

**Untersuchungen zur Reaktivität  
von  
invers polarisierten Phosphaalkenen  
gegenüber  
Kupfer(I)-Komplexen**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Jens Krümborg

aus

Quakenbrück

Bielefeld 2005



1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber
2. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2006

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit sind in der Zeit von Juli 2002 bis September 2005 im Arbeitskreis ACII von Professor Dr. Lothar Weber an der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld angefertigt worden.

Die Arbeit stand unter der Leitung von Professor Dr. Lothar Weber, dem ich für die Überlassung des Themas, die Betreuung und die hilfreichen Diskussionen und Anregungen danken möchte.

Herrn Professor Dr. Peter Jutzi danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank für die Röntgenstrukturanalysen gilt Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammer.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Ing. P. Mester und G. Lipinski für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren und dem MS-Service der Fakultät für Chemie (Dr. M. Letzel, Dipl.-Ing. E. Westermeier, S. Heitkamp) für die Messung der Massenspektren.

Weiterhin möchte ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises ACII Philipp Bayer, Imme Domke, Jan Förster, Marco Meyer, Gabriel Noveski, Andreas Rausch, Silvia Scheffler, Michaela Schimmel, Birgit Teichmann und Vanessa Werner bedanken. Besonders aber bei meiner Laborkollegin Sandra Henze, meinem Laborkollegen Lars Pumpenmeier und bei meinen langjährigen Studienkollegen Ulrich Lassahn für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit, das gute Arbeitsklima und auch für die Unterstützung außerhalb der chemischen Arbeit.

Für Ihre Arbeit im Rahmen Ihrer Blockpraktika danke ich Philipp Bayer und Carsten Budke, Kathrin Ness und Claudia Prange danke ich für Ihre Arbeiten im Rahmen Ihrer Ausbildung zur Chemielaborantin, Kathrin auch für Ihre Arbeit im Anschluss an Ihre Ausbildung.

Für die abwechslungsreichen Stunden außerhalb des Labors danke ich der Doppelkopfrunde und den langjährigen Freunden Martin, Markus, Nico, Thomas, Sandra, Uli, Hubert, Frank, Matthias und Carsten.

Besonderer Dank gilt meinem verstorbenen Vater Reinhold für seine langjährige Unterstützung und auch meiner Schwester Esther.

Dank auch an meine Mutter Christa und meine Schwester Natascha.

Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke.

## Liste benutzter Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ad	1-Adamantyl (C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> )
Ar	Arylgruppe
ber.	Berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
br	breit (NMR-Spektroskopie)
Bu	Butyl
cp	Cyclopentadienyl (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> )
cp*	Pentamethylcyclopentadienyl (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> <sup>-</sup> )
Cy	Cyclohexyl
d	Tage
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
DME	1,2-Dimethoxyethan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
i	ipso
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	meta
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
[M]	Metallkomplexfragment

---

---

Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mes*	Supermesityl (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
min	Minute
n	normal
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o	ortho
p	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million (NMR-Spektroskopie)
py	Pyridin
R	organischer Substituent
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
sept	Septett (NMR-Spektroskopie)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
vs	sehr stark (IR-Spektroskopie)
X	Halogenid
δ	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie)
δ	Chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
η	Haptizität
λ <sup>x</sup>	Zahl der an Bindungen beteiligten Valenzelektronen beträgt x
ν	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
ρ	Pendelschwingung (IR-Spektroskopie)
σ <sup>x</sup>	Koordinationszahl beträgt x

## Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung.....	1
1. Niederkoordinierte Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme.....	1
1.1 Synthese von Phosphaalkenen.....	4
1.1.1 1,2-Eliminierung.....	4
1.1.2 Kondensation.....	4
1.1.3 1,3-Silylverschiebung.....	6
1.1.4 Insertion und 1,3-Silylverschiebung.....	6
1.1.5 Synthese von Metall-substituierten Phosphaalkenen.....	7
1.2 Struktur und Bindungsverhältnisse.....	9
1.3 Reaktionen von Phosphaalkenen.....	10
1.3.1 Cycloadditionen.....	10
1.3.2 Addition an die Doppelbindung.....	11
1.3.3 Reaktionen am Phosphoratom.....	11
1.4 Invers polarisierte Phosphaalkene.....	12
1.5 Koordinationschemie von Phosphaalkenen.....	14
2. Kupfer.....	17
2.1 Kupfer-Verbindungen.....	17
2.1.1 Synthese von Kupfer(I)-Verbindungen.....	18
2.2 Kupfer(I)-Komplexe.....	19
2.2.1 Halogenokupfer(I)-Komplexe.....	19
2.2.2 Kupfer(I)-Komplexe von schwach koordinierenden Anionen...	20
2.2.3 Metallorganische Kupfer(I)-Verbindungen.....	21
2.2.4 Kupfercluster mit Liganden der Gruppen 15 und 16.....	23
B. Aufgabenstellung.....	28

C. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse.....	30
1. Umsetzungen von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen.....	30
1.1 Umsetzung von <b>1</b> mit Kupfer(I)chlorid und Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)chlorid <b>3</b> .....	30
1.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	31
1.2 Umsetzungen von <b>1</b> mit Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)iodid.....	36
1.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	37
1.3 Reaktionen von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen in Gegenwart von tertiären Liganden der Gruppe 15.....	38
1.3.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	40
1.4 Umsetzungen von <b>1</b> mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]- tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ <b>11</b> und [Bis(1,2-bis- diphenylphosphinoethan)kupfer(I)]-tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ <b>12</b> .....	41
1.4.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	43
2. Umsetzung von $\text{Cy-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>14</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen.....	44
2.1 Umsetzung von <b>14</b> mit Kupfer(I)chlorid.....	44
2.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	45
3. Umsetzungen von $\text{Ad-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>16</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen....	46
3.1 Umsetzung von <b>16</b> mit Kupfer(I)chlorid und Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)chlorid <b>3</b> .....	46
3.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	47
4. Umsetzungen von $\text{Ph-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>18</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen...	48
4.1 Umsetzung von <b>18</b> mit Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)- chlorid <b>3</b> .....	48
4.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	49
4.2 Umsetzung von <b>18</b> mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]- tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ <b>11</b> .....	50
4.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	51
5. Umsetzungen von $\text{Mes-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>21</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen.	52
5.1 Umsetzung von <b>21</b> mit Kupfer(I)chlorid .....	52

5.1.1 Diskussion.....	53
5.2 Umsetzung von <b>21</b> mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]- tetrafluoroborat [Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>11</b> .....	53
5.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	54
6. Umsetzungen von Mes*-P=C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>23</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen.	56
6.1 Umsetzung von <b>23</b> mit Kupfer(I)halogeniden und Kupfer(I)- chlorid-Komplexen.....	56
6.1.1 Diskussion.....	57
6.2 Umsetzung von <b>23</b> mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]- tetrafluoroborat [Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>11</b> .....	57
6.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	58
7. Umsetzungen von Me <sub>3</sub> Si-P=C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>25</b> und H-P=C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>26</b> mit Kupfer(I)-Verbindungen.....	63
7.1 Umsetzungen von <b>25</b> und <b>26</b> mit Kupfer(I)chlorid und Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)chlorid <b>3</b> .....	63
7.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	64
7.2 Untersuchungen zur Reaktivität von <b>27</b> .....	65
7.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	67
7.3 Umsetzungen von <b>25</b> mit Kupfer(I)chlorid und [Tetrakis- (acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat [Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> <b>11</b> in Gegenwart von tertiären Liganden der Gruppe 15.....	71
7.3.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	73
8. Umsetzung von cp*Fe(CO) <sub>2</sub> -P=C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>31</b> mit Kupfer(I)- Verbindungen.....	75
8.1 Umsetzung von <b>31</b> mit Kupfer(I)chlorid .....	75
8.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion.....	76
D. Experimenteller Teil.....	78
1. Allgemeine Arbeitsmethoden.....	78
2. Spektroskopische Methoden.....	78

---

3. Ausgangsverbindungen.....	80
4. Versuchsbeschreibungen.....	87
4.1 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit CuCl.....	87
4.2 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit CuBr.....	88
4.3 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit CuI.....	88
4.4.1 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ <b>6</b> .....	89
4.4.2 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ <b>7</b> .....	89
4.4.3 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit CuCl und $\text{PPh}_3$ .....	90
4.5 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit CuCl und $\text{P}i\text{Pr}_3$ .....	90
4.6 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit CuCl und $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ .....	91
4.7.1 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ <b>11</b> .....	92
4.7.2 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>1</b> mit $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ <b>12</b> .....	92
4.8 Umsetzung von $\text{Cy-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>14</b> mit CuCl.....	93
4.9.1 Umsetzung von $\text{Ad-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>16</b> mit CuCl.....	94
4.9.2 Umsetzung von $\text{Ad-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>16</b> mit $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$ <b>3</b> .....	94
4.10 Umsetzung von $\text{Ph-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>18</b> mit $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$ <b>3</b> .....	95
4.11 Umsetzung von $\text{Ph-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>18</b> mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ <b>11</b> .....	95
4.12 Umsetzung von $\text{Mes-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>21</b> mit CuCl.....	96
4.13 Umsetzung von $\text{Mes-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>21</b> mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ <b>11</b> .....	96
4.14 Umsetzungen von $\text{Mes}^*\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>23</b> mit Kupfer(I)halogeniden und Kupfer(I)chlorid-Komplexen.....	97
4.15 Umsetzung von $\text{Mes}^*\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>23</b> mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ <b>11</b> .....	98
4.16.1 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>25</b> mit CuCl.....	99
4.16.2 Umsetzung von $\text{H-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>26</b> mit CuCl.....	99
4.16.3 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>25</b> mit $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$ <b>3</b> .....	100
4.16.4 Umsetzung von $\text{H-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>26</b> mit $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$ <b>3</b> .....	100
4.17 Umsetzungen von <b>27</b> mit weiteren Liganden.....	101
4.18 Umsetzungen von <b>27</b> mit Silbersalzen.....	101
4.19 Umsetzungen von <b>27</b> mit $t\text{Bu-NC}$ und $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ .....	102
4.20 Umsetzung von <b>27</b> mit Wasser.....	102

## Inhaltsverzeichnis

---

4.21 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>25</b> mit $\text{CuCl}$ und $\text{P}i\text{Pr}_3$ .....	103
4.22.1 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>25</b> mit $\text{CuCl}$ und $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ ....	103
4.22.2 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>25</b> mit [ $\text{Cu}(\text{MeCN})_4$ ] $\text{BF}_4$ <b>11</b> und $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ .....	104
4.23 Umsetzung von $\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ <b>31</b> mit $\text{CuCl}$ .....	104
E. Zusammenfassung.....	106
F. Literatur.....	116
G. Anhang.....	121
kristallographische Daten.....	121

## A. Einleitung

Im Jahre 1669 wurde von dem Hamburger Alchimisten *Henning Brand* durch Destillation von Urin und anschließendes Glühen des Rückstands erstmals „leuchtende Materie“ gewonnen. Schon wenige Jahre später wurde dieser Stoff als „Phosphorus“ (Lichtträger) bezeichnet. Als Element wurde Phosphor von Lavoisier erst 100 Jahre später erkannt.<sup>[1]</sup> Mittlerweile hat sich die Phosphorchemie in den Bereichen der Anorganischen, Organischen und Biochemie rapide entwickelt und ist aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken.

### 1. Niederkoordinierte Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme

Niederkoordinierte Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme nehmen eine besondere Rolle ein, denn sie stehen im Widerspruch zur klassischen Doppelbindungsregel, entwickelt von *Mulliken* und *Pitzer*<sup>[2]</sup> in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts, welche stabile (p-p) $\pi$ -Bindungen ab der dritten Periode nicht mehr gestattet. So liegt elementarer Stickstoff als diatomares Gas mit einer Dreifachbindung vor, das schwere Homologe Phosphor allerdings als P<sub>4</sub>-Tetraeder, in dem die vier Phosphoratome nur über Einfachbindungen miteinander verbunden sind.



Abbildung A1

Nachdem im Jahre 1961 von *Gier et al.* das nur bei tiefen Temperaturen stabile Phosphaacetylen<sup>[3]</sup> **I** erstmals beschrieben wurde, und damit eine Ausnahme der Doppelbindungsregel gefunden worden war, hat sich die Chemie der niederkoordinierten Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen sehr stark entwickelt.



**I**

Abbildung A2:  
Phosphaacetylen

Im Jahre 1964 wurde von *Dimroth* und *Hoffmann* mit dem resonanzstabilisierten Phosphamethincyanin-Salz **II** erstmals eine Verbindung dargestellt, die ein bei Raumtemperatur stabiles zweifach-koordiniertes, trivalentes Phosphoratom enthält und der mesomere Grenzstrukturen mit einer Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung zugeschrieben werden können.<sup>[4]</sup> 1966 gelang *Märkl* die Synthese von 2,4,6-Triphenylphosphabenzol **III**, dem ersten neutralen System mit einer delokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung.<sup>[5]</sup>

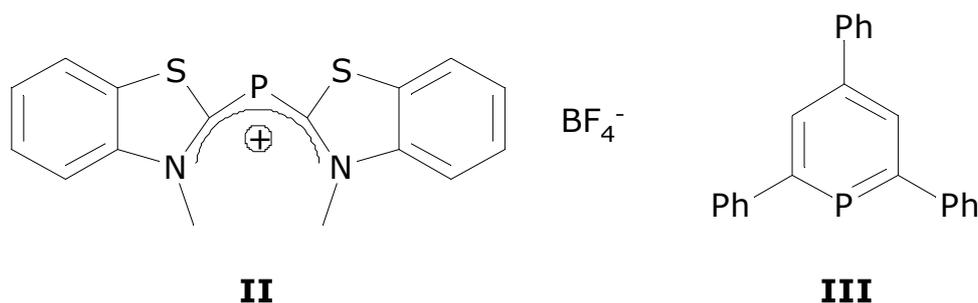
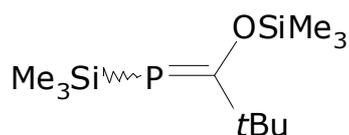
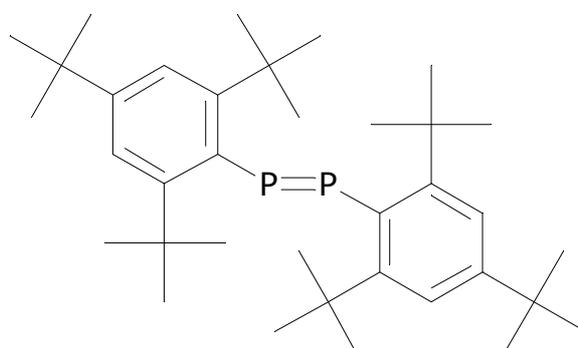


Abbildung A3: Beispiele für zweifach-koordinierte, trivalente Phosphoratome

Über das erste Phosphaalken **IV** mit einer lokalisierten Doppelbindung berichtete *Becker* 1976.<sup>[6]</sup>

**IV**Abbildung A4:  
Phosphaalken von *Becker*

Zur Stabilisierung von (p-p) $\pi$ -Bindungssystemen schwerer Hauptgruppenelemente werden zwei grundlegende Strategien genutzt. Isolierbare Moleküle können durch thermodynamische Stabilisierung der  $\pi$ -Bindung mittels Mesomerie wie im Phosphabenzol **III** erhalten werden. Dagegen verhindert ist die kinetische Stabilisierung durch raumerfüllende Substituenten Oligomerisierungs- oder Polymerisationsprozesse. Ein Beispiel hierfür ist das Diphosphen **V**.<sup>[7]</sup>

**V**Abbildung A5: Diphosphen **V**

Auf diese Weise konnten bis heute eine Vielzahl bei Raumtemperatur stabiler Phosphaalkene und Phosphaalkine dargestellt werden.<sup>[8, 9]</sup>

## 1.1 Synthese von Phosphaalkenen

Phosphaalkene sind durch mehrere Syntheserouten zugänglich. Die wichtigsten werden im Folgenden beschrieben.

### 1.1.1 1,2-Eliminierung

In Analogie zur Olefinchemie lassen sich Phosphaalkene durch 1,2-Eliminierung von thermodynamisch stabilen Molekülen XY aus entsprechend funktionalisierten Phosphanen gewinnen. Dabei kann die Abspaltung von XY durch ein Metall, eine Base oder thermisch induziert werden.<sup>[10, 11, 12, 13, 14, 15]</sup>

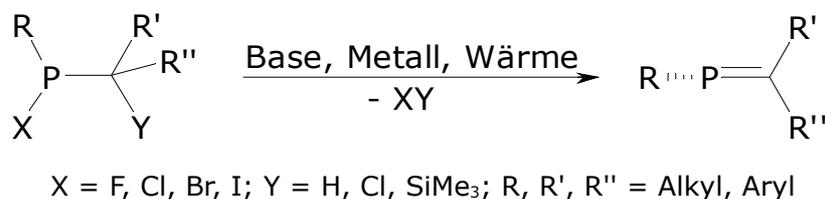
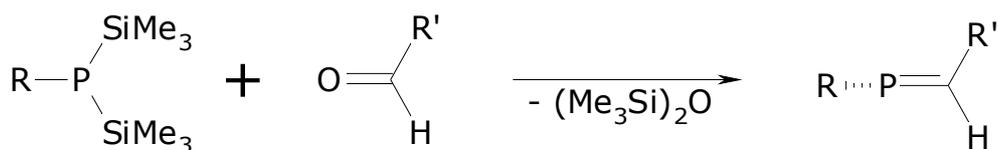


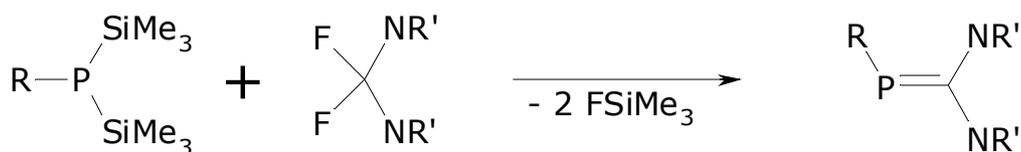
Abbildung A6: Synthese von Phosphaalkenen durch 1,2-Eliminierung

### 1.1.2 Kondensation

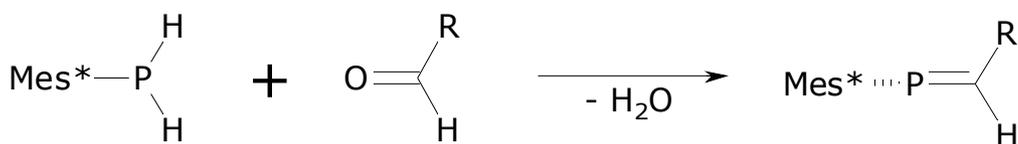
Phosphaalkene sind auch durch Kondensationsprozesse zugänglich. Bei der Reaktion von Disilylphosphanen mit Carbonyl- oder Difluormethylenverbindungen bilden sie unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan<sup>[16]</sup> bzw. Trimethylsilylfluorid.<sup>[17]</sup> Auch die Kondensation unter Wasserabspaltung ist in Einzelfällen möglich.<sup>[18]</sup>



R = Alkyl, Aryl; R' = NMe<sub>2</sub>, Ph



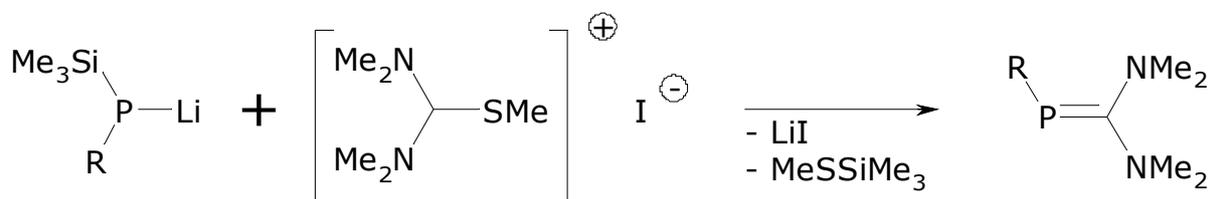
R = Alkyl, Aryl; R' = Me, Et



R = Me, Ph

Abbildung A7: Synthese von Phosphaalkenen durch Kondensation

Hohe Ausbeuten an Bis(dimethylamino)methylenphosphanen liefert die Kondensation von Lithiumtrimethylsilylphosphaniden mit Pentamethylthiuroniumiodid unter Abspaltung von Lithiumiodid und Methyltrimethylsilylsulfan.<sup>[19]</sup>



R = Alkyl, Aryl, SiMe<sub>3</sub>

Abbildung A8: Synthese von 2-Dimethylamino-phosphaalkenen

### 1.1.3 1,3-Silylverschiebung

Bei der Umsetzung von Disilylphosphanen mit Carbonsäurechloriden entsteht intermediär ein P-silyliertes Acylphosphan, welches unter 1,3-silatropen Umlagerung das entsprechende Phosphaalken bildet.<sup>[9, 20, 21, 22]</sup> Die Triebkraft für die Wanderung der Silylgruppe zum doppelt gebundenen Sauerstoffatom beruht auf der Ausbildung einer energetisch günstigen Silicium-Sauerstoffbindung.

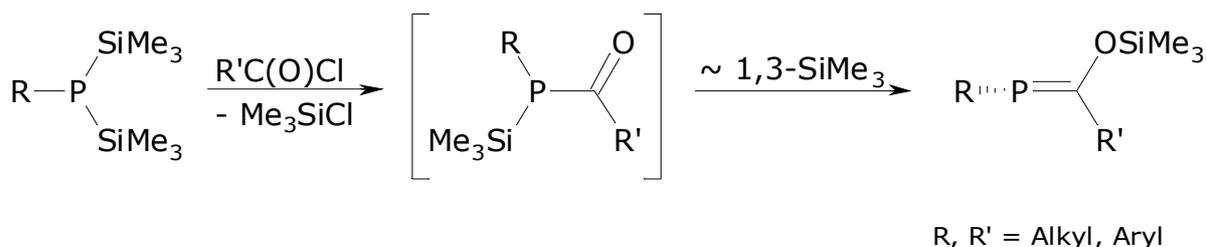


Abbildung A9: Synthese von Phosphaalkenen durch 1,3-Silylverschiebung

### 1.1.4 Insertion und 1,3-Silylverschiebung

Phosphaalkene können auch durch Insertion eines Heterocumulens in eine Phosphor-Silicium-Bindung unter Bildung eines instabilen P-silyliertes Acylphosphans und nachfolgender 1,3-silatropen Umlagerung erhalten werden.<sup>[23, 24]</sup>

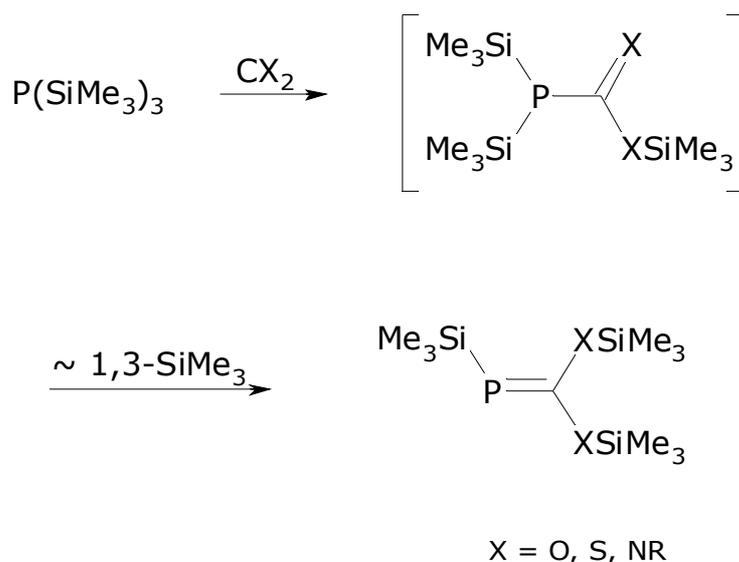


Abbildung A10: Synthese von Phosphaalkenen durch Umsetzung mit  $\text{CX}_2$

### 1.1.5 Synthese von Metall-substituierten Phosphaalkenen

Es ist möglich, die organischen Substituenten an der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung von Phosphaalkenen teilweise oder komplett durch Übergangsmetallfragmente zu ersetzen.<sup>[25]</sup>

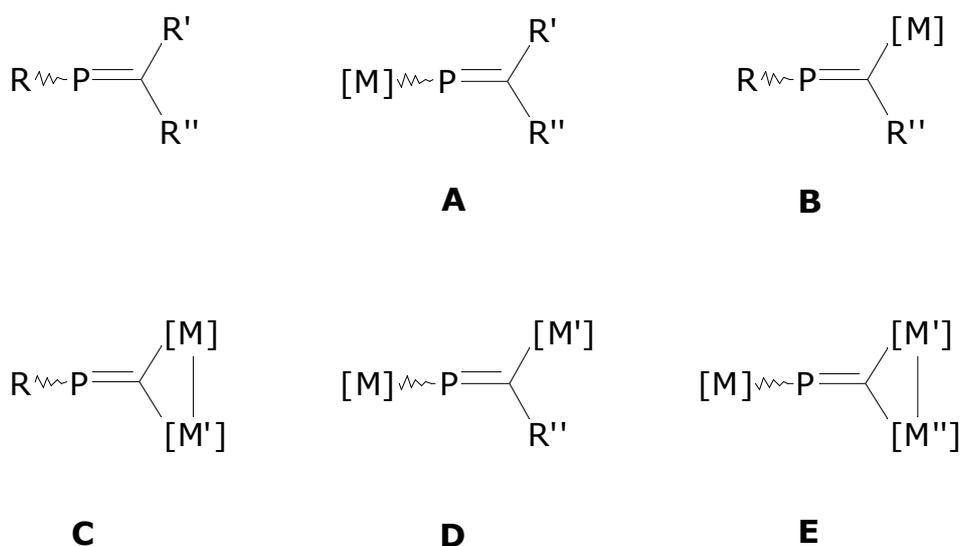


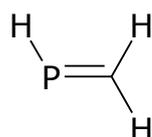
Abbildung A11: Metallophosphaalkene



## 1.2 Struktur und Bindungsverhältnisse

In Phosphaalkenen befinden sich die beiden reaktiven Zentren, die Doppelbindung und das freie Elektronenpaar des Phosphors energetisch dicht beieinander. Nach der Grenzorbitaltheorie bestimmen das energetisch höchste besetzte (HOMO) und das energetisch tiefste unbesetzte Orbital (LUMO) die Reaktionsfolge. Spektroskopische Daten und theoretische Berechnungen zeigen, dass das  $\sigma$ -Orbital und auch das  $\pi$ -Orbital das HOMO im Molekül bilden können.<sup>[29, 30]</sup> Im berechneten Phosphaethen liegt das  $\sigma$ -Orbital (freies Elektronenpaar am Phosphor) nur ca. 38.5 kcal/mol unterhalb des  $\pi$ -Orbitals. Bei organisch substituierten Phosphaalkenen ist das HOMO häufig das  $\pi$ -Orbital, was eine den Olefinen analoge Reaktivität erwarten lässt.

$$\pi^* \quad \underline{6.8 \text{ eV}}$$



$$\pi \quad \underline{-7.4 \text{ eV}}$$

$$\sigma \quad \underline{-8.2 \text{ eV}}$$

Abbildung A14: Orbitalfolge im Phosphaethen

Die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung ist mit 42-45 kcal/mol deutlich schwächer als eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung

(62-65 kcal/mol). Dies erklärt die hohe Di- beziehungsweise Oligomerisierungstendenz von Phosphaalkenen bei ungenügender sterischer Abschirmung.<sup>[31]</sup> Die P=C-Bindungslänge von 1.64-1.76 Å (P-C-Einfachbindung 1.85 Å)<sup>[32]</sup> und die hohe Rotationsbarriere um die P-C-Achse belegen die Existenz eines Doppelbindungssystems mit (p-p)π-Wechselwirkungen.<sup>[33]</sup>

Aufgrund des nur geringen Elektronegativitätsunterschieds zwischen Kohlenstoff und Phosphor (C: 2.5; P: 2.1) besteht nur eine schwache Polarität der Bindung.

### 1.3 Reaktionen von Phosphaalkenen

#### 1.3.1 Cycloadditionen

Die Ähnlichkeit von Phosphaalkenen und Olefinen zeigt sich in einer Reihe von [2+n]-Cycloadditionen an die P-C-Doppelbindung. Neben [2+1]-Cycloadditionen mit Schwefel oder Selen zu den entsprechenden Phosphirane<sup>[34]</sup> sind auch Reaktionen mit 1,3-Dipolen möglich. Diese [2+3]-Cycloadditionen führen zu fünfgliedrigen Heterocyclen.<sup>[35, 36]</sup> Bei Diels-Alder-Reaktionen werden Sechsringe erhalten.<sup>[37, 38, 39, 40]</sup> Die [2+2]-Selbstaddition führt in einer Kopf-Schwanz-Reaktion zu 1,3-Diphosphetanen.<sup>[41]</sup>



Abbildung A15: Dimerisierung von Phosphaalkenen

### 1.3.2 Addition an die Doppelbindung

Aufgrund der Bindungspolarität liefert eine 1,2-Addition von aciden Reagenzien wie Halogenwasserstoffen, Alkoholen oder Aminen Produkte, bei denen das Proton an das Kohlenstoffatom und der anionische Rest an das Phosphoratom addiert wird.<sup>[9, 11, 42]</sup>

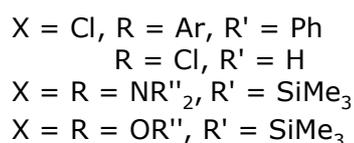
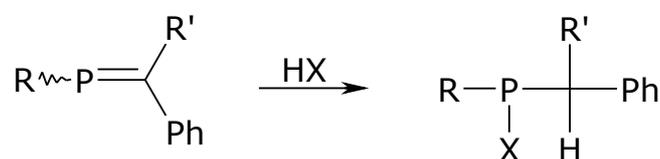


Abbildung A16: 1,2-Addition an Phosphaalkene

### 1.3.3 Reaktionen am Phosphoratom

An das Phosphoratom der Doppelbindung können Sauerstoff, Schwefel, Selen oder auch Carbene unter Erhalt der P-C-Doppelbindung oxidativ addiert werden.<sup>[43, 44, 45]</sup> Es bildet sich aus einem  $\lambda^3, \sigma^2$ -Methylenphosphan ein  $\lambda^5, \sigma^3$ -Phosphoran.

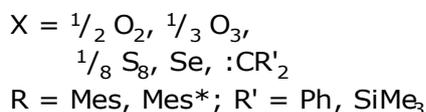
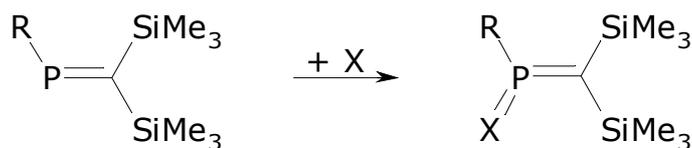


Abbildung A17: Oxidation des Phosphoratoms

### 1.4 Invers polarisierte Phosphaalkene

Die meisten Phosphaalkene zeigen eine Bindungspolarität wie sie nach der Elektronegativität der Elemente zu erwarten ist: das Phosphoratom ist positiv, der Kohlenstoff negativ polarisiert.<sup>[46]</sup> Es sind aber auch Systeme bekannt, die eine Elektronenverteilung aufweisen, die als invers bezeichnet wird. Im Phosphaalken **IX** wird die inverse Elektronenverteilung ( $\text{P}^{\delta-}\text{C}^{\delta+}$ ) in der zwitterionischen Grenzstruktur **IXb** ersichtlich. Hierbei entsteht ein Hückelaromat im Cyclopropenring.<sup>[47, 48]</sup>

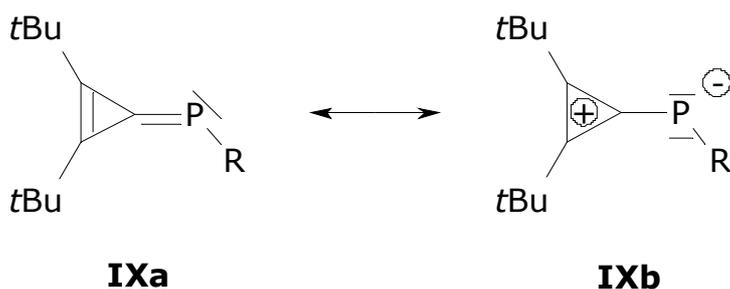
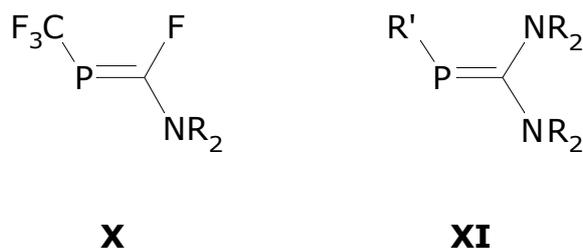


Abbildung A18: Grenzstruktur für **IX**

Weitere Beispiele für invers polarisierte Phosphaalkene sind **X** und **XI**.<sup>[17, 19, 49, 50]</sup>



R = Me, Et  
 R' = H, SiMe<sub>3</sub>, Alkyl, Aryl, [cp\*M(CO)<sub>2</sub>]  
 M = Fe, Ru

Abbildung A19: Beispiele für  
 invers polarisierte Phosphaalkene

Im Gegensatz zum Phosphatriafulven **IX** wird hier die Polaritätsumkehr durch die Einführung von Dialkylaminofunktionen am Alkenkohlenstoff erreicht. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome stehen mit der P-C- $\pi$ -Bindung in Konjugation. Das entstehende Carbeniumzentrum wird durch  $\pi$ -Konjugation zu den Stickstoffatomen stabilisiert. Diese Situation lässt sich durch die mesomeren Grenzstrukturen **F-H** beschreiben.

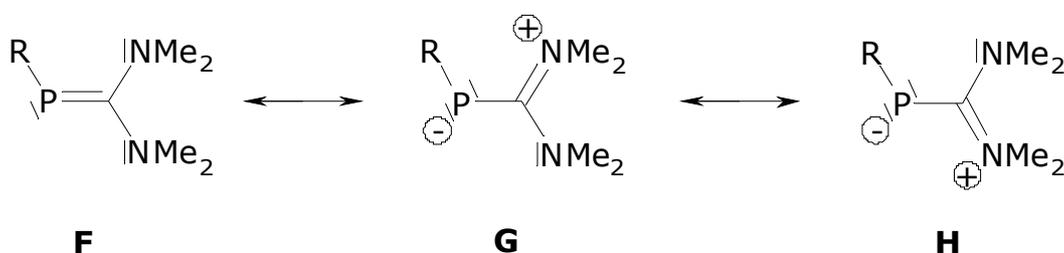


Abbildung A20: Grenzstrukturen für invers polarisierte Phosphaalkene vom  
 Typ R-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Die P-C-Bindung ist gegenüber normal polarisierten Phosphaalkenen geschwächt. Die Bindung verlängert sich von 1.64-1.67 Å in normal polarisierten Phosphaalkenen auf ca. 1.70-1.76 Å in invers polarisierten Phosphaalkenen. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen sind dementsprechend verkürzt. Eine inverse Elektronenverteilung macht sich auch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bemerkbar. Gegenüber normal polarisierten Phosphaalkenen zeigen invers polarisierte einen deutlichen

Hochfeldverschiebung.<sup>[51]</sup>

Außer der Substitution am Phosphoratom (siehe Kap. A.1.1.5) wird die Chemie von invers polarisierten Phosphaalkenen vom zusätzlichen freiem Elektronenpaar am Phosphor bestimmt. Unter Bildung von Phosphoniumsalzen sind Protonierungen<sup>[52]</sup>, Silylierungen<sup>[53]</sup> und Alkylierungen<sup>[54]</sup> möglich.

