

Darstellung und Kristallstruktur von Bis(μ -diphenylphosphido)-bis[ethylenbis(diphenylphosphin)kupfer(I)]-Benzol(1/2), $[(C_6H_5)_2PCu(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]_2 \cdot 2 C_6H_6$

Thomas Greiser und Erwin Weiss*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 25. April 1977

Die Titelverbindung wurde durch Umsetzung von Methylkupfer oder Phenylkupfer mit Ethylenbis(diphenylphosphin) erhalten. Ihre Struktur wurde röntgenographisch bestimmt und bis $R = 0.06$ verfeinert. Die monokline Elementarzelle ($P2_1/c$) enthält zwei Moleküle, deren Zentrum von einem planarquadratischen Cu_2P_2 -Ring gebildet wird. Das Massenspektrum der Titelverbindung wird beschrieben. Ferner wird eine neue Darstellung für Methylkupfer und Phenylkupfer mitgeteilt.

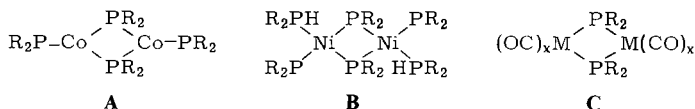
Preparation and Crystal Structure of Bis(μ -diphenylphosphido)-bis[ethylenebis(diphenylphosphine)-copper(I)]-benzene(1/2), $[(C_6H_5)_2PCu(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]_2 \cdot 2 C_6H_6$

The title compound has been obtained from the reaction of methylcopper or phenylcopper with ethylenebis(diphenylphosphine). Its structure has been determined by X-ray diffraction and refined until $R = 0.06$. The monoclinic unit cell ($P2_1/c$) contains two molecules. Their central parts are formed by a square-planar Cu_2P_2 -ring. The mass spectrum of the title compound is described. A new method of preparation for methylcopper and phenylcopper is given.

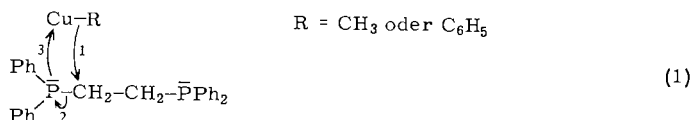
Zu Beginn der 60er Jahre untersuchten *Issleib* et al.¹⁾ systematisch Reaktionen zwischen Übergangsmetallhalogeniden MX_n mit Alkaliorganophosphiden $M'PR_2$. Dabei bildeten sich die erwarteten einfachen Phosphide $M(PR_2)_n$ nur als Zwischenstufen. Da in diesen Metallphosphiden einerseits das Zentralatom noch nicht abgesättigt ist, andererseits das stark nucleophile freie Elektronenpaar am Phosphor eine weitere Koordination ermöglicht, isoliert man bei diesen Umsetzungen entweder oligomere PR_2 -verbrückte Verbindungen des Typs **A** oder anionische Komplexe der Art $[M^{2+}(PR_2)_3]^-$. Aus diesen Verbindungen lassen sich durch Methanolyse gemischte Phosphido-Phosphin-Komplexe des Typs **B** darstellen. Phosphidoverbrückte Carbonylkomplexe des Typs **C** sind ebenfalls bekannt und entstehen z.B. bei der Umsetzung zweikerniger Metallcarbonyle mit Metall-Metallbindung mit P–P-Diphosphinen²⁾.

¹⁾ ^{1a)} *K. Issleib* und *H. O. Fröhlich*, Chem. Ber. **95**, 375 (1962). – ^{1b)} *K. Issleib*, *H. O. Fröhlich* und *E. Wenschuh*, ebenda **95**, 2742 (1962). – ^{1c)} *K. Issleib* und *E. Wenschuh*, ebenda **97**, 715 (1964). – ^{1d)} *K. Issleib* und *O. H. Fröhlich*, Z. Naturforsch., Teil B **19**, 199 (1964).

