

Reaktionsverhalten Alkynyl-substituierter Phosphinite und Phosphane am Beispiel von Kupfer(I)- und Silber(I)-Trifluormethansulfonaten

Heinrich Lang*, Markus Weinmann, Moritz Winter, Michael Leise, Wolfgang Imhof

Ruprecht-Karls-Universität, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen den 2. Januar 1995; in revidierter Form den 30. Januar 1995

Abstract

The reaction of $(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P$ (**1a**: $R^1 = 2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$, $R^2 = NEt_2$; **1b**: $R^1 = Ph$, $R^2 = C\equiv CPh$; **1c**: $R^1 = R^2 = C\equiv CPh$) with $[M^1OSO_2CF_3]$ (**2**: $M = Cu$, **3**: $M = Ag$) affords the dimeric complexes $\{[(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P]M^1(\mu\text{-}OSO_2CF_3)\}_2$ (**4a**: $M = Cu$, $R^1 = 2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$, $R^2 = NEt_2$; **4b**: $M = Cu$, $R^1 = R^2 = C\equiv CPh$; **5a**: $M = Ag$, $R^1 = 2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$, $R^2 = NEt_2$; **5b**: $M = Ag$, $R^1 = Ph$, $R^2 = C\equiv CPh$; **5c**: $M = Ag$, $R^1 = R^2 = C\equiv CPh$) in yields between 86 and 97%. In **4** and **5** each $(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P$ building block is datively bonded to a $M^1OSO_2CF_3$ unit. By the formation of $M^1OSO_2CF_3M^1$ bridges ($M = Cu, Ag$) dimers are formed. The X-ray structure analysis of **5a** is reported. Crystals of **5a** are monoclinic, space group $P2_1/n$ with cell constants $a = 1722.3(5)$, $b = 1099.2(4)$, $c = 1884.5(6)$ pm, $\beta = 107.21(2)^\circ$, $V = 3409(2) \times 10^6$ pm³ and $Z = 2$.

Zusammenfassung

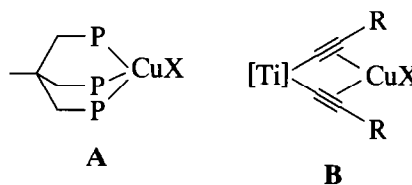
Die Umsetzung von $(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P$ (**1a**: $R^1 = 2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$, $R^2 = NEt_2$; **1b**: $R^1 = Ph$, $R^2 = C\equiv CPh$; **1c**: $R^1 = R^2 = C\equiv CPh$) mit $[M^1OSO_2CF_3]$ (**2**: $M = Cu$, **3**: $M = Ag$) führt in Ausbeuten zwischen 86–97% zu den dimeren Komplexen $\{[(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P]M^1(\mu\text{-}OSO_2CF_3)\}_2$ (**4a**: $M = Cu$, $R^1 = 2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$, $R^2 = NEt_2$; **4b**: $M = Cu$, $R^1 = R^2 = C\equiv CPh$; **5a**: $M = Ag$, $R^1 = 2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$, $R^2 = NEt_2$; **5b**: $M = Ag$, $R^1 = Ph$, $R^2 = C\equiv CPh$; **5c**: $M = Ag$, $R^1 = R^2 = C\equiv CPh$). In den Verbindungen **4** und **5** ist jeder $(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P$ -Baustein an eine $M^1OSO_2CF_3$ -Einheit koordinativ gebunden. Durch die Ausbildung von $M^1OSO_2CF_3M^1$ -Brücken ($M = Cu, Ag$) werden Dimere gebildet. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von **5a** wird beschrieben. **5a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a = 1722.3(5)$, $b = 1099.2(4)$, $c = 1884.5(6)$ pm, $\beta = 107.21(2)^\circ$, $V = 3409(2) \times 10^6$ pm³ und $Z = 2$.

Keywords: Copper; Silver; Phosphinites; Phosphanes; Crystal structure

1. Einleitung

Kupfer(I)- und Silber(I)-Verbindungen $[MX]$ ($M = Cu, Ag$; $X =$ organischer oder anorganischer Rest) weisen in Abhängigkeit vom Rest X einen oligomeren oder polymeren Bau auf [1]. Durch Zugabe von Olefinen [1c,2], Alkinen [1a,1b,3] oder Lewis-Basen [4], die N-, P-, O- oder S-Atome aufweisen, können diese Strukturen zu kleineren M^1X -Aggregaten aufgebrochen werden. Monomere und damit wohldefinierte M^1X -Bausteine sind unter Ausnutzung des Chelateffekts tripodaler Systeme [5] (Typ A Molekül) oder metallor-

ganischer 1,4-Diine $RC\equiv C-[Ti]-C\equiv CR$ (Typ B Molekül) ($[Ti] = (\eta^5\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Ti$; $R =$ einbindiger organischer Rest) [6] zugänglich.



