

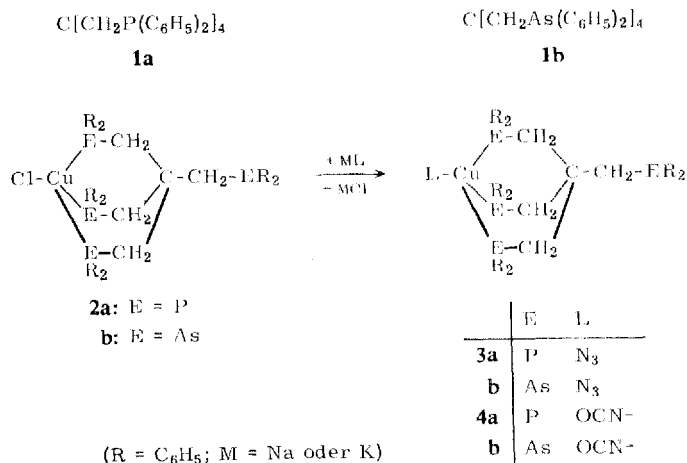
Jochen Ellermann und Werner Uller

Notiz über phosphor- und arsenhaltige Azido- und Isocyanato-kupfer(I)-Chelatkomplexe¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 27. Juli 1970)

Die potentiellen vierzähligen Komplexliganden **1a**²⁾ und **1b**³⁾ wirken gegenüber Kupfer(I)-chlorid als lediglich dreizählige Reaktionspartner und bilden die bicyclischen Komplexe **2**⁴⁾.



Diese setzen sich mit NaN₃ bzw. KOCN in CHCl₃ zu den diamagnetischen Azido- bzw. Isocyanato-Komplexen **3** bzw. **4** um. **3** und **4** sind auch durch direkte Vereinigung der Komponenten **1**, CuCl und NaN₃ bzw. KOCN im Molverhältnis 1 : 1 : 1 in CHCl₃ bei Raumtemperatur zugänglich.

Die in CHCl₃ gelösten, hellgelben Verbindungen **3** werden durch UV-Bestrahlung in CO-Atmosphäre unter N₂-Eliminierung in die entsprechenden Isocyanato-kupfer(I)-Komplexe **4** übergeführt. Allerdings ist die Umsetzung nicht quantitativ. Vermutlich handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion⁵⁾. Quantitativ verläuft die Reaktion mit den in CHCl₃ gelösten Komplexen **3** unter hohen CO-Drucken (400 atü) bei Raumtemperatur im Autoklaven. Durch diese hohen CO-Drucke werden erstmals auch Azido-kupfer(I)-Komplexe in entsprechende

¹⁾ 25. Mittell. über spiroheterocyclische und heterobicyclische Verbindungen; 24. Mittell.: J. Ellermann und W. Uller, Z. Naturforsch. **25b**, 1180 (1970).

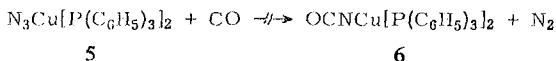
²⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **99**, 653 (1966).

³⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **100**, 1230 (1967).

⁴⁾ Über das komplexchemische Verhalten von C[CH₂ER₂]₄ (E = P, As; R = C₆H₅) gegenüber Kupfer(I)-halogeniden wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

⁵⁾ Das chemische Verhalten der Isocyanato-Komplexe gegenüber N₂, insbesondere bei hohen Drucken, wird gegenwärtig untersucht.

Isocyanato-Derivate umgewandelt. Hierdurch werden die grundlegenden Arbeiten von *Beck et al.*⁶⁾ ergänzt, die zahlreiche Azido-Metall-Komplexe mit CO in entsprechende Isocyanato-Komplexe überführten, jedoch aus dem Azido-kupfer(I)-Komplex **5** mit CO bei niedrigen Drucken keinen entsprechenden Isocyanato-kupfer(I)-Komplex **6** erhalten konnten^{6,7)}.



Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 und Leitfähigkeitsmessungen in Aceton weisen die diamagnetischen Komplexe **3** und **4** als monomere Nichtelektrolyte aus. Die IR-Spektren der auf verschiedenen Wegen dargestellten Komplexe **3** bzw. **4** stimmen jeweils überein und zeigen fünf charakteristische Absorptionen, die in erster Näherung als Gruppenfrequenzen der $(\text{Cu}-\text{N}=\text{N}=\text{N})$ - bzw. $(\text{Cu}-\text{N}=\text{C}=\text{O})$ -Gruppierung⁸⁻¹²⁾ zugeordnet werden können.

