

## Synthese und strukturelle Charakterisierung von Cu<sub>8</sub>-Mehrkernkomplexen mit Elektronenmangel-Phosphidobrücken

Gisbert Heßler<sup>a</sup>, Peter C. Knüppel<sup>a)</sup>, Othmar Stelzer<sup>a)</sup> und William S. Sheldrick<sup>b</sup>

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal<sup>a</sup>,  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 18. August 1989

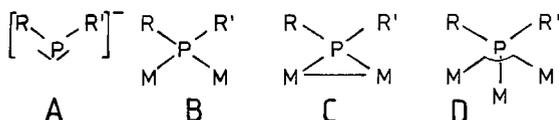
**Key Words:** Copper complexes, Cu<sub>8</sub> / Phosphido bridges / Oligophosphaalkanes

### Linear Oligophosphaalkanes, XXIV<sup>1)</sup>. – Syntheses and Structural Characterisation of Cu<sub>8</sub> Complexes with Electron-Deficient Phosphido Bridges

Reaction of silylphosphanes (Me<sub>3</sub>Si)RP-CH<sub>2</sub>-PR(SiMe<sub>3</sub>) (R = *i*Pr, *t*Bu, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) with four equivalents of copper(I) halides CuX (X = Cl, Br) or a mixture of two equivalents of CuCl and CuI in the presence of pyridine as an auxiliary ligand affords octanuclear copper(I) complexes of composition Cu<sub>8</sub>X<sub>4</sub>(RP-CH<sub>2</sub>-PR)<sub>2</sub>(Py)<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>m</sub> (n = 5, m = 0; n = 4, m = 1; X = Cl, Br, I). Multinuclear compounds of this type may also be obtained by deprotonation of the disecundary phosphanes HRP-CH<sub>2</sub>-PRH (R = *i*Pr, Ph, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) with strong organic bases (DBU) in the presence of CuCl and

pyridine. The X-ray structural analysis of Cu<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>(*i*Pr-P-CH<sub>2</sub>-PiPr)<sub>2</sub>(Py)<sub>5</sub> (**3a**) (space group P2<sub>1</sub>/c) reveals a Cu<sub>4</sub>(P-C-P)<sub>2</sub> skeleton to which four CuCl(Py)<sub>n</sub> units (n = 1, 2) are coordinated by Cu-Cl and Cu-P bridges. The phosphorus atoms of the electron-deficient μ<sub>3</sub>-PRR' bridges formed thereby show a distorted trigonal bipyramidal coordination with almost planar PCu<sub>3</sub> units. Due to the multiple bridging of the Cu(I) ions in **3a** the Cu⋯Cu distances in the Cu<sub>8</sub> complex are relatively short (247.1–276.5 pm).

Die Fähigkeit sekundärer Phosphidogruppierungen PRR' (A) als Brückenliganden zwischen zwei Übergangsmetall-Atomen oder -Ionen zu fungieren, ist durch zahlreiche Beispiele belegt<sup>2)</sup>. In den M-P-M-Einheiten (B) werden die beiden Übergangsmetalle M durch zwei M-P-Elektronenpaarbindungen zusammengehalten. Zusätzliche Metall-Metall-Bindungen führen zur weiteren Stabilisierung des M-PRR'-M-Verbands (C).



Wie wir am Beispiel von Cu<sub>4</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-PiPr)Cl<sub>3</sub>(Py)<sub>2</sub><sup>3)</sup> zeigen konnten, sind Phosphidogruppen PRR' überraschenderweise auch in der Lage, mit ihren beiden freien Elektronenpaaren drei Übergangsmetall-Ionen unter Ausbildung eines μ<sub>3</sub>-PRR'M<sub>3</sub>-Elektronenmangelsystems [D, M = Cu(I)] zu binden. Die Synthese dieses Phosphidokomplexes erfolgt durch Spaltung der P-Si-Bindung in *i*Pr<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-P(*i*Pr)SiMe<sub>3</sub><sup>4)</sup> mit CuCl in Gegenwart von Pyridin als Hilfs- ligand. Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf bifunktionelle Silylderivate der disekundären Methylenbis-

phosphane (Me<sub>3</sub>Si)RP-CH<sub>2</sub>-PR(SiMe<sub>3</sub>)<sup>4)</sup> sollte den Aufbau mehrkerniger Cu(I)-Komplexe mit stabilisierenden bifunktionellen Phosphidobrücken RP-CH<sub>2</sub>-PR ermöglichen.

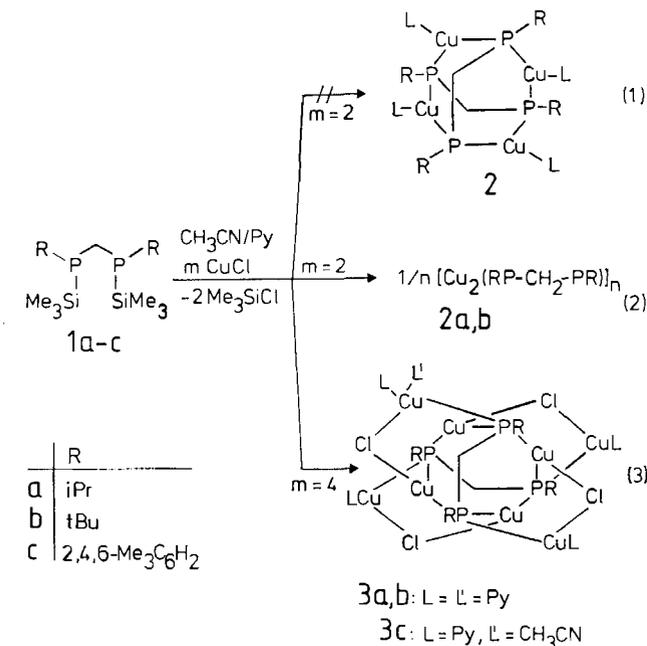
### Spaltung der P-Si-Bindungen in den Silylphosphanen (Me<sub>3</sub>Si)RP-CH<sub>2</sub>-PR(SiMe<sub>3</sub>) mit CuCl

Die von den disekundären Methylenbisphosphanen HRP-CH<sub>2</sub>-PRH abgeleiteten Dianionen [RP-CH<sub>2</sub>-PR]<sub>2</sub><sup>2-</sup> können als Mehrelektronen-Donorsysteme bis zu vier Übergangsmetalle binden<sup>5)</sup>. Durch Umsetzung der Silylderivate (Me<sub>3</sub>Si)RP-CH<sub>2</sub>-PR(SiMe<sub>3</sub>) mit CuCl im molaren Verhältnis von 1:2 in Gegenwart von Pyridin (Py) zur koordinativen Absättigung der Cu(I)-Ionen sollten daher vierkernige Komplexe des Typs Cu<sub>4</sub>(RP-CH<sub>2</sub>-PR)<sub>2</sub>L<sub>4</sub> (**2**) zugänglich sein (Gl. 1). Die Reaktion der Silylphosphane **1a, b** mit CuCl entsprechend Gl. (2) liefert jedoch nur polymere Produkte der analytischen Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>(RP-CH<sub>2</sub>-PR) (R = *i*Pr, *t*Bu, **2a, b**), die in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind und wohl Koordinationspolymere darstellen.