Während in **A** die Stabilisierung der monomeren Cu^1X -Fragmente durch die Ausbildung koordinativer Phosphor-Kupfer-Bindungen erfolgt, wird diese in **B** durch die η^2 -Koordination der Alkynyl-Liganden erreicht.

* Corresponding author.

Wir berichten hier über die Umsetzung von $(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P$ (**1a**: $R^1 = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, $R^2 = \text{NEt}_2$; **1b**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{C}\equiv\text{CPh}$; **1c**: $R^1 = R^2 = \text{C}\equiv\text{CPh}$) mit Kupfer(I)- und Silber(I)-Trifluormethansulfonat. Im Vordergrund dieser Untersuchungen steht der direkte Vergleich des Koordinationsverhaltens von Alkynyl- und Phosphan-Bausteinen in $(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P$ -Verbindungen gegenüber $[M^1\text{OSO}_2\text{CF}_3]$.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der dimeren Komplexe $\{(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P\}M^1(\mu\text{-OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**4**, **5**; Tabelle 1) gelingt durch die Umsetzung von $(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P$ (**1a**: $R^1 = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, $R^2 = \text{NEt}_2$; **1b**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{C}\equiv\text{CPh}$; **1c**: $R^1 = R^2 = \text{C}\equiv\text{CPh}$) mit $[M^1\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**2**: $M = \text{Cu}$, **3**: $M = \text{Ag}$) in THF bei 25°C (Schema 1).

Zur Reinigung von **4** und **5** werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und die farblosen bis hellgelben Rückstände mehrmals mit n Pentan gewaschen. Nach der Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/{}^n$ Pentan-Lösungen bei -30°C fallen die Verbindungen **4** bzw. **5** als farblose bzw. hellgelbe Festkörper an. Während die Verbindungen **4** und **5** in Substanz selbst unter Luftzutritt beständig sind, zersetzen sich deren THF- bzw. CH_2Cl_2 -Lösungen rasch zu nicht näher identifizierten Verbindungen. Im Gegensatz zu den Verbindungen **5a–5c**, die sich unter Lichteinwirkung langsam zersetzen, sind die entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe **4a** und **4b** photostabil.

Zwar werden in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **4** und **5** die erwarteten Resonanzsignale der organischen Baugruppen $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, NEt_2 , C_6H_5 und $\text{C}\equiv\text{C}$ gefunden, aber eine eindeutige Aussage über die Verknüpfung der Alkynyl-Phosphan-Einheiten und der $M^1\text{OSO}_2\text{CF}_3$ -Fragmente kann nicht getroffen werden.

Die IR-Spektren von **4** und **5** belegen, daß deren Alkynyl-Einheiten unkomplexiert vorliegen. In den IR-Spektren findet man für die $\text{C}\equiv\text{C}$ Streckschwingung der Phenylethynyl-Bausteine jeweils eine Absorptionsbande bei 2168 cm^{-1} ; diese ist mit der entsprechenden $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande der Ausgangsverbindungen **1a–1c** identisch [7].

Tabelle 1
Darstellung von **4** und **5**

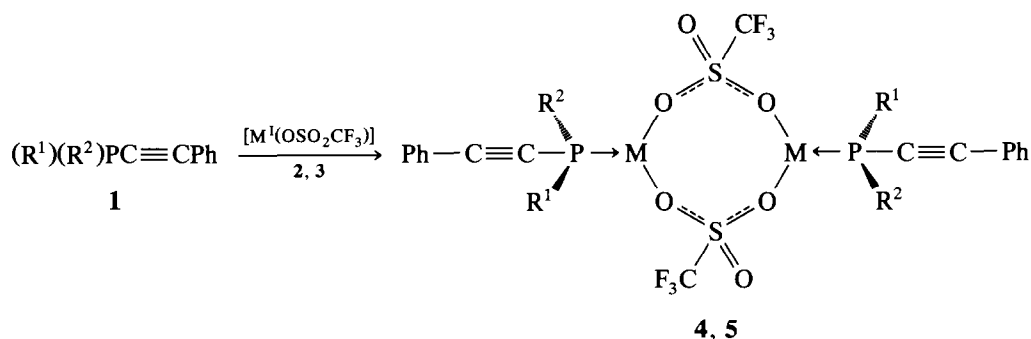
Verbdg.	M	R^1	R^2	Ausb. ^a
4a	Cu	$2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$	NEt_2	97%
4b	Cu	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	95%
5a	Ag	$2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$	NEt_2	91%
5b	Ag	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	Ph	88%
5c	Ag	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	86%

^a bez. auf eingesetztes **1**.

