

Lineare Oligophosphaalkane, XVI¹⁾

Achtgliedrige Ringverbindungen von Kupfer(I) und Silber(I) mit PH-funktionellen P-C-P-Brücken

David J. Brauer, Peter C. Knüppel und Othmar Stelzer*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 4. August 1986

Das Methylenbisphosphan (*i*Pr)₂P-CH₂-P(*i*Pr)H (**1**) bildet mit CuCl einen neutralen Komplex (**2**) der Zusammensetzung Cu₂Cl₂(**1**)₂. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (Raumgruppe *P*2₁/*a*) liegt in **2** ein gewelltes achtgliedriges Ring-system vor, das aus zwei Liganden **1** und zwei Cu^I-Ionen mit trigonal planarer Koordination aufgebaut ist [Cu-P(1) 2.227(1), Cu-P(2') 2.247(1), Cu-Cl 2.248(1) Å]. Die Umsetzung von **1** mit AgBF₄ bzw. [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ führt zu ionogenen Komplexen [Ag₂(**1**)₂][BF₄]₂ (**4**) bzw. [Cu₂(**1**)₂(CH₃CN)₂][PF₆]₂ (**3**). Den 1:2-Komplexen von **1** mit CuCl und AgCl (**5**, **6**) kommt nach massenspektroskopischen Untersuchungen und der kryoskopischen Bestimmung der Molmassen die Zusammensetzung M₄Cl₄(**1**)₂ zu. Metall-Ligand-Austauschprozesse verlaufen an den (*i*Pr)₂P- und (*i*Pr)HP-Gruppierungen in Ag₄Cl₄(**1**)₂ (**6**) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab, wie die Temperaturabhängigkeit der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigt.

Zweizählige Phosphanliganden mit geringem Donorabstand bilden mit den Halogeniden der einwertigen Metalle Kupfer, Silber und Gold zwei-, drei- und vierzählige Verbindungen des Typs A²⁾, B³⁾, C⁴⁾ und D⁵⁾. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, z. B. E⁶⁾, wurde für die Synthese der 1:1- (**A**, **B**) bzw. 1:2-Komplexe (**C**–**E**) ausschließlich Bis(diphenylphosphino)methan (dpm) eingesetzt.

Über den Einfluß der Substituenten R des zweizähligen Liganden R₂P-CH₂-PR₂ auf die Struktur der 1:1- und 1:2-Komplexe ist dementsprechend nur wenig bekannt. Mit der von **C** (**2**) über **A** (**3**) nach **D**, **B** und **E** (**3**, **4**) wachsenden Koordinationszahl der Metall-Ionen wird der für die Unterbringung der P-ständigen Reste R zur Verfügung stehende Raum zunehmend eingeengt.

Sterisch anspruchsvolle P-C-P-Liganden sollten daher die Bildung von **A** gegenüber **B** und von **C** bzw. **D** gegenüber **E** begünstigen. Die zweikernigen Komplexe des Typs **A** und **C** sind bislang nur für Gold bekannt.

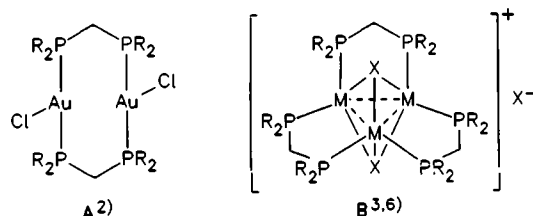
In den kürzlich von uns beschriebenen tertiär-sekundären Methylenbisphosphanen R₂P-CH₂-PRH⁷⁾ liegen Donorgruppierungen sehr unterschiedlichen Raumanspruchs und abgestufter Basizität im gleichen Molekül vor.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob die M₃X[±]- bzw. M₄X₄-Verbindungen durch die in Kopf-Schwanz-Manier addierten unsymmetrischen P-C-P-Liganden stabilisiert werden können. Sperrige Reste sollten die Bildung von 1:1-

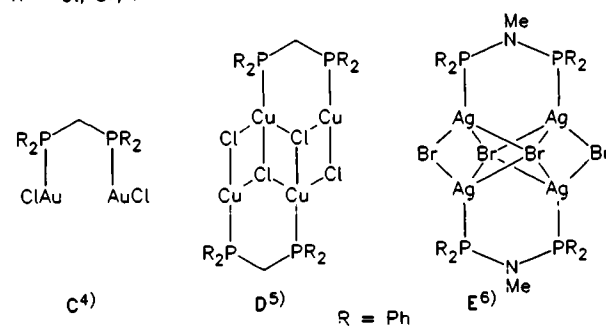
Linear Oligophosphaalkanes, XVI¹⁾. – Eight-Membered Ring Compounds of Copper(I) and Silver(I) with PH-Functional P-C-P Bridges

With CuCl the secondary-tertiary methylenebisphosphane (*i*Pr)₂P-CH₂-P(*i*Pr)H (**1**) forms a metal complex Cu₂Cl₂(**1**)₂ (**2**). The X-ray structural analysis of **2** (space group *P*2₁/*a*) shows a puckered eight-membered ring system formed by two ligands **1** and two trigonal planar Cu^I ions [Cu-P(1) 2.227(1), Cu-P(2') 2.247(1), Cu-Cl 2.248(1) Å]. Reaction of **1** with AgBF₄ or [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ leads to the formation of ionic complexes [Ag₂(**1**)₂][BF₄]₂ (**4**) or [Cu₂(**1**)₂(CH₃CN)₂][PF₆]₂ (**3**), respectively. The 1:2 complexes of **1** formed with CuCl or AgCl (**5**, **6**) are assigned a dimeric structure M₄Cl₄(**1**)₂ on the basis of mass spectroscopic and cryoscopic studies. Metal-ligand exchange observed in the temperature dependent ³¹P{¹H}-NMR spectra of **6** is faster for the (*i*Pr)HP-donor site compared to the exchange reaction at the tertiary group (*i*Pr)₂P.

Komplexen des Typs **B** unterdrücken und Cu-, Ag- und Gold-Ionen bevorzugt in linearer oder trigonal planarer Koordination binden. Als tertiär-sekundäres Methylenbisphosphan mit raumerfüllenden Substituenten R wurde das synthetisch gut zugängliche Triisopropylmethylenebisphosphan, (*i*Pr)₂P-CH₂-P(*i*Pr)H (**1**)⁷⁾ eingesetzt.



