

aufweisen. Während also über den Marcus-Parameter des ET-Prozesses beurteilt werden kann, wie früh der Übergangszustand liegt, ist der Ursprung für den Mechanismuswechsel C-ET → C-SUB in der Tatsache zu suchen, daß ein Multikonfigurationenproblem vorliegt, das durch VB-Mischung von mindestens drei VB-Konfigurationen charakterisiert ist<sup>[11]</sup>.

Wir konnten hier zum ersten Mal eine strukturelle Grundlage für die lange gesuchte ET/SUB-Dichotomie in einer Familie von Reaktionen zwischen Radikal anionen ( $A^{+}$ ) und Alkylhalogeniden (RX) schaffen. Es scheint ein kontinuierliches Spektrum von Abständen zwischen den Reaktanten im ET-TS vorzuliegen, wobei bei einem bestimmten Mindestabstand der Wechsel zum SUB-TS erfolgt. Die ET-Serie weist somit bis zum Mechanismuswechsel einen ET-TS mit unterschiedlich starker C-C-Bindung auf, von schwach in den Fällen c und f bis zu recht stark in Fällen wie a, d und i. Sicherlich wird das Theorie niveau einen Einfluß auf die genaue Lage des Übergangsbereichs haben, aber wie dem auch sei, die geringe Breite der Zone weist auf jeden Fall darauf hin, daß ET-TSs eine starke Bindung aufweisen und ihren SUB-Analoga strukturell sehr ähnlich sein können. Die kritische Zone wird wohl von der Natur der  $A^{+}$ /RX-Familie abhängen, so daß jede Familie ihre eigene charakteristische Übergangszone und ihren eigenen Punkt maximaler Bindung für den ET-TS aufweisen dürfte.

Eingegangen am 17. November 1995 [Z 8564]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Elektronentransfer · Radikal anionen · Reaktionsmechanismen

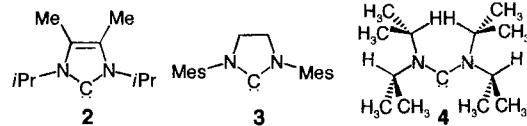
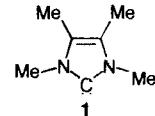
- [1] a) L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Heidelberg, 1987; b) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 212; c) M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, Part II, S. 197.
- [2] a) N. Kimura, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1668; b) *ibid.* **1993**, *66*, 3613; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4087.
- [3] a) K. Daasberg, T. B. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 128; b) K. Daasberg, S. U. Pedersen, H. Lund, *ibid.* **1991**, *45*, 424; c) H. Lund, K. Daasberg, T. Lund, S. U. Pedersen, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 313, zit. Lit.; d) J.-M. Saveant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1.
- [4] a) G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3290; b) G. N. Sastry, A. C. Reddy, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1495.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Revision C3, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [6] Die Bezeichnung IRC(internal) wird entsprechend Lit. [5] verwendet. Die Reaktionspfade wurden zusätzlich durch IRC mit massegegewichteten (MW) Koordinaten, IRC(MW) [8], untersucht. Es zeigte sich, daß die Energie in allen Fällen entlang des IRC(internal)-Pfades niedriger ist als entlang des IRC(MW)-Pfades. Der IRC(internal)-Pfad eignet sich daher als „Steepest-descent“-Pfad und wurde deshalb durchgehend für die Mechanismuszuordnung verwendet. a) Auf dem ROHF-Niveau führenen IRC(internal) und IRC(MW) zu den gleichen mechanistischen Schlüssefolgerungen für die Kombinationen a–e, g und h, und zwar mit 6-31G\*- und ECP-Basisätzen (die Reaktion des Systems 1a wurde mit vielen weiteren Basisätzen überprüft: 6-31 + G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\* und 6-311G\*\* – alle führen zur gleichen Schlüssefolgerung: zum ET-Mechanismus). b) Auf dem UHF- (für a, c, g) und UMP2/6-31G\*-Niveau (für a, g) weist der IRC(internal)-Pfad durchgehend eine recht geringe Spinkontamination auf und führt zur gleichen mechanistischen Schlüssefolgerung wie der ROHF-Pfad. Im Gegensatz dazu führt der IRC(MW)-Pfad durch erheblich spinkontaminierte Gebiete (z.B.  $\langle S^2 \rangle = 0.875$  in Reaktion a) und ergibt ein rauhes Energieprofil, welches in C-SUB-Produkten endet. Aus diesem Grund wurde das ROHF-Niveau in der vorliegenden Untersuchung dem UHF- und UMP2-Niveau vorgezogen. c) Für die Reaktion im System 1i ergab die IRC(MW)-Verfolgung auf dem ROHF-Niveau ein rauhes Profil, welches in C-SUB-Produkten resultierte, während die IRC(internal)-Verfolgung einen deutlich steileren Pfad und ein glatteres Energieprofil, zu ET führend, ergab. Da der „Steepest-descent“-Pfad ausgehend von 5i zu Produkten mit Elektronenübertragung führte, wurde 5i als ET-TS bezeichnet.

