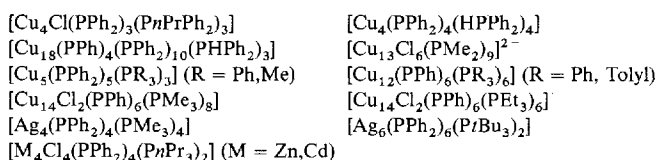


- [19] T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3904–3912; T. Imamoto, N. Takijama, K. Nakamura, T. Hatayama, Y. Kamija, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392–4398; S. E. Denmark, T. Weber, D. W. Piotrowski, *ibid.* **1987**, *109*, 2224–2225.
- [20] B. J. Kurtev, M. J. Lyapova, S. M. Mishev, O. G. Nakova, A. S. Orahovatz, I. G. Pojarlieff, *Org. Magn. Reson.* **1983**, *21*, 334–338; P. G. M. Wuts, Y.-W. Jung, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 365–372; S. Akai, Y. Tsuzuki, S. Matsuda, S. Kitagaki, Y. Kita, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 2813–2820.
- [21] Kristallstrukturdaten von **9a**: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1527.8(4)$, $b = 1897.5(6)$, $c = 574.7(1)$ pm; $M = 311.38$, $V = 1666.0(8) \times 106 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.241 \text{ g cm}^{-3}$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, unabhängige Reflexe: 2780, Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 1773. Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung ergab $R = 0.066$, $R_w = 0.053$ (SHELXTL PLUS). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400480 angefordert werden.
- [22] Der Tetrahydrooxazinon-Ring von **9a** ist bis auf die Umgebung von C5 nahezu eben; O1 und C6 sind gegenläufig um je etwa 10 pm ausgelenkt, C5 um 65 pm. Der Dieder-Winkel C6-O1-N3-C2 ist 15.1° , die Faltung der (ausgleichenden) Ebene O1, C2, N3, C4, C6 zu der von C4, C5, C6 gebildeten beträgt 131° .
- [23] W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 384–387; W. H. Pirkle, *Top. Stereochem.* **1982**, *13*, 263–331. Die Diastereomerenpaare **3d/4d** und **3e/4e** wurden in beiden Enantiomerenreihen entsprechend aus L- und D-2-O-Benzylglycerinaldehyd dargestellt. Es gelang jeweils bei einer racemischen Rohproduktmischung, im ^1H -NMR-Spektrum durch Zusatz von (R)-Trifluoranthrylethanol vier Signalgruppen voneinander zu trennen.
- [24] **71** wurde in *trans*-4-Benzyl-5-methyloxazolidin-2-on überführt: $[\alpha]_D^{21} = -70.7$ ($c = 0.920$ in CHCl_3); Literaturwert für (4S, 5S)-Enantiomer: $[\alpha]_D = -71.8$ ($c = 0.9$ in CHCl_3). S. Kano, Y. Yuasa, T. Yokomatsu, S. Shibuya, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 2867–2869.

[Cu₉₆P₃₀{P(SiMe₃)₂}₆(PEt₃)₁₈], ein neuer phosphorverbrückter Kupfercluster**

Dieter Fenske* und Werner Holstein

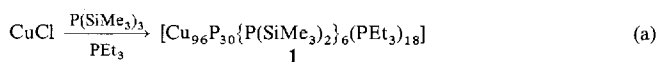
Durch die Umsetzung von Halogeno(phosphan)-Übergangsmetallkomplexen mit silylierten Phosphanen lassen sich Clusterkomplexe synthetisieren^[1]. Beispielsweise erhält man bei den Reaktionen von Silylphosphanen R_2PSiMe_3 oder $\text{RP(SiMe}_3)_2$ (R = organische Gruppe) mit MCl und M'Cl_2 ($\text{M} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M'} = \text{Zn, Cd}$) in Gegenwart von Phosphanliganden PR_3 eine Vielzahl von Clusterkomplexen, die verbrückende Phosphido- und Phosphinidenliganden enthalten^[2]. Einige Beispiele sind in Schema 1 zusammengefaßt. Die organischen Reste an den verbrückenden P-Atomen wirken durch ihren sterischen Anspruch stabilisierend auf das Clustergerüst, verhindern dadurch aber auch die Bildung größerer Einheiten.



Schema 1.