R = Ph, 2,6-Dimethylphenyl, 2-Tolyl; M = Cu, Ag;
X = Cl, Br, I



1:1-Komplexe

Wird eine Suspension von CuCl in Methanol mit äquimolaren Mengen des Methylenebisphosphans **1** versetzt, so bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute die Cu(I)-Verbindung **2**. Die elektrische Leitfähigkeit ($\Lambda_m = 3.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, ca. 10^{-3} M Lösung; Tab. 1) und die osmometrisch bestimmte Molmasse (697) in CH_2Cl_2 sprechen für das Vorliegen eines zweikernigen Neutralkomplexes, der in Lösungsmitteln höherer Dielektrizitätskonstante (z. B. CH_3OH) jedoch der elektrolytischen Dissoziation nach Gl. (1b/1c) unterliegt. Dabei werden die Cl-Anionen durch Lösungsmittelmoleküle (CH_3OH) verdrängt.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CH_2Cl_2 ; Tab. 2) zeigt **2** bei Raumtemperatur zwei verbreiterte Signale bei 13 und

Tab. 1. Elektrische Leitfähigkeiten Λ der Komplexe **2–6** [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$], gemessen bei 24°C

		Λ_m				Λ_m	
		$\frac{c}{10^3} [\text{mol/l}]$				$\frac{c}{10^3} [\text{mol/l}]$	
2	CH_2Cl_2 CH_3OH	0.87	3.7	3	CH_2Cl_2	2.70	6.7
		0.76	27.6			1.00	20.4
		0.50	30.2			0.40	38.9
		0.25	32.7			0.10	75.6
					CH_3OH^a	0.05	105.3
						5.0	132.6
						2.89	144.2
4		1.00	13.7			1.47	158.1
		0.10	48.4			0.75	176.4
5		0.75	3.5			0.05	180.2

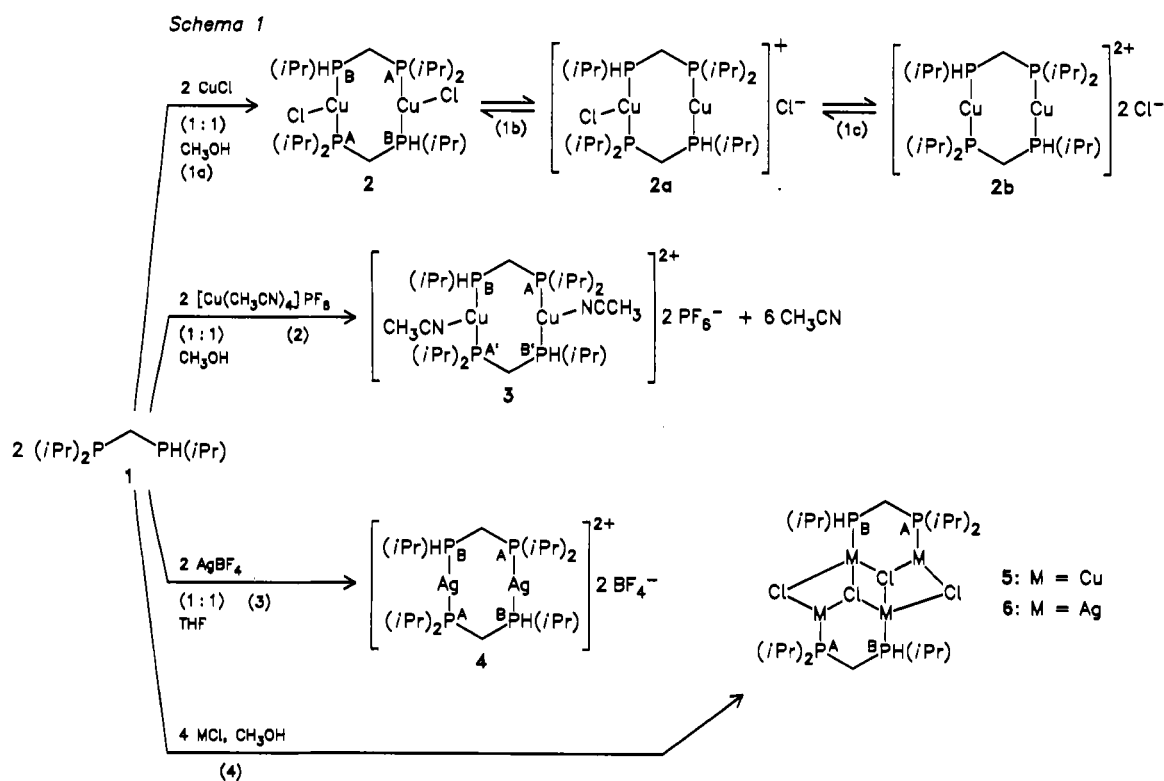
^a) $193 [\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$, auf unendliche Verdünnung extrapolierter Wert.

–34 ppm, die aufgrund der Aufspaltung unter Protonenkopplung den $(i\text{Pr})_2\text{P}$ - bzw. $(i\text{Pr})\text{HP}$ -Donorgruppierungen zugeordnet werden können. Beim Abkühlen auf -80°C wird ein komplexes Muster zahlreicher verbreiteter Linien beobachtet, die auf das Vorliegen mehrerer isomerer Formen von **2** hinweisen. Die Kombination von zwei P–C–P-Liganden mit je einem unsymmetrisch substituierten P-

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1–6** (chemische Verschiebungen rel. zu 85proz. H_3PO_4 extern, Kopplungskonstanten in Hz, Halbwertsbreite (Hz) in Klammern; gemessen bei 30°C , wenn nicht anders angegeben)

	P(A) ^a	P(B) ^a	Kopplungskonstanten
1	3.2	–46.6	$66.1 \text{ } ^2J[\text{P(A),P(B)}]$ $194.0 \text{ } ^1J[\text{P(B),H}]$
2	13 (220)	–34 (220)	$290 \text{ } ^1J[\text{P(B),H}]$
3	6 (220)	–35 (220)	$310 \text{ } ^1J[\text{P(B),H}]$
–60°C	Isomeres 1 12.0	–30.8	$125.1 \text{ } ^2J[\text{P(A),P(B)}]^b$ $87.1 \text{ } ^2J[\text{P(A),P(B)}]^b$
	Isomeres 2 10.9	–25.5	$125.1 \text{ } ^2J[\text{P(A),P(B)}]^b$ $80.8 \text{ } ^2J[\text{P(A),P(B)}]^b$ $712.0 \text{ } ^1J[\text{P,F}]$
		–144.4 ^c	
4	16	–39	$\approx 520 \text{ } ^1J[\text{P(A),B}]^{107/109} \text{ Ag}$
5	14 (250)	–33 (250)	$310 \text{ } ^1J[\text{P(B),H}]$
6	–60°C 25.7	–28.9	$116 \text{ } ^2J[\text{P(A),P(B)}]$ $605, 697 \text{ } ^1J[\text{P(A)}]^{107/109} \text{ Ag}$ $588, 681 \text{ } ^1J[\text{P(B)}]^{107/109} \text{ Ag}$

