

# *(tert*-Butylisotrill)kupfer(I)-Komplexe mit Acetylacetonato- oder $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden

Thomas Kruck\* und Christian Terfloth

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Greinstraße 6, W-5000 Köln 41

Eingegangen am 9. Dezember 1992

**Key Words:** Isonitrile complexes / (Acetylacetonato)copper(I) complexes / (Cyclopentadienyl)copper(I) complexes

## *(tert*-Butylisotrill)copper(I) Complexes with Acetylacetonato- or $\eta^5$ -Cyclopentadienyl Ligands

Copper(I) complexes of the type  $\text{acacCu}(\text{CN}t\text{Bu})$  (**1**) and  $\text{CpCu}(\text{CN}t\text{Bu})$  (**2**) are accessible by the reaction of  $[\text{ClCu}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$  with  $\text{M}(\beta\text{-diket})$  or  $\text{MCp}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}$ ), respec-

tively.  $\text{hfacCu}(\text{CN}t\text{Bu})_2$  (**3**) and  $\text{hfacCu}(\text{CN}t\text{Bu})_3$  (**4**) are prepared by adding molar amounts of  $t\text{BuNC}$  to  $\text{hfacCu}(\text{CN}t\text{Bu})$  (**1b**).

Die fortschreitende Miniaturisierung in der Halbleitertechnik, beispielsweise in zukünftigen 64- oder 256-Mbit-Einheiten, erfordert die Realisierung von Sub- $\mu\text{m}$ -Strukturen durch den Einsatz von neuen MOCVD-Verfahren. Die Verkleinerung der Strukturen führt zu höheren Stromdichten und damit zu größeren Anforderungen an die Leitfähigkeit der Leiterbahnen. Kupfer besitzt mit seinem spezifischen Widerstand von  $1.7 \mu\Omega\text{cm}$  die nach Silber zweitbeste Leitfähigkeit aller Elemente<sup>[1]</sup>.

Die Vorteile von flüchtigen Kupfer(I)-Verbindungen gegenüber Kupfer(II)-Komplexen als Precursoren für die Herstellung von hochreinen Kupfer-Schichten nach MOCVD-Verfahren wurden in den letzten Jahren erkannt und führten zu einer verstärkten Forschungsaktivität auf diesem Gebiet<sup>[2]</sup>.

Flüchtige Kupfer(I)-Komplexe dürfen bei dem Kupfer-CVD-Prozess in der Halbleiterfertigung keine als Dotierelemente wirksamen Verunreinigungen freisetzen. Daher besteht ein Interesse an flüchtigen Cu-Precursoren, die keine P-Atome in der Ligandensphäre enthalten. Diese Aufgabenstellung motivierte uns zu einer systematischen Untersuchung der chemischen Eigenschaften von *(tert*-Butylisotrill)kupfer(I)-Komplexen mit Acetylacetonato- oder Cyclopentadienyl-Liganden.

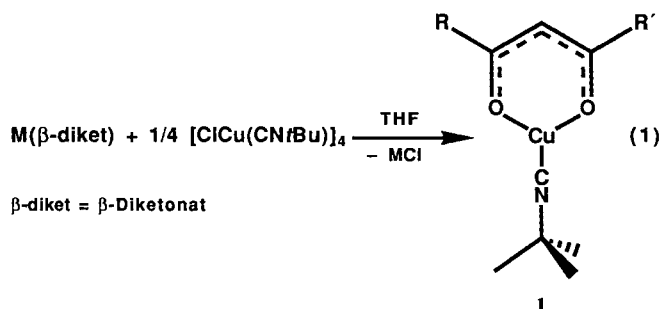
Erste grundlegende Untersuchungen zu den komplexchemischen Eigenschaften von *tert*-Butylisotrill gegenüber Kupfer(I)-Zentren wurden von Saegusa et al.<sup>[3]</sup> durchgeführt. Diese Arbeitsgruppe untersuchte die Eignung von Kupfer(I)-Komplexen als Reagenzien in der Organischen Synthese<sup>[4]</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Darstellung und Eigenschaften

Die Synthese der  $\text{acacCu}(\text{CN}t\text{Bu})$ - (**1**) und  $\text{CpCu}(\text{CN}t\text{Bu})$ -Verbindungen (**2**) gelang durch Metathese-Reaktionen von  $[\text{ClCu}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$  mit Alkali- oder Thalliumacetylacetonaten (Gl. 1) bzw. den entsprechenden -cyclopentadieniden (Gl. 2) in THF.

Die flüchtigen Zielverbindungen **1a**, **b**, **2a**, **b** und **2d** wurden durch Sublimation (vgl. Tab. 1) analysenrein isoliert. Die kinetisch instabilen Komplexe **1c**, **2c** und **2e** konnten durch Extraktion aus dem Reaktionsrückstand erhalten werden. Die Reaktionslösung von nichtflüchtigem **1d** wurde von LiCl abgetrennt und nach Trocknen mit Pentan von organischen Verunreinigungen befreit.

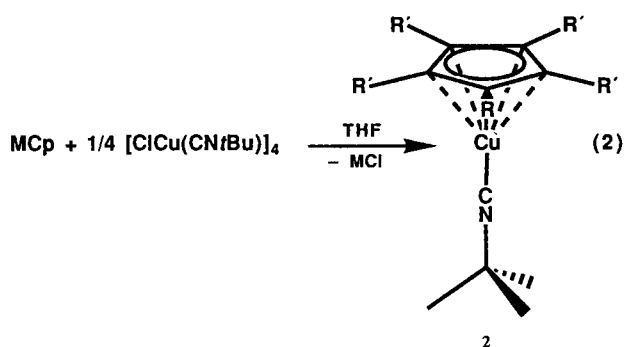


<b>1</b>	M	$\beta\text{-diket}$	R	R'
<b>a</b>	Tl	acac	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	Tl	hfac	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
<b>c</b>	Li	thd	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
<b>d</b>	Li	phac	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

**1a–b** und **2a–e** sind luftempfindlich, abgesehen von **2b** führt aber ein kurzfristiger Kontakt mit Luft nicht zur sofortigen Oxidation der Kupfer(I)-Komplexe.

