

# Alken-, Alkin-, Isonitril- und Carbonyl-Komplexe von Kupfer(I) und Silber(I) mit dreizähligen Sauerstoff-Chelatliganden

Bernd Lenders und Wolfgang Kläui\*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 17. April 1990

**Key Words:** Isonitrile complexes / Copper-alkyne complexes / Benzylideneacetone-copper complex / Silver-carbonyl complex / Oxygen tripod ligand

## Alkene, Alkyne, Isonitrile, and Carbonyl Complexes of Copper(I) and Silver(I) with Tris-Chelating Oxygen Ligands

The preparation of  $\eta^2$ -alkynecopper(I) complexes of the composition  $[L_RCu(\eta^2\text{-alkyne})]$ , alkyne = tolan, dimethyl acetylenedicarboxylate, is described.  $L_R^-$  are anionic tris-chelating oxygen ligands of the type  $[(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3]^-$ , R = OMe, OEt, O-*i*-Pr. The isonitrile complexes  $[L_RM(CN-t-Bu)]$ , M = Cu, Ag, have been prepared from  $[L_{OMe}Cu(CO)]$  and  $\{[AgL_{OEt}]_2\}$ , respectively. The silver carbonyl complex  $[L_{OEt}Ag(CO)]$   $\nu(C\equiv O) = 2147\text{ cm}^{-1}$  forms in hexane and

methanol solutions of  $\{[AgL_{OEt}]_2\}$  under 1 atm of CO gas. The olefin complexes  $[L_RCu(ba)]$ , ba = benzylideneacetone, have been prepared from  $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ ,  $NaL_{OMe}$ , and ba and from the carbonyl complex  $[L_{OEt}Cu(CO)]$  and ba. The coordination of the carbon-carbon double bond of ba at the  $L_RCu$  fragment does not lead to a 1,4-addition of methyl lithium to the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone.

Absorption von Kohlenmonoxid aus Gasmischungen mit Kupfer(I)-Salz-Lösungen wurde von Leblanc schon 1850 beschrieben<sup>1)</sup>. Obwohl man diese Entdeckung auch im großen Maßstab industriell genutzt hat, kennt man die entstehenden Spezies bis heute nicht genau<sup>2)</sup>. Ursache dafür ist sicherlich die Instabilität der entstehenden Carbonylkupfer-Komplexe, die man kaum in reiner Form darstellen und strukturell charakterisieren kann. Durch Wahl geeigneter Liganden mit Donoratomen aus der ersten Achterperiode des Periodensystems lassen sich aber sehr wohl eine Reihe eindeutig definierter Carbonylkupfer-Verbindungen synthetisieren<sup>3)</sup>. Auffallend viele dieser Verbindungen enthalten mehrzählige Stickstoff-Chelatliganden.

Wir haben gefunden, daß es auch mit dreizähligen Sauerstoff-Chelatliganden des Typs  $L_R^- = [(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3]^-$ , im folgenden kurz als Sauerstoff-Tripodliganden bezeichnet, möglich ist, Kupfer(I)carbonyl-Verbindungen zu stabilisieren. Von einigen anderen kleinen ungesättigten Molekülen wie Ethylen und Maleinsäureanhydrid konnten wir ebenfalls Kupfer(I)-Komplexe isolieren und eindeutig charakterisieren. Von  $[L_{OMe}Cu(CO)]$  (1) erhielten wir für eine Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle<sup>4)</sup>. Diese Verbindungen gehören zu den wenigen bis heute bekannten Beispielen für metallorganische Kupfer(I)-Komplexe, in denen das (Ligand)kupfer-Fragment ausschließlich durch Sauerstoffatome koordiniert wird. Hier berichten wir über weitere Beispiele für Darstellung und Chemie von Kupfer(I)-Verbindungen mit kleinen ungesättigten Molekülen. Wir haben *tert*-Butylisonitril, Acetylene und Benzylideneacetone (ba) an  $L_RCu$ -Einheiten koordiniert (Schemata 1, 2) und die Eigenschaften der Komplexe untersucht.

Ferner sind wir der Frage nachgegangen, inwieweit auch die entsprechenden Silbercarbonyl-, -isonitril- und -olefin-Komplexe der Liganden  $L_R^-$  zugänglich sind (Schema 3).

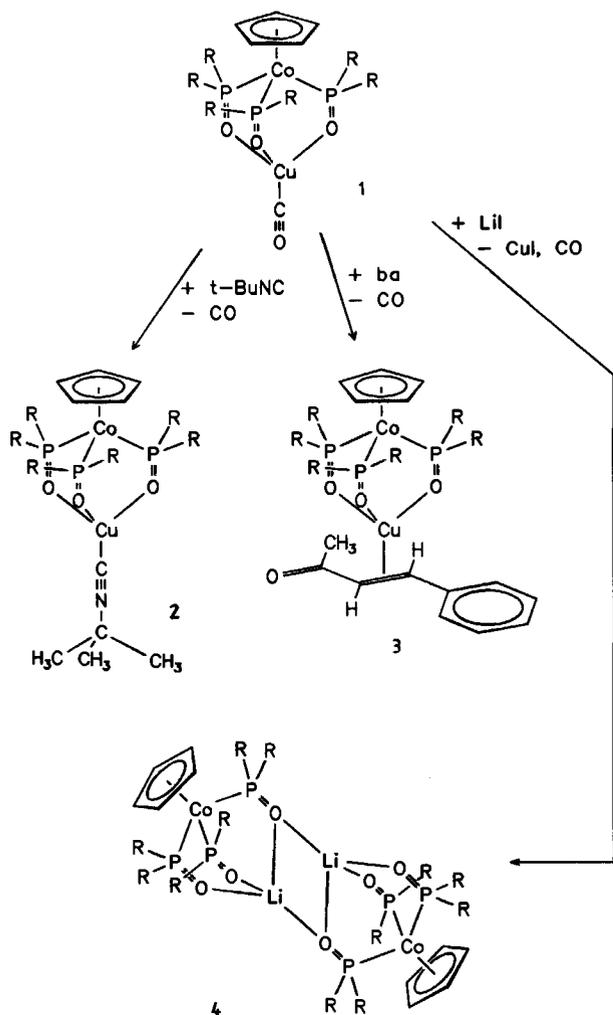
Von den mit  $L_R^-$ -Liganden isoelektronischen Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind solche Silber-Komplexe unbekannt<sup>5)</sup>. Mit  $[L_{OMe}Cu(\text{Benzylideneacetone})]$  haben wir Experimente zur Kupfer(I)-katalysierten 1,4-Addition von Methyl lithium an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

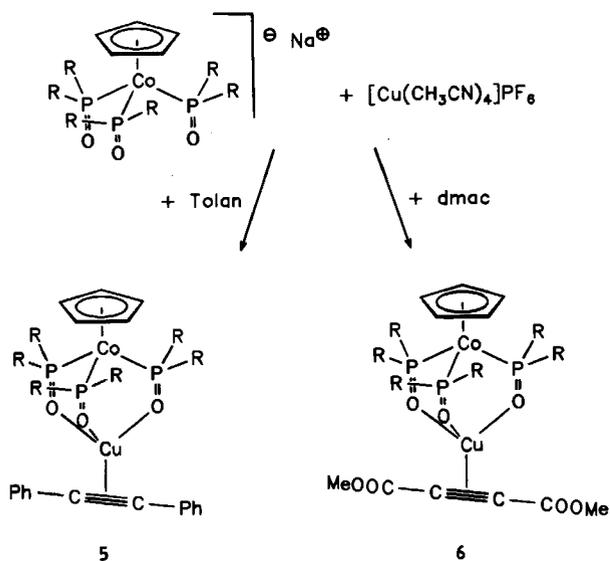
### 1. (Sauerstofftripod)kupfer(*tert*-butylisonitril)

