

Synthese und Kristallstrukturanalyse eines Monocarbenkupferkomplexes

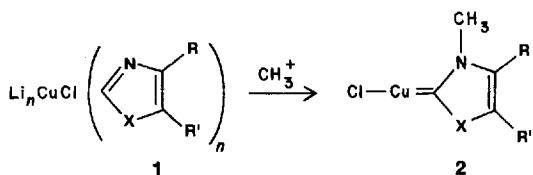
Helgard G. Raubenheimer*, Stephanie Cronje, Petrus H. van Rooyen, Pierre J. Olivier und James G. Toerien

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

In bestimmten Kupfer(I)-katalysierten Reaktionen, z.B. der Cyclopropanierung von Alkenen und Alkinen mit Diazoalkanen und Diazoketonen^[1] sowie der Bildung von Formamiden aus Isocyaniden und Alkoholen^[2], wurde das Auftreten von Carbenkupfer-Intermediaten postuliert. Arduengo et al. gelang zwar kürzlich die Darstellung der ersten isolierbaren homoleptischen Carbenkupfer- und -silberkomplexe^[3], doch wurde keine Kristallstrukturanalyse des Kupfercarbens beschrieben. Wir berichten nun über einen neuen, einfachen Weg zu einem ungewöhnlichen Kupfer(I)-thiazolyliden-Komplex, über die Synthese eines Kupfer(I)-imidazolyliden-Komplexes auf analoge Weise und über die erste Kristallstrukturanalyse eines Carbenkupferkomplexes.

Die Reaktion von $[\text{Au}(\text{Cl})\text{tth}]$ (tth = Tetrahydrothiophen) mit zwei Äquivalenten lithiiertem Thiazol führt zu Auraten, die in hohen Ausbeuten zu stabilen Mono- oder Biscarbengold(I)-Komplexen protoniert oder alkaliert werden können^[4]. Auf ähnliche Weise können Cuprate^[5] durch Reaktion einer Suspension von CuCl in THF mit lithiierten Thiazolen oder Imidazolen gebildet werden^[6].

Alkylierung des Cuprats **1a** (Schema 1) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ergab eine klare Lösung, aus welcher das luftraspurige, kristalline Kupfercarben **2a** erhalten wurde^[7, 8]. Im Unterschied hier-



Schema 1. a, X = S, R, R' = CH_3 ; b, X = S, R = CH_3 , R' = H; c, X = S, R, R' = $-(\text{CH}_2)_4$; d, X = NCH₃, R, R' = H; e, X = NCH₃, R, R' = $-(\text{CH}_2)_4$.

zu führte die Protonierung der 4,5-Dimethylthiazolyl-, 4-Methylthiazolyl- oder Benzothiazolyl-Cuprate mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ nicht zu den erwarteten Kupfercarbenkomplexen. Stattdessen wurden Komplexe der Art $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{Thiazol})_2\}_2]$ erhalten, d.h. die Protonierung erfolgte am metallgebundenen C²-Atom.

Zwar ist die genaue Zusammensetzung des 4,5-Dimethylthiazolyl-Cuprates **1a** nicht bekannt^[5], doch enthält es auf jeden Fall Chlorid-Ionen, welche auch in den Produkten nach Ansäuern oder Alkylieren noch vorhanden sind.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** (Abb. 1) ergab, daß Kupfer in diesem Carben zweifach koordiniert vorliegt; die Bindung zum Carben-Kohlenstoffatom des Thiazolyliden-Liganden (Cu-C1) ist $1.888(6)$ Å^[10], die zum Chlorid (Cu-Cl) $2.122(2)$ Å^[11] lang; die C1-Cu-Cl-Einheit ist mit $166.9(2)$ °

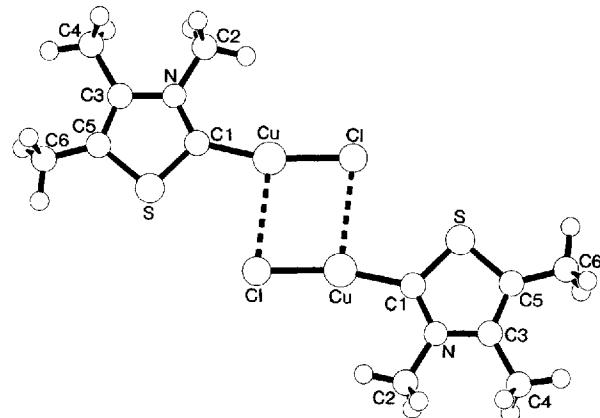


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (SCHAAL-Bild). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu-Cl 2.122(2), Cu-C1 1.888(6), C1-N 1.350(6), C1-S 1.665(6), Cl-Cu-C1 166.9(2), Cu-C1-N 128.0(5).