^a) Indizierung der P-Atome siehe Schema 1. – ^b) Entartetes AA'-XX'-Spinsystem, $J(\text{AA}')$, $J(\text{XX}') \ll J(\text{AX})$, $J(\text{AX}')$. – ^c) PF_6^- -Anion.



Atom läßt für **2** zwei diastereomere Formen (Mesoform und Racemat) erwarten. Unter Berücksichtigung von *syn*- bzw. *anti*-Position der beiden Cl-Atome ergeben sich für die energetisch günstige Sesselkonformation des achtlgliedrigen Ringsystems sechs mögliche isomere Strukturen, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Spinsysteme des Typs AA'XX' bzw. ABXY repräsentieren (Abb. 1).

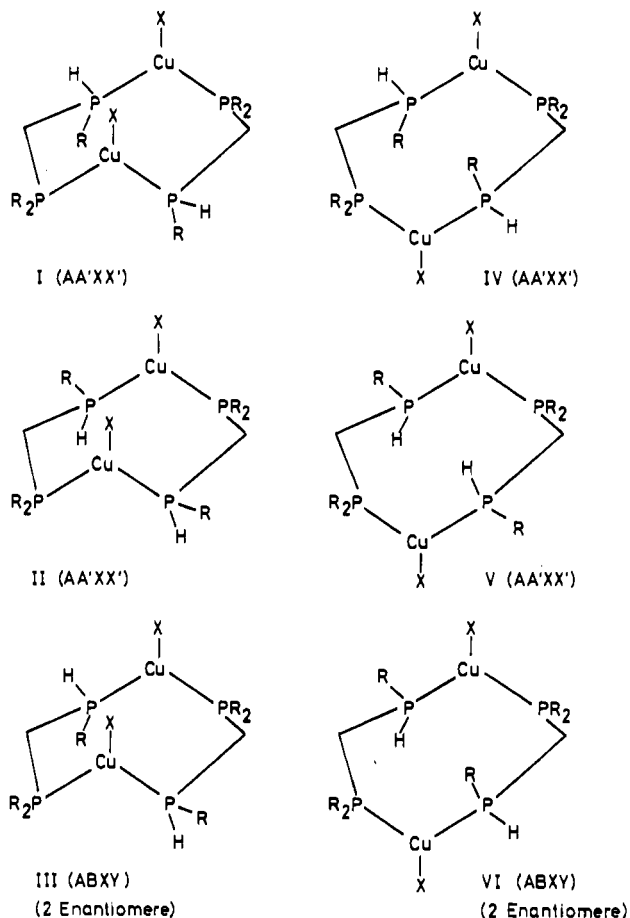


Abb. 1. Isomere der Komplexe $[(i\text{Pr})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(i\text{Pr})\text{H}]_2\text{Cu}_2\text{L}_2]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}$, $n = 0$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $n = 2$; **2**, **3**)

Werden die Cl-Atome durch neutrale Liganden, z. B. CH_3CN , ersetzt, die auch bei niedrigen Temperaturen einem raschen intermolekularen Austausch unterliegen, so werden die Strukturen I, II, VI bzw. IV, V, III auf der Zeitskala des NMR-Experiments äquivalent und repräsentieren jeweils ein symmetrisches Spinsystem des Typs AA'XX' in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Entsprechendes gilt für die anderen Konformeren (siehe unten) des Achtrings. Der durch den raschen Austausch von L bewirkte Äquilibrierungsprozeß konnte am Beispiel von $[\text{Cu}_2(\text{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PF}_6]_2$ (**3**) aufgezeigt werden. **3** ist durch Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ mit **1** in Methanol in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 1, Gl. 2). Neben dem Septett des PF_6^- -Anions werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** bei -60°C die Signale zweier (entarteter) AA'XX'-Spinsysteme beobachtet (Abb. 2). Sie sind den Phosphoratomen P(A) bzw. P(B) der beiden Diastereomeren von **3** zuzuordnen. Die

Größe der Kopplungskonstanten $J[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{X}')]$ (87.1 bzw. 80.0 Hz) spricht für die Kopf-Schwanz-Addition der beiden Liganden **1** an die Cu-Atome in **3**.

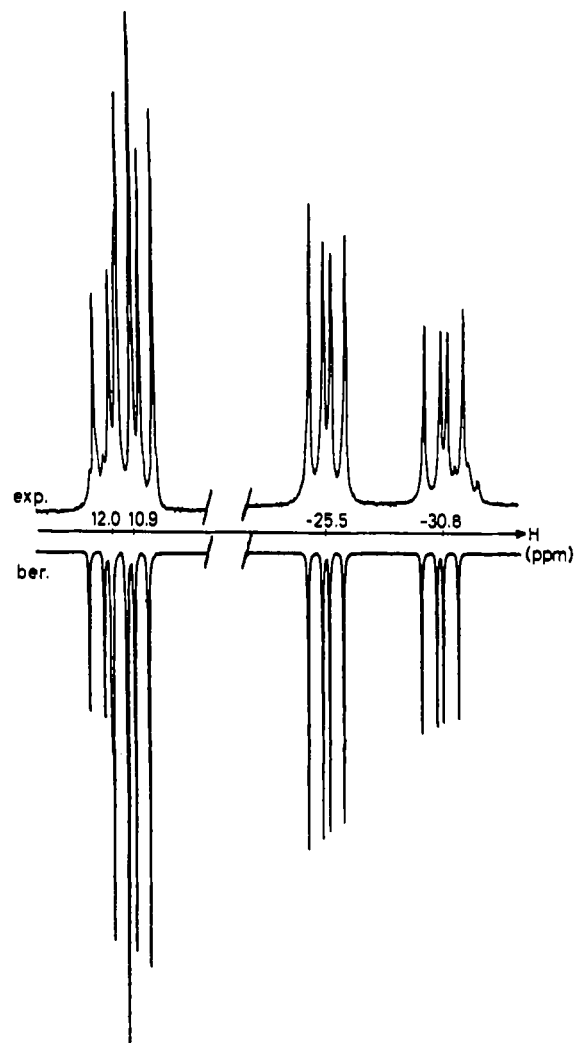


Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** bei -60°C ; Lösungsmittel CH_2Cl_2

Nach der Elementaranalyse bindet **3** zwei Moleküle CH_3CN . Banden bei 2285 und 2320 cm^{-1} im Infrarotspektrum zeigen die Koordination der CH_3CN -Liganden an die Cu(I)-Zentren an⁹.