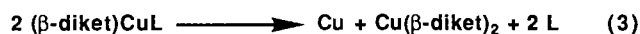
In Lösung sind **1a** und **1c** wesentlich reaktiver als in Substanz. Bereits Spuren von Sauerstoff bewirken die Oxidation dieser ( $\beta$ -Diketonato)kupfer(I)-Komplexe unter Bildung von  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  bzw.  $\text{Cu}(\text{thd})_2$ . Dies wird durch die charakteristische Blaufärbung der ursprünglich farblosen Lösungen von **1a** und **1c** in THF oder Pentan belegt. Ein alternativer Bildungsmechanismus von  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  und  $\text{Cu}(\text{thd})_2$  durch Disproportionierung gemäß Gleichung (3)<sup>[2e]</sup> kann ausge-

geschlossen werden, da keine Ausfällung von elementarem Kupfer beobachtet wird<sup>[5]</sup>.



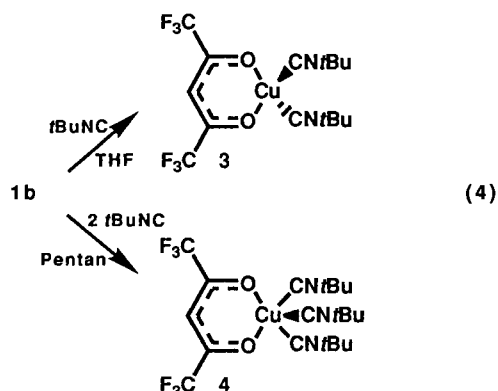
2	M	Cp	R	R'
a	K	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	H	H
b	Na	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>	H
c	Na	Cp*	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
d	Na	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ( <i>t</i> Bu)	<i>t</i> Bu	H
e	Tl	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub>	H

Wenig luftempfindliches Bis(*tert*-butylisonitril)(2,4-pentandionato)kupfer(I)<sup>[3b]</sup> ist durch das Vorliegen der tetraedrischen Koordinationssphäre am Metallzentrum kinetisch wesentlich stabiler als **1a**. Der zusätzlich stabilisierende Einfluß von elektronenziehenden Substituenten des anionischen Ligandensystems auf den Kupfer(I)-Kern wird durch Umsetzung von **1b** mit *tert*-Butylisonitril deutlich (Gl. 4).



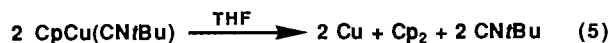
L = Donor-Ligand

Zugabe von äquimolaren Mengen *t*BuNC zu **1b** in THF ergeben luftstabiles, bei 95 °C verdampfbare **3**. Die Lewis-Acidität des Cu-Zentrums von **3** reicht sogar aus, um ein weiteres Mol Isonitril zu binden. Aus Pentan fällt nach Umsetzung von **1b** mit der zweifach-molaren Menge *tert*-Butylisonitril farbloses, luftstabiles **4** aus. Dieses spaltet bei Erwärmen im Vakuum auf ca. 90 °C ein Mol Isonitril unter Bildung von **3** ab.



In Lösung weisen die zum Komplexotyp mit Melkschemel-Struktur gehörenden Vertreter **2b** und **2c** die geringste Sta-

bilität auf. Im Verlauf von einigen Stunden werden die je nach Konzentration zunächst gelben bis braunen Lösungen wesentlich dunkler, wobei zugleich die Ausfällung von elementarem Kupfer zu beobachten ist. Die spektroskopische Analyse der Zersetzungsprodukte ergibt ein Zerfallsschema gemäß Gl. (5).



**2a** und **2d** zeigen bei Raumtemperatur in Lösung keinerlei Zersetzungserscheinungen. **2e** dagegen zerfällt ebenfalls unter Ausscheiden von elementarem Kupfer. Es entsteht dabei aber nicht das in Gl. (5) für **2b, c** beschriebene entsprechende 1,1'-Dihydrofulvalen. Statt dessen findet eine Rückbildung von (Trifluormethyl)cyclopentadien durch Abstraktion eines Lösemittelprotons statt<sup>[6]</sup>.

Von besonderer Bedeutung für eine Bewertung der abgesehen von **2a** erstmals in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe als potentielle CVD-Verbindungen ist das Verdampfungsverhalten. Tab. 1 faßt die Sublimationseigenschaften zusammen.

Tab. 1. Verdampfungseigenschaften von 1–4

Verbindung	Subl.-P. [°C/0.1 mbar]	Verbindung	Subl.-P. [°C/0.1 mbar]
<b>1a</b>	70	<b>2a</b>	50
<b>1b</b>	55 <sup>[a]</sup>	<b>2b</b>	50 <sup>[b]</sup>
<b>1c</b>	130 <sup>[b]</sup>	<b>2c</b>	—
<b>1d</b>	—	<b>2d</b>	70
		<b>2e</b>	50 <sup>[b]</sup>
		<b>3</b>	95 <sup>[a]</sup>
		<b>4</b>	95 <sup>[c]</sup>

<sup>[a]</sup> Die Verbindung verdampft aus der Schmelze. — <sup>[b]</sup> Die Verbindung verdampft unter partieller Zersetzung. — <sup>[c]</sup> Bildung von **3**.

