

–85°C auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit einem CCD-Detektor ( $2\theta_{\max} = 56.54^\circ$ ) und  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) gemessen. 23805 Reflexe wurden beobachtet, davon waren 8811 unabhängig. Die Struktur wurde mit dem Programm XS gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  sowie mit Fourier-Techniken mit dem Programm SHELXTL-PLUS verfeinert. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS durchgeführt. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit dem 1.2-fachen thermischen Faktor des zugehörigen Kohlenstoffatoms einbezogen. Für 5353 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und 496 Parameter wurden  $R = 0.047$  und  $wR2 = 0.119$  erreicht. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-139962“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [17] S. L. R. Barker, Y. Zhao, M. A. Marletta, R. Kopelman, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2071–2075.  
 [18] B. L. Haymore, J. C. Huffman, N. E. Butler, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 168–170.  
 [19] A. Del Zotto, A. Mezzetti, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, *171*, 61–69.  
 [20] A. R. Hendrickson, R. K. Y. Ho, R. L. Martin, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1279–1281.  
 [21] K. J. Franz, N. Singh, S. J. Lippard, noch unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [22] L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 846–853.  
 [23] D. A. Wink, J. S. Beckman, P. C. Ford in *Methods in Nitric Oxide Research* (Hrsg.: M. Feelisch, J. S. Stamler), Wiley, New York, **1996**, S. 29–37.  
 [24] F. T. Bonner, G. Stedman in *Methods in Nitric Oxide Research* (Hrsg.: M. Feelisch, J. S. Stamler), Wiley, New York, **1996**, S. 3–18.

## Tetraphenylphosphonium-hexaazidoarsenat(v): die erste strukturell charakterisierte binäre $\text{As}^{\text{V}}$ -Azid-Spezies\*\*

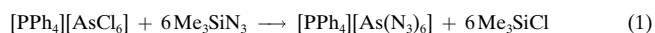
Thomas M. Klapötke,\* Heinrich Nöth, Thomas Schütt und Marcus Warchhold

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

Über die Chemie kovalenter Arsenazide wurde erstmals von Revitt und Sowerby<sup>[1]</sup> mit der Synthese, den spektroskopischen Eigenschaften und der thermischen Zersetzung einiger Organoarsen(III)-azide berichtet, jedoch ist bislang sehr wenig über deren Reaktivität oder Struktur bekannt. Unseres Wissens nach sind bisher lediglich zwei Arsen(III)-azide strukturell charakterisiert worden: die Perfluoralkylverbindungen Bis(trifluormethyl)arsenazid  $((\text{CF}_3)_2\text{AsN}_3)^{[2a]}$  und Trifluormethylarsendiazid  $(\text{CF}_3\text{As}(\text{N}_3)_2)^{[2b]}$  deren Struktur durch Elektronenbeugung bestimmt wurde. Wir berichteten kürzlich über die Reaktionen von  $\text{AsCl}_3$  und  $[\text{AsCl}_4][\text{AsF}_6]$

mit aktiviertem Natriumazid. Das erste binäre Arsenazid,  $\text{As}(\text{N}_3)_3$ , und die erste  $\text{As}^{\text{V}}$ -Azid-Spezies,  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^+$ , konnten auf diesem Wege hergestellt werden.<sup>[3a,b]</sup> Soweit wir uns bewusst sind, ist vor dieser Studie weder über eine hexakoordinierte Arsenazidverbindung berichtet, noch eine Arsenazidverbindung durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.<sup>[4a,b]</sup> Wir berichten hier erstmals über die Bildung und die Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> des extrem stickstoffreichen binären Hexaazidoarsenat(v)-Anions  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ .

Anders als bei der Synthese von  $\text{As}(\text{N}_3)_3$  und  $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^+$ , welche durch Reaktion von  $\text{NaN}_3$  und der entsprechenden As-Cl-Verbindung hergestellt wurden, wurde in dieser Arbeit Trimethylsilylazid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ , als Azid-übertragendes Reagens verwendet.  $[\text{PPh}_4][\text{AsCl}_6]$  wurde nach Literaturvorschrift hergestellt<sup>[6]</sup> und mit Trimethylsilylazid im Überschuss in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur zu Tetraphenylphosphonium-hexaazidoarsenat(v) **1** [Gl. (1)] umgesetzt.