Wir haben nun analoge Umsetzungen von CuCl in Gegenwart von Phosphanen PR_3 mit $\text{P(SiMe}_3)_3$ untersucht. Dabei bilden sich in THF tiefschwarze Lösungen, aus denen jedoch

keine kristallinen Verbindungen erhalten werden konnten. Nur mit PEt_3 konnte kristallines **1** isoliert werden^[3]. Bei der Reaktion (a) müssen die Komponenten im Verhältnis $\text{CuCl}:\text{PEt}_3$:



$\text{P(SiMe}_3)_3$ von 1:0.5:0.6 eingesetzt werden, da sonst auch hier keine kristallinen Verbindungen entstehen. **1** bildet sich in Form von schwarzen Kristallen, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und mit Wasser unter Zersetzung reagieren.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind bei Raumtemperatur keine Signale erkennbar, die **1** zuzuordnen wären, man beobachtet lediglich die Resonanzsignale der Ausgangsverbindungen. Selbst bei tiefen Temperaturen resultieren aus Lösungen von **1** nur sehr breite ^{31}P -NMR-Signale. Auch das IR-Spektrum liefert nur wenige Informationen. Zur Bestimmung der Molekülstruktur wurde daher eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt^[4].

Eine Beschreibung der Struktur ist ähnlich problematisch wie bei den kürzlich hergestellten Cu-Se-^[5] und Cu-Te-Clustern^[6]. Die Ursache dafür ist, daß keine kleinen Clusterbausteine erkennbar sind, aus denen man sich die Gesamtstruktur aufgebaut vorstellen könnte. Auffällig ist jedoch, daß in **1** (ohne PEt_3 -Liganden) etwa ein $\text{Cu}:\text{P}$ -Verhältnis von 3:1 vorliegt. Es liegt daher nahe, bei der Diskussion einen Bezug zur Struktur von Cu_3P herzustellen^[7].

In der Struktur von Cu_3P beobachtet man eine Stapelfolge von Cu- und P-Atomen, die man auch als Anordnung von zwei unterschiedlich zusammengesetzten Schichten beschreiben könnte. Als Folge davon haben die P^{3-} -Ionen die hohe Koordinationszahl elf. Im Prinzip handelt es sich um ein von P^{3-} -Ionen zentriertes trigonales Cu_6 -Prisma, dessen Flächen von weiteren Cu^+ -Ionen besetzt sind. Die Koordinationszahlen für die Cu^+ -Ionen sind unterschiedlich hoch und betragen 12 ($8\text{Cu} + 4\text{P}$; $9\text{Cu} + 3\text{P}$) und 13 ($9\text{Cu} + 4\text{P}$).

In **1** liegt eine Einheit der Cu_3P -Struktur vor, die eine ungewöhnliche Struktur aufweist. Der Clusterkern wird von 18 PEt_3 -Liganden (P19–P27) und sechs μ_2 - $\text{P(SiMe}_3)_2$ -Gruppen (P16–P18) sterisch abgeschirmt (Abb. 1). Dabei liegen die C-Atome der Ethylgruppen stark fehlgeordnet vor.

Für die substituentenfreien P^{3-} -Liganden (P1–P15) liegen vier Koordinationsformen vor: die P-Atome an der Clusterperipherie wirken als μ_6 -Liganden (P5, P6, P8 und P13), P1, P3, P4, P7, P9–P12 und P15 fungieren als μ_7 -Liganden. Ähnlich hohe Koordinationszahlen, wie sie in Cu_3P beobachtet werden, findet man nur für die vier P-Atome (P14, P14A, P2, P2A) im Clusterzentrum, die an neun bzw. an zehn Cu-Atomen gebunden sind.

In **1** sind die Cu-P-Kontakte unterschiedlich lang: Zu den substituentenfreien P-Atomen betragen sie 216.5–255.6, zu den $\text{P(SiMe}_3)_2$ -Gruppen 221.1–227.4 und zu den PEt_3 -Gruppen 217.9–224.0 pm. Diese Werte sind deutlich kleiner als die der Cu-P-Bindungen in Cu_3P (236.7–257.5 pm), können jedoch mit denen Phosphan-substituierter Cu-Cluster verglichen werden. Geht man davon aus, daß P^{3-} - und $\text{P(SiMe}_3)_2$ -Liganden vorliegen, erhalten die Cu-Atome in **1** die formale Oxidationszahl +1 (d^{10} -Konfiguration). Zwischen diesen Cu-Atomen betragen die kürzesten Abstände 240.3–279.8 pm; die Vergleichswerte von Cu_3P sind mit 262.8–277.5 pm ähnlich. Ab-initio-Rechnungen an kleineren Cu-Komplexen^[8] zeigen, daß man bindende Cu-Cu-Wechselwirkungen ausschließen kann, wenn die Cu-Cu-Abstände in diesem Bereich liegen. Ursache für die relativ