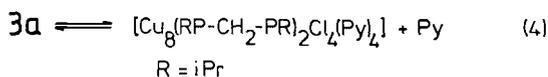
Versuche, die Koordinationspolymeren **2a, b** durch Umsetzung mit Lewisbasen wie PMe<sub>3</sub>, PET<sub>3</sub> abzubauen, scheiterten. Werden die Silylphosphane **1a–c** jedoch mit überschüssigem CuCl (molares Verhältnis 1:4) in Gegenwart von Pyridin umgesetzt, so erhält man unter Abspaltung von

<sup>a)</sup> Neue Anschrift: Bayer AG, PF-Zentrum Monheim, Alfred-Nobel-Straße 50, D-5090 Leverkusen-Bayerwerk.

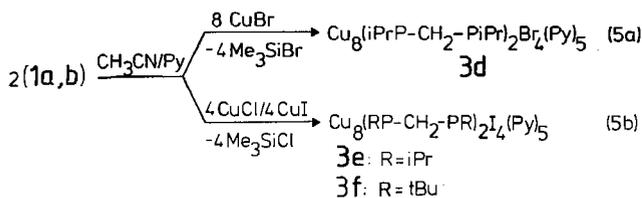
Me<sub>3</sub>SiCl Verbindungen der Zusammensetzung Cu<sub>8</sub>-(RP-CH<sub>2</sub>-PR)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>L<sub>4</sub>L' (L = L' = Py; L = Py, L' = CH<sub>3</sub>CN) (**3a-c**) in befriedigenden Ausbeuten.



Die Komplexe **3a<sup>6)</sup>-c** sind in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> löslich und zeigen das Verhalten von Nichtelektrolyten. Molmassebestimmungen (osmometrisch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) liefern niedrigere (z. B. 850 für **3a**) als die zu erwartenden Werte (**3a** 1369.95). Dies ist auf die Abspaltung eines der Pyridinliganden im Gleichgewicht (4) zurückzuführen (siehe Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von **3a**).



Wird bei den Umsetzungen nach Gl. (3) CuCl durch CuBr bzw. durch ein 1:1-Gemisch von CuCl und CuI ersetzt, so gelangt man zu den Br- bzw. I-Analogen von **3a** bzw. **3b** (Gl. 5a, 5b).



Die Komplexe **3d-f** zeigen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum Singulett in dem für μ<sub>3</sub>-PRR'-Gruppierungen typischen Bereich. Die Signale sind durch den Quadrupoleffekt von <sup>63</sup>Cu/<sup>65</sup>Cu<sup>7)</sup> verbreitert (Halbwertsbreite ca. 50 Hz, siehe Tab. 1). Bei gleichen Substituenten R hat das Halogenatom nur einen geringen Einfluß auf die Werte von δ<sup>31</sup>P.

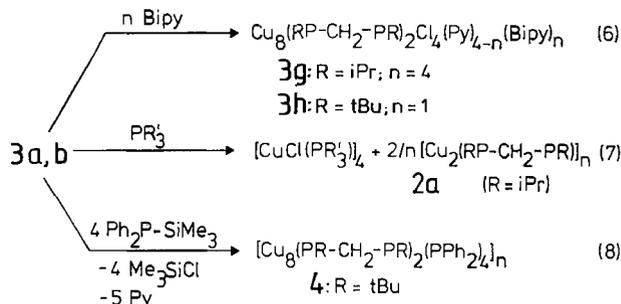
Die Pyridin-Liganden lassen sich durch andere N-Donatoren, wie z. B. 2,2'-Bipyridin (Bipy) ganz (**3a**) oder teil-

Tab. 1. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von **1a-c**, **3a-h**, **5a**, **b**, **6b**, **7** (chemische Verschiebungen in ppm rel. zu 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern, Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

	δ <sup>31</sup> P		δ <sup>31</sup> P
<b>1a</b>	-74.9 <sup>a)</sup>	<b>3f</b>	-57.0 (55) <sup>b)</sup>
	-76.4		
<b>1b</b>	-62.2 <sup>a)</sup>	<b>3g</b>	-64.3 (60)
	-63.9		
<b>1c</b>	-100.2	<b>3h</b>	-48.5 (65)
<b>3a</b>	-61.1 (50) <sup>b)</sup>	<b>5a</b>	-52.2 <sup>a)</sup>
<b>3b</b>	-50 (40)		-54.3
<b>3c</b>	-117.4 (55)	<b>5b</b>	-67.2
<b>3d</b>	-59.4 (70)	<b>6a</b>	-79.3
<b>3e</b>	-63.3 (60)	<b>6b</b>	-81.8
		<b>7</b>	-91.7 (70)

<sup>a)</sup> Diastereomere. — <sup>b)</sup> Halbwertsbreite in Hz.

weise (**3b**) ersetzen (Gl. 6). Umsetzung mit Alkylphosphanen PR'<sub>3</sub> (R' = Me, Et, *n*Bu) führt zum Abbau der Cu<sub>8</sub>-(RP-CH<sub>2</sub>-PR)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Gerüste in **3a** und **b** durch Ablösen der peripheren CuCl<sub>n</sub>-Einheiten. Neben den Phosphankomplexen [CuCl(PR'<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>8)</sup> erhält man unlösliche Koordinationspolymere der Zusammensetzung [Cu<sub>2</sub>(RP-CH<sub>2</sub>-PR)]<sub>n</sub> (Gl. 7). Versuche, periphere μ<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>-Brücken in **3a** durch Umsetzung mit Ph<sub>2</sub>P-SiMe<sub>3</sub> einzuführen, lieferten unter Me<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung und Verdrängung der Py-Liganden intensiv ziegelrote Koordinationspolymere der Zusammensetzung [Cu<sub>8</sub>(RP-CH<sub>2</sub>-PR)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**4**, R = *t*Bu) (Gl. 8).



Zur Klärung der Struktur der Cu<sub>8</sub>-Mehrkernkomplexe **3a-h** wurde an einem repräsentativen Beispiel (**3a**) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

**Röntgenstrukturanalyse von 3a**

Komplex **3a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c. Die Phosphoratome P2, P4, P6, P8 und die Kupferatome Cu1, Cu3, Cu5 und Cu7 bilden einen achtgliedrigen Cu<sub>4</sub>P<sub>4</sub>-Ring, der in verzerrter Wannenkonformation vorliegt (Abb. 1). In diesem sind die P-Atome P2 und P4 bzw. P6 und P8 spannungsfrei über CH<sub>2</sub>-Brücken miteinander verknüpft (P-C-P-Winkel ≈ 105°, Tab. 2).