Einen Hinweis darauf, daß die Phosphor-Atome in den Verbindungen **4** und **5** koordinativ an Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Zentren gebunden sind, liefern die ^{31}P -NMR-Spektren. Man findet eine geringe Verschiebung der Resonanzsignale von 108.5 (**1a**), -58.2 (**1b**) bzw. -85.1 (**1c**) ppm nach ca. 95 (**4a**, **5a**), -50 (**5b**) bzw. -82 (**4b**, **5c**) ppm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für andere koordinativ gebundene Kupfer(I)- und Silber(I)-Phosphan-Systeme gefunden werden [4,5].

Einen Beweis dafür, daß die Verbindungen **4** und **5** dimer gebaut sind, liefern sowohl die Massenspektren als auch die an **5a** exemplarisch durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tabellen 2, 3) [8].

5a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verbindung **5a** besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum; symmetrieerzeugte Elemente sind mit dem Index A gekennzeichnet. Abb. 1 zeigt, daß die Atome Ag, O2, S, O3 sowie die symmetrieerzeugten Atome Ag_A , O2_A , S0_A und O3_A ein achtgliedriges Ringsystem mit einer Sesselstruktur aufbauen. Die beiden Atome Ag und Ag_A liegen 153 pm über- bzw. unterhalb der durch die Atome O2, S, O3, O2_A , S0_A und O3_A aufgespannten Ebene (maximale Abweichung der Atome aus dieser Ebene: 6.2 pm). Die $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{NEt}_2)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}$ -Einheiten in **5a** sind koordinativ über das Elektronenpaar der Phosphor-Atome P bzw. P0_A an die Silberatome Ag bzw. Ag_A gebunden. Die beiden räumlich ausladenden $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{NEt}_2)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}$ -Bausteine bedingen die in Abb. 1 aufgezeigte Sesselkonformation von **5a**. Sowohl die Abstände Ag–O2 und Ag– O3_A [230.9(4), 229.8(4) pm] als auch die Bindungslängen S–O2 und S–O3 [144.1(4), 144.0(4) pm] belegen, daß keine lokalisierten Mehrfach-



Schema 1. Darstellung der Verbindungen $\{(R^1)(R^2)(PhC\equiv C)P\}M^1(\mu\text{-OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**4**: $M = \text{Cu}$, **5**: $M = \text{Ag}$) (Tabelle 1).

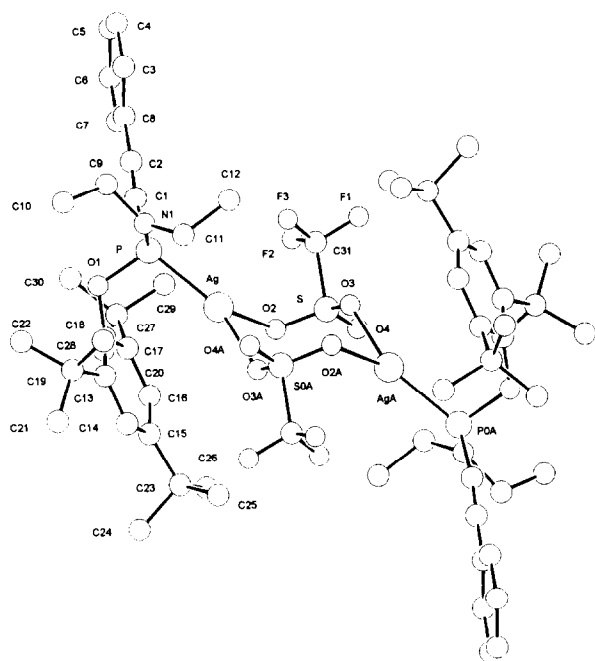


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (in Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): P–Ag 237.1(1), O_{3A}–Ag 229.8(4), O₂–Ag 230.9(4), O₂–S 144.1(4), O₃–S 144.0(4), O₄–S 142.1(4), C₃₁–F₁ 131.9(8), S–C₃₁ 182.5(7), O₁–P 164.8(4), C₁–P 175.9(6), N₁–P 162.6(5), C₁₈–O₁ 142.5(5), C₂–C₁ 119.0(8); C₁–P–O₁ 99.8(2), O₁–P–Ag 103.9(1), N₁–P–Ag 117.0(2), Ag–P–C₁ 123.6(2), O₂–Ag–O_{3A} 86.1(1), O₂–Ag–P 139.3(1), O_{3A}–Ag–P 134.6(1), Ag–O_{3A}–S_{0A} 129.4(2), Ag–O₂–S 122.5(2), O₂–S–O₃ 113.6(3), O₄–S–O₂ 115.2(3), O₄–S–O₃ 116.3(3).

bindungsanteile im achtgliedrigen Ringsystem vorliegen (Abb. 1). Die Ag–O- und die S–O-Abstände entsprechen Werten, die z.B. auch in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ gefunden werden [9].