- [7] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [8] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- [9] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; b) W. R. Wadt, P. J. Hay, *ibid.* **1985**, *82*, 284; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *ibid.* **1985**, *82*, 299.
- [10] B. S. Axelsson, B. Långström, O. Matsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7233.
- [11] a) L. Eberson, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4484. b) Basierend auf Abb. 4 in Lit. [11a]. Die CT-Zustands- und Reaktantenkonfigurationen mischen unter Optimierung der  $\pi_{CO}^*$ - $\sigma_{CX}^*$ -Überlappung, die Substitutions- und Reaktantenkonfigurationen unter Optimierung der  $\pi_{CO}^*$ - $\sigma_{CX}^*$ -Überlappung. Alle drei Konfigurationen mischen daher entlang der C-C-X-Trajektorie.
- [12] Die Marcus-Beziehung ist gegeben durch  $\alpha = 0.5(1 + \Delta E_{ET}/\lambda)$  mit  $\lambda = G_{ET} - \Delta E_{ET}$ . Einsetzen von  $\lambda$  und Umformen führen zu dem im Text genannten Ausdruck für  $\alpha$ .

## Bis(diisopropylamino)carben

Roger W. Alder\*, Paul R. Allen, Martin Murray und A. Guy Orpen

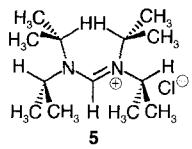
Die Isolierung stabiler, kristalliner Imidazol-2-ylidene durch Arduengo und Mitarbeiter<sup>[1]</sup> hat großes Interesse geweckt. Sie konnten zeigen, daß so einfache Derivate wie 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden **1** stabile, kristalline Feststoffe sind, die nicht zur Dimerisierung neigen<sup>[2]</sup>. Wir arbeiten daran, diese Derivate des Diaminocarbens als Basen und nucleophile Katalysatoren zu nutzen, und haben kürzlich gezeigt, daß 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden **2** in  $[D_6]DMSO$  einen  $pK_a$ -Wert von 24 hat und damit eine der stärksten bekannten neutralen Basen ist<sup>[3]</sup>. Wir wollten nun eine möglichst große Vielfalt solcher stabiler Diaminocarbene untersuchen. Sowohl die Imidazol-2-ylidene als auch ihre Vorläuferverbindungen, die Imidazoliumionen, sind aromatisch, so daß die Aromatizität keinen Einfluß erster Ordnung auf die Leichtigkeit der Deprotonierung haben sollte. In der Tat zeigten Berechnungen der Protonenaffinitäten (PAs) einer Reihe von Imidazol-2-ylidenen, Dihydroimidazol-2-ylidenen und acyclischen Bis(dialkylamino)carbenen mit der AM1-Näherung<sup>[4]</sup>, daß die PAs gleichartig substituierter Derivate um weniger als  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  variieren (die berechneten PAs für **2**, **3** und **4** sind 1066, 1055 bzw.  $1063 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Diese Tatsache hat