Der Cu<sub>4</sub>(P-C-P)<sub>2</sub>-Kern bindet vier CuCl(Py)<sub>n</sub>-Einheiten (n = 1, 2) über Cu-Cl-Cu- und Cu-P-Cu-Brücken (Abb. 2). An den P-Atomen mit verzerrt trigonal bipyramidaler Geometrie besetzen die C-Atome der CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppierungen (*i*Pr) äquatoriale, die exocyclischen Cu-

Atome (Cu2, Cu4, Cu6, Cu8) axiale Positionen. Die endocyclischen Cu-Atome (Cu1, Cu3, Cu5, Cu7) verknüpfen axiale und äquatoriale Positionen benachbarter  $\mu_3$ -P(iPr)-(CH<sub>2</sub>)Cu<sub>3</sub>-Einheiten. Die C-Atome und das Cu-Atom in äquatorialer Position liegen zusammen mit dem P-Atom in einer Ebene (Winkelsummen 359.4–360.0°).

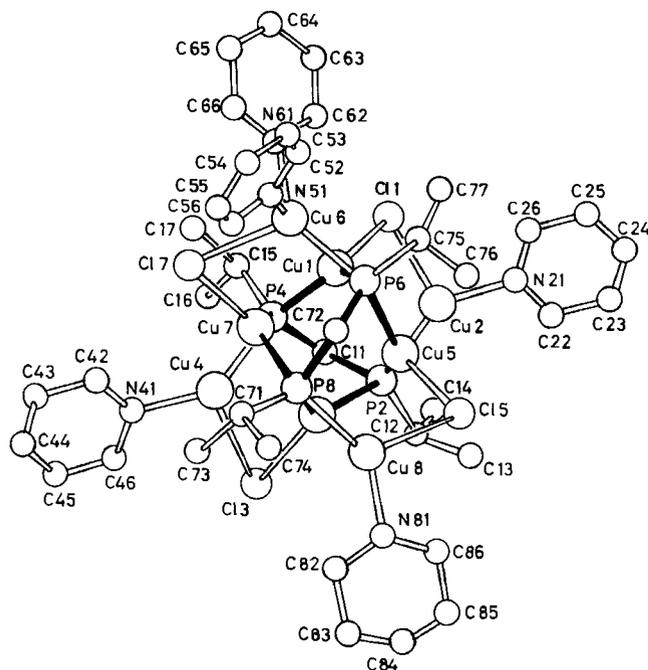
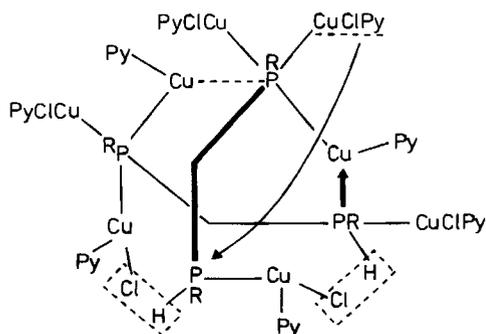
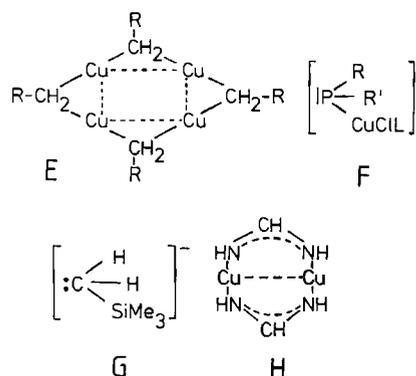


Abb. 1. Molekülstruktur von 3a

Abb. 2. Aufbau des Cu<sub>8</sub>(PCP)<sub>2</sub>-Skeletts in 3a

Verwendet man eines der beiden freien Elektronenpaare der  $\mu_3$ -P(iPr)(CH<sub>2</sub>)-Gruppierungen jeweils zur Bindung der exocyclischen Cu(I)-Ionen, so verbleibt pro Cu–P–Cu-Brücke im Cu<sub>4</sub>P<sub>2</sub>-Ring noch je ein Elektronenpaar. Analoge Bindungsverhältnisse liegen im Elektronenmangelsystem der Organokupferverbindungen E<sup>9)</sup> vor, in denen die zu den Kupferphosphidgruppen PRR'CuCl(Py) (F) isoelektronischen Liganden |CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (G) als Brücken fungieren.

Diese einfache, formale Beschreibung der Bindungsverhältnisse macht plausibel, daß die exocyclischen Cu–P-Bindungen [Cu–P-Elektronenpaarbindung; 223.8(8)–228.9(8) pm] um bis zu 10 pm kürzer als die endocyclischen