Es konnte gezeigt werden, daß in den Verbindungen **4** und **5** ausschließlich das Phosphor-Atom mit dem Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Zentrum eine koordinative Bindung ausbildet. Dies steht mit dem besseren Donorvermögen von Phosphiniten und Phosphanen im Vergleich mit Alkinen in Einklang. In keinem der vorgestellten Beispiele wurde selbst unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen eine η^2 -Koordination der Phenylethynyl-Fragmente an einen $\text{M}^1\text{OSO}_2\text{CF}_3$ -Baustein (M = Cu, Ag) beobachtet.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N_2) in absoluten und frisch destillierten Lösungsmitteln (THF, Et_2O : Natrium; n Pentan, CH_2Cl_2 : CaH_2) durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde

bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen: $^1\text{H-NMR}$ (200.132 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 7.27$, rel. SiMe_4 ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50.323 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 77.0$; $^{31}\text{P-NMR}$ (81.015 MHz): extern rel. 85 proz. H_3PO_4 mit $\delta = 0$. - FD-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8230. - C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. - Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **5a**: U_{eq} (Å²) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Ag	0.42404(3)	0.10465(4)	0.07039(3)	0.035
P	0.34369(9)	0.2684(1)	0.09092(8)	0.026
O1	0.3654(2)	0.2750(3)	0.1821(2)	0.026
C1	0.2370(4)	0.2642(5)	0.0665(3)	0.033
C2	0.1648(4)	0.2584(5)	0.0435(3)	0.034
C3	0.0350(3)	0.3416(3)	-0.0330(2)	0.054
C4	-0.0497(3)	0.3379(3)	-0.0580(2)	0.069
C5	-0.0916(3)	0.2469(3)	-0.0330(2)	0.069
C6	-0.0488(3)	0.1596(3)	0.0172(2)	0.067
C7	0.0359(3)	0.1632(3)	0.0422(2)	0.053
C8	0.0778(3)	0.2542(3)	0.0172(2)	0.035
N1	0.3569(3)	0.4000(4)	0.0568(3)	0.035
C9	0.3083(4)	0.5100(6)	0.0580(4)	0.058
C10	0.3504(5)	0.6049(6)	0.1135(4)	0.067
C11	0.4165(4)	0.4115(6)	0.148(3)	0.040
C12	0.3811(5)	0.3841(8)	-0.0670(4)	0.079
C13	0.5036(2)	0.2211(2)	0.2519(2)	0.030
C14	0.5625(2)	0.1305(2)	0.2743(2)	0.036
C15	0.5394(2)	0.0085(2)	0.2711(2)	0.036
C16	0.4573(2)	-0.0229(2)	0.2454(2)	0.036
C18	0.4215(2)	0.1897(2)	0.2262(2)	0.029
C19	0.5316(4)	0.3562(5)	0.2691(3)	0.034
C20	0.5379(4)	0.4184(6)	0.1991(3)	0.048
C21	0.6143(4)	0.3652(6)	0.3269(4)	0.059
C22	0.4727(4)	0.4265(5)	0.3006(3)	0.047
C23	0.6052(4)	-0.0933(6)	0.2866(4)	0.049
C24	0.6526(8)	-0.085(1)	0.3713(7)	0.068
C25	0.6658(9)	-0.074(1)	0.2436(8)	0.083
C26	0.5692(9)	-0.223(1)	0.2734(8)	0.079
C24X	0.593(1)	-0.171(2)	0.214(1)	0.060
C25X	0.690(1)	-0.042(2)	0.309(1)	0.067
C26X	0.584(1)	-0.179(2)	0.341(1)	0.073
C27	0.3090(3)	0.0247(5)	0.2163(3)	0.032
C28	0.3095(4)	-0.0748(6)	0.2740(4)	0.053
C29	0.2699(4)	-0.0303(6)	0.1402(3)	0.044
C30	0.2551(4)	0.1257(5)	0.2316(3)	0.038
S	0.39774(9)	-0.1471(1)	-0.03081(9)	0.037
O2	0.4118(2)	-0.1007(4)	0.0435(2)	0.042
O3	0.4424(2)	-0.0835(4)	-0.0730(2)	0.049
O4	0.3957(3)	-0.2759(4)	-0.0370(3)	0.066
C31	0.2941(4)	-0.0971(8)	-0.0772(4)	0.056
F1	0.2692(3)	-0.1333(5)	-0.1471(2)	0.082
F2	0.2438(3)	-0.1447(5)	-0.0431(3)	0.097
F3	0.2886(3)	0.0223(4)	-0.0762(3)	0.088

