Chemie polyfunktioneller Moleküle, 106 [1]

Kupfer(I)halogenid – Komplexe des Bis(diphenylphosphino)amins

Chemistry of Polyfunctional Molecules, 106 [1]

Copper(I) Halide Complexes of Bis(diphenylphosphino)amine

Jochen Ellermann*, Falk A. Knoch und Klaus J. Meier

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Helmut Behrens zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 1657–1668 (1990); eingegangen am 29. Mai 1990

Copper(I) Halides, Organophosphine Ligands, X-Ray Structure, Vibrational Spectra,
NMR Spectra

Reaction of Copper(I) halides CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in methanol with bis(diphenylphosphino)amine (dppa, **1**) yields complexes $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppa})_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; **2a–c**). The derivatives $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppa})_3]\text{PF}_6$ (**2a'–c'**) have been synthesized by metatheses of **2a–c** with NH_4PF_6 . The IR, Raman, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, and FD mass spectra as well as the conductivity data are reported and discussed together with the X-ray crystal structure of **2a**·5CH₃OH. The structure consists of the trinuclear cations $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{dppa})_3]^+$, distorted tetrahedral anions $[\text{Cl}(\cdots\text{HOCH}_3)_4]^-$ and molecules of methanol of crystallization, hydrogen bridged to the solvated anions. The Cu_3Cl_2 core of the cations corresponds closely to a trigonal bipyramid with the copper atoms in the equatorial and the chlorine atoms in the axial positions. The colourless prisms of **2a**·5CH₃OH crystallize in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$, with the lattice constants $a = 1368.0(4)$; $b = 1486.7(4)$; $c = 2036.8(10)$ pm; $\alpha = 74.52(3)$; $\beta = 74.73(3)$; $\gamma = 82.26(2)^\circ$. Raman and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR data of the complexes $[\text{Cu}(\text{X})\text{dppm}]_4$ (dppm = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) described earlier suggest that these compounds should also be formulated as $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppm})_3]\text{X}$ (**4b, c**).

The Raman spectra of the cations of **2a–c**, **2a'–c'** and **4a–c** show bands at 165 ($\text{X} = \text{Cl}$), 145 ($\text{X} = \text{Br}$) and 125 ($\text{X} = \text{I}$) cm^{-1} , which can be assigned to the symmetric (XCu_3X) stretching mode of the XCu_3X unit.

Bis(diphenylphosphino)amin, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (dppa, **1**), das schon vor geraumer Zeit auf verschiedene Weise synthetisiert wurde [2–5], beanspruchte in den letzten Jahren als Ligand wegen seiner vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten besonderes Interesse. So fand man, daß **1** als *P-Donator* einzähnig [6–11], zweizähnig-chelatisierend [5–16] oder zweizähnig-metallverbrückend

[6, 9–11, 13, 14, 17–23] wirken kann. Parallel zur Metallverbrückung wird vielfach die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen beobachtet [11, 13, 17–19, 22]. Weiterhin geht der NH-Wasserstoff des Liganden in manchen Komplexen mit noch vorhandenen donorfähigen Ionen, Gruppen oder Solvatmolekülen zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen ein [6, 13–15, 18]. Auch ist er durch

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Ellermann.

Metalle ersetzbar [8, 22, 24–26]. Kürzlich konnten W. Beck *et al.* [9] zeigen, daß durch monometallische Koordination von **1** an Rhenium der (P–H)-tautomere Ligand $\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{H})\text{Ph}_2$ (**1'**) entsteht.

Bezüglich der Koordinationschemie von **1** gegenüber den Münzmetallen Kupfer, Silber und Gold war unseres Wissens bisher nur bekannt, daß **1** mit Gold Komplexe des Typs A–D bildet [10, 20–22]. In diesem Zusammenhang interessierte nun das komplexchemische Verhalten von **1** gegenüber Kupfer(I)halogeniden.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man die Kupfer(I)halogenide CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit **1** im Molverhältnis 1:1 in Methanol um, so bilden sich entsprechend Gl. (1) die trimeren, farblosen Komplexe **2a–c**. Von diesen fallen **2a, b** mit unterschiedlichen Mengen Methanol an.

1	2	a	b	c
	X	Cl	Br	I
	Solv.	2–5 CH ₃ OH	1–4 CH ₃ OH	–

2	a'	b'	c'
X	Cl	Br	I

Die prismatischen bis nadelförmigen Kristalle behalten ihren Höchstgehalt an Methanol, wie die Röntgenstrukturanalyse von **2a**·5CH₃OH zeigt, nur in methanolgesättigter Atmosphäre. Schon bloßes Trocknen der Kristalle im Stickstoffstrom führt zur Abgabe von Methanol und zur Eintrübung der Kristalle. Andererseits gelingt es aber nicht, **2a, b** durch mehrstündiges Trocknen im Hochvakuum völlig methanolfrei zu erhalten. Die Werte der Elementaranalyse zeigen je nach Präparationsweise dementsprechend eine gewisse Schwankungsbreite. Einfache Metathese von **2a–c** mit Ammoniumhexafluorophosphat in warmem Methanol führt gemäß Gl. (2) zu den farblosen Produkten **2a'–c'** die methanolfrei, nadelförmig auskristallisieren. Der (1:1)-Elektrolytcharakter [27] von **2a–c** und **2a'–c'** folgt aus *Leitfähigkeitsmessungen* in Aceton. In Übereinstimmung damit zeigen die *FD-Massenspektren* von **2a–c** und **2a'–c'** als massenhöchste Peaks je-

weils die Massenzahlen der Molekülkationen $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppa})_3]^+$.

Die *Röntgenstrukturanalyse* der Verbindung **2a**·5CH₃OH zeigt, daß sie aus $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{dppa})_3]^+$ -Kationen, $[\text{Cl}(\cdots\text{HOCH}_3)_4]^-$ -Anionen und Kristall-CH₃OH, das über Wasserstoffbrückenbindungen an das solvatisierte Anion gebunden ist, besteht. Die ORTEP-Bilder mit der Bezeichnung der Schweratome für Kation und Anion und die Bindungsverhältnisse im Kristallverband finden sich in den Abbildungen 1–3. Im Kation bilden die drei Kupferionen ein nahezu gleichseitiges Dreieck, dessen Ebene ober- und unterhalb von je einem Cl-Anion überbrückt wird, so daß ein annähernd trigonal-bipyramidales Grundgerüst entsteht. Dieses Grundgerüst wird weiterhin durch drei dppa-Liganden, die als zweizählige P-Donatoren jeweils die Cu(I)-Ionen einer Dreiecksseite metallverbrückend koordinieren, zusammengehalten (Abb. 1). Als Folge davon resultieren für alle Kupferionen stark verzerrte tetraedrische Geometrien. So sind die (P–Cu–P)-Winkel stark aufgeweitet und betragen etwa 120° (Tab. I), während die (Cl–Cu–Cl)-Winkel mit ungefähr 90° deutlich kleiner als ein Tetraederwinkel sind. Die (Cu–Cu)-Abstände, die von 296,0 bis 301,1 pm variieren (Tab. II), sind erheblich größer als im metallischen Kupfer (256 pm) [28]. Dementspre-

Abb. 1. Ansicht der Struktur des Kations von **2a**·5CH₃OH.

Abb. 2. Struktur des solvatisierten Anions von **2a**·5CH₃OH. Die H-Atome fehlen.