Tab. 2. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 3a

Cu1–Cu2	276.5(2)	Cu–N41	196.4(8)
Cu1–Cu5	265.0(2)	Cu5–C15	232.9(3)
Cu1–Cu6	256.6(2)	Cu5–P2	231.7(3)
Cu1–Cu7	251.7(2)	Cu5–P6	231.8(3)
Cu1–C11	235.6(2)	Cu6–P6	228.9(3)
Cu1–P4	234.7(3)	Cu6–N51	214.8(8)
Cu1–P6	229.4(4)	Cu6–N61	205.2(8)
Cu2–Cu5	247.1(2)	Cu7–C17	227.6(3)
Cu2–C11	238.3(3)	Cu7–P4	234.5(3)
Cu2–P2	225.5(3)	Cu7–P8	231.7(3)
Cu2–N21	198.1(7)	Cu8–C15	237.7(3)
Cu3–Cu4	272.9(2)	Cu8–P8	226.0(3)
Cu3–Cu5	256.2(2)	Cu8–N81	200.1(10)
Cu3–Cu7	259.9(2)	P2–C11	188.7(8)
Cu3–Cu8	251.6(2)	P2–C12	187.2(8)
Cu3–C13	232.0(3)	P4–C11	187.7(8)
Cu3–P2	234.2(3)	P4–C15	187.5(8)
Cu3–P8	236.2(3)	P6–C72	187.5(8)
Cu4–Cu7	253.7(2)	P6–C75	189.3(8)
Cu4–C13	242.6(3)	P8–C71	188.4(9)
Cu4–P4	223.8(3)	P8–C72	188.2(8)
C11–Cu1–P4	102.01(9)	Cu5–P2–C12	126.7(3)
C11–Cu1–P6	122.7(1)	C11–P2–C12	104.2(4)
P4–Cu1–P6	133.6(1)	Cu1–P4–Cu4	129.5(1)
C11–Cu2–P2	112.72(9)	Cu1–P4–Cu7	64.88(7)
Cu11–Cu2–N21	103.4(2)	Cu1–P4–C11	96.5(3)
P2–Cu2–N21	143.2(2)	Cu1–P4–C15	110.1(3)
C13–Cu3–P2	112.1(1)	Cu4–P4–Cu7	67.18(8)
C13–Cu3–P8	117.1(1)	Cu4–P4–C11	102.3(3)
P2–Cu3–P8	130.6(1)	Cu4–P4–C15	111.3(3)
C13–Cu4–P4	116.9(1)	Cu7–P4–C11	130.1(3)
C13–Cu4–N41	100.0(3)	Cu7–P4–C15	128.3(3)
P4–Cu4–N41	142.4(3)	C11–P4–C15	101.4(4)
C15–Cu5–P2	116.1(1)	Cu1–P6–Cu5	70.13(8)
C15–Cu5–P6	112.5(1)	Cu1–P6–Cu6	68.08(8)
P2–Cu5–P6	131.0(1)	Cu1–P6–C72	128.0(3)
C17–Cu7–P4	113.3(1)	Cu1–P6–C75	127.8(3)
C17–Cu7–P8	116.2(1)	Cu5–P6–Cu6	135.0(1)
P4–Cu7–P8	104.86(8)	Cu5–P6–C72	93.2(3)
C15–Cu8–P8	115.6(1)	Cu5–P6–C75	115.0(3)
C15–Cu8–N81	103.8(4)	Cu6–P6–C72	99.4(3)
P8–Cu8–N81	140.1(4)	Cu6–P6–C75	103.4(3)
Cu1–C11–Cu2	71.37(8)	C72–P6–C75	104.1(4)
Cu3–C13–Cu4	70.17(8)	Cu3–P8–Cu7	67.48(8)
Cu5–C15–Cu8	73.44(9)	Cu3–P8–Cu8	65.93(8)
Cu2–P2–Cu3	128.1(1)	Cu3–P8–C71	130.4(3)
Cu2–P2–Cu5	65.41(7)	Cu3–P8–C72	126.9(3)
Cu2–P2–C11	100.5(3)	Cu7–P8–Cu8	131.3(1)
Cu2–P2–C12	108.7(3)	Cu7–P8–C71	109.3(3)
Cu3–P2–Cu5	66.72(7)	Cu7–P8–C72	96.7(3)
Cu3–P2–C11	94.2(3)	Cu8–P8–C71	111.0(3)
Cu3–P2–C12	115.4(3)	Cu8–P8–C72	99.9(3)
Cu5–P2–C11	129.1(3)	C71–P8–C72	102.7(4)
		P2–C11–P4	105.1(1)
		P6–C72–P8	105.3(4)

[Dreizentren-Zweielektronenbindung; 229.4(8)–236.2(8) pm] sind.

Die Koordination an den Kupferatomen ist mit Ausnahme von Cu6 verzerrt trigonal-planar. Von den beiden Pyridinliganden an Cu6 ist einer (N51) lockerer gebunden [Cu6–N51 214.8(8), Cu6–N61 205.2(8) pm]. Dieser Ligand wird in Lösung von **3a** wohl bevorzugt abgespalten (Gl. 4).

Die Cu–Cl–Cu-Brücken zwischen *exo*- und *endo*-cyclischen Cu-Atomen sind unsymmetrisch. Die Werte von 230.0(2)–242.6(3) pm für die Cu–Cl-Abstände liegen in dem für Cu–Cl–Cu-Brücken typischen Bereich<sup>8b, 8c, 10</sup>.

Während die Abstände zwischen den chlorverbrückten Cu-Atomen [272.9(2)–286.0(2) pm] im Erwartungsbereich<sup>11</sup> liegen, sind die zwischen den  $\mu_3$ -P(iPr)(CH<sub>2</sub>)-verbrückten *exo*- und *endo*-ständigen Cu-Atomen [Cu1–Cu6, Cu2–Cu5, Cu3–Cu8, Cu4–Cu7, Mittelwert 252.3(2) pm] kleiner als in metallischem Kupfer (255.6 pm)<sup>12</sup>. Innerhalb des Cu<sub>4</sub>P<sub>4</sub>-Rings alternieren die Cu–Cu-Abstände im Bereich von 251.7(2) pm (Cu1–Cu7) bis 265.0(2) pm (Cu1–Cu5). Die Wechselwirkung benachbarter Cu(I)-Ionen mit abgeschlossener 3d-Schale in [Cu(I)]<sub>n</sub>-Verbänden (*n* = 2, 3, 8) wird kontrovers diskutiert<sup>13–17</sup>. Nach Extended-Hückel-Rechnungen von Hoffmann und Mitarbeitern<sup>13, 14</sup> für das [Cu(I)]<sub>2</sub>-System wird durch die Mischung besetzter 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Zustände mit leeren 4s- und 4p-Zuständen die antibindende Wechselwirkung der beiden 3d<sup>10</sup>-Sätze reduziert, die bindende stabilisiert. SCF-X<sub>α</sub>-SW-Berechnungen an Komplexen mit dem Gerüst **H** sprechen jedoch gegen eine signifikante Cu···Cu-Wechselwirkung und legen nahe, daß der kurze Cu···Cu-Abstand (249 pm) durch den geringen Donorabstand im Brückenliganden bestimmt wird<sup>16</sup>.

Im Falle von **3a** ist die Bildung stabiler P–Cu-Bindungen in den  $\mu^3$ -P(iPr)(CH<sub>2</sub>)Cu<sub>3</sub>-Einheiten mit einem Aneinanderücken der der Cu(I)-Ionen verbunden, was durch eine schwache bindende Wechselwirkung zwischen den 3d<sup>10</sup>-Systemen begünstigt wird.

### Darstellung der Mehrkernkomplexe Cu<sub>8</sub>(RP–CH<sub>2</sub>–PR)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>L<sub>n</sub> durch Deprotonierung diskundärer Methylenbisphosphane in der Koordinationssphäre von Cu(I)-Komplexen

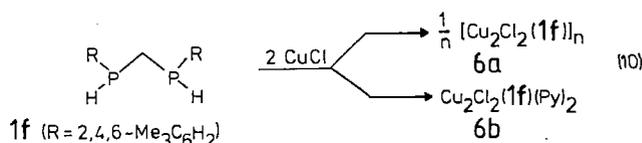
Kupfer(I)-halogenide bilden mit PH-funktionellen Methylenbisphosphanen in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis der Reaktanden Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung<sup>18</sup>. Die Umsetzung der diskundären Methylenbisphosphane HRP–CH<sub>2</sub>–PRH (R = Ph<sup>19</sup>, 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>4</sup>)

mit zwei Äquivalenten CuCl liefert die Cu(I)-Komplexe **5a** bzw. **5b** (Gl. 9).