nahezu linear^[12]. Die Assoziation der Cu- und Cl-Atome zweier benachbarter Moleküle ($\text{Cu} \cdots \text{Cl}$ 2.905 Å)^[13] führt zu einer Dimerisierung im Festkörper. Die beiden Moleküle eines „Dimers“ liegen in einer Ebene; die größte Abweichung der durch die Nicht-Wasserstoffatome definierten besten Ebene beträgt für die beiden Cl-Atome 0.087 Å. Keines der anderen Atome weicht um mehr als 0.03 Å von dieser Ebene ab.

Experimentelles

2a: Eine Suspension von CuCl (0.37 g, 3.7 mmol) in 40 mL THF wurde zu 4,5-Dimethylthiazol-2-yl-lithium, welches aus 4,5-Dimethylthiazol (0.80 mL, 7.6 mmol) und 1.6 molarer nBuLi-Hexan-Lösung (4.6 mL, 7.4 mmol) in 40 mL THF hergestellt wurde, bei -80°C gegeben. Die Mischung wurde 2 h gerührt und dann bei -80°C mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ (0.40 mL, 3.6 mmol) versetzt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt; danach wurde 1.5 h bei -50°C und 1 h bei -20°C gerührt, bevor schließlich auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach Filtration durch wasserfreies MgSO_4 (18 g) und Einengen im Vakuum auf ca. 75 mL bildeten sich bei -20°C hellbraune Kristalle (0.46 g, 55% Ausbeute). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus der Mutterlauge der Kristallisation erhalten werden.

Eingegangen am 8. Oktober 1993 [Z 6404]

- [1] D. S. Wulfman, B. Poling in *Reactive Intermediates, Vol. 1* (Hrsg.: R. A. Abramovitch), Plenum Press, New York, 1980, S. 321; P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 261; M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919.
- [2] J. A. McCleverty, M. M. da Mota, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2571.
- [3] A. J. Arduengo, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405.
- [4] H. G. Raubenheimer, F. Scott, M. Roos, R. Otte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1722; H. G. Raubenheimer, F. Scott, G. J. Kruger, J. G. Toerien, R. Otte, W. van Zyl, I. Taljaard, P. Oliver, L. Linford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [5] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React. N. Y.* **1992**, *41*, 135.
- [6] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 147; *ibid.* **1991**, 408, 271.
- [7] **2a:** Schmp. 143 °C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 4.08 (s, 3 H; NCH₃), 2.32 (s, 6 H; CCH₃); ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CD_2Cl_2 , 15 °C): δ = 198.3 (s, CuC), 140.9 (s, NC), 131.7 (s, SC), 44.7 (s, NCH₃), 12.5, 12.2 (s, CCH₃); MS (70 eV): m/z (%): 226(91) [M^+], 191(56) [$M^+ - \text{Cl}$], 127(37) [$M^+ - \text{Cl} - \text{Cu}$].
- [8] Die Verbindungen **2b–2e** wurden ähnlich wie **2a** aus den entsprechenden Thiazolyl- oder Imidazolylcupraten hergestellt und vollständig charakterisiert.
- [9] Kristallographische Daten von **2a**: $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClCuNS}$, $M_r = 226.21$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.562(1)$, $b = 7.954(2)$, $c = 8.604(2)$ Å, $\alpha = 63.25(2)$, $\beta = 71.75(1)$, $\gamma = 69.83(2)$ °, basierend auf 25 Reflexen mit $12 < \theta < 15^\circ$, $V = 426.0(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.76 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 227.97$, $\mu = 2.93 \text{ mm}^{-1}$. Die Intensitätsdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei $T = 297$ K unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å, Graphitmonochromator) im Bereich $3 < \theta < 30^\circ$ gesammelt. Von 2488 unabhängigen Reflexen wurden 1378 mit $|I| > 3\sigma|I|$ als beobachtet angenommen. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden auf Standardpositionen in die Verfeinerung einbezogen (auf den Schweratomen mit unabhängig-