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe **3** und **4**

Verb.	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3^{\text{a)}$	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3^{\text{b)}$	$\delta, \gamma\text{N}_3^{\text{c)}$	$\nu\text{CuN}^{\text{e)}$	$\delta\text{CuNN}^{\text{e)}$
3a	2044 sst		642/608 s	346 s—m	229 m—st
3b	2052 sst	1223 s	643/588 s	343 s	
	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}^{\text{a)}$	$\nu_{\text{s}}\text{NCO}^{\text{b)}$	$\delta, \gamma\text{NCO}^{\text{c)}$	$\nu\text{CuN}^{\text{e)}$	$\delta\text{CuNC}^{\text{e)}$
4a	2215 st	1313 s	635/610 s	333 s—m	278 m
4b	2215 st	1310 m	622/608 s—m	355 s—m	272 s

Phasen: ^{a)} CH_2Cl_2 , — ^{b)} KBr, — ^{c)} Nujol.

Herrn Prof. Dr. *H. Behrens* danken wir verbindlichst für die großzügige Förderung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

1-Azido-4-diphenylphosphinomethyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-2.6.7-triphospha-1-cupra(I)-bicyclo[2.2.2]octan (3a)

a) Durch Umsetzung von **2a** mit NaN_3 : 2.2 g (2.42 mMol) **2a** werden mit 158 mg (2.43 mMol) NaN_3 in 50 ccm CHCl_3 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dabei verfärbt sich die anfangs farblose Reaktionslösung unter Abscheidung von NaCl nach Gelb. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingengt, über eine Cellulose-Säule chromatographiert, wobei mit CHCl_3 oder Aceton eluiert wird. Man fällt **3a** mit 50 ccm Petroläther, filtriert und kristallisiert aus ca. 25 ccm Aceton um. Durch Trocknen i. Hochvak. wird **3a** analysenrein erhalten. Schmp. 257—259° (rotbraune Schmelze); Ausb. 1.71 g (73%).

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{CuN}_3\text{P}_4$ (914.4) Ber. C 69.62 H 5.30 Cu 6.95 N 4.60 P 13.52
 Gef. C 69.83 H 5.13 Cu 6.90 N 4.82 P 13.67
 Mol.-Gew. 968 (osmometr. in CHCl_3)

6) *W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl*, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969), und die dort zit. Lit.

7) *W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer und H. Schächl*, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 143 (1968).

8) *W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuirer und K. Feldl*, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

9) *K. Dehnicke*, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 809 (1965).

10) *D. Forster und D. M. L. Goodgame*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2790; **1965**, 262.

11) *A. H. Norbury und A. J. P. Sinha*, Inorg. nucl. Chem. Letters **3**, 355 (1967).

12) *A. H. Norbury und A. J. P. Sinha*, J. chem. Soc. [London] **A 1968**, 1598.

Leitfähigkeit in Aceton (20°): 4.1 mg in 20.06 ccm, $\nu = 4470 \text{ l Mol}^{-1}$, $\mu = 3.78 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

b) *Durch Umsetzung von 1a, CuCl und NaN₃*: Bei 3 tägigem Rühren einer Suspension von 3.232 g (4 mMol) **1a**, 396 mg (4 mMol) *CuCl* und 260 mg (4 mMol) *NaN₃* in 50 ccm *CHCl₃* bei Raumtemp. erhält man nach Aufarbeitung wie oben ebenfalls **3a**. Ausb. 2.5 g (70%).

Gef. C 69.97 H 5.68 N 4.19

1-Azido-4-diphenylarsinomethyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-2.6.7-triarsa-1-cupra(1)-bicyclo[2.2.2]octan (3b)

a) *Durch Umsetzung von 2b mit NaN₃*: Zur Lösung von 1.85 g (1.71 mMol) **2b** in 25 ccm *CHCl₃* gibt man unter Rühren bei 20° eine Suspension von 112 mg (1.72 mMol) *NaN₃* in 25 ccm *CHCl₃*. Die Reaktionslösung verfärbt sich im Laufe einiger Stdn. nach Braungelb; gleichzeitig scheidet sich *NaCl* ab. Man rührt noch 3 Tage, filtriert von Unlöslichem ab und arbeitet das Filtrat wie für **3a** beschrieben auf. Schmp. 215–218° (gelbbraune Schmelze); Ausb. 1.32 g (67%).

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{As}_4\text{CuN}_3$ (1090.2) Ber. C 58.40 H 4.44 As 27.49 Cu 5.83 N 3.85
Gef. C 58.45 H 4.44 As 27.23 Cu 5.51 N 3.41
Mol.-Gew. 1060 (osmometr. in *CHCl₃*)

Leitfähigkeit in Aceton (20°): 3.86 mg in 20.06 ccm, $\nu = 5660 \text{ l Mol}^{-1}$, $\mu = 15.2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

b) *Durch Umsetzung von 1b, CuCl und NaN₃*: 3.94 g (4.1 mMol) **1b**, 396 mg (4 mMol) *CuCl* und 260 mg (4 mMol) *NaN₃*, in 50 ccm *CHCl₃* bei 20° suspendiert, geben unter Rühren innerhalb von 3 Tagen nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie bei **3a** 2.8 g (65%) **3b**.