Für eine CVD-Evaluierung bieten sich demnach besonders die hfacCu(I)-Komplexe **1b** und **3** sowie der Halbsandwich-Komplex **2a**<sup>[7]</sup> an.

## 2. Spektroskopische Daten

Gegenüber freiem *tert*-Butylisonitril ( $\nu_{\text{CN}} = 2138 \text{ cm}^{-1}$ ) wird bei den Komplexen **1–4** stets eine Erhöhung der CN-Valenzschwingungsfrequenz beobachtet. Demnach besitzt der Isonitril-Ligand hier überwiegenden  $\sigma$ -Donor-Charakter. Obwohl in **1** eine trigonal-planare und in **2** eine tetraedrische Koordinationsgeometrie vorliegt, ist kein signifikanter Unterschied im Einfluß von Acetylacetonato- und

Tab. 2. CN-Valenzschwingungen der Komplexe **1** und **2**

Verbindung	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Verbindung	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>1a</b>	2168	<b>2a</b>	2170
<b>1b</b>	2184	<b>2b</b>	2164
<b>1c</b>	2172	<b>2c</b>	2165
<b>1d</b>	2163	<b>2d</b>	2162
		<b>2e</b>	2188

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden auf die Elektronendichte am Kupfer(I)-Kern zu erkennen (Tab. 2).

Wesentlich stärker beeinflussen die Trifluormethylgruppen in **1b** und **2e** über das Metallzentrum hinweg die Bindungsordnung der CN-Funktion. Das für die Cu-Isonitril-Bindung genutzte freie Elektronenpaar des C-Atoms besitzt einen schwach antibindenden Einfluß auf die CN-Bindung<sup>[8]</sup>. Verglichen mit **1a** bzw. **2a** führt der durch den CF<sub>3</sub>-Substituenten induzierte Abfluß an Ladungsdichte aus diesem Molekülorbital zu einer hypsochromen Verschiebung der  $\nu_{\text{CN}}$ -Bande um mehr als 15 cm<sup>-1</sup>.

Wegen der C<sub>2v</sub>-Symmetrie von **3** spaltet die  $\nu_{\text{CN}}$ -Bande in zwei Maxima bei 2188 und 2166 cm<sup>-1</sup> auf. **4** zeigt dagegen nur eine einzige intensive Absorption für die Isonitril-Schwingung bei 2178 cm<sup>-1</sup>. Daraus kann auf eine lokale T<sub>d</sub>-Symmetrie wie bei tBuOCO<sub>2</sub>Cu(CNtBu)<sub>3</sub> und Indenyl-Cu(CNtBu)<sub>3</sub> geschlossen werden<sup>[3c,9]</sup>. Demnach wäre **4** als (Ketoenolato)kupfer(I)-Komplex zu formulieren. Eine definierte Aussage ist aber wegen der unspezifischen Bandenstruktur der  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ - und  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Region nicht möglich.

Bei **1a–d** werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keinerlei Kopplungen beobachtet. Nur für **2a, b, d** tritt im Protonenspektrum eine Tripletterung der äquivalenten Protonen des Isonitril-Liganden durch die Kopplung mit dem <sup>14</sup>N-Kern auf. Die aromatischen Protonen der am Cp-Ring monosubstituierten Komplexe **2b, d, e** ergeben zwei Triplets und sind daher als A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System zu charakterisieren.

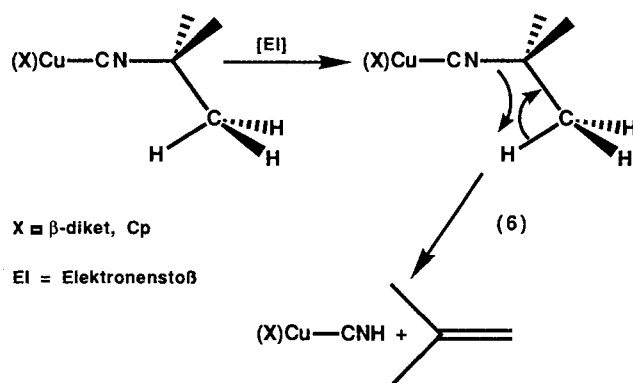
**3** und **4** zeigen Protonenspektren, die sich von **1b** erwartungsgemäß durch das Integrationsverhältnis der Methin- und tert-Butyl-Signale und durch eine mit der Anzahl an Isonitril-Liganden zunehmenden Hochfeld-Verschiebung des Methin-Signals unterscheiden.

Nur bei **1b, 3** und **4** werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum die an Kupfer(I) koordinierten Isonitril-C-Atome beobachtet. Das verbreiterte Singulett liegt stets bei höherem Feld als bei freiem tert-Butylisonitril ( $\delta = 153$ )<sup>[10]</sup>. Die niedrigere Elektronendichte der koordinierten C-Atome ist nicht mit einer Entschirmung des Isonitril-C-Signals im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum verbunden<sup>[8,11]</sup>. Im Signalhabitus unterscheiden sich die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **1b, 3** und **4** nicht. Insbesondere für **4** finden sich keine Resonanzen, die einer Ketoenolato-Struktur zuzuordnen wären. Signale von freiem tert-Butylisonitril treten ebenfalls nicht auf. Demnach kann zumindest in Lösung von der Realisierung der für Kupfer(I)-Komplexe ungewöhnlichen Koordinationszahl 5 bei **4** ausgegangen werden.