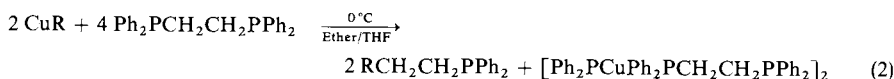
²⁾ ^{2a)} *R. G. Hayter*, Inorg. Chem. **2**, 1031 (1963). – ^{2b)} *R. G. Hayter*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3120 (1963). – ^{2c)} *R. G. Hayter*, ebenda **86**, 823 (1964).



Mehr zufällig stießen wir bei der Reaktion des zweizähligen Diphosphins $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ [Ethylenbis(diphenylphosphin) = diphos] mit Methylkupfer(I) und Phenylkupfer(I) auf Produkte, die sich als dimere PR_2 -verbrückte Kupferdiphosphin-komplexe erwiesen. Formal kann die dabei ablaufende Reaktion als nucleophiler Angriff der Organyl-Gruppe an einem der zum Phosphor α -ständigen Methylen-C-Atome bezeichnet werden (1).



Die Bruttoreaktion verläuft dann gemäß Gleichung (2).



Die Umsetzung von CuH mit diphos liefert keinen dimeren PR_2 -verbrückten Kupferphosphinkomplex.

Röntgenstrukturuntersuchung

$[\text{Ph}_2\text{PCu diphos}]_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ kristallisiert aus Benzol in Form von monoklinen Säulen. Vermessen wurde ein Einkristall von $0.2 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Hilger und Watts). Die Verbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$) mit den Zellparametern

$$\begin{aligned}
 a &= 1298 (2) \text{ pm}; \quad b = 1257 (2) \text{ pm}; \quad c = 2280 (4) \text{ pm} \\
 \beta &= 94.4 (1)^\circ; \quad V = 3.712 \times 10^9 \text{ pm}^3; \quad Z = 2 \\
 \rho_{\text{rönt.}} &= 1.298 \text{ g cm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

Die Struktur wurde mit 4944 symmetrieunabhängigen Intensitätsdaten gelöst ($\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Mo-K_α -Strahlung). Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ($\mu = 0.14$). Mittels dreidimensionaler Patterson- und Fourier-Synthesen konnten die Lagen aller Atome (mit Ausnahme der Methylen-H-Atome) bestimmt werden. LSQ-Verfeinerungsrechnungen (ORXFLS 3³⁾) ergaben bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren einen R -Wert von 0.11. Die endgültige Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren lieferte $R = 0.06$ (ungewichtet, bezogen auf 4944 F -Werte).

Die Atomparameter sowie die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

³⁾ ORXFLS-Rechenprogramm nach *W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, J. A. Ibers, R. D. Ellison, C. K. Johnson, W. A. Thiessen und W. C. Hamilton*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1971.

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren von $[(C_6H_5)_2PCu(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2]_2 \cdot 2C_6H_6$. (Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \cdot 10^{-3}$; für die H-Atome beträgt der isotrope Temperaturfaktor $\exp[-B(\sin^2\Theta/\lambda^2)]$, wobei $B[\text{Å}^2]$)