uns dazu ermutigt, ein Diaminocarben durch Deprotonierung eines passenden Amidiniumions zu erzeugen, obwohl in den sechziger Jahren berichtet worden war, daß  $N,N,N',N'$ -Tetramethylformamidinium-Salze sich schwer C-deprotonieren lassen<sup>[5]</sup>. Ausführliche Studien von Wanzlick et al.<sup>[6]</sup> zeigten, daß 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidene über eine Reihe von Reaktionen leicht herzustellen sind, jedoch offenbar immer zu Tetraaminomethylenderivaten dimerisieren<sup>[7]</sup>. Während unsere Arbeiten im Gange waren, haben Arduengo et al.<sup>[8]</sup> über die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung des ersten stabilen 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidens, **3**, durch Deprotonierung des  $N,N'$ -Dimesityl-4,5-dihydroimidazoliumions berichtet.

\* Dr. R. W. Alder, Dr. P. R. Allen, Dr. M. Murray, Prof. A. G. Orpen  
School of Chemistry, University of Bristol  
Cantock's Close, GB-Bristol BS8 1TS (Großbritannien)  
Telefax: Int. +117/9298611  
E-mail: Rog.Alder@bristol.ac.uk

Wir beschreiben nun die Isolierung von Bis(diisopropylamino)carben (*N,N,N',N'*-tetraisopropylformamidinylen) **4** als stabiler Feststoff durch Deprotonierung von *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **5** mit Lithiumdiisopropylamid



(LDA) in THF<sup>[19]</sup>. Das Formamidiniumsalz **5** wurde durch Umsetzung von *N,N*-Diisopropylformamid mit Phosphoroxychlorid und Diisopropylamin erhalten<sup>[10]</sup>. Die Reaktion von **5** mit LDA in THF führte in

55 % Ausbeute zu **4**, das leicht sublimiert und unter intensiv getrocknetem Stickstoff stabil ist; es scheint jedoch merklich empfindlicher gegen Sauerstoff und Wasser zu sein als andere von uns hergestellte Verbindungen dieses Typs. Die Röntgenstrukturanalyse wurde an einem Kristall von **4** durchgeführt, der durch Sublimation erhalten worden war<sup>[11]</sup>. Abbildung 1

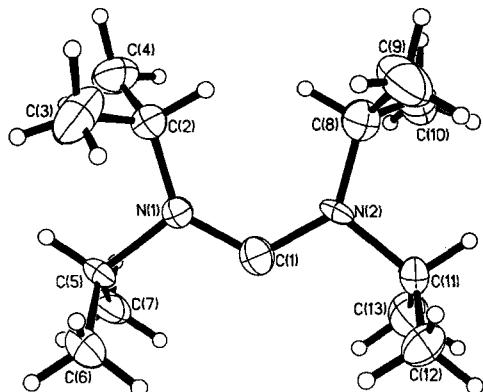


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie Torsionswinkel [°]: C(1)-N(1) 1.363(6), C(1)-N(2) 1.381(6), N-CHMe<sub>2</sub> (gemittelt) 1.492; N(1)-C(1)-N(2) 121.0(5), C(1)-N(1)-C(2) 135.1(4), C(1)-N(1)-C(5) 111.2(4), C(2)-N(1)-C(5) 113.4(4), C(1)-N(2)-C(8) 133.5(4), C(1)-N(2)-C(11) 110.7(4), C(8)-N(2)-C(11) 115.5(4); C(2)-N(1)-C(1)-N(2) -13.7(9), N(1)-C(1)-N(2)-C(8) -10.6(9).