Bei der massenspektrometrischen Charakterisierung der Komplexe kann das Molekül-Ion von **1a–c** und **2a–e** beobachtet werden. Signifikant für diese Verbindungen ist der Fragmentierungsweg des Isonitril-Liganden. Wie in Gl. (6) skizziert, findet stets die Abspaltung von Isobuten unter intermediärer Bildung des jeweiligen Isoblausäure-Komplexes statt.

Durch den Elektronenstoß bilden sich im Falle der Acetylacetonato-Komplexe **1a–c** zusätzlich Ionen des Typs [Cu( $\beta$ -direkt)]<sup>+</sup>. Dieser Fragmentierungsweg tritt dominierend bei **1a** und **1c** auf. Bei **1b** wird diese Reaktion nur untergeordnet beobachtet. **3** verliert bei der Elektronenstoß-

Ionisation sofort einen Isonitril-Liganden, ohne daß [Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> gebildet wird.



Die Massenspektren von **2a–b** zeigen neben Fragmenten des Molekül-Ions die Bildung der jeweiligen 1,1'-Dihydrofulvalene. Bei **2e** findet eine solche Kupplung der Fünfring-Radikale, wie auch schon für die Lösung beschrieben, nicht statt.

In dieser Arbeit wurde das komplexchemische Verhalten von tert-Butylisonitril gegenüber Kupfer(I)-Zentren geprüft. Unter dem Aspekt des möglichen Einsatzes dieser Verbindungen für Kupfer-CVD-Prozesse stellen insbesondere **1b, 2a** und **3** vielversprechende Moleküle dar, mit denen die in der Dünnschichttechnologie gewünschten Schichten erzeugt werden können.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Förderung dieser Arbeit (Förderkennzeichen 13 N 5854).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel waren mit Na/K-Legierung wasserfrei gemacht und mit N<sub>2</sub> gesättigt. tert-Butylisonitril (Fluka AG) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. — IR: Nujol-Film zwischen KBr-Scheiben, FT-IR-Spektrometer Nicolet 5 PC. — NMR: Bruker AC 200, <sup>1</sup>H: 200 MHz, <sup>13</sup>C: 50 MHz, <sup>19</sup>F: 188 MHz, Lösemittel [D<sub>8</sub>]THF, Meßtemperatur 293 K. — MS: Finnigan MAT 90, Elektronenstoßionisation. — AAS: Varian SpectraAA 400. — C,H,N-Analysen: Heraeus C,H,N,O-Rapid.

*Tetrakis[(tert-butylisonitril)- $\mu_3$ -chloro-kupfer(I)]*: In 50 ml THF werden 0.99 g (10 mmol) CuCl eingebracht und unter Rühren mit 1.1 ml (10 mmol) tert-Butylisonitril tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe und Lösen des Kupfer(I)-halogenids läßt man noch 30 min nachrühren. Anschließend kann die Lösung von eventuellen ungelösten Verunreinigungen abgehebert werden. Danach wird THF unter reduziertem Druck abdestilliert und das farblose Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung dient ein Umkristallisieren aus heißem Heptan, wobei farblose Kristalle isoliert werden. Eine Sublimation bei 110°C/0.1 mbar führt im Sumpf zu partieller Zersetzung unter Ligandabspaltung, wodurch das Sublimat ein größeres Ligand/Kupfer-Verhältnis aufweist; Ausb. 1.75 g (9.6 mmol, 96%), Schmp. 145°C, Zers.-P. 165–169°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 2170$  cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CN}}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.49$  [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 30.0$  [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.2 [br. s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 137.2 [br. s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. — MS (12 eV, Tiegeltemp.

140°C),  $m/z$  (%): 181 (100) [ClCu(CN*t*Bu)<sup>+</sup>], 145 (13) [Cu(CN*t*Bu)<sup>+</sup>].

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (728.4) Ber. C 32.96 H 4.94 N 7.69  
Gef. C 32.29 H 4.91 N 7.43

(*tert*-Butylisonitril)(2,4-pentandionato)kupfer(I) (**1a**): In 40 ml THF werden 1.1 g (3.62 mmol) Ti(acac) gelöst. Bei Raumtemp. wird eine Lösung von 0.73 g (1.0 mmol) Tetrakis[(*tert*-butylisonitril)- $\mu_3$ -chloro-kupfer(I)] in 30 ml THF zugetropft. Es fällt ein farblos Niederschlag aus. Nach 1 h wird über MgSO<sub>4</sub> filtriert. Das Filtrat befreit man vom Lösemittel, wobei ein durch Spuren des Oxidationsprodukts schwach bläulicher Rückstand isoliert wird. Das Produkt wird bei 70°C/0.1 mbar sublimiert und fällt dabei als farblos, mikrokristalliner Feststoff an; Ausb. 0.20 g (0.81 mmol, 22%), Schmp. 95°C, Zers.-P. 120°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2170 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1580, 1516, 1397 ( $\nu_{\text{C=C}}$ / $\nu_{\text{C=O}}$ ), 779 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.51 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.72 [s, 6H, HC(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5.01 [s, 1H, HC(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 28.5 [s, HC(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 30.6 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.2 [t, <sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 89.2 [s, HC(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 189.5 [s, HC(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — MS (11 eV, Tiegeltemp. 75°C),  $m/z$  (%): 245 (24) [M<sup>+</sup>], 189 (7) [M<sup>+</sup> - Isobuten], (261 (100) [Cu(acac)<sub>2</sub><sup>+</sup>]).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>CuNO<sub>2</sub> (245.7) Ber. C 48.87 H 6.52 N 5.70  
Gef. C 49.11 H 6.73 N 5.83