Cu(2)–Cu(1)–Cu(3)	59,0(1)	Cu(2)–Cu(3)–Cl(2)	53,7(1)
Cu(2)–Cu(1)–Cl(1)	51,3(1)	Cl(1)–Cu(3)–Cl(2)	90,6(1)
Cu(3)–Cu(1)–Cl(1)	53,6(1)	Cu(1)–Cu(3)–P(5)	151,5(1)
Cu(2)–Cu(1)–Cl(2)	52,5(1)	Cu(2)–Cu(3)–P(5)	90,7(1)
Cu(3)–Cu(1)–Cl(2)	52,3(1)	Cl(1)–Cu(3)–P(5)	116,8(1)
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	91,0(1)	Cl(2)–Cu(3)–P(5)	106,2(1)
Cu(2)–Cu(1)–P(1)	150,1(1)	Cu(1)–Cu(3)–P(6)	88,3(1)
Cu(3)–Cu(1)–P(1)	91,0(1)	Cu(2)–Cu(3)–P(6)	149,2(1)
Cl(1)–Cu(1)–P(1)	111,8(1)	Cl(1)–Cu(3)–P(6)	106,1(1)
Cl(2)–Cu(1)–P(1)	111,5(1)	Cl(2)–Cu(3)–P(6)	113,5(1)
Cu(2)–Cu(1)–P(2)	87,9(1)	P(5)–Cu(3)–P(6)	120,0(1)
Cu(3)–Cu(1)–P(2)	146,1(1)	Cu(1)–Cl(1)–Cu(2)	77,2(1)
Cl(1)–Cu(1)–P(2)	112,6(1)	Cu(1)–Cl(1)–Cu(3)	74,4(1)
Cl(2)–Cu(1)–P(2)	103,2(1)	Cu(2)–Cl(1)–Cu(3)	74,1(1)
P(1)–Cu(1)–P(2)	121,9(1)	Cu(1)–Cl(2)–Cu(2)	75,2(1)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(3)	59,5(1)	Cu(1)–Cl(2)–Cu(3)	74,3(1)
Cu(1)–Cu(2)–Cl(1)	51,5(1)	Cu(2)–Cl(2)–Cu(3)	73,7(1)
Cu(3)–Cu(2)–Cl(1)	53,9(1)	Cu(1)–P(1)–N(3)	115,3(2)
Cu(1)–Cu(2)–Cl(2)	52,3(1)	Cu(1)–P(2)–N(1)	115,8(2)
Cu(3)–Cu(2)–Cl(2)	52,5(1)	Cu(2)–P(3)–N(1)	115,6(3)
Cl(1)–Cu(2)–Cl(2)	91,1(1)	Cu(2)–P(4)–N(2)	117,9(2)
Cu(1)–Cu(2)–P(3)	90,0(1)	Cu(3)–P(5)–N(2)	116,6(2)
Cu(3)–Cu(2)–P(3)	149,5(1)	Cu(3)–P(6)–N(3)	116,7(3)
Cl(1)–Cu(2)–P(3)	107,5(1)	P(2)–N(1)–P(3)	121,9(4)
Cl(2)–Cu(2)–P(3)	111,3(1)	P(4)–N(2)–P(5)	124,3(4)
Cu(1)–Cu(2)–P(4)	148,9(1)	P(1)–N(3)–P(6)	122,0(5)
Cu(3)–Cu(2)–P(4)	89,3(1)	O(2)···Cl(3)···O(1)	92,9
Cl(1)–Cu(2)–P(4)	111,2(1)	O(3)···Cl(3)···O(1)	79,7
Cl(2)–Cu(2)–P(4)	110,5(1)	O(4)···Cl(3)···O(1)	107,4
P(3)–Cu(2)–P(4)	121,1(1)	O(3)···Cl(3)···O(2)	135,0
Cu(1)–Cu(3)–Cu(2)	61,4(1)	O(4)···Cl(3)···O(2)	141,5
Cu(1)–Cu(3)–Cl(1)	52,0(1)	O(4)···Cl(3)···O(3)	81,7
Cu(2)–Cu(3)–Cl(1)	52,0(1)	Cl(3)···O(2)···N(3)	121,7
Cu(1)–Cu(3)–Cl(2)	53,4(1)	Keine (NH···Cl)–Brücken	

Tab. I. Auswahl von Bindungswinkeln (°) für **2a**·5CH₃OH. Standardabweichung in Klammern.

Abb. 3. Elementarzelle von **2a** · 5CH₃OH. Die Phenylringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. II. Interatomare Abstände (pm) in **2a** · 5CH₃OH. Standardabweichung in Klammern.

Cu(1)–Cu(2)	303,1(2)	Cu(1)–Cu(3)	297,5(2)
Cu(1)–Cl(1)	243,3(2)	Cu(1)–Cl(2)	248,1(2)
Cu(1)–P(1)	223,7(3)	Cu(1)–P(2)	223,1(3)
Cu(2)–Cu(3)	296,0(2)	Cu(2)–Cl(1)	242,6(2)
Cu(2)–Cl(2)	248,6(3)	Cu(2)–P(3)	223,9(3)
Cu(2)–P(4)	224,4(3)	Cu(3)–Cl(1)	248,7(3)
Cu(3)–Cl(2)	244,7(2)	Cu(3)–P(5)	224,5(2)
Cu(3)–P(6)	224,2(3)	P(1)–N(3)	168,6(8)
P(1)–C(110)	182,3(8)	P(1)–C(120)	182,3(8)
P(2)–N(1)	169,2(7)	P(2)–C(210)	180,9(8)
P(2)–C(220)	181,8(8)	P(3)–N(1)	170,4(6)
P(3)–C(310)	182,1(7)	P(3)–C(320)	182,5(10)
P(4)–N(2)	167,3(7)	P(4)–C(410)	180,7(9)
P(4)–C(420)	183,2(7)	P(5)–N(2)	169,3(7)
P(5)–C(510)	181,3(9)	P(5)–C(520)	179,1(8)
P(6)–N(3)	168,9(6)	P(6)–C(610)	182,8(7)
P(6)–C(620)	182,1(11)	C(1)–O(1)	141,6(12)
C(2)–O(2)	143,8(13)	C(3)–O(3)	143,4(14)
C(4)–O(4)	144,8(16)	C(5)–O(5)	141,2(15)
Cl(3)···H–O(1)	304	O(5)–H···O(3)	275
Cl(3)···H–O(2)	314	N(2)–H···O(1)	286
Cl(3)···H–O(3)	304	N(3)–H···O(2)	291
Cl(3)···H–O(4)	304		

chend sind für **2a** · 5CH₃OH Kupfer-Kupfer-Bindungen [29] auszuschließen. Erwartungsgemäß sind die (Cu–Cl)-Abstände der trimetallisch koordinierten Cl(1)- und Cl(2)-Ionen, die zwischen 243,3 und 248,6 pm gefunden werden, länger als die Summe der Kovalenzradien (220 pm [30]), und auch länger als die von mono- und bimetallisch an Cu(I) koordinierten Chlorid-Ionen in Komplexen mit vergleichbaren Organophosphinen (z. B.

Cu–Cl: ~225 pm [30] und Cu–Cl–Cu: 227–235 pm [31]). Jedoch liegen die Werte an der Untergrenze der Abstände, die man für (ClCu₃)-Bindungen beobachtet hat (240–275 pm) [31, 32]. Die (Cu–P)-Bindungslängen liegen in einem sehr engen Bereich von etwa 223 bis 224,5 pm und sind typisch für tetraedrisch von P- und Cl-Liganden koordiniertes Kupfer(I) [30–32]. Eine ähnlich geringe Schwankungsbreite weisen die Längen der (PN)-Bindungen auf (Tab. II). Mit einem Mittelwert von 169 pm liegen sie zwischen den Werten von (PN)-Einfachbindungen (177 pm) und (PN)-Doppelbindungen (156 pm) [33], wie sie in Phosphazenen auftreten. Auch die (PNP)-Winkel sind gegenüber dem freien Liganden **1** (119°, [34]) leicht aufgeweitet (etwa 121,5 bis 124,5°) und belegen einen gewissen Doppelbindungscharakter der (PN)-Bindungen. An den Phosphoratomen sind die Winkel Cu–P–N und Cu–P–C gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet (im Mittel 116,3 bzw. 114,4°), während die (N–P–C)- und (C–P–C)-Winkel verkleinert auftreten (im Mittel 103,6 bzw. 102,9°). Eine ganz ähnliche Störung der Tetraedersymmetrie wurde analog bei den Phosphoratomen der Komplexe [Ag₃Cl₂(dppm)₃]⁺ (dppm: (C₆H₅)₂PCH₂P(C₆H₅)₂, (**3**)) [35] und [Ag₃Br₂(dppm)₃]⁺ [36] beobachtet.