zeigt, daß das Molekül annähernd *C*<sub>2</sub>-Symmetrie hat, wobei der N-C-N-Winkel viel größer ist als in allen anderen bekannten Diaminocarbenen (in **3** ist dieser Winkel 104.7°). Die Stickstoffatome sind planar umgeben, aber die C-N-C-Winkel sind wegen abstoßender Wechselwirkungen zwischen den Isopropylgruppen stark verzerrt. Die NMR-chemische Verschiebung des Carbencarboniumatoms liegt mit δ = 255.5 30–40 ppm bei tieferem Feld als bei den Imidazol-2-ylidenen und 10 ppm bei tieferem Feld als bei **3**<sup>[18]</sup>. Diese stärkere Tieffeldverschiebung hängt wahrscheinlich mit dem größeren N-C-N-Winkel zusammen.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der iPr-Gruppen von **4** sind bei Raumtemperatur breit und bei -30 °C aufgespalten. Die CH-Signale koaleszieren bei -10 °C, was zu einem berechneten ΔG<sup>‡</sup>-Wert von 53 kJ mol<sup>-1</sup> führt. Der Formamidiniumvorläufer **5** verhält sich ähnlich mit einer Koaleszenztemperatur von +8 °C und einem ΔG<sup>‡</sup>-Wert von 55 kJ mol<sup>-1</sup>. Eine Barriere von 64 kJ mol<sup>-1</sup> wurde für das Tetramethylformamidiniumion genannt<sup>[12]</sup>. Die Tatsache, daß die Barriere bei **5** niedriger ist, kann auf die sterische Destabilisierung des Grundzustands relativ zum Übergangszustand der Rotation um die C-N-Bindungen zurückgeführt werden. Die Koaleszenz der Signale der iPr-Gruppen in **5** kann nur durch eine Rotation um eine C-NiPr<sub>2</sub>-Bindung verbunden mit Rotationen um N-iPr-Bindungen erklärt werden. Im Diaminocarben **4** könnte die Umwandlung über eine Inversion mit einem linearen N-C-N-Übergangszu-

stand stattfinden, obwohl nach AM1-Berechnungen ein Rotationsmechanismus bevorzugt sein sollte. Wenn aber Inversion für den beobachteten Austausch verantwortlich ist, muß die Barriere für die Rotation noch höher sein, und es ist deshalb klar, daß die C-N-Bindungen in **4** mindestens so viel Doppelbindungscharakter haben wie die im Amidiniumion **5**. Demnach könnte man, auch wenn es bei **4** üblicher ist, von einem Diaminocarben und nicht von einem Formamidinylen zu sprechen, ein Amidiniumion auch als Diaminocarbeniumion bezeichnen! In Lösungen, die sowohl **4** als auch **5** enthalten, werden getrennte Signale für beide Verbindungen beobachtet, auch wenn es Hinweise auf eine Austauschverbreiterung bei höheren Temperaturen gibt. Demnach ist der Protonenaustausch zwischen **4** und **5** auf der NMR-Zeitskala langsam. Wir hatten früher festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Protonentransfers zwischen **2** und dem entsprechenden Imidazoliumion bei Raumtemperatur nahe der Grenzgeschwindigkeit für schnellen Austausch ist<sup>[13]</sup>. Der langsamere Austausch bei **4** ist in Einklang mit der größeren sterischen Hinderung dieser Verbindung. Die Koexistenz von **4** und **5** in Lösung ist auch aus anderer Sicht interessant, denn der Angriff des Carbens auf das elektrophile Kohlenstoffatom des Amidiniumions wurde als wichtigster Weg für Tetraaminoethylenen vorgeschlagen<sup>[7]</sup>.

Wir haben somit das erste acyclische Diaminocarben hergestellt und gezeigt, daß dessen C-N-Bindungen beträchtlichen Doppelbindungscharakter haben. Noch unbeantwortet ist die Frage, wie gering die sterische Hinderung in solchen Verbindungen werden muß, um zur Dimerisierung zu führen. Die Herstellung von **4** läßt immerhin vermuten, daß eine Vielfalt dieser Verbindungen isoliert werden kann.