Lösungen von **3** in CH_2Cl_2 zeigen im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum selbst bei niedriger Temperatur (-80°C) für die CH_3 - und CN -Gruppierung nur je ein Signal. Dies belegt den oben erwähnten raschen Austausch des CH_3CN -Liganden. Für das Paar der äquivalenten Strukturen I, II, VI bzw. III, IV, V werden keine getrennten ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der CH_3CN -Liganden beobachtet.

3 verhält sich in methanolischer Lösung als 1:2-Elektrolyt ($\Lambda_0 = 193\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$). In Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante, z. B. CH_2Cl_2 , führt die Ionenpaarbildung¹⁰ zu sehr niedrigen Werten der elektrischen Leitfähigkeit ($2.7 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ Lösung, $\Lambda_m = 6.7\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$). Dies macht verständlich, daß die an ca. 10^{-2} M CH_2Cl_2 -

Lösungen osmometrisch ermittelte Molmasse von **3** innerhalb der Fehlergrenzen der Methode mit dem Formelgewicht übereinstimmt. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte der molaren elektrischen Leitfähigkeit von **3** in CH_2Cl_2 und CH_3OH liegen bei dem für 1:2-Elektrolyte zu erwartenden Wert von ca. $180 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1(11)}$.

Die Bande bei 555cm^{-1} im Infrarotspektrum von **3** (Nujolverreibung) wird der PF-Valenzschwingung des ungestörten PF_6^- -Anions zugeordnet⁽²⁾.

Silbertetrafluoroborat reagiert mit **1** in Tetrahydrofuran im molaren Verhältnis von 1:1 unter Bildung des Komplexes **4**. Sein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 30°C ein komplexes Erscheinungsbild mit Signalgruppen bei -39 und 16 ppm, die den $(i\text{Pr})_2\text{P}$ - und $(i\text{Pr})\text{HP}$ -Gruppen zugeordnet werden können. Die Signalaufspaltung infolge ^{31}P - $^{107/109}\text{Ag}$ -Kopplung zeigt an, daß bei 30°C der intermolekulare Austausch der P-C-P-Liganden nur langsam im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments verläuft.

4 weist, wie der ebenfalls ionogene Komplex **3**, in CH_2Cl_2 nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit (10^{-3}M , $\Lambda_m = 13.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) auf. Die osmometrische Ermittlung der Molmasse an CH_2Cl_2 -Lösungen gleicher Konzentration liefert daher Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode mit dem Formelgewicht übereinstimmen.

Zu **4** analoge Ag(I)-Komplexe der Liganden $\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PMe}_2$ und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHMe}$ wurden von Karsch und Schubert⁽¹³⁾ bzw. Van der Ploeg und Van Koten⁽¹⁴⁾ beschrieben.

Röntgenstrukturanalyse von **2**

Die Röntgenstrukturanalyse sollte den Aufbau von **2** bestätigen und Informationen über die Koordinationsgeometrie an den beiden Cu-Atomen sowie die Konformation des achtgliedrigen Rings liefern.

Tab. 3. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) von **2**

Cu-Cl(1)	2.248(1)	P(1)-C(2)	1.853(5)	C(5)-C(6)	1.512(8)
Cu-P(1)	2.227(1)	P(1)-C(5)	1.849(5)	C(5)-C(7A)	1.41(1)
Cu-P(2)	2.247(1)	P(2)-C(8)	1.837(5)	C(5)-C(7B)	1.38(2)
Cu-Cu*	2.973(1)	P(2)-H	1.32(4)	C(8)-C(9)	1.519(7)
P(1)-C(1)	1.831(4)	C(2)-C(3)	1.532(8)	C(8)-C(10)	1.504(7)
P(2)-C(1)	1.825(4)	C(2)-C(4)	1.523(8)		
Cl(1)-Cu-P(1)	120.52(6)	Cu-P(1)-C(2)	115.7(2)		
Cl(1)-Cu-P(2)	103.35(5)	Cu-P(1)-C(5)	117.7(2)		
P(1)-Cu-P(2)	135.90(5)	Cu'-P(2)-C(8)	115.4(2)		
Cu-P(1)-C(1)	109.3(1)	Cu'-P(2)-H	123(2)		
Cu'-P(2)-C(1)	109.4(2)	C(1)-P(1)-C(2)	103.9(2)		
P(1)-C(1)-P(2)	109.8(2)	C(1)-P(1)-C(5)	104.0(3)		
C(2)-P(1)-C(5)	104.7(3)	C(1)-P(2)-C(8)	105.5(2)		
C(8)-P(2)-H	103(2)	C(1)-P(2)-H	98(2)		

* $x', y', z' = 1-x, -y, 1-z$.