### 1.5 Koordinationschemie von Phosphaalkenen

Es sind fünf Koordinationsmoden (**I-M**) von Phosphaalkenen in Übergangsmetallkomplexen bekannt.<sup>[55]</sup>

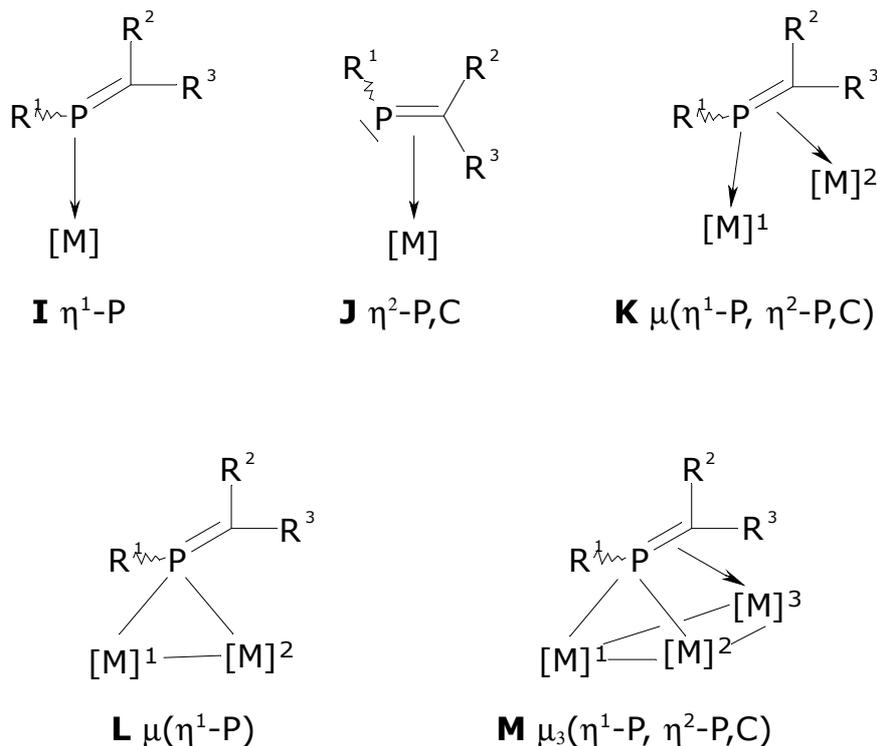
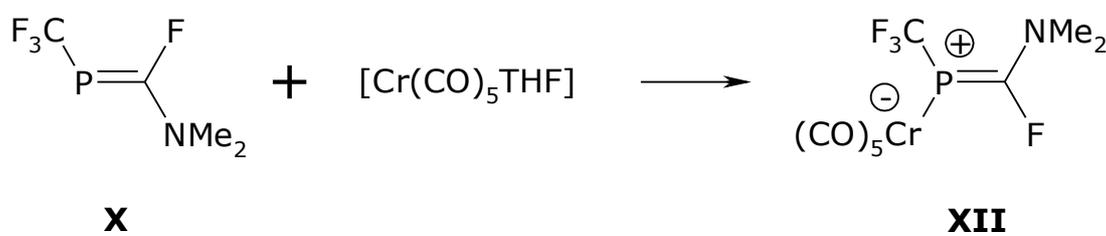


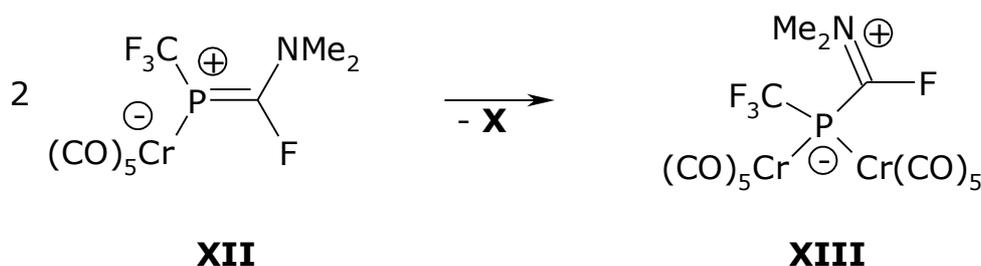
Abbildung A21: Koordinationsmoden von Phosphaalkenen

Bei der  $\eta^1$ -Koordination an Metallatome bleibt die strukturelle Integrität von klassisch polarisierten Phosphaalkenen erhalten. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden nur geringe Verschiebungen beobachtet.<sup>[52]</sup> Bei invers-polarisierten Phosphaalkenen ist das Phosphoratom dagegen pyramidal konfiguriert, der P=C-Abstand verlängert sich und nimmt Werte einer P-C-Einfachbindung an. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz wird bei der Komplexbildung stark (ca. 100 ppm) zu hohem Feld verschoben.

Ein Beispiel ist der Chromkomplex **XII**, der bei der Reaktion von Phosphaalken **X** mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  entsteht.<sup>[56]</sup> Die P=C-Doppelbindung verlängert sich bei der Reaktion von 1.74 Å auf 1.80 Å.

Abbildung A22:  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Komplex von **X**

In Lösung zersetzt sich **XII** langsam unter Abgabe des Phosphaalkens **X** zum zweikernigen Chromkomplex **XIII**.<sup>[57]</sup> Durch die inverse Polarisation des Phosphaalkens stehen zwei Elektronenpaare zur Koordination zur Verfügung. Die P-C-Bindung verlängert sich weiter und nimmt mit 1.86 Å den Wert einer Einfachbindung an. Die C-N-Bindung verkürzt sich bei der Koordination.

Abbildung A23:  $((\text{CO})_5\text{Cr})_2$ -Komplex von **X**

Bei der Umsetzung des Phosphaalkens  $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  mit  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  wird der Cluster **XIV** erhalten.

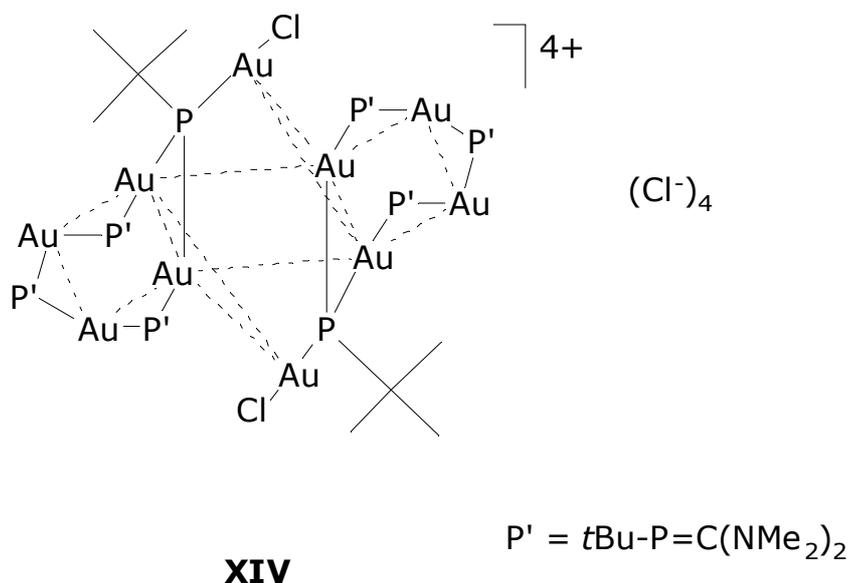


Abbildung A24: Goldcluster **XIV**

In **XIV** liegen sechs verbrückende Phosphaalkenliganden und zwei  $\mu_3$ -*tert*-Butylphosphandiyl liganden vor.<sup>[58]</sup>

Komplexbildungs-Reaktionen von invers-polarisierten Phosphaalkenen werden durch das zusätzliche freie Elektronenpaar am Phosphor bestimmt. Eine  $\eta^2$ -Koordination wie im Nickelkomplex **XV** (Typ **J**) ist bis jetzt nicht beobachtet worden.<sup>[59]</sup>

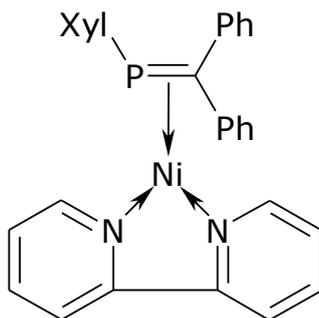
**XV**

Abbildung A25:

Nickelkomplex **XV**

## 2. Kupfer

Kupfer ist bereits seit mehr als 9000 Jahren den Menschen als Werkstoff bekannt. Die Verhüttung von Kupfererzen begann vor ca. 6000 Jahren in Ägypten.<sup>[60]</sup> Kupfer gehört zu den Münzmetallen und es ist neben Cäsium und Gold das einzige farbige Metall.

### 2.1 Kupfer-Verbindungen

In Verbindungen tritt Kupfer in den meisten Fällen in den Oxidationsstufen +I und +II auf, wobei die Kupfer(II)-Verbindungen stabiler sind. Hauptbestandteil dieser Arbeit sind Kupfer(I)-Verbindungen, so dass diese im Folgenden eingehender diskutiert werden.

Die Koordinationszahl von Kupfer(I)-Komplexen überschreitet selten vier.<sup>[61]</sup> Neben den einwertigen Kationen der anderen Münzmetalle Silber und Gold

ist  $\text{Cu}^+$  eines der wenigen Ionen, bei dem die niedrigen Koordinationszahlen von zwei und drei häufig gefunden werden.

### 2.1.1 Synthese von Kupfer(I)-Verbindungen<sup>[46]</sup>

Es gibt heute eine Vielzahl von Kupfer(I)-Verbindungen, die sich auf nur wenige Ausgangsverbindungen zurückführen lassen. Viele leiten sich vom Kupfercyanid oder Kupfernitrat ab. Auch die Kupferhalogenide werden häufig als Edukt verwendet. Gängige Darstellungsmethoden für Kupfer(I)-Verbindungen sind die Oxidation von metallischem Kupfer, die Reduktion von Kupfer(II) oder die Komproportionierung.

Kupfer(I)bromid kann durch Oxidation von metallischem Kupfer mit etherischem Bromwasserstoff erhalten werden. Es bildet sich zunächst das Dietherat der Bromsäure  $\text{HCuBr}_2$ , diese wird dann mit Wasser zu Kupferbromid zersetzt.

Bei der Reduktion einer Kupfer(II)sulfatlösung mit Kaliumiodid wird spontan Kupfer(I)iodid gebildet. Diese Reaktion wird zur quantitativen Kupferbestimmung (durch Titration des frei gewordenen Iods) genutzt.<sup>[62]</sup>

Durch die Komproportionierung von Kupfer(II)-Verbindungen und elementarem Kupfer gelangt man ebenfalls zu Kupfer(I)-Verbindungen.

## 2.2 Kupfer(I)-Komplexe

### 2.2.1 Halogenokupfer(I)-Komplexe

Durch ihre polymere Struktur sind Kupfer(I)halogenide weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln gut löslich.<sup>[63]</sup> Der polymere Verband wird durch Donor-Liganden aufgebrochen, so dass sich kleinere Kupfer-Einheiten bilden. Als Donor-Liganden finden häufig Lewis-Basen der Gruppe 15 und 16 Verwendung.<sup>[61, 64]</sup>

Bei der Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit Triphenylphosphan bildet sich der tetramere Komplex Kupfer(I)-triphenylphosphan-chlorid **XVI**.<sup>[65, 66]</sup>

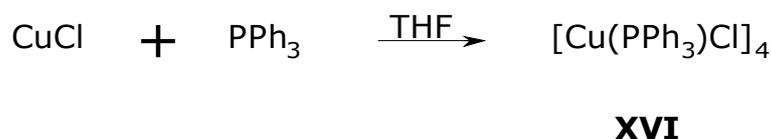


Abbildung A26: Bildung von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$

An jedes Kupferion des Kupferchlorid-Würfels ist durch ein Molekül Triphenylphosphan koordiniert.

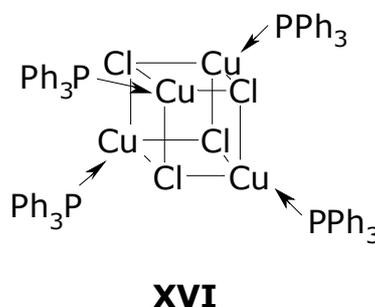


Abbildung A27: Struktur von **XVI**

Diese Tetramerenbildung wird häufig bei Kupfer(I)halogeniden mit Liganden der Gruppe 15 beobachtet.<sup>[61]</sup>

Werden anstatt eines Äquivalents Triphenylphosphan drei Äquivalente eingesetzt, so gelangt man zu  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ .<sup>[67]</sup>

### 2.2.2 Kupfer(I)-Komplexe von schwach koordinierenden Anionen

Bei schwach oder nicht-koordinierenden Anionen X wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  oder  $\text{PF}_6^-$  werden in Gegenwart von Alkyl- oder Arylnitrilen L  $\text{CuL}_4\text{X}$ -Komplexe erhalten.<sup>[67, 68, 69, 70]</sup>

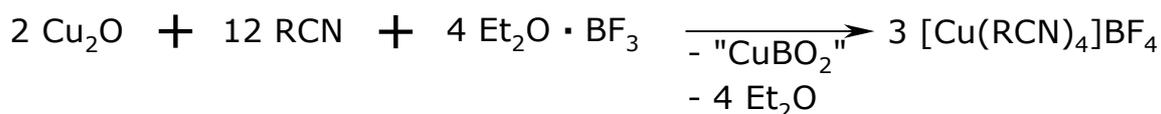


Abbildung A28: Synthese von  $[\text{Cu}(\text{NCR})_4]\text{BF}_4$



Abbildung A29: Synthese von  $[\text{Cu}(\text{NCR})_4]\text{ClO}_4$

Die Nitril-Liganden lassen sich leicht durch Phosphane, Arsane oder Stibane ersetzen.<sup>[71, 72]</sup>

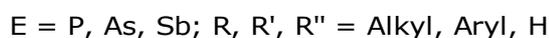


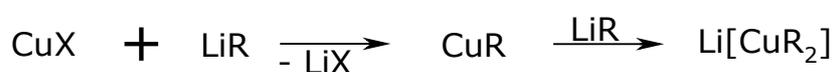
Abbildung A30: Synthese von  $[\text{Cu}(\text{ERR'R''})_4]\text{BF}_4$

Die Nitril-Liganden lassen sich auch durch mehrzählige Liganden wie 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan<sup>[73]</sup> oder 1,2-Bis(dimethylstibano)propan<sup>[74]</sup> auf gleiche Weise substituieren.

### 2.2.3 Metallorganische Kupfer(I)-Verbindungen

Kupferorganyle sind bis jetzt nur von Kupfer mit der Oxidationsstufe +I bekannt.<sup>[75]</sup>

Durch Eliminierung von Lithiumsalzen lassen sich Kupferorganyle aus Kupfer(I)halogeniden und Lithiumalkylen darstellen.<sup>[76, 77]</sup> Weitere Reaktion mit Lithiumalkylen führt zu den Organocupraten  $\text{Li}[\text{CuR}_2]$ . Die Übertragung des organischen Restes ist auch durch eine Grignard-Verbindung möglich.<sup>[78, 79]</sup>



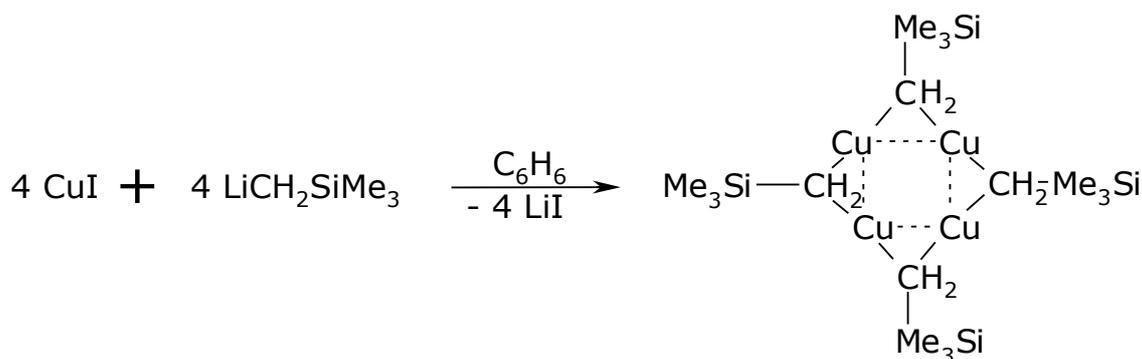
R = Alkyl, Aryl  
X, Y = Halogen

Abbildung A31 Synthese von Organocupraten  
und Kupferorganylen

Das erste Kupferorganyl wurde mit Phenylkupfer bereits im Jahre 1923 dargestellt.<sup>[80]</sup>

Kupferorganyle assoziieren häufig zu größeren Einheiten. Die Struktur von Phenylkupfer ist polymer.<sup>[75]</sup> Aber auch die Bildung von Kupferoligomere ist möglich. Die Kristallstruktur von  $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]_4$  **XVII** zeigt planare Tetramere mit einem Cu-Cu-Abstand von 2.42 Å. Im Metall beträgt dieser

Abstand 2.56 Å. In benzolischer Lösung liegen ebenfalls Tetramere vor, während in Hexan-Lösung Hexamere nachgewiesen wurden.<sup>[81]</sup> Bei der Reaktion von Mesitylmagnesiumbromid und Kupfer(I)chlorid wird der pentamere Komplex  $[\text{CuMes}]_5$  erhalten.<sup>[82]</sup>



**XVII**

Abbildung A32: Tetramer von  $[\text{Cu}(\text{C-SiMe}_3)]$

Das Lösungsmittel hat auf die sich bildende Festkörperstruktur einen großen Einfluss. Wird bei der Synthese von Phenylkupfer anstatt Tetrahydrofuran Dimethylsulfid verwendet, so gelangt man auch hier zu tetrameren Einheiten.<sup>[83]</sup>

Verwendet man bei der Synthese sterisch sehr anspruchsvolle Reste, so können auch Monomere erhalten werden. Bei der Umsetzung des sterisch sehr anspruchsvollen 2,4,6-Triphenylphenyl-magnesiumbromid mit Kupfer(I)chlorid wird ein monomeres Kupferorganyl gebildet.<sup>[84]</sup>

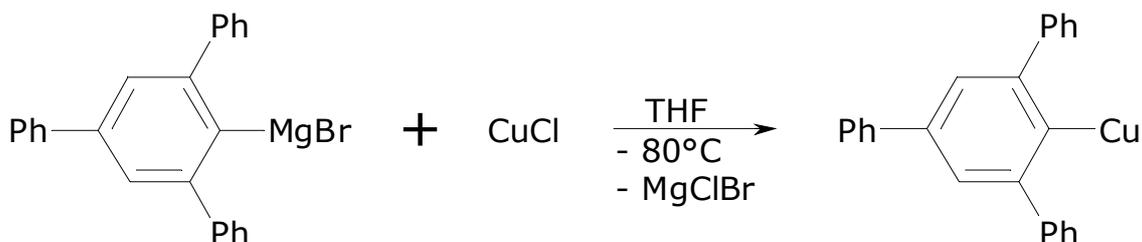
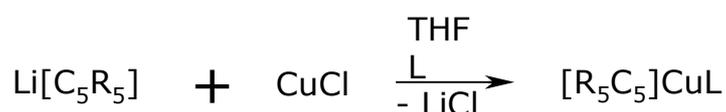


Abbildung A33: Synthese von einem monomeren Kupferorganyls

Kupferorganyle mit  $\pi$ -gebundenen Liganden sind ebenfalls bekannt. Der erste  $\eta^5$ -Komplex Cyclopentadienyl(triethylphosphano)-Kupfer(I) wurde im Jahre 1956 dargestellt.<sup>[85]</sup> Weitere Verbindungen mit unterschiedlich substituierten cp-Liganden und Liganden L vom Typ  $(C_5R_nH_{5-n})CuL$  sind mittlerweile bekannt.<sup>[86, 87, 88, 89]</sup> Ein Zugang zu diesen Systemen besteht in der Umsetzung der entsprechenden Lithiumcyclopentadienide mit Kupfer(I)chlorid und Zugabe der entsprechenden Liganden in THF bei tiefen Temperaturen. Als stabilisierende Liganden eignen sich unter anderem tertiäre Phosphane oder auch Kohlenmonoxid.<sup>[90]</sup>



R = H, SiMe<sub>3</sub>, Alkyl, Aryl

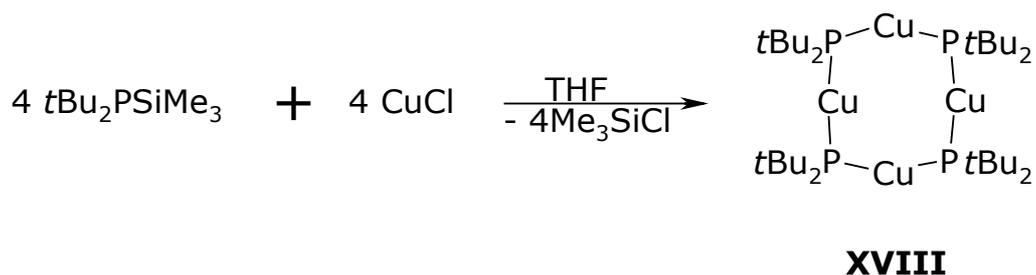
Abbildung A34 Kupfer- $\eta^5$ -cp-Komplexe

#### 2.2.4 Kupfercluster mit Liganden der Gruppen 15 und 16

Kupfercluster, in denen die Kupferatome durch Hauptgruppenelemente überspannt werden sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt.<sup>[91, 92, 93]</sup>

In vielen Fällen wird als Synthesepinzip die Eliminierung von Trimethylsilylhalogeniden verwendet. Eine weitere Möglichkeit besteht, analog der Synthese von Kupferorganylen, in der Eliminierung von Alkalisalzen (siehe Kap. A.2.2.3).

Bei der Reaktion von  $tBu_2PSiMe_3$  mit Kupfer(I)chlorid wird ein tetramerer Kupfer-phosphanido-Komplex **XVIII** erhalten, in dem die Phosphanid-Einheiten je zwei Kupferatome überspannen.<sup>[94]</sup>

Abbildung A35: Kupfer-phosphanido-Komplex **XVIII**

Die Winkel an den Kupferzentren betragen ca.  $169^\circ$ . Für den Phosphor-Kupfer-Abstand wurden ca.  $2.21 \text{ \AA}$  bestimmt.

Phosphanliganden spielen bei der Strukturbildung eine wichtige Rolle. Bei der Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit Diphenyltrimethylsilylphosphan in Gegenwart von *n*-Propyldiphenylphosphan wird ein vierkerniger Kupfercluster **XIX** gebildet, der einen gewellten  $\text{Cu}_3\text{P}_3$ -Ring enthält, welcher von einem weiteren Kupferion überbrückt wird.

Wird anstatt des *n*-Propyldiphenylphosphans Diphenylphosphan verwendet, so bildet sich ein nahezu ebener  $\text{Cu}_4\text{P}_4$ -Ring **XX**.<sup>[95]</sup> Hier tragen nur noch zwei Kupferatome Phosphan-Liganden. Zwei Kupferzentren werden nur von Phosphanido-Liganden koordiniert.

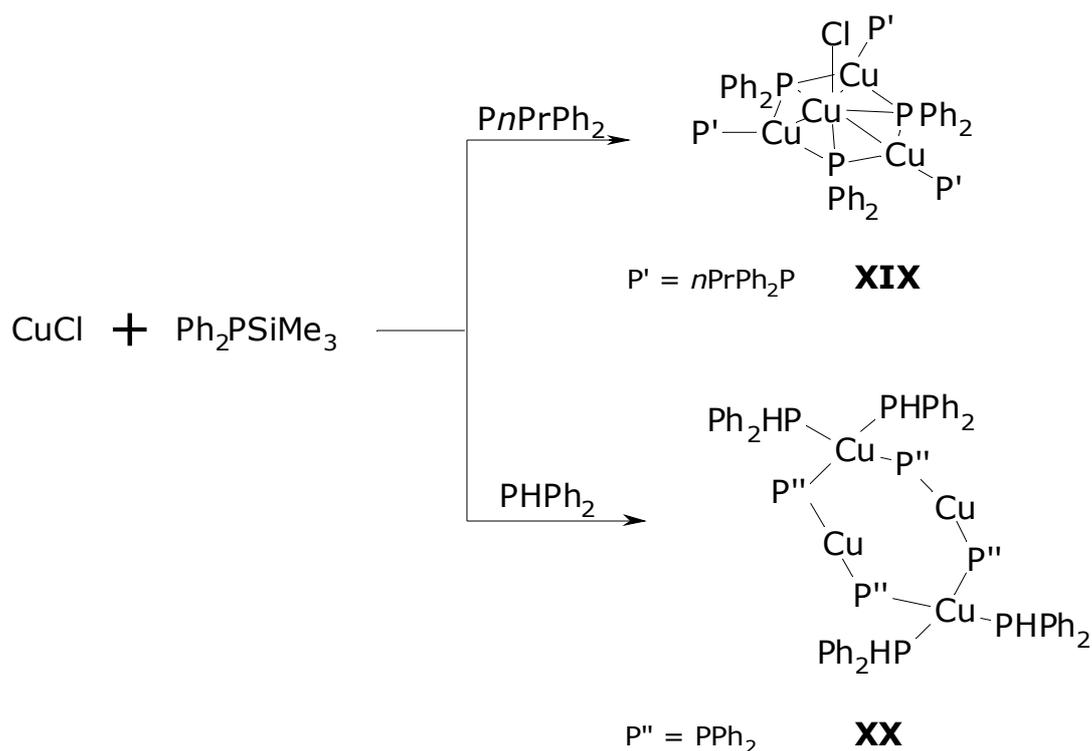


Abbildung A36: Einfluss der Phosphanliganden auf die Struktur von Kupferkomplexen

Bei der Reaktion von Kupfer(I)acetat mit Tris(trimethylsilyl)stiban in Gegenwart von Tri-*iso*-propylphosphan bildet sich ein zwölkerniger Kupfercluster, in dem die Kupferatome trigonal planar von Liganden umgeben sind. Hierbei werden jeweils zwei Kupferatome von einem Antimonatom überbrückt.<sup>[96]</sup>

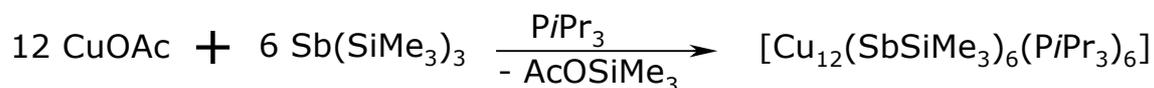


Abbildung A37: Kupfer-Antimon-Cluster

Es sind noch weitere Kupfer-Antimon-Cluster bekannt, die bis zu 45 Kupferatome enthalten.<sup>[97, 98]</sup> Auch hier werden durch verschiedene tertiäre Phosphane unterschiedliche Strukturen realisiert.

Bei der Umsetzung von Kupfer(I)acetat mit Bis(trimethylsilyl)sulfan in Gegenwart von tertiären Phosphanen werden unter Abspaltung von Essigsäuretrimethylsilylester schwefelüberbrückte Kupfercluster erhalten, die abhängig vom eingesetzten Phosphan verschiedene Anteile an Kupfer, Schwefel und Phosphan enthalten.<sup>[99, 100, 101]</sup> Auf ähnliche Weise lassen sich auch selen- und tellurüberbrückte Kupfercluster darstellen.<sup>[102, 103, 104]</sup>

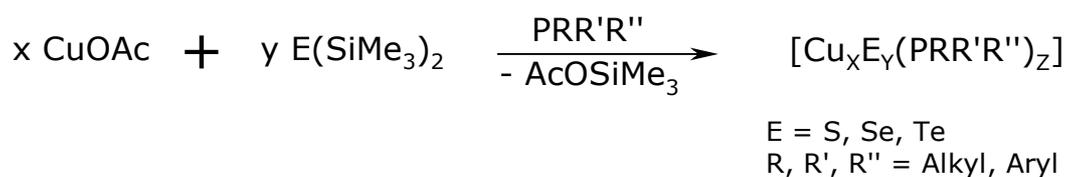


Abbildung A38: Kupfer-Schwefel-Cluster

Ein Koordinationstrimer entsteht bei der Reaktion von Trimethylphosphansulfid mit Kupfer(I)chlorid.<sup>[105]</sup>

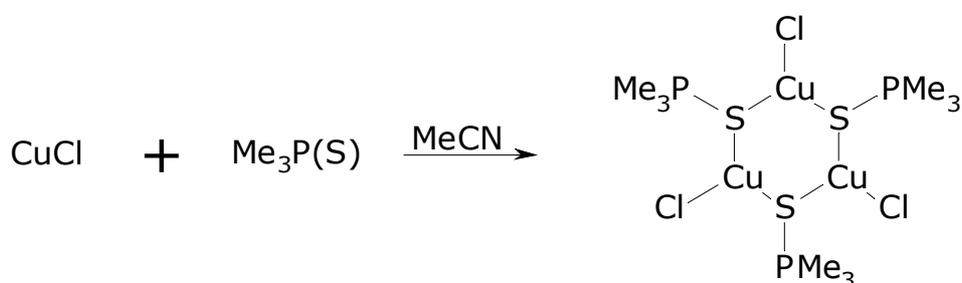
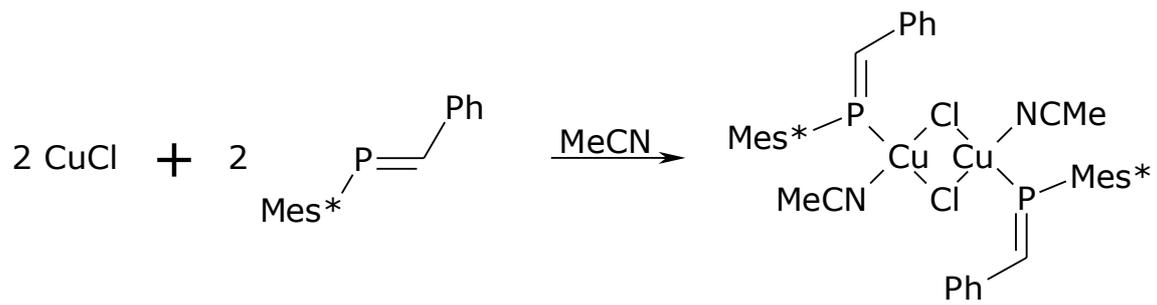


Abbildung A39: Schwefelüberbrücktes Trimer (Me<sub>3</sub>P(S)CuCl)<sub>3</sub>

Auch Phosphaalkene sind in der Lage, an Kupferatome zu koordinieren. Bei der Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit dem Phosphaalken 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-phenylmetylen-phosphan in Acetonitril wird das dimere luftstabile 1:1-Addukt **XXI** erhalten.<sup>[106]</sup>

**XXI**Abbildung A40: Phosphaalken-Kupferkomplex **XXI**

In **XXI** koordiniert das Phosphaalken an das Metallzentrum über das freie Elektronenpaar des Phosphors.

## B. Aufgabenstellung

Die P=C-Doppelbindung in Phosphaalkenen ist in den meisten Fällen entsprechend den Paulingschen Elektronegativitäten polarisiert:  $P^{\delta+}C^{\delta-}$ .<sup>[49]</sup> Durch entsprechende Substituenten an der Doppelbindung ist es möglich die Polarität der Doppelbindung zu umzukehren:  $P^{\delta-}C^{\delta+}$ . Bei invers polarisierten Phosphaalkenen vom Typ  $R'-P=C(NR_2)_2$  wird die inverse Elektronenverteilung durch Einführung von Dialkylaminosubstituenten am Methylenkohlenstoff erreicht.<sup>[52]</sup>

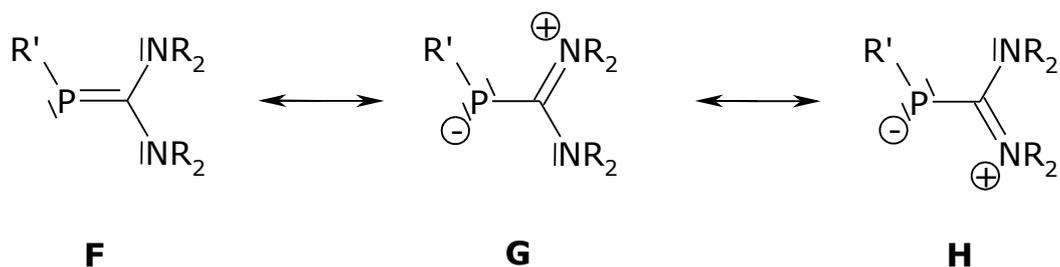


Abbildung B1: Grenzstrukturen der invers polarisierten Phosphaalkene vom Typ  $R'-P=C(NR_2)_2$

Aufgrund ihrer hohen Elektronendichte am Phosphor durch die zwitterionischen Grenzstrukturen **G** und **H** stellen invers polarisierte Phosphaalkene weiche Liganden dar. Sie sind in der Lage als neutrale Moleküle, ähnlich wie Phosphanidionen mehrere Metallzentren zu überspannen.

Einziges Beispiel für ein Cluster aus Phosphaalkenen vom Typ  $R'-P=C(NR_2)_2$  ist der zehnkernige Goldcluster **XIV**. Der Cluster enthält sechs Phosphaalkenliganden, die je zwei Goldzentren überbrücken. Außerdem

werden auch überbrückende *tert*-Butyl-phosphandiid-Einheiten gefunden, die durch Spaltung des Phosphaalkens **1** entstanden sind.<sup>[64]</sup>

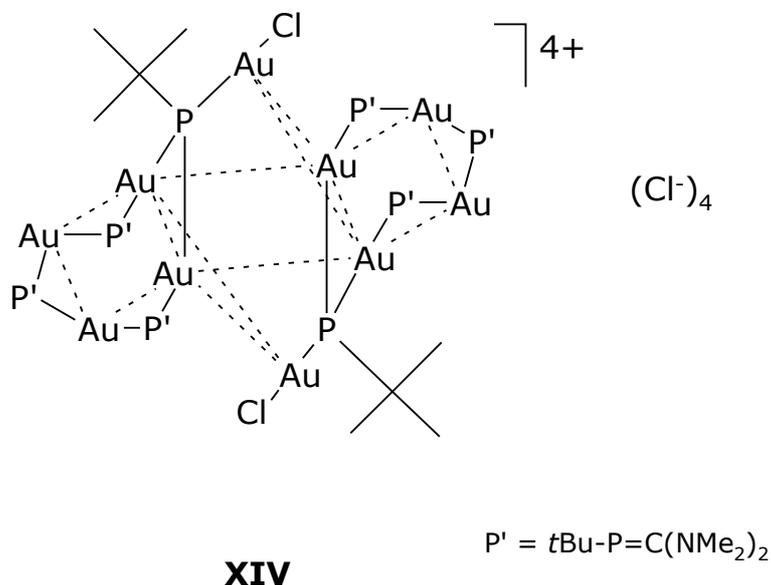


Abbildung B2: Goldcluster **XIV**

Wie vorher ausgeführt sind auch von Kupfer(I) Komplexe bekannt, in denen Phosphanidionen zwei Metallatome überspannen und in denen Phosphanidionen und Kupferionen im Verhältnis von 1:1 zueinander stehen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, in wie weit sich die Chemie von Gold(I)-Verbindungen und invers-polarisierten Phosphaalkenen auf das leichtere Homologe Kupfer übertragen lässt. Durch den phosphanidähnlichen Charakter von invers polarisierten Phosphaalkenen sollte auch bei Kupfer(I)-Ionen die Überbrückung von mehreren Metallzentren durch Phosphaalkene möglich sein. Der sterische Anspruch am Phosphoratom lässt sich durch verschiedene Substituenten variieren und damit eventuell auch die Struktur der Phosphaalken-Kupfer-Komplexe. Weiterhin soll der Einfluss von Lewis-Basen auf die Bildung der Komplexe bestimmt werden.

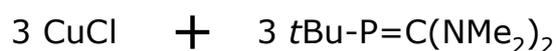
## C. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

### 1. Umsetzungen von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **1** mit Kupfer(I)-Verbindungen

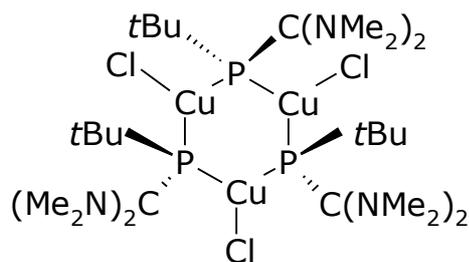
#### 1.1 Umsetzung von **1** mit Kupfer(I)chlorid und Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)-chlorid **3**

Bei der Zugabe einer *n*-Pentanlösung von *tert*-Butylbis(dimethylamino)methylenphosphan **1**, zur Lösung von Kupfer(I)chlorid in Acetonitril bei 0°C bildet sich eine orangefarbene Lösung. Nach zwei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran wird der trimere Komplex **2** als orangefarbener Feststoff in 76 % Ausbeute isoliert.

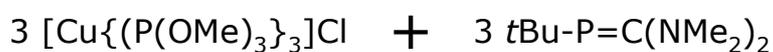
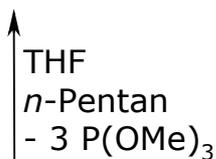
Auch die Zugabe einer *n*-Pentanlösung von *tert*-Butylbis(dimethylamino)methylenphosphan **1**, zur Lösung von Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)-chlorid **3** in Tetrahydrofuran bei -20°C liefert eine orangefarbene Lösung. Nach drei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran wird Verbindung **2** als orangefarbener Feststoff in 87% Ausbeute isoliert.



**1**



**2**



**3**

**1**

Abbildung C1: Synthese von **2**

Verbindung **2** ist mäßig luftstabil und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluss. Sie ist in Acetonitril und Tetrahydrofuran gut löslich. In unpolaren Lösungsmitteln ist **2** unlöslich. Von chlorierten Lösungsmitteln wird **2** langsam zersetzt.

### 1.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** weist für die *tert*-Butylgruppen ein Dublett bei  $\delta = 1.28$  ppm mit einer Kopplungskonstante von 13.0 Hz auf. Die Protonen

der Dimethylaminofunktionen werden dem Signal bei 3.30 ppm zugeordnet. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich das Signal bei  $\delta = 32.2$  ppm den primären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppen zuordnen. Das quartäre Kohlenstoffatom zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 35.4$  ppm. Die Dimethylaminokohlenstoffe geben sich durch ein Signal bei  $\delta = 45.7$  ppm zu erkennen. Das Methylenkohlenstoffatom führt zu einer breiten Resonanz bei 191.5 ppm ( $\omega_{1/2} = 15$  Hz).

Die Phosphoratome von **2** geben im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zu einem Singulett bei  $\delta = -22.3$  ppm Anlass, dass relativ zu **1** ( $\delta = 91.9$  ppm) kräftig zu hohem Feld verschoben ist.<sup>[107]</sup>

Zur vollständigen Charakterisierung von **2** wurde eine Röntgenstrukturanalyse an einem aus Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  gezüchteten Kristall durchgeführt.