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu(1)	0.1232(1)	0.9622(1)	0.5074(1)	376(5)	452(4)	124(1)	39(5)	2(2)	3(2)
P(3)	0.2391(4)	0.5617(1)	0.5694(1)	452(6)	941(9)	111(2)	32(7)	18(3)	3(4)
P(2)	0.2494(1)	0.8924(1)	0.4558(1)	418(8)	515(9)	116(2)	43(7)	14(5)	15(4)
P(3')	0.9638(1)	0.8765(1)	0.5145(1)	416(8)	415(8)	130(3)	16(7)	9(3)	8(4)
C(1)	0.3458(4)	0.8780(5)	0.5659(2)	470(33)	755(45)	140(10)	191(32)	27(15)	7(18)
C(2)	0.3689(4)	0.9098(5)	0.5020(2)	368(31)	722(43)	176(12)	55(30)	24(15)	32(18)
C(11)	0.2140(4)	0.8092(5)	0.6599(2)	585(37)	623(41)	141(11)	7(32)	31(16)	14(17)
C(12)	0.1235(5)	0.9324(5)	0.6843(5)	864(52)	798(53)	238(15)	175(42)	104(22)	79(25)
C(13)	0.1023(6)	0.8934(6)	0.7395(5)	1090(62)	989(63)	239(17)	121(51)	211(26)	89(27)
C(14)	0.1703(7)	0.8274(7)	0.7695(5)	1307(75)	1275(78)	152(14)	135(62)	24(25)	121(27)
C(15)	0.2573(6)	0.7980(8)	0.7452(3)	975(63)	1719(101)	248(18)	222(64)	4(27)	303(36)
C(16)	0.2203(5)	0.8360(7)	0.6910(3)	797(50)	1259(73)	212(15)	258(40)	15(21)	134(27)
C(111)	0.3074(4)	0.0849(4)	0.6102(2)	471(34)	583(39)	172(11)	36(20)	24(15)	11(17)
C(112)	0.3143(4)	0.1635(5)	0.5703(3)	560(39)	755(48)	201(13)	81(35)	0(18)	1(21)
C(113)	0.3645(5)	0.2584(6)	0.5813(5)	743(49)	749(52)	350(19)	113(41)	110(24)	5(26)
C(114)	0.4082(5)	0.275(6)	0.6385(4)	636(46)	730(53)	386(22)	84(39)	51(25)	133(28)
C(115)	0.4022(5)	0.1402(6)	0.4133(4)	1032(44)	914(46)	316(13)	138(30)	39(18)	195(23)
C(116)	0.3574(6)	0.1037(6)	0.6666(5)	930(54)	898(56)	204(14)	68(45)	113(22)	54(23)
C(21)	0.2532(4)	0.7514(5)	0.4392(2)	394(31)	661(41)	140(10)	47(29)	41(14)	22(17)
C(22)	0.3299(5)	0.7690(5)	0.4081(3)	605(39)	703(47)	230(14)	97(34)	63(18)	78(21)
C(23)	0.3205(5)	0.5976(6)	0.3964(3)	762(49)	745(53)	311(16)	156(41)	75(23)	108(25)
C(24)	0.2520(6)	0.537(7)	0.4136(4)	861(54)	512(63)	442(23)	139(42)	7(23)	108(27)
C(25)	0.1744(5)	0.5795(5)	0.4427(3)	733(47)	673(49)	320(18)	21(38)	30(23)	66(24)
C(26)	0.1749(4)	0.6856(5)	0.4550(3)	622(40)	583(42)	214(14)	93(33)	4(18)	13(20)
C(211)	0.2806(4)	0.9465(4)	0.3840(2)	617(37)	543(39)	149(11)	59(30)	70(16)	2(17)
C(212)	0.2035(5)	0.9432(6)	0.3386(3)	884(51)	1253(72)	139(12)	275(49)	30(19)	38(24)
C(213)	0.2182(6)	0.9886(8)	0.284(3)	1265(76)	1676(95)	214(13)	261(67)	15(24)	194(28)
C(214)	0.3085(7)	0.0403(7)	0.6254(5)	1517(82)	1012(65)	175(14)	29(61)	194(27)	58(26)
C(215)	0.3862(6)	0.0414(7)	0.3194(5)	994(60)	1315(81)	271(18)	237(59)	161(26)	150(34)
C(216)	0.3721(5)	0.9970(7)	0.3732(3)	720(47)	1402(78)	205(15)	187(48)	29(20)	132(27)
C(31)	0.9468(4)	0.7955(4)	0.5799(2)	600(37)	475(35)	141(10)	0(29)	4(15)	28(16)
C(32)	0.9295(5)	0.726(7)	0.6016(3)	890(52)	849(54)	176(13)	227(55)	35(21)	104(22)
C(33)	0.0137(7)	0.6628(6)	0.6494(5)	1575(87)	898(62)	222(17)	265(60)	79(30)	108(27)