Für **5a** und **b** wird eine zu (Ph<sub>2</sub>P–CH<sub>2</sub>–PPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CuCl)<sub>4</sub><sup>11</sup> analoge Struktur vorgeschlagen. Dies wird durch die osmometrisch bestimmten Molmassen und Leitfähigkeitsmessungen (**5a** und **b** verhalten sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Nichtelektrolyt) belegt.

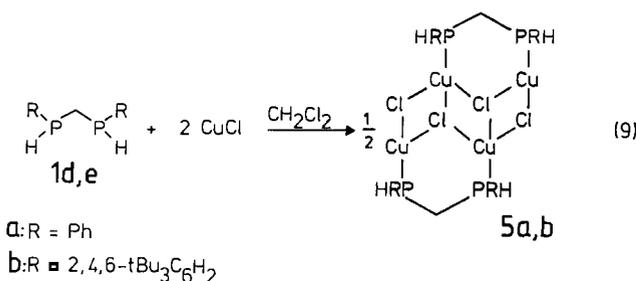
Die Umsetzung von **1f**<sup>4</sup> mit zwei Äquivalenten CuCl führt zu einem Kupfer(I)-phosphankomplex **6a** der Zusammensetzung von [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(**1f**)], der sich im Gegensatz zu **5a** bzw. **5b** in den gängigen Lösungsmitteln (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, THF) als unlöslich erweist und wohl als Koordinationspolymeres vorliegt (Gl. 10).

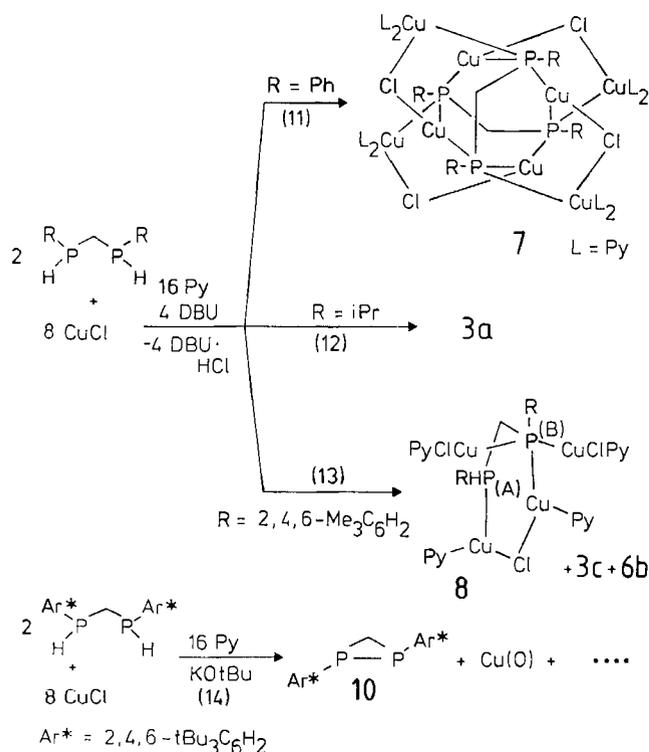
Führt man die Komplexierung von **1f** mit CuCl in Gegenwart von Pyridin durch, so gelangt man zu einer löslichen Komplexverbindung **6b**. Sie verhält sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung als Nichtelektrolyt und zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Signal bei δP = –82, das unter Protonenkopplung in ein Dublett aufspaltet.



In den Kupfer(I)-Komplexen **5a**, **b** und **6b** unterliegen die Liganden HRP–CH<sub>2</sub>–PRH einem relativ zur Zeitskala des NMR-Experiments raschen intermolekularen Austausch. Ihre PH-Funktionen besitzen aciden Charakter, wie H/D-Austauschexperimente zeigen<sup>20</sup>. Die Deprotonierung von HPhP–CH<sub>2</sub>–PPhH (**1d**) durch 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Gegenwart überschüssigen Kupferchlorids und Pyridins als Hilfsligand [zur koordinativen Absättigung der Cu(I)-Ionen] liefert die zu **3a–h** analoge Verbindung **7** (Gl. 11). Das diskundäre Phosphan **1a**<sup>4</sup> reagiert mit CuCl/Py und DBU analog zu **1d**. Man erhält die Clusterverbindung **3a** mit ca. 70% Ausbeute (Gl. 12). Ausgehend von **1e** mit dem sperrigen Substituenten 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> gelingt es auch unter verschärften Bedingungen nicht, Cu<sub>8</sub>-Mehrkernkomplexe des Typs **7** entsprechend Gl. (11) darzustellen. Verwendet man anstelle von DBU jedoch Kalium-*tert*-butylat als Base, so bildet sich in einer Redoxreaktion neben elementarem Kupfer das Diphosphiran **10**<sup>20, 21</sup>, das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (Gl. 14).

Die Deprotonierung des weniger sperrigen Methylenbisphosphans (2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)HP–CH<sub>2</sub>–P(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)H<sup>4</sup> mit DBU in Gegenwart von vier Äquivalenten CuCl und Pyridin liefert neben **3c** zwei weitere Verbindungen im Mol-Verhältnis von 4:3:3 (Gl. 13), die aus dem Reaktionsgemisch nicht in reiner Form isoliert werden konnten. Eine dieser Verbindungen (**8**) zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum das Vierlinienmuster eines AB-Spinsystems [δP(A) = –76.8, δP(B) = –100.6, J(P(A),P(B)) = 99 Hz]. Das Dublett bei –76.8 ppm spaltet im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zweifach auf [J(PH) = 270 Hz]. Es wird daher einer 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PH-Gruppierung zugeordnet. Die chemische Verschiebung des Dubletts mit δ<sup>31</sup>P(B) = –100.6 liegt in dem





für  $\mu_3$ -PRR'-Gruppierungen (R = Ph, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; R' = R, -CH<sub>2</sub>) mit aromatischen Substituenten R, R' typischen Bereich [7 (-91.7 ppm), Cu<sub>4</sub>( $\mu_3$ -PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -PPh<sub>2</sub>)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (-96.2 ppm)<sup>11</sup>]. Wir schlagen für **8** daher eine zu Cu<sub>4</sub>(iPr<sub>2</sub>-P-CH<sub>2</sub>-PiPr)Cl<sub>3</sub>(Py)<sub>3</sub><sup>3</sup> analoge Struktur vor.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal ( $\delta\text{P} = -82$ ) der zweiten Verbindung im Reaktionsgemisch der Umsetzung nach Gl. (13) spaltet unter <sup>1</sup>H-Kopplung in ein Dublett auf. Es läßt sich einem Cu(I)-Komplex des Typs **6b** zuordnen, wie der Vergleich der  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte zeigt.