Auf Grund der Verbrückung der drei Cu(I)-Ionen durch die Cl-Ionen und dppa-Liganden (Abb. 1) entsteht ein System von (Cl–Cu–P–N–P–Cu)-Sechsringen, in denen jeweils ein Phosphoratom fast co-planar in der Ebene der drei Kupferionen

liegt [P(1), P(3) und P(4)], während die anderen Phosphoratome aus dieser Ebene in Richtung Cl(1) oder Cl(2) herausragen. Auch die drei N-Atome liegen nicht in der Ebene der drei Cu(I)-Ionen. Folgende Übersicht mag dies verdeutlichen; dabei bedeutet positives Vorzeichen Abweichung aus der Cu₃-Ebene zum Cl(1) hin und negatives Vorzeichen Abweichung in Richtung zum Cl(2):

P(2): -29 pm	}	N(1): +23 pm
P(3): + 5 pm		
P(4): + 2 pm	}	N(2): -25 pm
P(5): -26 pm		
P(6): +21 pm	}	N(3): -19 pm
P(1): - 4 pm		

Dementsprechend besitzen die Sechsringe

$\overline{\text{Cl}(1)-\text{Cu}(2)-\text{P}(4)-\text{N}(2)-\text{P}(5)-\text{Cu}(3)}$,

$\overline{\text{Cl}(2)-\text{Cu}(1)-\text{P}(2)-\text{N}(1)-\text{P}(3)-\text{Cu}(2)}$ und

$\overline{\text{Cl}(1)-\text{Cu}(3)-\text{P}(6)-\text{N}(3)-\text{P}(1)-\text{Cu}(1)}$ eine „ge-twistete“ Sesselkonformation, während die anderen drei Sechsringe

$\overline{\text{Cl}(2)-\text{Cu}(2)-\text{P}(4)-\text{N}(2)-\text{P}(5)-\text{Cu}(3)}$,

$\overline{\text{Cl}(1)-\text{Cu}(1)-\text{P}(2)-\text{N}(1)-\text{P}(3)-\text{Cu}(2)}$ und

$\overline{\text{Cl}(2)-\text{Cu}(3)-\text{P}(6)-\text{N}(3)-\text{P}(1)-\text{Cu}(1)}$ eine „ge-twistete“ Wannenkonformation einnehmen. Die im Vergleich zu $[\text{Ag}_3\text{Cl}_2(\text{dppm})_3]^+$ [35] stärkeren Abweichungen von den Sessel- und Wannenkonformationen folgen für **2a**·5CH₃OH einmal aus der Tatsache, daß die (NH)-Gruppe des Liganden 1 sp²-hybridisiert ist, während die CH₂-Gruppe des dppm sp³-Charakter besitzt. Außerdem weisen die (PN)-Bindungen deutlichen Doppelbindungscharakter auf. Schließlich ist der (Cu–Cu)-Abstand geringer als die (Ag–Ag)-Distanz, so daß es insgesamt überrascht, daß dppa noch derartige Komplexe bildet.

Die Chlorid-Anionen werden von 4 CH₃OH-Molekülen verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 2). Die $[\text{Cl}(3)\cdots\text{H}-\text{O}]$ -Wasserstoffbrücken-Bindungen haben im Mittel eine Länge von 306,5 pm (Tab. II). Damit sind sie kürzer als die Summe aus Cl⁻-Radius (181 pm), H-Atomdurchmesser (74 pm) und Sauerstoff-Kovalenzradius (74 pm) [37] und weisen demgemäß eine beachtliche Bindungsfestigkeit auf. Das Kristall-Methanol(5) hat, wie aus Abb. 3 hervorgeht, offensichtlich nur raumausfüllende Funktion und ist über eine Wasserstoffbrücke an Methanol(3) gebunden, das seinerseits an Chlorid(3) koordiniert ist (Abb. 2). Im Kristallverband sind die bipyramidalen Kationen

und die solvatisierten Chloridionen(3) über $[\text{N}(2\text{a})-\text{H}\cdots\text{O}(1)]$ - und $[\text{O}(2)\cdots\text{H}-\text{N}(3)]$ -Wasserstoffbrücken zu Ketten verknüpft (Abb. 2 und 3). Während die Methanol(5)–Methanol(3)-Wasserstoffbrücke in ihrer Länge (Tab. II) den Erwartungen [38] für derartige Brücken entspricht, sind obige $[\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}]$ -Brückenabstände etwas länger als üblich [38]. Der Grund dafür dürfte darin zu suchen sein, daß die Sauerstoffatome(1) und (2) auch noch in Wasserstoffbrücken zum Chlorid(3) engagiert sind.

In den Kationen von **2a–c** bleiben jeweils eine, bei **2a'–c'** sogar alle (NH)-Gruppen frei von Wasserstoffbrückenbindungen. Dies folgt aus den IR- und Raman-Spektren (Einzelangaben siehe Exp. Teil), die stets eine scharfe (NH)-Valenzschwingungsbande mittlerer Intensität bei etwa 3285 cm⁻¹ zeigen. Sie ist gegenüber dem unkoordinierten, wasserstoffbrückenfreien [34] Liganden dppa [25] wegen der Winkelaufweitung am N-Atom und des damit einhergehenden höheren s-Anteils der NH-Bindung um ca. 50 cm⁻¹ kurzweilig verschoben. Die $\nu(\text{OH}\cdots\text{O})$ - und $\nu(\text{OH}\cdots\text{X})$ -Absorptionen können für **2a, b** nur in den IR-Spektren beobachtet werden und fallen offensichtlich zu einer breiten Bande bei etwa 3350 cm⁻¹ zusammen [39].

Schwierig zu lokalisieren sind die (NH $\cdots$ O)-Brückenvalenzschwingungen. Sie treten teilweise mit den $\nu(\text{CH}_3)$ -Banden zwischen 3000 und 2850 cm⁻¹ zusammen auf [40, 41] und führen zu einer Verbreiterung des Bandenuntergrundes. Bei **2c**, das kein Solvat-Methanol enthält, erkenntlich am Fehlen der sehr intensiven und charakteristischen $\nu(-\text{C}-\text{O}-)$ -Absorption bei etwa 1035 cm⁻¹ [39, 41], wird dennoch eine breite IR-Bande mittlerer Intensität bei 2980 cm⁻¹ beobachtet. Sie wird versuchsweise (NH $\cdots$ I)-Brücken-Valenzschwingungen zugeordnet. Ein weiteres Charakteristikum für das Vorliegen von (OH $\cdots$ X)- (**2a, b**) und (NH $\cdots$ I)-Brücken (**2c**) sind die breiten IR-Absorptionen schwacher bis mittlerer Intensität bei 2600±50 cm⁻¹ mit Submaxima zu höheren und tieferen Wellenzahlen. Derartige Banden wurden früher einmal versuchsweise als Gegentaktilenzschwingungen solcher H-Brückensysteme angesprochen [14], dürften aber wohl eher Kombinationstönen von (NH $\cdots$ X)- bzw. (OH $\cdots$ X)-Deformationsschwingungen (zwischen 1250 bis 1300 cm⁻¹) mit $\nu(\text{CC})$ - und $\beta(\text{CH})$ -Schwingungen [42] der Phenylringe (zwischen 1400 und 1200 cm⁻¹)

[25]) entsprechen [43]. Auch Obertöne der $\delta(\text{NH}\cdots\text{X})$ - oder $\delta(\text{OH}\cdots\text{X})$ -Banden (s. Exp. Teil) kommen als Ursache für die Absorptionen um $2600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ in Frage [13, 15, 21].

Für die trimetallisch am Kupfer gebundenen Halogenid-Ionen können auf Grund der Raman-Spektren von **2a-c** und **2a'-c'** erstmals Angaben zur Lage derartiger Banden gemacht werden. Sie liegen erwartungsgemäß bei niedrigeren Wellenzahlen als die Absorptionen endständiger (CuX)- und verbrückter (CuXCu)-Gruppen [44, 45]. Unter Zugrundelegung einer lokalen D_{3h} -Symmetrie sind für das (XCu_3X)-Gerüst im wesentlichen zwei (XCu_3X)-Valenzschwingungsbanden der Rassen A_1' (Ra) und A_2'' (IR) zu erwarten. Von diesen konnten nur die Raman-aktiven Linien bei etwa 165 ($\text{X} = \text{Cl}$), 145 ($\text{X} = \text{Br}$) und 125 ($\text{X} = \text{I}$) cm^{-1} beobachtet werden. Die lediglich IR-erlaubten Absorptionen, die ebenfalls unterhalb 200 cm^{-1} zu erwarten sind, konnten wegen einigen intensiven Ligandenbanden in diesem Bereich nicht zweifelsfrei erkannt und zugeordnet werden. Auf die Wiedergabe der in den Schwingungsspektren von **2a-c** und **2a'-c'** enthaltenen substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungen wird im experimentellen Teil verzichtet, da sie innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant sind [25].