Aus  $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$  und  $NaL_{OMe}$  kann man leicht unter Kohlenmonoxid-Gas den Kupfercarbonyl-Komplex  $[L_{OMe}Cu(CO)]$  (1) herstellen<sup>4)</sup>. Die analoge Verbindung (Sauerstofftripod)kupfer(*tert*-butylisonitril) (2) auf entsprechendem Weg aus  $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ , *t*-BuNC und  $NaL_{OMe}$  zu synthetisieren gelang nicht. Eine Mischung aus  $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$  und 1.5 Äquivalenten Isonitril in Dichlormethan zeigt  $\nu(C\equiv N)$ -Banden bei 2198 und 2180  $cm^{-1}$ . Beide Banden liegen, wie bei Isonitrilkupfer(I)-Komplexen zu erwarten, bei größerer Wellenzahl als bei freiem *tert*-Butylisonitril (2139  $cm^{-1}$ ). Nach Zugabe von einem Äquivalent  $NaL_{OMe}$  beobachtet man Banden bei 2193, 2180 und 2154  $cm^{-1}$ . Offensichtlich bilden sich bei dieser Reaktion mehrere Isonitrilkupfer(I)-Komplexe. Bei der Aufarbeitung des sehr empfindlichen Produktgemisches konnten wir jedoch keinen (Sauerstofftripod)kupfer-Komplex isolieren. Bell et al.<sup>8)</sup> haben durch Reaktion von  $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$  mit Isonitrilen Tetrakis(isonitril)kupfer(I)-Komplexe erhal-

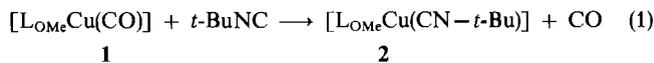
Schema 1. Synthese und schematische Strukturen der Komplexe  $[L_{OMe}Cu(CN-t-Bu)]$  (2),  $[L_{OMe}Cu(ba)]$  (3) und  $[Li-L_{OMe}]_2$  (4)



Schema 2. Synthese und schematische Strukturen der Acetylen-Komplexe  $[L_{O-i-Pr}Cu(tolan)]$  (5) und  $[L_{OMe}Cu(dmac)]$  (6)

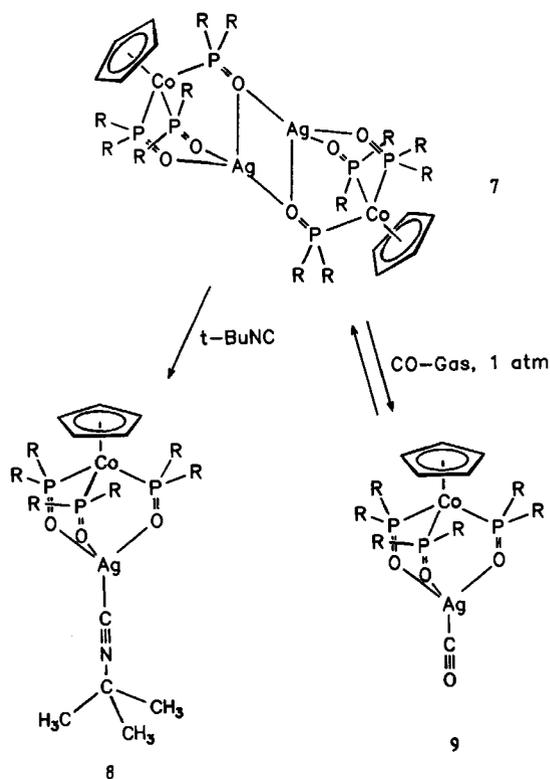


ten. Gemischte Isonitril-Acetonitril Komplexe von Kupfer(I) sind unseres Wissens nicht beschrieben worden. Auf dem Umweg über eine Titration des Carbonylkomplexes  $[L_{OMe}Cu(CO)]$  (1) mit *tert*-Butylisonitril in Dichlormethan konnten wir aber das gesuchte Produkt  $[L_{OMe}Cu(CN-t-Bu)]$  (2) in analysenreiner Form gewinnen (1). Der Umsatz läßt sich anhand der Carbonylbande des Eduktes bei  $2078\text{ cm}^{-1}$  und der  $\nu(C\equiv N)$ -Schwingung des Produktes bei  $2152\text{ cm}^{-1}$  verfolgen. Die Substitution des Kohlenstoffmonoxids ist bei Raumtemperatur rasch und vollständig, man beobachtet keine Zwischen- und Nebenprodukte.



Die Verbindung ist als Reinsubstanz stabil und kann ohne Zersetzung an trockener Luft aufbewahrt werden. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt charakteristische Schwingungen bei  $2148\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(C\equiv N)$ ] und  $1149\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(P=O)$ ].

Schema 3. Schematische Strukturen der Silber-Komplexe  $[Ag-L_{OEt}]_2$  (7),  $[L_{OEt}Ag(CN-t-Bu)]$  (8) und  $[L_{OEt}Ag(CO)]$  (9)



In  $[L_{OMe}Cu(CN-t-Bu)]$  (2) fungiert der Isonitril-Ligand hauptsächlich als  $\sigma$ -Donor. Die Zunahme der  $C\equiv N$ -Streckschwingungs-Wellenzahl um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  wird dadurch erklärlich, daß man dem freien Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms in Isonitrilen geringfügig antibindende Eigenschaften bezüglich der  $C\equiv N$ -Bindung zuschreibt<sup>9)</sup>. Verminderung der Elektronendichte durch die Bindung des Isonitrils über dieses freie Elektronenpaar führt zu einer größeren  $C-N$ -Bindungsordnung und damit höheren  $\nu(C\equiv N)$ -Fre-

quenz. In Tab. 1 sind die C≡N-Valenzschwingungs-Frequenzen von [L<sub>OMe</sub>Cu(CN-*t*-Bu)] (2), [L<sub>OEt</sub>Ag(CN-*t*-Bu)] (8) und einigen repräsentativen (*tert*-Butylisonitril)kupfer-Verbindungen aufgeführt.

Tab. 1. C≡N-Valenzschwingungen von *tert*-Butylisonitril-Komplexen [HB(pz)<sub>3</sub> = Hydridotris(pyrazolyl)borat]

	cm <sup>-1</sup>	Lit.
<i>t</i> -BuNC	2138	10,11)
[CpCu(CN- <i>t</i> -Bu)]	2170	KBr 12)
[HB(pz) <sub>3</sub> Cu(CN- <i>t</i> -Bu)]	2155	13)
[B(pz) <sub>4</sub> Cu(CN- <i>t</i> -Bu)]	2140	14)
[L <sub>OMe</sub> Cu(CN- <i>t</i> -Bu)] (2)	2148	KBr
[B(pz) <sub>4</sub> Ag(CN- <i>t</i> -Bu)]	2185	CDCl <sub>3</sub> 7)
[L <sub>OEt</sub> Ag(CN- <i>t</i> -Bu)] (8)	2187	KBr
[Cu(CN- <i>t</i> -Bu) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	2182, 2147	Nujol 8)
[Cu(CN- <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> (phen)]PF <sub>6</sub>	2189, 2170	Nujol 8)
[Cu(CN- <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> (acac)]	2166, 2142	Nujol 15)

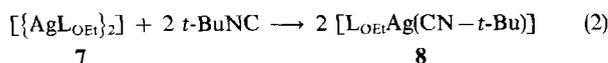
Eine Übersicht über (Isonitril)kupfer-Komplexe gibt das Gmelin-Handbuch über Organokupfer-Verbindungen<sup>16)</sup>.