Tabelle 3
Anisotrope Thermalparameter von 5a

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag	0.0381(3)	0.0323(3)	0.0391(3)	-0.0054(2)	0.0179(2)	0.0041(2)
P	0.0252(8)	0.0253(8)	0.0312(9)	0.0011(7)	0.0122(7)	-0.0006(6)
O1	0.026(2)	0.024(2)	0.030(2)	0.000(2)	0.010(2)	-0.001(2)
C1	0.032(4)	0.033(4)	0.036(4)	0.002(3)	0.011(3)	0.000(3)
C2	0.035(4)	0.035(4)	0.034(3)	-0.003(3)	0.013(3)	-0.004(3)
C3	0.045(4)	0.053(4)	0.056(5)	0.004(4)	0.003(4)	0.001(4)
C4	0.047(5)	0.081(6)	0.064(5)	-0.008(4)	-0.009(4)	0.015(4)
C5	0.035(4)	0.092(6)	0.077(6)	-0.036(5)	0.010(4)	-0.009(5)
C6	0.039(4)	0.081(6)	0.085(6)	-0.010(5)	0.023(4)	-0.017(4)
C7	0.037(4)	0.060(5)	0.063(5)	0.005(4)	0.018(4)	-0.008(4)
C8	0.027(3)	0.041(4)	0.036(3)	-0.008(3)	0.008(3)	-0.002(3)
N1	0.030(3)	0.029(3)	0.051(3)	0.010(2)	0.020(2)	0.004(2)
C9	0.044(4)	0.038(4)	0.099(6)	0.024(4)	0.031(4)	0.008(3)
C10	0.099(6)	0.045(4)	0.067(5)	0.000(4)	0.040(5)	0.021(5)
C11	0.041(4)	0.043(4)	0.039(4)	0.007(3)	0.017(3)	-0.004(3)
C12	0.090(6)	0.105(7)	0.043(4)	0.006(5)	0.023(4)	-0.017(6)
C13	0.030(3)	0.033(3)	0.027(3)	0.003(3)	0.009(3)	-0.002(3)
C14	0.031(3)	0.041(4)	0.034(3)	0.005(3)	0.007(3)	-0.002(3)
C15	0.041(4)	0.036(4)	0.029(3)	0.006(3)	0.008(3)	0.006(3)
C16	0.043(4)	0.028(4)	0.038(4)	0.002(3)	0.015(3)	-0.001(3)
C17	0.035(3)	0.023(3)	0.032(3)	0.001(2)	0.011(3)	-0.001(3)
C18	0.026(3)	0.024(3)	0.037(3)	0.000(3)	0.011(3)	0.002(3)
C19	0.034(4)	0.032(3)	0.035(3)	-0.002(3)	0.007(3)	-0.012(3)
C20	0.054(4)	0.043(4)	0.047(4)	-0.002(3)	0.016(3)	-0.018(3)
C21	0.056(5)	0.045(4)	0.064(5)	-0.004(4)	0.001(4)	-0.018(4)
C22	0.063(5)	0.032(4)	0.047(4)	-0.014(3)	0.017(4)	-0.015(3)
C23	0.048(4)	0.043(4)	0.056(4)	0.017(3)	0.017(3)	0.017(3)
C27	0.030(3)	0.025(3)	0.043(4)	0.000(3)	0.015(3)	-0.005(3)
C28	0.050(4)	0.042(4)	0.074(5)	0.017(4)	0.027(4)	-0.009(3)
C29	0.037(4)	0.037(4)	0.061(4)	-0.015(3)	0.019(3)	-0.010(3)
C30	0.037(4)	0.040(4)	0.046(4)	-0.007(3)	0.026(3)	-0.010(3)
S	0.0345(9)	0.0287(8)	0.055(1)	-0.0044(7)	0.0238(8)	-0.0015(7)
O2	0.044(3)	0.033(2)	0.049(3)	-0.005(2)	0.016(2)	-0.002(2)
O3	0.033(2)	0.058(3)	0.062(3)	0.009(2)	0.021(2)	0.001(2)
O4	0.099(4)	0.028(3)	0.087(4)	-0.010(2)	0.052(3)	-0.001(3)
C31	0.033(4)	0.072(5)	0.063(5)	-0.019(4)	0.013(4)	-0.019(4)
F1	0.061(3)	0.113(4)	0.065(3)	-0.020(3)	0.006(2)	-0.030(3)
F2	0.040(3)	0.156(5)	0.102(4)	-0.025(4)	0.034(3)	-0.034(3)
F3	0.048(3)	0.074(3)	0.119(4)	-0.014(3)	-0.011(3)	0.026(2)

einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

3.1. Darstellung von (2,4,6-^tBu₃C₆H₂O)(NEt₂)(PhC≡C)P (**1a**)

5.1 g (11.9 mmol) (2,4,6-^tBu₃C₆H₂O)(Cl)(PhC≡C)P [10] werden in 200 ml Diethylether bei 25°C vorgelegt und mit 1.8 g (24 mmol) Diethylamin versetzt. Man rührt 15 h bei 25°C und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 50 ml ⁿPentan extrahiert und die vereinigten Phasen durch 5 cm Kieselgur filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bleibt ein gelbes Öl zurück. Kristallisation aus ⁿPentan bei -30°C ergibt **1a** in Form eines gelben, feinkristallinen Feststoffes in 5.3 g [11.4 mmol, 95%

bez. auf eingesetztes (2,4,6-^tBu₃C₆H₂O)(Cl)(PhC≡C)P] Ausbeute.