(*tert*-Butylisonitril)(1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandionato)kupfer(I) (**1b**): 4.1 g (10 mmol) Ti(hfac) werden in 40 ml THF gelöst. Innerhalb 1 h wird eine Lösung von 1.8 g (2.5 mmol) Tetrakis[(*tert*-butylisonitril)- $\mu_3$ -chloro-kupfer(I)] in 40 ml THF zugetropft. Es fällt farbloses TiCl aus. Nach 1 h wird über MgSO<sub>4</sub> filtriert. Das gelbe Filtrat engt man danach bis zur Trockne ein. Aus dem gelben Rohprodukt wird **1b** durch Extraktion mit Pentan (fünfmal 20 ml) und anschließendes Abpumpen des Lösemittels in analysenreiner Form gewonnen. Eine quantitative Sublimation bei 55°C/0.1 mbar liefert ebenfalls das Produkt als kanariengelben, mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 2.7 g (7.6 mmol, 76%), Schmp. 52°C, Zers.-P. 160–165°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2184 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1642, 1551, 1523 ( $\nu_{\text{C=C}}$ / $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1256, 1199, 1147 ( $\nu_{\text{C-F}}$ ), 793 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.51 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.77 [s, 1H, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 30.0 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.6 [t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 5.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 87.9 [s, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 118.9 [q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 288.2 Hz, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 135.2 [br. s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 176.8 [s, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -77.5 (s, CF<sub>3</sub>). — MS (15 eV, Tiegeltemp. 50°C),  $m/z$  (%): 353 (100) [M<sup>+</sup>], 297 (91) [M<sup>+</sup> - Isobuten], 228 (30) [M<sup>+</sup> - Isobuten - CF<sub>3</sub>], 146 (41) [M<sup>+</sup> - hfac], (477 (28) [Cu(hfac)<sub>2</sub><sup>+</sup>]).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CuF<sub>6</sub>NO<sub>2</sub> (353.7) Ber. C 33.95 H 2.83 Cu 17.97 N 3.96  
Gef. C 33.22 H 2.86 Cu 16.13 N 3.91

(*tert*-Butylisonitril)(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)kupfer(I) (**1c**): 0.26 g (0.50 mmol) Tetrakis[(*tert*-butylisonitril)- $\mu_3$ -chloro-kupfer(I)] werden in 20 ml THF gelöst. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von 0.38 g (2.0 mmol) Li(thd) in 20 ml THF zugetropft. Eine merkliche Trübung durch ausfallendes LiCl ist nicht zu beobachten. Durch Spuren des Oxidationsprodukts tritt eine leichte Blaufärbung der Lösung ein. Nach 2 h wird das Lösemittel i. Vak. entfernt. Eine Extraktion der farblosen Zielverbindung mit Pentan oder Ether gelingt nicht. Bei der Sublimation (130°C/0.1 mbar) ist im wesentlichen die Bildung von blauem Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)kupfer(II) zu beobachten. Wegen der Verunreinigung durch LiCl können keine guten C, H, N-Analysenwerte erhalten werden<sup>[12]</sup>; Zers.-P. 190°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2172 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1595, 1574, 1545, 1510, 1401 ( $\nu_{\text{C=C}}$ / $\nu_{\text{C=O}}$ ), 797 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.08 [s, 18H, HC(C(O)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.49 [s, 9H, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.47 [s, 1H, HC(C(O)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 29.0 [s, HC(C(O)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 30.0 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 41.2 [s, HC(C(O)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 57.2 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 87.8 [s, HC(C(O)

C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 198.9 [s, HC(C(O)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — MS (15 eV, Tiegeltemp. 135°C),  $m/z$  (%): 329 (7) [M<sup>+</sup>], 272 (8) [M<sup>+</sup> - *t*Bu], 216 (3) [M<sup>+</sup> - *t*Bu - Isobuten], (429 (86) [Cu(thd)<sub>2</sub><sup>+</sup>]).

(*tert*-Butylisonitril)(1-phenyl-1,3-butandionato)kupfer(I) (**1d**): In einer Eintopfsynthese werden 0.81 g (5.0 mmol) Benzoylacetone in 50 ml THF gelöst und bei -78°C unter starkem Rühren mit 3.1 ml (5 mmol) BuLi in Hexan versetzt. Nach beendeter Zugabe läßt man den Ansatz auftauen. Zu der gelben Lösung werden bei Raumtemp. 0.91 g (1.25 mmol) [ClCu(CN*t*Bu)]<sub>4</sub> gegeben. Nach 1 h wird die getrübe Lösung durch eine Schicht MgSO<sub>4</sub> filtriert. Das Filtrat engt man anschließend zur Trockne ein. Das Rohprodukt fällt als hellgelber, mikrokristalliner Feststoff an. Zur weiteren Reinigung extrahiert man organische Verunreinigungen mit mehreren Pentan-Portionen bei 0°C, bis keine Färbung der Pentanphase mehr auftritt. Abschließend wird **1b** im Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausb. 0.98 g (3.19 mmol, 64%), Zers.-P. 171–174°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2163 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1597, 1570, 1516, 1486 ( $\nu_{\text{C=C}}$ / $\nu_{\text{C=O}}$ ), 785, 723 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.48 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.96 [s, 3H, C(O)CHC(O)CH<sub>3</sub>], 5.85 [s, 1H, C(O)CHC(O)CH<sub>3</sub>], 7.29, 7.83 (m, Ph). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 26.0 [s, C(O)CHC(O)CH<sub>3</sub>], 30.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 96.2 [s, C(O)CHC(O)CH<sub>3</sub>], 127.7, 128.3, 130.0, 143.5 (s, Ph), 183.7 [s, C(O)CHC(O)CH<sub>3</sub>], 191.8 [s, PhC(O)CHC(O)CH<sub>3</sub>].