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. W. Holstein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/661921

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

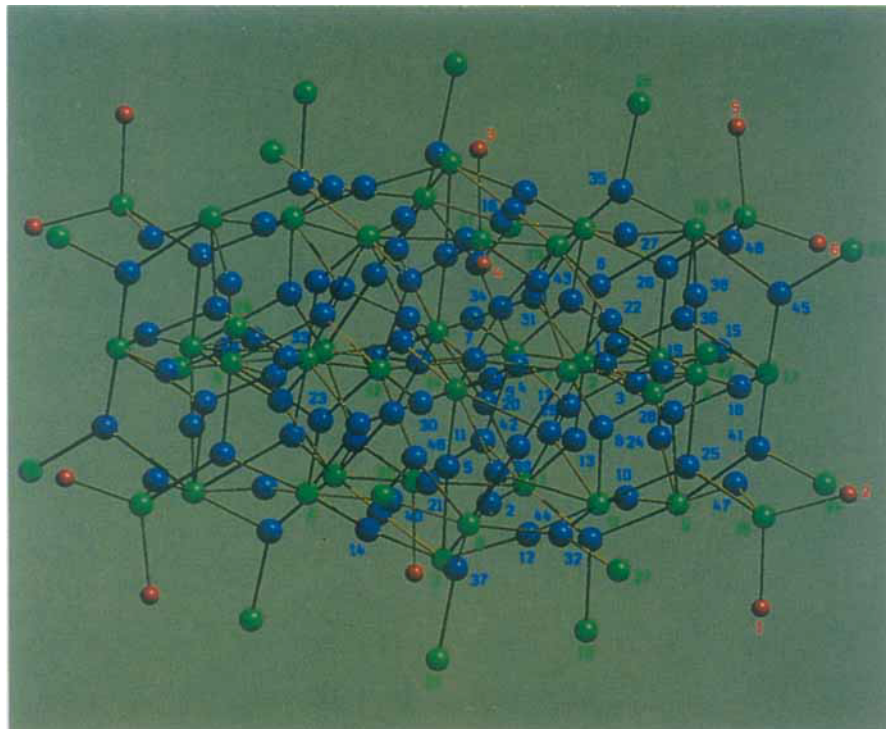


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ohne C-Atome). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden keine Cu-Cu-Kontakte eingezeichnet. Die Cu-Atome sind blau, die P-Atome grün und die Si-Atome rot dargestellt. Alle abgebildeten Atome sind mit Zahlen abgekürzt, die über den Farbcode den entsprechenden Elementen zugeordnet werden können. In der Abbildung ist nur ein Satz symmetrieäquivalenter Atome bezeichnet (substituentenfreie P-Atome: 1–15; P(SiMe₃)₂-Gruppen: 16–18; PEt₃-Liganden: 19–27).

kurzen Cu-Cu-Kontakte in **1** könnten Dispersionswechselwirkungen sein^[9], wie sie auch in PR₃-stabilisierten Cu₂Se-Clustern vorkommen.

Der Bezug der Struktur von **1** zum Cu₃P-Typ ergibt sich aus der Anordnung der P³⁻-Ionen, die eine ABC-Schichtfolge bilden. Die nichtbindenden Kontakte zwischen den P³⁻-Ionen betragen dabei zwischen 374 und 484 pm. Die Abweichungen aus den ausgleichenden Ebenen betragen innerhalb dieser Schichten ± 38.2 pm (Schicht A, C) und ± 61.8 pm (Schicht B). Mit Ausnahme von P19, P21 und P25 liegen die P-Atome der PEt₃- und P(SiMe₃)₂-Liganden ebenfalls innerhalb dieser Schichten. Die Schichten weisen eine Netzstruktur aus eckenverknüpften Rauten auf. Dabei sind jeweils die kurzen und die langen Flächen-diagonalen so miteinander verknüpft, daß ein Ausschnitt aus einem zweidimensionalen Netz vorliegt, das nach der Schläfli-Symbolik als 3²434-Netz indiziert wird^[10]. Verdreht man diese Rauten in der Ebene um einen Winkel von ca. 10° gegeneinander, bilden sich hexagonale Schichten aus P-Atomen. Man kann das Phosphorgerüst in **1** also als verzerrten Ausschnitt aus einer hexagonalen Packung auffassen.