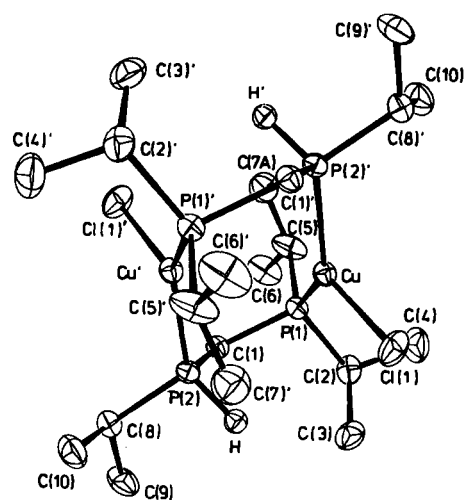


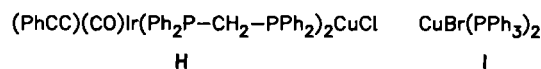
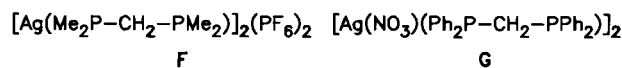
Abb. 3. Molekülstruktur von **2**

Der achtgliedrige Ring (Abb. 3) verfügt über ein Inversionszentrum. Der Vergleich mit den in Abb. 1 skizzierten Strukturen zeigt, daß im Kristallverband das Isomere VI mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Liganden $(i\text{Pr})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(i\text{Pr})\text{H}$ vorliegt. Das Kupferatom Cu ist aus der durch Cl(1), P(1) und P(2') definierten Ebene um $0.0597(6)$ Å in Richtung Cu' ausgelenkt (Tab. 3). Während der Cu-Cu'-Abstand [$2.973(1)$ Å] eine starke Wechselwirkung ausschließt, wurden ähnlich lange Metall-Metall-Kontakte in entsprechend verbrückten Verbindungen gefunden, z. B. $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PMe}_2)]_2(\text{PF}_6)_2$ (F)⁽¹³⁾ $3.041(2)$ Å; $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)]_2$ (G)⁽¹⁵⁾ $3.085(1)$ Å; $[\text{AuCl}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)]_2$ (A)⁽²⁾ $2.962(1)$ Å. Angesichts des Gangs der Metallradien⁽¹⁶⁾ ließe sich in A am ehesten eine signifikante Metall-Metall-Wechselwirkung vermuten.

In P-C-P-verbrückten Komplexen kann jedoch auch Cu(I) an Metall-Metall-Bindungen beteiligt sein. So beträgt der Ir-Cu-Abstand in $(\text{PhCC})(\text{CO})\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_2\text{CuCl}$ (H)⁽¹⁷⁾ nur 2.832 Å (Cu-Cu-Abstand in **2** $2.973(1)$ Å), obwohl der Radius von Ir(I) 0.092 Å größer als der von Cu(I) ist⁽¹⁶⁾.

Der Cu-Cl(1)-Abstand [$2.248(1)$ Å] in **2** ist kürzer als der in H [$2.311(3)$ Å], aber etwas länger als der aus dem Cu-Br-Abstand in $\text{CuBr}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (I)⁽¹⁸⁾ und der Differenz der Kovalenzradien von Cl und Br⁽¹⁶⁾ von 0.15 Å ermittelte Wert von 2.20 Å.

In **2** sind die Cu-P-Bindungen [$2.227(1)$ – $2.247(1)$ Å] kürzer, der P(1)-Cu-P(2')-Winkel [$135.90(5)^\circ$] größer als die entsprechenden Werte in H und I [$2.263(3)$ – $2.282(3)$ Å, $126.0(1)$ – $126.3(1)^\circ$]. Noch größere P-M-P-Valenzwinkel werden in F [$174.3(2)^\circ$], G [$138.3(1)^\circ$] und A [$155.9(1)^\circ$] gefunden. Der Gang der P-M-P-Valenzwinkel kann jedoch nicht allein durch die von F nach G und A (bzw. **2**) zunehmende kovalente Wechselwirkung der Metalle mit den



exocyclischen Substituenten erklärt werden. Trotz der beiden sperrigen *i*Pr-Reste an P(1) ist die Bindung zu Cu signifikant kürzer als zwischen dem sekundären P-Atom P(2) und dem entsprechenden Cu-Atom. Wir führen dies auf die im Vergleich zur (*i*Pr)₂P-Einheit geringere Basizität der (*i*Pr)HP-Donorgruppierung zurück.

Die beiden tertiären C-Atome an P(1) liegen näher zur trigonal planaren Koordinationsebene des Kupfers [C(2) 0.775(6) Å, C(5) 0.800(8) Å] als das entsprechende C-Atom an P(2') [C(8') 1.624(6) Å]. Als Folge davon ist der Valenzwinkel Cl(1)–Cu–P(1) mit 120.52(6)° im Vergleich zum Valenzwinkel Cl(1)–Cu–P(2') wesentlich größer. Ähnliche sterische Verhältnisse liegen an den PPh₂-Einheiten in A vor und erklären die unterschiedlichen Cl–Au–P-Valenzwinkel [115.7(1) und 88.4(1)°].

Die Folge von tetraedrischen Bindungswinkeln längs der Cu–P(1)–C(1)–P(2)–Cu'-Kette weist auf eine praktisch spannungsfreie Überbrückung der beiden Cu-Atome durch den P–C–P-Liganden hin.

In den Verbindungen 2 sowie F, G, A, H liegen gewellte achtgliedrige Ringe vor. Mit Hilfe der Cremer-Pople-Beziehungen¹⁹⁾ kann leicht gezeigt werden, daß die C₁-Symmetrie von 2 im festen Zustand die Konformation des Ringsystems in den Bereich zwischen kanonischer Sessel- und Langsesselform²⁰⁾ zwingt. Die gefundene Konformation liegt der Sesselform näher, wobei Cu, Cu', P(2) und P(2') die „Sitzfläche“ bilden.

In der zu 2 alternativen Struktur mit Kopf-Kopf-Verknüpfung der (*i*Pr)₂P–CH₂–P(*i*Pr)H-Liganden sollten sehr enge *i*Pr...Cu-Kontakte vorliegen, da eine *i*Pr-Gruppe der (*i*Pr)₂-Seite nun die Position des dem Cu-Atom Cu' zugeordneten H-Atoms einnehmen würde.

In Komplexen der ditertiären Methylendisphosphane mit zentrosymmetrischer Struktur, wie z. B. A bzw. F, werden analoge sterische Probleme durch Aufweitung der P–M–P-Winkel oder Verzerrung der achtgliedrigen Ringe in Richtung auf die Langsesselform gelöst. Letzteres führt zu kleineren Unterschieden in den Beträgen der endocyclischen Torsionswinkel um die P–C-Bindungen in F und A im Vergleich zu 2 (Tab. 4).

Eine andere Lösung des sterischen Problems zeigt die Struktur der Verbindung G. Das achtgliedrige Ringsystem besitzt C₂-Symmetrie und liegt in der Wiegenform (boat-boat) vor. M...R-Wechselwirkungen der oben genannten Art sind hier nicht möglich. Für den Komplex G wird daher auch keine besondere Aufweitung des P–Ag–P-Valenzwinkels gefunden.