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>CuNO<sub>2</sub> (307.7) Ber. C 58.55 H 5.85 N 4.55  
Gef. C 57.15 H 6.02 N 4.53

(*tert*-Butylisonitril)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)kupfer(I) (**2a**): In einem Schlenkrohr wird die Suspension von 4.0 g (38.4 mmol) KCp in 70 ml THF stark gerührt und eine Lösung von 6.25 g (8.63 mmol) Tetrakis[(*tert*-butylisonitril)- $\mu_3$ -chloro-kupfer(I)] in 80 ml THF zugetropft. Hierbei entsteht eine dunkle, rötliche Lösung, die nach beendeter Zugabe von [ClCu(CN*t*Bu)]<sub>4</sub> 12 h nachgerührt wird. Nach Abdestillieren des Lösemittels unter reduziertem Druck wird das Rohprodukt mit dreimal 20 ml Pentan ausgeführt und anschließend an der Ölpumpe getrocknet. Das erhaltene beigefarbene Pulver wird in einen Sublimator übergeführt und bei 50°C/0.1 mbar sublimiert, wobei farblose, analysenreine Produktkristalle gebildet werden; Ausb. 4.38 g (20.7 mmol, 60%), Zers.-P. 135–137°C. — IR- und NMR-Daten wurden bereits von Saegusa et al. publiziert<sup>[3e]</sup>. — MS (15 eV, Tiegeltemp. 50°C),  $m/z$  (%): 211 (100) [M<sup>+</sup>], 155 (68) [M<sup>+</sup> - Isobuten], 146 (3) [M<sup>+</sup> - Cp], 128 (4) [M<sup>+</sup> - CN*t*Bu], 90 (11) [Cu(CNH)<sup>+</sup>].

(*tert*-Butylisonitril)( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)kupfer(I) (**2b**): Eine Suspension von 1.4 g (12 mmol) KC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) in 50 ml THF wird bei -20°C gerührt. Über einen Tropftrichter versetzt man mit 2.2 g (3 mmol) [ClCu(CN*t*Bu)]<sub>4</sub> in 80 ml THF. Kalium-methylcyclopentadienid reagiert unter Bildung einer trüben, rotbraunen Lösung. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und rührt 12 h nach. Anschließend wird das Lösemittel abkondensiert und der resultierende Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird durch Extraktion mit Pentan isoliert. Aus den gesammelten Pentanphasen erhält man nach Einengen und Abkühlen auf -28°C gelbe, plättchenförmige Kristalle von **2b**; Ausb. 1.0 g (4.4 mmol, 36.7%), Zers.-P. 76–79°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 3071 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CHarom}}$ ), 2164 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1606, 1560 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 810, 756 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.39 [t, <sup>1</sup>J<sub>HN</sub> = 1.9 Hz, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.14 [s, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)], 5.49, 5.54 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 14.7 [s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)], 30.0 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.5 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 92.3, 94.6, 95.5 [s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)]. — MS (10 eV, Tiegeltemp. 75°C),  $m/z$  (%): 225 (70) [M<sup>+</sup>], 169 (3) [M<sup>+</sup> - Isobuten].

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>CuN (225.7) Ber. C 58.51 H 7.14 N 6.21  
Gef. C 58.17 H 7.16 N 6.25

(tert-Butylisonitril)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)kupfer(I) (2c): Eine Suspension von 1.1 g (5 mmol) NaCp\*(THF) in 140 ml Et<sub>2</sub>O wird auf -78°C abgekühlt. Nun werden 0.90 g (1.25 mmol) [ClCu(CNtBu)]<sub>4</sub> portionsweise zugegeben. Danach läßt man das Reaktionsgemisch während 6 h auftauen, wobei eine ockerfarbene Suspension entsteht. Anschließend wird der Ether abkondensiert und der Rückstand mehrfach mit Pentan extrahiert, bis die Pentanphase farblos ist. Die gesammelten Pentanphasen werden bis zur beginnenden Trübung eingengt und dann auf -78°C abgekühlt. Das Produkt fällt als blaßgelber, mikrokristalliner Feststoff aus; Ausb. 0.45 g (1.6 mmol, 32%), Zers.-P. 138–140°C, - IR:  $\tilde{\nu}$  = 2165 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1653, 1579 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.38 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.01 [s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]. - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 11.4 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 30.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.4 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 101.2 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]. - MS (15 eV, Tiegeltemp. 80°C), m/z (%): 281 (4) [M<sup>+</sup>], 225 (2) [M<sup>+</sup> - Isobuten].

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>CuN (281.7) Ber. C 63.95 H 8.52 N 4.97  
Gef. C 62.32 H 8.47 N 4.80