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a-c** und **2a'-c'** liefern jeweils ein Singulett, das den Kationen $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppa})_3]^+$ zugeordnet werden kann und die Äquivalenz aller Phosphoratome beweist. Die für **2a** röntgenographisch festgestellten geringen Abweichungen der P-Atome von der idealen dreizähligen Symmetrie sind offensichtlich in Lösung nicht mehr gegeben. Aus der Gleichheit aller $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren folgt weiterhin, daß der für **2a** röntgenographisch festgestellte trigonal-bipyramidale Bau des Kations auch bei den Kationen von **2b,c** und **2a'-c'** gegeben sein muß. Gegenüber dem freien Liganden **1** ($\delta = 41,2 \text{ ppm}$ [25, 46]) sind die Singuletts von **2a-c** und **2a'-c'** zu hohem Feld verschoben ($\delta = 38\text{--}30 \text{ ppm}$; Einzelheiten im Exp. Teil). Neben den Signalen des Kations finden sich in den ^{31}P -NMR-Spektren von **2a'-c'** noch die Septetts der PF_6^- -Ionen [47]. Das Intensitätsverhältnis von Singulett-Signal zu Septett-Signal = 6:1 beweist schlüssig die Zusammensetzung von Kation und Anion.

In den ^1H -NMR-Spektren von **2a,b** werden die

OH-Protonen des Methanols, wohl infolge von H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel nicht beobachtet.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a-c** sind die Signale der ipso-C-Atome durch sich überlagernde ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen zu „virtuellen Triplets“ [16], in den Spektren von **2a'-c'** zu Multipletts, aufgespalten. Für die anderen C-Atome der Phenylgruppen werden keine ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen beobachtet.

In Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen interessierten uns auch die bereits früher [48] dargestellten (1:1)-Komplexe von CuX mit dem Liganden dppm (**3**). Sie wurden ursprünglich als Tetramere angesprochen und der beobachtete (1:1)-Elektrolytcharakter mittels der Gleichgewichtsreaktion (3) erklärt [48].

Für $[\text{Cu}(\text{Cl})\text{dppm}]_4$ wurde dieser Sachverhalt später korrigiert [32] und durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen, daß es sich um $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{dppm})_3]^+\text{Cl}^-$ (**4a**) handelt, dessen Kationenstruktur mit der von **2a**·5CH₃OH vergleichbar ist. Es lag natürlich die Vermutung nahe, daß auch die anderen Tetramere mit $\text{X} = \text{Br, I}$ Komplexe des Typs $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppm})_3]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Br}$: **4b**, $\text{X} = \text{I}$: **4c**) sind. Zur Absicherung dieser Hypothese synthetisierten wir die (1:1)-Verbindungen nach [48] und wiesen an Hand der Raman-Festkörperspektren nach, daß nicht nur das röntgenographisch abgesicherte **4a** die charakteristische (XCu_3X)-Valenzschwingungsbande zeigt, sondern daß auch die Kupferbromid- und Kupferiodid-Derivate diese typischen Emissionen geben (Tab. III). Die Lage der Linien entspricht völlig

Tab. III. Symmetrische (XCu_3X)-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den Raman-Spektren (reine Festsubstanz) von **4a-c** und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20°C , chemische Verschiebung δ in ppm, neg. Vorzeichen zu hohem Feld, Standard: H_3PO_4 extern) von **3** und **4a-c**.

Verbindung	$\nu_s(\text{XCu}_3\text{X})$	δ
3		-23,20
4a ($\text{X} = \text{Cl}$)	163 s-m ^a	-16,70
4b ($\text{X} = \text{Br}$)	139 m	-16,82
4c ($\text{X} = \text{I}$)	124 m-st	-21,79

^a Mit Ligandenlinie von **3** bei 155 cm^{-1} .

Abkürzungen: s = schwach, m = mittel, st = stark.

denen von **2a–2c** und **2a'–c'**, so daß die trigonal-bipyramidale Kationenstruktur auch für **4b,c** als gesichert anzusehen ist. In Übereinstimmung damit weisen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a–c** nur je ein Singulett auf. Dabei wurden die Signale, ähnlich wie bei **2a–c** und **2a'–c'** (s. Exp. Teil), beim Übergang von **4a** über **4b** nach **4c** zu hohem Feld verschoben (Tab. III). Da die in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gelösten Verbindungen **4a–c** jeweils nur ein ^{31}P -NMR-Signal geben, ist ein zur Gl. (3) [48] analoges Gleichgewicht Gl. (4) ebenfalls unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre. Lösungsmittel waren entwässert und N_2 -gesättigt. Schmelzpunkte wurden der Differenziellen Thermoanalyse entnommen (**2a–c**) bzw. in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt (**2a'–c'**). Der Chlorgehalt von **2a** wurde durch Verbrennungsanalyse nach Schöniger [49] mit anschließender mercurimetrischer Titration ermittelt. C-, H- und N-Analysen wurden mit dem Elementaranalysator Modell 1106 der Fa. Erba Science ausgeführt. – Massenspektren: Varian MAT 212, Ionisation durch Felddesorption. – Kernresonanzspektren wurden in 10-mm-Röhrchen mit einem Jeol-JNM-GX-270-FT-NMR-Spektrometer registriert; Meßfrequenzen: 270 MHz (^1H -NMR), 67,94 MHz (^{13}C -NMR) und 109,4 MHz (^{31}P -NMR). Sämtliche Spektren wurden bei R.T. registriert; die δ -Werte [ppm] sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen, mit positiven δ -Werten bei tiefem Feld. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit 85-proz. Phosphorsäure als externem Standard vermessen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-983-Spektrometer. Verwendete Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf. – Ramanspektren: Varian-Cary-82-Spektrometer, Ar-Ionenlaser (Spectra Physics, Modell 165, Erregerlinie $\lambda = 514,5$ nm), Kr-Ionenlaser (Lexel, Modell 95, Erregerlinie $\lambda = 647,1$ nm). Die Substanzen wurden in Glaskapillaren vermessen. – Differenzielle Thermoanalysen: Du Pont, Typ 951. – Schmelzpunkte: Electrothermal IA 6304. – Leitfähigkeitsmessungen: Meßgerät WTW LF 90 mit Meßsonde KLE 1 in Aceton. – Der Ligand **1** wurde nach [3] auf eine gering-

fällig modifizierte Weise [50] hergestellt. $\text{Cu}(\text{X})\text{dppm}$ -Komplexe wurden gemäß [48] synthetisiert. Die für die Reaktionen benötigten Ausgangsstoffe Bis(trimethylsilyl)amin, Chlor-diphenylphosphin, NH_4PF_6 und CuBr wurden von der Fa. Merck, Darmstadt, Bis(diphenylphosphino)methan (**3**) von der Fa. Aldrich, Steinheim, bezogen. CuCl und CuI wurden nach [51, 52] hergestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppa})_3]^+\text{X}^- \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $n = 0–5$) (**2a–c**)

385,4 mg (1,0 mmol) dppa (**1**) und 1,0 mmol CuX ($\text{X} = \text{Cl}$: 99 mg; $\text{X} = \text{Br}$: 143,5 mg; $\text{X} = \text{I}$: 190,5 mg) werden in 20 ml Methanol suspendiert. Nach 16 h Rühren bei R.T. erhitzt man zum Sieden und gibt soviel Methanol zu, daß sich die weiße Festsubstanz gerade löst. Man läßt 7 d bei -18°C stehen, filtriert (D 3-Fritte) die entstandenen farblosen Kristalle ab und trocknet durch Überleiten von trockenem Stickstoff (1 h). Die Ausbeuten von etwa 60% lassen sich durch längere Kristallisationszeiten steigern.