### Experimentelles

5: Die Lösungsmittel waren über 3-Å-Molekularsieb gelagert, und alle Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Diisopropylformamid (5 mL, 34.5 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) wurde unter Rühren zu einer Lösung von POCl<sub>3</sub> (3.2 mL, 34.5 mmol) in Et<sub>2</sub>O (25 mL) gegeben. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur und Absetzen des farblosen Niederschlags wurde die überstehende Flüssigkeit abgezogen. Der Feststoff wurde mit Et<sub>2</sub>O (2 × 30 mL) gewaschen, in Dichlormethan (30 mL) gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit Diisopropylamin (4.5 mL, 34.5 mmol) in Dichlormethan (10 mL) versetzt. Diese Lösung wurde 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Et<sub>2</sub>O (30 mL) zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Dieses Gemisch aus dem gewünschten Formamidiniumsalz **5** und Diisopropylammoniumchlorid, wurde mit Aceton (30 mL) behandelt, in dem nur das Formamidiniumsalz löslich ist. Nach dem Abfiltrieren des Diisopropylammoniumchlorids (4.4 g) wurde Et<sub>2</sub>O (30 mL) zugegeben, um das Produkt als weißen, kristallinen Feststoff auszufällen. Dieser wurde im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, Schmp. 214–220 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.49 (d, 24 H), 4.25 (br.s, 4 H), 7.60 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR (75.45 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.72 (br.), 52.0 (br.), 151.05.

4: *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid **5** (0.3 g, 1.21 mmol) wurde zu einer Lösung von LDA gegeben (letztere wurde hergestellt durch Zugabe von *n*-Butyllithium (0.5 mL, 2.4 M in Hexan) zu Diisopropylamin (0.21 mL, 1.5 mmol) in Tetrahydrofuran bei -78 °C). Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 0.5 h gerührt. In dieser Zeit ging die feste Phase vollständig in Lösung. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein gelblich weißer Feststoff, der mit Hexan behandelt wurde. Der Überstand wurde abgezogen, die Lösungsmittelreste im Vakuum entfernt und der entstandene weiße Festkörper bei 40 °C/0.2 Torr sublimiert. Es entstanden weiße Kristalle (0.142 g, 55%), Schmp. 51–55 °C; Elementaranalyse berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>: C 73.5, H 13.3, N 13.2; gef.: C 73.8, H 13.5, N 13.2. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 1.28 (br., 24 H), 3.70 (br., 4 H); <sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 24.2 (br.), 49.6 (br.), 255.5.

Eingegangen am 8. Dezember 1995,  
ergänzte Fassung am 20. Februar 1996 [Z 8626]

### Stichworte:

Amidiniumionen · Carbene · Strukturaufklärung

- [1] A. J. Ardengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.  
[2] A. J. Ardengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530; A. J. Ardengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *ibid.* **1994**, *116*, 6812, berichten über Berechnungen, die nahelegen, daß die Dimerisierung von **1** endotherm sei.