( $\eta^5$ -tert-Butylcyclopentadienyl)(tert-butylisonitril)kupfer(I) (2d): In einem 250-ml-Dreihalskolben wird eine Suspension von 1.2 g (8.23 mmol) Natrium-tert-butylcyclopentadienid in 50 ml THF auf -20°C gekühlt. Nun wird eine Lösung von 1.5 g (2.06 mmol) Tetrakis[(tert-butylisonitril)( $\mu_3$ -chloro-kupfer(I))] in 50 ml THF unter Rühren zugegeben. Danach läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen und entfernt nach 3 h das Lösemittel unter reduziertem Druck. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, bis die Pentanphase farblos ist. Aus der gelben Pentanphase werden nach Abkühlen auf -25°C farblose, analysenreine Kristalle von 2d erhalten. Die Titelverbindung ist auch durch Sublimation aus dem Reaktionsrückstand bei 70°C/0.1 mbar zu isolieren; Ausb. 1.61 g (6.01 mmol, 73%), Zers.-P. 111–113°C. - IR:  $\tilde{\nu}$  = 3080 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CHarom}}$ ), 2162 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1603, 1570 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 814, 758 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.24 [s, 9H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.38 [t, <sup>1</sup>J<sub>HN</sub> = 2.1 Hz, 9H, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.50, 5.64 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 30.1 [septq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.9, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.1 Hz, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.5 [s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.5 [septq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 124.9, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.7 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.5 [s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 90.2, 93.5 [m, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 128.0 [s, (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>C)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. - MS (15 eV, Tiegeltemp. 70°C), m/z (%): 267 (100) [M<sup>+</sup>], 211 (57) [M<sup>+</sup> - Isobuten], 196 (23) [M<sup>+</sup> - Isobuten - CH<sub>3</sub>].

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>CuN (267.7) Ber. C 62.81 H 8.22 Cu 23.74 N 5.23  
Gef. C 62.52 H 8.21 Cu 24.13 N 5.25

(tert-Butylisonitril)[ $\eta^5$ -(trifluormethyl)cyclopentadienyl]kupfer(I) (2e): Die Darstellung der Zwischenstufen erfolgt in Anlehnung an Literaturvorschriften<sup>[13,14]</sup>. 7.55 g (40 mmol) Nickelocen und 20.96 g (80 mmol) Triphenylphosphan werden in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Rundkolben in 100 ml Et<sub>2</sub>O gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C werden 13.7 g (70 mmol) CF<sub>3</sub>I einkondensiert. Der Kolben wird nun gasdicht verschlossen und langsam hinter einer Sprengschuttscheibe auf Raumtemp. erwärmen gelassen. Nach 20stdg. Rühren filtriert man den gebildeten gelbgrünen Niederschlag von [CpNi(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]I ab und wäscht den Filterkuchen dreimal mit je 10 ml Et<sub>2</sub>O nach. Die erhaltene tiefbraune (CF<sub>3</sub>CpH)-Lösung wird bei -10°C mit 1.7 ml (24 mmol) TIOEt versetzt. Nach 15 min läßt man das ausgefallene Ti(CF<sub>3</sub>Cp) absitzen und hebert die überstehende Lösung ab. Der Niederschlag wird kurz i. Vak. getrocknet und danach in 50 ml THF gelöst. Nun werden unter Rühren 2.61 g (14.4 mmol) Tetrakis[(tert-butylisonitril)- $\mu_3$ -chloro-kupfer(I)] zugegeben. Man läßt das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen und filtriert nach 30 min das ausgefallene TiCl ab. Aus dem dunklen Filtrat wird nach Abkondensieren des Lösemittels 2e als hochviskose, dunkelrote Substanz isoliert; Roh-

ausb. 2.73 g (9.76 mmol, 68%, bezogen auf [ClCu(CNtBu)]<sub>4</sub>). - IR:  $\tilde{\nu}$  = 3100 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CHarom}}$ ), 2188 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1578, 1485 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 806, 773 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.39 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.78, 6.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). - <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -54.5 (s, CF<sub>3</sub>). - MS (15 eV, Tiegeltemp. 70°C), m/z (%): 279 (100) [M<sup>+</sup>], 223 (50) [M<sup>+</sup> - Isobuten], 90 (11) [Cu(CNH)<sup>+</sup>].

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>CuF<sub>3</sub>N (279.7) Ber. C 47.23 H 4.68 N 5.00  
Gef. C 48.73 H 4.86 N 5.11

Bis(tert-butylisonitril)(1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandionato)kupfer(I) (3): Eine Lösung von 1.67 g (4.72 mmol) hfacCu(CNtBu) (1b) in 50 ml THF wird mit 0.39 g (4.72 mmol) tBuNC versetzt. Hierbei ist ein Aufhellen der zunächst kräftig gelben Lösung zu beobachten. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 30 min nachrühren und destilliert anschließend das Lösemittel unter reduziertem Druck ab. Das resultierende blaßgelbe Produkt kann zur weiteren Reinigung bei 95°C/0.1 mbar sublimiert werden; Ausb. 2.0 g (4.58 mmol, 97%), Schmp. 94–96°C, Zers.-P. 176–180°C. - IR:  $\tilde{\nu}$  = 2188 cm<sup>-1</sup>, 2166 ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1653, 1574, 1524, ( $\nu_{\text{C=C}}/\nu_{\text{C=O}}$ ), 1252, 1196, 1150 ( $\nu_{\text{CF}}$ ), 787 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.48 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.55 [s, 1H, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 30.0 [septq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129.0, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.4 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 86.0 [d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.2 Hz, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 118.9 [q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 289.0 Hz, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 137.2 [br. s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 176.2 [q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.8 Hz, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. - <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -77.5 (s, CF<sub>3</sub>). - MS (15 eV, Tiegeltemp. 75°C), m/z (%): 353 (100) [M<sup>+</sup> - CNtBu], 297 (90) [M<sup>+</sup> - CNtBu - Isobuten], 228 (26) [M<sup>+</sup> - CNtBu - Isobuten - CF<sub>3</sub>], 146 [M<sup>+</sup> - CNtBu - hfac].

