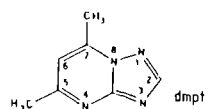


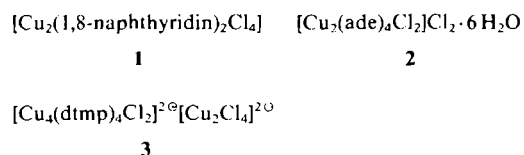
Ein neuartiger vierkerniger Kupfer(I)-Cluster – abwechselnd durch Halogeno- und Triazolopyrimidinliganden überbrückt**

Von Jaap G. Haasnoot*, T. Loek F. Favre, Winfried Hinrichs und Jan Reedijk

5,7-Dimethyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin (dmtp) ist ein Ligand mit drei potentiellen Donoratomen. Normalerweise koordiniert dmtp über das sterisch am wenigsten gehinderte Stickstoffatom N3^[1]; die beiden Methylgruppen scheinen eine Koordination über N1 und N4 zu verhindern. Eine Koordination über N1 konnte erst kürzlich bei Derivaten ohne Methylgruppe an C7 beobachtet werden^[2]. Wir fanden nun ein Beispiel für eine Koordination über N3 und zusätzlich über das sterisch ungünstig angeordnete N4.



Eine Koordination sowohl über N3 als auch über N4, analog zu der in dimeren Kupfer(II)-Komplexen wie **1**^[3] oder Kupfer(II)-Adenin-Komplexen wie **2**^[4], sollte prinzipiell möglich sein. Versuche mit mehreren Kupfer(II)-Salzen führten jedoch ausschließlich zu Verbindungen mit N3-Koordination^[5].



Bei der Umsetzung von dmtp mit CuCl_2 in Ethanol bei erhöhter Temperatur erhielten wir ein Produkt **3** mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{dmtp})_{2/3}\text{Cl}]$ ^[6]. Dieses Produkt bildet sich auch direkt aus CuCl und dmtp. Laut Röntgenstrukturanalyse^[7] besteht Verbindung **3** aus einem einzigartigen vierkernigen Kation und dem seltenen Anion Di(μ -chloro)dichlorodicuprat(I) (Abb. 1). Im Kation sind zwei $\text{Cu}_2(\text{dmtp})_2$ -Einheiten durch zwei Chloroliganden überbrückt. Der Abstand der N-C-N-überbrückten Cu-Atome in den $\text{Cu}_2(\text{dmtp})_2$ -Einheiten ist mit 290.9 pm deutlich größer als der Cu...Cu-Abstand in anderen mehrkernigen Kupfer(I)-Verbindungen mit vergleichbaren Brücken, beispielsweise der N-C-O-Brücke in $[\text{Cu}_4(6\text{-methylpyridin-2-olat})_4]$ (266–271 pm^[8]) oder der N-N-N-Brücke in $[\text{Cu}_4(\text{MeN}_3\text{Me})_4]$ (264–268 pm^[9]). Diese Aufweitung könnte auf den sterischen Einfluß des anellierten Triazol-

rings zurückzuführen sein, der das koordinierende Elektronenpaar des Pyrimidinringes seitlich abwinkelt. Den gleichen Effekt findet man beim Vergleich der $\text{Cu}^{\text{II}} \cdots \text{Cu}^{\text{II}}$ -Abstände in Acetatbrücken (258–262 pm^[10]) oder in der N-C-N-Brücke von **1** (266 pm^[3]) mit denen in Adeninbrücken (vgl. **2**, ca. 300 pm^[4]).

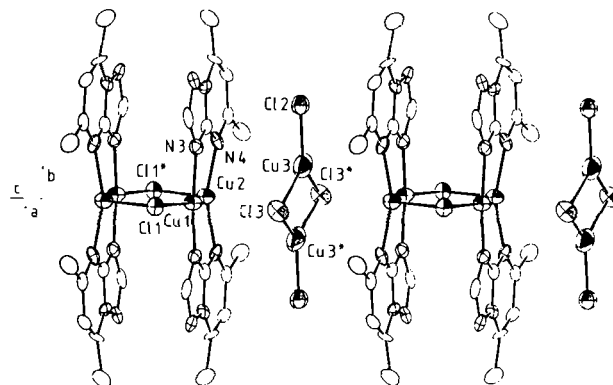


Abb. 1. Struktur von $[\text{Cu}_4(\text{dmtp})_4\text{Cl}_2]^{2+}[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ **3** im Kristall (ORTEP, Blick auf die *bc*-Ebene). * bezeichnet symmetrieverknüpfte Atome [7].

Beim Abstand der Cl-überbrückten Cu-Atome des Kations, der mit 310.7 pm im üblichen Bereich für $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cl-Cu}^{\text{I}}$ -Einheiten liegt, könnten sich intraionische Stapel-Wechselwirkungen der dmtp-Liganden bemerkbar machen.