Auch der Achtring in H ist eher wiegenförmig (Fig. 1 in Lit.¹⁷⁾) und besitzt einen relativ kleinen P–Cu–P-Valenzwinkel.

Die Wiegenform wird durch die Abstoßung der paarweise parallel angeordneten endo- und exocyclischen Bindungen im Vergleich zu den Sesselkonformationen der Achtringe destabilisiert. Eine energetische Abstufung der unterschiedlichen Konformationen unter zusätzlicher Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkungen der Substituenten an den Cu- und P-Atomen ist auf der Basis qualitativer Betrachtungen jedoch nicht möglich.

Zwischen dem fehlgeordneten Kohlenstoffatom C(7A) und dem Wasserstoffatom H(11B) des fehlgeordneten CH₂-Cl₂-Moleküls wird ein kurzer Kontakt von 2.48 Å gefunden. Das Problem konnte durch Synchronisierung der Fehlordnung gelöst werden.

1:2-Komplexe 5 und 6

Das tertiär-sekundäre Phosphan (*i*Pr)₂P–CH₂–P(*i*Pr)H (1) reagiert mit Cu(I)Cl und Ag(I)Cl im molaren Verhältnis 2:1 zu Komplexen der Zusammensetzung [(*i*Pr)₂P–CH₂–P(*i*Pr)H](MCl)₂ (M = Cu^I, Ag^I; 5, 6). Die osmometrisch bestimmten Molmassen (5: 814, in CH₂Cl₂; 6: 958, in CHCl₃) sowie die außerordentlich geringe elektrische Leitfähigkeit in CH₂Cl₂ legen für beide Verbindungen die Struktur eines neutralen Dimeren nahe.

Im Massenspektrum von 5 (Elektronenstoß) werden zahlreiche intensitätsschwache Signale im Bereich der Molekül-Ionen der Isotopomeren beobachtet. Anlagerung bzw. Abspaltung von H⁺ verändert das zu erwartende Isotopenmuster (⁶³Cu 69.1%, ⁶⁵Cu 30.9%, ³⁵Cl 75.5%, ³⁷Cl 24.5%). Bei modifizierter chemischer Ionisation (DCI)²¹⁾ mit NH₃ als Reaktandgas wird ein Fragment-Ion (M – Cl)⁺ mit der für vier Cu-Atome und drei Cl-Atome typischen Isotopenverteilung gefunden. Weitere Fragment-Ionen [Cu₃Cl₄(1)₂, Cu₃Cl₂(1)₂, Cu₂Cl₂(1)₂, CuCl(1)₂] lassen sich durch Massenzahl und Isotopenverteilung charakterisieren und zeigen den sukzessiven Abbau des Clusterverbandes von 5 bei Ionisation an.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 5 weist zwei getrennte Signalgruppen auf, die sich der (*i*Pr)₂P- bzw. (*i*Pr)PH-Gruppierung zuordnen lassen. Die erhebliche Halbwertsbreite der Signale (250 Hz bei 30°C, 150 Hz bei –90°C, in CH₂Cl₂-Lösung) verhindert eine Analyse des Spektrums.

Wir schlagen für 5 die in Schema 1 skizzierte Treppenstruktur vor, die für CuCl(dpm)-Komplexe der Zusammensetzung Cu₄Cl₄(dpm)₂^{5,22)} gefunden wurde. Die beiden (*i*Pr)₂P–CH₂–P(*i*Pr)H-Liganden sind im sterisch bevorzugten Isomeren wohl in Kopf-Schwanz-Anordnung an den M₄Cl₄-Verband gebunden.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 6 zeigt bei 25°C ein stark verbreitertes Signal bei ca. 26 ppm [(*i*Pr)₂P(A)-Gruppe] und ein Dublett bei –29 ppm [(*i*Pr)HP(B)-Gruppe] (Abb. 4). Die Dublettaufspaltung des Signals von P(B) ist auf die ³¹P(A)-³¹P(B)-Kopplung zurückzuführen.

Tab. 4. Endocyclische Torsionswinkel [°] um Bindungen in zentrosymmetrischen [M–P(1)–C–P(2)]₂-Ringen

Verbindung	M–P(1)	P(1)–C	C–P(2)	P(2)–M'	Lit.	
2	[CuCl(<i>i</i> Pr) ₂ P–CH ₂ –P(<i>i</i> Pr)H] ₂	–93.8	–15.4	63.7	–140.3	
F	[Ag(Me ₂ P–CH ₂ –PMe ₂) ₂][PF ₆] ₂	–89.8	–36.4	43.6	–129.0	13)
A	[AuCl(Ph ₂ P–CH ₂ –PPh ₂) ₂	–86.5	–32.7	57.9	–132.1	2)

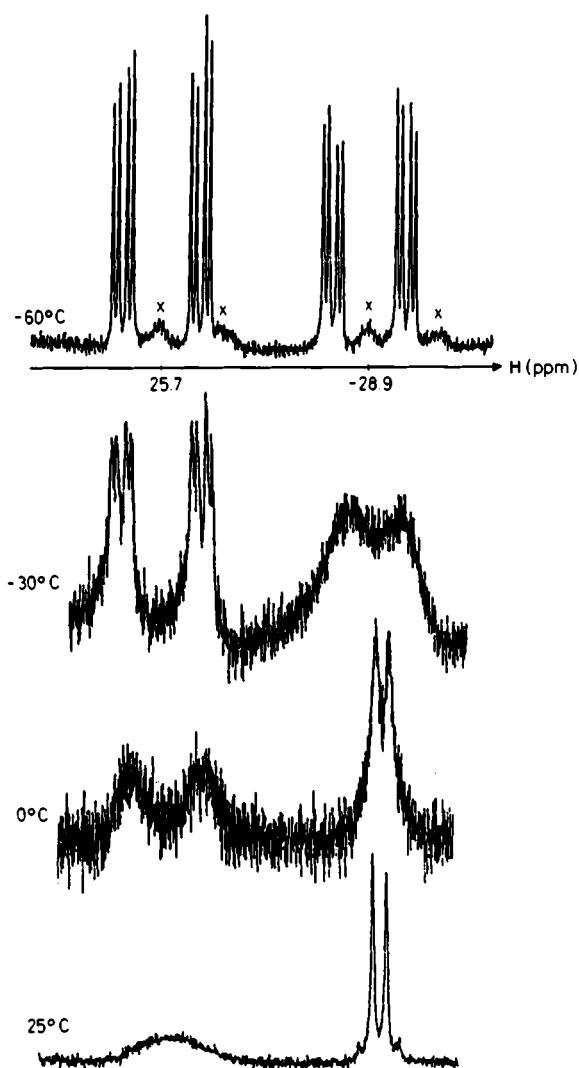


Abb. 4. Temperaturabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 6

Die zu erwartende $^{31}\text{P}\text{-}^{107,109}\text{Ag}$ -Kopplung bricht infolge des raschen Ligandenaustausches sowohl für die $(i\text{Pr})_2\text{P(A)}$ - als auch die $(i\text{Pr})\text{HP(B)}$ -Gruppierung zusammen. Dieser verläuft an P(A) offensichtlich langsamer als an P(B), wie die große Halbwertsbreite des Signals bei ca. 26 ppm und seine