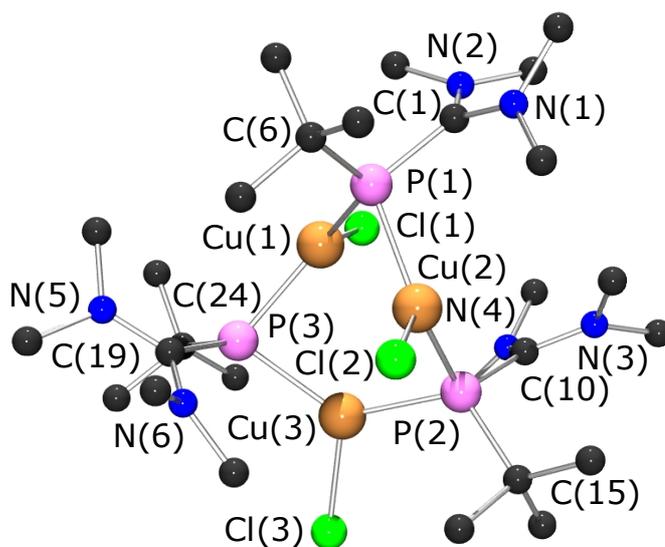


Abbildung C2: Molekülstruktur von **2**

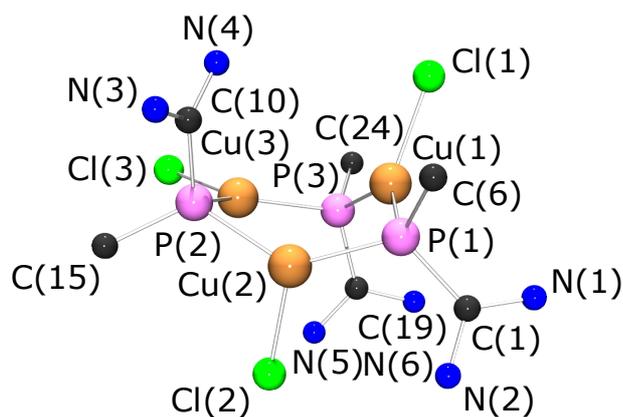


Abbildung C3: Ringskelett von **2**

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **2** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3 · 0.18 · 0.08	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4843.34
Kristallsystem	P -1		
Zelldimensionen	a = 11.8960(1)	Winkel	$\alpha$ = 111.5450(7)
[Å]	b = 20.2510(3)	[°]	$\beta$ = 92.6080(9)
	c = 22.6080(3)		$\gamma$ = 104.6330(9)
Berechnete Dichte	1.351	Meßtemperatur	100(2)
[g/cm <sup>3</sup> ]		[K]	

Tabelle C1: Kristallographische Daten von **2**·3MeCN

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Cu(1) – P(1)	2.2610(7)	P(1) – C(1)	1.831(3)
Cu(1) – P(3)	2.2871(7)	P(1) – C(6)	1.901(3)
Cu(2) – P(1)	2.2439(7)	P(2) – C(10)	1.839(2)
Cu(2) – P(2)	2.2641(7)	P(2) – C(15)	1.895(2)
Cu(3) – P(2)	2.2287(6)	P(3) – C(19)	1.798(3)
Cu(3) – P(3)	2.2495(7)	P(3) – C(24)	1.907(2)
Cu(1) – Cu(2)	3.2730(4)	C(1) – N(1)	1.334(3)
Cu(1) – Cu(3)	3.0550(4)	C(1) – N(2)	1.355(3)
Cu(2) – Cu(3)	2.9539(4)	C(10) – N(3)	1.345(3)
Cu(1) – Cl(1)	2.3372(7)	C(10) – N(4)	1.342(3)
Cu(2) – Cl(2)	2.2920(7)	C(19) – N(5)	1.361(3)
Cu(3) – Cl(3)	2.2875(7)	C(19) – N(6)	1.343(3)

Tabelle C2: Ausgewählte Bindungslängen von **2**·3MeCN im Kristall

Bindungen	Bindungswinkel [°]
P(1) – Cu(2) – P(2)	131.85(3)
P(1) – Cu(1) – P(3)	131.28(3)
P(2) – Cu(3) – P(3)	131.90(3)
Cu(1) – P(1) – Cu(2)	93.18(3)
Cu(2) – P(2) – Cu(3)	82.21(2)
Cu(1) – P(3) – Cu(3)	84.66(2)

Tabelle C3: Ausgewählte Bindungswinkel von **2**·3MeCN

Der Komplex **2** (Abbildung C2) kristallisiert mit drei Molekülen Acetonitril. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle, die sich innerhalb der dreifachen Standardabweichung nicht unterscheiden. Daher wird hier im folgenden nur ein Molekül diskutiert.

Das Molekül zeigt die Struktur eines gewellten Cu<sub>3</sub>P<sub>3</sub>-Sechsrings (Abb. C5) in dem zwei Kupferatome durch einen Phosphaalken-Liganden über das Phosphoratom überbrückt sind. Die Kupferatome tragen jeweils einen

Chloro-Liganden. Die Dimethylaminofunktionen an P(1) und P(2) sind auf der gleichen Ringseite angebracht, die Dimethylaminomethylenfunktion an P(3) befindet sich trans-ständig zu den beiden anderen (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C-Gruppen.

Die Bindungslängen von den trigonal planar koordinierten Kupferatomen (Winkelsumme 359.02 – 359.89°) zu den Phosphoratomen variieren von 2.2287(6) Å bis 2.2871(7) Å. Sie sind vergleichbar mit den Abständen im Phosphanid-überbrückten Kupferclustern **XXII** und [CuP(*t*Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> **XXVIII**<sup>[105]</sup> in dem die Bindungslängen von 2.203(5) – 2.214(4) Å variieren und **XXII**. Hier betragen die Phosphor-Kupfer-Bindungslängen 2.24 und 2.30 Å. Die Kupfer-Chlor-Abstände werden in **2** mit 2.2875(7) – 2.3372(7) Å gemessen. Sie sind damit größer als in **XXIII** mit 2.193(3) und 2.217(3) Å und **XXIV** mit 2.237(1) Å.<sup>[107, 108]</sup>

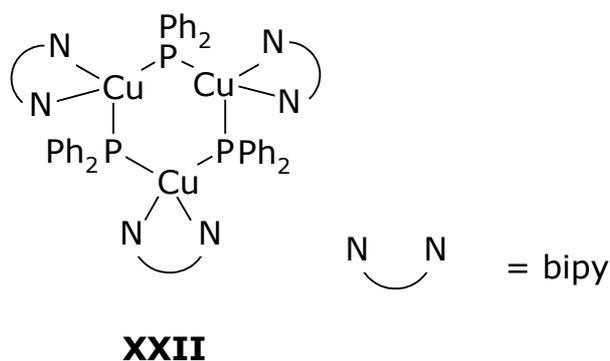


Abbildung C4: Kupferkomplex **XXII**

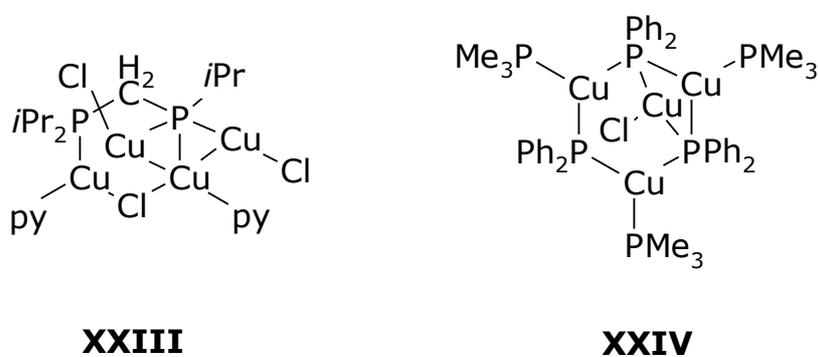
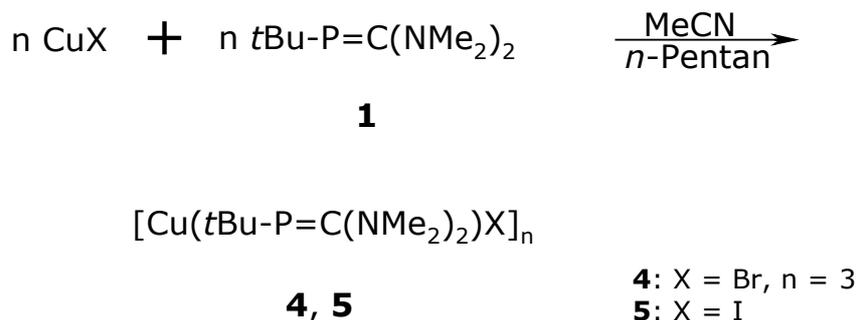


Abbildung C5: Kupferkomplexe **XXIII** und **XXIV**

Die Abstände zwischen den Phosphoratomen P(1), P(2) und P(3) und den trigonal planar konfigurierten Kohlenstoffatomen (Winkelsumme  $360.00 - 360.02^\circ$ ) C(1), C(10) und C(19) betragen 1.831(3), 1.839(2) und 1.798(3) Å und sind daher als Einfachbindungen zu werten. Im Edukt **1** hat die P=C-Doppelbindung eine Länge von 1.71 Å. Die kurzen Abstände zu den ebenfalls trigonal planar koordinierten Stickstoffatomen von 1.334(3) – 1.361(3) Å lassen sich ebenfalls durch Mehrfachbindungsanteile aufgrund der  $\pi$ -Konjugation wie in **G** und **H** erklären. Die endocyclischen Winkel an den Kupferatomen betragen  $131.3 - 131.9^\circ$ . Die Winkel an den Phosphoratomen sind deutlich gestaucht. Sie werden mit  $82.21 - 93.18^\circ$  gemessen. Die Abstände zwischen den Kupferatomen betragen zwischen 2.9539(4) Å für Cu(2) – Cu(3) bis 3.2730(4) Å für Cu(1) – Cu(2). Ein ähnlicher Abstand lässt sich in dem Kupfer-Phosphor-Achtring **XX** (siehe Kap. A.2.2.4) finden. Für die ligandenfreien Metallzentren beträgt der Kupferabstand 3.17 Å für die Phosphan-koordinierten Kupferatome 3.95 Å.<sup>[109]</sup> In **XXII** ist der Abstand der Kupferatome mit 3.9 - 4.1 Å deutlich größer.

### 1.2 Umsetzungen von **1** mit Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)iodid

Bei der Zugabe einer *n*-Pentanlösung von **1** zur Lösung von Kupfer(I)bromid bzw. Kupfer(I)iodid im Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  tritt eine orangegelbe Farbe auf. Nach drei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Zurück bleiben die orangefarbenen luftempfindlichen amorphen Feststoffe **4** und **5**. Auch hier bilden sich 1:1-Addukte. Bei der Reaktion mit Kupfer(I)bromid werden 37%, bei der Reaktion mit Kupfer(I)iodid 42% Umsatz erzielt.

Abbildung C6: Synthese von **4** und **5**

Die Feststoffe sind unter langsamer Zersetzung in Acetonitril löslich. In anderen organischen Lösungsmitteln sind sie unlöslich. Lagerung von **4** und **5** bei Raumtemperatur führt innerhalb von wenigen Tagen zur Zersetzung.

### 1.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **4** und **5** sind in Tabelle C4 zusammengefasst.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten konnten aufgrund der geringen Löslichkeit nicht erhalten werden.

	<b>4</b>	<b>5</b>
$\delta$ [ $^1\text{H-NMR}$ ]		
tBu	1.31 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz)	1.33 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz)
NMe <sub>2</sub>	3.25 (s)	3.28 (s)
$\delta$ [ $^{31}\text{P-NMR}$ ]	-23.8	-24.2

Tabelle C4: NMR-Daten von **4** und **5**

Im ESI-Massenspektrum in Acetonitril zeigt sich u.a. ein Signal bei  $m/z = 915.1$  für das Kation  $[\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{N}_6\text{P}_3\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$ , welches durch Abspaltung eines Bromidions von **4** entsteht. Das erhaltene Isotopenmuster entspricht dem berechneten. Für **5** konnte kein Massenspektrum erhalten werden.

Die Elementaranalysen entsprechen für **4** und **5** den 1:1-Addukten aus den Kupferhalogeniden und **1**.

Bei der Synthese fallen **4** und **5** rein an. Die Ausbeuten liegen deutlich niedriger als bei der Reaktion mit Kupfer(I)chlorid. Die Umsetzung ist nicht vollständig. Im Reaktionsgemisch kann das Phosphaalken **1** als einzige weitere Phosphorkomponente detektiert werden. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen fast den Werten für **2**. Aufgrund der MS-Untersuchungen und der Elementaranalyse kann von einer ähnlichen Struktur wie bei **2** ausgegangen werden. **4** und **5** sind allerdings deutlich empfindlicher gegenüber Luft und Wärme.

### **1.3 Reaktionen von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **1** mit Kupfer(I)verbindungen in Gegenwart von tertiären Liganden der Gruppe 15**

Kupfer(I)halogenido-Komplexe, die zusätzliche Liganden der Gruppe 15 tragen, sind häufig deutlich besser in organischen Solventien löslich, als die Kupfer(I)halogenide selbst. So ist  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$  **6** in Tetrahydrofuran im Gegensatz zu Kupfer(I)chlorid gut löslich.

Um den Einfluss von weiteren Liganden bei der Bildung von Kupfer-Phosphaalken-Clustern zu untersuchen, wurden bei der Reaktion tertiäre Phosphane und Stibane zugesetzt.

Es sind dabei zwei verschiedene Synthesewege beschnitten worden:

Weg A: Als Kupferkomponente werden Phosphan-Kupferkomplexe wie



eingesetzt.

Weg B: Der Kupferkomplex wird in situ hergestellt und nicht isoliert. Hierzu wird Kupfer(I)chlorid im entsprechenden Lösungsmittel suspendiert, ein Äquivalent Phosphan oder Stiban hinzugegeben und für 15 min bei 35 - 40°C gerührt.

Zur Synthese der Phosphaalken-Komplexe wird der Kupfer(I)phosphan-komplex bzw. Kupfer(I)stibankomplex in Tetrahydrofuran (Weg A) vorgelegt bzw. in situ nach Weg B dargestellt (siehe Tabelle C5). Dann wird bei -30°C die Lösung eines Äquivalents **1** in Tetrahydrofuran oder *n*-Pentan langsam zugegeben. In allen Fällen werden gelbe bis leicht orangefarbene Lösungen erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleiben die gelben amorphen Feststoffe **8-10** zurück. Sie sind in etherischen und aromatischen Lösungsmitteln gut löslich, verlieren aber sehr leicht den Phosphan- oder Stibanliganden unter Bildung von **2**.

Kupferkomplex	Ligand	Weg	Produkt
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ <b>6</b>	-	A	<b>8</b>
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ <b>7</b>	-	A	<b>8</b>
CuCl	$\text{PPh}_3$	B	<b>8</b>
CuCl	$\text{P}i\text{Pr}_3$	B	<b>9</b>
CuCl	$\text{Sb}i\text{Pr}_3$	B	<b>10</b>

Tabelle C5: Umsetzung von **1** mit CuCl in Gegenwart tertiärer Liganden

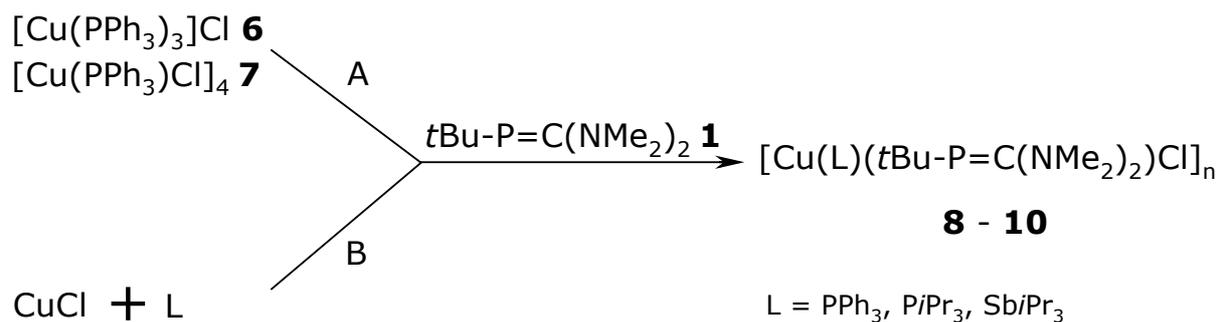


Abbildung C7: Synthese von **8**, **9** und **10**

### 1.3.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Verbindungen **8-10** sind in Tabelle C6 zusammengefasst.

$\delta(^1\text{H-NMR})$ [ppm]	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<i>t</i> Bu	1.28 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz)	1.24 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz)	1.30 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz)
NMe <sub>2</sub>	3.12 (s)	3.05 (s)	3.16 (s)
ER <sub>3</sub>	7.09-7.16 (9 H, m)	1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz)	1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz)
	7.44 (6 H, m)	2.11 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz)	1.91 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz)

Tabelle C6:  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen von **8-10**

Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Verschiebungen der Verbindungen **8-10** sind in Tabelle C7 wiedergegeben.

$\delta(^{31}\text{P-NMR})$ [ppm]	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
$t\text{Bu-P=C(NMe}_2)_2$	- 18.6 (s)	- 15.2 (s)	- 17.4 (s)
$\text{PR}_3$	2.1 (s)	26.4 (s)	-

Tabelle C7:  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten von **8-10**

Für **9** und **10** kann durch Elementaranalyse bestätigt werden, dass es sich um das 1:1:1-Addukt aus Phosphaalken, Kupfer(I)chlorid und tertiärem Liganden handelt. **8** kann nicht analysenrein dargestellt werden. Die Abtrennung von Triphenylphosphan gelingt weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch chromatographische Aufarbeitung. Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanz für die überbrückenden Phosphaalkene verschiebt sich bei **8** bis **10** leicht zu tiefem Feld. Anders als bei literaturbekannten Beispielen (siehe Kap. A.2.2.4) haben die tertiären Liganden kaum auf die Stöchiometrie der Produkte.

#### **1.4 Umsetzungen von 1 mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ **11** und [Bis(1,2-bis-diphenylphosphinoethan)kupfer(I)]-tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ **12****

Bei der Zugabe einer *n*-Pentanlösung von **1** zu einer Lösung des Kupferkomplexes **11** in Tetrahydrofuran bei 0°C bildet sich ein orangefarbener Feststoff. Dieser wird abfiltriert. Nach waschen mit *n*-Pentan und Umkristallisation aus Acetonitril wird das Kupfer-Phosphaalken-Addukt **13** als amorpher Feststoff in 62% Ausbeute erhalten.

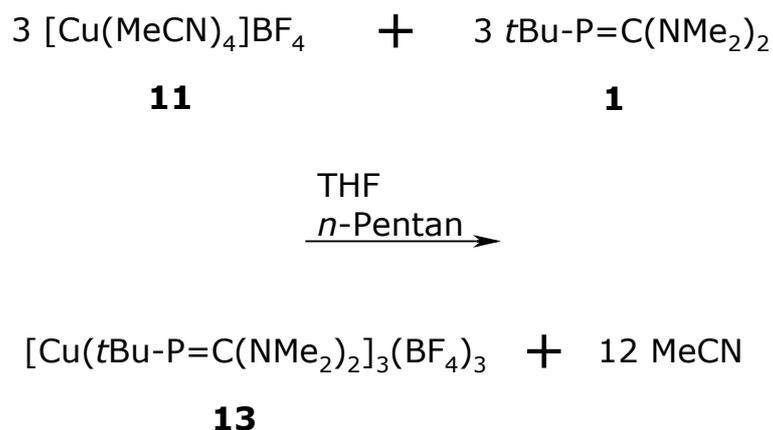


Abbildung C8: Synthese von **13**

Bei der Zugabe einer *n*-Pentanlösung von **1** zu einer Lösung des Kupferkomplexes **12** in Tetrahydrofuran bei -20°C bildet sich **13** als orangefarbener Feststoff in 57% Ausbeute.

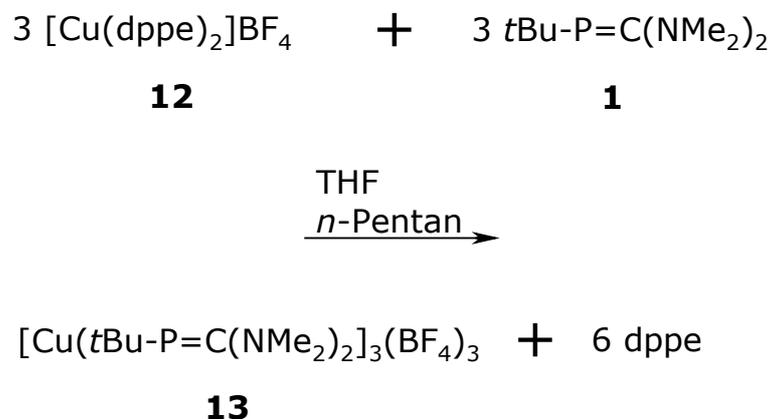


Abbildung C9: Synthese von **13**

Es wird für die Kupferkomplexe **11** und **12** das gleiche Produkt erhalten. **13** ist luftempfindlich und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluß sehr schnell. Sie löst sich nur in Acetonitril. Schon bei -30°C ist in Lösung Zersetzung innerhalb von 12 h zu beobachten. Bei Raumtemperatur ist der Feststoff nur zwei bis drei Tage beständig, bei -30°C findet merkliche Zersetzung erst nach ca. sieben Tagen statt.

#### 1.4.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Die *tert*-Butylfunktion in **13** führt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem Dublett bei  $\delta = 1.20$  ppm mit einer Kopplungskonstante von 15.8 Hz. Die Protonen der Dimethylaminofunktionen führen zu zwei Singulets bei  $\delta = 3.28$  und 3.32 ppm.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = -33.1$  ppm beobachtet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **13** konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten werden.

Im ESI-Massenspektrum von **13** in Acetonitrillösung zeigt ein Signal bei  $m/z = 927.3$  das Kation  $[\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{N}_6\text{P}_3\text{Cu}_3\text{B}_2\text{F}_8]^+$  an, welches durch Abspaltung eines Tetrafluoroborat-Anions von **13** entsteht. Ebenfalls wird ein Signal bei  $m/z = 251.1$  beobachtet. Das Isotopenmuster entspricht dem Kation  $[\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PCu}]_3^{3+}$ , also dem 3:3-Addukt von  $\text{CuBF}_4$  mit **1** unter Abspaltung der  $\text{BF}_4$ -Ionen.

Die Darstellung von **13** gelingt mit bis zu 62% in zufriedenstellenden Ausbeuten. Da der Feststoff nur in Acetonitril löslich ist, ist eine Abtrennung von nicht umgesetzten Edukten bzw. dppe problemlos möglich.

Im Gegensatz zu **2** ist die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz ca. 9 ppm weiter zu hohem Feld auf  $\delta = -33.1$  ppm verschoben. Der Phosphanid-Charakter des Phosphoratoms hat zugenommen. Durch die schwächere Nucleophilie und die schwächere Koordination des Tetrafluoroborat-Anions im Vergleich zum Chloridion wird die positive Ladung des Kupferzentrums nur durch die Phosphanid-Zentren kompensiert. Die zwei Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Dimethylaminofunktionen deuten ebenfalls auf die Ladungsverschiebung im Phosphaalken hin. Bei **2** wird nur ein Signal für die Dimethylaminofunktionen gefunden. Durch den partiellen Doppelbindungscharakter der C-N-Bindungen wie in **G** und **H** (siehe Kap. C.2.1.3) sind die beiden Dimethylaminofunktionen im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht mehr gleich. Wegen der ähnlichen spektroskopischen Daten

von **13** und **2** ist auch für **13** eine Ringstruktur anzunehmen.

## 2. Umsetzung von Cy-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **14** mit Kupfer(I)-Verbindungen

### 2.1 Umsetzung von **14** mit Kupfer(I)chlorid

Bei der Zugabe einer THF-Lösung des Phosphaalkens Cyclohexylbis(dimethylamino)methylen-phosphan **14** bei 0°C zu einer Lösung von Kupfer(I)chlorid in Acetonitril, nimmt diese eine orangegelbe Farbe an. Nach zwei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird das 1:1-Addukt **15** als orangefarbener Feststoff erhalten.

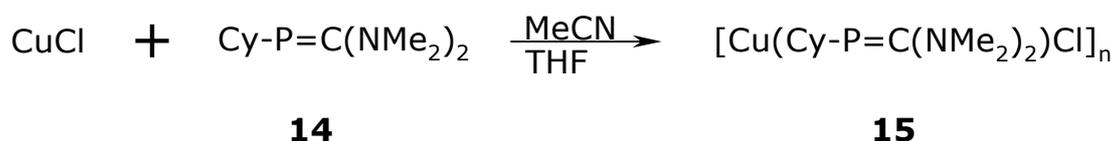


Abbildung C10: Synthese von **15**

Verbindung **15** kann mit einer Ausbeute von ca. 66% isoliert werden, ist mäßig luftstabil und zersetzt sich schnell unter Feuchtigkeitseinfluss. Sie ist in Tetrahydrofuran und Acetonitril gut löslich, zersetzt sich aber bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. In unpolaren Lösungsmitteln ist **15** unlöslich.

### 2.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum führt der Cyclohexylring von **15** zu einem Multipllett im Bereich von  $\delta = 1.67 - 2.14$  ppm. Die Protonen der Dimethylaminofunktionen werden einem Signal bei  $\delta = 3.37$  ppm zugeordnet.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **15** ein Signal bei  $\delta = -20.6$  ppm.

Aufgrund der Instabilität von **15** konnte kein MS-Spektrum und keine Elementaranalyse erhalten werden.

Ähnlich wie bei der Synthese von **2** entsteht hier ein orangefarbener Feststoff von vergleichbaren Spektren. Durch die merkliche Dissoziation in Lösung zu den Edukten ist es nicht möglich, **15** analysenrein darzustellen.

Auch hier verschiebt sich die Resonanz der Dimethylaminoprotonen von  $\delta = 2.58$  im Edukt **14** auf  $3.37$  ppm in **15**. Es wird damit fast der Wert von **2** mit  $3.30$  ppm erreicht. Auch die Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist mit der von **2** vergleichbar. Im Spektrum von **15** ist ein Singulett bei  $\delta = -20.6$  ppm zu finden, das entsprechende Signal von **2** liegt bei  $\delta = -22.3$  ppm. In beiden Fällen verschiebt sich die Resonanz des freien Liganden um ca.  $110$  ppm zu hohem Feld. Auch **15** scheint eine ähnliche Struktur wie **2** zu besitzen.

### 3. Umsetzungen von Ad-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **16** mit Kupfer(I)-Verbindungen

#### 3.1 Umsetzung von **16** mit Kupfer(I)chlorid und Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)chlorid **3**

Bei der Zugabe der THF-Lösung des Phosphaalkens Adamantyl-bis(dimethylamino)methylenphosphan **16** bei 0°C zur Lösung von Kupfer(I)chlorid in Acetonitril wird eine gelbe Lösung erhalten. Nach zwei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt wobei das 1:1-Addukt **17** erhalten wird. Dies ist aber noch mit dem Phosphaalken **16** verunreinigt.

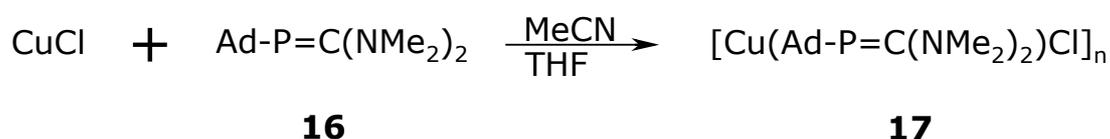
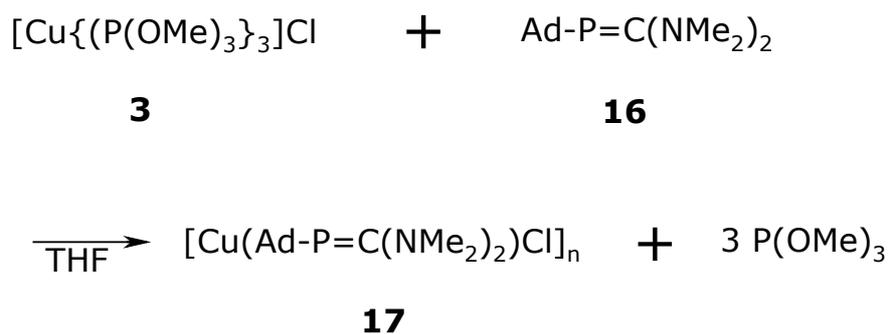


Abbildung C11: Synthese von **17** aus CuCl

Bei der Zugabe der THF-Lösung von Adamantyl-bis(dimethylamino)methylenphosphan **16** zu einer Lösung von Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)-chlorid **3** in Tetrahydrofuran bei -30°C wird verfärbt sich die Lösung gelber. Nach drei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Waschen des Feststoffs mit *n*-Pentan wird das 1:1-Addukt **17** erhalten, welches aber noch mit ca. 15% an **16** verunreinigt ist.

Abbildung C12: Synthese von **17** aus **3**

Verbindung **17** fällt als gelber Feststoff an. Er ist in Acetonitril und Tetrahydrofuran gut löslich, zersetzt sich aber in Lösung bereits bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam wieder in die Edukte. Bei Raumtemperatur wird Zersetzung in die Edukte bereits innerhalb weniger Stunden beobachtet. Der Feststoff ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

### 3.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überlagern sich die Signale für den Adamantylrest von Edukt **16** und Produkt **17** im Bereich von  $\delta = 1.57 - 2.00$  ppm. Auf die zwölf Protonen der Dimethylaminofunktionen von **17** weist ein Singulett bei 3.28 ppm hin.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **17** wird ein Signal bei  $\delta = -13.9$  ppm beobachtet.

Im ESI-Massenspektrum in Acetonitril zeigt sich u.a. ein Signal bei  $m/z = 1057.30$  für das Kation  $[\text{C}_{45}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{P}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_2]^+$ , welches durch Abspaltung eines Chloridions vom 3:3-Addukt entsteht. Das erhaltene Isotopenmuster entspricht dem berechneten für den dreikernigen Komplex **16** und Kupfer(I)chlorid. Zusätzlich findet sich noch ein Signal bei  $m/z = 693.2$  für das Kation  $[\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ , entstanden ebenfalls durch Abspaltung eines Chloridions aus der dimeren Verbindung.

Bei der Synthese von **17** konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden. Der erhaltene Feststoff enthält immer noch ca. 15% nicht umgesetztes oder durch Rückreaktion entstandenes Phosphaalken **16**. Die komplette Abtrennung war nicht möglich, da die Zersetzung des Produkts bereits bei  $-30^{\circ}\text{C}$  beginnt. Es ist denkbar, dass der sperrige Adamantylrest die effektive Überbrückung von zwei Kupferzentren durch ein Phosphaalken behindert und damit die Instabilität bedingt.

Das Signal für die Dimethylaminofunktionen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist wie bei **2** zu tiefem Feld verschoben. In **16** führen die Protonen der Dimethylaminofunktionen zu einem Dublett bei  $\delta = 2.61$  ppm, im Kupfer-Addukt **17** zu einem Singulett bei  $\delta = 3.28$  ppm.

Der gelbe Feststoff zeigt mit  $\delta = -13.9$  ppm eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz im gleichen Bereich wie **2** mit  $\delta = -22.9$  ppm. Auch hier ist eine deutliche Hochfeldverschiebung von ca. 100 ppm zu beobachten. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz für das Edukt **16** beträgt 89.9 ppm. Auch das ESI-MS-Spektrum deutet auf ein 3:3-Addukt, ähnlich wie bei **2**, hin.

## 4. Umsetzungen von $\text{Ph-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **18** mit Kupfer(I)-Verbindungen

### 4.1 Umsetzung von **18** mit Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)-chlorid **3**

Bei der Zugabe einer *n*-Pentanlösung des Phosphaalkens Phenylbis(dimethylamino)methylenphosphan **18** zu einer THF-Lösung von Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)-chlorid **3** bei  $0^{\circ}\text{C}$  bildet sich eine orangefarbene Lösung. Nach drei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach mehrmaliger

Umkristallisation des Rohprodukts aus Tetrahydrofuran kann der Komplex **19** als amorpher gelber Feststoff in 66% Ausbeute isoliert werden.

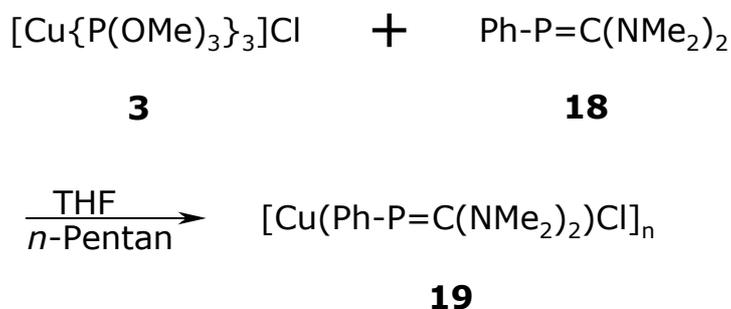


Abbildung C13: Synthese von **19**

Verbindung **19** ist mäßig luftstabil und zersetzt sich schnell unter Feuchtigkeitseinfluss. Sie ist in Acetonitril und Tetrahydrofuran gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan ist **19** jedoch unlöslich.

#### 4.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist ein Signal bei δ = 2.99 ppm auf die Protonen der Dimethylaminofunktionen hin. Für die Protonen des Phenylrings wird ein Multiplett bei δ = 7.14 ppm mit der Intensität für drei Protonen und ein Singulett bei δ = 7.45 ppm für zwei Protonen beobachtet.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum lässt sich das Signal bei δ = 44.5 ppm den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zuordnen. Das para-ständige Kohlenstoffatom des Phenylrings verursacht ein Singulett bei δ = 127.1 ppm. Die meta-ständigen Kohlenstoffatome führen zu einem Dublett bei δ = 128.6 ppm mit einer <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>-Kopplungskonstante von 8.0 Hz. Das Dublett mit einer <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>-Kopplungskonstante von 13.7 Hz bei δ = 135.1 ppm kann den ortho-ständigen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das ipso-Kohlenstoffatom gibt zu einem Dublett bei 137.4 ppm

( $^1J_{PC} = 10.2$  Hz) Anlass. Für das Methylenkohlenstoffatom wird ein Dublett bei 193.2 ppm ( $^1J_{PC} = 26.4$  Hz) beobachtet.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** zeigt ein Singulett bei  $\delta = -34.3$  ppm.

Die Synthese von **19** gelingt in guten Ausbeuten. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Tetrahydrofuran gelingt es, **19** analysenrein darzustellen. Wie bei den Reaktionen von Kupfer(I)chlorid mit den Phosphaalkenen **1**, **14** und **16** findet auch hier ein deutlicher Hochfeldshift statt. Das Signal ist mit  $\delta = -34.3$  ppm um 62.1 ppm verschoben. Durch die Koordination an die Kupferzentren wird Elektronendichte vom Phosphor auf das Metallzentrum übertragen und die Phosphorresonanz zu hohem Feld verschoben. Daher werden die Protonen der Dimethylaminofunktionen mit 2.99 ppm bei deutlich tieferem Feld beobachtet (**18**:  $\delta = 2.32$  (s) und 2.62 (s) ppm).<sup>[110]</sup>

Wie bei **2** wird das Methylenkohlenstoffatom bei höherem Feld detektiert. Die Kopplungskonstante für **19** hat mit 26.4 Hz fast den gleichen Wert wie bei **2**, bei der ein breites Signal mit ca. 27 Hz Breite detektiert wird.

Die Elementaranalyse deutet ebenfalls auf ein 1:1-Addukt hin.

Aufgrund der ähnlichen spektroskopischen Daten wie bei **2** lässt sich auch für **19** eine vergleichbare Struktur vermuten.

#### **4.2 Umsetzung von 18 mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> 11**

Bei der Zugabe einer THF-Lösung von zwei Äquivalenten an Phenyl-bis(dimethylamino)methylenphosphan **18** zu einer THF-Lösung des Kupfer(I)-Komplexes **11** im Temperaturintervall von 0°C bis Raumtemperatur bildet sich ein gelber Feststoff. Nach Filtrieren und

Entfernung aller löslichen Bestandteile durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Pentan wird das 2:1-Addukt **20** in einer Ausbeute von 91% isoliert.

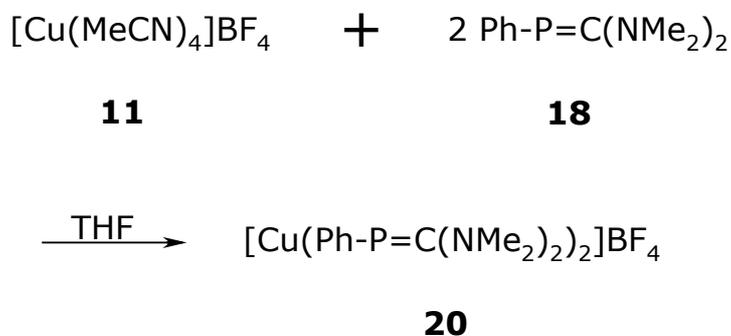


Abbildung C14: Synthese von **20**

Verbindung **20** ist äußerst luftempfindlich und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluß innerhalb kürzester Zeit. Sie ist Acetonitril mäßig, in chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan kaum und in aromatischen und etherischen Lösungsmitteln fast unlöslich.