* Prof. Dr. H. G. Raubenheimer, Dr. S. Cronje, Mr. P. J. Olivier, Dr. J. G. Toerien

Department of Chemistry and Biochemistry, Rand Afrikaans University
P.O. Box 524, Auckland Park 2006 (Südafrika)

Telexfax: Int. +11/489-2363

Prof. Dr. P. H. van Rooyen
Department of Chemistry, University of Pretoria (Südafrika)

gen isotropen thermischen Auslenkungsparametern „rcitend“). Die Verfeinerung von 101 Parametern führte zu $R_w = 0.042$ ($R = 0.058$) unter Verwendung der $\sigma(F_0)^{-2}$ -Gewichtung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] Diese Bindung ist kürzer als die bekannte Cu-C-Bindungen: a) G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrandi, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, C23: Cu-C = 1.962(15) Å in $[\{Cu(CH_3)_2P(CH_2)_2\}_2]$; b) A. Toth, G. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1599: Cu-C = 1.918(2) Å in $[Cu_2(\mu-Cl)_2\{(p-CH_3C_6H_4)NC\}_4]$; c) H. Schmidbaur, C. E. Zybill, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 729; Cu-C 1.906(2) Å in $[Cu(Cl)C(PPh_3)_2]$.
- [11] Bekannte Cu-Cl-Bindungslängen sind ähnlich: a) G. Müller, C. Krüger, C. Zybill, H. Schmidbaur, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *40*, 1141: Cu-Cl = 2.113(1) Å in $[Cu(Cl)C(PPh_3)_2]$; b) J. S. Thompson, J. F. Whitney, *ibid.* **1984**, *40*, 756: Cu-Cl = 2.155(1) Å in $[Cu(HBpz_3)(C_6H_{10})CuCl]$, HBpz₃ = Hydrotris(1-pyrazolyl)borat.
- [12] Der Bindungswinkel ist größer als der N-Cu-Cl-Winkel von 159.24(4)° in $[Cu(HBpz_3)(C_6H_{10})CuCl]$ (siehe [11b]) und kleiner als der C-Cu-Cl-Winkel von 178.2(1)° in $[Cu(Cl)C(PPh_3)_2]$ (siehe [11a]).
- [13] Der Abstand von 2.905 Å ist zu groß, um von einer Dreifachkoordination des Kupfers zu sprechen. a) P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 137: Cu-Cl = 2.177(3), 2.475(3), 2.168(3) und 2.510(3) Å in $[(oha)CuCl_2Cu(oha)]$, oha = 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroacridin; b) siehe auch [11a], Cu-Cl 2.618(1) Å in $[Cu(HBpz_3)(C_6H_{10})CuCl]$.

mosphäre am ehesten durch Messungen in quellenfernen Gebieten verifizieren. Ein Luft/Wasser-Gleichgewicht für die Verteilung der als Insektizide eingesetzten Hexachlorcylohexane^[3] im Arktischen Ozean wie auch im östlichen Nordpazifik wurde bereits diskutiert^[4]. Wir haben die Gehalte von α - und γ -Hexachlorcyclohexan (HCH), Pentachlormethoxybenzol (Pentachloranisol, PCA) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TMB) in Luft und Wasser des Nord- und Südatlantiks gemessen (Abb. 1), wobei auf eine Mittelwertbildung bewußt verzichtet wurde, um die den Einzelergebnissen inneliegenden Informationen nicht zu verlieren.