Aufspaltung durch $^{31}\text{P}\text{-}^{107,109}\text{Ag}$ -Kopplung bei 0°C zeigt. Das Signal bei etwa -29 ppm [$(i\text{Pr})\text{HP}$] weist dagegen erst bei Abkühlung auf -30°C $^{31}\text{P}\text{-}^{107,109}\text{Ag}$ -Kopplungsfeinstruktur auf. Bei -60°C erhält man für P(A) und P(B) ein Achtlinienmuster, das durch die Kopplungskonstanten $^2J[^{31}\text{P(A)}, ^{31}\text{P(B)}]$ und $^1J[^{31}\text{P(A,B)}, ^{107}\text{Ag}]$ sowie $^1J[^{31}\text{P(A,B)}, ^{109}\text{Ag}]$ bestimmt wird. In den Isotopomeren von 6 sind die Phosphoratome P(A) und P(B) jeweils praktisch isochron. Die Kopplungskonstanten $^1J[^{31}\text{P(A,B)}, ^{107}\text{Ag}]$ und $^1J[^{31}\text{P(A,B)}, ^{109}\text{Ag}]$ im monoisotopen 6 (zwei Isotomere) und gemischt isotopen 6 (14 Isotomere) sind innerhalb der Linienbreite ($w_{1/2} = 15$ Hz) gleich.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 6 zeigt zusätzliche verbreiterte Signale (x) geringer Intensität. Sie deuten auf das Vorliegen eines Isomeren von 6 (Kopf-Kopf-Anordnung der beiden $(i\text{Pr})_2\text{P} - \text{CH}_2 - \text{P}(i\text{Pr})\text{H}$ -Liganden) hin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. J. Hahn, Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln, sowie Herrn Prof. Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, danken wir für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.¹⁾ $(i\text{Pr})_2\text{P} - \text{CH}_2 - \text{P}(i\text{Pr})\text{H}$ (1) wurde nach Literatur²⁾ dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 2–6: Die in Tab. 5 angegebenen Mengen Cu^1Cl , Ag^1Cl , $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ und AgBF_4 wurden in 10 ml CH_3OH bzw. Tetrahydrofuran suspendiert und mit den entsprechenden Mengen 1. gelöst in 10 ml CH_3OH bzw. Tetrahydrofuran, versetzt. Nach 16 h Rühren fielen 5 und 6 aus der Reaktionslösung aus und wurden abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und bei $20^\circ\text{C}/0.1$ mbar getrocknet. Die Kupfer(I)-Komplexe 2 und 3 wurden nach Einengen der Reaktionslösung auf 5 ml und Zugabe von 5 ml Diethylether als farblose Kristalle erhalten. 4 fiel nach Abziehen des Lösungsmittels ($20^\circ\text{C}/0.1$ mbar) als kristallines Pulver an, das leicht bräunlich gefärbt war. Zur weiteren Reinigung wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ -Gemisch bei -20°C umkristallisiert.

Röntgenstrukturanalyse von 2: Die Struktur von 2 wurde an Mischkristallen aus $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{P}_4$ und CH_2Cl_2 [Verhältnis 1:1,

Tab. 5. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen 2–6

	g (mmol) Metallverb.	g (mmol) 1	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	$M^a)$	C	H	Cl [B]	F	N	P
2	0.5 (5.0) CuCl	1.03 (5.0)	1.00 (65)	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{CuP}_4$ (610.4)	697	Ber. 39.25 Gef. 39.24	9.93 7.90	11.61 12.05			20.30 20.09
3	1.86 (5.0) [Cu(CH ₃ CN) ₄] PF ₆	1.03 (5.0)	1.78 (78)	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_6$ (911.5)	952	Ber. 31.61 Gef. 31.58	5.97 5.84		25.00 25.40	3.07 3.08	20.39 20.12
4	0.97 (5.0) AgBF ₄	1.03 (5.0)	1.70 (86)	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{P}_4$ (801.8)	822	Ber. 29.95 Gef. 29.00	6.04 5.60	2.70 [2.70]	18.9 17.9		15.45 15.67
5	1.0 (10.0) CuCl	1.03 (5.0)	1.81 (89)	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{P}_4$ (808.4)	814 808 ^{b)}	Ber. 29.71 Gef. 29.75	5.98 5.75	17.54 17.67			15.32 15.25
6	1.43 (10.0) AgCl	1.03 (5.0)	1.80 (73)	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Ag}_4\text{Cl}_4\text{P}_4$ (984.4)	958	Ber. 24.37 Gef. 24.38	4.91 5.01	14.39 14.11			12.57 13.10

^{a)} Osmometrisch bestimmt (10^{-2} M CH_2Cl_2 - bzw. CHCl_3 -Lösung). — ^{b)} Massenspektroskopisch (siehe Text).