Die Donor/Akzeptor-Eigenschaften von Isonitril- und CO-Liganden kann man auch anhand der Lage der P=O-Valenzschwingung vergleichen. Bei Bis(sauerstofftripod)-metall-Komplexen<sup>17)</sup> und (Sauerstofftripod)kupfer(ligand)-Verbindungen<sup>4)</sup> haben wir beobachtet, daß die ν(P=O)-Frequenz eine empfindliche Sonde für die Ladungsdichte am Metallatom darstellt: Eine Erniedrigung der positiven Ladungsdichte am Metallatom führt zu einer niedrigeren koordinativen Beanspruchung des Sauerstoff-Tripodliganden. Dadurch nimmt der Doppelbindungscharakter der P=O-Bindung und deren ν(P=O)-Frequenz zu. Durch die Substitution von Kohlenmonoxid durch *tert*-Butylisonitril steigt der Wert von 1138 cm<sup>-1</sup> für ν(P=O) von [L<sub>OMe</sub>Cu(CO)] (1) auf 1149 cm<sup>-1</sup> bei [L<sub>OMe</sub>Cu(CN-*t*-Bu)] (2) (beide KBr).

## 2. (Sauerstofftripod)silber-Verbindungen

### 2.1. (Sauerstofftripod)silber(*tert*-butylisonitril) (8)

Der zu der Kupferverbindung [L<sub>OMe</sub>Cu(CN-*t*-Bu)] (2) analoge Silber-Komplex [L<sub>OEt</sub>Ag(CN-*t*-Bu)] (8) läßt sich isolieren (2), wenn man eine Lösung von AgL<sub>OEt</sub> (7) und 1.5 Äquivalente *tert*-Butylisonitril in Hexan auf -20°C kühlt.



(Sauerstofftripod)silber(isonitril) reagiert nicht mit Luft und zersetzt sich bei 165°C.

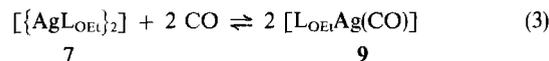
Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt charakteristische Schwingungen bei 2187 [ν(C≡N)] und 1165 cm<sup>-1</sup> [ν(P=O)] (KBr). Die Frequenz der P=O-Valenzschwingung steigt, verglichen mit AgL<sub>OEt</sub> (1146 cm<sup>-1</sup>), um 19 Wellenzahlen und zeigt damit, daß die koordinative Beanspruchung des Sauerstoff-Tripodliganden durch eine Adduktbildung der Lewis-Base Isonitril erniedrigt wird. Die auffällige Erhöhung der C≡N-Valenzschwingungs-Fre-

quenz um etwa 50 cm<sup>-1</sup> kann mit dem σ-Donor-Charakter des Isonitril-Liganden erklärt werden (s. o.).

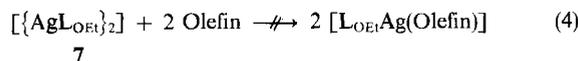
### 2.2. Versuche zur Darstellung von Sauerstofftripod-Silber-Olefin- und -Carbonyl-Komplexen

Lösungen von AgL<sub>OEt</sub> in [D<sub>4</sub>]Methanol oder CDCl<sub>3</sub> wurden mit Ethylen begast, bis AgL<sub>OEt</sub> und Ethylen in etwa äquimolaren Mengen vorlagen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigten ein scharfes Ethylen-Signal bei δ = 5.3, der Verschiebung von freiem Ethylen, und die Signale von AgL<sub>OEt</sub>. Bei unseren Versuchen zur Darstellung von entsprechenden Kupfer(I)-Olefin-Komplexen hatten wir beobachtet, daß das <sup>1</sup>H-NMR-Signal von Ethylen in [L<sub>OEt</sub>Cu(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] gegenüber freiem Ethylen um etwa 1.2 ppm nach höherem Feld verschoben auftritt. Auch mit Cyclohexen oder Maleinsäureanhydrid konnte keine Wechselwirkung beobachtet werden.

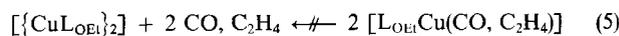
Eine mit Kohlenmonoxid gesättigte Lösung von AgL<sub>OEt</sub> in Methanol zeigt im Carbonylbereich eine Schwingung bei 2147 cm<sup>-1</sup>, deren Intensität linear von der AgL<sub>OEt</sub>-Konzentration abhängig ist. Auch in Hexan gelöstes AgL<sub>OEt</sub> absorbiert Kohlenmonoxid (2125 cm<sup>-1</sup>), und aus dem Verhältnis der Intensitäten der CO-Bande zu den anderen Banden des Sauerstoff-Tripodliganden läßt sich durch Vergleich mit [L<sub>OMe</sub>Cu(CO)] (1) grob abschätzen, daß in diesen Lösungen das Verhältnis AgL<sub>OEt</sub>/[L<sub>OEt</sub>Ag(CO)] etwa 4:1 beträgt, siehe Gl. (3).



Mit Silbernitrat und Kohlenmonoxid, in Methanol gelöst, kann man unter den gleichen Bedingungen dagegen keine Carbonylbande beobachten. Durch einen leichten Stickstoffstrom wird das Kohlenmonoxid aus den Lösungen von [L<sub>OEt</sub>Ag(CO)] (9) vollständig entfernt. Beim Eindampfen unter CO-Gas gelang es nicht, einen Carbonyl-Komplex zu isolieren; es kristallisiert AgL<sub>OEt</sub> aus. Die Verbindung AgL<sub>OEt</sub> liegt in nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie z. B. Hexan als Dimeres vor. Der Strukturvorschlag (s. Schema 3) entspricht der bei LiL<sub>OEt</sub> gefundenen Struktur<sup>18)</sup>. Er würde erklären, wie die Silber-Ionen durch Dimerisierung tetraedrische Koordinationsgeometrie erreichen, damit koordinativ abgesättigt werden und so der Verlust an Ag-CO-Bindungsenergie leicht kompensiert werden kann. Die Silber-Olefin-Bindungsenergie reicht offensichtlich nicht aus, die [\{AgL<sub>OEt</sub>\}\_2]-Einheiten in meßbarem Umfang zu spalten [Gl. (4)].



Bei den entsprechenden Kupfer(I)-Komplexen ist die Abspaltung von Kohlenmonoxid und Ethylen [Gl. (5)] energetisch deswegen viel ungünstiger, weil die Oxidationsstufe +I bei Kupfer (aber nicht bei Silber) durch diese π-Akzeptorliganden stabilisiert und durch die Sauerstoff-Liganden L destabilisiert wird.