- [3] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [4] Über die Berechnung der Protonenaffinitäten einer Vielzahl von Verbindungen mit dieser Methode ist berichtet worden: M. J. S. Dewar, K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8075.
- [5] N. Wiberg, J. W. Buchler, *Z. Naturforsch. B* **1964**, *19*, 953–955.
- [6] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75; H.-J. Schönher, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037–1046, zit. Lit.
- [7] Für eine Diskussion dieser Dimerisierung siehe D. M. Lemal, R. A. Lovdal, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518; H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *ibid.* **1965**, *87*, 2055; N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3000.
- [8] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [9] Die Fähigkeit von iPr-Gruppen, ungewöhnliche Stickstoffumgebungen zu stabilisieren, ist bekannt: H. Bock, H. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187.
- [10] H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm, H. Rempfer, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 837.
- [11] Kristalldaten:  $C_{13}H_{28}N_2$ ,  $M_r = 212.4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.5346(11)$ ,  $b = 8.844(2)$ ,  $c = 12.113(3)$  Å,  $\alpha = 110.718(12)$ ,  $\beta = 104.868(12)$ ,  $\gamma = 92.700(9)^\circ$ ,  $V = 721.2(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 0.978$  g cm $^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu(Mo_K) = 0.57$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 240$ ,  $T = 173$  K, Kristallgröße  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm; Siemens-SMART-Diffraktometer mit Flächendetektor ( $Mo_K$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Abmessungen der Elementarzelle wurden auf der Basis von 89 Reflexen bestimmt;  $3.0 < 2\theta < 45.0^\circ$ ,  $\omega$ -Scans in Schritten von  $3^\circ$ , Scanzeit 30 s. Innerhalb von 13 h wurde der Kristall zu ca. 40% abgebaut. Daten, die nach ca. 6 h gesammelt wurden, wurden wegen der schlechten Übereinstimmung mit den früheren Daten weggelassen. Insgesamt wurden 1259 Reflexe integriert; darunter waren 977 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Es wurden keine Absorptions-, aber Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome aus Differenzelektronendichtekarten und unter Annahme idealer Geometrien positioniert. Eine Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung dieses Modells gegen  $F^2$  mit dem SHELXL-93-Programm (SHELXTL Version 5.03, Siemens Analytical X-Ray, Madison, WI, 1994) (144 Parameter) konvergierte zu den endgültigen  $R$ -Werten  $R1 = 0.084$ ,  $wR2 = 0.198$ ,  $S = 1.15$ ; max./min. Rest-Differenzelektronendichten:  $+0.26/-0.22$  e Å $^{-3}$  (vgl. Methinwasserstoffatompakete  $0.39-0.49$  e Å $^{-3}$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-26“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tecched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [12] J. Schmetzner, J. Daub, P. Fischer, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 487; für die Barrierengrößen bei anderen Amidinium-Ionen siehe R. C. Neumann, V. Jonas, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3532.

## Ein neuartiger, lumineszenter vierkerniger Acetylidokupfer(I)-Komplex – Synthese, Struktur, photophysikalisch Verhalten und Redoxeigenschaften im angeregten Zustand\*\*

Vivian Wing-Wah Yam\*, Wendy Kit-Mai Fung und Kung-Kai Cheung

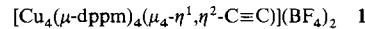
Alkinylkomplexe interessieren wegen ihrer potentiellen Eignung als nichtlineare optische Materialien und als molekulare Leiter immer mehr<sup>[1]</sup>. Außerdem hat die Fähigkeit von Acetylidoliganden Aufsehen erregt, mit Übergangsmetallen eine Viel-

[\*] Dr. V. W.-W. Yam, W. K.-M. Fung, Dr. K.-K. Cheung

Department of Chemistry  
The University of Hong Kong  
Pokfulam Road  
Hong Kong (Hongkong)  
Telefax: Int. +28 57-1586  
E-mail: wwyam@hkucc.hku.hk

[\*\*] V. W.-W. Y. dankt dem Research Grants Council, der Croucher Foundation und der University of Hong Kong für die finanzielle Unterstützung. W. K.-M. F. dankt der University of Hong Kong für ein Postgraduierten-Stipendium.

zahl von Bindungsarten einzugehen, woraus unterschiedlichste ein- und mehrkernige Komplexe resultieren<sup>[2, 3]</sup>. Dies war zusammen mit unseren Untersuchungen des photophysikalischen und photochemischen Verhaltens von mehrkernigen d<sup>10</sup>-Metallkomplexen<sup>[4, 5]</sup> der Anstoß für die vorliegende Arbeit. Wir berichten nun über die Synthese und das Lumineszenzverhalten eines neuartigen vierkernigen Acetylidokomplexes, **1**, der einen



Acetylidoliganden sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ -koordinierend enthält [dppm = Methylenbis(diphenylphosphoran)]. Darüber hinaus wurden seine Redoxeigenschaften im angeregten Zustand und seine Struktur im Kristall bestimmt. **1** ist der erste röntgenographisch charakterisierte vierkernige d<sup>10</sup>-Metallkomplex mit einer  $\mu_4\text{-}\eta^1,\eta^2\text{-Acetylidobrücke}$ .