1. Di(μ_3 -chloro)-tris[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-*P,P'*]-trikupfer(I)chlorid $\cdot n$ Methanol ($n = 1–3$) (**2a**)

Die Verbindung **2a** ist gut löslich in DMSO und Acetonitril, mäßig löslich in CH_3OH , CHCl_3 und Aceton, wenig löslich in THF und unlöslich in Pentan. Schm.-Bereich: $231–250^\circ\text{C}$. – CH_3OH -Gehalt (DTA): 2,7 Mol. – MS (FD, DMSO, bez. auf ^{65}Cu und ^{35}Cl): $m/z = 1420$ ($[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{dppa})_3]^+$).

Leitfähigkeit (Aceton, 25°C): $\text{C} = 2,801 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (ber. für $n = 3$); $\Lambda_0 = 137 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3330 s–m, br $[\nu(\text{OH} \cdots \text{Cl})]$ und $[\nu(\text{OH} \cdots \text{O})]$, 3285 s–m, sf $[\nu(\text{NH})]$, frei], 2960 s $[\nu(\text{CH}_3)]$, 2930 s–m, br + 2890 Sch $[\nu(\text{NH} \cdots \text{O})]$, 2815 s–m $[\nu(\text{CH}_3)]$, 2680 s + 2630 s–m + 2610 Sch + 2580 Sch [Kombinationsschw. von $\delta(\text{OH} \cdots \text{Cl})$ bzw. $\delta(\text{NH})$ mit $\nu(\text{CC})\text{o}$ und $\beta(\text{CH})\text{e}$ [25, 42] bei 1330 und 1305], 1340 Sch + 1325 s–m $[\delta(\text{OH} \cdots \text{Cl})]$, 1249 m $[\delta(\text{NH})]$, 1100 st (P-sens. q [25]), 1035 m–st $[\nu(-\text{C}-\text{O}-)]$, 935 st $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 905 sst $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, Kristalleffekt, Bande nicht im Lsg.-Spektr. zu beob., 783 m $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 565 m $[\gamma(\text{HNP}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)]$, 360 s–m $[\delta(\text{NP}_2)]$.

Raman (reine Festsubstanz, cm^{-1}): 3285 s–m $[\nu(\text{NH})]$ frei], 2957 s $[\nu(\text{CH}_3)]$, 2815 s $[\nu(\text{CH}_3)]$, 1250 s $[\delta(\text{NH})]$, 1098 m (P-sens. q [25, 42]), 925 ss $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 790 s $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 364 ss $[\delta(\text{NP}_2)]$, 166 s–m $[\nu_{\text{s}}(\text{ClCu}_3\text{Cl})]$.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7,30$ (m, 60H; C_6H_5), 3,57 (s, 9H; CH_3), 3,28 (s, 3H; NH) [Probe enthielt etwa 3 Mol CH_3OH]. – ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7,24$ (m, 60H; C_6H_5), 6,09 (s, 2–3 H; NH), 3,32 (s, 6H; CH_3) [die Probe enthielt etwa 2 Mol CH_3OH]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 136,27$ (t, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) + ^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 14$ Hz, 1C; C-*ipso*), 131,5 (s, 2C; C-o), 129,1 (s, 1C; C-p), 128,15 (s, 2C; C-m). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 38,11$ (s).

$\text{C}_{72}\text{H}_{63}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{N}_3\text{P}_6 \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$ ($n = 1-3$) (**2a**)

Ber. C 59,04 H 4,55 N 2,83 Cl 7,16

($n = 1$, $M = 1485,20$),

Ber. C 58,58 H 4,72 N 2,76 Cl 7,01

($n = 2$, $M = 1517,23$),

Ber. C 58,15 H 4,88 N 2,71 Cl 6,87

($n = 3$, $M = 1549,27$),

Gef. C 58,56 H 4,65 N 2,52 Cl 7,42.

Röntgenstrukturanalyse von **2a** · 5 CH_3OH [53]

Farblose prismatische Einkristalle von **2a** · 5 CH_3OH mit den Abmessungen $0,40 \times 0,30 \times 0,20$ mm wurden aus Methanol gewonnen und ohne Trocknung in methanolgesättigter Atmosphäre bei 200 K vermessen. Die Röntgenstrukturanalyse wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m/V)

vorgenommen. Tab. IV enthält die wichtigsten Struktur- und Meßdaten der Strukturbestimmung von **2a** · 5 CH_3OH . Die Elementarzelle wurde mit 16 Reflexen ermittelt. Die Intensitätsmessungen mit ω -scan ($3,0-15^\circ/\text{min}$) im Beugungswinkelbereich $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$ wurde für 13789 Reflexe durchgeführt. Der asymmetrische Datensatz ergab 12017 Reflexe, wovon 9802 mit $F > 4\sigma(F)$ „beobachtet“ waren. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL-Plus [54]) unter anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome und isotroper Verfeinerung der Methanolmoleküle bestimmt. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Aminowasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-N-Atom herumgedreht, ihre Endpositionen erschienen wenig plausibel und wurden durch die Positionen aus der Differenzfourieranalyse ersetzt, wofür auch das H-Brückensystem spricht. Die H-Atome der Methanolmoleküle wurden nicht bestimmt. Alle Wasserstoffatome mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor. Der R -Wert konvergierte schließlich gegen $R = 0,067$, $R_w = 0,059$. In Tab. V werden die Atomparameter von **2a** · 5 CH_3OH und die äquivalenten isotropen Thermalparameter aufgeführt.

Formel	$\text{C}_{77}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{H}_{83}\text{O}_5\text{N}_3\text{P}_6$
Molmasse [g/mol]	1613,36
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Kristallsystem	triklin
a [pm]	1368,0(4)
b [pm]	1486,7(4)
c [pm]	2036,8(10)
α [°]	74,52(3)
β [°]	74,53(3)
γ [°]	86,26(2)
V [pm ³]	$3,851 \times 10^9$
Z	2
d_{ber} [g/cm ³]	1,38
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 11,0 \text{ cm}^{-1}$
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Meßtemperatur	200 K
Meßmethode	ω -scan
Beugungswinkelbereich	$3^\circ < 2\theta < 48^\circ$
Meßgeschwindigkeit	$3,0-15^\circ/\text{min}$
Gesamtzahl gemessener Reflexe	13789
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$	9802
Verfeinerte Parameter	834
Absorptionskorrektur	keine
R -Werte	0,067 ($R_w = 0,059$)