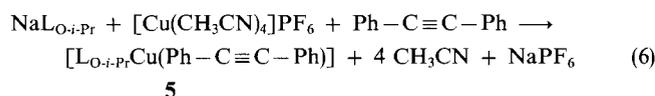


### 3. (Sauerstofftripod)kupfer(alkine)

Molekular aufgebaute Kupfer(I)-Alkin-Komplexe, in denen die Alkine ausschließlich über  $\pi$ -Elektronen koordinieren, sind nicht häufig<sup>3b,19–25</sup>). Eine besonders erwähnenswerte Verbindung ist die von Thompson und Whitney beschriebene Acetylenverbindung  $[\text{NH}(\text{py})_2\text{Cu}(\text{HC}\equiv\text{CH})]^{23,24}$ , in der unsubstituiertes Acetylen über die  $\pi$ -Elektronen an das Kupfer(I)-Atom koordiniert ist. Es ist uns nicht gelungen, Acetylen-Komplexe des Typs  $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  zu isolieren. Beim Durchleiten von gasförmigem Acetylen durch Benzollösungen von  $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  und  $[\text{LCu}(\text{CO})]$  entstehen tiefrote, in gängigen Lösungsmitteln unlösliche Produkte. Auch mit Phenylacetylen und Propinsäure-methylester entstehen schwerlösliche Verbindungen, möglicherweise polymere Acetylde, die wir nicht identifizieren konnten. Mit Diphenylacetylen (Tolan) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (dmac) lassen sich aber die gesuchten Komplex-Typen  $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{R}_2)]$  herstellen.

#### 3.1. $[\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}\text{Cu}(\text{tolan})]$ (5)

Die Natrium-Salze der Sauerstoff-Tripodliganden reagieren mit  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  und Tolan in Dichlormethan sofort zu den hellgelben Komplexen  $[\text{LCu}(\text{tolan})]$ . Die Reaktionslösungen dieser Verbindungen sind sehr zersetzlich, sie färben sich leicht grün, und die Verbindungen neigen zur Disproportionierung unter Bildung von metallischem Kupfer und Bis(ligand)kupfer(II)-Komplexen  $[\text{CuL}_2]$ . Die Tolan-Komplexe gleichen in dieser Hinsicht den Ethylen-Komplexen  $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . Die Wahl der sechs Substituenten R (OMe, OEt oder O-*i*-Pr) in den Liganden L beeinflusst deutlich die Stabilität der Tolan-Komplexe. Mit dem sterisch anspruchsvollsten  $\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}$ -Liganden gelingt es, den nach Gl. (6) hergestellten Tolan-Komplex in reiner Form zu isolieren.

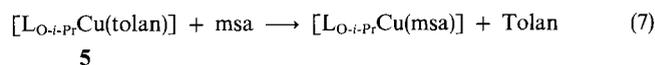


Allerdings ist die Verbindung auch unter Stickstoff nicht unbeschränkt ohne Zersetzung lagerbar. Nach einigen Wochen färben sich die Kristalle an der Oberfläche grün. Molekülmodelle zeigen, daß die Stabilisierung durch größere Gruppen R auf die bessere sterische Abschirmung des Kupfer-Ions zurückgeführt werden kann, also kinetische Ursachen hat.

Das IR-Spektrum von  $[\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}\text{Cu}(\text{tolan})]$  (5) zeigt eine  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung bei 1982 und die  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1158  $\text{cm}^{-1}$ . Die Abnahme der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz um 241 Wellenzahlen gegenüber freiem Tolan (2223  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>26</sup>) ist beträchtlich, aber wegen der Abnahme der d-Orbitalenergien und der damit verbundenen Abnahme der Rückbindungsfähigkeit entlang der 3d-Reihe natürlich geringer als bei Tolan-Komplexen der früheren Übergangsmetalle.

Die sterische Abschirmung des Kupfer-Ions durch sechs O-Isopropylgruppen macht die Verbindung  $[\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}\text{Cu}(\text{tolan})]$  (5) in Lösung bei Raumtemperatur kurze Zeit handhabbar. Die Abschirmung reicht aber nicht aus, um sie substituitionsinert zu machen. Der in Hexan gelöste hellgelbe

Komplex  $[\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}\text{Cu}(\text{tolan})]$  (5) reagiert z. B. mit Maleinsäureanhydrid (msa) sofort und vollständig zu dem orangefarbenen Olefin-Komplex  $[\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}\text{Cu}(\text{msa})]$  [Gl. 7].



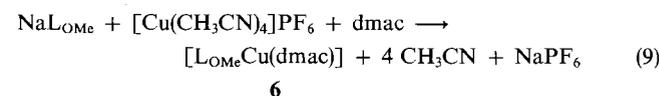
Nach kurzer Zeit fallen orangefarbene Kristalle von  $[\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}\text{Cu}(\text{msa})]$  aus. Auch durch einfaches Durchleiten von Kohlenmonoxid-Gas kann Tolan gemäß (8) vollständig verdrängt werden.



Nach der Sättigung mit CO-Gas beobachtet man die für  $[\text{L}_{\text{O}-i-\text{Pr}}\text{Cu}(\text{CO})]$  charakteristischen Schwingungen bei 2071  $[\nu(\text{C}\equiv\text{O})]$  und 1148  $\text{cm}^{-1}$   $[\nu(\text{P}=\text{O})]$ <sup>4</sup>).

#### 3.2. $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cu}(\text{dmac})]$ (6)

Wir haben bei unseren Untersuchungen zur Koordinationschemie von Kupfer(I)-Komplexen mit Sauerstoff-Tripodliganden beobachtet, daß Olefine mit elektronenziehenden Substituenten viel stabilere Komplexe bilden<sup>4</sup>). In der Literatur wird ein entgegengesetzter Gang der Stabilitäten angegeben: je elektronenreicher die Olefine, desto stabiler sind die Kupfer-Olefin-Komplexe<sup>27</sup>). Bei den (Sauerstofftripod)kupfer(alkin)-Komplexen finden wir die gleiche Abhängigkeit wie bei den entsprechenden Olefin-Komplexen: Das elektronenziehend substituierte Alkin Acetylendicarbonsäure-dimethylester (im folgenden als dmac abgekürzt) ergibt deutlich stabilere und inerte Verbindungen  $[\text{LCu}(\text{dmac})]$  als Tolan. Selbst mit dem sterisch am wenigsten abschirmenden Liganden  $\text{L}_{\text{OMe}}$  läßt sich  $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cu}(\text{dmac})]$  (6) gemäß Gl. (9) herstellen und in reiner Form isolieren.



In kristallinem Zustand ist der orangefarbene Alkin-Komplex nur wenig luftempfindlich. Die charakteristischen IR-Schwingungen von  $[\text{L}_{\text{OMe}}\text{Cu}(\text{dmac})]$  (6) beobachtet man bei 1989  $[\nu(\text{C}\equiv\text{C})]$  und 1134  $\text{cm}^{-1}$   $[\nu(\text{P}=\text{O})]$ (KBr). Die Lage der  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung zeigt, wie zu erwarten, die durch dmac vergleichsweise größere koordinative Beanspruchung des Sauerstofftripod-Fragments als durch Tolan. Die Wellenzahl der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung sinkt durch die Koordination um 267  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber der des freien Alkins<sup>26</sup>). In einem anderen, kürzlich von tom Dieck et al. beschriebenen Kupfer(I)(dmac)-Komplex, der durch Trifluormethansulfonat und einen zweizähligen Stickstoffliganden vom Typ Diazadien stabilisiert wird,  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{L}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3)]$  (L = Diazadien)<sup>28</sup>), liegt die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz bei 1995  $\text{cm}^{-1}$ .

Zusammenfassend kann man sagen, daß es zwei Möglichkeiten gibt, (Sauerstofftripod)kupfer(alkin)-Verbindungen zu stabilisieren: Durch sterisch anspruchsvolle Sauerstoff-Liganden läßt sich das Kupfer-Zentrum abschirmen, d. h. kinetisch stabilisieren, und durch elektronenziehende

Substituenten an der  $C \equiv C$ -Dreifachbindung erreicht man eine *elektronische* Stabilisierung.