#### 4.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist das Signal bei δ = 2.98 ppm auf die Protonen der Dimethylaminofunktionen von **20** hin. Die Protonen des Phenylrings geben zu einem Multiplett bei δ = 7.26 ppm und einem Singulett bei δ = 7.42 ppm Anlass.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird ein Singulett bei δ = -43.1 ppm den Phosphaalkenliganden zugeordnet.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erhalten werden.

Im ESI-Massenspektrum zeigt sich auch ein Signal bei m/z = 479.2 für das Kation [C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup>, einem Addukt aus zwei Molekülen Phosphaalken und einem Kupfer(I)-Ion. Das erhaltene Isotopenmuster entspricht dem

theoretisch berechneten.

Auch hier führt die Koordination des Phosphaalkens an das Kupfer-Zentrum zu einem deutlichen Hochfeldshift in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz. Das Signal des freien Phosphaalkens **18** wird bei 27.8 ppm detektiert.<sup>[111]</sup> Das Signal für **20** ist mit  $\delta = -43.1$  ppm um 70.9 ppm zu hohem Feld verschoben. Die Umsetzung von  $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$  **3** mit **18** führt zum 3:3-Addukt **19** mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz von  $\delta = -34.3$  ppm. Durch das nicht-nucleophile Tetrafluoroboratanion wird die positive Ladung am Kupfer-Zentrum nicht wie bei **2** oder **19** durch ein Halogenid ausgeglichen. Die zwitterionischen Grenzstrukturen **G** und **H** (siehe Kap. A.1.3) der Phosphaalkene haben hier ein größeres Gewicht, der nucleophile Charakter der Phosphoratome steigt und bedingt daher den Hochfeldshift im Vergleich zu **19** von fast 9 ppm. Eine ähnliche Verschiebung der Phosphorresonanz wird auch bei **2** und **13** beobachtet. Durch Ersatz von Kupfer(I)chlorid bei der Synthese von **2** durch den Kupfer(I)-Tetrafluoroborat-Komplex **11** bei der Synthese von **13** wird die Resonanz der Phosphoratome ebenfalls bei ca. 9 ppm höherem Feld detektiert.

## 5. Umsetzungen von Mes-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **21** mit Kupfer(I)-Verbindungen

### 5.1 Umsetzung von **21** mit Kupfer(I)chlorid

Bei der Zugabe einer THF-Lösung von Mesityl-bis(dimethylamino)methylenphosphan **21** zu einer Lösung von Kupfer(I)chlorid in Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  bildet sich eine trübe gelbe Lösung. Nach zwei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel entfernt. Im

zurückbleibenden gelben Feststoff kann als Phosphorkomponente nur **21** nachgewiesen werden, die in 89% Ausbeute zurückgewonnen wird.

### 5.1.1 Diskussion

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen aber neben dem Edukt bei  $\delta = 7.9$  ppm ein weiteres Signal mit einer Intensität von ca. 15% bei  $\delta = -37.4$  ppm.

Die Umsetzung von Kupfer(I)chlorid mit dem Phosphaalken **21** führt zu keiner definierten Reaktion. Der sterische Anspruch des Mesitylrestes scheint zu groß zu sein, so dass das Phosphoratom nicht mehr in der Lage ist zwei Kupferzentren zu überbrücken. In Lösung ist aber eine Reaktion zu beobachten. Es wird ein Signal bei  $\delta = -37.4$  ppm gefunden. Bei **19** wird eine Resonanz bei  $\delta = -34.3$  ppm gemessen. Scheinbar bildet sich auch bei der Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit dem Phosphaalken **21** ein ähnlicher, aber nur in Lösung stabiler, Komplex wie bei der Reaktion mit dem Phenylphosphaalken **18**.

## **5.2 Umsetzung von 21 mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ **11****

Zu einer Suspension des Kupfer(I)-Komplexes **11** in Tetrahydrofuran wird ein Äquivalent Tri-*iso*-propylstiban zugegeben und die Mischung 30 Minuten auf 40°C erhitzt. Die entstandene Lösung wird auf -30°C gekühlt. Dann werden langsam zwei Äquivalente von Mesityl-bis(dimethylamino)methylenphosphan **21**, gelöst in Tetrahydrofuran, zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird für zwei Stunden bei dieser

Temperatur belassen und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Zugabe von *n*-Pentan fällt ein hellgelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Es wird das 2:1-Addukt **22** erhalten.

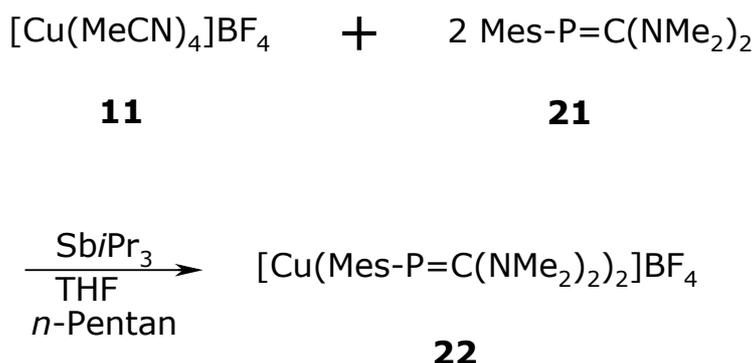


Abbildung C15: Synthese von **22**

Verbindung **22** kann in einer Ausbeute von 32% als hellgelber Feststoff isoliert werden. **22** ist in aromatischen und etherischen Lösungsmittel gut, in unpolaren Lösungsmittel wie *n*-Pentan nicht löslich. Sie ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. In Lösung wird langsame Zersetzung beobachtet. Innerhalb weniger Tage ist auch bei  $-30^\circ\text{C}$  **22** nur noch in Spuren nachzuweisen, es wird fast ausschließlich **21** als Phosphorkomponente gefunden. Die ausgeprägte Zersetzungstendenz verhindert die Aufnahme sauberer Spektren und reproduzierbarer Analysenwerte.

### 5.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum führen die Protonen der para-ständigen Methylgruppe zu einem Singulett bei  $\delta = 2.18$  ppm. Das Signal bei  $\delta = 2.31$  ppm kann den Protonen der ortho-ständigen Methylgruppen zugeordnet werden. Die Protonen der Dimethylaminofunktionen geben zu einem breiten Signal bei 2.87 ppm Anlass. Ein Signal bei  $\delta = 6.83$  ppm wird

den Protonen am aromatischen Ring zugeordnet.

Die para-Methylgruppe des Mesitylrestes führt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einem Signal bei  $\delta = 19.6$  ppm. Die ortho-Methylgruppen geben sich durch ein Singulett bei 22.3 ppm zu erkennen. Die Methylgruppen der Dimethylaminofunktionen führen zu einem breiten Signal bei  $\delta = 43.2$  ppm. Die Kohlenstoffatome des Aromaten finden sich bei  $\delta = 128.4, 129.3, 132.5$  und bei 136.4 ppm. Das Methylenkohlenstoffatom der P=C-Doppelbindung wird als breites Signal bei  $\delta = 192.2$  ppm beobachtet.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** zeigt ein Singulett bei  $\delta = -45.0$  ppm.

Im ESI-Massenspektrum in Acetonitril wird auch ein Signal bei  $m/z = 563.3$  für das Kation  $[\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}]^+$ , welches dem 2:1-Addukt aus dem Phosphaalken **21** und einem Kupfer(I)-Zentrum entspricht, beobachtet.

Die Umsetzung des Mesitylphosphaalkens **21** mit dem Kupfer(I)-Tetrafluoroborat-Komplex **11** in Gegenwart von Tri-*iso*-propylstiban führt ähnlich wie bei der Reaktion mit dem Phenylphosphaalken **18** zu einem Phosphaalken-Kupfer 2:1-Addukt. In Anwesenheit von Tri-*iso*-propylstiban steigt die Ausbeute gegenüber der Synthese ohne tertiäres Stiban von 9 auf 32% an. Werden bei der Synthese tertiäre Phosphane wie Tri-*iso*-propylphosphan oder der Tri-*n*-butylphosphan zugesetzt steigt die Ausbeute auf 21 bzw. 15% an. Durch Zugabe eines tertiären Liganden der Gruppe 15 wird die Löslichkeit von Kupfer(I)-verbindungen in Tetrahydrofuran erhöht. Die Reaktion kann so in höher konzentrierter Lösung stattfinden. Die Bildung von **22** wird auf diese Weise begünstigt.

Die Verschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals um ca. 53 ppm von  $\delta = 7.9$  ppm im Edukt zu  $\delta = -45.0$  ppm im Produkt **22** zeigt eine ähnliche Hochfeldverschiebung wie bei **13** und **20**.

## 6. Umsetzungen von Mes\*-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **23** mit Kupfer(I)-Verbindungen

### 6.1 Umsetzung von **23** mit Kupfer(I)halogeniden und Kupfer(I)chlorid-Komplexen

Bei der Reaktion von Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)iodid, gelöst bzw. suspendiert in Acetonitril, mit einer THF-Lösung von (2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenyl)-bis(dimethylamino)methylen-phosphan **23** im Temperaturintervall von 0°C bis zur Siedehitze führt zu keiner Reaktion. Zwischen Kupfer(I)chlorid, Tri-*iso*-propylstiban und **23** kommt es auch zu keiner Umsetzung. Auch die Komplexe [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl **6** und [Cu{P(OMe)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>]Cl **3** reagieren nicht mit dem Phosphaalken **23**.

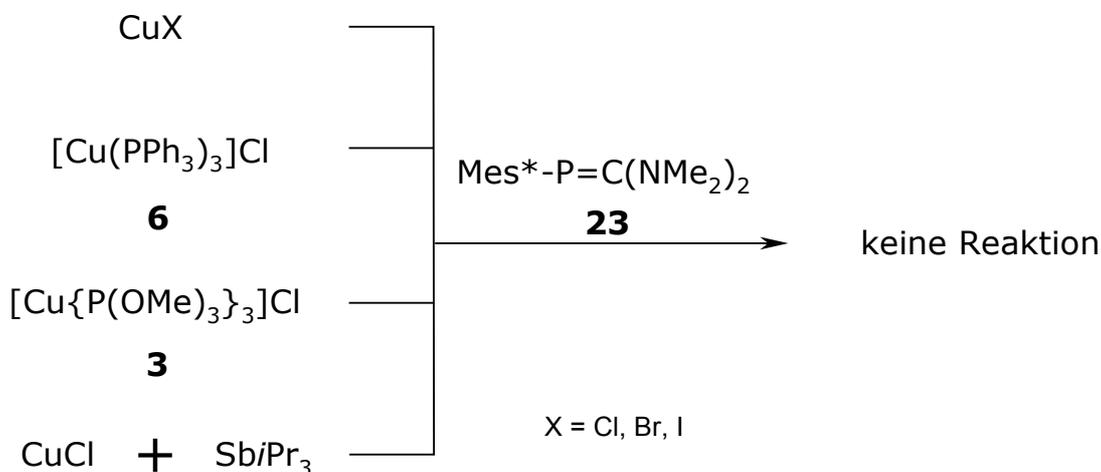


Abbildung C16: Umsetzungen von **23** mit Kupfer(I)halogeniden und Kupfer(I)komplexen

### 6.1.1 Diskussion

Bei den Reaktionen von Kupfer(I)-Halogeniden mit dem Phosphaalken **23** findet keine Reaktion statt. Der sperrige Supermesitylrest schirmt das Phosphoratom so weit ab, dass keine Koordination an ein Kupfer-Zentrum mehr möglich ist.

### 6.2 Umsetzung von **23** mit [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> **11**

Die Umsetzung von **11** in Gegenwart von einem Äquivalent Tri-*iso*-propylstiban in Tetrahydrofuran mit (2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenyl)-bis(dimethylamino)methylenphosphan **23** in Tetrahydrofuran im Temperaturintervall von -30°C bis Raumtemperatur führt zu einer gelben Lösung. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bleibt ein gelber öliger Feststoff zurück. Dieser wird aus *n*-Pentan/Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Es wird das Stiban-freie Addukt **24** aus zwei Äquivalenten Phosphaalken **23** und einem Äquivalent Cu(I)BF<sub>4</sub> erhalten.

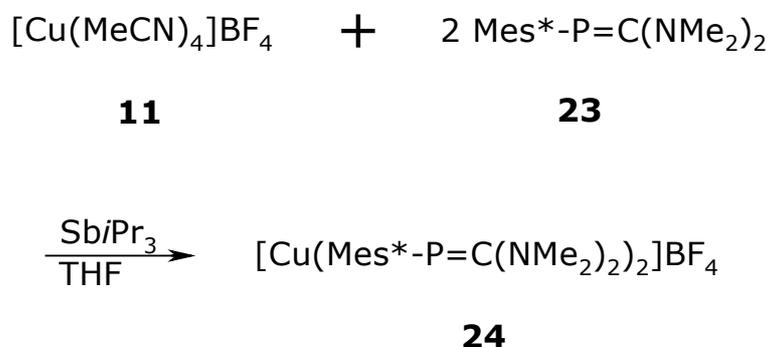


Abbildung C17: Synthese von **24**

Verbindung **24** kann als gelber, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Feststoff in einer Ausbeute von 37% isoliert werden. **24** ist in Acetonitril, aromatischen und etherischen Lösungsmitteln löslich. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan ist **24** nicht löslich. In Lösung findet langsame Zersetzung zu **23** statt.

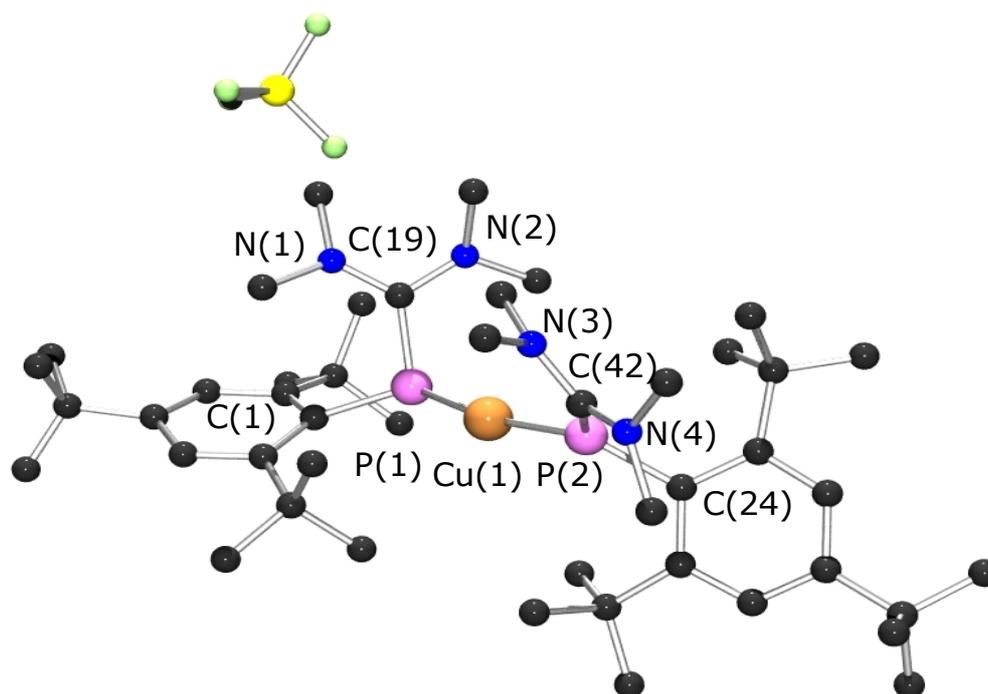
### 6.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **24** führen die Protonen der para-ständigen *tert*-Butylgruppe des Supermesitylrestes zu einem Singulett bei  $\delta = 1.28$  ppm, die Protonen der *tert*-Butylgruppen in ortho-Stellung geben sich durch ein Signal bei  $\delta = 1.67$  ppm zu erkennen. Die Protonen der Dimethylaminofunktionen führen zu zwei Signalen gleicher Intensität bei  $\delta = 2.48$  und  $3.11$  ppm. Das Singulett bei  $\delta = 7.44$  ppm lässt sich den zwei Protonen am Phenylring zuordnen.

**24** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei  $\delta = -28.4$  ppm.

Aufgrund der schnellen Zersetzung von **24** lässt sich kein  $^{31}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten.

Zur genauen Strukturaufklärung von **24** wurde eine Röntgenstrukturanalyse an einem aus Tetrahydrofuran bei  $6^\circ\text{C}$  gezüchteten Kristall durchgeführt. Die Kristallstruktur ist in Abbildung C18 dargestellt.

Abbildung C18: Molekülstruktur von **24**

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3 · 0.3 · 0.28	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4997.4(17)
Kristallsystem	P 21/n		
Zelldimensionen	a = 14.486(2)	Winkel	$\alpha = 90$
[Å]	b = 10.3920(18)	[°]	$\beta = 100.536(12)$
	c = 33.766(8)		$\gamma = 90$
Berechnete Dichte	1.201	Meßtemperatur	100(2)
[g/cm <sup>3</sup> ]		[K]	

Tabelle C8: Kristallographische Daten von **24**

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Cu(1) – P(1)	2.2081(5)	C(19) – N(1)	1.352(2)
Cu(1) – P(2)	2.2282(5)	C(19) – N(2)	1.374(2)
P(1) – C(1)	1.8624(15)	C(42) – N(3)	1.371(2)
P(1) – C(19)	1.7988(16)	C(42) – N(4)	1.370(2)
P(2) – C(24)	1.8506(16)		
P(2) – C(42)	1.7635(16)		

Tabelle C9: Ausgewählte Bindungslängen von **24** im Kristall

Bindungen	Bindungswinkel [°]
P(1) - Cu(1) - P(2)	167.817(18)
C(1) - P(1) – C(19)	104.14(7)
C(1) – P(1) – Cu(1)	129.21(5)
C(19) – P(1) – Cu(1)	104.16(5)
C(24) – P(2) – C(42)	106.61(7)
C(24) – P(2) – Cu(1)	130.99(5)
C(42) – P(2) – Cu(1)	122.20(6)

Tabelle C10: Ausgewählte Bindungswinkel von **24**

Abbildung C18 zeigt den Kupferkomplex **24**. Das Molekül zeigt eine leicht gewinkelte Anordnung am zentralen Kupferatom. Die beiden Phosphaalkenlliganden koordinieren so an das Metallzentrum, dass die beiden Dimethylaminomethylenfunktionen cis-ständig zueinander stehen.

Die Synthese von **24** findet nur unvollständig statt. In Lösung zersetzt sich das Addukt langsam wieder. Als Zersetzungsprodukt kann das Phosphaalken **23** als einzige Phosphorkomponente detektiert werden. Die größten Ausbeuten werden erzielt, wenn bei der Reaktion Tri-*iso*-propylstiban anwesend ist. Durch die Stibankomponente löst sich das Kupfersalz **11** deutlich besser in Tetrahydrofuran und die Reaktion kann in höher konzentrierter Lösung stattfinden. Im Produkt selbst findet sich kein Stiban mehr. Ähnliche Effekte sind bei Zugabe von Tri-*iso*-propylphosphan

und Tri-*n*-butylphosphan zu beobachten. Hier können Ausbeuten von 23 bzw. 19% bestimmt werden. Wird die Synthese in Abwesenheit von tertiären Alkylverbindungen der Gruppe 15 durchgeführt sinkt die Ausbeute auf unter 10%.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei  $\delta = -28.4$  ppm. Auch hier ist ein deutlicher Hochfeldshift durch die Koordination an das Metallzentrum zu beobachten. Das Phosphoratom im Edukt **23** führt zu einer Resonanz bei  $\delta = 33.7$  ppm.

Im Festkörper finden sich für **24** Kupfer-Phosphor-Abstände von 2.2081(5) und 2.2282(5) Å. Diese sind damit kürzer, als die in **2** gefundenen Abstände, die 2.2287(6) bis 2.2871(7) Å betragen.

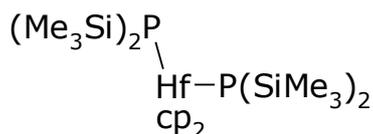
Die aromatischen Reste der Phosphoratome sind cis-ständig im Bezug zur P-Cu-P-Einheit angeordnet. Durch den großen Raumanspruch der Supermesitylreste ist die P-Cu-P-Einheit leicht gewinkelt ( $167.82(2)^\circ$ ). Die kürzesten Abstände zwischen zwei *tert*-Butylgruppen der beiden Supermesitylreste betragen 3.738 Å, der entsprechende Abstand bei den Dimethylaminomethylen-Funktionen der beiden Phosphaalkenliganden beträgt 3.718 Å.

Die Phosphaalkenliganden sind nicht gleich. Sie unterscheiden sich nicht nur in der Länge der Bindung zum Kupferatome (Cu(1) - P(1): 2.2282(5) Å; Cu(1) - P(2): 2.2081(5) Å), sondern auch in der Länge der ehemaligen P=C-Doppelbindung (P(1) - C(19): 1.799(2) Å; P(2) - C(42): 1.764(2) Å). Für die Bindungslängen zu den beiden Dimethylaminofunktionen bei C(19) - N(1) und C(19) - N(2) werden 1.352(2) und 1.374(2) Å gemessen. Die entsprechenden Bindungslängen im anderen Phosphaalkenliganden sind mit 1.370(2) und 1.371(2) Å gleich. Die kurzen Abstände der trigonal planar koordinierten Kohlenstoffatome zu den ebenfalls trigonal planar koordinierten Stickstoffatomen sind mit C-N-Mehrfachbindungsanteilen durch  $\pi$ -Konjugation vereinbar. Die kürzere Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung bei C(19) - N(1) bedingt eine Schwächung der P=C-Doppelbindung, hier wird der längere P-C-Bindungsabstand

gefunden.

P(1) ist mit einer Winkelsumme von  $337.5^\circ$  deutlich pyramidalisiert, P(2) ist dagegen mit einer Winkelsumme vom  $359.8^\circ$  trigonal planar konfiguriert. In Lösung sind die im Kristall unterschiedlichen Phosphoratome kaum zu unterscheiden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die Verbindung **24** ein leicht verbreitertes Signal bei  $\delta = -28.4$  ppm beobachtet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Signalsatz für beide Phosphaalkene gefunden. Die Unterschiede für beide Phosphaalkene mitteln sich im Rahmen der NMR-Zeitskala aus.

Auch in dem Hafnium-Komplex **XXVI** sind im Festkörper zwei verschiedene Phosphoratome zu beobachten.<sup>[111]</sup>



### **XXVI**

Abbildung C19: **XXVI**

So werden dort mit  $2.553(1)$  und  $2.654(1)$  Å zwei verschiedene Hafnium-Phosphor-Abstände gemessen. Wie in **24** ist das Phosphoratom mit dem kürzeren Abstand zum Hafnium-Atom trigonal planar konfiguriert, das andere Phosphoratom ist mit einer Winkelsumme von  $336.0^\circ$  pyramidalisiert. In Lösung wird für **XXVI** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Singulett bei  $\delta = -98.3$  ppm registriert.

## 7. Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **25** und $\text{H-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **26** mit Kupfer(I)-Verbindungen

Im Gegensatz zu den Alkylphosphaalkenen **1**, **14** und **16** und den aryl-substituierten Phosphaalkenen **18**, **21** und **23** besteht bei **25** und **26** die Möglichkeit das Substitutionsmuster am Phosphor einfach zu verändern. So kann aus **25** durch Umsetzung mit Ethanol **26** gewonnen werden.<sup>[112]</sup> Auch die Darstellung von Metall-substituierten Phosphaalkenen ist auf diesem Wege möglich (siehe Kap. A.1.1.5).

### 7.1 Umsetzungen von **25** und **26** mit Kupfer(I)chlorid und Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)-chlorid **3**

Gibt man eine THF-Lösung von Trimethylsilyl-bis(dimethylamino)methylenphosphan **25** oder Bis(dimethylamino)methylenphosphan **26** zu einer Lösung von zwei Äquivalenten Kupfer(I)chlorid in Acetonitril bei  $-20^\circ\text{C}$ , so fällt sofort roter Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Nach Filtration und Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan kann  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})_2\text{Cu}_4\text{Cl}_4]_n$  **27** in einer Ausbeute bis zu 72% im Falle von **25** isoliert werden.

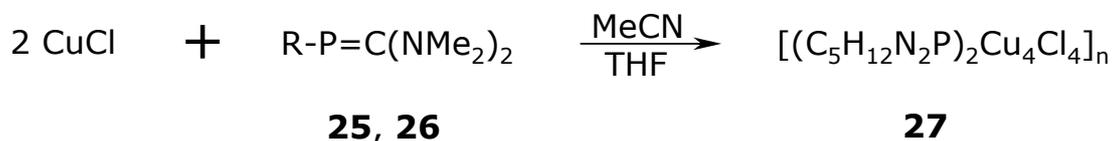


Abbildung C20: Synthese von **27**

Ein ähnliches Ergebnis betrifft die Umsetzung von von Trimethylsilyl-bis(dimethylamino)methylenphosphan **25** bzw. Bis(dimethylamino)methylenphosphan **26** mit Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)-chlorid **3** in

Tetrahydrofuran bei 0°C (66% Ausbeute).

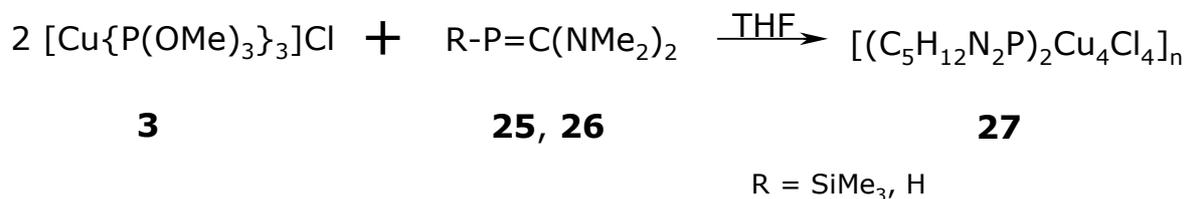


Abbildung C21: Synthese von **27**

Sowohl mit Kupfer(I)chlorid als auch mit **3** wird das gleiche Produkt erhalten.

Verbindung **27** ist bedingt hydrolyse- und luftstabil. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan und *n*-Hexan, in etherischen, aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln, in Acetonitril, DMSO und Aceton ist **27** unlöslich. In Wasser ist die Verbindung bis ca. 35°C unzerstört suspendierbar, bei höheren Temperaturen wird Zersetzung beobachtet. In verdünnten Mineralsäuren zersetzt sich **27** innerhalb kürzester Zeit.

### 7.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Durch die Unlöslichkeit von **27** bedingt sind weder NMR-spektroskopische, noch MS-Untersuchungen möglich.

Durch Elementaranalyse kann die Zusammensetzung von **27** zu  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})\text{Cu}_2\text{Cl}_2]_n$  bestimmt werden. Die analytischen Ergebnisse sind in Tabelle C11 zusammengefasst.

<b>27</b>	C	H	N	P	Cl	Cu	Summe
[%]	18.38	3.73	8.48	9.48	20.86	38.59	99.46
$[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})\text{Cu}_2\text{Cl}_2]_n$	18.25	3.68	8.51	9.41	21.54	38.61	100.00

Tabelle C11: Elementaranalyse von **27**

## 7.2 Untersuchungen zur Reaktivität von **27**

Bei allen Untersuchungen zur Natur von **27** werden in THF-Suspensionen eingesetzt. Die Reaktionspartner werden bei -20°C langsam zugegeben, nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine Probe der Reaktionslösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Sofern keine Reaktion stattgefunden hat, wird für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Der verbliebene Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Um die Chloridionen zu ersetzen wird **27** mit Silbernitrat, Silbercyanid, Silbertetrafluoroborat und Lithiumphenylacetylid umgesetzt. Weitere Umsetzungen werden mit *tert*-Butylisocyanid, Triethylamin, Trimethylphosphit, Triphenylphosphan, Tri-*iso*-propylphosphan, Tri-*n*-butylphosphan, Trimethylstiban und Tri-*iso*-propylstiban durchgeführt. Bei der Reaktion mit Lithiumphenylacetylid und Silbertetrafluoroborat wird bereits bei Raumtemperatur Zersetzung beobachtet. Bei allen anderen Umsetzungen kann bei Raumtemperatur keine Veränderung beobachtet werden. Nach Erhitzen auf 35°C wird auch bei *tert*-Butylisocyanid Zersetzung beobachtet. Bei allen anderen Reaktion liegt auch nach Erhitzen unter Rückfluss Verbindung **27** unzersetzt vor. Im Falle von Tri-*iso*-propylphosphan kann **27** auch aus siedendem Toluol zurückgewonnen werden.

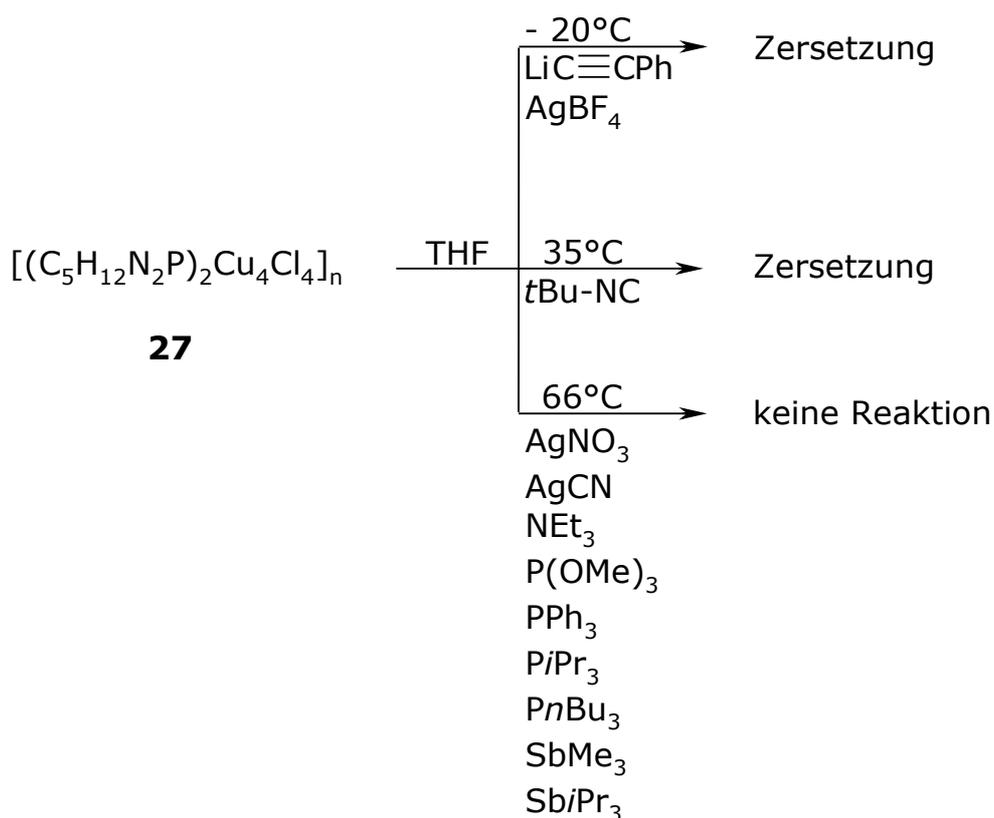


Abbildung C22: Reaktivität von **27**

Wird **27**, suspendiert in Tetrahydrofuran, mit einem Überschuss an Wasser bei 50°C versetzt so lässt sich aus der Lösung (*N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium)phosphonsäureanhydrid **28** als einzige Phosphorkomponente isolieren.

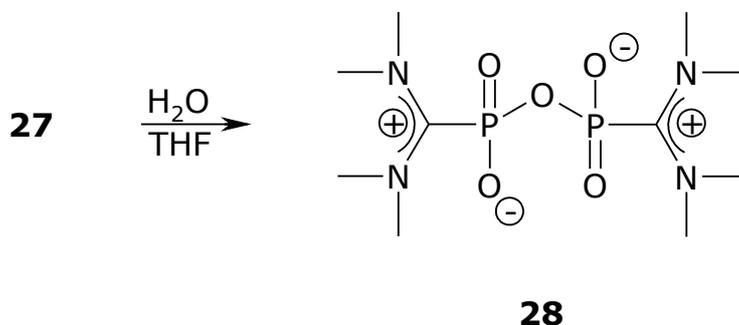


Abbildung C23: Synthese von **28**

### 7.2.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **28** zeigt ein Singulett bei 3.44 ppm (Lit.<sup>[113]</sup> 3.45 ppm).

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** wird ein Singulett bei 12.9 ppm (Lit. 13.0 ppm) registriert.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse deuten auf die Zusammensetzung  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})\text{Cu}_2\text{Cl}_2]_n$  hin. In Tabelle C11 sind die Werte für **27** und für  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})\text{Cu}_2\text{Cl}_2]_n$  gegenübergestellt. Der rote Feststoff **27** ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Der gebildete Feststoff hat laut Elementaranalyse immer die gleiche Zusammensetzung, die Reaktion verläuft einheitlich. Die Bildung von **27** findet unter Abspaltung des Restes am Phosphors ( $\text{Me}_3\text{Si}$  für **25**, H für **26**) statt.

Die Unlöslichkeit von **27** deutet auf eine polymere Struktur hin. Auch bei der Reaktion von  $[\text{Cu}(\text{OtBu})]_4$  mit Diphenylphosphan bildet sich ein Koordinationspolymer unbekannter Struktur mit der Zusammensetzung  $[\text{CuPPh}_2]_n$ .<sup>[114]</sup>

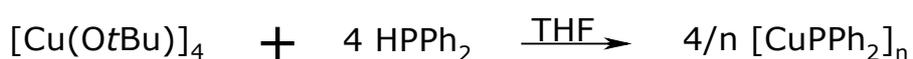


Abbildung C24: Synthese von  $[\text{CuPPh}_2]_n$

Die Unlöslichkeit von Kupfer(I)halogeniden ist auf eine Zinkblende-Struktur der Verbindung zurückzuführen.<sup>[46]</sup> Die Chloridionen lassen sich in **27** nicht durch andere Gegenionen ersetzen, ohne dass sich die Verbindung zersetzt. Dies deutet darauf hin, dass die Chloridionen nicht nur als Gegenionen fungieren, sondern zur Strukturbildung beitragen.

In der Literatur sind mehrere oligomere und polymere Kupfer(I)-Halogenid-Ligand-Strukturen bekannt.<sup>[115]</sup>

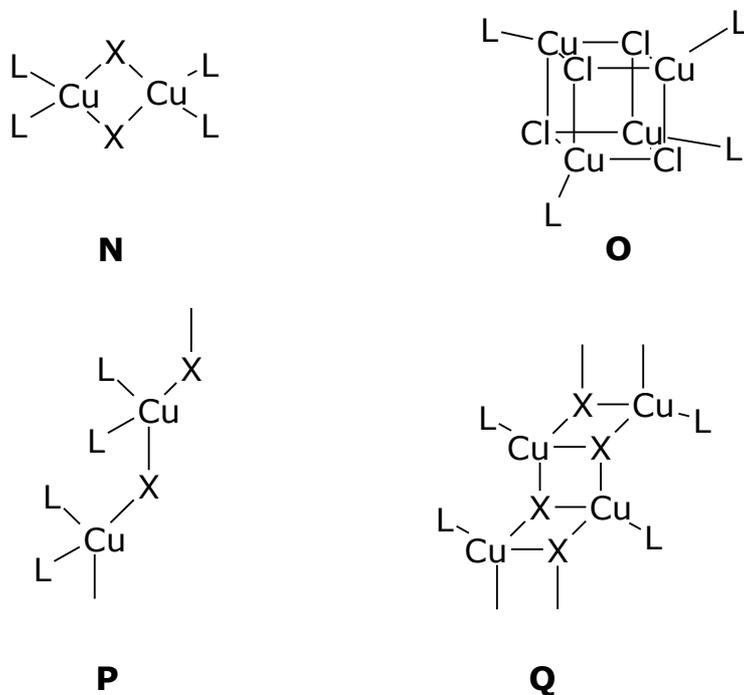
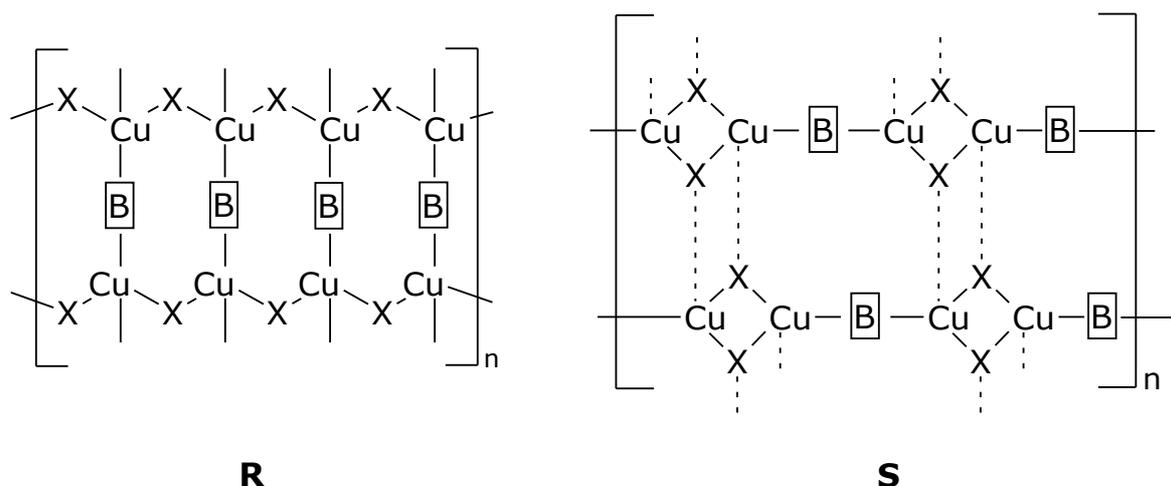


Abbildung C25: polymere Kupfer(I)-Strukturen

Neben der dimeren Struktur **N**<sup>[116]</sup> ist auch der würfelförmige tetramere Strukturtyp **O** bekannt.<sup>[117]</sup> Auch polymere Strukturen wie in **P**<sup>[118]</sup> und treppenartige<sup>[119]</sup> wie in **Q** sind gefunden worden.