Verbindung **8** stellt wohl das Zwischenprodukt der Bildung von **3c** entsprechend Gl. (13) dar. Kopf-Schwanz- bzw. Kopf-Kopf-Verknüpfung (Abb. 2) durch HCl-Abspaltung und  $\mu_2$ -PRR'-Brückenbildung (R = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R' = -CH<sub>2</sub>) führen zu bicyclischen Systemen. Die weitere Verknüpfung der Cu(I)-Ionen über Cu-Cl-Cu- und Cu-P-Cu-Brücken liefert schließlich **3c**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.<sup>11</sup>; die Phosphane **1a-c**<sup>4</sup>, **1d**<sup>19</sup>, **1e, f**<sup>4</sup>) wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt.

**Reaktionen der Silylphosphane 1a, b mit CuCl im molaren Verhältnis 1:2:** Die Lösung von 0.99 g (10.0 mmol) bzw. 2.97 g (30.0 mmol) CuCl und 1.58 g (20.0 mmol) bzw. 4.75 g (60.0 mmol) Pyridin in 15 bzw. 30 ml THF wurde mit 1.54 g (5.0 mmol) **1a** bzw. 5.05 g (15.0 mmol) **1b** bei 0°C versetzt. Es wurde 16 h gerührt. Der ausgefallene Niederschlag erwies sich in organischen Lösungsmitteln (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, THF u. ä.) als unlöslich. Er wurde mehrmals mit je 10 ml THF gewaschen und bei 0.1 mbar getrocknet. Ausb. 1.22 g (85%) **2a**, 4.92 g (100%) **2b**.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (289.2) (**2a**) Ber. C 29.07 H 5.57  
Gef. C 29.63 H 5.37

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (317.3) (**2b**) Ber. C 34.07 H 6.36 P 19.53  
Gef. C 34.13 H 6.21 P 19.21

**Darstellung von 3a-f:** In die Lösungen der Kupfer(I)-halogenide und der doppelten molaren Menge an Pyridin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. CH<sub>3</sub>CN wurden innerhalb von 30 min bei 0°C die Phosphane **1a-c** getropft. Anschließend wurde 16 h bei Raumtemp. (bzw. 50°C, **3a**) gerührt. Die Komplexe **3a-f** fielen dabei aus den Reaktionsgemischen aus oder wurden nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus 20 ml Diethylether umkristallisiert. Einengen der

Tab. 3. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen **3a-f**

	g (mmol) CuX	g (mmol) Silylphos- phan	g (mmol) Pyridin	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Halo- gen	N	P
<b>3a</b>	3.96 (40.0) CuCl	3.08 (10.0) <b>1a</b>	6.32 (80.0)	3.71 (54)	C <sub>39</sub> H <sub>57</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>5</sub> P <sub>4</sub> (1369.9)	Ber. 34.19 Gef. 34.92	4.19 4.39	10.35 9.81	5.11 5.44	9.04 8.93
<b>3b</b>	1.98 (20.0) CuCl	1.68 (5.0) <b>1b</b>	3.16 (40.0)	2.35 (66)	C <sub>43</sub> H <sub>65</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>5</sub> P <sub>4</sub> (1426.0)	Ber. 36.22 Gef. 35.69	4.59 4.61	9.94 10.94	4.91 5.40	8.69 8.56
<b>3c</b>	1.22 (12.4) CuCl	1.41 (3.1) <b>1c</b>	1.95 (25.0)	1.62 (63)	C <sub>60</sub> H <sub>71</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>5</sub> P <sub>4</sub> (1636.6)	Ber. 44.04 Gef. 42.98	4.34 3.98	8.67 9.09	4.28 4.17	7.57 6.99
<b>3d</b>	1.44 (10.0) CuBr	0.77 (2.5) <b>1a</b>	1.58 (20.0)	0.98 (53)	C <sub>39</sub> H <sub>57</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>5</sub> P <sub>4</sub> (1547.7)	Ber. 30.27 Gef. 30.03	3.71 4.07	20.44 19.95	4.52 3.57	8.00 7.63
<b>3e</b>	0.99 (10.0) CuCl 1.90 (10.0) CuI	1.54 (5.0) <b>1a</b>	3.16 (40.0)	2.30 (53)	C <sub>39</sub> H <sub>57</sub> Cu <sub>8</sub> I <sub>4</sub> N <sub>5</sub> P <sub>4</sub> (1735.7)	Ber. 26.99 Gef. 25.92	3.31 3.31	29.25 28.45	4.03 3.97	7.14 7.51
<b>3f</b>	0.99 (10.0) CuCl 1.90 (10.0) CuI	1.68 (5.0) <b>1b</b>	3.16 (40.0)	2.99 (67)	C <sub>43</sub> H <sub>65</sub> Cu <sub>8</sub> I <sub>4</sub> N <sub>5</sub> P <sub>4</sub> (1791.9)	Ber. 28.82 Gef. 30.32	3.66 3.24	28.33 29.05		6.91 7.56

Reaktionsgemische oder Mutterlaugen auf die Hälfte lieferte weiteres **3a**–**f**. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 3.

*Verdrängung von Pyridin in 3a und 3b durch 2,2'-Bipyridin:* Lösungen der Komplexe **3a** (0.685 g; 0.50 mmol) bzw. **3b** (0.37 g; 0.25 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 ml CH<sub>3</sub>CN wurden bei 0°C mit 0.321 g (2.0 mmol) bzw. 0.081 g (0.50 mmol) 2,2'-Bipyridin versetzt. Es wurde 16 h gerührt. Dann wurden die roten Lösungen bei Raumtemp. bis auf 1 ml eingeeengt (25°C/1 mbar) und mit 5 ml THF versetzt. Dabei fielen **3g** und **3h** in Form roter Kristalle an. Ausb. 0.63 g (97%) **3g**, 0.25 g (70%) **3h**.

C<sub>54</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>N<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (1599.1) (**3g**)

Ber. C 40.56 H 4.03 Cl 8.89 N 7.00 P 7.75

Gef. C 40.31 H 4.22 Cl 8.04 N 6.77 P 7.02

C<sub>43</sub>H<sub>63</sub>Cu<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (1424.0) (**3h**)

Ber. C 36.27 H 4.46 Cl 9.97 N 4.92 P 8.71

Gef. C 35.67 H 4.56 Cl 11.17 N 4.83 P 7.95

*Umsetzung von 3b mit Ph<sub>2</sub>P–SiMe<sub>3</sub>:* Zu einer Lösung von 0.29 g (0.20 mmol) **3b** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 ml CH<sub>3</sub>CN wurden bei 0°C 0.21 g (0.80 mmol) Ph<sub>2</sub>P–SiMe<sub>3</sub> gegeben. Nach 10 min fiel ein karmirroter Niederschlag aus, der sich in den gängigen Lösungsmitteln als unlöslich erwies. Er wurde abfiltriert, mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und bei 25°C/0.1 mbar getrocknet. Ausb. 0.28 g (97%) **4**.