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (436.7) Ber. C 41.24 H 4.38 N 6.41  
Gef. C 41.16 H 4.40 N 6.04

Tris(tert-butylisonitril)(1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandionato)kupfer(I) (4): 0.32 g (0.91 mmol) 1b werden in 40 ml Pentan gelöst. Bei Zugabe von 0.2 ml (1.82 mmol) tert-Butylisonitril tritt eine sofortige Entfärbung der zunächst gelben Lösung ein. Das Produkt fällt als farbloser Feststoff aus. Die überstehende Pentanphase wird verworfen und die resultierende mikrokristalline Titelverbindung im Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausb. 0.38 g (0.73 mmol, 80%), Schmp. 104°C, Zers.-P. 170–173°C. - IR:  $\tilde{\nu}$  = 2178 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1674, 1632, 1593, 1568, 1526, 1510 ( $\nu_{\text{C=C}}/\nu_{\text{C=O}}$ ), 1244, 1177, 1144, 1123 ( $\nu_{\text{C-F}}$ ), 783 ( $\delta_{\text{CHoop}}$ ). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.51 [s, 27H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.28 [s, 1H, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 30.0 [septq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129.1, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 57.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 83.2 [d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157.5 Hz, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 119.6 [q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 294.5 Hz, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 139.5 [br. s, CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 171.7 [q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 28.9 Hz, HC(C(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. - <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -77.0 (s, CF<sub>3</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (519.8) Ber. C 46.22 H 5.39 N 8.08  
Gef. C 46.91 H 5.58 N 8.27

<sup>[1]</sup> Kirk-Othmer *En cycl. Chem. Technol.*, 3. Aufl. Wiley, New York 1979, Bd. 6, S. 819.

<sup>[2]</sup> <sup>[2a]</sup> K.-M. Chi, E. N. Duesler, J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, H.-K. Shin, T. T. Kotas, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 424. - <sup>[2b]</sup> P. N. Dyer, B. A. Muratore, J. A. T. Norman, D. A. Roberts, A. K. Hochberg, *J. Phys. IV*, 1991, 1, C2–271. - <sup>[2c]</sup> E. F. Baran, T. H. Baum, P. J. Brock, C. E. Larson, S. K. Reynolds, C. J. Smart, *Appl. Phys. Lett.* 1991, 59, 2332. - <sup>[2d]</sup> K.-M. Chi, J. D. Farr, M. J. Hampden-Smith, A. Jain, T. T. Kotas, M. Paffett, *J. Mater. Res.* 1992, 2, 261. - <sup>[2e]</sup> K.-M. Chi, J. D. Farr, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kotas, M. Paffett, H.-K. Shin, *Adv. Mater.* 1991, 3, 246. - <sup>[2f]</sup> K.-M. Chi, E. N. Duesler, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kotas, H.-K. Shin, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4293.

<sup>[3]</sup> <sup>[3a]</sup> H. Habu, S. Horiguchi, T. Saegusa, T. Tsuda, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 5930. - <sup>[3b]</sup> Y. Ito, T. Konoike, T. Saegusa, *J. Organomet. Chem.* 1975, 85, 395. - <sup>[3c]</sup> Y. Ito, T. Saegusa, S. Tomita, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 5656.

- [4] [4a] K. Hirota, Y. Ito, S. Kobayashi, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2240. — [4b] K. Hirota, Y. Ito, S. Kobayashi, T. Saegusa, H. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3310. — [4c] K. Hirota, Y. Ito, S. Kobayashi, T. Saegusa, N. Takeda, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1217.
- [5] Durch Umsetzung von 4-(Isopropylamino)-3-penten-2-on mit Butyllithium und nachfolgender Metathesereaktion mit  $[\text{Cl-Cu}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$  wurde (*tert*-Butylisocyanid)[4-(isopropylimino)-2-pentanonato]kupfer(I) dargestellt. Dieser Ketiminato-Komplex erwies sich als sehr instabil. Sofort nahm die THF-Lösung eine braunrote Farbe an, hervorgerufen durch entstandenes Bis[4-(isopropylimino)-2-pentanonato]kupfer(II). Die Zielverbindung konnte zwar charakterisiert werden, Versuche zur Isolierung in Substanz schlugen aber fehl. — IR:  $\tilde{\nu} = 2153 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1612, 1576, 1508, 1441, 1412 ( $\nu_{\text{C=C}}/\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{C=N}}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.14$  [d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 1.49 [s, 18H,  $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.75 [s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 1.83 [s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 3.79 [sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 4.49 [s, 1H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ]. — MS (10 eV, Tiegeltemp.  $85^\circ\text{C}$ ),  $m/z$  (%): 286 (31) [ $\text{M}^+$ ], 243 (3) [ $\text{M}^+ - i\text{Pr}$ ], 230 (1) [ $\text{M}^+ - \text{Isobuten}$ ], 343 (100) [ $\text{Cu}(\text{ketiminato})_2^+$ ],  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}$  (286.7) Molmasse 286 (MS).
- [6] Die Synthese des ebenfalls elektronenziehend substituierten (*tert*-Butylisocyanid)( $\eta^5$ -chlorocyclopentadienyl)kupfers(I) durch entsprechende Anwendung der Vorschrift von K. J. Reimer und A. Shaver (*Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 188) gelang nicht.
- [7] D. Blessmann, A. Gräfe, R. Heinen, F. Jansen, Th. Kruck, C. Terfloth, *Mater. Sci. Eng. B* **1993**, *17*, 104.
- [8] H. E. Oosthuizen, E. Singleton, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209.
- [9] S.-I. Sanada, T. Saegusa, T. Tsuda, K. Ueda, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2329.
- [10] M. J. A. deBie, D. Knol, N. J. Koole, *Org. Magn. Reson.* **1976**, *8*, 213.
- [11] J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1964**, *7*, 301.
- [12] V. Dimitrov, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *7*, 510.
- [13] T. Olsson, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **1978**, *32*, 293.
- [14] P. G. Gassmann, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228.

[446/92]