Mit zweizähligen Liganden werden unter anderem die polymeren Strukturen **R**<sup>[120]</sup> für die Zusammensetzung  $[\text{CuXB}]$  und **S**<sup>[121]</sup> für die allgemeine Formel  $[(\text{CuX})_2\text{B}]$  gebildet.



$\boxed{\text{B}}$  = zweizähniger Ligand

Abbildung C26: Strukturtypen von Kupfer(I) mit zweizähligen Liganden

Als zweizählige Liganden werden häufig stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyrazin oder 4,4'-Bipyridyl verwendet.

Außer den zweizähligen Stickstoffliganden sind auch auch Diphosphaalkene als zweizählige Liganden bekannt. Die Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit dem normal polarisierten Phosphaalken 1,3-Bis[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphamethylen]benzol **XXVII** in Acetonitril führt zu dem tetrameren Kupferkomplex **XXVIII**<sup>[106]</sup> der einen zentralen Cu<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Würfel enthält.

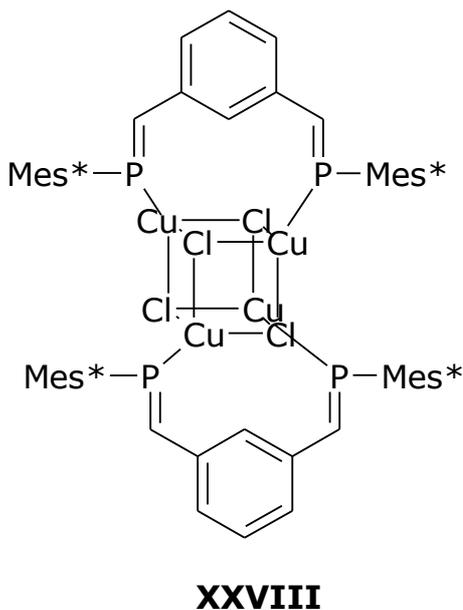
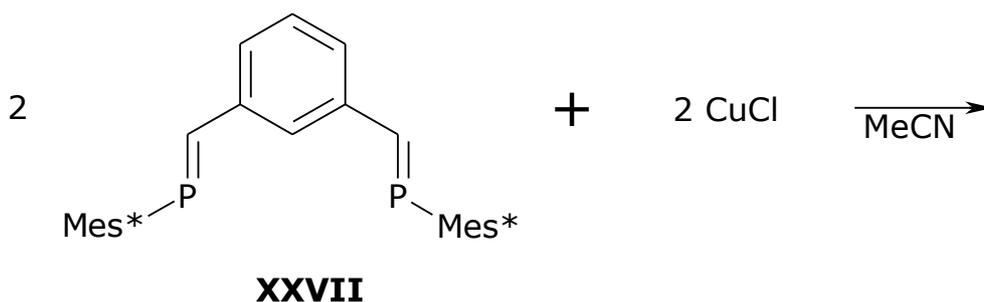


Abbildung C27: Synthese von **XXVIII**

Diphosphosphaalkene entstehen bei der Umsetzung von invers-polarisierten Phosphaalkenen mit Zinn(II)-Chlorid oder Hexachlorethan.

Bei der Reaktion des Phosphaalkens **25** mit Hexachlorethan dimerisiert das Phosphaalken unter Abspaltung des Trimethylsilylrestes zum 2,3-Diphospha-1,3-butadien **XXIX**.<sup>[123]</sup>

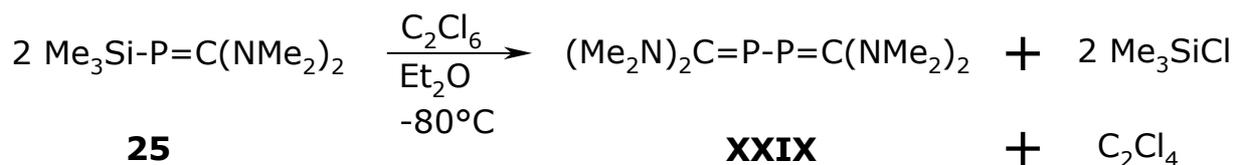


Abbildung C28: Synthese des 2,3-Diphospha-1,3-butadiens **XXIX**

Um den Rest am Phosphor zu verändern wird **25** mit Elektrophilen umgesetzt (siehe Kap. A.1.1.5). Der Phosphaalkenylrest ( $\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ) trägt also formal eine negative Ladung. Mit einem geladenen Phosphaalkenrest wird aber keine neutrale Formel  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)]$  für **27** erhalten. Durch Dimerisierung von **25** unter Abspaltung der Trimethylsilylreste würde der neutrale zweizählige Ligand **XXIX** entstehen. Es wird die Formel  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4\{\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$  erhalten. Eine protonierte Form des Phosphaalkenrestes, also das Phosphaalken **26** kann ausgeschlossen werden, da im IR-Spektrum von **27** keine Bande für eine P-H-Schwingung zu finden ist. Durch den zweizähligen Diphosphaalkenliganden **XXIX** sind polymere Strukturen wie in **R** und **S** möglich, die die Unlöslichkeit von **27** erklären.

### **7.3 Umsetzungen von 25 mit Kupfer(I)chlorid und [Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> 11 in Gegenwart von tertiären Liganden der Gruppe 15**

Bei der Zugabe einer THF-Lösung des Phosphaalkens **25** zu einer Lösung von Kupfer(I)chlorid mit einem Äquivalent Tri-*iso*-propylphosphan bzw. Tri-*iso*-propylstiban in Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  führt zu einer roten Lösung. Nach einer Stunde wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Nach Aufarbeitung werden die tiefroten Feststoffe **29** und **30** erhalten.

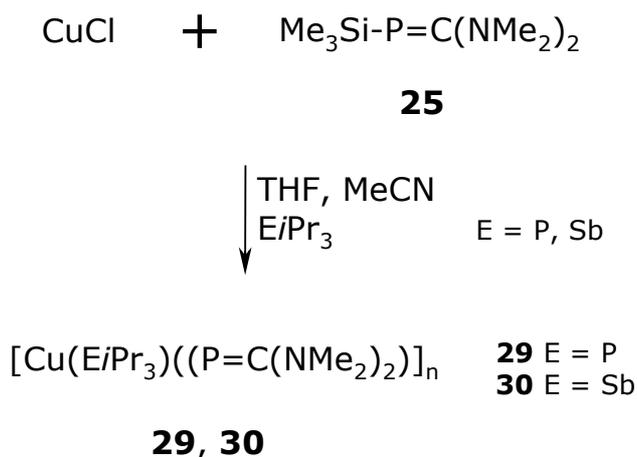


Abbildung C29: Synthese von **29** und **30**

Die Zugabe der THF-Lösung von **25** zu einer Lösung von [Kupfer(I)tetrakis(acetonitril)]-tetrafluoroborat  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  **11** mit einem Äquivalent Tri-*iso*-propylstiban in Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$  führt zu einer roten Lösung. Nach einer Stunde wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Beim Entfernen des Lösungsmittels bildet sich der tiefrote Feststoff **30**.

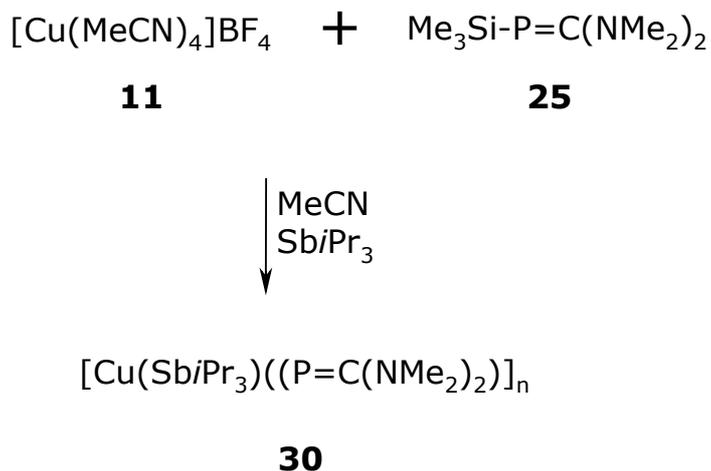


Abbildung C30: Synthese von **30**

Für die Reaktion von **25** mit Kupfer(I)chlorid und dem Kupferkomplex **11** in Gegenwart von Tri-*iso*-propylstiban werden die gleichen Produkte erhalten. Die Verbindungen **29** und **30** können als tiefrote Feststoffe in 40 bzw.

51%iger Ausbeute isoliert werden. Geht man von **11** als Edukt aus wird **30** mit 53% Ausbeute gewonnen. Sie sind in Tetrahydrofuran nur wenig, in Acetonitril relativ gut löslich. In unpolaren Lösungsmittel sind sie nicht löslich. Sie sind äußerst luft- und feuchtigkeits- und wärmeempfindlich. Auch in Acetonitrillösung zersetzten sich **29** und **30** bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden.

### 7.3.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für **29** und **30** sind in Tabelle C12 zusammengefasst.

$\delta$ $^1\text{H}$ -NMR (Kopplungskonstante [Hz])	<b>29</b>	<b>30</b>
$\text{E}((\text{CH}-(\text{CH}_3)_2)_3)$	1.21 (d, $^3J = 6.9$ )	1.29 (d, $^3J = 7.3$ )
$\text{E}((\text{CH}-(\text{CH}_3)_2)_3)$	2.08 (sept, $^3J = 6.9$ )	1.88 (sept, $^3J = 7.3$ )
N- $\text{CH}_3$	3.11	3.15

Tabelle C12:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **29** (E = P) und **30** (E = Sb)

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **30** geben sich die primären Kohlenstoffatome des Stibanliganden bei  $\delta = 26.1$  ppm zu erkennen. Die Kohlenstoffatome der Dimethylaminomethylenfunktionen führen zu einem Singulett bei  $\delta = 43.9$  ppm, und einem Dublett bei  $\delta = 44.0$  ppm mit einer Kopplungskonstante  $^3J_{\text{PC}}$  von 2.4 Hz. Das Signal bei  $\delta = 65.4$  ppm lässt sich dem CH-Kohlenstoff der Isopropylgruppe zuordnen. Ein Signal für den Methylenkohlenstoff lässt sich aufgrund der schlechten Löslichkeit von **30** nicht erkennen.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **29** zeigt ein Singulett bei  $\delta = 33.6$  ppm für den Tri-*iso*-propylphosphanliganden und ein weiteres Singulett bei  $\delta = -105.3$  ppm.

Verbindung **30** weist ein Singulett bei  $\delta = -105.6$  ppm auf.

Bei den Reaktionen mit Kupfer(I)chlorid bildet sich mit Silbernitrat kein

Silberchlorid. **29** und **30** enthalten keine Chloridionen mehr.

Die Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei beiden Verbindungen fast gleich. Sie ist Vergleich mit dem Edukt **24** ( $\delta = -46.5$  ppm) um ca. 105 ppm zu hohem Feld verschoben. Durch den Verlust der Trimethylsilylgruppe entsteht ein Phosphaalkenid und damit erhöht sich die negative Ladung auf dem Phosphoratom. Durch Eliminierung von Trimethylsilylchlorid kann ein 1:1:1-Addukt aus Kupfer(I),  $\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  und dem stabilisierenden Liganden entstehen. Ebenso wie bei **29** und **30** ist die Reaktivität von Kupferorganen gegenüber Luft und Feuchtigkeit sehr hoch. Die beiden Dimethylaminofunktionen sind nicht äquivalent. Durch die gewinkelte Anordnung an der P-C-Einheit sind die beiden Aminofunktionen unterschiedlich. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei anderen Phosphaalkenen gemacht. Auch im Ferriophosphaalken  $\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  **31** sind die Dimethylaminofunktionen unterschiedlich.<sup>[29]</sup>

Die Reaktion mit dem Kupferkomplex **11** ist zusätzlich in deuteriertem Lösungsmittel durchgeführt worden. NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen, dass das Phosphaalken komplett bereits nach 1 h zu **30** abreagiert hat. Es findet vollständige Umsetzung statt. Wegen der begrenzten Stabilität von **30** lässt sich die Verbindung nur in 53% Ausbeute isolieren. In Lösung ist **30** nur für wenige Stunden stabil.

Durch den Phosphanidliganden können zwei Kupferatome überbrückt werden. Ähnlich wie bei **2** oder bei **XXII** könnte auch hier eine Ringstruktur entstanden sein.

## 8. Umsetzung von $\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ **31** mit Kupfer(I)-Verbindungen

### 8.1 Umsetzung von **31** mit Kupfer(I)chlorid

Bei der Zugabe einer THF-Lösung von ( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-eisendicarbonyl)-bis(dimethylamino)-methylen-phosphan **31** zu einer Lösung von Kupfer(I)chlorid in Gegenwart von Tri-*iso*-propylstiban in Tetrahydrofuran bei  $-30^\circ\text{C}$  wird eine rote Lösung erhalten. Nach drei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran kann das stibanfreie 1:1-Addukt **32** isoliert werden.

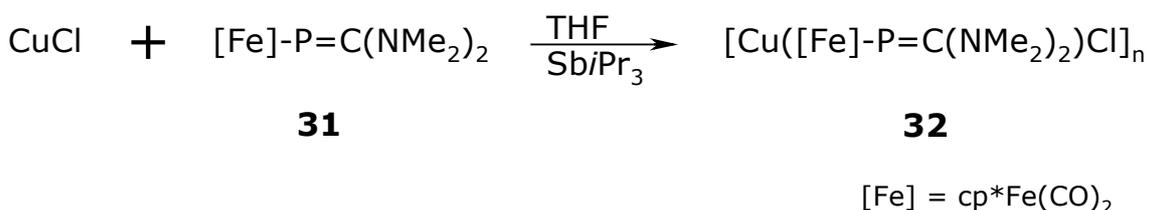


Abbildung C31: Synthese von **32**

Verbindung **32** wird nicht analysenrein erhalten. Durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie lassen sich Verunreinigungen an **31** nicht komplett abtrennen. **32** kann in einer Ausbeute von ca. 65% als dunkelroter Feststoff isoliert werden. Die Verbindung ist wenig luftempfindlich, zersetzt sich aber schnell unter Feuchtigkeitseinfluss. In unpolaren Lösungsmitteln ist **32** unlöslich. In etherischen, aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln löst sich **32** gut, es wird aber langsame Zersetzung in die Edukte beobachtet. In Acetonitril zersetzt sich **32** innerhalb von 16 h bereits bei  $-30^\circ\text{C}$ .

### 8.1.1 Spektroskopische Ergebnisse und Diskussion

Die Protonen des cp\*-Rings führen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem Singulett bei  $\delta = 1.78$  ppm. Die Protonen der Dimethylaminofunktionen werden als breites Singulett bei  $\delta = 3.07$  ppm registriert.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet sich für **32** ein Singulett bei  $\delta = -24.5$  ppm.

Im IR-Spektrum geben die terminalen Carbonylliganden zu scharfen Banden bei  $\tilde{\nu} = 1999$  und  $1953\text{ cm}^{-1}$  Anlass. Diese sind relativ zu freiem **31** zu kurzen Wellen verschoben.

Die Protonen des cp\*-Rings und die Signale für die Dimethylaminofunktionen sind im Vergleich zum Edukt **31** ( $\delta = 1.56$  ppm für cp\*;  $\delta = 2.82$  und  $2.88$  ppm für  $\text{NMe}_2$ ) mit  $\delta = 1.78$  ppm und  $\delta = 3.07$  ppm zu tieferem Feld verschoben wie es bei den Alkyl- und Arylphosphaalkenen **1**, **14**, **16**, **18**, **21** und **23** ebenfalls beobachtet wird. Auch bei **32** liegt anscheinend eine Koordination des Phosphaalkens an das Kupferion vor. Durch die Koordination des Phosphors an das Kupferzentrum wird Elektronendichte aus dem Phosphaalkensystem abgezogen und die Signale verschieben sich zu hohem Feld. Auch im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine deutliche Verschiebung des Phosphorsignals zu beobachten. Es wird mit  $\delta = -24.5$  ppm bei deutlich höherem Feld detektiert als im Edukt mit  $\delta = 135.5$  ppm. Die negative Ladung auf dem Phosphoratom vergrößert sich durch die Koordination an das Metallzentrum und die zwitterionischen Grenzstrukturen erhalten ein größeres Gewicht.

Wird die Reaktion in Acetonitril in Abwesenheit von Tri-*iso*-propylstiban durchgeführt, so wird **32** nur noch als Nebenprodukt erhalten. Neben dem Signal bei  $\delta = -24.5$  ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich zwei weitere bei  $\delta = -83.1$  ppm (Singulett) und ein breites Signal bei  $\delta = -116.2$  ppm. Als Zersetzungsprodukt des Phosphaalkens **31** lassen sich  $\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  und das Dimer  $[\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-

Spektroskopie und durch Vergleich der erhaltenen Kristalle mit literaturbekannten Daten nachweisen. Der Verbleib des restlichen Phosphaalkens ist unklar. Ähnlich wie bei der Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit dem Phosphaalken **25** werden Signale um -100 ppm erhalten. Auch hier haben sich anscheinend Phosphanid-ähnliche Systeme gebildet.

Die Spaltung von **31** mittels Zinn(II)-Chlorid zu **XXX** ist literaturbekannt.<sup>[123]</sup> Dabei entstehen  $\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-Cl}$  und das Eisen-Dimere  $[\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ .

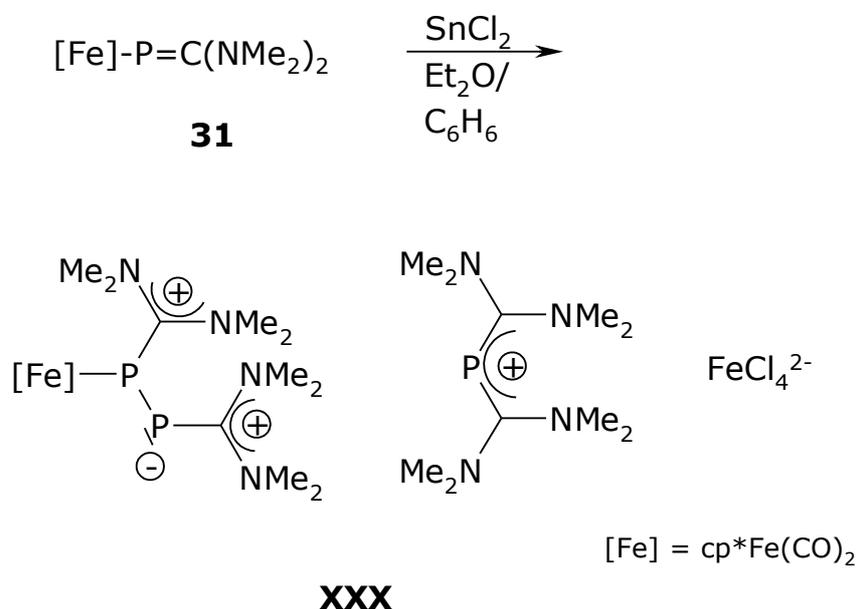


Abbildung C32: Spaltung von **31** durch  $\text{SnCl}_2$

Die Reaktionen von Zinndichlorid und Kupfer(I)chlorid mit dem Phosphaalken **31** sind somit vergleichbar.

## **D. Experimenteller Teil**

### **1. Allgemeine Arbeitsmethoden**

Alle Versuche wurden in Standard-Glasschliffapparaturen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.<sup>[124]</sup> Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einer Gasflamme im Hochvakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften<sup>[125]</sup> getrocknet, in Umlaufapparaturen absolutiert, mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

### **2. Spektroskopische Methoden**

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten und Methoden aufgenommen:

#### **IR-Spektren:**

Bruker FT-IR Vector 22, Eichung über internen IR-Laser. Angaben in Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ].

#### **NMR-Spektren:**

Alle Messungen wurden bei 295K durchgeführt. Heterokernspektren, bei

denen keine Protonenkopplungen angegeben sind, wurden  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt aufgenommen.

$^1\text{H}$ -NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (500.13 MHz)

Bruker ARX 250 (250.13 Mhz)

Interne Standards: Signal des partiell undeuterierten Lösungsmittels auf externes TMS referenziert.

$^{13}\text{C}$ -NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (125.76 MHz)

Bruker ARX 250 (62.90 Mhz)

Interne Standards: Signal des partiell undeuterierten Lösungsmittels auf externes TMS referenziert.

$^{31}\text{P}$ -NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (202.46 MHz)

Bruker ARX 250 (101.26 Mhz)

externer Standard: Phosphorsäure (85%).

**Massenspektren:**

Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das Signal innerhalb des Isotopenmusters mit der höchsten relativen Intensität.

**ESI:**

Bruker Daltonik Esquire 3000 Ionenfallen-Massenspektrometer mit

Standard-ESI-Quelle. Zerstäubungsgas: Stickstoff.

Die angegebenen Spektren sind typischerweise über 12 Einzelmessungen gemittelt.

### **Röntgenstrukturanalysen:**

Siemens-P21-Vierkreisdiffraktometer und Siemens Nonius KappaCCD, Rechner MicroVax II unter Verwendung der Programmpakete SHELXS/SHELXT.

### **Elementaranalysen:**

Die Analysen sind im mikroanalytischen Labor der Universität Bielefeld von Frau B. Michel oder bei der Firma H. Kolbe Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr, durchgeführt worden.

## **3. Ausgangsverbindungen**

*t*-BuPCl<sub>2</sub>

Dichlor-*tert*-butyl-phosphan<sup>[126]</sup>

Darstellung aus 2-Chlor-2-methylpropan, Magnesium und PCl<sub>3</sub> in Diethylether.

*t*-BuPH<sub>2</sub>

*tert*-Butyl-phosphan<sup>[127]</sup>

Darstellung aus *t*-BuPCl<sub>2</sub> und LiAlH<sub>4</sub> in Diethylenglycoldiethylether.

*t*-Bu-P(H)-SiMe<sub>3</sub>

*tert*-Butyl-(trimethylsilyl)-phosphan<sup>[128]</sup>

---

Darstellung aus *t*-BuPH<sub>2</sub>, *n*-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF.

LiP(SiMe<sub>3</sub>)(*t*-Bu)

Lithium-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)-phosphanid<sup>[128]</sup>

Darstellung aus *t*-Bu-P(H)-SiMe<sub>3</sub> und *n*-BuLi in THF.

[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I

Pentamethylthiuroniumiodid<sup>[129]</sup>

Darstellung aus (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS und Iodmethan in Diethylether.

*t*-Bu-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1**

*tert*-Butyl-bis(dimethylamino)methylenphosphan<sup>[19]</sup>

Darstellung aus LiP(SiMe<sub>3</sub>)(*t*-Bu) und [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I in THF.

CyPOCl<sub>2</sub>

Cyclohexyl-phosphonsäure-dichlorid<sup>[130]</sup>

Darstellung aus Cyclohexan, PCl<sub>3</sub> und Luftsauerstoff.

Cy-PH<sub>2</sub>

Cyclohexylphosphan<sup>[131]</sup>

Darstellung aus CyPOCl<sub>2</sub> und LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether.

Cy-P(H)-SiMe<sub>3</sub>

Cyclohexyl-trimethylsilyl-phosphan<sup>[128]</sup>

Darstellung aus CyPH<sub>2</sub>, *n*-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF.

LiP(SiMe<sub>3</sub>)Cy

Lithium-cyclohexyl-trimethylsilyl-phosphanid<sup>[129]</sup>

Darstellung aus Cy-P(H)-SiMe<sub>3</sub> und *n*-BuLi in THF.

Cy-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **14**

Cyclohexyl-bis(dimethylamino)methylen-phosphan<sup>[129]</sup>

Darstellung aus LiP(SiMe<sub>3</sub>)Cy und [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I in THF.

AdPOCl<sub>2</sub>

1-Adamantyl-phosphonsäure-dichlorid<sup>[132]</sup>

Darstellung aus 1-Bromadamantan, AlCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub> und Wasser.

AdPH<sub>2</sub>

1-Adamantylphosphan<sup>[132]</sup>

Darstellung aus AdPOCl<sub>2</sub> und LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether.

Ad-P(H)-SiMe<sub>3</sub>

1-Adamantyl-(trimethylsilyl)-phosphan<sup>[128]</sup>

Darstellung aus AdPH<sub>2</sub>, *n*-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF.

LiP(SiMe<sub>3</sub>)Ad

Lithium-1-adamantyl-(trimethylsilyl)-phosphanid<sup>[129]</sup>

Darstellung aus Ad-P(H)-SiMe<sub>3</sub> und *n*-BuLi in THF.

Ad-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

1-Adamantyl-bis(dimethylamino)methylenphosphan<sup>[129]</sup>

Darstellung aus LiP(SiMe<sub>3</sub>)Ad und [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I in THF.

PhPCl<sub>2</sub>

Dichlor-phenylphosphan<sup>[132]</sup>

Darstellung aus Benzol, AlCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub> und POCl<sub>3</sub>.

PhPH<sub>2</sub>

Phenylphosphan<sup>[133]</sup>

Darstellung aus PhPCl<sub>2</sub> und LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether.

---

Ph-P(H)-SiMe<sub>3</sub>

Trimethylsilyl-phenylphosphan<sup>[128]</sup>

Darstellung aus PhPH<sub>2</sub>, *n*-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF.

LiP(SiMe<sub>3</sub>)Ph

Lithium-(trimethylsilyl-phenyl)-phosphanid<sup>[129]</sup>

Darstellung aus Ph-P(H)-SiMe<sub>3</sub> und *n*-BuLi in THF.

Ph-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **18**

Bis(dimethylamino)methylen-phenylphosphan<sup>[129]</sup>

Darstellung aus LiP(SiMe<sub>3</sub>)Ph und [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I in THF.

MesPCl<sub>2</sub>

Dichlor-mesitylphosphan<sup>[134]</sup>

Darstellung aus Brommesitylen, *n*-BuLi und PCl<sub>3</sub> in Diethylether.

MesPH<sub>2</sub>

Mesitylphosphan<sup>[134]</sup>

Darstellung aus MesPCl<sub>2</sub> und LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether.

Mes-P(H)-SiMe<sub>3</sub>

Mesityl-(trimethylsilyl)-phosphan<sup>[128]</sup>

Darstellung aus MesPH<sub>2</sub>, *n*-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF.

LiP(SiMe<sub>3</sub>)Mes

Lithium-mesityl-(trimethylsilyl)-phosphanid<sup>[129]</sup>

Darstellung aus Mes-P(H)-SiMe<sub>3</sub> und *n*-BuLi in THF.

Mes-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **21**

Mesityl-bis(dimethylamino)methylenphosphan<sup>[110]</sup>

Darstellung aus LiP(SiMe<sub>3</sub>)Mes und [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I in THF.

---

Mes\*-PH<sub>2</sub>

Supermesitylphosphan<sup>[134]</sup>

Darstellung aus Mes\*PCl<sub>2</sub> und LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether.

Mes\*-P(H)-SiMe<sub>3</sub>

Supermesityl-(trimethylsilyl)-phosphan<sup>[128]</sup>

Darstellung aus Mes\*PH<sub>2</sub>, *n*-BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl in THF.

LiP(SiMe<sub>3</sub>)Mes\*

Lithium-(supermesityl)-(trimethylsilyl)-phosphanid<sup>[129]</sup>

Darstellung aus Mes\*-P(H)-SiMe<sub>3</sub> und *n*-BuLi in THF.

Mes\*-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **23**

Supermesityl-bis(dimethylamino)methylenphosphan<sup>[110]</sup>

Darstellung aus LiP(SiMe<sub>3</sub>)Mes\* und [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I in THF.

PipPCl<sub>2</sub>

Dichlor-piperidino-phosphan<sup>[135]</sup>

Darstellung aus Piperidin und PCl<sub>3</sub> in Diethylether.

P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Tris(trimethylsilyl)phosphan<sup>[136]</sup>

Darstellung aus PipPCl<sub>2</sub>, Lithium und Me<sub>3</sub>SiCl in THF.

LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·DME

Lithium-bis-(trimethylsilyl)-phosphanid<sup>[137]</sup>

Darstellung aus P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und MeLi in DME/*n*-Pentan.

Me<sub>3</sub>Si-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **25**

Bis(dimethylamino)methylen-(trimethylsilyl)-phosphan<sup>[19]</sup>

Darstellung aus LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=SMe]I in DME.



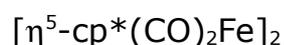
Bis(dimethylamino)methylenphosphan<sup>[113]</sup>

Darstellung aus  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  **25** und Ethanol in Diethylether.



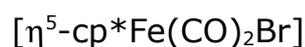
1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien<sup>[138]</sup>

Darstellung aus 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon und  $\text{MeMgI}$  in Diethylether.



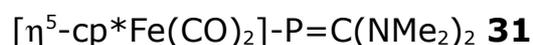
[Bis[(dicarbonyl)-pentamethylcyclopentadienyl]-eisen(0)]<sup>[139]</sup>

Darstellung aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{cp}^*\text{H}$  in *n*-Decan.



(Pentamethylcyclopentadienyl)-dicarbonyl-eisenbromid<sup>[140]</sup>

Darstellung aus  $[\eta^5\text{-cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  und Brom in THF.



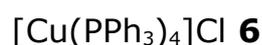
Bis(dimethylamino)methylen-(pentamethylcyclopentadienyl-dicarbonyl-eisen)-phosphan<sup>[29]</sup>

Darstellung aus  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  **25** und  $[\eta^5\text{-cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{Br}$  in *n*-Pentan.



Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)chlorid<sup>[141]</sup>

Darstellung aus Kupfer(I)chlorid und Trimethylphosphit in Chloroform.



Tetrakis(triphenylphosphan)kupfer(I)chlorid<sup>[67]</sup>

Darstellung aus Kupfer(I)chlorid und Triphenylphosphan in THF.



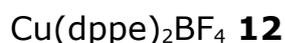
Tetrakis((triphenylphosphan)kupfer(I)-chlorid)<sup>[142]</sup>

Darstellung aus Kupfer(I)chlorid und Triphenylphosphan in Benzol.



[Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat<sup>[68]</sup>

Darstellung aus Kupfer(I)oxid und Trifluorboran-Diethylether-Komplex in Acetonitril.



[Bis(1,2-bis-diphenylphosphinoethan)kupfer(I)]-tetrafluoroborat<sup>[143]</sup>

Darstellung aus  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  **11** und dppe in Dichlormethan.



Triisopropylphosphan<sup>[144]</sup>

Darstellung aus 2-Chlorpropan, Magnesium und  $\text{PCl}_3$  in THF.



Triisopropylstiban<sup>[145]</sup>

Darstellung aus 2-Chlorpropan, Magnesium und  $\text{SbCl}_3$  in Diethylether.



Trimethylstiban<sup>[145]</sup>

Darstellung aus Iodmethan, Magnesium und  $\text{SbCl}_3$  in Diethylether.

Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben oder standen im Arbeitskreis ACII zur Verfügung.

## 4. Versuchsbeschreibungen

### 4.1 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $\text{CuCl}$

Eine Lösung von 0.30 g (1.6 mmol) **1** in 30 ml *n*-Pentan wird bei 0°C langsam zu der Lösung von 0.16 g (1.6 mmol)  $\text{CuCl}$  in 30 ml Acetonitril getropft. Man rührt den Ansatz 3 h bei Raumtemperatur, filtriert und engt das Filtrat zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 50 ml *n*-Pentan suspendiert und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Es werden 0.35 g (76%)  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3\{\mu\text{-P}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_3]$  (**3**) als orangefarbener Feststoff erhalten.

Das Rohprodukt wird in wenigen ml Acetonitril aufgenommen und bei -30°C ca. 2 Wochen gelagert. Dabei werden orangefarbene Kristalle von **3** als Solvat mit 3 Molekülen Acetonitril gewonnen (vgl. Abschnitt G).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 1.28 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 13.0$  Hz, 9 H, *t*Bu), 3.30 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -22.3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 32.2 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.7 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 191.5 (s, br,  $\text{CN}_2$ )

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{N}_6\text{P}_3$	ber.:	C: 37.76	H: 7.40	N: 9.79
861.75 g/mol	gef.:	C: 37.81	H: 7.35	N: 9.67

### 4.2 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $\text{CuBr}$

Eine Lösung von 0.20 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml *n*-Pentan wird bei 0°C langsam zu der Lösung von 0.14 g (1.0 mmol) CuBr in 30 ml Acetonitril getropft. Man rührt den Ansatz 16 h bei Raumtemperatur und engt die Reaktionslösung bis zur Trockene ein und kristallisiert aus Acetonitril um. Es werden 0.12 g (37%)  $[\text{Cu}(t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Br}]_3$  (**4**) als orangefarbener Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 1.31 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 13.8$  Hz, 9 H, *t*Bu), 3.25 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -23.8

MS (ESI) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 915.07 (**4** - Br)

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{N}_6\text{P}_3$  ber.: C: 32.59 H: 6.38 N: 8.44

995.10 g/mol gef.: C: 32.57 H: 6.46 N: 8.53

### 4.3 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit CuI

Eine Lösung von 0.23 g (1.2 mmol) **1** in 30 ml *n*-Pentan wird bei -20°C langsam zur Suspension von 0.23 g (1.2 mmol) CuI in 30 ml Acetonitril getropft. Nach zwei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Dabei werden 0.19 g (42%)  $[\text{Cu}(t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{I}]_n$  (**5**) als orangefarbener Feststoff erhalten.

---

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 1.33 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 12.5$  Hz, 9 H, *t*Bu), 3.28 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -24.2

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{CuIN}_2\text{P}$	ber.:	C: 28.54	H: 5.59	N: 7.40
378.7 g/mol	gef.:	C: 28.65	H: 5.53	N: 7.52

#### 4.4.1 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ (**6**)

Eine *n*-Pentanlösung von 0.21 g (1.1 mmol) **1** wird bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam zu einer THF-Lösung von 1.06 g (1.1 mmol) **6** getropft. Nach der Zugabe wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit 40 ml *n*-Pentan versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Es werden 0.31 g  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Cl}]_n$  (**8**) als gelber Feststoff erhalten, der noch  $\text{PPh}_3$  enthält.

#### 4.4.2 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$ (**7**)

Eine *n*-Pentanlösung von 0.18 g (1.0 mmol) **1** wird bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam zu einer THF-Lösung von 0.36 g (1.0 mmol) **7** getropft. Nach der Zugabe wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit 35 ml *n*-Pentan versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Es werden 0.33 g  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Cl}]_n$  (**8**) als gelber Feststoff erhalten, der noch  $\text{PPh}_3$  enthält.

#### 4.4.3 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $\text{CuCl}$ und $\text{PPh}_3$

0.13 g (1.3 mmol)  $\text{CuCl}$  werden in 30 ml THF suspendiert. Es werden 0.35 g (1.3 mmol)  $\text{PPh}_3$  zugegeben und für 15 min auf  $40^\circ\text{C}$  erhitzt. Diese Lösung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt und es wird langsam eine THF-Lösung von 0.25 g (1.3 mmol) **1** zugegeben. Nach der Zugabe wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit 40 ml *n*-Pentan versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

Es werden 0.34 g  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Cl}]_n$  (**8**) als gelber Feststoff erhalten, der noch  $\text{PPh}_3$  enthält.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.28 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 12.4$  Hz, 9 H, *t*Bu), 3.12 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ ), 7.09-7.16 (m, 9 H), 7.44 (m, 6 H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 6.1, -18.6

#### 4.5 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $\text{CuCl}$ und $\text{P}i\text{Pr}_3$

0.11 g (1.1 mmol)  $\text{CuCl}$  werden in 30 ml THF suspendiert. Es werden 0.17 g (1.1 mmol)  $\text{P}i\text{Pr}_3$  zugegeben und für 15 min auf  $35^\circ\text{C}$  erhitzt. Diese Lösung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt und es wird langsam eine THF-Lösung von 0.21 g (1.1 mmol) **1** zugegeben. Nach der Zugabe wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Es werden 0.27 g (51%)  $[\text{Cu}(\text{P}i\text{Pr}_3)(t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Cl}]_n$  (**9**) als hellgelber Feststoff erhalten.

---

---

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 18 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ),  
1.24 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 12.8$  Hz, 9 H, *t*Bu), 2.11  
(sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ),  
3.05 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ )  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 26.4, -15.2

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{ClCuN}_2\text{P}_2$	ber.:	C: 48.31	H: 9.46	N: 6.26
447.49 g/mol	gef.:	C: 48.21	H: 9.51	N: 6.12

#### 4.6 Umsetzung von *t*Bu-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**) mit CuCl und Sb/Pr<sub>3</sub>

0.14 g (1.4 mmol) CuCl werden in 30 ml THF suspendiert. Es werden 0.36 g (1.5 mmol) Sb/Pr<sub>3</sub> zugegeben und für 15 min auf 30°C erhitzt. Diese Lösung wird auf -30°C abgekühlt und es wird langsam eine THF-Lösung von 0.28 g (1.4 mmol) **1** zugegeben. Nach der Zugabe wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Es werden 0.46 g (62%)  $[\text{Cu}(\text{Sb}/\text{Pr}_3)(\text{tBu-P=C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Cl}]_n$  (**10**) als orangefarbener Feststoff erhalten.