C(34)	0.9250(8)	0.6607(6)	0.6792(5)	1821(99)	793(59)	187(16)	203(63)	105(31)	77(25)
C(35)	0.8498(7)	0.7590(7)	0.6598(4)	1267(73)	954(67)	204(20)	153(56)	30(11)	59(30)
C(36)	0.8603(5)	0.8000(5)	0.6104(3)	786(47)	793(51)	239(15)	48(40)	129(21)	59(23)
C(311)	0.9332(4)	0.7776(4)	0.4577(4)	399(50)	553(37)	149(10)	78(27)	23(14)	12(16)
C(312)	0.9458(5)	0.608(5)	0.3993(5)	686(42)	751(49)	174(12)	137(37)	12(17)	22(21)
C(313)	0.9252(6)	0.7397(7)	0.3534(3)	192(59)	1149(69)	161(13)	325(52)	7(22)	62(25)
C(314)	0.8935(6)	0.6385(7)	0.3631(3)	1097(64)	1174(74)	210(16)	179(56)	128(25)	228(29)
C(315)	0.8806(6)	0.6050(6)	0.4201(3)	845(53)	896(56)	311(19)	33(44)	50(25)	170(10)
C(316)	0.9003(5)	0.6751(5)	0.4675(5)	616(40)	569(42)	238(14)	85(14)	6(19)	74(20)
C(41)	0.543(8)	0.3909(8)	0.335(4)	1354(85)	1244(81)	285(20)	76(69)	80(32)	63(34)
C(42)	0.459(7)	0.337(8)	0.333(4)	1038(70)	1279(86)	379(24)	26(63)	11(53)	118(38)
C(43)	0.4472(7)	0.3283(7)	0.4125(5)	996(67)	1023(74)	513(32)	254(57)	201(37)	106(40)
C(44)	0.3203(7)	0.3698(7)	0.4528(4)	1151(73)	1273(85)	288(19)	453(65)	23(30)	83(33)
C(45)	0.6024(7)	0.4219(7)	0.4334(4)	970(64)	1103(75)	374(23)	113(56)	126(31)	27(34)
C(46)	0.6137(7)	0.4311(7)	0.3750(4)	1068(66)	1207(80)	332(22)	130(58)	59(30)	21(34)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
H(12)	0.081(9)	0.973(7)	0.664(10)	5.2	H(215)	0.445(12)	0.069(5)	0.314(5)	5.7
H(13)	0.946(8)	0.755(11)	0.755(11)	7.0	H(216)	0.419(10)	0.001(7)	0.601(6)	4.4
H(14)	0.159(6)	0.804(6)	0.805(4)	5.9	H(32)	0.088(4)	0.728(6)	0.585(6)	4.0
H(15)	0.299(5)	0.756(7)	0.765(9)	5.3	H(33)	0.061(9)	0.619(5)	0.661(11)	7.6
H(16)	0.335(9)	0.816(6)	0.676(5)	5.5	H(34)	0.916(4)	0.631(4)	0.710(7)	6.0
H(112)	0.268(7)	0.152(4)	0.536(11)	3.6	H(35)	0.796(6)	0.744(9)	0.677(10)	6.5
H(113)	0.365(5)	0.308(6)	0.557(10)	4.9	H(36)	0.814(9)	0.842(7)	0.599(6)	6.4
H(114)	0.440(5)	0.334(5)	0.648(6)	3.2	H(312)	0.969(5)	0.867(8)	0.392(4)	1.2
H(115)	0.431(9)	0.212(5)	0.713(7)	5.5	H(313)	0.932(9)	0.763(5)	0.338(4)	4.7
H(116)	0.350(5)	0.054(10)	0.694(5)	4.2	H(314)	0.881(8)	0.597(6)	0.334(5)	5.2
H(22)	0.379(6)	0.739(10)	0.397(9)	4.3	H(315)	0.862(10)	0.540(8)	0.428(6)	7.3
H(23)	0.378(7)	0.572(4)	0.378(4)	4.1	H(316)	0.895(9)	0.655(4)	0.503(5)	2.1
H(24)	0.249(10)	0.466(8)	0.406(6)	4.7	H(41)	0.552(6)	0.399(11)	0.301(9)	5.3
H(25)	0.126(4)	0.541(4)	0.453(9)	7.5	H(42)	0.415(5)	0.311(4)	0.327(5)	5.8
H(26)	0.127(6)	0.712(6)	0.473(7)	3.4	H(43)	0.395(7)	0.295(4)	0.426(11)	7.5
H(212)	0.147(9)	0.917(4)	0.344(10)	3.7	H(44)	0.514(8)	0.365(8)	0.490(8)	6.6
H(213)	0.170(6)	0.984(11)	0.256(7)	4.9	H(45)	0.644(4)	0.490(12)	0.438(4)	7.2
H(214)	0.316(7)	0.072(4)	0.245(8)	6.2	H(46)	0.667(6)	0.462(8)	0.365(7)	6.1