Verbindung **1** wurde isoliert und vollständig durch Elementaranalyse, IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstruktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Das IR- und das Raman-Spektrum von **1** zeigen zusätzlich zu den erwarteten Schwingungen des  $[\text{PPh}_4]^+$ -Ions alle charakteristischen Banden eines kovalent gebundenen Azides. Die kovalente Natur des  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ -Ions wird sowohl durch das gleichzeitige Auftreten der antisymmetrischen ( $2110\text{--}2084 \text{ cm}^{-1}$ ) und der symmetrischen Valenzschwingung ( $1270\text{--}1279 \text{ cm}^{-1}$ ) der Azidgruppen im IR- und im Raman-Spektrum als auch durch die ebenfalls im IR- und im Raman-Spektrum auftretende starke Bande bei  $416 \text{ cm}^{-1}$ , die der As-N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, bestätigt.<sup>[7]</sup> Eine genaue und vollständige Zuordnung aller auftretenden Banden des  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ -Ions mit nahezu  $S_2$ -Symmetrie ist aufgrund einer Symmetrierniedrigung durch Kristalleffekte im festen Zustand erschwert.

Verbindung **1** wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{14}\text{N}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{75}\text{As}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die geeignetste NMR-Methode für die Charakterisierung kovalenter Azide ist zweifelsohne die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie. Das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 1) zeigt drei gut aufgelöste Signale, die

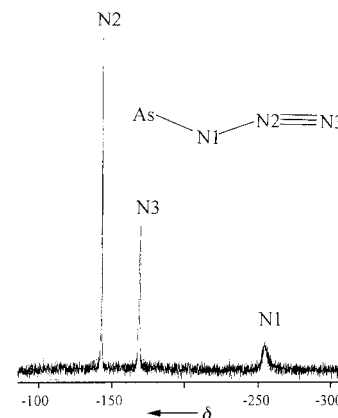


Abbildung 1.  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **1**.

[\*] Prof. Dr. T. M. Klapötke, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. T. Schütt, Dipl.-Chem. M. Warchhold  
 Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München  
 Butenandstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
 Fax: (+49) 89-2180-7492  
 E-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Ludwig-Maximilians-Universität München und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. B. Krumm für die Aufnahme der NMR-Spektren.

– in Anlehnung an bekannte Beispiele<sup>[8]</sup> – den chemisch nichtäquivalenten Stickstoffatomen der kovalent gebundenen Azidgruppe zugeordnet werden. Das N2-Atom gibt ein scharfes Signal bei  $\delta = -141.1$ , das N3-Atom eines bei  $\delta = -165.4$  und das N1-Atom, wie erwartet, ein breites Signal bei  $\delta = -256.2$ . Das  $^{75}\text{As}$ -NMR-Spektrum von **1** weist ein Signal bei  $\delta = +4$  (Standard:  $\text{KAsF}_6$ ,  $\delta = 0$ ) auf und ist deutlich zu tiefem Feld im Vergleich zum Signal der Ausgangsverbindung  $[\text{PPh}_4][\text{AsCl}_6]$  ( $\delta = -392$ )<sup>[9d]</sup> verschoben. Das relativ scharfe Signal im  $^{75}\text{As}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$  deutet auf eine hochsymmetrische Umgebung am zentralen Arsenatom hin. Aufgrund des großen Kernquadrupolmoments des  $^{75}\text{As}$ -Kerns kann dieses Element nur in hochsymmetrischer Umgebung beobachtet werden.<sup>[9a-d]</sup>

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** (Abbildung 2)<sup>[5]</sup> offenbart das Vorliegen einer ionischen Verbindung mit einem  $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation und einem  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ -Anion, zwischen denen

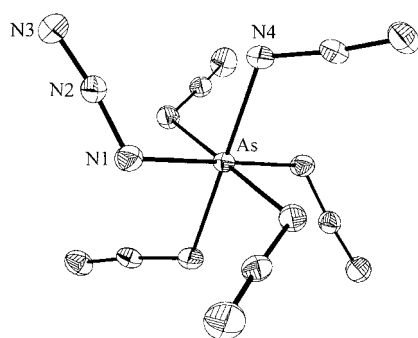


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1** (die Gegenionen wurden der besseren Übersicht wegen nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As–N1 1.931(2), N1–N2 1.229(3), N2–N3 1.123(3); As–N1–N2 115.6(2), N1–N2–N3 173.6(3), N1–As–N4 91.5(1).