---

---

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) $\delta$ [ppm] =	1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 18 H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ), 1.30 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz, 9 H, <i>t</i> Bu), 1.91 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ), 3.16 (s, 12 H, $\text{NMe}_2$ )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) $\delta$ [ppm] =	-17.4

## Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{ClCuN}_2\text{PSb}$	ber.:	C: 40.16	H: 7.87	N: 5.20
538.27 g/mol	gef.:	C: 40.27	H: 7.94	N: 5.04

#### 4.7.1 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (**11**)

Bei  $0^\circ\text{C}$  wird langsam eine *n*-Pentanlösung von 0.20 g (1.0 mmol) **1** zu einer THF-Lösung von 0.31 g (1.0 mmol) **11** gegeben. Nach der Zugabe wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und zwei mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert.

Es werden 0.21 g (62%)  $[\text{Cu}(t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)]_3(\text{BF}_4)_3$  (**13**) als gelber Feststoff erhalten.

#### 4.7.2 Umsetzung von $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ (**12**)

Bei  $0^\circ\text{C}$  wird langsam eine *n*-Pentanlösung von 0.24 g (1.2 mmol) **1** zu einer THF-Lösung von 0.66 g (1.0 mmol) **12** gegeben. Nach der Zugabe wird für 4 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und zwei mal mit je 5 ml THF gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert.

---

Es werden 0.19 g (57%)  $[\text{Cu}(\text{tBu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)]_3(\text{BF}_4)_3$  (**13**) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 1.20 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 15.8$  Hz, 9 H, tBu), 3.28 (s, 6 H, NMe<sub>2</sub>), 3.32 (s, 6 H, NMe<sub>2</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -33.1

MS (ESI) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 251.7 (**13** - 3(BF<sub>4</sub>)), 931.2 (**13** - BF<sub>4</sub>)

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{B}_3\text{Cu}_3\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_3$	ber.:	C: 31.92	H: 6.25	N: 8.27
1014.23 g/mol	gef.:	C: 31.84	H: 6.31	N: 8.19

#### 4.8 Umsetzung von Cy-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**14**) mit CuCl

Eine Lösung von 0.29 g (1.3 mmol) **14** in 35 ml THF wird bei 0°C langsam zu der Lösung von 0.13 g (1.3 mmol) CuCl in 30 ml Acetonitril getropft. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt aus THF umkristallisiert.

Es werden 0.25 g (66%)  $[\text{Cu}(\text{Cy-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Cl}]_n$  (**15**) als orangefarbener Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.67 – 2.14 (m, 11 H, Cy), 3.37 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -20.6

#### 4.9.1 Umsetzung von Ad-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**16**) mit CuCl

Eine Lösung von 0.29 g (1.1 mmol) **16** in 25 ml THF wird bei 0°C langsam zu der Lösung von 0.11 g (1.1 mmol) CuCl in 30 ml Acetonitril getropft. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt aus THF umkristallisiert.

Es werden 0.31 g [Cu(Ad-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl]<sub>n</sub> (**17**) als gelber Feststoff erhalten, der noch **16** enthält.

#### 4.9.2 Umsetzung von Ad-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**16**) mit [Cu{P(OMe)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>]Cl (**3**)

Eine Lösung von 0.38 g (1.4 mmol) **16** in 30 ml THF wird bei -30°C langsam zu der Lösung von 0.67 g (1.4 mmol) **3** in 40 ml THF getropft. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird aus THF umkristallisiert.

Es werden 0.36 g [Cu(Ad-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl]<sub>n</sub> (**17**) als gelber Feststoff erhalten, der noch **16** enthält.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = 1.57 – 2.00 (m, Ad), 3.28 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = -13.9

#### 4.10 Umsetzung von Ph-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**18**) mit [Cu{P(OMe)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>]Cl (**3**)

Eine Lösung von 0.10 g (0.5 mmol) **18** in 30 ml *n*-Pentan wird bei 0°C langsam zu der Lösung von 0.20 g (0.5 mmol) [Cu{P(OMe)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>]Cl **3** in 40 ml THF getropft. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird 16 h gerührt, der gelbe Feststoff abfiltriert und aus THF umkristallisiert.

Es werden 0.10 g [Cu(Ph-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl]<sub>3</sub> (**19**) (66%) als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ [ppm] = 2.99 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>), 7.14 (m, 3 H, Ph), 7.45 (s, br, 2 H, Ph)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ [ppm] = -34.3

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ [ppm] = 44.5 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 127.1 (s, p-Ph), 128.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.0 Hz, o-Ph), 135.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13.7 Hz, m-Ph), 137.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 10.2 Hz, ipso-Ph), 193.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 26.4 Hz, CN<sub>2</sub>)

Elementaranalyse [%]

C <sub>33</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	ber.:	C: 43.00	H: 5.57	N: 9.12
921.72 g/mol	gef.:	C: 43.09	H: 5.68	N: 9.24

#### 4.11 Umsetzung von Ph-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**18**) mit [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (**11**)

Eine Lösung von 0.41 g (2.0 mmol) **18** in 30 ml THF wird bei 0°C langsam zu der Lösung von 0.31 g (1.0 mmol) **11** in 35 ml THF getropft. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert, vier mal mit 15 ml *n*-Pentan gewaschen und getrocknet.

Es werden 0.53 g [Cu{Ph-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**20**) (91%) als gelber

Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 2.98 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ ), 7.26 (m, 3 H, Ph),  
7.42 (s, br, 2 H, Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -43.1

MS (ESI) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 479.2 (**20** –  $\text{BF}_4$ )

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{P}_2$	ber.:	C: 46.12	H: 6.05	N: 9.88
566.83 g/mol	gef.:	C: 46.21	H: 6.10	N: 9.79

#### 4.12 Umsetzung von Mes-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (21) mit CuCl

Eine Lösung von 0.26 g (1.3 mmol) **18** in 20 ml *n*-Pentan wird bei -30°C langsam zu der Lösung von 0.13 g (1.3 mmol) CuCl in 25 ml Acetonitril getropft. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Es findet keine Reaktion statt.

NMR der Reaktionslösung:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$  [ppm] = -43.1

#### 4.13 Umsetzung von Mes-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (21) mit [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (11)

Zur Suspension von 0.31 g (1.0 mmol) **11** in 15 ml THF werden 0.25 g (1.0 mmol)  $\text{Sb}i\text{Pr}_3$  zugegeben und für 30 min auf 40°C erhitzt. Diese Lösung wird auf -30°C abgekühlt und es wird eine Lösung von 0.74 g (2.0 mmol)

**21** in 35 ml THF langsam zugegeben. Nach der Zugabe wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Zugaben von 25 ml *n*-Pentan bildet sich ein hellgelber Feststoff. Dieser wird abfiltriert, zwei mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Es werden 0.20 g (32%)  $[\text{Cu}\{\text{Mes-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2]\text{BF}_4$  (**22**) als hellgelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 2.18 (s, 6 H, *p*-Ph-Me<sub>2</sub>), 2.31, (s, 12 H, *o*-Ph-Me<sub>2</sub>), 2.87 (s, br, 24 H, NMe<sub>2</sub>), 6.83 (s, 2 H, Ph)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 19.9 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Ph), 22.3 (s, *o*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph), 43.2 (s, br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 128.4 (s, C<sub>Phenyl</sub>), 129.3 (s, C<sub>Phenyl</sub>), 132.5 (s, C<sub>Phenyl</sub>), 136.4 (s, C<sub>Phenyl</sub>), 192.2 (s, br, CN<sub>2</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -45.0

MS (ESI) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 563.3 (**22** – BF<sub>4</sub>)

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{P}_2$	ber.:	C: 46.12	H: 6.05	N: 9.88
650.99 g/mol	gef.:	C: 46.21	H: 6.10	N: 9.79

#### 4.14 Umsetzungen von Mes\*-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**23**) mit Kupfer(I)-halogeniden und Kupfer(I)chlorid-Komplexen

Zu einer Lösung bzw. Suspension von 1 mmol der Kupferverbindung (siehe Tabelle D1) wird bei 0°C eine Lösung von 0.37 g (1.0 mmol) **23** in THF langsam zugegeben. Nach der Zugabe wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels kann nur **23** als Phosphorkomponente dedektiert werden.

Vorgelegte Kupferverbindung	Lösungsmittel
CuCl	MeCN
CuBr	MeCN
CuI	MeCN
CuCl + Sb/Pr <sub>3</sub>	THF
[Cu{P(OMe) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ]Cl <b>3</b>	THF
[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <b>6</b>	THF

Tabelle D1: untersuchte Kupferverbindungen  
für die Umsetzung mit **23**

#### 4.15 Umsetzung von Mes\*-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**23**) mit [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (**11**)

Zur Suspension von 0.26 g (0.8 mmol) **11** in 15 ml THF werden 0.21 g (0.8 mmol) Sb/Pr<sub>3</sub> zugegeben und für 40 min auf 35°C erhitzt. Diese Lösung wird auf -30°C abgekühlt und es wird eine Lösung von 0.58 g (1.6 mmol) **23** in 30 ml THF langsam zugegeben. Nach der Zugabe wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein gelber öliger Feststoff zurück. Dieser wird aus *n*-Pentan/THF umkristallisiert.

Es werden 0.52 g (37%) [Cu{Mes\*-P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**24**) als gelber Feststoff erhalten.

Der gelbe Feststoff wird in wenigen ml THF aufgenommen und bei +6°C ca. 3 Wochen gelagert. Dabei werden gelbe Kristalle von **24** gewonnen (vgl. Abschnitt G).

---

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.28 (s, 18 H, p-Ph-*t*Bu), 1.67, (s, 36 H, o-Ph-*t*Bu), 2.48 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>), 3.11 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>), 7.44 (s, 2 H, Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -28.4

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{P}_2$	ber.:	C: 62.55	H: 7.07	N: 6.34
883.31 g/mol	gef.:	C: 62.63	H: 7.17	N: 6.24

#### 4.16.1 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**25**) mit CuCl

Eine Lösung von 0.30 g (1.5 mmol) **25** in 30 ml THF wird bei  $-20^\circ\text{C}$  langsam zu der Lösung von 0.30 g (3.0 mmol) CuCl in 30 ml Acetonitril getropft. Man rührt den Ansatz 1 h bei dieser Temperatur, erwärmt auf Raumtemperatur und filtriert den roten Feststoff ab. Dieser wird drei mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es werden 0.36 g (72%)  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})_2\text{Cu}_4\text{Cl}_4]$  (**27**) als roter Feststoff erhalten.

#### 4.16.2 Umsetzung von $\text{H-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**26**) mit CuCl

Eine Lösung von 0.13 g (1.0 mmol) **26** in 20 ml THF wird bei  $-20^\circ\text{C}$  langsam zu der Lösung von 0.20 g (2.0 mmol) CuCl in 25 ml Acetonitril getropft. Man rührt den Ansatz 1 h bei dieser Temperatur, erwärmt auf Raumtemperatur und filtriert den roten Feststoff ab. Dieser wird zwei mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es werden 0.20 g (62%)  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})_2\text{Cu}_4\text{Cl}_4]$  (**27**) als roter Feststoff erhalten.

#### 4.16.3 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**25**) mit $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$ (**3**)

Eine Lösung von 0.28 g (1.3 mmol) **25** in 20 ml THF wird bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam zu der Lösung von 0.63 g (2.6 mmol) **3** in 30 ml THF getropft. Man rührt den Ansatz 2 h bei dieser Temperatur, erwärmt auf Raumtemperatur und filtriert den roten Feststoff ab. Dieser wird zwei mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es werden 0.28 g (66%)  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})_2\text{Cu}_4\text{Cl}_4]$  (**27**) als roter Feststoff erhalten.

#### 4.16.4 Umsetzung von $\text{H-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**26**) mit $[\text{Cu}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]\text{Cl}$ (**3**)

Eine Lösung von 0.15 g (1.2 mmol) **26** in 20 ml THF wird bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam zu der Lösung von 0.57 g (2.4 mmol) **3** in 25 ml THF getropft. Man rührt den Ansatz 2 h bei dieser Temperatur, erwärmt auf Raumtemperatur und filtriert den roten Feststoff ab. Dieser wird zwei mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es werden 0.20 g (52%)  $[(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P})_2\text{Cu}_4\text{Cl}_4]$  (**27**) als roter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse [%]

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_2$

658.26 g/mol

Ber.: C: 18.25    H: 3.68    Cl: 21.54    Cu: 38.61    N: 8.51    P: 9.41

gef.: C: 18.38    H: 3.73    Cl: 20.86    Cu: 38.59    N: 8.48    P: 9.48

#### 4.17 Umsetzungen von **27** mit weiteren Liganden

Zu einer Suspension von 0.27 g (0.4 mmol) **27** in 30 ml THF wird bei 0°C langsam eine Lösung von 2.0 mmol des Liganden (siehe Tabelle D2) in 30 ml THF zugegeben und für 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wird für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, zwei mal mit je 5 ml THF gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es finden sich keine Hinweise auf Reaktionen von **27**.

In jedem Fall wird ausschließlich **27** unzersetzt zurück gewonnen.

NEt <sub>3</sub>
P(OMe) <sub>3</sub>
PPh <sub>3</sub>
P <i>i</i> Pr <sub>3</sub>
P <i>n</i> Bu <sub>3</sub>
SbMe <sub>3</sub>
Sb <i>i</i> Pr <sub>3</sub>

Tabelle D2:

untersuchte Liganden

#### 4.18 Umsetzungen von **27** mit Silbersalzen

Zu einer Suspension von 0.27 g (0.4 mmol) **27** in 50 ml THF werden bei 0°C 2.0 mmol AgCN bzw. AgNO<sub>3</sub> bzw. AgBF<sub>4</sub> zugegeben und für 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Im Falle von AgBF<sub>4</sub> zersetzt **27** zu einem

undefinierbaren schwarzen Öl.

Bei AgCN und AgNO<sub>3</sub> wird nach Erhitzen unter Rückfluss für 30 min der rote Feststoff abfiltriert, zwei mal mit je 5 ml THF gewaschen und getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, zwei mal mit je 5 ml THF gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es finden sich keine Hinweise auf Reaktionen von **27**.

In jedem Fall wird ausschließlich **27** unzersetzt zurück gewonnen.

#### 4.19 Umsetzungen von **27** mit *t*Bu-NC und LiC≡CPh

Bei 0°C wird langsam eine Lösung von 2.0 mmol von LiC≡CPh bzw. *t*Bu-NC in 40 ml THF zu einer Suspension von 0.27 g (0.4 mmol) **27** in 30 ml THF gegeben und für 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Im Falle von Lithiumphenylacetylid zersetzt sich **27** zu einem schwarz-braunen undefinierbaren Öl.

Wird die Reaktionslösung mit *t*Bu-NC auf 35°C erhitzt so zersetzt sich **27** ebenfalls. Es bildet sich ein undefinierbares schwarzes hochviskoses Öl.

#### 4.20 Umsetzung von **27** mit Wasser

Zu einer Suspension von 0.40 g (0.6 mmol) **27** in 30 ml THF wird langsam eine Lösung von 0.1 ml (5.5 mmol) Wasser in 30 ml THF zugegeben und für 45 min auf 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, zwei mal mit je 5 ml THF gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Es bleiben 0.13 g (0.4 mmol) (*N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium)

phosphonsäureanhydrid (**28**) zurück.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 3.44 (s, 24 H,  $\text{NMe}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 12.9

#### 4.21 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**25**) mit $\text{CuCl}$ und $\text{P}i\text{Pr}_3$

0.10 g (1.0 mmol)  $\text{CuCl}$  werden in 30 ml THF suspendiert. Es werden 0.16 g (1.0 mmol)  $\text{P}i\text{Pr}_3$  zugegeben und für 15 min auf  $35^\circ\text{C}$  erhitzt. Diese Lösung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt und es wird langsam eine THF-Lösung von 0.20 g (1.0 mmol) **25** zugegeben. Nach der Zugabe wird für 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Es werden 0.19 g (40%)  $[\text{Cu}(\text{P}i\text{Pr}_3)(\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)]_n$  (**29**) als tiefroter Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 1.21 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 18 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ),  
2.08 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3 H,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ), 3.11 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 33.6, -105.3

#### 4.22.1 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**25**) mit $\text{CuCl}$ und $\text{Sb}i\text{Pr}_3$

0.10 g (1.0 mmol)  $\text{CuCl}$  werden in 30 ml THF suspendiert. Es werden 0.25 g (1.0 mmol)  $\text{Sb}i\text{Pr}_3$  zugegeben und für 30 min auf  $40^\circ\text{C}$  erhitzt. Diese Lösung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt und es wird langsam eine THF-Lösung von 0.20 g (1.0 mmol) **25** zugegeben. Nach der Zugabe wird für 1 h bei dieser

Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Es werden 0.23 g (51%)  $[\text{Cu}(\text{SbiPr}_3)(\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)]_n$  (**30**) als tiefroter Feststoff erhalten.

#### 4.22.2 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**25**) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (**11**) und $\text{SbiPr}_3$

0.33 g (1.1 mmol) **11** werden in 30 ml THF suspendiert. Es werden 0.28 g (1.1 mmol)  $\text{SbiPr}_3$  zugegeben und für 30 min auf 40°C erhitzt. Diese Lösung wird auf -30°C abgekühlt und es wird langsam eine THF-Lösung von 0.22 g (1.1 mmol) **25** zugegeben. Nach der Zugabe wird für 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Es werden 0.26 g (53%)  $[\text{Cu}(\text{SbiPr}_3)(\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)]_n$  (**30**) als tiefroter Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 1.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ),  
1.88 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 3 H,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ ), 3.15 (s, 12 H,  $\text{NMe}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = -105.6

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  [ppm] = 26.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 43.9 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 44.0  
(d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz), 65.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

#### 4.23 Umsetzung von $\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**31**) mit $\text{CuCl}$

0.15 g (1.5 mmol)  $\text{CuCl}$  werden in 35 ml THF suspendiert. Es werden 0.38 g (1.5 mmol)  $\text{SbiPr}_3$  zugegeben und für 30 min auf 35°C erhitzt. Diese Lösung

---

wird auf  $-30^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und es wird langsam eine THF-Lösung von 0.51 g (1.5 mmol) **31** zugegeben. Nach der Zugabe wird für 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus THF umkristallisiert.

Es werden 0.44 g  $[\text{Cu}(\text{cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{Cl}]_n$  (**32**) als tiefroter Feststoff erhalten, der noch **31** enthält.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.78 (s, 15 H, cp\*), 3.07 (s, br, 12 H, NMe<sub>2</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -24.5

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1953, 1999 (s) ( $\nu(\text{CO})$ )

## E. Zusammenfassung

Die Chemie von Phosphaalkenen wird seit der Synthese des ersten Phosphaalkens mit lokalisierter Doppelbindung von *Becker*<sup>[6]</sup> intensiv untersucht. Bereits wenige Jahre später sind erste Phosphaalkene synthetisiert worden<sup>[17]</sup> in denen die Polarität der Doppelbindung nicht den Paulingschen Elektronegativitäten  $P^{\delta+}C^{\delta-}$  entspricht<sup>[46]</sup>, sondern in denen mit  $P^{\delta-}C^{\delta+}$  inverse Polarität beobachtet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sind invers polarisierte Phosphaalkene vom Typ  $R-P=C(NMe_2)_2$  verwendet worden. Aufgrund der Dimethylaminofunktionen wird Elektronendichte aus der Doppelbindung auf das Phosphoratom verschoben.

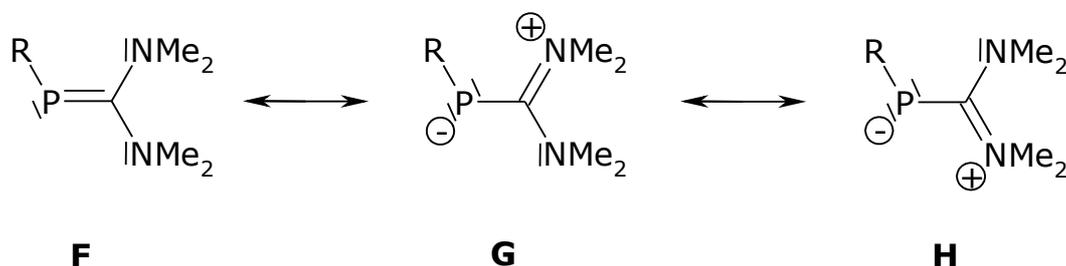
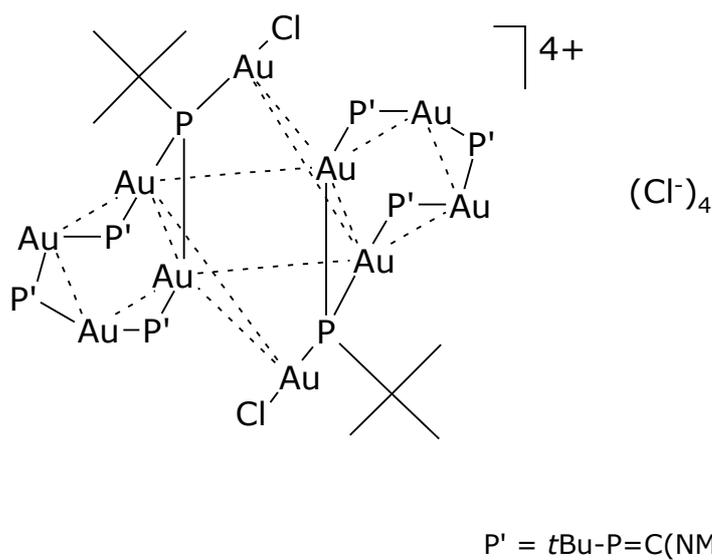


Abbildung E1: Grenzstrukturen von invers polarisierten Phosphaalkenen vom Typ  $R-P=C(NMe_2)_2$

Die Chemie von invers polarisierten Phosphaalkenen wird vom zusätzlichen Elektronenpaar am Phosphor bestimmt. Sie können als weiche Liganden für elektronenreiche Übergangsmetallfragmente dienen.

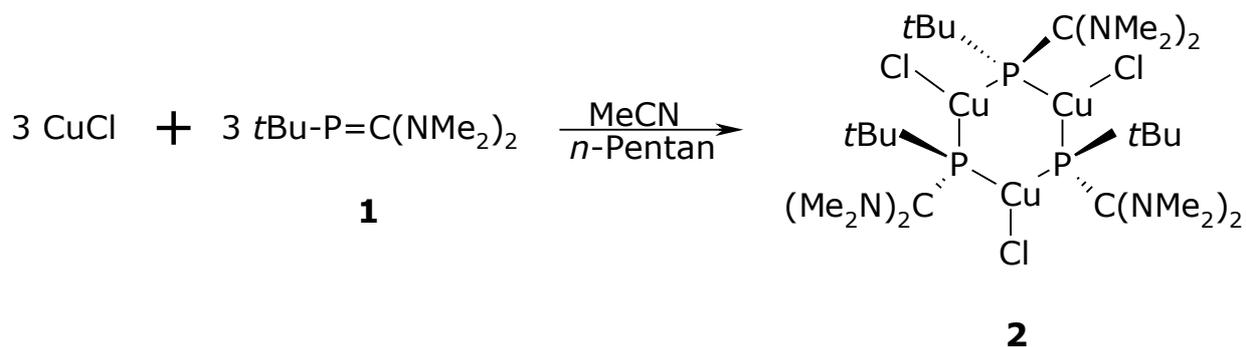
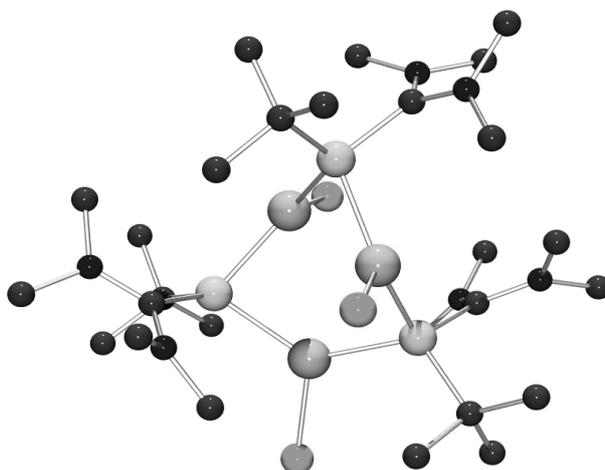
Untersuchungen zur Koordination von  $tBu-P=C(NMe_2)_2$  **1** an  $PPh_3AuCl$  führt zu dem zehnkernigen Goldcluster **XIV**, der bislang das einzige Beispiel für einen Cluster aus Gold(I) und invers polarisierten Phosphaalkenen darstellt. Die Synthese ist, anders als bei vielen anderen Goldclustern, im Gramm-Maßstab möglich.<sup>[58]</sup>

Abbildung E2: Goldcluster **XIV**

Neben überbrückenden Phosphaalkenliganden werden auch *tert*-Butylphosphandiid-Einheiten, die durch Spaltung des Phosphaalkens entstanden sind, gefunden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Koordinationsfähigkeit von invers polarisierten Phosphaalkenen gegenüber dem leichten Homologen des Goldes, Kupfer untersucht worden.

Setzt man das Phosphaalken  $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  **1** mit Kupfer(I)chlorid analog zur Darstellung des Clusters **XIV** entsprechenden Reaktion um, so wird nicht die Spaltung des Phosphaalkens beobachtet. Es wird ein 3:3-Addukt aus Phosphaalken und Kupfer(I)chlorid erhalten. In sich gebildeten Kupfer-Komplex **2** sind jeweils zwei Kupferatome durch ein Phosphaalken überbrückt.

Abbildung E3: Synthese von **2**Abbildung E4: Molekülstruktur von **2**

Die Bildung von **2** verläuft, ähnlich wie bei der Synthese des Goldclusters **XIV**, fast quantitativ. In der Festkörperstruktur werden Phosphor-Kupfer-Bindungsabstände von 2.23 bis 2.29 Å gefunden. Sie liegen damit im gleichen Bereich wie in bisher bekannten Phosphanid-überbrückten Kupfer(I)-Komplexen. Die Bindungen zu den Dimethylaminofunktionen sind nicht mehr äquivalent. Der zwitterionische Charakter und die damit einhergehende Schwächung der Doppelbindung (von 1.71 Å in **1** auf ~1.80 Å in **2**) nimmt zu. Das Phosphaalken **1** reagiert wie ein Phosphanidion.

Umsetzungen mit weiteren Kupfer(I)halogeniden führen zu fast äquivalenten spektroskopischen Ergebnissen, aber nicht zu Einkristallen, die für die Strukturbestimmung tauglich wären. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nimmt sehr stark ab. Im Falle von Kupfer(I)bromid wird ebenfalls ein 3:3-Addukt gebildet, bei Kupfer(I)iodid lässt sich nur aufgrund der Elementaranalyse darauf schließen, dass es sich um ein Addukt aus gleichen Teilen Phosphaalken und Kupfer(I)halogenid handelt.

Auch bei der Umsetzung der Phosphaalkene **14**, **16**, **18** und **30** mit Kupfer(I)chlorid werden immer 1:1-Addukte aus Phosphaalken und Kupfer(I)chlorid erhalten, die mit **2** vergleichbare spektroskopische Daten aufweisen.

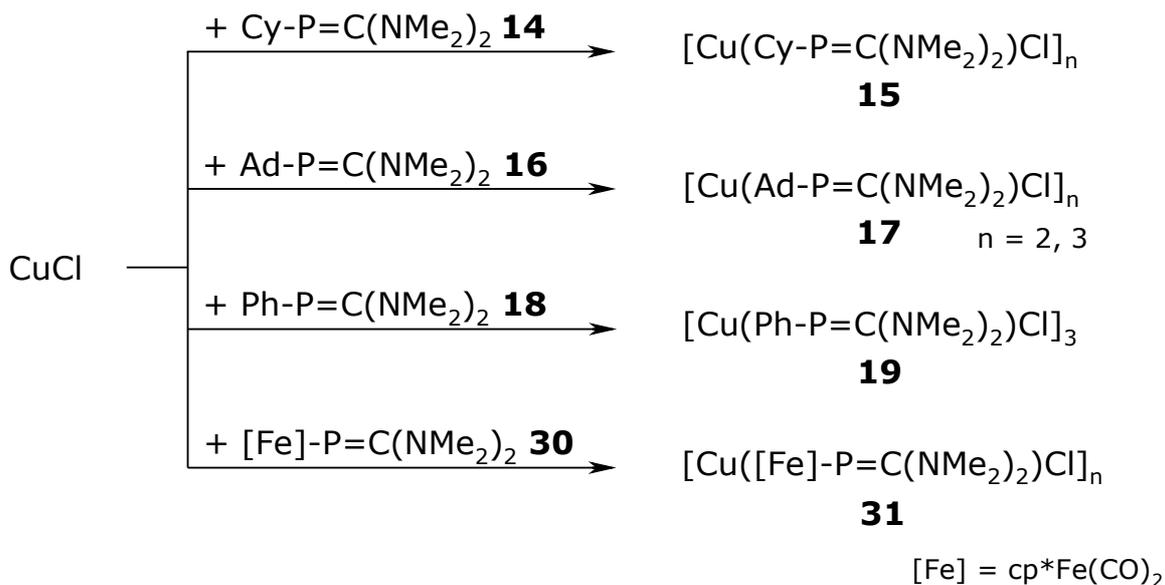


Abbildung E5: Synthese der Komplexe **15**, **17**, **19** und **31**

Je größer der Rest am Phosphoratom wird, desto instabiler werden die entstehenden Addukte. Durch Zersetzung in Lösung von **15**, **17** und **31** in die Edukte gelingt die Aufreinigung nicht. Die analysenreine Darstellung gelingt nur bei **19**. Bei der Synthese von **31** werden wie bei der Reaktion von **30** mit Zinn(II)chlorid<sup>[124]</sup> als Zersetzungsprodukte cp\*Fe(CO)<sub>2</sub>-Cl und [cp\*Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nachgewiesen.

Wird der sterische Anspruch am Phosphoratom noch weiter erhöht, so lässt sich im Falle des Mesitylphosphaalkens **21** nur noch in Lösung eine Reaktion mit Kupfer(I)chlorid nachweisen, beim Supermesitylphosphaalken **23** ist keine Reaktion mehr zu beobachten.

Das stabilste Addukt aus Kupfer(I)halogenid und invers polarisiertem Phosphaalken ist **2**. Daher sind Untersuchungen zum Einfluss von tertiären Liganden auf die Bildung der Komplexe bei der Reaktion von Kupfer(I)chlorid mit dem *tert*-Butylphosphaalken **1** durchgeführt worden. Es bilden sich stets die 1:1:1-Addukte aus Kupfer(I)chlorid, Phosphaalken **1** und tertiärem Liganden. Die spektroskopischen Daten für **8**, **9** und **10** sind denen von **2** sehr ähnlich.

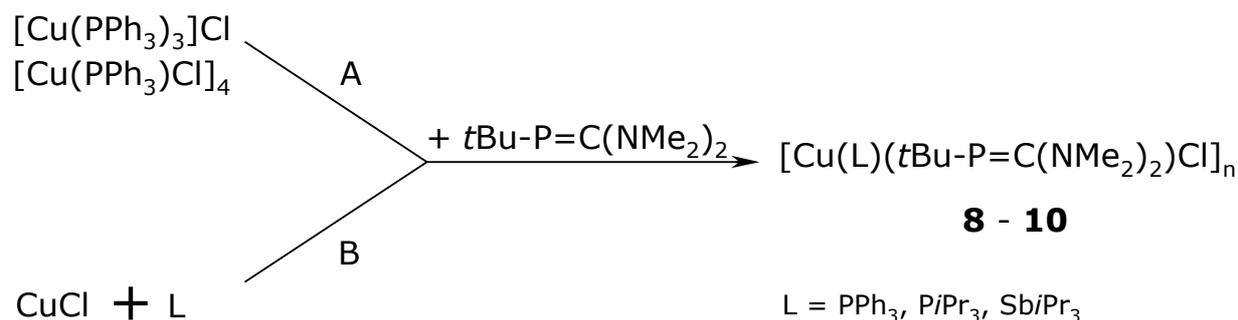
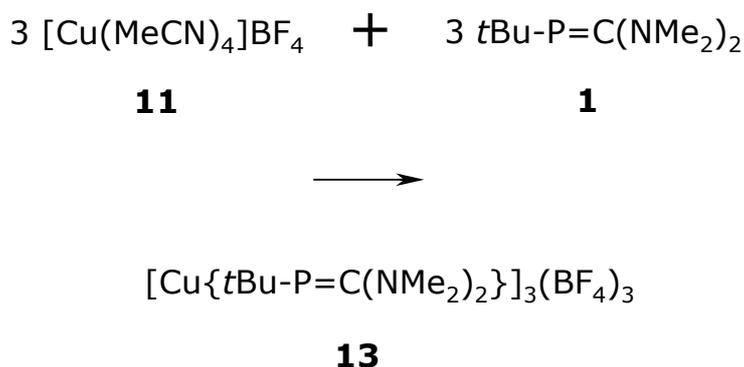
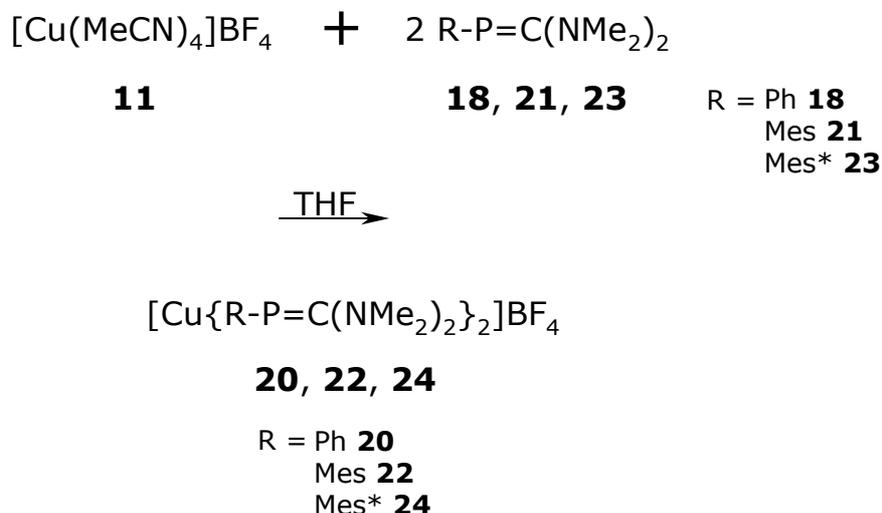


Abbildung E6: Synthese von **8-10**

Durch leichtes Erwärmen oder Lösen in polaren Lösungsmitteln wird der Ligand schnell wieder abgegeben und es bildet sich wieder **2**. Anders als bei vielen literaturbekannten Beispielen scheint hier der tertiäre Ligand keine strukturbildende Funktion zu haben.<sup>[101]</sup>

Wird das Halogenidion gegen das wenig-koordinierende Tetrafluoroboratanion ausgetauscht, so ändert sich das Bild teilweise. Im Falle des *tert*-Butylphosphaalkens **1** bildet sich ebenfalls das 3:3-Addukt **13** wie bei der Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid. Bei den Phosphaalkenen **18**,

**21** und **23**, die aromatische Substituenten am Phosphor tragen, bilden sich die 2:1-Addukte **20**, **22** und **24** aus zwei Phosphaalkenen und einer Cu(I)-BF<sub>4</sub>-Einheit. Die Produkte **13**, **20**, **22** und **24** sind sehr instabil. In Lösung lässt sich die Rückreaktion zu den Edukten beobachten, da innerhalb weniger Stunden die Phosphaalkene als Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden können.

Abbildung E7: Synthese von **13**Abbildung E8: Synthese von **20**, **22** und **24**

Im Festkörper von **24** wird eine leicht gewinkelte Anordnung an der zentralen P-Cu-P-Einheit gefunden. Die Abstände Phosphor-Kupfer werden zu 2.2081(5) und 2.2282(5) Å bestimmt.

Wie auch bei den Kupfer(I)-Halogeniden nimmt das *tert*-Butylphosphaalken **1** hier eine Sonderstellung ein. Die Bildung von 3:3-Addukten ist nur bei *tert*-Butylphosphaalken **1** bevorzugt.

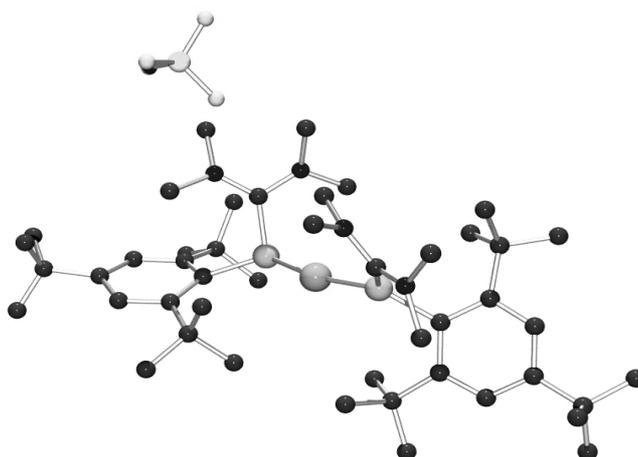


Abbildung E9: Molekülstruktur von **24**

Die Zugabe von tertiären Liganden zum Kupferkomplex **11** führt nicht dazu, dass der Ligand ins Produkt eingebaut wird. Durch Koordination an das Kupferzentrum wird die Löslichkeit des Kupfer-tetrafluoroboratsalzes erhöht. Erst jetzt verlaufen die Reaktionen in zufriedenstellenden Ausbeuten. Sobald der Ligand entfernt wird, zersetzen sich **20**, **22** und **24** in Lösung wieder.