CC 134/77 Tab. 1

Diskussion der Struktur

Wie Abb. 1 und 2 zeigen, besitzt $[\text{Ph}_2\text{PCu diphos}]_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ein Symmetriezentrum. Im zentralen Teil des Moleküls befindet sich ein planarer Cu_2P_2 -Vierring (Abb. 2), dessen Valenzwinkel keine signifikante Abweichung von 90° aufweisen. Die Abstände $\text{Cu}(1) - \text{P}(3)$ und $\text{Cu}(1) - \text{P}(3')$ sind mit 235.0 und 235.7 pm nahezu identisch, desgleichen die $\text{Cu} - \text{Cu}'$ - und $\text{P} - \text{P}'$ -Abstände. Alle vier Atome $\text{Cu}(1)$, $\text{P}(3)$, $\text{Cu}(1')$, $\text{P}(3')$ weichen von der besten Ebene nur um 0.01 pm ab.

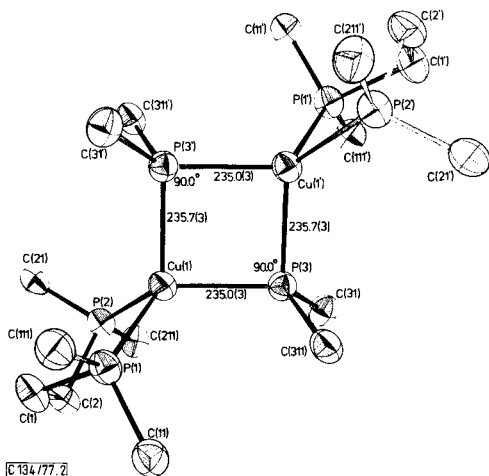
Die Abstände der beiden P-Atome von diphos $[\text{P}(1)$ und $\text{P}(2)]$ zum Cu-Atom liegen im erwarteten Bereich (230 pm). Der von $\text{P}(1) - \text{Cu}(1) - \text{P}(2)$ eingeschlossene Winkel

ist mit 89° deutlich kleiner als der Tetraederwinkel. Die von P(1), Cu(1) und P(2) gebildete Ebene steht fast senkrecht (91.6°) zur Ebene des Cu_2P_2 -Ringes.