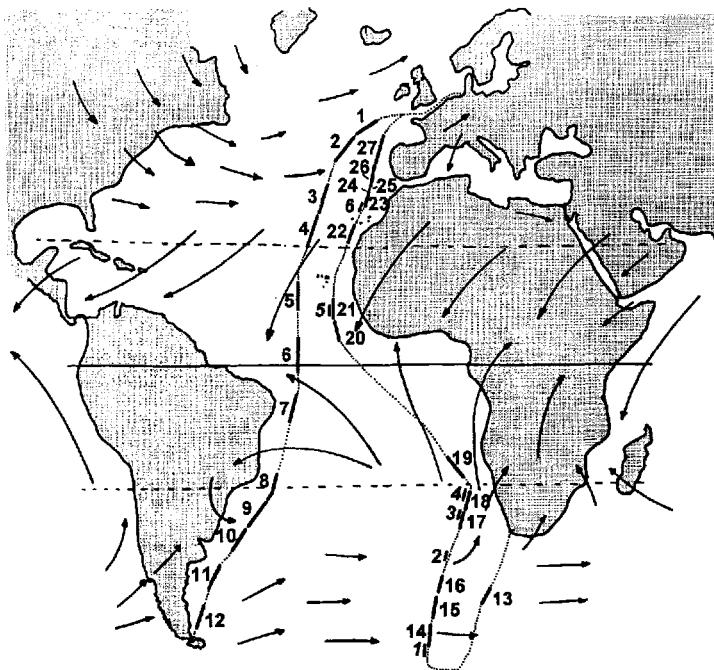


Abb. 1. Bereiche der Probenahme von Luftproben (1–27) und Wasserproben (1–6) im Atlantischen Ozean auf Nord/Süd-Traversen des Forschungsschiffes „Polarstern“. Die Luftproben 1–12 wurden im Herbst 1990 auf dem Fahrtabschnitt ANT IX/1 von Bremerhaven nach Punta Arenas (Chile) genommen, die Luftproben 13–27 sowie die Wasserproben 1–6 im Frühjahr 1991 auf dem Fahrtabschnitt ANT IX/4 von Kapstadt nach Bremerhaven. Die Hauptwindrichtungen sind durch Pfeile markiert.

Die Gleichgewichtsverteilung von schwerflüchtigen Organochlorverbindungen zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser im Atlantischen Ozean**

Jörn Schreitmüller und Karlheinz Ballschmiter*

Das Verteilungsverhalten von Chemikalien in der Umwelt wird mit mehreren Unit-world-Ansätzen beschrieben^[1], von denen der Fugazitätsansatz von Mackay der grundlegendste ist^[2]. Dieses Modell führt die Verteilung einer Substanz auf das Bestreben zurück, in allen beteiligten Umweltkompartimenten das gleiche chemische Potential und damit ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen.

Für das Vorkommen von anthropogenen oder biogenen Spurenstoffen in der marinen Atmosphäre sind drei Zustände, die ineinander übergehen können, zu diskutieren: 1. ein durch variierende Einträge über den Luftpfad zeitlich und räumlich schwankender Gehalt (Schlierenmodell), ein Beispiel dafür sind die kurzfristigen, starken Einträge von α - wie auch γ -Hexachlorcyclohexan in der Nordhemisphäre, 2. ein durch annähernd konstanten Eintrag über den Luft- oder Wasserpfad gegebener Steady-state – Nichtgleichgewichtszustand mit dem Ozean als Senke oder Quelle (Flußmodell), 3. eine temperaturabhängige Gleichgewichtsverteilung zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre mit nur differentiallem Eintrag über den Luft- oder Wasserpfad (Gleichgewichtsmodell). Bei einem ständigen Nachlauf aus unterschiedlichsten Quellen und einer langsamen Gleichgewichtseinstellung lässt sich ein mögliches thermodynamisches Gleichgewicht zwischen ozeanischem System und At-

mosphäre am ehesten durch Messungen in quellenfernen Gebieten verifizieren. Ein Luft/Wasser-Gleichgewicht für die Verteilung der als Insektizide eingesetzten Hexachlorcylohexane^[3] im Arktischen Ozean wie auch im östlichen Nordpazifik wurde bereits diskutiert^[4]. Wir haben die Gehalte von α - und γ -Hexachlorcyclohexan (HCH), Pentachlormethoxybenzol (Pentachloranisol, PCA) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TMB) in Luft und Wasser des Nord- und Südatlantiks gemessen (Abb. 1), wobei auf eine Mittelwertbildung bewußt verzichtet wurde, um die den Einzelergebnissen inneliegenden Informationen nicht zu verlieren.

Die Rückführung eines weiträumigen meridionalen Gradierten von Organochlorverbindungen in der unteren Atmosphäre auf ein temperaturregulierte, thermodynamisch bestimmtes Gleichgewicht des Luft/Wasser-Austausches wird im folgenden erstmals beschrieben. Außerdem wird zum ersten Mal die Belastung des Südatlantiks mit obigen Verbindungen dokumentiert.

* Prof. Dr. K. Ballschmiter, Dipl.-Chem. J. Schreitmüller
Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität
D-89069 Ulm
Telefax: Int. + 731/502-2763

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, für die gewährte Unterstützung.