Der Cu...Cu-Abstand in der Cu-Cl-Cu-Einheit des Anions ist mit 243.3 pm extrem kurz und nur mit dem in polymeren Kupferiodiden wie $[\text{NMe}_4][\text{Cu}_2\text{I}_3]$ ^[11] zu vergleichen. Alle Cu-Cl-Bindungslängen entsprechen denen, die früher an einem anderen Salz dieses Anions bestimmt worden waren^[12]; allerdings weicht der Cl-Cu-Cl-Winkel im Ring (118.2°) von dem zuvor ermittelten (96.8°) ab. Möglicherweise verzerren Packungseffekte der exocyclischen Chlorid-Ionen diesen Winkel und beeinflussen so auch indirekt den Cu...Cu-Abstand im Anion (Abb. 1). Alle Metall-Ligand-Abstände liegen im Erwartungsbereich für Kupfer(I)-Verbindungen^[13].

Die dmtp-Liganden sind in Paaren paralleler Ebenen angeordnet. Der Abstand der Ebenen innerhalb eines Paares entspricht dem Abstand der nahezu parallelen Liganden in den Kationen (320 pm). Stapel-effekte der Ringe tragen also zur Stabilität der Struktur bei. Die doppelten Schichten der Liganden wechseln mit Schichten der Anionen ab; dabei werden deren exocyclische Chlorid-Ionen von den dmtp-Liganden der Kationen sandwich-artig koordiniert. Der Abstand der Anionenebene zur dmtp-Ebene beträgt 337 pm. Weitere enge Kontakte zwischen den Ionen sind nicht gefunden worden.

Das Dianion $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, ein Mitglied einer Serie mehrkerniger anionischer Kupfer(I)-chloride^[14], wurde bislang nur noch als Anion des vergleichsweise voluminösen Kations $[\text{VO}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]^\oplus$ erhalten^[12]; es sind auch die Analoga $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ ^[15] und $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ ^[16] bekannt. Das Kation ergibt auch mit anderen Anionen kristalline Salze. Unter leicht abgewandelten Bedingungen wurden gelbe Nadeln von $[\text{Cu}(\text{dmtp})_{1/2}\text{Cl}]$ [laut Elementaranalyse (Cu, Cl, C, H, N)] erhalten. Da das IR-Spektrum dieser Substanz fast völlig mit dem von **3** übereinstimmt, schlagen wir für dieses Produkt die Zusammensetzung **4** vor (oder **4** mit $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^\ominus$ als Anion).

[*] Dr. J. G. Haasnoot, T. L. F. Favre, Dr. W. Hinrichs [*], Prof. Dr. J. Reedijk
Department of Chemistry, Gorlaeus Laboratories,
Leiden University
P.O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Niederlande)

[*] Derzeitige Adresse:
Fachbereich Chemie, Institut für Kristallographie
der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

[**] Die Autoren danken Dr. R. Prins und Herrn M. J. Suijker für wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit.



4

5

Die Zugabe von wäßriger $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ -Lösung zu einer Lösung von **3** ergab einen orangefarbenen Niederschlag, dessen Elementaranalyse (Cu, C, H, N, Cl, Pt) mit der Zusammensetzung **5** in Einklang ist. Abgesehen vom FIR-Bereich mit den Absorptionen des $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Ions hat **5** ebenfalls das gleiche IR-Spektrum wie **3**.

Die Verbindungen **3**, **4** und **5** sind luftstabil; bei mehrmonatiger Lagerung der Kristalle in offenen Gefäßen blieb der Habitus unverändert. In Wasser/Ethanol-Lösungen beobachtet man jedoch nach einigen Tagen Oxidation zu Kupfer(II)-Verbindungen. Durch Zusatz von L-Ascorbinsäure wird allerdings die Oxidationsstufe +I des Kupfers stabilisiert.

Mit CuBr oder CuI anstelle von CuCl entstehen Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{dmt})_{1/2}\text{X}]$ (X = Br, I). Ihr IR-Spektrum stimmt mit dem des analogen Chlorids nahezu überein, so daß wir ihnen ebenfalls vierkernige Kationen zuschreiben.

Die vielen Strukturtypen für Kupfer(I)-Cluster werden durch die beschriebenen Verbindungen um einen weiteren ergänzt. Außerdem verdeutlichen sie die vielfältigen koordinativen Eigenschaften von (Des)Azapurinen, deren Studium für die Bioanorganische Chemie von größter Bedeutung ist.

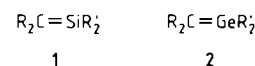
Eingegangen am 24. Februar 1988 [Z 2633]