Gef.: C, 77.17; H, 9.64; N, 3.04; C₃₀H₄₄NO (465.66); ber.: C, 77.38; H, 9.53; N, 3.01. Schmp.: 74°C. IR (ⁿPentan, CaF₂): ν (C≡C) = 2166 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃; 300 K): δ = 1.26 (t, J(HH) = 7.0 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.41 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.63 (s, 18H, *o*-^tBu), 3.3–3.6 (m, 4H, CH₂CH₃), 7.38 (s, 2H, C₆H₂), 7.3–7.7 (m, 5H, C₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃; 300 K): δ = 15.0 (dq, J(PC) = 4 Hz, J(CH) = 127 Hz, CH₂CH₃), 31.5 (q, J(CH) = 125 Hz, *p*-^tBu), 32.3 (q, J(CH) = 125 Hz, *o*-^tBu), 32.4 (q, J(CH) = 125 Hz, *o*-^tBu), 34.3 (s, *p*-^tBu), 35.8 (s, *o*-^tBu), 45.3 (dt, J(PC) = 19 Hz, J(CH) = 140 Hz, CH₂CH₃), 91.4 (d, J(PC) = 12 Hz, C≡C), 104.3 (d, J(PC) = 9 Hz, C≡C), 123.3 (d, J(CH) = 153 Hz, C₆H₂), 128.5 (d, J(CH) = 156 Hz, C₆H₅), 128.9 (d, J(CH) = 153 Hz, C₆H₅), 131.7

(d, $J(\text{CH}) = 157 \text{ Hz}$, C_6H_5), 134.9 (s, C_6H_5), 141.6 (d, ($J(\text{PC}) = 4 \text{ Hz}$, C_6H_2), 143.2 (d, ($J(\text{PC}) = 2 \text{ Hz}$, C_6H_2), 151.4 (d, ($J(\text{PC}) = 12 \text{ Hz}$, C_6H_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 108.5$ (s). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 465$ (3), $\text{M}^+ - \text{Bu}$ 408 (1), $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+$ 262 (34), $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+ - \text{CH}_3$ 247 (100), $\text{M}^+ - \text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ 204 (82), Bu^+ 57 (100).

3.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $\{(R^1)(R^2)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}\}\text{M}^+(\mu\text{-OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (**4**, **5**).

1.05 mmol $(R^1)(R^2)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}$ (**1a**: $R^1 = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, $R^2 = \text{NEt}_2$; 490 mg; **1b**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{C}\equiv\text{CPh}$; 325 mg; **1c**: $R^1 = R^2 = \text{C}\equiv\text{CPh}$; 350 mg) werden in 80 ml THF gelöst und unter Rühren bei 25°C mit einer Lösung von 1.05 mmol $[\text{M}^1\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**2**: $\text{M} = \text{Cu}$, 225 mg; **3**: $\text{M} = \text{Ag}$, 270 mg) in 50 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluß 30 min gerührt und im Ölpumpenvakuum bei 25°C von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Rückstand wird dreimal mit jeweils 30 ml $^n\text{Pentan}$ gewaschen und bei -30°C aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/{}^n\text{Pentan}$ (6:1) kristallisiert.

4a: Ausbeute: 690 mg (0.51 mmol, 97% bez. auf eingesetztes **2**). Gef.: C, 54.53; H, 6.10; N, 1.92; $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}_2$ (1356.55); ber.: C, 54.90; H, 6.54; N, 2.07. Schmp.: 84°C . IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2168 \text{ cm}^{-1}$. ^1H -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.89$ (t, $J(\text{HH}) = 6.0 \text{ Hz}$, 12H, CH_2CH_3), 1.32 (s, 18H, $p\text{-}^t\text{Bu}$), 1.53 (s, 36H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 3.45 (q, $J(\text{HH}) = 6 \text{ Hz}$, 8H, CH_2CH_3), 7.3–7.7 (m, 14H, C_6H_2 , C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 14.0$ (s, CH_2CH_3), 31.4 (s, $p\text{-}^t\text{Bu}$), 33.1 (s, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 34.5 (s, $p\text{-}^t\text{Bu}$), 35.9 (s, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 44.0 (d, $J(\text{PC}) = 19 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 86.9 (d, $J(\text{PC}) = 105 \text{ Hz}$, $\text{C}\equiv\text{C}$), 105.1 (d, $J(\text{PC}) = 28 \text{ Hz}$, $\text{C}\equiv\text{C}$), 120.2 (s, SO_3CF_3), 121.3 (d, $J(\text{PC}) = 38 \text{ Hz}$, C_6H_2), 123.8 (s, C_6H_5), 128.6 (s, C_6H_2), 130.1 (s, C_6H_5), 131.7 (s, C_6H_2), 142.5 (s, C_6H_5), 145.6 (s, C_6H_5), 150.2 (s, C_6H_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 89.2$ (s). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ - \text{O}$ 1341 (3), $\text{M}^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3$ 1207 (55), $\text{M}^+ - \text{CuSO}_3\text{CF}_3 - (\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{Ph})\text{P}$ 751 (100).