In dieses Netzwerk werden die Cu-Atome auf unterschiedliche Weise eingelagert. 52 Cu-Atome werden in die P-Schichten eingebaut. Sie sind dort leicht gewinkelt (152–168°) von zwei P-Atomen (Cu1–Cu4, Cu7, Cu10, Cu12, Cu14–Cu16, Cu18, Cu21, Cu24, Cu27, Cu30, Cu32, Cu35, Cu37, Cu40, Cu47, Cu48) oder trigonal-planar von drei P-Atomen umgeben (Cu5, Cu9, Cu19, Cu33, Cu44). Zwischen den Schichten befinden sich 44 Cu-Atome, die trigonal-planar (Cu17, Cu22, Cu23, Cu25, Cu26, Cu28, Cu36, Cu38, Cu41, Cu42, Cu45, Cu46) oder verzerrt tetraedrisch von P-Atomen umgeben sind (Cu6, Cu8, Cu11, Cu13, Cu20, Cu29, Cu31, Cu34, Cu39, Cu43).

Insgesamt kann man die Struktur von **1** als Zwischenstufe bei der Bildung der Cu₃P-Struktur betrachten. Die Vorgänge beim

Wachstum eines solchen Clusters lassen sich zur Zeit nicht beschreiben. NMR-Untersuchungen zeigen, daß CuCl-Phosphankomplexe in Lösung teilweise dissoziiert vorliegen, und sich ein Gleichgewicht zwischen koordiniertem und freiem Phosphan bildet^[11]. Die Koordination von P(SiMe₃)₃ an Cu-Atome verläuft jedoch durch die Abspaltung von SiMe₃Cl irreversibel. Das Wachstum des Clusters bricht ab, wenn die Löslichkeit der gebildeten Einheiten zu schlecht wird und die Verbindung ausfällt. Wichtig scheint vor allem die günstige Lage der beteiligten Komplexgleichgewichte. Wird das Verhältnis von CuCl:P(SiMe₃)₃:PEt₃ verändert und der PEt₃-Anteil erhöht, kann die Bildung von **1** nicht mehr beobachtet werden. Aus diesem Blickwinkel ist **1** lediglich eine Zwischenstufe.

Versuche, die reaktiven Zentren in Form der sechs μ_2 -P(SiMe₃)₂-Liganden von **1** für den Aufbau größerer Einheiten zu nutzen, waren bisher nicht erfolgreich. Ursache ist vor allem die schlechte Löslichkeit von **1**. Bei Umsetzungen mit Nichtmetallhalogeniden wie PCl₃, R₃PCl₂ und R₂PCl trat Zersetzung von **1** ein; mit zusätzlichem CuCl konnte der Cluster nicht zur Reaktion gebracht werden.

Eingegangen am 27. Dezember 1993 [Z 6582]

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- [2] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 242; A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1360.
- [3] Herstellung von **1**: Zu einer Suspension von 5.3 g CuCl (53.4 mmol) und 3.8 g PEt₃ (32.1 mmol) in 50 mL THF werden 6.7 g P(SiMe₃)₃ gegeben. Innerhalb weniger Minuten färbt sich das Reaktionsgemisch schwarz. Nach drei Stunden Reaktionszeit wird der Ansatz ruhiggestellt. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich schwarze Kristalle von **1** (Ausbeute 15%).
- [4] Röntgenstrukturanalyse: STOE IPDS, MoK α , Datensammlung und Verfeinerung: Gitterkonstanten: $a = 23.863(7)$, $b = 22.127(8)$, $c = 31.518(10)$ Å, $\beta = 98.75^\circ$, $V = 16448 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe: P2₁/n (Nr. 14). $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 62.5$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 42^\circ$; 51478 Reflexe, davon 29511 unabhängige Reflexe. 12287 mit $I > 4\sigma(I)$, 1109 Parameter (Cu, P, Si1–Si4 anisotrop verfeinert), $R_1 = 0.098$, zwei Moleküle THF pro asymmetrische Einheit konnten lokalisiert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58058 angefordert werden.
- [5] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1302; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513 bzw. **1990**, *29*, 1453.
- [6] D. Fenske, J. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 238.
- [7] O. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2777; M. Mansmann, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1966**, *122*, 399.
- [8] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *Z. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536.
- [9] S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746.
- [10] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York, **1972**.
- [11] G. Costa, E. Reisenhofer, L. Stefani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 2581.