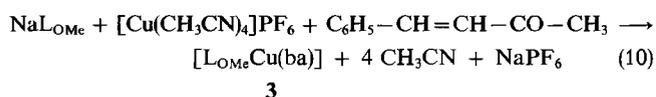
#### 4. (Sauerstofftripod)kupfer(benzylidenacetone)

##### 4.1. Durch Kupfer(I)-Verbindungen katalysierte 1,4-Additionen an $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone

Organokupfer-Verbindungen nehmen in der präparativen organischen Chemie einen wichtigen Platz ein. Bereits 1941 entdeckten Kharasch und Tawney<sup>29</sup>, daß die Zugabe einer katalytischen Menge (1 Mol-%) CuCl bei der Reaktion von Grignard-Reagenzien mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen zur regiospezifischen C–C-Verknüpfung in  $\beta$ -Position führt. Ohne Katalysator addieren die Grignard-Reagenzien an die Carbonylfunktion. Heute ist die Zahl der Organokupfer-Verbindungen, die man anstelle des Systems Kupfer(I)-chlorid/Grignard-Verbindung in der organischen Synthese einsetzt, groß (siehe z. B. Lit.<sup>30</sup>), aber nur von wenigen kennt man die Struktur (siehe z. B. Lit.<sup>31</sup>), und nur wenige Reaktionsmechanismen sind aufgeklärt. Eines<sup>32</sup> der zahlreichen diskutierten Modelle (siehe z. B. auch Lit.<sup>33</sup>) nimmt als ersten Schritt der Reaktionskette die reversible Bildung eines Kupfer(I)olefin-Komplexes an. (Sauerstofftripod)kupfer(olefin)-Komplexe liefern uns die interessante Möglichkeit zu klären, ob die Kupfer-Olefin-Koordination allein die Eigenschaften des Olefins so weit ändert, daß eine 1,4- statt einer 1,2-Addition stattfindet. Als Michaelssystem haben wir *trans*-4-Phenyl-3-buten-2-on (Benzylidenacetone, ba) gewählt.

##### 4.2. Darstellung der (Sauerstofftripod)kupfer(benzylidenacetone)-Komplexe

(Sauerstofftripod)kupfer(benzylidenacetone),  $[LCu(ba)]$ , läßt sich nach Gl. (10) herstellen.



Nach der Kristallisation aus Ether erhält man leuchtend orange Kristalle von  $[L_{OMe}Cu(ba)]$  (3), die relativ luftinert sind und sich erst ab 115°C merklich zersetzen (Schmp. 181°C). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt durch die Hochfeldverschiebung der Signale der olefinischen Protonen die Koordination der  $C=C$ -Doppelbindung an das (Sauerstofftripod)kupfer(I)-Fragment (Schema 1) an. Freies und koordiniertes Benzylidenacetone tauschen bei Raumtemperatur auf der Zeitskala des 80-MHz-Spektrometers nicht schnell aus. Im analogen System  $[L_{OMe}Cu(C_2H_4)]/C_2H_4$  ist der Austausch bei Raumtemperatur dagegen schnell. Die intramolekulare Rotation des Olefins relativ zur (Sauerstofftripod)kupfer-Einheit kann bei  $[L_{OMe}Cu(ba)]$  (3) bis –78°C nicht eingefroren werden<sup>34</sup>. Die  $\nu(P=O)$ -Schwingung bei 1130  $cm^{-1}$  (KBr) ist charakteristisch für (Sauerstofftripod)kupfer(olefin)-Komplexe mit elektronenarmen Olefinen.

In der Reaktionsmischung von Ansätzen nach Gl. (10) disproportioniert  $[L_{OMe}Cu(ba)]$  (3) sehr leicht. Wir konnten weder herausfinden, wie man dies vermeidet, noch, wie man es gezielt induziert. Vorstellbar ist, daß labile Kupfer(I)-Spe-

zies im Reaktionsgemisch die Disproportionierung induzieren. Für diese Vorstellung spricht, daß Lösungen von analysenreinem  $[L_{OMe}Cu(ba)]$  (3) gut handhabbar sind und nur bei längerer thermischer Belastung zerfallen.

Da (Sauerstofftripod)kupfer-Komplexe mit dem  $L_{OEt}$ -Liganden in unpolaren Solvenzien besser löslich sind als die entsprechenden  $L_{OMe}$ -Verbindungen, wurde für die Experimente zur 1,4-Addition der Komplex  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  hergestellt. Die Darstellung entsprechend der Gl. (10) erwies sich als unerwartet schwierig.  $[L_{OEt}Cu(ba)]$ , auf diesem Weg synthetisiert, war nur in Gegenwart von überschüssigem Benzylidenacetone stabil gegen Disproportionierung. Reines  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  haben wir schließlich durch Substitution von Kohlenmonoxid in  $[L_{OEt}Cu(CO)]$  erhalten [Gl. (11)].

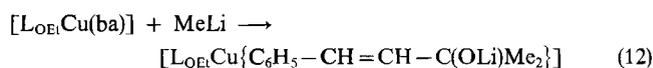


Diese Reaktion findet statt, wenn man eine äquimolare Lösung der beiden Komponenten durch Verdampfen des Lösungsmittels mit einem Stickstoffstrom konzentriert und zur Trockene bringt. So dargestelltes  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  wurde IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert und ohne weitere Aufarbeitung in Versuchen mit Methylolithium eingesetzt.

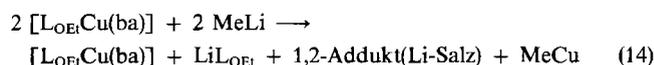
##### 4.3. Reaktion von (Sauerstofftripod)kupfer(benzylidenacetone)-Komplexen mit Methylolithium

Bei der Reaktion von  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  mit einer äquimolaren Menge von halogenfreiem Methylolithium in Tetrahydrofuran bei –78°C findet man nach dem Aufarbeiten zu gleichen Teilen Benzylidenacetone und das 1,2-Additionsprodukt an die Carbonylgruppe,  $C_6H_5-CH=CH-C(CH_3)_2OH$ . Man beobachtet *kein* Produkt aus der 1,4-Addition  $[C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-C(O)CH_3]$ . Weiterhin entsteht etwa ein halbes Äquivalent  $LiL_{OEt}$ .

Die beobachtete Produktverteilung erklären wir wie folgt: Methylolithium reagiert mit  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  unter Addition an die Carbonyl-Doppelbindung von Benzylidenacetone (1,2-Addukt) [Gl. (12)]. Der sich bildende Komplex  $[L_{OEt}Cu\{C_6H_5-CH=CH-C(OLi)(CH_3)_2\}]$  ist instabil, da das Olefin keine elektronenziehende Gruppe mehr trägt. Die Weiterreaktion des labilisierten (Sauerstofftripod)kupfer-Komplexes mit einem zweiten Äquivalent Methylolithium zu  $LiL_{OEt}$  und MeCu erfolgt schneller als die Reaktion von  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  mit MeLi [Gl. (13)].



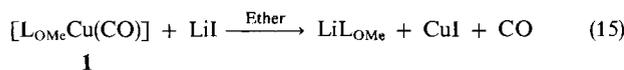
Die Bruttoreaktionsgleichung (14) für die äquimolare Umsetzung von Methylolithium mit dem Benzylidenacetone-Komplex  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  lautet also:



Bei der Hydrolyse wird dann Methylkupfer zerstört, das 1,2-Addukt gebildet, und der unumgesetzte Benzylidenace-

ton-Komplex  $[L_{OEt}Cu(ba)]$ , der unter diesen Bedingungen nicht stabil ist, setzt Benzylidenaceton frei.