4b: Ausbeute: 550 mg (0.50 mmol, 95% bez. auf eingesetztes **2**). Gef.: C, 54.62; H, 3.22; $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}_2$ (1093.95); ber.: C, 54.90; H, 3.22. Schmp.: 102°C . IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2168 \text{ cm}^{-1}$. ^1H -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 7.0\text{--}7.4$ (m, 30H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = -83.3$ (s). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ - 2\text{O}$ 1062 (5), $\text{M}^+ - \text{SO}_3\text{CF}_3$ 945 (55), $\text{M}^+ - \text{CuSO}_3\text{CF}_3 - (\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{Ph})\text{P}$ 488 (100).

5a: Ausbeute: 690 mg (0.48 mmol, 91% bez. auf eingesetztes **3**). Gef.: C, 51.13; H, 6.28; N, 1.92; $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ (1445.18); ber.: C, 51.53; H, 6.14; N, 1.94. Schmp.: 165°C . IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2168 \text{ cm}^{-1}$. ^1H -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 0.84$ (t,

$J(\text{HH}) = 6.0 \text{ Hz}$, 12H, CH_2CH_3), 1.36 (s, 18H, $p\text{-}^t\text{Bu}$), 1.54 (s, 36H, $o\text{-}^t\text{Bu}$), 3.4–3.6 (m, 8H, CH_2CH_3), 7.4–7.7 (m, 14H, C_6H_2 , C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 98.8$ (s, 2P). FD-MS [m/z]: $\text{M}^+ 1444$.

Kristallstrukturdaten von **5a**: Einkristalle von **5a** wurden durch Abkühlen einer Lösung von **5a** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/{}^n\text{Pentan}$ (6:1) auf -30°C erhalten. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.1 \times 0.1 \times 0.15 \text{ mm}$. **5a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1722.3(5)$, $b = 1099.2(4)$, $c = 1884.5(6)$, pm, $\beta = 107.21(2)$, $V = 3409(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens (Nicolet) R3m/V wurden bei 293 K im Bereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 3856 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen [$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.8 \text{ mm}^{-1}$; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; ω -scan mit $\Delta\omega = 0.80^\circ$ und $2.5 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$] (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -scan, $\Delta\psi = 10^\circ$).

Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem SHELXTL PLUS [11]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 3856 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.044$ und $R_w = 0.042$; verfeinerte Parameter: 357.

5b: Ausbeute: 520 mg (0.46 mmol, 88% bez. auf eingesetztes **3**). Gef.: C, 49.11; H, 2.55; $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (1134.54); ber.: C, 48.70; H, 2.67. Schmp.: 76°C . IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2168 \text{ cm}^{-1}$. ^1H -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 7.2\text{--}7.7$ (m, 30H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = -50.0$ (s). FD-MS [m/z]: $\text{M}^+/2$ 567.

5c: Ausbeute: 530 mg (0.45 mmol, 86% bez. auf eingesetztes **3**). Gef.: C, 51.12; H, 2.96; $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (1182.59); ber.: C, 50.78; H, 2.55. Schmp.: 153°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2167 \text{ cm}^{-1}$. ^1H -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 7.1\text{--}7.5$ (m, 30H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = 75.3$ (d, $J(\text{PC}) = 96 \text{ Hz}$, $\text{C}\equiv\text{C}$), 107.4 (d, $J(\text{PC}) = 24 \text{ Hz}$, $\text{C}\equiv\text{C}$), 120.2 (s, SO_3CF_3), 128.0 (s, C_6H_5), 128.5 (d, $J(\text{CH}) = 169 \text{ Hz}$, C_6H_5), 130.6 (d, $J(\text{CH}) = 163 \text{ Hz}$, C_6H_5), 132.4 (d, $J(\text{CH}) = 165 \text{ Hz}$, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 ; 300 K): $\delta = -81.7$ (s). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ + 2\text{C}_2\text{Ph}$ 980 (2), $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{Ph} - \text{S}$ 948 (3), $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{Ph} - \text{S} - \text{CF}_3$ 879 (6), $\text{M}^+ - \text{AgOSO}_2\text{CF}_3 - \text{CF}_3 - \text{C}_2\text{Ph}$ 756 (100).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler und Herrn T. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau A. Gehrig für zahlreiche präparative Arbeiten und Fräulein Juliane