Tab. IV. Struktur- und Meßdaten der Strukturbestimmung von $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{dppa})_3]^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Atome in **2a**·5CH₃OH. Standardabweichung in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Cu(1)	1532(1)	8129(1)	7621(1)	27(1)	C(320)	2557(6)	10618(5)	8612(4)	29(3)
Cu(2)	1046(1)	10131(1)	7673(1)	26(1)	C(415)	– 93(7)	11254(6)	9019(4)	35(4)
Cu(3)	– 493(1)	8933(1)	7534(1)	26(1)	C(414)	– 363(8)	11533(7)	9639(5)	46(4)
Cl(1)	319(2)	8707(1)	8524(1)	26(1)	C(413)	– 1044(8)	12244(7)	9695(5)	51(5)
Cl(2)	1129(2)	9429(1)	6680(1)	26(1)	C(412)	– 1459(8)	12690(7)	9124(5)	52(5)
P(1)	1055(2)	6750(1)	7559(1)	25(1)	C(411)	– 1164(7)	12414(6)	8509(5)	40(4)
P(2)	3134(2)	8424(1)	7568(1)	24(1)	C(410)	– 478(6)	11688(5)	8463(4)	25(3)
P(3)	2595(2)	10302(1)	7800(1)	25(1)	C(425)	930(7)	13035(6)	7156(5)	46(4)
P(4)	– 76(2)	11302(1)	7664(1)	22(1)	C(424)	1401(9)	13793(6)	6631(6)	61(5)
P(5)	– 1541(2)	10153(1)	7381(1)	22(1)	C(423)	1394(9)	13878(7)	5944(6)	60(5)
P(6)	– 994(2)	7512(1)	7566(1)	25(1)	C(422)	946(8)	13216(7)	5776(5)	56(5)
N(1)	3307(5)	9314(4)	7899(3)	25(3)	C(421)	467(8)	12457(6)	6302(5)	42(4)
N(2)	– 1148(5)	11172(4)	7450(3)	20(2)	C(420)	454(6)	12364(5)	6995(4)	27(3)
N(3)	– 70(5)	6744(4)	7367(3)	26(3)	C(515)	– 1040(7)	10440(6)	5940(4)	36(4)
C(115)	1341(8)	5929(6)	8870(5)	50(5)	C(514)	– 1191(8)	10707(6)	5271(5)	44(4)
C(114)	1359(9)	5189(8)	9455(5)	73(6)	C(513)	– 2104(7)	11047(6)	5175(5)	39(4)
C(113)	1099(10)	4308(8)	9475(6)	75(6)	C(512)	– 2865(7)	11120(6)	5746(5)	45(4)
C(112)	802(9)	4144(7)	8928(6)	64(5)	C(511)	– 2732(7)	10833(6)	6423(5)	38(4)
C(111)	780(7)	4880(6)	8345(5)	46(4)	C(510)	– 1807(6)	10494(5)	6522(4)	23(3)
C(110)	1043(6)	5774(5)	8325(4)	30(3)	C(525)	– 3215(7)	10446(7)	8445(5)	49(4)
C(125)	1768(8)	6614(6)	6168(5)	41(4)	C(524)	– 4166(8)	10218(8)	8906(6)	66(5)
C(124)	2495(9)	6350(7)	5623(5)	60(5)	C(523)	– 4708(8)	9498(8)	8888(5)	60(5)
C(123)	3323(9)	5843(7)	5758(6)	62(5)	C(522)	– 4313(7)	8988(7)	8407(6)	50(5)
C(122)	3469(8)	5575(7)	6419(6)	58(5)	C(521)	– 3370(7)	9220(6)	7943(5)	35(4)
C(121)	2764(7)	5824(6)	6957(5)	40(4)	C(520)	– 2788(6)	9943(5)	7959(4)	25(3)
C(120)	1902(6)	6339(5)	6845(4)	27(3)	C(615)	– 2312(7)	7418(6)	8864(4)	35(4)
C(215)	4420(7)	6872(6)	7789(5)	38(4)	C(614)	– 3020(8)	7015(6)	9482(5)	47(4)
C(214)	4855(7)	6138(6)	8186(6)	55(5)	C(613)	– 3261(8)	6089(7)	9634(5)	54(5)
C(213)	4619(8)	6018(7)	8899(6)	58(5)	C(612)	– 2819(8)	5564(6)	9169(5)	54(5)
C(212)	3969(8)	6613(7)	9217(5)	52(5)	C(611)	– 2129(7)	5980(6)	8548(5)	44(4)
C(211)	3537(7)	7342(6)	8807(5)	42(4)	C(610)	– 1875(6)	6914(5)	8390(4)	28(3)
C(210)	3759(6)	7493(5)	8078(4)	26(3)	C(625)	– 2585(7)	7192(7)	6991(6)	52(5)
C(225)	4854(7)	9164(6)	6501(5)	42(4)	C(624)	– 2974(8)	7281(9)	6427(6)	73(6)
C(224)	5527(8)	9265(7)	5828(5)	57(5)	C(623)	– 2448(9)	7704(8)	5760(6)	69(6)
C(223)	5312(8)	8829(6)	5360(5)	48(4)	C(622)	– 1521(9)	8070(7)	5644(5)	57(5)
C(222)	4444(8)	8294(6)	5564(5)	46(4)	C(621)	– 1107(8)	8009(6)	6203(5)	48(4)
C(221)	3785(7)	8211(6)	6219(5)	39(4)	C(620)	– 1643(6)	7551(5)	6885(5)	30(4)
C(220)	3995(6)	8641(5)	6693(4)	28(3)	Cl(3)	– 2908(2)	4288(2)	7727(2)	62(1)
C(315)	3101(7)	11665(6)	6542(4)	37(4)	C(1)	– 2147(8)	3150(7)	6299(6)	60(3)
C(314)	3706(8)	12378(7)	6032(5)	49(4)	O(1)	– 2438(5)	2686(5)	7026(3)	60(2)
C(313)	4605(8)	12621(7)	6118(5)	54(5)	C(2)	– 738(8)	5470(7)	6234(5)	59(3)
C(312)	4922(7)	12159(6)	6714(5)	47(4)	O(2)	– 765(5)	5208(4)	6971(3)	55(2)
C(311)	4344(7)	11455(6)	7208(5)	40(4)	C(3)	– 5720(11)	3766(9)	7831(7)	89(4)
C(310)	3417(6)	11204(5)	7137(4)	28(3)	O(3)	– 4860(7)	4217(6)	7296(4)	94(3)
C(325)	2418(7)	9929(6)	9235(4)	40(4)	C(4)	– 4346(10)	2527(9)	9278(7)	92(4)
C(324)	2309(9)	10157(7)	9859(5)	61(5)	O(4)	– 4300(7)	3525(6)	9187(4)	94(3)
C(323)	2318(9)	11054(8)	9869(5)	65(5)	C(5)	– 3729(10)	5485(9)	5678(7)	91(4)
C(322)	2442(9)	11753(7)	9260(6)	62(5)	O(5)	– 4202(6)	4606(5)	5854(4)	73(2)
C(321)	2562(7)	11545(6)	8624(5)	42(4)					

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

2. *Di*(μ_3 -bromo)-*tris* [μ -bis(diphenylphosphino)-amin-*P,P'*]-*trikupfer*(I)-bromid-*n* Methanol ($n = 1-4$) (**2b**)

Die Verbindung **2b** ist löslich in DMSO und Acetonitril, mäßig löslich in CH_3OH , CHCl_3 und Aceton, wenig löslich in THF und unlöslich in Pentan. Schm.-Bereich: 224–251 °C, Zers.-P. 251 °C. – MS (FD, DMSO, bez. auf ^{65}Cu und ^{81}Br): $m/z = 1512$ ($[\text{Cu}_3\text{Br}_2(\text{dppa})_3]^+$).

Leitfähigkeit (Aceton, 22 °C): $C = 2,537 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (ber. für $n = 2$); $A_0 = 144 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3365 s-m, br $[\nu(\text{OH} \cdots \text{Br})]$ und $\nu(\text{OH} \cdots \text{O})$, 3285 s-m, sf $[\nu(\text{NH})]$, frei], 2960 s $[\nu(\text{CH}_3)]$, 2925 s-m, br + 2900 Sch $[\nu(\text{NH} \cdots \text{O})]$, 2815 s-m $[\nu(\text{CH}_3)]$, 2680 s + 2620 s-m + 2580 Sch [Kombinationsschw. von $\delta(\text{OH} \cdots \text{Br})$ bzw. $\delta(\text{NH})$ mit $\nu(\text{CC})\text{o}$ und $\beta(\text{CH})\text{e}$ [25, 42] bei 1330 und 1305], 1340 Sch + 1310 m-st $[\delta(\text{OH} \cdots \text{Br})]$, 1250 m-st $[\delta(\text{NH})]$, 1100 st (P-sens. q [25]), 1030 m-st $[\nu(\text{C}-\text{O}-)]$, 932 sst $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 903 st $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, Kristalleffekt, Bande im Lsg.-Spektr. nicht zu beob., 780 m-st $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 555 m-st $[\gamma(\text{HNP}_2)/\nu_s(\text{NP}_2)]$, 360 m $[\delta(\text{NP}_2)]$.