C<sub>66</sub>H<sub>80</sub>Cu<sub>8</sub>P<sub>8</sub> (1629.5) Ber. C 48.65 H 4.95

Gef. C 48.08 H 4.90

*Darstellung von 5a und 5b:* Zu 1.98 g (20 mmol) bzw. 0.49 g (5.0 mmol) CuCl, suspendiert in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wurde bei 0°C eine Lösung von 2.32 g (10 mmol) **1d** bzw. 1.42 g (2.5 mmol) **1e** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen der Reaktionsmischung auf 5 ml (25°C/1 mbar) wurden 5 ml Et<sub>2</sub>O zugegeben, die kristallin anfallenden Komplexverbindungen **5a** und **5b** abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.3 g (79%) **5a** bzw. 1.5 g (80%) **5b**.

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (860.4) (**5a**)

Ber. C 36.30 H 3.38

Gef. C 36.11 H 3.55

Molmasse 1008 (osmometr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

C<sub>74</sub>H<sub>124</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>P<sub>4</sub> (1533.7) (**5b**)

Ber. C 57.95 H 8.15

Gef. C 57.70 H 8.10

Molmasse 1470 (osmometr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

*Darstellung von 6a:* In eine Suspension von 1.98 g (20 mmol) CuCl in 20 ml THF wurden innerhalb von 1 h 3.16 g (10 mmol) **1f** gegeben. Anschließend wurde 14 h gerührt. Aus der anfänglich klaren Reaktionsmischung fiel dabei **6a** als farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals mit THF (dreimal 50 ml) gewaschen wurde. **6a** zeigte in den gängigen Lösungsmitteln (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, THF) nur eine sehr geringe Löslichkeit. Ausb. 4.2 g (82%).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (514.35) Ber. C 44.37 H 5.10

Gef. C 43.86 H 5.11

*Darstellung von 6b:* Die Lösung von 0.99 g (10.0 mmol) CuCl und 1.58 g (20 mmol) Pyridin in 20 ml THF wurde mit 1.58 g (5.0 mmol) **1f** versetzt und 14 h gerührt. Nach Einengen der Reaktionsmischung i. Vak. auf die Hälfte fielen 2.0 g eines gelben Niederschlags an, der abfiltriert und mit 10 ml THF gewaschen wurde. Ausb. 1.8 g (54%).

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (672.7) Ber. C 51.79 H 5.40

Gef. C 52.83 H 6.05

*Darstellung von 3a und 7 durch Deprotonierung von RHP–CH<sub>2</sub>–PRH (R = iPr, Ph) in Gegenwart von CuCl/Py:* Die Lösung von 3.96 g (40 mmol) CuCl und 6.32 g (80 mmol) Pyridin in 20 ml

Tab. 4. Lageparameter der Atome mit isotropen Temperaturfaktoren für **3a**

Atom	x/a	y/b	z/c	Beq
Cu(1)	0.7282(1)	0.1530(1)	0.3344(1)	2.9(1)
Cu(2)	0.5683(1)	0.2005(1)	0.2641(1)	3.5(1)
Cu(3)	0.7618(1)	0.3517(1)	0.3503(1)	3.2(1)
Cu(4)	0.9417(1)	0.3164(1)	0.3186(1)	3.8(1)
Cu(5)	0.6133(1)	0.2680(1)	0.3621(1)	3.3(1)
Cu(6)	0.7893(1)	0.0845(1)	0.4342(1)	3.8(1)
Cu(7)	0.8555(1)	0.2311(1)	0.3925(1)	3.2(1)
Cu(8)	0.6580(1)	0.4018(1)	0.4322(1)	4.5(1)
Cl(1)	0.6526(2)	0.0820(2)	0.2525(1)	3.8(1)
Cl(3)	0.8695(2)	0.4441(2)	0.3200(2)	4.5(1)
Cl(5)	0.5042(2)	0.3502(2)	0.4055(2)	5.9(1)
Cl(7)	0.9590(2)	0.1470(2)	0.4419(1)	4.9(1)
P(2)	0.6648(2)	0.3050(2)	0.2668(1)	2.9(1)
P(4)	0.8484(2)	0.2183(2)	0.2846(1)	2.9(1)
P(6)	0.6628(2)	0.1683(2)	0.4281(1)	3.1(1)
P(8)	0.7735(2)	0.3134(2)	0.4551(1)	3.3(1)
N(21)	0.4328(6)	0.1682(5)	0.2563(4)	3.5(2)
N(41)	1.0753(6)	0.3437(6)	0.3401(4)	4.5(3)
N(51)	0.8018(7)	0.0507(5)	0.5297(4)	4.1(3)
N(61)	0.8149(7)	-0.0245(5)	0.4010(4)	4.2(3)
N(81)	0.6359(8)	0.5162(6)	0.4364(5)	6.7(3)
C(11)	0.7678(7)	0.2664(7)	0.2240(5)	3.2(3)
C(12)	0.6103(8)	0.3810(6)	0.2142(5)	3.3(3)
C(13)	0.5158(8)	0.4086(7)	0.2391(6)	4.5(3)
C(14)	0.5952(10)	0.3481(8)	0.1463(6)	5.6(4)
C(15)	0.9152(8)	0.1487(7)	0.2368(5)	3.7(3)
C(16)	0.9748(9)	0.1923(7)	0.1901(5)	5.0(4)
C(17)	0.9787(8)	0.0962(7)	0.2803(6)	4.8(3)
C(22)	0.3638(8)	0.2174(7)	0.2742(5)	4.4(3)
C(23)	0.2667(9)	0.1976(7)	0.2628(6)	4.9(4)
C(24)	0.2438(8)	0.1279(8)	0.2324(6)	4.9(4)
C(25)	0.3153(8)	0.0767(7)	0.2149(5)	4.2(3)
C(26)	0.4111(9)	0.1001(7)	0.2282(5)	4.3(3)
C(42)	1.1289(9)	0.2987(8)	0.3811(6)	6.4(4)
C(43)	1.2267(10)	0.3189(10)	0.3980(7)	8.6(5)
C(44)	1.2602(9)	0.3839(9)	0.3684(7)	8.3(5)
C(45)	1.2078(9)	0.4299(8)	0.3278(7)	7.0(4)
C(46)	1.1110(9)	0.4084(8)	0.3136(6)	6.3(4)
C(52)	0.7116(9)	-0.0096(8)	0.5492(6)	5.5(4)
C(53)	0.7556(9)	-0.0347(8)	0.6108(6)	6.0(4)
C(54)	0.8166(9)	0.0022(8)	0.6541(6)	6.0(4)
C(55)	0.8706(9)	0.0629(8)	0.6332(6)	5.6(4)
C(56)	0.8600(9)	0.0870(8)	0.5697(5)	5.2(4)
C(62)	0.7570(9)	-0.0557(8)	0.3561(6)	5.1(4)
C(63)	0.7632(10)	-0.1352(7)	0.3389(6)	6.1(4)
C(64)	0.8307(10)	-0.1816(7)	0.3714(6)	5.6(4)
C(65)	0.8908(10)	-0.1502(8)	0.4184(6)	5.9(4)
C(66)	0.8811(9)	-0.0694(8)	0.4312(6)	5.3(4)
C(71)	0.8562(9)	0.3475(7)	0.5212(5)	4.5(3)
C(72)	0.7013(8)	0.2363(6)	0.4723(5)	3.4(3)
C(73)	0.9361(10)	0.3990(9)	0.4959(6)	7.2(4)
C(74)	0.7983(11)	0.3919(8)	0.5701(6)	6.9(4)
C(75)	0.5631(8)	0.1101(7)	0.4606(5)	3.9(3)
C(76)	0.4758(9)	0.1624(8)	0.4718(7)	6.8(4)
C(77)	0.5345(9)	0.0439(7)	0.4158(6)	5.0(4)
C(82)	0.7170(13)	0.5646(9)	0.4432(7)	9.1(5)
C(83)	0.7043(16)	0.6474(9)	0.4420(8)	12.1(7)
C(84)	0.6136(15)	0.6742(11)	0.4321(8)	13.0(7)
C(85)	0.5328(13)	0.6296(10)	0.4262(8)	12.9(6)
C(86)	0.5489(12)	0.5446(9)	0.4266(6)	9.9(5)