allerdings keine signifikanten Kationen-Anionen-Wechselwirkungen bestehen. Das Arsenatom, welches nur eine geringfügig verzerrte oktaedrische Umgebung mit nahezu idealer  $S_6$ -Symmetrie aufweist, ist an sechs Stickstoffatome (N1) gebunden. Die As–N1-Abstände betragen 1.920(3)–1.938(2) Å, die N1–As–N4-Winkel 88.2(1)–91.8(1)°. Während die N1–N2-Bindungslängen von 1.222(3) bis 1.238(3) Å variieren, liegen die terminalen N2–N3-Abstände zwischen 1.120(3) und 1.123(3) Å. Die N–N-Bindungslängen stimmen damit gut mit denen von Bis(trifluormethyl)arsenazid<sup>[2a]</sup> und Trifluormethylarsendiazid<sup>[2b]</sup> überein. Die N1–N2–N3-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 173.6(3) bis 176.3(3)° und sind in guter Übereinstimmung mit N–N–N-Bindungswinkeln anderer beschriebener kovalenter Azide.<sup>[10]</sup> Der Bindungswinkel zwischen dem Arsenatom und der Azidgruppe (As–N1–N2) beträgt 116.2(2)°.

Verbindung **1** weist lediglich moderates Verhalten bei Schlag und Reibung auf, ist gegenüber elektrostatischer Ladung relativ unempfindlich, explodiert aber, wenn es einem thermischen Schocktest unterzogen wird.<sup>[11]</sup> Die relativ hohe kinetische Stabilität von **1** kann durch die Tatsache erklärt werden, dass das große und voluminöse  $[\text{PPh}_4]^+$ -Ion und das  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ -Ion im festen Zustand räumlich voneinander getrennt sind, sodass eine hohe Aktivierungsbarriere für die

insgesamt exotherme Zersetzung der Verbindung resultiert. Dieses Phänomen tritt ebenso beim  $[\text{I}(\text{N}_3)_2]^-$ -Ion auf, dessen  $[\text{PPh}_4]^+$ -Salz kinetisch stabil und dessen  $[\text{NMe}_4]^+$ -Salz hingegen hochexplosiv ist.<sup>[12]</sup>

## Experimentelles

**Vorsicht:** Sowohl kovalente und ionische Azide als auch As-Verbindungen sind hochgiftig und kovalente Azide sind potentiell explosiv. Geeignete Sicherheitsvorkehrungen sollten getroffen werden.

Geräte: NMR: Jeol EX400Delta ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ : relativ zu  $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ;  $^{31}\text{P}$ : relativ zu  $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.00$ ;  $^{14}\text{N}$ : relativ zu  $\delta_{\text{CH}_3\text{NO}_2} = 0.00$ ;  $^{75}\text{As}$ : relativ zu  $\delta_{\text{KAsF}_6} = 0.00$ ). – IR: Nicolet 520FT IR. – Raman: Perkin Elmer Spectrum 2000R NIR FT. – C,H,N-Analyse: Analysator Elementar Vario EL.

Verbindung **1** wurde bei 25 °C unter Stickstoff durch Zugabe von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  (0.53 mL, 4 mmol) zu einer Lösung von  $[\text{PPh}_4][\text{AsCl}_6]$  (0.314 g, 0.5 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) unter ständigem Rühren hergestellt. Nach 5 h wurden gebildetes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum abgezogen. Farblose Kristalle wurden durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei –25 °C erhalten. Ausbeute: 0.237 g (71 % bezogen auf  $[\text{PPh}_4][\text{AsCl}_6]$ ); Elementaranalyse (%): ber für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsN}_{18}\text{P}$ : C 43.25, H 3.02, N 37.83; gef.: C 42.89, H 2.91, N 37.44; IR (Pulver zwischen CsI-Platten):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2085$  (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ), 1585 (w), 1481 (m), 1434 (s), 1270 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ), 1108 (s), 996 (w), 888 (m), 783 (s), 688 (s,  $\delta(\text{N}_3)$ ), 526 (s), 416 (s,  $\nu(\text{AsN})$ ), 305 (s); Raman (525 Scans, 200 mW, 180°-Geometrie, 25 °C):  $\Delta\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3068$  (6.5), 2110 ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ , in plane, 3.5), 2084 ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ , out of plane, 1.5), 1587 (4.5), 1279 ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ , 3.5), 1187 (0.5), 1163 (0.5), 1099 (1.5), 1027 (2.5), 1001 (6.5), 681 ( $\delta(\text{N}_3)$ , 1.5), 669 ( $\delta(\text{N}_3)$ , 1.5), 416 ( $\nu(\text{AsN})$ , 1.0), 267 (1.5), 252 (1.5), 116 (8);  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 117.5$  (d, C1), 130.8 (d, C2), 134.4 (d, C3), 135.9 (d, C4);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 6.8$ –7.5 (Ph);  $^{31}\text{P}$ -NMR (109 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 23.9$  (s);  $^{14}\text{N}$ -NMR (29 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = -141.1$  (N2),  $-165.4$  (N3),  $-256.2$  (N1);  $^{75}\text{As}$ -NMR (46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 4$ .