Gef. C 58.31 H 4.65 N 3.45

1-Isocyanato-4-diphenylphosphinomethyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-2.6.7-triphospha-1-cupra(1)-bicyclo[2.2.2]octan (4a)

a) *Durch Umsetzung von 2a mit KOCN*: 420 mg (0.46 mMol) **2a** werden mit 37.6 mg (0.46 mMol) *KOCN* in 50 ccm *CHCl₃* 3 Tage bei 20° gerührt. Nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem *KCl* wird die klare Lösung mit 100 ccm Petroläther versetzt und die ausgefallene Verbindung isoliert. Aus ca. 25 ccm Aceton erhält man das kristallisierte, farblose, analysenreine, in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut lösliche **4a**. Schmp. 292–294° (gelbbraune Schmelze); Ausb. 416 mg (98%).

$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{CuNOP}_4$ (914.4) Ber. C 70.93 H 5.29 Cu 6.95 N 1.54 P 13.53
Gef. C 70.20 H 5.68 Cu 6.60 N 1.94 P 13.27
Mol.-Gew. 885 (osmometr. in *CHCl₃*)

Leitfähigkeit in Aceton (20°): 2.21 mg in 20.06 ccm, $\nu = 8290 \text{ l Mol}^{-1}$, $\mu = 2.97 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

b) *Durch Umsetzung von 1a, CuCl und KOCN*: Eine Suspension von 809 mg (1 mMol) **1a**, 100 mg (1 mMol) *CuCl* und 81 mg (1 mMol) *KOCN* in 50 ccm *CHCl₃* wird 3 Tage bei 20° gerührt. Die Aufarbeitung wie oben liefert 0.82 g (90%) **4a**.

Gef. C 70.91 H 5.56 Cu 6.82 N 1.76

c) *Durch Umsetzung von 3a mit CO*: Ein Autoklav, eine Lösung von 304 mg (0.33 mMol) **3a** in 50 ccm *CHCl₃* enthaltend, wird nach Aufpressen von 400 atü *CO* 2 Tage bei 20° gedreht. Danach wird das *CO* abgebrannt, die Lösung filtriert und mit ca. 100 ccm Petroläther versetzt. Ausb. ca. 90%.

Gef. C 71.24 H 5.42

1-Isocyanato-4-diphenylarsinomethyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-2.6.7-triarsa-1-cupra (1)-bicyclo-[2.2.2]octan (4b)

a) *Durch Umsetzung von 2b mit KOCN*: Die Suspension von 985 mg (0.92 mMol) **2b** und 74.5 mg (0.92 mMol) *KOCN* in 50 ccm CHCl_3 wird 3 Tage bei 20° gerührt, das gebildete KCl abfiltriert, die klare Lösung auf ca. 20 ccm eingeengt und mit 50 ccm Petroläther versetzt. Das ausgefällte farblose **4b** wird abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 230° (rotbraune Schmelze); Ausb. 985 mg (98%).

$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{As}_4\text{CuNO}$ (1090.2) Ber. C 59.49 H 4.44 As 27.49 Cu 5.83 N 1.29

Gef. C 59.77 H 4.51 As 27.09 Cu 5.63 N 1.14

Mol.-Gew. 1050 (osmometr. in CHCl_3)

Leitfähigkeit in Aceton (20°): 4.48 mg in 20.06 ccm, $\nu = 4880 / \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 4.23 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

b) *Durch Umsetzung von 1b, CuCl und KOCN*: 3 tägiges Rühren einer Suspension von 985 mg (1 mMol) **1b**, 99 mg (1 mMol) *CuCl* und 81 mg (1 mMol) *KOCN* in 50 ccm CHCl_3 bei 20° ergibt nach Aufarbeiten wie oben farbloses **4b** (ca. 90%).

Gef. C 59.33 H 5.60 N 1.00

c) *Durch Umsetzung von 3b mit CO*: 500 mg (0.46 mMol) **3b** in 50 ccm CHCl_3 werden in einem Autoklaven bei 20° unter Drehen mit 400 atü *CO* umgesetzt. Nach 2 Tagen wird das Kohlenmonoxid abgebrannt, die Lösung filtriert und mit ca. 100 ccm Petroläther versetzt. Ausb. ca. 90% **4b**.

Gef. C 59.22 H 4.38

[259/70]