Die Zugabe von  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$  zu einer Lösung von n-Butyllithium und Trimethylsilylacetylen in THF unter Stickstoff bei Raumtemperatur führte zur Bildung von **1** in Form luftstabilier, blaßgelber Kristalle. **1** ergab zufriedenstellende C, H-Analysen und wurde durch Positiv-Ionen-FAB-Massenpektrometrie sowie IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Außerdem wurde seine Struktur im Kristall ermittelt<sup>[6]</sup>.

Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Kations in **1** sowie die Numerierung der Atome. **1** hat kristallographische  $C_2$ -Symmetrie. Die vier Kupferatome bilden ein verzerrtes Rechteck, das von den vier  $\mu$ -dppm-Liganden zu einer

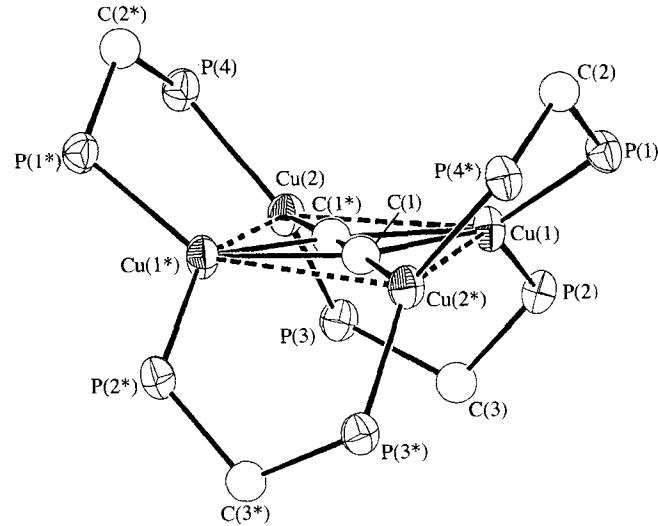


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des Kations in **1** im Kristall. Die Wasserstoffatome und Benzolringe sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; thermische Ellipsoide für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu(1)-C(1) 2.13(1), Cu(1)-C(1\*) 2.12(1), Cu(2)-C(1\*) 1.91(1), Cu(1)-Cu(2) 3.264(2), Cu(1)-Cu(2\*) 3.245(2), C(1)-C(1\*) 1.26(2), Cu(1)-P(1) 2.273(4), Cu(2)-P(4) 2.236(4), Cu(1)-P(2) 2.270(4), Cu(2)-P(3) 2.230(4); Cu(2)-C(1\*)-C(1) 178.2(4), Cu(1)-Cu(2)-Cu(1\*) 77.26(6), Cu(2)-Cu(1\*)-Cu(2\*) 102.60(6); Ebenen Cu(1)-C(1)-C(1\*) und Cu(1\*)-C(1)-C(1) 177.41.

sattelartigen Struktur vervollständigt wird. Eine ähnliche Konfiguration weist  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-S})](\text{PF}_6)_2$  auf<sup>[5]</sup>. Die C≡C-Einheit befindet sich in der Mitte zwischen den vier Kupferatomen und koordiniert an diese sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ -artig. Es handelt sich um das erste Beispiel eines vierkernigen d<sup>10</sup>-Kupfer(I)-Komplexes mit  $\mu_4\text{-}\eta^1,\eta^2\text{-Acetylidobrücke}$ . Eine solche Koordination ist auch für andere Metalcluster ungewöhnlich<sup>[7]</sup>. Nach den Elektronenzählregeln für kovalente Moleküle