Ein Kontrollversuch zeigt, daß auch andere Lithiumreagenzien in der Lage sind, Kupfer(I) aus (Sauerstofftripod)-kupfer-Verbindungen zu verdrängen. Zu einer Lösung von  $[L_{OMe}Cu(CO)]$  (1) wurde wasserfreies Lithiumiodid gegeben [Gl. (15)]. Die Lösung sprudelte dabei heftig auf, und weißes Kupferiodid fiel aus. Aus der Lösung, die laut IR-Spektrum keine Carbonylkupfer-Verbindung enthält, konnte  $LiL_{OMe}$  isoliert werden.



Die Möglichkeit, daß Methyllithium bei  $-78^\circ C$  mit  $[L_{OEt}Cu(ba)]$  nach Gl. (16) statt (12) reagiert, kann ausgeschlossen werden. Bei dieser Reaktion sollten entweder quantitativ Benzylidenaceton und  $LiL_{OEt}$  freigesetzt werden oder, wenn MeLi schneller mit durch Reaktion (16) gebildetem MeCu zu  $LiCuMe_2$  reagiert, 1,4-Produkt entstehen. 1,4-Produkt kann jedoch nicht gefunden werden.



Damit ist deutlich geworden, daß Koordination an (Sauerstofftripod)kupfer(I) Benzylidenaceton nicht für die 1,4-Addition aktiviert. Möglicherweise ist für die selektive 1,4-Addition die gleichzeitige Koordination sowohl des Benzylidenacetons als auch der Methylgruppe am Kupferzentrum wichtig.

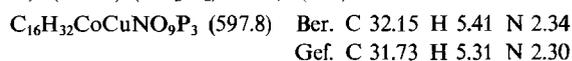
Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken der *Bayer AG*, Leverkusen, für großzügige Chemikalienspenden und den Herren *A. Kremer* und *M. Bollig* für geschickte experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

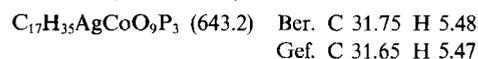
Die Natriumsalze der Tripodliganden  $NaL_{OMe}^4$ ,  $NaL_{OEt}^{36}$ ,  $NaL_{O-i-Pr}^{37}$  und der Carbonylkupfer  $L_{OMe}Cu(CO)^4$  wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. — IR: Perkin-Elmer Spektrometer PE 580. Alle  $\nu(C=O)$ -,  $\nu(C\equiv N)$ - und  $\nu(C\equiv C)$ -Schwingungsfrequenzen wurden mit Hilfe der Rotationslinien von verdünntem gasförmigem Deuteriumchlorid geeicht<sup>38</sup>. Der Fehler der angegebenen Frequenzen wird zu  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt. —  $^1H$ -NMR: Bruker Gerät WP 80 (80 MHz,  $CDCl_3$ ), Raumtemperatur. — C,H,N-Analysen: Carlo-Erba-Elemental-Analizer Model 1106, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. — Filtration kleiner Partikel: Membranfilter, Porenweite  $1 \mu m$  (regenerierte Zellulose, Schleicher & Schuell, RC 60).

$[(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'][(2-isocyano-2-methylpropan)kupfer(I)]$   $[L_{OMe}Cu(CN-t-Bu)]$  (2): 938.1 mg (1.73 mmol)  $[L_{OMe}Cu(CO)]$  (1) werden in 40 ml Dichlormethan gelöst und insgesamt 147 mg (1.77 mmol) Isonitril zugegeben. Dabei sprudelt die Lösung auf, und das IR-Spektrum der Lösung zeigt nach Zugabe der Hälfte der äquimolaren Menge zwei Banden für  $\nu(C\equiv N)$  bei 2152 und für  $\nu(C=O)$  bei 2078  $cm^{-1}$ . Nach Zugabe des restlichen Isonitrils wird etwa 8 h gerührt. Ein IR-Spektrum dieser Lösung zeigt keine Carbonylschwingung mehr. Das Dichlormethan wird i. Vak. abdestilliert und die Substanz im Hochvak. getrocknet. Man erhält ein leuchtend gelbes Pulver. Zur Reinigung wird die Lösung der Substanz in Ether durch eine Mem-

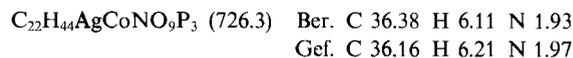
bran filtriert und 2 h bei  $-20^\circ C$ , dann 48 h bei  $-78^\circ C$  gelagert. 2 fällt in Form würfelförmiger Kristalle und als Pulver aus. Schmp.  $210^\circ C$  (Zers.). —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 5.0$  (q, 5H,  $^3J_{HCCoP} = 0.4 \text{ Hz}$ ,  $C_3H_5$ ), 3.7 (virt. q, 18H,  $^3J_{HCOP} = 11 \text{ Hz}$ , OCH<sub>3</sub>), 1.4 [s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ]. — IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2148$  s,  $\nu(CN)$ ; 1149 vs,  $\nu(P=O)$ ; 580 m,  $\delta(P=O)$ . ( $CH_2Cl_2$ ): 2152,  $\nu(CN)$ .



*Silber-(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobaltat(1-)* ( $AgL_{OEt}$ ) (7): Die Fällung von  $AgL_{OEt}$  aus wäßriger Lösung ist bereits beschrieben<sup>36</sup>. Die hier beschriebene Methode liefert höhere Ausbeuten und ein reineres Produkt. 5.108 g (9.15 mmol)  $NaL_{OEt}$  werden in 300 ml destilliertem Wasser gelöst. Von eventuell vorhandenen Trübungen wird filtriert. Zu dieser Lösung werden 1.8 g (10.59 mmol)  $AgNO_3$ , gelöst in wenig Wasser, gegeben. Es fällt ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, fünfmal mit Wasser gewaschen und getrocknet wird (Ausb. ca. 3 g). Eine zweite Fraktion wird durch Extraktion der Mutterlauge mit Ether gewonnen. Die Lösung wird eingengt und i. Hochvak. getrocknet. Die IR-Spektren beider Fraktionen stimmen überein. Die vereinigten Fraktionen, ein etwas schmutziggelbes Pulver, werden in möglichst wenig Hexan (ca. 50 ml) gelöst und durch eine Membran mit Vorfilter filtriert. Die Hexanlösung wird i. Vak. eingengt und anschließend erwärmt, um den entstandenen Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Bei  $-20^\circ C$  fallen innerhalb von 3 h orange Kristalle aus. Ausb. 4.43 g  $AgL_{OMe}$  (6.89 mmol, 75%). Die Substanz ist ein wenig lichtempfindlich. —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 5.0$  (q, 5H,  $^3J_{HCCoP} = 0.5 \text{ Hz}$ ,  $C_3H_5$ ), 4.1 (q, virt. q, 12H,  $^3J_{HCCH} = 7$ ,  $^3J_{HCOP} = 7 \text{ Hz}$ ,  $OCH_2CH_3$ ), 1.2 (t, 18H,  $^3J_{HCCH} = 7 \text{ Hz}$ ,  $OCH_2CH_3$ ). — IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1150$  s, br,  $\nu(P=O)$ . ( $CH_2Cl_2$ ): 1139,  $\nu(P=O)$ . (KBr): 1146 s,  $\nu(P=O)$  (nach längerem Verreiben tritt eine Bande bei 1170  $cm^{-1}$  auf, die vermutlich der Bildung von  $KL_{OEt}$  durch Reaktion von  $AgL_{OEt}$  mit KBr zuzuschreiben ist.) Molmasse (osmometrisch; mg/ml — g/mol): Hexan: 9.460 — 1290; 14.906 — 1330; 24.170 — 1350. Pyridin: 6.553 — 620; 8.788 — 629; 14.856 — 641.