C 134/777.1

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von $[Ph_2PCu \text{ diphos}]_2 \cdot 2C_6H_6$. (Blick in Richtung der Cu_2P_2 -Ringebene)



C 134/777.2

Abb. 2. ORTEP-Zeichnung des Phosphido-Phosphin-Systems in $[Ph_2PCu \text{ diphos}]_2 \cdot 2C_6H_6$ (Ausschnitt)

In der Ph_2P -Gruppe schließen die Atome $\text{C}(31) - \text{P}(3) - \text{C}(311)$ einen Winkel von 99.6° ein. Die zu $\text{P}(3)$ α -ständigen C-Atome $\text{C}(31)$ und $\text{C}(311)$ haben die für P-Aryl-C-Bindungen erwarteten Abstände von 183.3 bzw. 181.7 pm.

Die von $\text{C}(31)$, $\text{P}(3)$ und $\text{C}(311)$ aufgespannte Ebene weist gegenüber dem Cu_2P_2 -Ring einen Torsionswinkel von 93.5° auf.

Somit sind sowohl die Phosphid-P- als auch die Cu-Atome verzerrt tetraedrisch umgeben. Auffallend sind hierbei die extrem kleinen (89 und 90°) und großen (122 und 124.5°) Winkel am Cu-Atom.

Tab. 2. Atomabstände und Winkel in $[\text{Ph}_2\text{PCu diphos}]_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. (Es sind nur die wichtigsten Abstände und Winkel aufgeführt)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel ($^\circ$)
$\text{Cu}(1) - \text{P}(1)$	230,8(4)	$\text{P}(1) - \text{Cu}(1) - \text{P}(2)$	89,0(1)
$\text{Cu}(1) - \text{P}(2)$	229,4(3)	$\text{P}(3) - \text{Cu}(1) - \text{P}(3')$	89,9(1)
$\text{Cu}(1) - \text{P}(3)$	235,0(3)	$\text{P}(3) - \text{Cu}(1) - \text{Cu}(1')$	45,0(1)
$\text{Cu}(1) - \text{P}(3')$	235,7(3)	$\text{P}(1) - \text{Cu}(1) - \text{P}(3)$	117,8(1)
$\text{Cu}(1) - \text{Cu}(1')$	333,0(5)	$\text{P}(1) - \text{Cu}(1) - \text{P}(3')$	116,3(1)
$\text{P}(3) - \text{P}(3')$	332,6(5)	$\text{P}(2) - \text{Cu}(1) - \text{P}(3)$	122,0(1)
$\text{P}(1) - \text{P}(2)$	322,7(6)	$\text{P}(2) - \text{Cu}(1) - \text{P}(3')$	124,5(1)
$\text{Cu}(1) - \text{C}(1)$	326,9(7)	$\text{Cu}(1) - \text{P}(3) - \text{Cu}(1')$	90,0(1)
$\text{Cu}(1) - \text{C}(2)$	322,7(6)	$\text{Cu}(1) - \text{P}(3) - \text{P}(3')$	45,1(1)
$\text{P}(1) - \text{C}(1)$	185,2(6)	$\text{C}(31) - \text{P}(3) - \text{Cu}(1)$	118,2(2)
$\text{P}(1) - \text{C}(2)$	278,5(6)	$\text{C}(31) - \text{P}(3) - \text{Cu}(1')$	124,4(2)
$\text{P}(1) - \text{C}(11)$	180,8(7)	$\text{Cu}(1) - \text{P}(3) - \text{C}(311)$	114,2(3)
$\text{P}(1) - \text{C}(111)$	182,9(7)	$\text{Cu}(1) - \text{P}(3) - \text{C}(311)$	111,3(2)
$\text{P}(2) - \text{C}(2)$	184,5(6)	$\text{C}(31) - \text{P}(3) - \text{C}(311)$	99,6(3)
$\text{P}(2) - \text{C}(1)$	276,5(7)	$\text{Cu}(1) - \text{P}(1) - \text{C}(11)$	125,0(3)
$\text{P}(2) - \text{C}(21)$	180,5(8)	$\text{Cu}(1) - \text{P}(1) - \text{C}(111)$	118,8(2)
$\text{P}(2) - \text{C}(211)$	180,5(7)	$\text{Cu}(1) - \text{P}(1) - \text{C}(1)$	102,9(2)
$\text{P}(3) - \text{C}(31)$	183,3(7)	$\text{C}(11) - \text{P}(1) - \text{C}(111)$	102,5(3)
$\text{P}(3) - \text{C}(311)$	181,7(7)	$\text{C}(11) - \text{P}(1) - \text{C}(1)$	102,6(3)
$\text{C}(1) - \text{C}(2)$	156,2(7)	$\text{C}(1) - \text{P}(1) - \text{C}(111)$	101,4(3)
		$\text{P}(1) - \text{C}(1) - \text{C}(2)$	109,0(4)
		$\text{P}(2) - \text{C}(2) - \text{C}(1)$	108,2(4)
		$\text{Cu}(1) - \text{P}(2) - \text{C}(21)$	120,3(3)
		$\text{Cu}(1) - \text{P}(2) - \text{C}(211)$	123,0(3)
		$\text{Cu}(1) - \text{P}(2) - \text{C}(2)$	103,8(2)
		$\text{C}(21) - \text{P}(2) - \text{C}(211)$	101,4(3)
		$\text{C}(2) - \text{P}(2) - \text{C}(21)$	101,1(3)
		$\text{C}(2) - \text{P}(2) - \text{C}(211)$	104,2(3)
Gemittelte Abstände und Winkel der Phenylgruppen:			
$\text{C} - \text{C}$	137,3(9)		
$\text{C} - \text{H}$	85,4(19)		
$\text{C} - \text{C} - \text{C}$	119,7(5) ^o		