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 0°C mit 2.32 g (10 mmol) HPhP–CH<sub>2</sub>–PPhH bzw. 1.64 g (10 mmol) iPrHP–CH<sub>2</sub>–PiPrH sowie 3.05 g (20 mmol) DBU innerhalb von 20 min versetzt. Es wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand in 10 ml Diethylether aufgenommen. Dabei fielen **3a** bzw. **7** in kristalliner Form an. Es wurde abfiltriert und aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert. Ausb. 4.91 g (71%) **3a**, bzw. 6.51 g (73%) **7**. **3a** wurde <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

C<sub>66</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>N<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (1743.4) (**7**)

Ber. C 45.47 H 3.70 Cl 8.13 N 6.42 P 7.10

Gef. C 44.59 H 3.92 Cl 7.63 N 7.63 P 6.85

Röntgenstrukturanalyse von **3a**<sup>22)</sup>: C<sub>35</sub>H<sub>57</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>N<sub>5</sub>P<sub>4</sub> kristallisiert monoklin, *P*<sub>2</sub>/*c*, mit *a* = 1405.5(3), *b* = 1725.2(4), *c* = 2167.3(4) pm, β = 93.42(2)°, *Z* = 4, *D*<sub>c</sub> = 1.73 g·cm<sup>-3</sup>. Größe des Einkristalls 0.32 × 0.36 × 0.41 mm. Scangeschwindigkeit zwischen 1.21 und 5.03°·min<sup>-1</sup>; ω-Scan: Scanbreite 0.90 + 0.35 tanΘ. Von 6725 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 4315 mit *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> ≥ 2 (*F*<sub>c</sub><sup>2</sup>) als beobachtet eingestuft (Mo-K<sub>α</sub>, μ = 35.5 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer). Die rasche Aufnahme der Röntgenstrukturintensitäten mit dem Bragg-Winkel rechtfertigte eine Datensammlung lediglich bis 2Θ = 45°. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN-82) gelöst und zu *R* = 0.054, *R*<sub>w</sub> = 0.046 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren; H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die Gewichtung erfolgte nach *w* = (σ<sup>2</sup>(*F*) + *p*<sup>2</sup>*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>-1</sup>, *p* = 0.007. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.65 e·Å<sup>-3</sup>. Die Lageparameter enthält Tab. 4.

## CAS-Registry-Nummern

**1a** (Isomer 1): 118346-41-1 / **1a** (Isomer 2): 125077-90-9 / **1b** (Isomer 1): 118346-42-2 / **1b** (Isomer 2): 125077-91-0 / **1c**: 118346-43-3 / **1d**: 28240-64-4 / **1e**: 118346-31-9 / **1f**: 118346-28-4 / **2a**: 125077-88-5 / **2b**: 125077-89-6 / **3a**: 125108-34-1 / **3b**: 125077-92-1 / **3c**: 125077-93-2 / **3d**: 125077-94-3 / **3e**: 125077-95-4 / **3f**: 125077-96-5 / **3g**: 125077-97-6 / **3h**: 125077-98-7 / **4**: 125077-99-8 / **5a**: 125078-00-4 / **5b**: 125078-01-5 / **6a**: 125078-02-6 / **7**: 125078-03-7 / **8**: 125078-04-8 / **10**: 106537-34-2 / **Bipy**: 366-18-7 / **CuCl**: 7758-89-6 / **CuBr**: 7787-70-4 / **CuI**: 7681-65-4 / **Ph<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub>**: 17154-34-6 / **HPhPCH<sub>2</sub>PPhH**: 28240-64-4 / **iPrHPCH<sub>2</sub>PiPrH**: 89915-94-6

<sup>1)</sup> XXIII. Mitteilung: D. J. Brauer, G. Hebler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.*, im Druck.

<sup>2)</sup> A. J. Carty, S. A. MacLaughlin, D. Nucciarone, *Stereochemistry of Metal Complexes: Phosphido Bridging Ligands in Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.), S. 559, VCH Publishers Inc., Deerfield Beach 1987.

- <sup>3)</sup> D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 551.
- <sup>4)</sup> F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 31.
- <sup>5)</sup> D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 961.
- <sup>6)</sup> F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 956.
- <sup>7)</sup> R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, S. 258, Academic Press, London, New York, San Francisco 1978.
- <sup>8)</sup> <sup>a)</sup> H. Schmidbaur, J. Adlkofer, K. Schwirten, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3382. — <sup>b)</sup> M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1065. — <sup>c)</sup> M. R. Churchill, B. G. DeBoer, S. U. Mendak, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2041.
- <sup>9)</sup> J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 475; J. A. J. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 999.
- <sup>10)</sup> V. G. Albana, P. L. Bellon, G. Ciani, M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 171.
- <sup>11)</sup> G. Nardin, L. Randaccio, *Cryst. Struct. Commun.* **3** (1974) 607; A. Camus, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **12** (1975) 23.
- <sup>12)</sup> L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Supplement 1956–1959, S. 59, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965.
- <sup>13)</sup> P. K. Mehrota, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187.
- <sup>14)</sup> K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2120.
- <sup>15)</sup> J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 409.
- <sup>16)</sup> F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7077.
- <sup>17)</sup> A. Avdeef, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2182.
- <sup>18)</sup> D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 81.
- <sup>19)</sup> K. P. Langhans, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1707.
- <sup>20)</sup> P. C. Knüppel, O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>21)</sup> G. Etemad-Moghadaan, J. Bellau, C. Tachon, M. Koenig, *Tetrahedron* **43** (1987) 1793.
- <sup>22)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53201, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[259/89]