$[(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'][(2-isocyano-2-methylpropan)silber(I)]$ ,  $[L_{OEt}Ag(CN-t-Bu)]$  (8): Zu einer Lösung von 557.4 mg  $AgL_{OEt}$  (0.87 mmol) in 30 ml Hexan werden 110.3 mg *tert*-Butylisonitril (1.33 mmol) gegeben. Das IR-Spektrum dieser Lösung zeigt die Banden von koordiniertem (2181  $cm^{-1}$ ) und freiem (2132  $cm^{-1}$ ) Isonitril. Die Lösung wird 24 h bei  $-20^\circ C$  gelagert. Es fallen orange Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert, und die Kristalle werden getrocknet. Ausb. 411.8 mg (0.57 mmol, 66%). Zers. oberhalb  $165^\circ C$ . —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 5.0$  (q, 5H,  $^3J_{HCCoP} = 0.6 \text{ Hz}$ ,  $C_3H_5$ ), 4.1 (q, virt. q, 12H,  $^3J_{HCCH} = 7$ ,  $^3J_{HCOP} = 7 \text{ Hz}$ ,  $OCH_2CH_3$ ), 1.4 [s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ], 1.3 (t, 18H,  $^3J_{HCCH} = 7 \text{ Hz}$ ,  $OCH_2CH_3$ ). — IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2187$  s,  $\tilde{\nu}(CN)$ ; 1165 vs, br  $\nu(P=O)$ ; 570 vs,  $\delta(P=O)$ . ( $CH_2Cl_2$ ): 2195,  $\nu(CN)$ ; 1142,  $\nu(P=O)$ . (Hexan): 2181,  $\nu(CN)$ .



$[(Cyclopentadienyl)tris(diisopropylphosphito-P)cobalt-O,O',O'][(diphenylacetylen)kupfer(I)]$   $[L_{O-i-Pr}Cu(tolan)]$  (5): 0.745 g (2.00 mmol)  $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$  werden in 40 ml Dichlormethan gelöst und 0.392 g (2.20 mmol) Tolan zugegeben. Unter starkem Rühren werden in kleinen Portionen 1.285 g (2.00 mmol)  $NaL_{O-i-Pr}$  zugegeben und die Mischung anschließend 30 min gerührt. Es fällt ein heller, sehr feiner Niederschlag aus, der sich kaum absetzt. Zur besseren Aggregation wird die Lösung zur Trockene gebracht und der Rückstand mit 40 ml Hexan aufgerührt. Der Niederschlag setzt

sich nun rasch ab. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze aufgenommen und durch ein Membranfilter in einen Schlenkkolben filtriert. Das Produkt kristallisiert innerhalb weniger Tage aus, wenn man die Lösung nacheinander auf 0, -20 und -78°C abkühlt. Die gelben Kristalle können kurze Zeit an Luft gehandhabt werden. Ausb. 0.715 g (0.83 mmol, 42%). Schnelle Zers. oberhalb 100°C. **5** ist in Hexan, Dichlormethan gut löslich, in Pentan, und Chloroform mäßig löslich und in Ether und Aceton unlöslich. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.6 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.9 (q, 5H, <sup>3</sup>J<sub>HCCoP</sub> = 0.4 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.8 [m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.3 [d, 36H, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub> = 6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Die Substanz zersetzte sich während der Messung z. T. unter Grünfärbung. — IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1982 m,  $\nu$ (C≡C); 1158 s, br,  $\nu$ (P=O).

C<sub>37</sub>H<sub>57</sub>CoCuO<sub>9</sub>P<sub>3</sub> (861.3) Ber. C 51.60 H 6.67  
Gef. C 51.54 H 6.76

(2-Butindisäure-dimethylester)[(cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']kupfer(I). [L<sub>OMe</sub>Cu(dmac)] (**6**): Zu einer Lösung von 250.8 mg (0.67 mmol) [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in 20 ml Methanol gibt man 1 ml Dimethylacetylendicarboxylat (dmac) und anschließend unter Rühren portionsweise 328.6 mg (0.69 mmol) NaL<sub>OMe</sub>. Nach 30 min wird das Methanol abdestilliert und der zurückbleibende ölige Rückstand mit 20 ml Toluol gerührt, bis das Öl auskristallisiert (etwa 5 min). Das überstehende Lösungsmittel wird dekantiert. Der pulverige Rückstand wird getrocknet, in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung zweimal mit 10 ml Wasser ausgewaschen. Die organische Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das anfallende ölige Produkt kristallisiert nach einiger Zeit, Ausb. 214.5 mg **6** (0.33 mmol, 49%). Zers. ab 80°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 5.0 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.7 (virt. q, 18H, <sup>3</sup>J<sub>HCO</sub>P = 11 Hz, OCH<sub>3</sub>), 3.2 (s, 6H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1989 m,  $\nu$ (C≡C); 1712 vs,  $\nu$ (CO); 1134 vs,  $\nu$ (P=O); 590 m,  $\delta$ (P=O). (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1130,  $\nu$ (P=O).

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>CoCuO<sub>13</sub>P<sub>3</sub> (656.8) Ber. C 31.09 H 4.45  
Gef. C 31.14 H 4.49

[(Cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O''][(trans-4-phenyl-3-buten-2-on)kupfer(I)]. [L<sub>OMe</sub>Cu(ba)] (**3**): Zu einer Lösung von 0.37 g (1.0 mmol) [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in 20 ml Dichlormethan gibt man 0.16 g (1.1 mmol) Benzylidenacetone und anschließend unter Rühren portionsweise innerhalb von 30 min 0.50 g (1.05 mmol) NaL<sub>OMe</sub>. Die Lösung färbt sich orange, und NaPF<sub>6</sub> fällt aus. Nachdem man das Dichlormethan abdestilliert hat, bleibt ein gelbes Pulver zurück, das in absol. Ether aufgenommen wird. Man filtriert die Lösung durch eine Membran und läßt sie bei -20°C stehen. Es bilden sich leuchtend orange Kristalle. Die überstehende Lösung wird dekantiert, die Kristalle werden zweimal mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Ausb. 0.25 g (0.38 mmol, 38%), Schmp. 181°C (langsame Zers. ab 116°C). Der Komplex ist in Dichlormethan sehr gut, in Benzol gut und in Aceton, THF und Methanol löslich. In Hexan löst er sich nur schlecht und in Wasser nicht. In heißem Wasser zersetzt er sich langsam. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.4 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH), 5.8 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HCC=CH</sub> = 14 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH), 5.3 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HCC=CH</sub> = 14 Hz, CHCOCH<sub>3</sub>), 4.9 (q, 5H, <sup>3</sup>J<sub>HCCoP</sub> = 0.4 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.5 (virt. q, 18H, <sup>3</sup>J<sub>HCO</sub>P = 11 Hz, OCH<sub>3</sub>), 2.3 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>). — IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1664 s,  $\nu$ (CO); 1130 vs,  $\nu$ (P=O); 573 s,  $\delta$ (P=O). (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1668,  $\nu$ (CO); 1132,  $\nu$ (P=O).