Tab. 6. Ortskoordinaten und äquivalente ($\frac{1}{3}\sum_i \sum_j U_{ij} \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j a_i^* a_j^*$) oder isotrope Temperaturfaktoren von **2**

Atom	x	y	z	U
P(1)	0.6102(1)	0.90098(7)	0.3620(1)	0.0474(4)
P(2)	0.6010(1)	0.87580(7)	0.6268(1)	0.0473(4)
H	0.726(4)	0.903(3)	0.669(4)	0.05(1)
C(1)	0.5939(4)	0.8210(3)	0.4778(4)	0.050(2)
C(2)	0.7799(5)	0.8804(3)	0.3645(6)	0.069(3)
C(3)	0.8866(5)	0.8917(4)	0.5040(7)	0.090(3)
C(4)	0.8093(8)	0.9418(5)	0.2707(8)	0.110(4)
C(5)	0.4936(7)	0.8613(3)	0.1995(5)	0.088(3)
C(6)	0.5082(8)	0.7663(4)	0.1717(7)	0.105(3)
C(7A)	0.359(1)	0.8873(7)	0.162(1)	0.097(4)
C(7B)	0.433(2)	0.920(1)	0.100(2)	0.082(7)
C(8)	0.6099(5)	0.7883(3)	0.7433(5)	0.061(2)
C(9)	0.7247(7)	0.7248(4)	0.7666(6)	0.091(3)
C(10)	0.6147(7)	0.8278(4)	0.8696(6)	0.087(3)
Cu	0.57564(5)	1.03396(3)	0.42299(5)	0.0477(2)
Cl(1)	0.7491(1)	1.11526(8)	0.5541(2)	0.0828(7)
Cl(11)	0.4488	0.4646	-0.0849	0.163(8)
Cl(2A)	0.4890	0.4243	0.0764	0.205(2)
Cl(2B)	0.5067	0.5727	-0.0835	0.205(2)

Molmassen 610.5 (**2**) und 84.9] mit Hilfe eines Siemens AED 1-Vierkreisdiffraktometers unter Verwendung Zr-filtrierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ermittelt (monokline Raumgruppe P2 $_1$ /a, Gitterkonstanten $a = 10.814(2)$, $b = 15.355(3)$, $c = 11.051(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.00(1)^\circ$, $Z = 2$, berechnete Dichte $D_c = 1.367 \text{ g/cm}^3$). Die Messung der Intensitäten der Reflexe erfolgte durch 2 Θ - ω -Abtastung²³ [Meßbreite 2.04–2.36° (2 Θ), Meßgeschwindigkeit 3.93° (2 Θ)/min] bei 27°C. Von 2970 unabhängigen Intensitäten ($4^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$) wurden 2371 mit mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ beobachtet [Kristallzerfallskorrektur (1.000–1.027), Kristallgröße $0.23 \times 0.27 \times 0.37 \text{ mm}$, $\mu = 17.8 \text{ cm}^{-1}$, Absorptionskorrektur 1.370 bis 1.672]. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden, die Strukturverfeinerung wurde nach der Vollmatrixmethode durchgeführt. Eine Methylgruppe eines iPr-Restes war über die Lagen C(7A) [66(2)%] und C(7B) [34(2)%] fehlgeordnet. Die Position der H-Atome der anderen CH $_2$ - und CH $_3$ -Gruppen wurde berechnet (C–H 0.95 Å). Die Verfeinerung des fehlgeordneten CH $_2$ Cl $_2$ -Moleküls erfolgte durch Optimierung der Lage einer mit bekannten Parametern²⁴ (für C–H wurde 0.95 Å eingesetzt) aufgestellten und um ein Inversionszentrum orientierten starren Gruppe. Gemeinsame isotrope bzw. anisotrope Temperaturfaktoren wurden den Atomen C(11), H(11A), H(11B) bzw. Cl(2A) und Cl(2B) der CH $_2$ Cl $_2$ -Gruppe zugeschrieben. Die restlichen Atome außer Wasserstoff

wurden anisotrop (152 Parameter) verfeinert [$R = 0.045$, $R_w = 0.061$, $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0004 F_o^2)^{-1}$]. Die maximale Restelektronendichte [bei C(7A) und C(7B)] betrug 0.73 e/\AA^3 . Die Atomparameter (mit Ausnahme der für die idealisierten H-Atome) sind in Tab. 6 zusammengefaßt²⁵.

Für die Verfeinerung und Darstellung der Struktur von **2** wurden die Programme SHELX-76²⁶ und ORTEP-II²⁷ verwendet.

- ¹⁾ XV. Mitteilung: S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2921.
- ²⁾ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2751; H. Schmidbaur, S. Schnatterer, K. C. Dash, A. A. M. Aly, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 62.
- ³⁾ N. Bresciani, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **10** (1974) L5.
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1748.
- ⁵⁾ A. Camus, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **12** (1975) 23; G. Nardin, L. Randaccio, *Acta Cryst., Sect. B*, **30**, (1974) 1377.
- ⁶⁾ U. Schubert, D. Neugebauer, A. A. M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 217.
- ⁷⁾ S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3400.
- ⁸⁾ G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **19** (1979) 90.
- ⁹⁾ A. Bell, R. A. Walton, D. A. Edwards, M. A. Poulter, *Inorg. Chim. Acta* **104** (1985) 171.
- ¹⁰⁾ I. Svostol, H. Hoiland, J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **38** (1984) 885; G. P. Algra, S. Balt, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1102; S. Balt, G. du Chattel, W. de Kieviet, A. Thielmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 745.
- ¹¹⁾ R. K. Bogess, D. A. Zatzko, *J. Chem. Educ.* **52**, (1975) 649.
- ¹²⁾ H. G. Mayfield, W. E. Bull, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2280; K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Ausgabe, S. 154, Wiley Interscience, New York 1970.
- ¹³⁾ H. H. Karsch, U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 186.
- ¹⁴⁾ A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **51** (1981) 225.
- ¹⁵⁾ D. M. Ho, R. Bau, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 4073.
- ¹⁶⁾ L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 213, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- ¹⁷⁾ A. T. Hutton, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *Organometallics* **2** (1983) 1889.
- ¹⁸⁾ P. H. Davis, R. L. Belford, I. C. Paul, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 213.
- ¹⁹⁾ D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354.
- ²⁰⁾ V. A. Palyulin, N. S. Zefirov, V. E. Shklovev, Yu. T. Struchkov, *J. Mol. Struct.* **70** (1981) 65.
- ²¹⁾ A. L. Burlingame, T. A. Baillie, P. J. Derrick, O. S. Chizov, *Anal. Chem.* **52** (1980) 2142.
- ²²⁾ G. Nardin, L. Randaccio, *Cryst. Struct. Commun.* **3** (1974) 607; N. Marsich, A. Camus, E. Cebulec, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** (1972) 933; N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4053.
- ²³⁾ D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 305.
- ²⁴⁾ R. J. Myers, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1420.
- ²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52198, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁶⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programm für Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge 1976.
- ²⁷⁾ C. K. Johnson, *ORTEP-II: Bericht ORNL-5138*, Oak Ridge 1976.

[174/86]