 2874 s, 2249 m, 1460 s, 1412 m, 1284 m, 1055 m, 918 w, 898 m, 850 s.

b) Elektrosynthese

Die potentiostatische Elektrosynthese wird in einer ungeteilten zylindrischen Glas-Elektrolysezelle durchgeführt. Anode: stabförmige Zinkelektrode (5 N, Chempur), Durchmesser 10 mm; Kathode: Platinnetzlektrode; Bezugslektrode: Kalomelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare und Glasdiaphragma. Der Elektrolyt besteht aus einer Acetonitril/Dimcarb-Mischung im Verhältnis 1:1. Die Zinkanode wird zunächst 5 min bei –1,8 V aktiviert, die anschließende Elektrolyse wird bei einem Potential von –1,1 V durchgeführt. Im Verlauf der Elektrolyse steigt der Strom auf ca. 75 mA. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt gerührt und mit Argon durchspült. Das Produkt kristallisiert nach Einengen des Elektrolyten im Vakuum aus und wird anschließend umkristallisiert. Stromausbeute: 96%.

Röntgenkristallstrukturanalysen von **1** und **3**

Für die Kristallstrukturuntersuchungen wurden geeignete Einkristalle der Verbindungen **1** und **3** bei 200 K auf einem STADI4-Diffraktometer der Firma Stoe & Cie mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71073$ Å) vermessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung). Die Gitterkonstanten wurden auf der Grundlage einer Least-Squares-Verfeinerung der Einstellungswinkel von 82 (**1**) bzw. 88 (**3**) Reflexen im 2θ -Bereich 10,2–15,7° (10,0–14,8°) bestimmt. Zur Datenreduktion wurden Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie bei **3** eine empirische Absorptionskorrektur auf der Grundlage von ψ -Scans durchgeführt.

Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf F^2 verfeinert. Dabei erhielten die Nicht-H-Atome anisotrope

Auslenkungsparameter. Die Lagen der H-Atome konnten Differenzfourier-Synthesen entnommen werden, sie wurden in der Verfeinerung nach dem Reitermodell mit isotropen Auslenkungsparametern behandelt. Die Kristalldaten und relevante Details der beiden Strukturanalysen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Für die Berechnungen und die Anfertigung der Zeichnungen wurden die Programme SHELXS-86 [24], SHELXL-93 [25] und XP/PC [26] verwendet.

Tabelle 4 Kristalldaten und Angaben zu den Röntgenkristallstrukturanalysen

	1	3
Summenformel	C ₁₀ H ₂₆ CuN ₄ O ₄	C ₁₉ H ₄₁ N ₇ O ₁₀ Zn ₂
Molmasse/g mol ⁻¹	329,89	658,33
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pbca	P2 ₁ /n
Gitterparameter: a/Å	11,216(3)	9,5782(8)
b/Å	16,673(4)	25,186(2)
c/Å	17,320(3)	12,663(1)
β/°	90,0	103,375(6)
V/Å ³	3238,9(13)	2972,0(4)
Z	8	4
F(000)	1400	1376
D _{röntg.} /g cm ⁻³	1,353	1,471
μ(MoKα)/cm ⁻¹	1,363	1,672
Kristallgröße/mm ³	0,42 × 0,20 × 0,15	0,42 × 0,28 × 0,15
Standardreflexe	(200), (080), (008)	(002), (060), (30 $\bar{1}$)
max. Intensitäts-schwankung/%	6,9	7,1
2 θ _{max} /°	52,0	50,0
hkl-Bereich ^{a)}	–13/13, –20/20, –21/21	–11/11, –29/29, –15/15
Reflexanzahl: gemessen	6364	10474
unabhängig (R _{int})	3182 (0,0301)	5237 (0,0276)
beobachtet (I > 2σ(I))	2278	4213
verfeinerte Parameter	189	352
Wichtungskoeffizienten a/b ^{b)}	0,0307/1,1167	0,0514/3,0114
Koeff. d. empir. Extinktionskorrektur	0,00055(11)	–
Transmissionsfaktoren	–	0,5499/0,6748
T _{min} /T _{max}	–	–
R1/wR2/S (alle Daten)	0,0657/0,0881/1,131	0,0541/0,1110/1,100
R1/wR2/S (I > 2σ(I))	0,0343/0,0725/1,139	0,0372/0,0959/1,087
(Δ/σ) _{max} im letzten Zyklus	–0,001	–0,001
min./max. Restelektronendichte/e Å ⁻³	–0,229/0,254	–0,471/0,540

^{a)} Es wurden die Oktanten +h, +k, +l und –h, –k, –l (**1**) bzw. die Quadranten ±h, +k, –l und ±h, –k, +l (**3**) vermessen.

^{b)} $w = \frac{1}{\sigma^2 F_o^2 + a P^2 + b P}$ mit $P = \frac{1}{3} F_o^2 + 2 F_c^2$

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-408421 (**1**) und CSD-408422 (**3**) angefordert werden.

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] W. Schroth, J. Andersch, H.-D. Schädler, R. Spitzner, *Chem.-Ztg.* **1989**, *113*, 261.
- [2] W. Schäfer, J. Klunker, DE-OS 195 33 265 A1.
- [3] W. Schroth, H.-D. Schädler, J. Andersch, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 129.
- [4] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Soc.* **1983**, *16*, 146.
- [5] M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *36*, 1.
- [6] F. Calderazzo, D. B. Dell'Amico, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 145.
- [7] E. Agostinelli, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, D. Fiorani, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 729.
- [8] G. Rousselet, D. Capdevielle, M. Maumy, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 6395.
- [9] M. Biedermann, H. Hartung, J. Klunker, W. Schäfer, Publikation in Vorbereitung.
- [10] M. Bukowska-Strzyzewska, *Rocz. Chem.* **1963**, *37*, 1335.
- [11] W. H. Chan, T. C. W. Mak, G. Smith, E. J. O'Reilly, C. H. L. Kennard, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1443.
- [12] B. T. Usabaliyev, I. R. Amiraslanov, G. N. Nadzhafiov, E. M. Movsumov, O. N. Musaev, Kh. S. Mamedov, *Koord. Khim.* **1981**, *7*, 440.
- [13] T. Hökelek, H. Gündüz, H. Necefoğlu, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C 52*, 2470.
- [14] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [15] M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6223.
- [16] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 792.
- [17] I. Abrahams, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1043.
- [18] M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1690.
- [19] A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Strähle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3778.
- [20] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, G. Pelizzi, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 955.
- [21] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 609.
- [22] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim 1987, S. 56.
- [23] M. J. Adams, R. W. H. Small, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B 29*, 2317.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the solution of crystal structures*, Universität Göttingen, **1986**.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for the refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, **1993**.
- [26] XP/PC, *Molecular graphics program package for display and analysis of stereochemical data*, Version 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.