C 134/777 Tab. 1

Nach unseren Kenntnissen liegt hier die erste PR_2 -verbrückte Übergangsmetall-Verbindung mit exakt planarquadratischer Anordnung der Metall- und P-Atome vor. In vergleichbaren Verbindungen wie $[\text{Ph}_2\text{PNiC}_5\text{H}_5]_2$ ⁴⁾ oder $[\text{Me}_2\text{PFe}(\text{CO})_3\text{I}]_2$ ⁵⁾ sind die P-Atome zwar in einer Ebene, jedoch nicht quadratisch angeordnet.

Massenspektrum

Das Massenspektrum bei 70 eV wird im wesentlichen von Fragmenten des diphos bestimmt und weist nur wenige Fragment-Ionen der Phosphidogruppe auf [z. B. $m/e = 94$ (CuP); 171 (CuPPh); 248 (CuPPh₂), Tab. 3]. Da der Ligand diphos spontan abgespalten wird, kann kein Molekülpeak ($m/e = 725$) nachgewiesen werden.

⁴⁾ J. M. Coleman und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **89**, 542 (1967).

⁵⁾ G. R. Davies, R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A **1968**, 1251.

Tab. 3. Isotopenbereinigtes 70-eV-Massenspektrum von $[Ph_2PCu\ diphos]_2 \cdot 2C_6H_6$
 (Basispeak bei $m/e = 108$, Quelltemperatur 250°C)

m/e	Intensität (%)	Fragment-Ion ⁺	m/e	Intensität (%)	Fragment-Ion ⁺
398	18.3	$Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$	199	2.4	CH_2PPh_2
370	13.5	Ph_2PPPPh_2	185	41.3	PPh_2
321	3.2	$PhPPPPh_2$	171	5.6	$CuPPh$
290	33.3	$Ph(CH_2)_2PPh_2$	122	11.1	CH_2PPh
276	15.1	$Ph_2CH_2PPh_2$	108	100.0	PPh
262	25.4	PPh_3	94	1.6	CuP
248	0.8	$CuPPh_2$	77	32.6	Ph
213	42.1	$(CH_2)_2PPh_2$	63	69.8	Cu

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Für die Vermessung der Kristalle danken wir Herrn Dr. *J. Kopf*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Experimenteller Teil

Bei den üblichen Darstellungsmethoden für Methyl- und Phenylkupfer in Ether gemäß $CuX + RLi \rightarrow RCu + LiX$ läßt sich RCu nur unvollständig von Lithiumhalogenid befreien. Hingegen entsteht bei folgenden Methoden in Ether leicht lösliches $t-BuOLi$, welches sich durch Waschen mit Ether leicht entfernen läßt. Die so erhältlichen LiX -freien Präparate scheinen eine größere thermische Stabilität zu besitzen.