- [1] J. Dillen, A. T. H. Lenstra, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* 2 (1983) 195.
 [2] M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J. P. Cornelissen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 127 (1987) 189.
 [3] C. Mealli, F. Zanobini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 97.
 [4] P. de Meester, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2167.
 [5] T. L. F. Favre, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* 5 (1986) 1405.
 [6] **3**: Eine 75°C heiße Lösung von 359 mg (2 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL Ethanol wird mit einer siedenden Lösung von 592 mg dmt (4 mmol) in 30 mL Ethanol umgesetzt. Nach Abkühlen auf 30°C färbt sich die Lösung hellgrün, und es bilden sich orangefarbene Kristalle. Etwaige grüne Niederschläge werden durch kurzes Aufkochen in Ethanol aufgelöst.
 [7] **3** Raumgruppe $C2/m$, $a = 1202.0(3)$, $b = 1650.5(9)$, $c = 992.0(7)$ pm, $\beta = 104.31(4)^\circ$, $V = 1901.9 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $0.18 \times 0.08 \times 0.10$ mm³ Kristallgröße. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, Graphit), $T = 1.5$ K, $\omega/2\theta$ -Scan, $2^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$, 752 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 801 mit $I < 2\sigma(I)$, $R(000) = 590.3$. Strukturlösung durch Kombination von Patterson- und direkten Methoden; anschließende Anwendung von Differenz-Fourier-Methoden; anisotrope Verfeinerung, Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Methoden; symmetrisch an zugehörige Kohlenstoffatome im Abstand von 96 pm gekuppelt und mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor bis $R(R_w) = 0.046$ (0.039) verfeinert; verwendete Programme: SHELX-76, MULTAN. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Kation: Cu1-C11 243.3(4), Cu1-N3 191.8(8), Cu2-C11* 245.8(4), Cu2-N4 196.5(8); Anion: Cu3-Cl2 211.6(5), Cu3-Cl3 236.9(4); Cl2-Cu3-Cl3 120.90(8), Cl3-Cu3-Cl3* 118.2(1), Cu3-Cl3-Cu3* 6.8(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53129, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [8] N. Berry, W. Clegg, C. D. Garner, I. H. Hillier, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 142.
 [9] J. E. O'Connor, G. A. Janusonis, E. R. Corey, *Chem. Commun.* 1968, 445.
 [10] V. M. Rao, H. Manohar, *Inorg. Chim. Acta* 34 (1979) L213.
 [11] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* A 39 (1985) 181, zit. Lit.
 [12] I. Banci, A. Bencini, A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* 84 (1984) 111.
 [13] B. J. Hathaway in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford 1987, Kap. 53, S. 551.
 [14] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* A 40 (1986) 52.
 [15] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* A 39 (1985) 423.
 [16] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* A 38 (1984) 411.

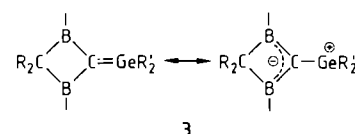
(Mesityl)₂Ge(Fluorenyliden) – Stabilisierung einer Ge-C-Doppelbindung durch Ladungsübertragung in ein aromatisches System**

Von Mohamed Lazraq, Jean Escudié*, Claude Couret, Jacques Satgé, Martin Dräger* und Ralph Dammel*

Mehrfachbindungen zu Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems beanspruchen in den letzten Jahren breites Interesse^[1]. Dies gilt besonders für Untersuchungen^[2] an durch sperrige Gruppen stabilisierten Silathenen **1**, während analoge Germaethene **2** lange Zeit

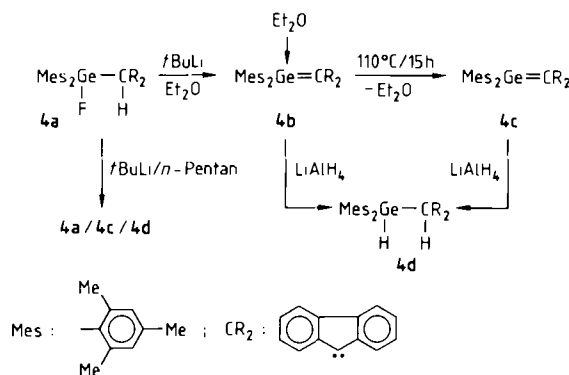


nur durch Abfangreaktionen^[3] nachweisbar waren. Kürzlich in Substanz erhaltene Germaethene **3** sind durch Me-



somerie mit einer Ylid-Form stabilisiert^[4a], und für das Ether-Addukt **4b** postulierten wir eine mesomere Stabilisierung durch das Fluorenylidensystem^[4b]. Zum Nachweis bemühten wir uns um eine Gewinnung von donorfreiem **4b** (= **4c**) und um vergleichende Kristallstrukturanalysen von **4c** und dem Dihydrid **4d**.

Direkte Dehydrofluorierung von **4a** in einem Nichtdonor-Lösungsmittel ergibt stets nur ein nichttrennbares Ge-



misch von **4a/4c/4d**, während in Ether in einer glatten Reaktion **4b** entsteht^[4b]. **4b** ist thermisch sehr stabil, es kann durch 15 h Erhitzen auf 110°C in **4c** überführt werden^[5]; reduktive Hydrierung von **4b** oder **4c** ergibt **4d**^[4b].

[*] Dr. J. Escudié, M. Lazraq, Dr. C. Couret, Prof. Dr. J. Satgé
 Laboratoire de Chimie des Organominéraux
 Université Paul Sabatier
 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse (Frankreich)
 Prof. Dr. M. Dräger
 Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
 der Universität
 Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz
 Dr. R. Dammel
 Hoechst Aktiengesellschaft
 Hauptlaboratorium G830
 D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Emil- und Paul-Müller-Gedächtnisstiftung, Mainz, gefördert.