Bei der Reaktion der Phosphaalkene **25** und **26** mit Kupfer(I)chlorid wird der Rest am Phosphor abgespalten und es bildet sich die unlösliche Spezies **27** mit der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_4\{(\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{Cl}_4\}]_n$ . Der Rest des Phosphaalkens ( $\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ) ist weiterhin intakt, wie die Untersuchungen zur Reaktivität zeigen. Bei Umsetzung mit Wasser wird (*N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium)phosphonsäureanhydrid **28** als einzige Phosphorkomponente gefunden.

Die Bildung von Koordinationspolymeren bei der Reaktion von Kupfer(I)-Halogeniden mit Phosphanidionen oder deren Vorläufern wie Silylphosphanen wird häufig beobachtet.

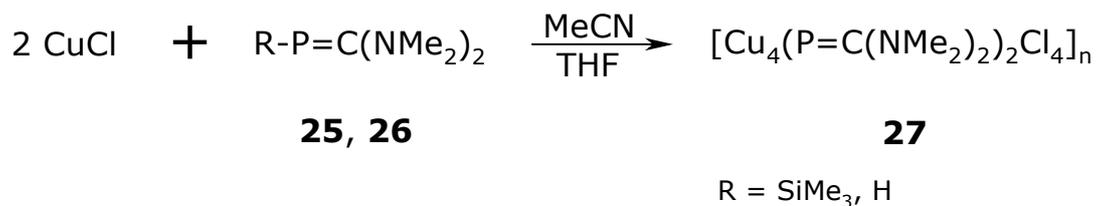
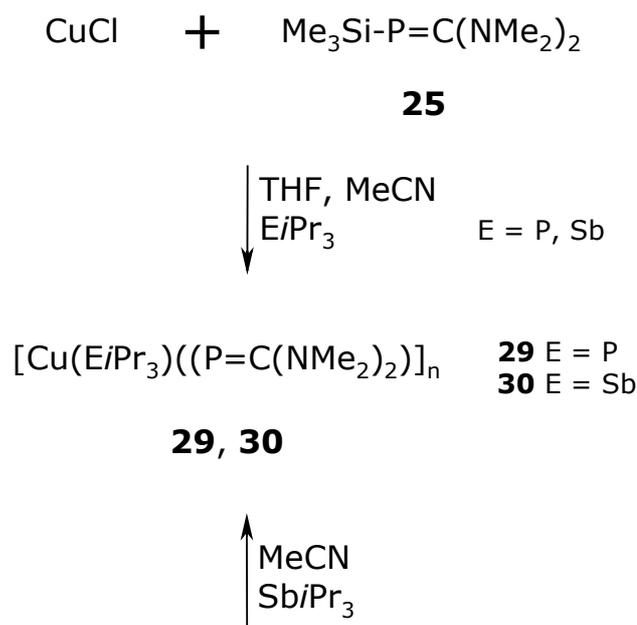


Abbildung E10: Synthese von **27**

**27** lässt sich nicht durch Anbieten weiterer Liganden wie tertiären Phosphanen oder tertiären Stibanen in Lösung bringen. Durch den zweizähligen Liganden (P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> lässt sich eine polymere Strukturen für **27** vermuten und damit die Unlöslichkeit und Inertheit erklären.

Wenn aber bei der Reaktion von **25** mit Kupfer(I)chlorid Tri-*iso*-propylphosphan oder Tri-*iso*-propylstiban zugesetzt werden, so entstehen [Cu(E*i*Pr<sub>3</sub>)(P=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (E = P **29**, Sb **30**) als äußerst luft-, feuchtigkeits- und wärmeempfindliche Produkte.

Das gleiche Ergebnis wird bei der Reaktion von [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> **11** mit dem Phosphaalken **25** erhalten.

Abbildung E11: Synthese von **29** und **30**

Bei der Synthese von **30** durch die Umsetzung von **11** mit dem Phosphaalken **25** wird in Lösung ausschließlich die Bildung von **30** beobachtet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die Bildungstendenz von Komplexen aus invers polarisierten Phosphaalken und Gold(I) auf das leichte Homologe Kupfer(I) übertragen lassen. Die homolytische Spaltung von invers polarisierten Phosphaalkenen in Phosphiniden und Carben wird aber nicht beobachtet.

Die untersuchten Phosphaalkene zeigen zwei verschiedene Koordinationsmoden. Bei Kupfer(I)-Halogeniden werden zwei Kupferzentren durch ein Phosphaalken überspannt. Untersuchungen an Kupfer(I)-Komplexen mit dem wenig-nucleophilen Tetrafluoroboratanion führen im Falle von aromatisch substituierten Phosphaalkenen zur einfachen Koordination von Phosphaalkenen an das Metallzentrum.

Tertiäre Liganden der Gruppe 15 werden nur bei Kupfer(I)chlorid in den Komplex eingebaut, lassen sich aber auch bereits bei leicht erhöhter Temperatur einfach wieder entfernen. Im Falle von  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  **11** dienen die Liganden nur zur Erhöhung der Löslichkeit und werden nicht in die instabilen Komplexe **13**, **20**, **22** und **24** eingebaut.

Von den Phosphaalkenen **25** und **26** wird bei bei der Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid der Rest am Phosphor abgespalten und es bildet sich das unlösliche, äußerst stabiles Koordinationspolymer  $[\text{Cu}_4((\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{Cl}_4)]_n$ , in dem der Phosphaalkenylrest  $\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  noch intakt ist. Bei der Reaktionsführung mit tertiären Liganden werden lösliche, sehr luft-, feuchtigkeits- und wärmeempfindliche Spezies vom Typ  $[\text{Cu}(\text{E}i\text{Pr}_3)((\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)]_n$  (E = P **29**, Sb **30**) erhalten. Durch die Phosphanidionen können ähnlich wie in **2** zwei Kupferatome überbrückt werden und es könnten sich Ringstrukturen ausbilden.

## F. Literatur

- [1] F. Kraft, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 634-645.
- [2] a) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140-2145; b) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493-4503; c) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 884-887.
- [3] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *81*, 1769-1770.
- [4] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 433.
- [5] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907-908.
- [6] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242-254.
- [7] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [8] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 16-19.
- [9] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771-784.
- [10] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 578.
- [11] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4957-4960.
- [12] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Chem.* **1981**, *10*, 357-358.
- [13] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 85-90.
- [14] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886-4888.
- [15] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513-515.
- [16] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 130-142.
- [17] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. I. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 1925-1926.
- [18] K. Issleib, H. Schmidt, E. Leißring, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 406-408.
- [19] L. Weber, O. Kaminski, *Synthesis* **1995**, 158.
- [20] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 144-148.
- [21] R. Appel, B. Laubach, M. Siray, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4447-4448.
- [22] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 47-57.
- [23] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 33-39.
- [24] R. Appel, P. Kölling, I. Krieger, M. Siray, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *23*, 970-972.
- [25] L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 292-310.
- [26] G. Gudat, E. Niecke, W. Malissch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687-1698.
- [27] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 223-226.
- [28] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1784-1794.
- [29] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569-570.
- [30] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050-1051.
- [31] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*,

- 5217-5227.
- [32] R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259-361.
- [33] C. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 322-323.
- [34] R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3419-3423.
- [35] T. A. van der Knaap, C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 991-997.
- [36] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31-36.
- [37] A. Merien, J. P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1975-1978.
- [38] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595-4597.
- [39] T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *18*, 47-50.
- [40] R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 814-824.
- [41] G. Becker, W. Uhl, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 41-56.
- [42] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, *56*, 2433-2443.
- [43] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 905-906.
- [44] E. Niecke, D. A. Wildtbredt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 72-73.
- [45] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 76-77.
- [46] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin **1995**.
- [47] E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5111-5114.
- [48] E. P. O. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2843-2855.
- [49] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korokin, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 229.
- [50] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1784-1794.
- [51] J. Grobe, D. Le Van, U. Althoff, B. Krebs, M. Dartmann, R. Gleiter, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 385-394.
- [52] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425-2441.
- [53] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, W. W. Schoeller, A. Sundermann, K. K. Laali, *Organometallics* **1999**, *18*, 4216-4221.
- [54] L. Weber, S. Uthmann, H.-G. Stammler, B. Neumann, W. W. Schoeller, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2369-2381.
- [55] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513-515.
- [56] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 655-664.
- [57] J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, R. Fröhlich, A. Schiemann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, C29-C33.
- [58] L. Weber, U. Lassahn, H.-G. Stammler, B. Neumann, K. Karaghiosoff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3272-3277.
- [59] T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjies, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C33-C36.
- [60] A. A. Spiridonov, *Kupfer in der Geschichte der Menschheit*, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1987**.
- [61] F. H. Jardin, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, *17*, 115-163.
- [62] J. Jander, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 14. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart **1995**.

- [63] R. Colton, J. H. Canterford, *Halids of the first row transition metals*, Wiley, New York **1969**, 485-574.
- [64] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* **1966**, Kupfer Teil B Lieferung 4, 1456.
- [65] F. H. Jardine, L. Rule, A. G. Vohra, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2, 238-240.
- [66] G. Costa, E. Reisenhöfer, L. Stefani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 2581-2584.
- [67] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 87-89.
- [68] H. Meerwein, V. Hederich, K. Wunderlich, *Arch. Pharm.* **1958**, 291, 541-554.
- [69] G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 139-142.
- [70] M. Kubota, D. L. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 769-773.
- [71] J. R. Black, W. Levason, M. D. Spicer, M. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3129-3136.
- [72] G. A. Bowmaker, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, J. C. Kiklea, B. W. Skalton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1697-1705.
- [73] P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 777-783.
- [74] A. Heterington, W. Levason, M. D. Spicer, *Polyhedron* **1990**, 9, 1609-1612.
- [75] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometalchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1993**.
- [76] A. Camus, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 441-446.
- [77] H. O. House, W. L. Respass, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3128-3148.
- [78] H. Hashimoto, T. Noma, T. Kawaki, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 891-893.
- [79] K. Wada, M. Tamura, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6656-6658.
- [80] M. R. Reich, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1923**, 177, 322-324.
- [81] J. A. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 10, 999-1003.
- [82] E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, 8, 1067-1079.
- [83] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 122, 8008-8014.
- [84] R. Lingnau, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 409-410.
- [85] G. Wilkinson, T. S. Pieper, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 32-37.
- [86] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5114-5117.
- [87] T. Tsuda, H. Habu, S. Hurguchi, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5930-5932.
- [88] H. Werner, H. Otto, T. Ngo-Khac, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 123-136.
- [89] Q. T. Anderson, E. Erkizia, R. Rebecca, *Organometallics* **1998**, 17, 4917-4920.
- [90] T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 658-659.
- [91] J. P. Fackler, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3913-3920.
- [92] L. E. McCandlish, E. C. Bissell, D. Coucouvanis, J. P. Fackler, K. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7357-7359.
- [93] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279-317.
- [94] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 208-209.
- [95] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 257-261.
- [96] R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrodtt, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4002-4005.
- [97] J. Besinger, J. Treptow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 512-515.
- [98] R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clerac, D. Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S.

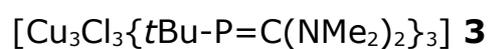
- Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933-2936.
- [99] S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786-790.
- [100] S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Clust. Sci.* **1996**, *7*(3), 351-369.
- [101] S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407-1416.
- [102] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364-1367.
- [103] N. Zhu, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1067-1075.
- [104] D. Fenske, J. F. Corrigan, in *Metal Clusters in Chemistry* (Eds.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, Vol 3.
- [105] J. A. Tiehof, J. K. Stulick, P. W. R. Corfield, D. W. Meek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, *20*, 1141-1142.
- [106] A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernadinelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1685-1688.
- [107] D. J. Brauer, G. Hessler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2370-2375.
- [108] C. Meyer, H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2576-2578.
- [109] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257-261.
- [110] H. Oehme, E. Leißring, H. Meyer, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 407-408.
- [111] L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Augart, *Organometallics* **1987**, *6*, 2484-2488.
- [112] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019-6090.
- [113] G. H. Birum, J. D. Wilson, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2730-2734.
- [114] T. H. Lemmen, G. V. Goeden, J. C. Huffmann, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3680-3685.
- [115] P. M. Graham, R. D. Pike, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5121-5132.
- [116] J. C. Dayason, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1950-1957.
- [117] M. R. Churchill, R. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 166-171.
- [118] P. C. Healy, J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 115-136.
- [119] L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 185-199.
- [120] J. M. Moreno, J. Suarez-Varela, E. Colacio, J. C. Avila-Roson, M. A. Hildago, D. Martin-Ramos, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1591-1595.
- [121] M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, A. Honda, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2771-2775.
- [122] J.-M. Quasdorff, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, Bielefeld **1995**.
- [123] L. Weber, J.-M. Quasdorff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1935-1940.
- [124] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York **1986**.
- [125] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (Ost) **1988**.
- [126] S. H. Metzger, O. H. Basedow, A. F. Isbell, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 627-630.
- [127] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42-52.
- [128] L. Weber, M. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5401-5408.
- [129] H. Lecher, C. Heuck, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *438*, 169-184.
- [130] R. Graf, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 9-19.
- [131] H. Stetter, W. Last, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3364-3366.
- [132] B. Buchner, F. Lockhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 755-756.

- [133] F. Pass, H. Schindlbauer, *Mh. Chem.* **1959**, *90*, 148-156.
- [134] H. Goldwhite, J. Kaminski, G. Millhauser, J. Ortiz, M. Vargas, L. Vertal, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 21-25.
- [135] R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Chem.* **1985**, *15*, 149-153.
- [136] E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis* **1988**, 330.
- [137] G. Fritz, W. Höldrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104-114.
- [138] D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466.-469.
- [139] R. B. King, M. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287-297.
- [140] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 3, F. Enke Verlag, Stuttgart **1981**, 1953.
- [141] J. C. Bommer, K. W. Morse, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 592-596.
- [142] G. Costa, E. Reisenhöfer, L. Stefani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 2581-2584.
- [143] P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 777-783.
- [144] H. J. Breuning, W. Kanig, *Phosphorus Sulfur* **1982**, *12*, 149-159.
- [145] D. C. Mente, J. L. Mills, R. E. Mitchell, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 123-126.
- [146] T. H. Lemmen, G. V. Goeden, J. C. Huffmann, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3680-3685.

## G. Anhang

Im folgenden sind die zu den Röntgenstrukturen gehörigen Kristalldaten wiedergegeben. Es gelten dabei folgende Bezeichnungen:

krum01:



kruem03:



Table 1. Crystal data and structure refinement for krum01.

Identification code	krum01
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C27 H63 Cl3 Cu3 N6 P3 + 3 CH3CN
Formula weight	984.88
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	
a = 11.89600(10) Å	alpha = 111.5450(7) deg.
b = 20.2510(3) Å	beta = 92.6080(9) deg.
c = 22.6080(3) Å	gamma = 104.6330(9) deg.
Volume	4843.34(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.351 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.603 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2064
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.18 x 0.08 mm <sup>3</sup> , orange irregular
Theta range for data collection	2.92 to 27.48 deg.
Index ranges	-15<=h<=15, -26<=k<=26, -29<=l<=28
Reflections collected / unique	59601 / 22042 [R(int) = 0.036]
Completeness to theta = 27.48	99.2%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8825 and 0.6449
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	22042 / 0 / 967
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.007
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0850 [15885]
R indices (all data)	R1 = 0.0638, wR2 = 0.0942
Largest diff. peak and hole	0.816 and -0.526 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for krum01.  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	572(1)	-948(1)	2382(1)	20(1)
Cu(2)	-2218(1)	-1111(1)	2057(1)	20(1)
Cu(3)	-952(1)	-369(1)	3390(1)	20(1)
Cl(1)	2249(1)	-1204(1)	1969(1)	27(1)
Cl(2)	-3306(1)	-2284(1)	1380(1)	30(1)
Cl(3)	122(1)	852(1)	3762(1)	27(1)
P(1)	-554(1)	-695(1)	1708(1)	18(1)
P(2)	-2858(1)	-678(1)	3014(1)	19(1)
P(3)	286(1)	-1057(1)	3340(1)	18(1)
N(1)	705(2)	803(1)	2219(1)	22(1)
N(2)	-945(2)	510(1)	1507(1)	24(1)
N(3)	-4376(2)	36(1)	2688(1)	21(1)
N(4)	-3039(2)	744(1)	3607(1)	22(1)

N(5)	-573(2)	-2144(1)	3819(1)	28(1)
N(6)	-830(2)	-2549(1)	2723(1)	22(1)
C(1)	-236(2)	282(1)	1827(1)	20(1)
C(2)	712(2)	1578(1)	2573(1)	30(1)
C(3)	1797(2)	657(2)	2392(1)	28(1)
C(4)	-2233(2)	212(2)	1377(2)	33(1)
C(5)	-509(3)	1119(2)	1300(1)	32(1)
C(6)	-432(2)	-1161(2)	824(1)	25(1)
C(7)	739(2)	-770(2)	682(1)	30(1)
C(8)	-466(2)	-1955(2)	724(1)	27(1)
C(9)	-1458(2)	-1193(2)	362(1)	34(1)
C(10)	-3486(2)	90(1)	3108(1)	19(1)
C(11)	-4660(2)	-484(2)	2009(1)	27(1)
C(12)	-5196(2)	488(2)	2874(1)	28(1)
C(13)	-2950(2)	1454(2)	3559(1)	32(1)
C(14)	-2547(2)	818(2)	4244(1)	26(1)
C(15)	-4074(2)	-1374(1)	3171(1)	23(1)
C(16)	-5188(2)	-1704(2)	2669(1)	30(1)
C(17)	-4400(2)	-1029(2)	3842(1)	34(1)
C(18)	-3545(2)	-1998(2)	3141(1)	28(1)
C(19)	-408(2)	-1977(1)	3293(1)	21(1)
C(20)	-840(3)	-1650(2)	4409(1)	38(1)
C(21)	-444(3)	-2841(2)	3839(2)	48(1)
C(22)	-1853(2)	-3181(2)	2630(1)	32(1)
C(23)	-410(2)	-2577(2)	2120(1)	29(1)
C(24)	1653(2)	-645(1)	3977(1)	21(1)
C(25)	1447(2)	-136(2)	4625(1)	28(1)
C(26)	2158(2)	-1246(2)	4039(1)	29(1)
C(27)	2547(2)	-175(2)	3716(1)	30(1)
Cu(4)	4942(1)	3166(1)	2037(1)	21(1)
Cu(5)	7266(1)	4414(1)	2309(1)	20(1)
Cu(6)	7547(1)	2953(1)	1930(1)	19(1)
Cl(4)	2941(1)	2621(1)	1948(1)	32(1)
Cl(5)	6586(1)	4833(1)	1595(1)	27(1)
Cl(6)	7892(1)	2255(1)	2475(1)	26(1)
P(4)	5794(1)	4267(1)	2889(1)	19(1)
P(5)	8913(1)	4071(1)	2266(1)	20(1)
P(6)	5827(1)	2489(1)	1273(1)	20(1)
N(7)	6117(2)	3544(1)	3673(1)	22(1)
N(8)	6760(2)	4815(1)	4186(1)	23(1)
N(9)	9756(2)	4600(1)	1362(1)	26(1)
N(10)	10440(2)	3643(1)	1382(1)	22(1)
N(11)	6524(2)	2371(1)	86(1)	30(1)
N(12)	5265(2)	3078(1)	400(1)	22(1)
C(28)	6247(2)	4202(1)	3637(1)	19(1)
C(29)	6941(2)	3415(2)	4093(1)	29(1)
C(30)	5246(2)	2855(2)	3247(1)	29(1)
C(31)	7529(2)	5500(2)	4191(1)	28(1)
C(32)	6572(2)	4833(2)	4826(1)	31(1)
C(33)	4879(2)	4945(1)	3088(1)	23(1)
C(34)	4001(2)	4678(2)	2468(1)	27(1)
C(35)	4194(2)	4895(2)	3636(1)	35(1)
C(36)	5584(2)	5752(1)	3241(1)	30(1)
C(37)	9791(2)	4112(1)	1628(1)	22(1)

C (38)	9585 (2)	5325 (2)	1717 (2)	33 (1)
C (39)	9816 (3)	4443 (2)	677 (1)	38 (1)
C (40)	11513 (2)	3860 (2)	1112 (1)	31 (1)
C (41)	10199 (2)	2894 (1)	1371 (1)	25 (1)
C (42)	10040 (2)	4315 (1)	2991 (1)	24 (1)
C (43)	10792 (2)	5123 (2)	3201 (1)	35 (1)
C (44)	10831 (2)	3812 (2)	2891 (1)	28 (1)
C (45)	9312 (2)	4241 (2)	3516 (1)	27 (1)
C (46)	5868 (2)	2665 (1)	534 (1)	23 (1)
C (47)	7686 (2)	2304 (2)	241 (1)	40 (1)
C (48)	6132 (3)	2105 (2)	-608 (1)	45 (1)
C (49)	5664 (2)	3508 (2)	12 (1)	32 (1)
C (50)	4180 (2)	3178 (2)	648 (1)	27 (1)
C (51)	5129 (2)	1449 (1)	951 (1)	25 (1)
C (52)	5945 (2)	1005 (2)	612 (1)	35 (1)
C (53)	4860 (2)	1279 (2)	1549 (1)	31 (1)
C (54)	3981 (2)	1224 (2)	499 (1)	33 (1)
N (13)	2086 (4)	-3292 (3)	2664 (2)	149 (3)
C (55)	2178 (3)	-3050 (2)	1608 (2)	61 (1)
C (56)	2123 (4)	-3189 (2)	2200 (3)	78 (1)
N (14)	3977 (3)	3312 (2)	4782 (2)	76 (1)
C (57)	3148 (3)	1887 (2)	4294 (2)	76 (1)
C (58)	3596 (3)	2692 (2)	4568 (2)	53 (1)
N (15)	5647 (3)	1942 (2)	4954 (2)	70 (1)
C (59)	6927 (4)	3108 (2)	5876 (2)	83 (1)
C (60)	6213 (3)	2458 (2)	5361 (2)	48 (1)
N (16)	9256 (2)	3439 (2)	5008 (1)	49 (1)
C (61)	10217 (3)	2802 (2)	4041 (2)	42 (1)
C (62)	9681 (2)	3161 (2)	4584 (2)	33 (1)
N (17)	3167 (3)	5388 (2)	876 (2)	68 (1)
C (63)	4894 (3)	6189 (2)	1790 (2)	40 (1)
C (64)	3947 (3)	5745 (2)	1285 (2)	46 (1)
N (18)	10758 (4)	3870 (2)	-615 (2)	75 (1)
C (65)	13006 (4)	4112 (2)	-563 (2)	66 (1)
C (66)	11802 (5)	3982 (2)	-588 (2)	62 (1)

P (3) -C (19)	1.798 (3)
P (3) -C (24)	1.907 (2)
N (1) -C (1)	1.334 (3)
N (1) -C (3)	1.471 (3)
N (1) -C (2)	1.475 (3)
N (2) -C (1)	1.355 (3)
N (2) -C (5)	1.459 (3)
N (2) -C (4)	1.470 (3)
N (3) -C (10)	1.345 (3)
N (3) -C (11)	1.471 (3)
N (3) -C (12)	1.474 (3)
N (4) -C (10)	1.342 (3)
N (4) -C (13)	1.460 (3)
N (4) -C (14)	1.470 (3)
N (5) -C (19)	1.361 (3)
N (5) -C (20)	1.448 (4)
N (5) -C (21)	1.474 (4)
N (6) -C (19)	1.343 (3)
N (6) -C (23)	1.461 (3)
N (6) -C (22)	1.467 (3)
C (6) -C (7)	1.530 (4)
C (6) -C (8)	1.530 (4)
C (6) -C (9)	1.541 (3)
C (15) -C (18)	1.527 (4)
C (15) -C (16)	1.533 (3)
C (15) -C (17)	1.533 (4)
C (24) -C (25)	1.522 (4)
C (24) -C (27)	1.531 (4)
C (24) -C (26)	1.534 (4)
Cu (4) -P (6)	2.2639 (7)
Cu (4) -P (4)	2.2876 (7)
Cu (4) -Cl (4)	2.3222 (7)
Cu (5) -P (5)	2.2332 (7)
Cu (5) -P (4)	2.2596 (7)
Cu (5) -Cl (5)	2.2821 (7)
Cu (5) -Cu (6)	2.8758 (4)
Cu (6) -P (6)	2.2368 (6)
Cu (6) -P (5)	2.2611 (7)
Cu (6) -Cl (6)	2.2822 (7)
P (4) -C (28)	1.811 (2)
P (4) -C (33)	1.903 (3)
P (5) -C (37)	1.833 (3)
P (5) -C (42)	1.898 (2)
P (6) -C (46)	1.831 (3)
P (6) -C (51)	1.895 (3)
N (7) -C (28)	1.336 (3)
N (7) -C (30)	1.463 (3)
N (7) -C (29)	1.468 (3)
N (8) -C (28)	1.367 (3)
N (8) -C (31)	1.452 (3)
N (8) -C (32)	1.464 (3)
N (9) -C (37)	1.338 (3)
N (9) -C (38)	1.463 (3)
N (9) -C (39)	1.472 (3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for krum01.

Cu (1) -P (1)	2.2610 (7)
Cu (1) -P (3)	2.2871 (7)
Cu (1) -Cl (1)	2.3372 (7)
Cu (1) -Cu (3)	3.0550 (4)
Cu (2) -P (1)	2.2439 (7)
Cu (2) -P (2)	2.2641 (7)
Cu (2) -Cl (2)	2.2920 (7)
Cu (2) -Cu (3)	2.9539 (4)
Cu (3) -P (2)	2.2287 (6)
Cu (3) -P (3)	2.2495 (7)
Cu (3) -Cl (3)	2.2875 (7)
P (1) -C (1)	1.831 (3)
P (1) -C (6)	1.901 (3)
P (2) -C (10)	1.839 (2)
P (2) -C (15)	1.895 (3)

N(10)-C(37)	1.353(3)
N(10)-C(41)	1.462(3)
N(10)-C(40)	1.476(3)
N(11)-C(46)	1.361(3)
N(11)-C(47)	1.461(3)
N(11)-C(48)	1.469(3)
N(12)-C(46)	1.333(3)
N(12)-C(50)	1.462(3)
N(12)-C(49)	1.464(3)
C(33)-C(35)	1.533(4)
C(33)-C(36)	1.536(4)
C(33)-C(34)	1.541(3)
C(42)-C(44)	1.520(4)
C(42)-C(45)	1.531(4)
C(42)-C(43)	1.535(4)
C(51)-C(54)	1.528(3)
C(51)-C(52)	1.530(4)
C(51)-C(53)	1.541(4)
N(13)-C(56)	1.145(6)
C(55)-C(56)	1.467(6)
N(14)-C(58)	1.124(4)
C(57)-C(58)	1.454(5)
N(15)-C(60)	1.129(5)
C(59)-C(60)	1.425(6)
N(16)-C(62)	1.132(4)
C(61)-C(62)	1.447(4)
N(17)-C(64)	1.154(4)
C(63)-C(64)	1.413(4)
N(18)-C(66)	1.200(6)
C(65)-C(66)	1.384(6)
P(1)-Cu(1)-P(3)	131.28(3)
P(1)-Cu(1)-Cl(1)	112.01(3)
P(3)-Cu(1)-Cl(1)	116.60(2)
P(1)-Cu(1)-Cu(3)	86.458(19)
P(3)-Cu(1)-Cu(3)	47.151(17)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(3)	158.21(2)
P(1)-Cu(2)-P(2)	131.85(3)
P(1)-Cu(2)-Cl(1)	113.06(3)
P(2)-Cu(2)-Cl(1)	114.14(3)
P(1)-Cu(2)-Cu(3)	89.269(19)
P(2)-Cu(2)-Cu(3)	48.377(17)
Cl(1)-Cu(2)-Cu(3)	137.32(2)
P(2)-Cu(3)-P(3)	131.90(3)
P(2)-Cu(3)-Cl(1)	118.61(3)
P(3)-Cu(3)-Cl(1)	108.67(2)
P(2)-Cu(3)-Cu(2)	49.411(19)
P(3)-Cu(3)-Cu(2)	100.11(2)
Cl(1)-Cu(3)-Cu(2)	119.38(2)
P(2)-Cu(3)-Cu(1)	115.02(2)
P(3)-Cu(3)-Cu(1)	48.194(18)
Cl(1)-Cu(3)-Cu(1)	96.24(2)
Cu(2)-Cu(3)-Cu(1)	65.974(10)
C(1)-P(1)-C(6)	102.45(11)
C(1)-P(1)-Cu(2)	113.10(8)

C(6)-P(1)-Cu(2)	118.57(8)
C(1)-P(1)-Cu(1)	116.02(8)
C(6)-P(1)-Cu(1)	114.30(8)
Cu(2)-P(1)-Cu(1)	93.18(3)
C(10)-P(2)-C(15)	103.26(11)
C(10)-P(2)-Cu(3)	116.64(8)
C(15)-P(2)-Cu(3)	125.43(8)
C(10)-P(2)-Cu(2)	113.07(8)
C(15)-P(2)-Cu(2)	115.49(9)
Cu(3)-P(2)-Cu(2)	82.21(2)
C(19)-P(3)-C(24)	107.50(11)
C(19)-P(3)-Cu(3)	114.36(8)
C(24)-P(3)-Cu(3)	118.02(8)
C(19)-P(3)-Cu(1)	116.09(9)
C(24)-P(3)-Cu(1)	115.22(8)
Cu(3)-P(3)-Cu(1)	84.66(2)
C(1)-N(1)-C(3)	124.1(2)
C(1)-N(1)-C(2)	122.8(2)
C(3)-N(1)-C(2)	112.8(2)
C(1)-N(2)-C(5)	123.1(2)
C(1)-N(2)-C(4)	123.6(2)
C(5)-N(2)-C(4)	113.2(2)
C(10)-N(3)-C(11)	124.6(2)
C(10)-N(3)-C(12)	122.5(2)
C(11)-N(3)-C(12)	112.87(19)
C(10)-N(4)-C(13)	123.0(2)
C(10)-N(4)-C(14)	123.6(2)
C(13)-N(4)-C(14)	113.4(2)
C(19)-N(5)-C(20)	123.6(2)
C(19)-N(5)-C(21)	121.8(2)
C(20)-N(5)-C(21)	114.5(2)
C(19)-N(6)-C(23)	124.1(2)
C(19)-N(6)-C(22)	123.1(2)
C(23)-N(6)-C(22)	112.5(2)
N(1)-C(1)-N(2)	116.4(2)
N(1)-C(1)-P(1)	122.48(18)
N(2)-C(1)-P(1)	121.14(18)
C(7)-C(6)-C(8)	109.8(2)
C(7)-C(6)-C(9)	110.0(2)
C(8)-C(6)-C(9)	108.3(2)
C(7)-C(6)-P(1)	110.09(18)
C(8)-C(6)-P(1)	104.93(17)
C(9)-C(6)-P(1)	113.52(18)
N(4)-C(10)-N(3)	117.2(2)
N(4)-C(10)-P(2)	119.89(17)
N(3)-C(10)-P(2)	122.93(18)
C(18)-C(15)-C(16)	108.5(2)
C(18)-C(15)-C(17)	109.7(2)
C(16)-C(15)-C(17)	109.1(2)
C(18)-C(15)-P(2)	104.43(17)
C(16)-C(15)-P(2)	114.06(18)
C(17)-C(15)-P(2)	110.77(18)
N(6)-C(19)-N(5)	115.3(2)
N(6)-C(19)-P(3)	121.31(19)

N(5)-C(19)-P(3)	123.39(19)
C(25)-C(24)-C(27)	108.2(2)
C(25)-C(24)-C(26)	111.7(2)
C(27)-C(24)-C(26)	108.0(2)
C(25)-C(24)-P(3)	112.58(17)
C(27)-C(24)-P(3)	104.07(16)
C(26)-C(24)-P(3)	111.82(17)
P(6)-Cu(4)-P(4)	127.98(3)
P(6)-Cu(4)-Cl(4)	114.19(3)
P(4)-Cu(4)-Cl(4)	117.77(3)
P(5)-Cu(5)-P(4)	131.01(3)
P(5)-Cu(5)-Cl(5)	123.56(3)
P(4)-Cu(5)-Cl(5)	104.67(3)
P(5)-Cu(5)-Cu(6)	50.645(19)
P(4)-Cu(5)-Cu(6)	97.65(2)
Cl(5)-Cu(5)-Cu(6)	122.90(2)
P(6)-Cu(6)-P(5)	131.40(3)
P(6)-Cu(6)-Cl(6)	115.28(3)
P(5)-Cu(6)-Cl(6)	112.68(2)
P(6)-Cu(6)-Cu(5)	89.54(2)
P(5)-Cu(6)-Cu(5)	49.792(18)
Cl(6)-Cu(6)-Cu(5)	134.28(2)
C(28)-P(4)-C(33)	106.68(11)
C(28)-P(4)-Cu(5)	113.72(8)
C(33)-P(4)-Cu(5)	119.20(8)
C(28)-P(4)-Cu(4)	116.10(9)
C(33)-P(4)-Cu(4)	114.73(8)
Cu(5)-P(4)-Cu(4)	85.80(2)
C(37)-P(5)-C(42)	104.29(11)
C(37)-P(5)-Cu(5)	119.91(8)
C(42)-P(5)-Cu(5)	124.69(8)
C(37)-P(5)-Cu(6)	109.84(8)
C(42)-P(5)-Cu(6)	116.32(9)
Cu(5)-P(5)-Cu(6)	79.56(2)
C(46)-P(6)-C(51)	102.15(12)
C(46)-P(6)-Cu(6)	114.64(8)
C(51)-P(6)-Cu(6)	117.34(8)
C(46)-P(6)-Cu(4)	116.39(9)
C(51)-P(6)-Cu(4)	114.99(9)
Cu(6)-P(6)-Cu(4)	92.17(2)
C(28)-N(7)-C(30)	124.5(2)
C(28)-N(7)-C(29)	123.0(2)
C(30)-N(7)-C(29)	112.0(2)
C(28)-N(8)-C(31)	123.8(2)
C(28)-N(8)-C(32)	122.2(2)
C(31)-N(8)-C(32)	114.0(2)
C(37)-N(9)-C(38)	123.2(2)
C(37)-N(9)-C(39)	123.4(2)
C(38)-N(9)-C(39)	113.3(2)
C(37)-N(10)-C(41)	125.1(2)
C(37)-N(10)-C(40)	122.0(2)
C(41)-N(10)-C(40)	112.9(2)
C(46)-N(11)-C(47)	124.1(2)
C(46)-N(11)-C(48)	122.5(2)

C(47)-N(11)-C(48)	113.3(2)
C(46)-N(12)-C(50)	123.9(2)
C(46)-N(12)-C(49)	122.8(2)
C(50)-N(12)-C(49)	113.2(2)
N(7)-C(28)-N(8)	116.5(2)
N(7)-C(28)-P(4)	121.03(18)
N(8)-C(28)-P(4)	122.42(19)
C(35)-C(33)-C(36)	110.5(2)
C(35)-C(33)-C(34)	108.9(2)
C(36)-C(33)-C(34)	107.7(2)
C(35)-C(33)-P(4)	110.65(18)
C(36)-C(33)-P(4)	114.28(17)
C(34)-C(33)-P(4)	104.37(17)
N(9)-C(37)-N(10)	117.2(2)
N(9)-C(37)-P(5)	119.60(19)
N(10)-C(37)-P(5)	123.10(19)
C(44)-C(42)-C(45)	108.7(2)
C(44)-C(42)-C(43)	109.8(2)
C(45)-C(42)-C(43)	109.4(2)
C(44)-C(42)-P(5)	114.93(18)
C(45)-C(42)-P(5)	104.71(16)
C(43)-C(42)-P(5)	109.09(18)
N(12)-C(46)-N(11)	116.2(2)
N(12)-C(46)-P(6)	122.79(19)
N(11)-C(46)-P(6)	121.02(19)
C(54)-C(51)-C(52)	110.0(2)
C(54)-C(51)-C(53)	109.2(2)
C(52)-C(51)-C(53)	108.4(2)
C(54)-C(51)-P(6)	110.64(18)
C(52)-C(51)-P(6)	113.33(19)
C(53)-C(51)-P(6)	105.07(17)
N(13)-C(56)-C(55)	179.5(5)
N(14)-C(58)-C(57)	177.7(4)
N(15)-C(60)-C(59)	179.8(5)
N(16)-C(62)-C(61)	179.6(4)
N(17)-C(64)-C(63)	179.2(5)
N(18)-C(66)-C(65)	179.4(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for krum01. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	18(1)	22(1)	19(1)	9(1)	1(1)	7(1)
Cu(2)	17(1)	20(1)	23(1)	7(1)	3(1)	7(1)
Cu(3)	16(1)	20(1)	24(1)	9(1)	0(1)	5(1)
Cl(1)	19(1)	37(1)	28(1)	12(1)	5(1)	12(1)
Cl(2)	26(1)	22(1)	32(1)	3(1)	2(1)	3(1)
Cl(3)	23(1)	20(1)	35(1)	11(1)	2(1)	3(1)