Raman (reine Festsubstanz, cm^{-1}): 3286 s-m $[\nu(\text{NH})]$, frei], 1245 s $[\delta(\text{NH})]$, 1100 m (P-sens. q [25, 42]), 936 m $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 783 s $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 366 s $[\delta(\text{NP}_2)]$, 144 m $[\nu_s(\text{BrCu}_3\text{Br})]$.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7,15$ (m, 60 H; C_6H_5), 4,10 (q, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4,1 \text{ Hz}$, 1,5 H; OH), 3,34 (s, 3 H; NH), 3,17 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4,1 \text{ Hz}$, 4,5 H; CH_3) [Probe enthielt etwa 1,5 Mol CH_3OH]. – ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7,18$ (m, 60 H; C_6H_5), 5,89 (s, 3 H; NH), 3,30 (s, 10,5 H; CH_3) [Probe enthielt etwa 3,5 Mol CH_3OH]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 136,3$ (t, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) + ^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12 \text{ Hz}$, 1 C; C-ipso), 131,5 (s, 2 C; C-o), 129,9 (s, 1 C; C-p), 128,0 (s, 2 C; C-m). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 35,66$ (s); (DMSO): $\delta = 36,0$ (s).

$\text{C}_{72}\text{H}_{63}\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{N}_3\text{P}_6 \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$ ($n = 1-4$) (**2b**)

Ber. C 54,17 H 4,17 N 2,60

($n = 1$, M = 1618,56),

Ber. C 53,85 H 4,34 N 2,55

($n = 2$, M = 1650,60),

Ber. C 53,54 H 4,49 N 2,50

($n = 3$, M = 1682,64),

Ber. C 52,24 H 4,64 N 2,45

($n = 4$, M = 1714,69),

Gef. C 54,46 H 3,94 N 2,28.

3. *Di*(μ_3 -iodo)-*tris* [μ -bis(diphenylphosphino)-amin-*P,P'*]-*trikupfer*(I)-iodid (**2c**)

Das weiße, pulvrige **2c** ist mäßig löslich in DMSO und Acetonitril, wenig löslich in CH_3OH ,

CHCl_3 , Aceton und THF und unlöslich in Pentan. Beim längeren Stehen im Licht färbt sich **2c** hellgelb. Zers.-P.: 228 °C. – MS (FD, DMSO, bez. auf ^{65}Cu): $m/z = 1604$ ($[\text{Cu}_3\text{I}_2(\text{dppa})_3]^+$).

Leitfähigkeit (Aceton, 22 °C): $C = 1,946 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $A_0 = 146 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3300 s $[\nu(\text{NH})]$, frei], 2980 m, br + 2960 Sch $[\nu(\text{NH} \cdots \text{I})]$, 2640 Sch + 2610 s-m + 2580 Sch [Kombinationsschw. von $\delta(\text{NH} \cdots \text{I})$ bzw. $\delta(\text{NH})$ mit $\nu(\text{CC})\text{o}$ und $\beta(\text{CH})\text{e}$ [25, 42] bei 1330 und 1305], 1243 s-m $[\delta(\text{NH})]$, 1098 st (P-sens. q [25]), 936 st, br $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 869 m-st $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, Kristalleffekt, Bande ist im Lsg.-Spektr. nicht zu beob., 783 m $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 360 s-m $[\delta(\text{NP}_2)]$.

Raman (reine Festsubstanz, cm^{-1}): 1097 m (P-sens. q [25, 42]), 127 m-st $[\nu_s(\text{ICu}_3\text{I})]$.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 7,17$ (m, 60 H; C_6H_5), 3,50 (s, 3 H; NH). – ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7,18$ (m, 60 H; C_6H_5), 5,88 (s, $\equiv$ 3 H; NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 137,9$ (s, 1 C; C-ipso), 133,1 (s, 2 C; C-o), 131,43 (s, 1 C; C-p), 129,5 (s, 2 C; C-m). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 30,93$ (s).

$\text{C}_{72}\text{H}_{63}\text{Cu}_3\text{I}_3\text{N}_3\text{P}_6$ (1727,50)

Ber. C 50,06 H 3,68 N 2,43,

Gef. C 50,42 H 3,49 N 1,99.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen $[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppa})_3]^+ \text{PF}_6^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (**2a'–c'**)

1 mmol der Komplexe

$[\text{Cu}_3\text{X}_2(\text{dppa})_3]^+ \text{X}^- \cdot n \text{CH}_3\text{OH}$ (**2a–c**) wird bei etwa 50 °C in der gerade benötigten Menge Methanol gelöst. Man gibt 163 mg festes NH_4PF_6 (1 mmol) zu, rührt noch 1 h und läßt dann bei –18 °C auskristallisieren. Nach dem Abfiltrieren (G3-Fritte) der farblosen Kristalle trocknet man 4 h im Hochvak. Die Ausbeuten von etwa 75% lassen sich durch längere Kristallisationszeiten steigern.

4. *Di*(μ_3 -chloro)-*tris* [μ -bis(diphenylphosphino)-amin-*P,P'*]-*trikupfer*(I)-hexafluorophosphat (**2a'**)

Das nadelförmige **2a'** ist mäßig löslich in DMSO und Acetonitril, schwer löslich in CH_3OH , Aceton, CHCl_3 und THF und unlöslich in Pentan. Zers.-P.: 195–205 °C. – MS (FD, DMSO, bez. auf ^{65}Cu und ^{35}Cl): $m/z = 1420$ ($[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{dppa})_3]^+$).

Leitfähigkeit (Aceton, 22 °C): $C = 2,313 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $A_0 = 162,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3279 m $[\nu(\text{NH})]$, 1260 s-m, 1244 s-m $[\delta(\text{NH})]$, 1100 st (P-sens. q [25, 42]), 908

st, br $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 838 sst $[\nu(\text{PF}_6), \text{F}_{1u}]$, 781 m $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 554 m-st $[\gamma(\text{HNP}_2)/\nu_s(\text{NP}_2) + \delta(\text{PF}_6), \text{F}_{1u}]$, 352 s-m $[\delta(\text{NP}_2)]$.

Raman (reine Festschubstanz, cm^{-1}): 1103 m (P-sens. q [25, 42]), 796 ss $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 345 s, br $[\delta(\text{NP}_2)]$, 169 s-m $[\nu_s(\text{ClCu}_3\text{Cl})]$.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7,22$ (m, 60 H; C_6H_5), 5,96 (s, 3 H; NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 136,2$ (m, 1 C; C-*ipso*), 131,5 (s, 2 C; C-*o*), 129,9 (s, 1 C; C-*p*), 128,0 (s, 2 C; C-*m*). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO): $\delta = 37,0$ (s, 6 P; Kation). – 146,0 (sept, $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 711 \text{ Hz}$, 1 P; PF_6^-).

$\text{C}_{72}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{F}_6\text{N}_3\text{P}_7$ (1562,66)

Ber. C 55,34 H 4,06 N 2,69,

Gef. C 54,95 H 4,01 N 2,41.

5. *Di*(μ_3 -bromo)-tris[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-*P,P'*]-trikupfer(I)hexafluorophosphat (**2b'**)

Das nadelförmige **2b'** ist mäßig löslich in DMSO und Acetonitril, schwer löslich in CH_3OH , Aceton, CHCl_3 und THF und unlöslich in Pentan. Zers.-P.: 218 °C. – MS (FD, DMSO, bez. auf ^{65}Cu und ^{81}Br): $m/z = 1512$ ($[\text{Cu}_3\text{Br}_2(\text{dppa})_3]^+$).

Leitfähigkeit (Aceton, 22 °C): $C = 3,143 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $A_0 = 171,5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3285 s-m $[\nu(\text{NH})]$, 1253 s-m $[\delta(\text{NH})]$, 1102 st (P-sens. q [25, 42]), 921 sst $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 840 sst $[\nu(\text{PF}_6), \text{F}_{1u}]$, 780 s-m $[\nu(\text{NP}_2)]$, 557 m $[\gamma(\text{HNP}_2)/\nu_s(\text{NP}_2) + \delta(\text{PF}_6), \text{F}_{1u}]$, 360 s-m $[\delta(\text{NP}_2)]$.