Weinmann für zahlreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) H. Lang, K. Köhler und S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck. (b) C.A. Housecraft, *Coord. Chem. Rev.*, 131 (1994) 1; (c) P.P. Power, *Progress in Inorg. Chem.*, 39 (1991) 76; (d) G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 283; (e) R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, M.L. Ziegler und B. Nuber, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1461; (f) D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, 95 (1989) 41; (g) G. van Koten und J.G. Noltes, in F.G.A. Stone und E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organomet. Chem.*, Chapter 14, Bd. II (1982) 709; (h) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 131; (i) A.J. Jukes, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 215; (j) G. Bähr und P. Barba, in Houben-Weyl, Georg-Thieme, Stuttgart, XIII/1 (1970) 735.
- [2] (a) P.M. Jeffries, S.R. Wilson und G.S. Girolami, *J. Organomet. Chem.*, 449 (1993) 203; (b) P.J.J.A. Timmermans, A. Mackor, A.L. Spek und B. Kojic-Prodic, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 287; (c) G.S. Lewandos, D.A. Gregston und F.R. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) 363; (d) R.G. Salomon und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1889.
- [3] (a) F. Olbrich, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 365 und dort zit. Lit; (b) M. Hakansson, K. Wettström und S. Jagner, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 347; (c) K.M. Chi, H.K. Shin, M.H. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4293; (d) H.L. Aalten, G. van Koten, E. Riethorst und C.H. Stam, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4140; (e) D.L. Reger und M.J. Huff, *Organometallics*, 9 (1990) 2807; (f) J.D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs und W.J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 647; (g) J.D. Ferrara, C. Tessier-Youngs und W.J. Youngs, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2201; (h) A.C. Ukwueze und S.R. Landor, *Spectroscopic Chim. Acta*, 40A (1984) 433; (i) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn., *Organocopper Compounds*, Part 4, Springer Verlag, Berlin (1987); (j) D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5325; (k) G. Maier, M. Hoppe, H.P. Reisenauer und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 445; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 1061; (l) M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani und A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4324; (m) G.G. Aleksandrov, I.R. Gol'ding, S.R. Sterlin, A.M. Sladkov, Y.T. Struchkov, I.A. Garbuzova und V.T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 29 (1980) 2679; (n) H. Lang, K. Köhler und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 128 (1995) 519; (o) H. Lang, K. Köhler und M. Büchner, *Chem. Ber.* 128 (1995) 525.
- [4] (a) R. Strauch, B. Dempe, R. Kempe, W. Dietzsch, J. Sieler und E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 620 (1994) 498; (b) U. Kleinitz und R. Mattes, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 605; (c) W.P. Fehlhammer, R. Metzner und W. Sperber, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 631; (d) V.W.W. Yam, W.K. Lee und T.F. Lai, *Organometallics*, 12 (1993) 2383; (e) J. Diez, M.P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre und S. Garcia-Granda, *Organometallics*, 12 (1993) 2213; (f) F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 249; (g) K.M. Chi, T.S. Corbitt, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *J. Organomet. Chem.*, 449 (1993) 181; (h) M. Munakata, S. Kitagawa, I. Kawada, M. Maekawa und H. Shimono, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2225; (i) X. He, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9668; (j) H. Chen, M.M. Olmstead, S.C. Shoner und P.P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 451; (k) B. Lenders, D.M. Grove, W.J.J. Smeets, P. van der Sluis, A.L. Spek und G. van Koten, *Organometallics*, 10 (1991) 786; (l) B. Lenders und W. Kläui, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2233; (m) R. Uson, A. Laguna, A. Uson, P.G. Jones und K. Meyer-Bäse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 341; (n) G.M. Villacorta, D. Gibson, I.D. Williams, E. Whang und S.J. Lippard, *Organometallics*, 6 (1987) 2426; (o) J.S. Thompson und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2813; (p) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1156; (q) P.W.R. Corfield und G.J. Gainsford, *Acta Crystallogr.*, (1970) 83; (r) A.J. Carty und A. Efraty, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1598; (s) G.E. Coates und C. Parkin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 59.
- [5] (a) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 3 (1984) 1444; (b) P.S. Coan, K. Folting, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Organometallics*, 8 (1989) 2724.
- [6] (a) S. Yamazaki und A.J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 3051; (b) J. Fornies, E. Lalinde, F. Martinez, M.T. Moreno und A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 271; (c) O.M. Abu Salah und M.I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2311; (d) H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Organometallics*, 12 (1993) 5008; (e) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) C7; (f) M.D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 925; (g) M.O. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *Organometallics*, 14 (1995) 1098.
- [7] (a) H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 131 und dort zit. Lit; (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259 und dort zit. Lit.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58335 und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *Inorg. Chem.* eingereicht.
- [10] H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 349.
- [11] G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen (1988).