P (1)	18 (1)	20 (1)	17 (1)	7 (1)	3 (1)	8 (1)	C (31)	27 (1)	26 (2)	28 (2)	7 (1)	3 (1)	8 (1)
P (2)	14 (1)	19 (1)	23 (1)	8 (1)	2 (1)	5 (1)	C (32)	36 (2)	35 (2)	20 (1)	7 (1)	5 (1)	10 (1)
P (3)	17 (1)	19 (1)	18 (1)	7 (1)	1 (1)	6 (1)	C (33)	22 (1)	24 (1)	26 (1)	9 (1)	8 (1)	11 (1)
N (1)	22 (1)	23 (1)	25 (1)	11 (1)	6 (1)	8 (1)	C (34)	23 (1)	28 (2)	31 (2)	13 (1)	4 (1)	11 (1)
N (2)	24 (1)	25 (1)	29 (1)	14 (1)	4 (1)	10 (1)	C (35)	31 (2)	52 (2)	37 (2)	24 (2)	18 (1)	26 (1)
N (3)	19 (1)	24 (1)	23 (1)	10 (1)	4 (1)	10 (1)	C (36)	32 (2)	23 (2)	35 (2)	9 (1)	1 (1)	11 (1)
N (4)	22 (1)	21 (1)	22 (1)	8 (1)	3 (1)	8 (1)	C (37)	17 (1)	22 (1)	24 (1)	8 (1)	2 (1)	4 (1)
N (5)	36 (1)	25 (1)	26 (1)	14 (1)	7 (1)	6 (1)	C (38)	35 (2)	22 (2)	45 (2)	17 (1)	12 (1)	8 (1)
N (6)	19 (1)	20 (1)	24 (1)	7 (1)	4 (1)	5 (1)	C (39)	48 (2)	43 (2)	36 (2)	25 (2)	15 (1)	20 (2)
C (1)	20 (1)	26 (1)	19 (1)	11 (1)	9 (1)	9 (1)	C (40)	23 (1)	39 (2)	32 (2)	14 (1)	13 (1)	10 (1)
C (2)	35 (2)	20 (1)	32 (2)	9 (1)	5 (1)	7 (1)	C (41)	22 (1)	24 (1)	29 (2)	9 (1)	3 (1)	11 (1)
C (3)	19 (1)	30 (2)	35 (2)	14 (1)	2 (1)	5 (1)	C (42)	17 (1)	27 (2)	25 (1)	8 (1)	1 (1)	7 (1)
C (4)	27 (1)	31 (2)	45 (2)	18 (1)	-1 (1)	12 (1)	C (43)	33 (2)	31 (2)	34 (2)	10 (1)	-2 (1)	1 (1)
C (5)	42 (2)	30 (2)	32 (2)	19 (1)	9 (1)	15 (1)	C (44)	20 (1)	37 (2)	26 (2)	11 (1)	0 (1)	9 (1)
C (6)	26 (1)	32 (2)	19 (1)	10 (1)	2 (1)	13 (1)	C (45)	23 (1)	36 (2)	22 (1)	9 (1)	4 (1)	11 (1)
C (7)	36 (2)	38 (2)	24 (2)	14 (1)	13 (1)	19 (1)	C (46)	19 (1)	26 (1)	20 (1)	5 (1)	0 (1)	7 (1)
C (8)	32 (1)	29 (2)	19 (1)	6 (1)	3 (1)	12 (1)	C (47)	31 (2)	64 (2)	31 (2)	15 (2)	11 (1)	27 (2)
C (9)	39 (2)	47 (2)	18 (1)	7 (1)	-1 (1)	24 (1)	C (48)	48 (2)	64 (2)	21 (2)	6 (2)	5 (1)	31 (2)
C (10)	17 (1)	22 (1)	21 (1)	10 (1)	7 (1)	7 (1)	C (49)	33 (2)	37 (2)	25 (2)	17 (1)	-1 (1)	5 (1)
C (11)	22 (1)	36 (2)	21 (1)	9 (1)	1 (1)	10 (1)	C (50)	23 (1)	32 (2)	29 (2)	12 (1)	3 (1)	13 (1)
C (12)	24 (1)	33 (2)	31 (2)	14 (1)	8 (1)	16 (1)	C (51)	25 (1)	20 (1)	27 (1)	4 (1)	-6 (1)	6 (1)
C (13)	32 (2)	26 (2)	37 (2)	14 (1)	2 (1)	5 (1)	C (52)	38 (2)	23 (2)	37 (2)	2 (1)	-5 (1)	13 (1)
C (14)	30 (1)	28 (2)	20 (1)	6 (1)	3 (1)	11 (1)	C (53)	31 (2)	20 (1)	37 (2)	12 (1)	-7 (1)	1 (1)
C (15)	17 (1)	24 (1)	28 (1)	11 (1)	3 (1)	5 (1)	C (54)	31 (2)	22 (2)	33 (2)	3 (1)	-13 (1)	4 (1)
C (16)	20 (1)	32 (2)	36 (2)	13 (1)	1 (1)	3 (1)	N (13)	134 (4)	154 (5)	112 (4)	90 (4)	-58 (3)	-81 (3)
C (17)	30 (2)	36 (2)	34 (2)	14 (1)	8 (1)	4 (1)	C (55)	58 (2)	51 (2)	90 (3)	39 (2)	33 (2)	20 (2)
C (18)	23 (1)	25 (2)	38 (2)	16 (1)	2 (1)	3 (1)	C (56)	56 (3)	62 (3)	101 (4)	42 (3)	-8 (2)	-18 (2)
C (19)	17 (1)	22 (1)	24 (1)	7 (1)	2 (1)	7 (1)	N (14)	84 (2)	44 (2)	84 (3)	6 (2)	47 (2)	17 (2)
C (20)	40 (2)	44 (2)	23 (2)	12 (1)	8 (1)	2 (1)	C (57)	37 (2)	45 (2)	103 (3)	-6 (2)	4 (2)	-2 (2)
C (21)	64 (2)	40 (2)	51 (2)	32 (2)	8 (2)	13 (2)	C (58)	37 (2)	47 (2)	57 (2)	0 (2)	19 (2)	12 (2)
C (22)	29 (1)	20 (1)	40 (2)	6 (1)	9 (1)	4 (1)	N (15)	58 (2)	82 (3)	75 (2)	26 (2)	25 (2)	34 (2)
C (23)	33 (2)	24 (2)	26 (2)	5 (1)	5 (1)	7 (1)	C (59)	74 (3)	68 (3)	83 (3)	1 (3)	33 (2)	18 (2)
C (24)	16 (1)	24 (1)	19 (1)	6 (1)	-2 (1)	4 (1)	C (60)	56 (2)	52 (2)	61 (2)	34 (2)	33 (2)	34 (2)
C (25)	26 (1)	31 (2)	24 (2)	7 (1)	-3 (1)	9 (1)	N (16)	47 (2)	62 (2)	35 (2)	12 (2)	0 (1)	24 (2)
C (26)	24 (1)	36 (2)	30 (2)	13 (1)	1 (1)	14 (1)	C (61)	46 (2)	34 (2)	47 (2)	16 (2)	11 (2)	14 (2)
C (27)	22 (1)	35 (2)	25 (2)	11 (1)	-4 (1)	0 (1)	C (62)	29 (2)	31 (2)	35 (2)	14 (1)	-7 (1)	5 (1)
Cu (4)	20 (1)	22 (1)	20 (1)	7 (1)	3 (1)	7 (1)	N (17)	66 (2)	55 (2)	65 (2)	15 (2)	3 (2)	3 (2)
Cu (5)	19 (1)	23 (1)	21 (1)	9 (1)	5 (1)	9 (1)	C (63)	38 (2)	31 (2)	52 (2)	20 (2)	5 (2)	9 (1)
Cu (6)	17 (1)	22 (1)	19 (1)	7 (1)	2 (1)	6 (1)	C (64)	48 (2)	36 (2)	50 (2)	16 (2)	7 (2)	5 (2)
Cl (4)	19 (1)	34 (1)	41 (1)	14 (1)	5 (1)	5 (1)	N (18)	135 (3)	64 (2)	32 (2)	12 (2)	7 (2)	50 (3)
Cl (5)	31 (1)	28 (1)	26 (1)	13 (1)	1 (1)	9 (1)	C (65)	111 (4)	55 (3)	56 (2)	31 (2)	36 (2)	48 (3)
Cl (6)	26 (1)	28 (1)	27 (1)	14 (1)	2 (1)	9 (1)	C (66)	132 (4)	39 (2)	24 (2)	13 (2)	9 (2)	40 (3)
P (4)	17 (1)	21 (1)	19 (1)	8 (1)	4 (1)	7 (1)							
P (5)	17 (1)	21 (1)	22 (1)	9 (1)	5 (1)	7 (1)							
P (6)	19 (1)	20 (1)	18 (1)	5 (1)	0 (1)	8 (1)							
N (7)	24 (1)	23 (1)	19 (1)	8 (1)	3 (1)	7 (1)							
N (8)	23 (1)	26 (1)	20 (1)	8 (1)	3 (1)	8 (1)							
N (9)	29 (1)	29 (1)	31 (1)	19 (1)	13 (1)	13 (1)							
N (10)	18 (1)	29 (1)	24 (1)	13 (1)	8 (1)	9 (1)							
N (11)	28 (1)	44 (2)	17 (1)	8 (1)	4 (1)	17 (1)							
N (12)	19 (1)	25 (1)	21 (1)	8 (1)	2 (1)	7 (1)							
C (28)	14 (1)	23 (1)	20 (1)	7 (1)	4 (1)	7 (1)							
C (29)	32 (2)	34 (2)	27 (2)	17 (1)	6 (1)	14 (1)							
C (30)	37 (2)	22 (1)	26 (2)	10 (1)	7 (1)	5 (1)							

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for krum01.

	x	y	z	U(eq)
H (2A)	1213	1898	2393	44
H (2B)	1018	1735	3028	44
H (2C)	-91	1615	2532	44
H (3A)	1847	682	2835	42
H (3B)	2474	1029	2360	42

H (3C)	1800	162	2098	42
H (4A)	-2472	-200	1518	50
H (4B)	-2503	33	915	50
H (4C)	-2582	603	1613	50
H (5A)	-738	1552	1571	47
H (5B)	-845	968	851	47
H (5C)	351	1247	1341	47
H (7A)	1389	-790	951	44
H (7B)	780	-251	777	44
H (7C)	799	-1018	227	44
H (8A)	-411	-2232	274	40
H (8B)	-1205	-2197	831	40
H (8C)	198	-1945	1004	40
H (9A)	-1413	-1508	-80	51
H (9B)	-1406	-692	390	51
H (9C)	-2206	-1401	482	51
H (11A)	-4126	-794	1920	40
H (11B)	-4572	-204	1732	40
H (11C)	-5473	-800	1923	40
H (12A)	-5119	712	3344	41
H (12B)	-6004	172	2694	41
H (12C)	-5011	880	2707	41
H (13A)	-3086	1379	3105	47
H (13B)	-2164	1795	3757	47
H (13C)	-3541	1667	3783	47
H (14A)	-2594	326	4239	40
H (14B)	-2996	1058	4567	40
H (14C)	-1723	1121	4352	40
H (16A)	-5741	-2096	2754	45
H (16B)	-4981	-1912	2238	45
H (16C)	-5554	-1313	2695	45
H (17A)	-4701	-613	3867	51
H (17B)	-3700	-849	4168	51
H (17C)	-5006	-1403	3921	51
H (18A)	-4100	-2362	3256	42
H (18B)	-2808	-1791	3443	42
H (18C)	-3389	-2239	2703	42
H (20A)	-919	-1204	4355	57
H (20B)	-202	-1509	4762	57
H (20C)	-1578	-1903	4509	57
H (21A)	-1216	-3162	3835	72
H (21B)	78	-2730	4233	72
H (21C)	-108	-3094	3463	72
H (22A)	-1593	-3621	2569	48
H (22B)	-2398	-3278	2249	48
H (22C)	-2251	-3065	3009	48
H (23A)	-936	-2429	1879	44
H (23B)	-397	-3083	1862	44
H (23C)	386	-2237	2213	44
H (25A)	2202	137	4909	43
H (25B)	938	-434	4820	43
H (25C)	1069	216	4563	43
H (26A)	2286	-1559	3615	44
H (26B)	1603	-1552	4210	44

H (26C)	2907	-1012	4332	44
H (27A)	2230	203	3657	44
H (27B)	2702	-494	3302	44
H (27C)	3280	68	4022	44
H (29A)	7612	3861	4293	43
H (29B)	7220	2997	3837	43
H (29C)	6541	3301	4428	43
H (30A)	4589	2971	3070	43
H (30B)	4955	2552	3492	43
H (30C)	5611	2580	2895	43
H (31A)	7610	5449	3748	42
H (31B)	8304	5606	4432	42
H (31C)	7192	5908	4397	42
H (32A)	5919	4403	4785	47
H (32B)	6383	5290	5077	47
H (32C)	7288	4817	5046	47
H (34A)	3468	4989	2537	40
H (34B)	3544	4161	2355	40
H (34C)	4431	4715	2116	40
H (35A)	4742	5100	4039	52
H (35B)	3778	4375	3539	52
H (35C)	3624	5179	3679	52
H (36A)	5042	6042	3230	45
H (36B)	6107	5766	2920	45
H (36C)	6053	5964	3670	45
H (38A)	8780	5313	1588	49
H (38B)	10143	5705	1619	49
H (38C)	9718	5442	2180	49
H (39A)	10578	4735	634	57
H (39B)	9184	4577	497	57
H (39C)	9727	3914	445	57
H (40A)	11347	3621	641	46
H (40B)	12138	3703	1270	46
H (40C)	11767	4400	1246	46
H (41A)	9520	2794	1589	37
H (41B)	10887	2851	1593	37
H (41C)	10027	2533	924	37
H (43A)	11363	5256	3582	53
H (43B)	10283	5450	3305	53
H (43C)	11209	5180	2851	53
H (44A)	11334	3948	3298	42
H (44B)	11323	3868	2567	42
H (44C)	10346	3295	2744	42
H (45A)	8853	3721	3389	41
H (45B)	8778	4550	3575	41
H (45C)	9838	4403	3921	41
H (47A)	7905	2500	709	60
H (47B)	8264	2587	62	60
H (47C)	7668	1781	55	60
H (48A)	5294	2061	-686	67
H (48B)	6258	1619	-828	67
H (48C)	6583	2458	-774	67
H (49A)	6494	3548	-25	47
H (49B)	5571	4005	219	47

H (49C)	5193	3259	-418	47
H (50A)	3901	2830	853	40
H (50B)	3580	3085	292	40
H (50C)	4331	3688	964	40
H (52A)	5587	478	518	53
H (52B)	6703	1180	892	53
H (52C)	6067	1070	209	53
H (53A)	4349	1566	1776	46
H (53B)	5596	1413	1836	46
H (53C)	4463	748	1414	46
H (54A)	4147	1342	123	49
H (54B)	3450	1494	726	49
H (54C)	3610	689	358	49
H (55A)	1451	-3351	1305	92
H (55B)	2850	-3183	1412	92
H (55C)	2269	-2523	1710	92
H (57A)	3406	1690	3876	113
H (57B)	2287	1739	4238	113
H (57C)	3449	1690	4584	113
H (59A)	7130	2982	6238	125
H (59B)	6495	3478	6014	125
H (59C)	7649	3312	5731	125
H (61A)	10214	2311	4023	62
H (61B)	11029	3103	4090	62
H (61C)	9772	2750	3643	62
H (63A)	4595	6326	2202	59
H (63B)	5288	6639	1725	59
H (63C)	5455	5909	1794	59
H (65A)	13188	3638	-740	99
H (65B)	13392	4386	-115	99
H (65C)	13291	4404	-817	99

Table 2. Crystal data and structure refinement for kruem03.

Identification code	kruem03
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>82</sub> B Cu F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	903.45
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	
a = 14.486(2) Å	alpha = 90 deg.
b = 10.3920(18) Å	beta = 100.536(12) deg.
c = 33.766(8) Å	gamma = 90 deg.
Volume	4997.4(17) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.201 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.550 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1944
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.28 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.05 to 30.00 deg.
Index ranges	-20<=h<=20, -14<=k<=14, -47<=l<=47
Reflections collected / unique	103719 / 14477 [R(int) = 0.0535]

Completeness to theta = 30.00	99.2%
Absorption correction	multi-scan (SADABS)
Max. and min. transmission	0.8612 and 0.8524
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	14477 / 0 / 562
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0824 [10881]
R indices (all data)	R1 = 0.0727, wR2 = 0.0911
Largest diff. peak and hole	0.579 and -0.498 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Disorder of C(12) to C(14) on two positions (94:6)

Table 3. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for kruem03. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3121(1)	492(1)	1217(1)	15(1)
P(1)	1705(1)	1402(1)	1122(1)	13(1)
P(2)	4382(1)	-698(1)	1213(1)	15(1)
N(1)	1286(1)	3005(1)	437(1)	17(1)
N(2)	1426(1)	830(1)	324(1)	18(1)
N(3)	5191(1)	769(1)	706(1)	17(1)
N(4)	6241(1)	-595(1)	1101(1)	17(1)
C(1)	1297(1)	2830(1)	1376(1)	12(1)
C(2)	1912(1)	3735(2)	1611(1)	13(1)
C(3)	1577(1)	4987(2)	1657(1)	14(1)
C(4)	667(1)	5375(2)	1487(1)	15(1)
C(5)	37(1)	4408(2)	1326(1)	14(1)
C(6)	310(1)	3120(1)	1286(1)	13(1)
C(7)	2923(1)	3408(2)	1835(1)	16(1)
C(8)	3643(1)	3388(2)	1548(1)	23(1)
C(9)	2906(1)	2108(2)	2060(1)	19(1)
C(10)	3301(1)	4418(2)	2164(1)	20(1)
C(11)	349(1)	6793(2)	1482(1)	19(1)
C(12)	1142(2)	7693(2)	1678(1)	41(1)
C(13)	-492(2)	6944(2)	1703(1)	34(1)
C(14)	23(1)	7199(2)	1040(1)	24(1)
C(12B)	530(2)	7350(3)	1882(8)	20(6)
C(13B)	-620(2)	7030(3)	1223(9)	24(7)
C(14B)	1129(19)	7520(3)	1229(8)	15(6)
C(15)	-501(1)	2107(2)	1176(1)	14(1)
C(16)	-1425(1)	2638(2)	1286(1)	17(1)
C(17)	-730(1)	1781(2)	721(1)	19(1)
C(18)	-282(1)	863(2)	1427(1)	18(1)
C(19)	1475(1)	1820(2)	596(1)	14(1)
C(20)	1713(1)	4191(2)	624(1)	21(1)
C(21)	593(1)	3237(2)	66(1)	25(1)
C(22)	1774(1)	1008(2)	-58(1)	26(1)
C(23)	1305(1)	-512(2)	430(1)	23(1)

C (24)	4727 (1)	-2282 (2)	1444 (1)	14 (1)
C (25)	4893 (1)	-3338 (2)	1192 (1)	14 (1)
C (26)	5475 (1)	-4342 (2)	1371 (1)	18 (1)
C (27)	5817 (1)	-4424 (2)	1784 (1)	18 (1)
C (28)	5498 (1)	-3496 (2)	2028 (1)	17 (1)
C (29)	4960 (1)	-2429 (2)	1874 (1)	15 (1)
C (30)	4406 (1)	-3519 (2)	740 (1)	16 (1)
C (31)	3352 (1)	-3177 (2)	687 (1)	24 (1)
C (32)	4874 (1)	-2744 (2)	437 (1)	22 (1)
C (33)	4452 (1)	-4947 (2)	607 (1)	22 (1)
C (34)	6525 (1)	-5471 (2)	1967 (1)	28 (1)
C (35)	6501 (1)	-6654 (2)	1691 (1)	32 (1)
C (36)	7506 (2)	-4876 (3)	2005 (1)	65 (1)
C (37)	6323 (3)	-5958 (3)	2374 (1)	87 (1)
C (38)	4597 (1)	-1515 (2)	2180 (1)	18 (1)
C (39)	4777 (1)	-2084 (2)	2612 (1)	27 (1)
C (40)	5070 (1)	-170 (2)	2215 (1)	24 (1)
C (41)	3518 (1)	-1387 (2)	2061 (1)	21 (1)
C (42)	5337 (1)	-150 (2)	1002 (1)	14 (1)
C (43)	5907 (1)	1760 (2)	678 (1)	24 (1)
C (44)	4260 (1)	1068 (2)	473 (1)	24 (1)
C (45)	6829 (1)	-804 (2)	795 (1)	24 (1)
C (46)	6669 (1)	-1054 (2)	1502 (1)	24 (1)
B (1)	2550 (1)	4715 (2)	-506 (1)	23 (1)
F (1)	2393 (1)	4216 (2)	-894 (1)	61 (1)
F (2)	2841 (1)	3722 (1)	-229 (1)	33 (1)
F (3)	3226 (1)	5662 (1)	-473 (1)	54 (1)
F (4)	1710 (1)	5236 (1)	-432 (1)	46 (1)

C (3) -C (4)	1.398 (2)
C (7) -C (9)	1.553 (2)
C (4) -C (5)	1.399 (2)
C (4) -C (11)	1.543 (2)
C (5) -C (6)	1.409 (2)
C (6) -C (15)	1.571 (2)
C (7) -C (8)	1.548 (2)
C (7) -C (10)	1.553 (2)
C (11) -C (12B)	1.45 (3)
C (11) -C (13B)	1.53 (3)
C (11) -C (12)	1.533 (3)
C (11) -C (14)	1.539 (2)
C (11) -C (13)	1.548 (3)
C (11) -C (14B)	1.71 (3)
C (15) -C (18)	1.547 (2)
C (15) -C (17)	1.547 (2)
C (15) -C (16)	1.554 (2)
C (24) -C (25)	1.435 (2)
C (24) -C (29)	1.438 (2)
C (25) -C (26)	1.407 (2)
C (25) -C (30)	1.570 (2)
C (26) -C (27)	1.397 (2)
C (27) -C (28)	1.399 (2)
C (27) -C (34)	1.544 (2)
C (28) -C (29)	1.399 (2)
C (29) -C (38)	1.562 (2)
C (30) -C (31)	1.546 (2)
C (30) -C (32)	1.553 (2)
C (30) -C (33)	1.555 (2)
C (34) -C (36)	1.534 (3)
C (34) -C (35)	1.538 (3)
C (34) -C (37)	1.542 (3)
C (38) -C (41)	1.546 (2)
C (38) -C (39)	1.551 (2)
C (38) -C (40)	1.551 (2)
B (1) -F (3)	1.379 (2)
B (1) -F (1)	1.388 (2)
B (1) -F (4)	1.395 (2)
B (1) -F (2)	1.403 (2)
P (2) -Cu (1) -P (1)	167.817 (18)
C (19) -P (1) -C (1)	104.14 (7)
C (19) -P (1) -Cu (1)	104.16 (5)
C (1) -P (1) -Cu (1)	129.21 (5)
C (42) -P (2) -C (24)	106.61 (7)
C (42) -P (2) -Cu (1)	122.20 (6)
C (24) -P (2) -Cu (1)	130.99 (5)
C (19) -N (1) -C (20)	123.63 (13)
C (19) -N (1) -C (21)	122.92 (14)
C (20) -N (1) -C (21)	113.39 (13)
C (19) -N (2) -C (23)	122.99 (13)
C (19) -N (2) -C (22)	120.41 (14)
C (23) -N (2) -C (22)	114.22 (13)
C (42) -N (3) -C (44)	122.94 (14)
C (42) -N (3) -C (43)	120.97 (14)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for kruem03.

Cu (1) -P (2)	2.2081 (5)
Cu (1) -P (1)	2.2282 (5)
P (1) -C (19)	1.7988 (16)
P (1) -C (1)	1.8624 (15)
P (2) -C (42)	1.7635 (16)
P (2) -C (24)	1.8506 (16)
N (1) -C (19)	1.352 (2)
N (1) -C (20)	1.469 (2)
N (1) -C (21)	1.476 (2)
N (2) -C (19)	1.374 (2)
N (2) -C (23)	1.459 (2)
N (2) -C (22)	1.478 (2)
N (3) -C (42)	1.371 (2)
N (3) -C (44)	1.465 (2)
N (3) -C (43)	1.477 (2)
N (4) -C (42)	1.370 (2)
N (4) -C (46)	1.464 (2)
N (4) -C (45)	1.472 (2)
C (1) -C (2)	1.433 (2)
C (1) -C (6)	1.438 (2)
C (2) -C (3)	1.406 (2)
C (2) -C (7)	1.558 (2)

C(44)-N(3)-C(43)	114.00(13)
C(42)-N(4)-C(46)	123.98(13)
C(42)-N(4)-C(45)	121.96(14)
C(46)-N(4)-C(45)	113.65(14)
C(2)-C(1)-C(6)	118.18(13)
C(2)-C(1)-P(1)	124.16(11)
C(6)-C(1)-P(1)	117.18(11)
C(3)-C(2)-C(1)	118.41(14)
C(3)-C(2)-C(7)	117.48(13)
C(1)-C(2)-C(7)	124.06(14)
C(4)-C(3)-C(2)	122.78(14)
C(3)-C(4)-C(5)	116.77(14)
C(3)-C(4)-C(11)	122.55(14)
C(5)-C(4)-C(11)	120.67(14)
C(4)-C(5)-C(6)	123.08(14)
C(5)-C(6)-C(1)	117.67(14)
C(5)-C(6)-C(15)	116.65(13)
C(1)-C(6)-C(15)	125.55(13)
C(8)-C(7)-C(9)	111.55(14)
C(8)-C(7)-C(10)	105.47(13)
C(9)-C(7)-C(10)	105.88(13)
C(8)-C(7)-C(2)	112.34(13)
C(9)-C(7)-C(2)	109.23(13)
C(10)-C(7)-C(2)	112.15(13)
C(12B)-C(11)-C(13B)	117.0(16)
C(12B)-C(11)-C(12)	50.4(12)
C(13B)-C(11)-C(12)	133.1(12)
C(12B)-C(11)-C(14)	139.9(11)
C(13B)-C(11)-C(14)	46.9(11)
C(12)-C(11)-C(14)	108.94(16)
C(12B)-C(11)-C(4)	111.7(11)
C(13B)-C(11)-C(4)	113.7(12)
C(12)-C(11)-C(4)	112.27(14)
C(14)-C(11)-C(4)	108.14(13)
C(12B)-C(11)-C(13)	62.1(12)
C(13B)-C(11)-C(13)	62.5(11)
C(12)-C(11)-C(13)	108.85(17)
C(14)-C(11)-C(13)	108.08(15)
C(4)-C(11)-C(13)	110.47(14)
C(12B)-C(11)-C(14B)	105.4(15)
C(13B)-C(11)-C(14B)	105.3(14)
C(12)-C(11)-C(14B)	55.6(9)
C(14)-C(11)-C(14B)	60.6(9)
C(4)-C(11)-C(14B)	102.0(9)
C(13)-C(11)-C(14B)	147.5(9)
C(18)-C(15)-C(17)	110.25(13)
C(18)-C(15)-C(16)	105.35(13)
C(17)-C(15)-C(16)	106.08(13)
C(18)-C(15)-C(6)	111.09(13)
C(17)-C(15)-C(6)	113.47(12)
C(16)-C(15)-C(6)	110.17(12)
N(1)-C(19)-N(2)	115.72(13)
N(1)-C(19)-P(1)	126.92(11)
N(2)-C(19)-P(1)	117.23(12)

C(25)-C(24)-C(29)	118.95(14)
C(25)-C(24)-P(2)	119.45(11)
C(29)-C(24)-P(2)	121.02(12)
C(26)-C(25)-C(24)	117.72(14)
C(26)-C(25)-C(30)	117.07(14)
C(24)-C(25)-C(30)	124.99(14)
C(27)-C(26)-C(25)	123.28(15)
C(26)-C(27)-C(28)	116.82(15)
C(26)-C(27)-C(34)	121.95(15)
C(28)-C(27)-C(34)	121.22(14)
C(29)-C(28)-C(27)	123.38(14)
C(28)-C(29)-C(24)	118.05(14)
C(28)-C(29)-C(38)	118.00(13)
C(24)-C(29)-C(38)	123.84(14)
C(31)-C(30)-C(32)	110.15(14)
C(31)-C(30)-C(33)	106.21(14)
C(32)-C(30)-C(33)	104.93(13)
C(31)-C(30)-C(25)	110.18(13)
C(32)-C(30)-C(25)	113.94(13)
C(33)-C(30)-C(25)	111.05(13)
C(36)-C(34)-C(35)	106.97(17)
C(36)-C(34)-C(37)	112.3(2)
C(35)-C(34)-C(37)	106.9(2)
C(36)-C(34)-C(27)	106.73(17)
C(35)-C(34)-C(27)	112.47(15)
C(37)-C(34)-C(27)	111.47(16)
C(41)-C(38)-C(39)	105.29(14)
C(41)-C(38)-C(40)	110.69(14)
C(39)-C(38)-C(40)	106.02(14)
C(41)-C(38)-C(29)	109.14(13)
C(39)-C(38)-C(29)	111.70(13)
C(40)-C(38)-C(29)	113.67(13)
N(4)-C(42)-N(3)	115.21(14)
N(4)-C(42)-P(2)	125.32(12)
N(3)-C(42)-P(2)	119.44(12)
F(3)-B(1)-F(1)	109.50(17)
F(3)-B(1)-F(4)	109.77(17)
F(1)-B(1)-F(4)	108.33(17)
F(3)-B(1)-F(2)	110.41(16)
F(1)-B(1)-F(2)	109.31(17)
F(4)-B(1)-F(2)	109.48(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for kruem03. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	14(1)	15(1)	16(1)	0(1)	5(1)	3(1)
P(1)	14(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	5(1)	1(1)

P(2)	14(1)	15(1)	18(1)	4(1)	6(1)	2(1)
N(1)	21(1)	17(1)	13(1)	0(1)	3(1)	-5(1)
N(2)	20(1)	18(1)	16(1)	-5(1)	7(1)	-4(1)
N(3)	18(1)	17(1)	17(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
N(4)	15(1)	20(1)	18(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
C(1)	16(1)	11(1)	11(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(2)	13(1)	16(1)	11(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	18(1)	12(1)	13(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(4)	21(1)	11(1)	12(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(5)	14(1)	14(1)	14(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(6)	15(1)	13(1)	9(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(7)	12(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(8)	15(1)	30(1)	25(1)	-5(1)	8(1)	-4(1)
C(9)	19(1)	21(1)	17(1)	0(1)	1(1)	4(1)
C(10)	15(1)	24(1)	20(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	25(1)	11(1)	17(1)	0(1)	-3(1)	1(1)
C(12)	47(2)	12(1)	52(1)	-3(1)	-25(1)	2(1)
C(13)	56(2)	20(1)	29(1)	4(1)	18(1)	17(1)
C(14)	33(1)	16(1)	20(1)	5(1)	1(1)	2(1)
C(15)	12(1)	13(1)	16(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(16)	14(1)	17(1)	22(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(17)	16(1)	22(1)	19(1)	-6(1)	3(1)	-3(1)
C(18)	17(1)	13(1)	26(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
C(19)	12(1)	16(1)	15(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
C(20)	32(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	-8(1)
C(21)	31(1)	25(1)	18(1)	5(1)	-2(1)	-8(1)
C(22)	32(1)	31(1)	20(1)	-10(1)	13(1)	-10(1)
C(23)	28(1)	18(1)	24(1)	-7(1)	7(1)	-3(1)
C(24)	11(1)	16(1)	14(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(25)	14(1)	16(1)	14(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(26)	18(1)	18(1)	18(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C(27)	15(1)	22(1)	18(1)	4(1)	3(1)	4(1)
C(28)	17(1)	22(1)	13(1)	3(1)	4(1)	1(1)
C(29)	13(1)	17(1)	14(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(30)	20(1)	16(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(31)	20(1)	23(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
C(32)	33(1)	20(1)	15(1)	0(1)	5(1)	-6(1)
C(33)	31(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(34)	29(1)	32(1)	22(1)	5(1)	3(1)	17(1)
C(35)	23(1)	24(1)	50(1)	3(1)	5(1)	10(1)
C(36)	27(1)	42(1)	109(2)	-25(2)	-31(1)	13(1)
C(37)	138(3)	93(2)	37(1)	38(1)	37(2)	95(2)
C(38)	22(1)	19(1)	14(1)	0(1)	6(1)	4(1)
C(39)	38(1)	31(1)	13(1)	0(1)	7(1)	10(1)
C(40)	28(1)	23(1)	21(1)	-6(1)	3(1)	1(1)
C(41)	23(1)	22(1)	20(1)	2(1)	12(1)	4(1)
C(42)	16(1)	14(1)	13(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(43)	28(1)	19(1)	26(1)	5(1)	4(1)	-7(1)
C(44)	24(1)	26(1)	20(1)	8(1)	2(1)	-1(1)
C(45)	19(1)	26(1)	29(1)	-6(1)	13(1)	-3(1)
C(46)	14(1)	32(1)	24(1)	8(1)	2(1)	0(1)
B(1)	21(1)	24(1)	24(1)	6(1)	4(1)	-3(1)
F(1)	85(1)	63(1)	31(1)	-6(1)	1(1)	13(1)
F(2)	34(1)	27(1)	38(1)	13(1)	4(1)	0(1)

F(3)	32(1)	39(1)	85(1)	25(1)	-1(1)	-16(1)
F(4)	39(1)	41(1)	66(1)	23(1)	29(1)	13(1)

Table 6. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for kruem03.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1986	5593	1809	17
H(5)	-604	4630	1239	17
H(8A)	3692	4251	1437	34
H(8B)	3435	2780	1328	34
H(8C)	4258	3122	1698	34
H(9A)	2679	1428	1865	29
H(9B)	2487	2178	2256	29
H(9C)	3541	1896	2200	29
H(10A)	3903	4123	2319	30
H(10B)	2849	4523	2345	30
H(10C)	3390	5243	2036	30
H(12A)	1672	7619	1536	62
H(12B)	1345	7452	1961	62
H(12C)	914	8583	1662	62
H(13A)	-306	6657	1982	51
H(13B)	-1018	6420	1567	51
H(13C)	-682	7849	1698	51
H(14A)	-176	8102	1029	35
H(14B)	-506	6657	916	35
H(14C)	542	7096	893	35
H(12D)	1165	7131	2018	29
H(12E)	73	7014	2038	29
H(12F)	465	8290	1862	29
H(13D)	-658	6610	961	36
H(13E)	-720	7960	1183	36
H(13F)	-1107	6682	1360	36
H(14D)	1052	7175	955	22
H(14E)	1771	7365	1371	22
H(14F)	1010	8453	1216	22
H(16A)	-1666	3337	1101	26
H(16B)	-1299	2964	1563	26
H(16C)	-1892	1946	1263	26
H(17A)	-208	1295	646	29
H(17B)	-823	2579	565	29
H(17C)	-1304	1262	665	29
H(18A)	-819	276	1368	27
H(18B)	-163	1079	1714	27
H(18C)	275	447	1358	27
H(20A)	1251	4661	747	32
H(20B)	1918	4730	418	32
H(20C)	2256	3972	832	32
H(21A)	280	2426	-27	38
H(21B)	913	3578	-144	38
H(21C)	124	3860	121	38
H(22A)	1249	928	-285	39

H (22B)	2246	350	-80	39
H (22C)	2056	1864	-61	39
H (23A)	1920	-892	536	35
H (23B)	1006	-988	190	35
H (23C)	908	-557	636	35
H (26)	5645	-4998	1201	21
H (28)	5656	-3594	2312	21
H (31A)	3284	-2259	741	36
H (31B)	3061	-3686	875	36
H (31C)	3044	-3368	410	36
H (32A)	4601	-3004	162	34
H (32B)	5551	-2917	488	34
H (32C)	4767	-1823	470	34
H (33A)	4228	-5506	804	32
H (33B)	5102	-5171	593	32
H (33C)	4055	-5064	342	32
H (35A)	6689	-6400	1438	48
H (35B)	5863	-7007	1634	48
H (35C)	6935	-7309	1825	48
H (36A)	7982	-5527	2105	97
H (36B)	7566	-4154	2195	97
H (36C)	7599	-4566	1741	97
H (37A)	6734	-6689	2465	130
H (37B)	5666	-6230	2341	130
H (37C)	6441	-5264	2573	130
H (39A)	4484	-1531	2789	41
H (39B)	5455	-2130	2713	41
H (39C)	4507	-2949	2606	41
H (40A)	4920	274	1955	36
H (40B)	5752	-270	2291	36
H (40C)	4835	337	2420	36
H (41A)	3229	-2238	2067	31
H (41B)	3356	-1026	1789	31
H (41C)	3287	-817	2253	31
H (43A)	6419	1688	911	36
H (43B)	5622	2616	676	36
H (43C)	6156	1634	430	36
H (44A)	3884	280	431	35
H (44B)	4325	1432	212	35
H (44C)	3947	1694	621	35
H (45A)	6453	-665	526	35
H (45B)	7070	-1687	815	35
H (45C)	7357	-198	839	35
H (46A)	6308	-732	1701	36
H (46B)	7316	-740	1570	36
H (46C)	6668	-1997	1505	36

---