Raman (reine Festschubstanz, cm^{-1}): 3293 s-m $[\nu(\text{NH})]$, 1101 m (P-sens. q [25, 42]), 918 s $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 783 s-m $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 147 m $[\nu_s(\text{BrCu}_3\text{Br})]$.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7,28$ (m, 60 H; C_6H_5), 5,85 (s, br, 1 H; NH), 3,77 (s, br, $\cong 2$ H; NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 136,3$ (m, 1 C; C-*ipso*), 131,5 (s, 2 C; C-*o*), 129,9 (s, 1 C; C-*p*), 128,0 (s, 2 C; C-*m*). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(DMSO): $\delta = 35,0$ (s, 6 P; Kation). – 145,0 (sept, $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 711 \text{ Hz}$, 1 P; PF_6^-).

$\text{C}_{72}\text{H}_{63}\text{Br}_2\text{Cu}_3\text{F}_6\text{N}_3\text{P}_7$ (1651,57)

Ber. C 52,36 H 3,85 N 2,54,

Gef. C 52,28 H 3,80 N 1,99.

6. *Di*(μ_3 -iodo)-tris[μ -bis(diphenylphosphino)amin-*P,P'*]-trikupfer(I)hexafluorophosphat (**2c'**)

Das nadelförmige **2c'** ist mäßig löslich in DMSO und Acetonitril, schwer löslich in CH_3OH , Aceton, CHCl_3 und THF und unlöslich in Pentan. Beim längeren Stehen im Licht färbt sich **2c'** hellgelb. Zers.-P.: 235 °C. – MS (FD, DMSO, bez. auf ^{65}Cu): $m/z = 1604$ ($[\text{Cu}_3\text{I}_2(\text{dppa})_3]^+$).

Leitfähigkeit (Aceton, 22 °C): $C = 2,111 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $A_0 = 179,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3285 s-m $[\nu(\text{NH})]$, 1260 s-m $[\delta(\text{NH})]$, 1101 st (P-sens. q [25, 42]), 926 st, br $[\gamma(\text{HNP}_2)]$, 842 st $[\nu(\text{PF}_6), \text{F}_{1u}]$, 783 s-m $[\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, 557 m $[\gamma(\text{HNP}_2)/\nu_s(\text{NP}_2) + \delta(\text{PF}_6), \text{F}_{1u}]$, 354 s-m $[\delta(\text{NP}_2)]$.

Raman (reine Festschubstanz, cm^{-1}): 3285 s-m $[\nu(\text{NH})]$, 1260 s, br $[\delta(\text{NH})]$, 1096 m (P-sens. q [25, 42]), 124 m-st $[\nu_s(\text{ICu}_3\text{I})]$.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7,22$ (m, 60 H; C_6H_5), 5,85 (s, 3 H; NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 137,1$ (m, 1 C; C-*ipso*), 132,9 (s, 2 C; C-*o*), 131,0 (s, 1 C; C-*p*), 129,0 (s, 2 C; C-*m*). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO): $\delta = 31,29$ (s, 6 P; Kation). – 144,9 (sept, $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 714 \text{ Hz}$, 1 P; PF_6^-).

$\text{C}_{72}\text{H}_{63}\text{Cu}_3\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_3\text{P}_7$ (1745,56)

Ber. C 49,54 H 3,64 N 2,41,

Gef. C 48,90 H 3,56 N 2,06.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen, Herrn Professor Dr. H. Schmidbaur für wertvolle Hinweise.

- [1] 105. Mitt.: J. Ellermann, M. Moll und N. Will, J. Organomet. Chem. **378**, 73 (1989).
- [2] D. F. Clemens und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **4**, 1222 (1965).
- [3] H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967).
- [4] O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. **79**, 869 (1967).
- [5] J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. **28b**, 310 (1973).
- [6] J. Ellermann und W. Wend, J. Organomet. Chem. **258**, 21 (1983).
- [7] A. Blagg, S. W. Carr, G. R. Cooper, I. D. Dobson, J. B. Gill, D. C. Goodall, B. L. Shaw, N. Taylor und T. Boddington, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985**, 1213.

- [8] J. Ellermann und W. Wend, Nouv. J. Chim. **10**, 313 (1986).
- [9] P. Steil, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem. **366**, 313 (1989).
- [10] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, M. N. Fraile, P. G. Jones und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1986**, 291.
- [11] R. Uson, J. Fornies, R. Navaro und J. I. Cebollada, J. Organomet. Chem. **304**, 381 (1986).
- [12] D. S. Payne und A. P. Walker, J. Chem. Soc. (C) [London] **1966**, 498.
- [13] J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 45 (1980).
- [14] J. Ellermann, G. Szucsanyi, K. Geibel und E. Wilhelm, J. Organomet. Chem. **263**, 297 (1984).

- [15] J. Ellermann und M. Mader, *Z. Naturforsch.* **35b**, 307 (1980).
- [16] G. T. Andrews, I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron* **2**, 783 (1983).
- [17] J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1271 (1977).
- [18] G. Liehr, G. Szucsanyi und J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **265**, 95 (1984).
- [19] A. Blagg, G. R. Cooper, P. G. Pringle, R. Robson und B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 933.
- [20] R. Uson, A. Laguna, A. Navarro, R. V. Parish und L. S. Moore, *Inorg. Chim. Acta* **112**, 205 (1986).
- [21] J. Ellermann und W. Wend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **543**, 169 (1986).
- [22] H. Schmidbaur, F. E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **112**, 496 (1979).
- [23] D. R. Derringer, P. E. Fanwick, J. Moran und R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **28**, 1384 (1989).
- [24] D. F. Clemens, H. H. Sisler und W. S. Brey (Jr.), *Inorg. Chem.* **5**, 527 (1966).
- [25] J. Ellermann und M. Lietz, *Z. Naturforsch.* **35b**, 64 (1980).
- [26] H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **116**, 1403 (1983); H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrla, *J. Organomet. Chem.* **254**, 59 (1983).
- [27] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
- [28] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, S. 1288, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [29] K. M. Merz (Jr.), R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **27**, 2120 (1988).
- [30] D. J. Bauer, P. C. Knüppel und O. Stelzer, *Chem. Ber.* **120**, 81 (1987).
- [31] G. Nardin und L. Randaccio, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 1377 (1974).
- [32] N. Brescani, N. Marsich, G. Nardin und I. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **10**, L 5 (1974).
- [33] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, S. 698, Verlag Chemie, Weinheim, Basel, Cambridge, New York (1988).
- [34] H. Nöth und E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **39b**, 744 (1984).
- [35] D. Franzoni, G. Pelizzi, G. Predieri, P. Tarasconi und F. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 247.
- [36] U. Schubert, D. Neugebauer und A. A. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 217 (1980); H. Schmidbaur, A. A. M. Aly und U. Schubert, *Angew. Chem.* **90**, 905 (1978); A. A. M. Aly, D. Neugebauer, O. Orama, U. Schubert und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **90**, 125 (1978).
- [37] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., S. 215, 217 und 475, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- [38] S. N. Vinogradov und R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, S. 178, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1971).
- [39] J. Ellermann, K. Geibel, L. Mader und M. Moll, *Chem. Ber.* **114**, 2322 (1981).
- [40] J. Ellermann und A. A. M. Demuth, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1568 (1983).
- [41] J. Ellermann und A. A. M. Demuth, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1165 (1983).
- [42] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc. (London)* **1956**, 1350.
- [43] L.c. [38], S. 63.
- [44] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*, S. 36, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1986).
- [45] J. R. Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 175, Plenum Press, New York (1971).
- [46] R. Keat, L. Manajlovic-Muir, K. W. Muir und D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2192.
- [47] R. K. Harris und B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, S. 102, Academic Press, London, New York, San Francisco (1978).
- [48] N. Marsich, A. Camus und E. Cebulec, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **34**, 933 (1972).
- [49] U. R. Kunze, *Grundlagen der quantitativen Analyse*, S. 160, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1980).
- [50] F. T. Wang, J. Najdzionek, K. L. Leneker, H. Wasserman und D. M. Braitsch, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **8** (2), 119 (1978).
- [51] G. Jander und E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie*, S. 470, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1985).
- [52] G. B. Kaufmann und R. P. Pinnell, *Inorganic Syntheses*, Vol. 6, S. 3, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London (1960).
- [53] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD 320133, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [54] *SHELXTL-Plus Users Manual for Nicolet R 3/V and R 3m/V Crystallographic Systems*, Copyright 1985 by Nicolet Instrument Cooperation Madison, Wisconsin.