C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>CoCuO<sub>10</sub>P<sub>3</sub> (660.9) Ber. C 38.17 H 5.03  
Gef. C 38.09 H 5.11

Versuche zur 1,4-Addition; [L<sub>OEt</sub>Cu(ba)] + MeLi: 821.0 mg [L<sub>OEt</sub>Cu(CO)] (1.31 mmol) und 191.5 mg Benzylidenacetone (1.31 mmol) wurden in 30 ml Pentan gelöst und die Lösung anschließend mit einem leichten Stickstoffstrom vollständig eingeeengt. Das IR-Spektrum des erhaltenen Pulvers zeigte keine CO-Bande mehr und

keine Banden von [Cu(L<sub>OEt</sub>)<sub>2</sub>], das durch Disproportionierung hätte entstanden sein können (s. Kap. 4.2.). Der Feststoff wurde in 20 ml Ether gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Zu der gelben Lösung wurden 0.77 ml 1.6 M etherische Methyllithium-Lösung gegeben. Nach 1.5stdg. Rühren ließ man langsam auf Raumtemp. kommen; es konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Das Gemisch wurde mit Wasser hydrolysiert, wobei nur eine geringe Gasentwicklung festzustellen war. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde die Zusammensetzung der so gewonnenen gelben Lösung gaschromatographisch bestimmt. Schließlich wurde die gelbe Etherphase vollständig eingeeengt, die ausgefallenen Kristalle von LiL<sub>OEt</sub> wurden dreimal mit Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet, Ausb. 375 mg (0.69 mmol, 50%).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 113779-76-3 / 2: 128302-47-6 / 3: 128326-88-5 / 4 (Salz): 72532-30-0 / 5: 128302-48-7 / 6: 128302-49-8 / 7: 128302-51-2 / 8: 128302-50-1 / ba: 122-57-6 / dmac: 762-42-5 / NaL<sub>OMe</sub>: 82149-18-6 / NaL<sub>OEt</sub>: 110935-74-5 / L<sub>OEt</sub>Cu(CO): 113779-78-5 / Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>: 64443-05-6 / tBuNC: 7188-38-7 / PhC≡CPh: 501-65-5

<sup>1</sup>) F. Leblanc, *C. R. Acad. Sci. Paris* **30** (1850) 483.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> W. Manchot, J. N. Friend, *Liebigs Ann. Chem.* **359** (1908) 100. — <sup>2b)</sup> M. A. Busch, T. C. Franklin, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 521. — <sup>2c)</sup> W. Backén, R. Vestin, *Acta. Chem. Scand., Ser. A*, **33** (1979) 85.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> H. Bauer, J. Faust, F. Froböse, J. Füssel in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8. Aufl., Cu, Organocopper Compounds, Part 3 (J. Füssel, Hrsg.), S. 188–214, Springer Verlag, Berlin 1986. — <sup>3b)</sup> B. J. Hathaway in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Hrsg.), Bd. 5, Kap. 53.3, Pergamon Press, London 1987. — <sup>3c)</sup> M. Pasquali, C. Floriani in *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives* (K. D. Karlin, J. Zubieta, Hrsg.), S. 311–330, Adenine, Guiderland (NY) 1983.

<sup>4)</sup> W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner, K. Evertz, *Organometallics* **7** (1988) 1357.

<sup>5)</sup> Poly(pyrazolyl)borate geben mit wäßrigen Silbernitrat-Lösungen unlösliche oder sehr schwer lösliche Silber-Komplexe<sup>9)</sup>. In Gegenwart von *tert*-Butylisocyanid läßt sich der Komplex [B(pz)<sub>4</sub>Ag(CN-t-Bu)] isolieren<sup>7)</sup>.

<sup>6)</sup> M. I. Bruce, J. D. Walsh, *Austr. J. Chem.* **32** (1979) 2753.

<sup>7)</sup> O. M. Abu Salah, G. S. Ashby, M. I. Bruce, E. A. Pederzoli, J. D. Walsh, *Austr. J. Chem.* **32** (1979) 1613.

<sup>8)</sup> A. Bell, R. A. Walton, D. A. Edwards, M. A. Poulter, *Inorg. Chim. Acta* **104** (1985) 171.

<sup>9)</sup> P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 21.

<sup>10)</sup> T. Tsuda, H. Habu, S. Horiguchi, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5930.

<sup>11)</sup> T. Tsuda, S.-I. Sanada, K. Ueda, T. Saegusa, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2329.

<sup>12)</sup> T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5656.

<sup>13)</sup> M. I. Bruce, A. P. P. Ostaszewski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2433.

<sup>14)</sup> O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, J. D. Walsh, *Aust. J. Chem.* **32** (1979) 1209.

<sup>15)</sup> Y. Ito, T. Konoike, T. Saegusa, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) 395.

<sup>16)</sup> Lit.<sup>3a)</sup> S. 214–240.

<sup>17)</sup> W. Kläui, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **111** (1978) 451.

<sup>18)</sup> I. Goldberg, H. Shinar, G. Navon, W. Kläui, *J. Inclusion. Phenom.* **5** (1987) 181.

<sup>19)</sup> A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **23** (1977) 131.

<sup>20)</sup> M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 4324.

<sup>21)</sup> D. W. Macomber, M. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5325.

<sup>22)</sup> J. G. Hefner, P. M. Zizelman, L. D. Durfee, G. S. Lewandos, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) 369.

<sup>23)</sup> J. S. Thompson, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2813.

- <sup>24)</sup> J. S. Thompson, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5488.
- <sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> G. M. Villacorta, D. Gibson, I. D. Williams, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6732. — <sup>25b)</sup> G. M. Villacorta, D. Gibson, I. D. Williams, E. Whang, S. J. Lippard, *Organometallics* **6** (1987) 2426.
- <sup>26)</sup> S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 245.
- <sup>27)</sup> F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **73** (1973) 163.
- <sup>28)</sup> L. Stamp, H. tom Dieck, *Inorg. Chim. Acta* **129** (1987) 107.
- <sup>29)</sup> M. S. Kharasch, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2308.
- <sup>30)</sup> <sup>30a)</sup> A. E. Jukes, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1974) 215. — <sup>30b)</sup> G. H. Posner, *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, New York 1980. — <sup>30c)</sup> Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **98** (1986) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 947.
- <sup>31)</sup> G. van Koten, J. G. Noltes in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 2, Kap. 14., Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>32)</sup> C. Ullenius, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 57.
- <sup>33)</sup> <sup>33a)</sup> H. O. House, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 59. — <sup>33b)</sup> S. R. Krauss, S. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 141.
- <sup>34)</sup> Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit EH-Molekülorbital-Rechnungen, die eine kleine Aktivierungsenergie für die Olefin-Rotation in d<sup>10</sup>-Komplexen des Typs [(2-e-Ligand)<sub>3</sub>M(Olefin)] erwarten lassen<sup>35)</sup>. Durch die rasche Rotation des Olefins erhält der Sauerstoff-Tripodligand auf der NMR-Zeitskala C<sub>3v</sub>-Symmetrie.
- <sup>35)</sup> D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 3, Kap. 19.4.3., Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>36)</sup> W. Kläui, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1403.
- <sup>37)</sup> W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3977.
- <sup>38)</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Molecular Structure, Spectroscopy. *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-Red Spectrometers*, S. 582, 583, Butterworths, London 1961.

[138/90]