Methylkupfer, CH_3Cu : Zur Lösung von 1.41 g (10.32 mmol) $CuOC(CH_3)_3$ ⁶⁾ in 150 ml Diethylether wird bei $-78^\circ C$ unter Rühren eine äquimolare Menge CH_3Li in Ether (dargestellt aus Li und $(CH_3)_2Hg$) getropft. Dabei fällt aus der gelbbraunen Lösung ein gelber Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei $-30^\circ C$ gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Zweimaliges Waschen mit je 50 ml Ether und Pentan liefert Li -freies CH_3Cu (Ausb. praktisch quantitativ), das für ca. 2 h bei Raumtemp. stabil ist, ehe es sich unter Rotfärbung langsam zersetzt. (Vorsicht! Bei Berührung Detonation!) Wegen der Zersetzlichkeit unterblieb eine Elementaranalyse.

Phenylkupfer, C_6H_5Cu : Zur Lösung von 1.32 g (9.7 mmol) $CuOC(CH_3)_3$ ⁶⁾ in 100 ml Diethylether wird 0.715 g (9.7 mmol) C_6H_5Li , gelöst in 50 ml THF (auf $-10^\circ C$ vorgekühlt), getropft. Anschließend wird noch 1 h bei $0^\circ C$ gerührt und der fast farblose Niederschlag bei $0^\circ C$ über eine G4-Fritte filtriert. Weitere Aufarbeitung wie oben. Flammenphotometrisch konnte kein Lithium nachgewiesen werden.

Bis(μ -diphenylphosphido)-bis[ethylenbis(diphenylphosphin)kupfer(1)]-Benzol(1/2), $[Ph_2PCu\ diphos]_2 \cdot 2C_6H_6$

a) Aus CH_3Cu : 0.18 g (2.26 mmol) frisch dargestelltes und noch etherfeuchtes CH_3Cu werden unter Rühren bei $-78^\circ C$ in 100 ml Diethylether suspendiert. Nach Zutropfen von 1.8 g (4.52 mmol) $diphos$ in 80 ml THF und anschließendem langsamen Erwärmen auf $0^\circ C$ löst sich das CH_3Cu unter Bildung der Titelverbindung vollständig auf. Danach wird die klare gelbe Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abgedampft und der gelbe Rückstand

⁶⁾ T. Greiser und E. Weiss, Chem. Ber. **109**, 3142 (1976).

in 30 ml Benzol gelöst. 24stündige Kristallisation bei +7°C liefert gelbe Kristalle, Schmp. 183°C, Ausb. 1.12 g (68%).

b) Aus C_6H_5Cu : 0.33 g (2.35 mmol) frisch dargestelltes C_6H_5Cu werden bei 0°C in 100 ml Diethylether suspendiert. Nach Zutropfen von 1.87 g (4.7 mmol) diphos in 50 ml THF und anschließendem einstündigem Rühren bei Raumtemp. erhält man eine klare gelbe Lösung, die wie unter a) beschrieben aufgearbeitet wird. Ausb. 1.05 g (59%).

$Cu_2P_6C_{88}H_{80}$ (1450.6) Ber. Cu 8.76 C 72.86 H 5.56 P 12.81
Gef. Cu 7.9 C 71.8 H 5.6 P 12.43

Einkristalle der nach a) und b) dargestellten Titelverbindung sind röntgenographisch identisch.

[134/77]