Eingegangen am 7. Februar 2000 [Z14657]

- [1] D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 7, 847–850.
- [2] a) H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, S. Liedle, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 389–394; b) H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4425–4426.
- [3] a) T. M. Klapötke, P. Geißler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3365–3366; b) P. Geißler, T. M. Klapötke, H. J. Kroth, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, 51, 1075–1078.
- [4] a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511; b) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 443.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **1**: Siemens-CCD-Area-Detektor, Hemisphären-Messverfahren,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 183$  K, Messbereich  $3.72 < 2\theta < 58.48^\circ$  in  $-27 \leq h \leq 12$ ,  $-7 \leq k \leq 8$ ,  $-24 \leq l \leq 24$ , Zahl der gemessenen Reflexe 8213, unabhängige Reflexe 2869 ( $R_{\text{int}} = 0.0343$ ), beobachtete Reflexe 2399 ( $F > 4\sigma(F)$ ). Programm zur Strukturlösung SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Daten/Parameter-Verhältnis: 11.9:1 (10.0:1 [ $F > 4\sigma(F)$ ]),  $R1 = 0.0375$ ,  $wR2 = 0.0922$ ,  $R1 = 0.0501$ ,  $wR2 = 0.0986$  (alle Messwerte),  $\text{GOF}(F^2) = 1.035$ , max./min. Restelektronendichte  $0.574/-0.436$  e Å $^{-3}$ , Programm zur Strukturverfeinerung SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Kristallstrukturdaten für **1**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsN}_{18}\text{P}$  ( $M_r = 666.47$ ), farblose Prismen,  $0.20 \times 0.10 \times 0.05$  mm, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 22.147(3)$ ,  $b = 7.1943(8)$ ,  $c = 18.766(2)$  Å,  $\alpha, \gamma = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 98.635(2)^\circ$ ,  $V = 2956.1(6)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.498$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 1.255$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1352$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-140555“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [6] J. Beberdorf, U. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 927–930.  
 [7] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Internet J. Vib. Spec.* **1999/2000**, *3*(6), 3 (<http://www.ijvs.com>).  
 [8] W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *7*, 245–247.  
 [9] a) G. Baliman, P. S. Pregosin, *J. Magn. Reson.* **1977**, *26*, 283; b) C. Brevard, P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York, **1981**, S. 136–137; c) H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921; d) M. F. A. Dove, J. C. P. Sanders, E. L. Jones, M. J. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1578.  
 [10] W. Beck, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 523–526.  
 [11] „Covalent Inorganic Non-Metal Azides“: I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke in *Combustion Efficiency and Air Quality* (Hrsg.: I. Hargittai, T. Vidoczy), Plenum, New York, **1995**, S. 51.  
 [12] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 7–13.

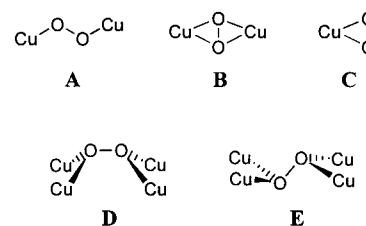
## $\mu_4$ -Peroxo- versus Bis( $\mu_2$ -hydroxo)-Einheiten in strukturell analogen Tetrakupfer(II)-Komplexen\*\*

Franz Meyer\* und Hans Pritzkow

Für die Vermittlung von Mehrelektronen-Redoxumwandlungen nutzt die Natur häufig die vereinte Redoxkraft mehrerer benachbarter Metallzentren. Insbesondere beim  $O_2$ -Transport oder bei der Aktivierung von  $O_2$  für Oxidations- bzw. Oxygenierungsreaktionen spielen mehrkernige Kupferenzyme eine Schlüsselrolle<sup>[1]</sup> – Beispiele hierfür sind das  $O_2$ -Transportprotein Hämocyanin<sup>[2]</sup> sowie die Enzyme Catechol-Oxidase und Tyrosinase.<sup>[3]</sup> Zum Verständnis der Funktionsweise solcher Metalloenzyme sowie auch in Anbetracht des grundsätzlichen Interesses an der Nutzung molekularen Sauerstoffs für katalytische Oxidationen haben vielfältige Arbeiten zum Ziel, stabile Kupfer-Disauerstoffaddukte herzustellen<sup>[4, 5]</sup> und Einblicke in die Art der  $O_2$ -Anbindung an mehrkernigen Kupferzentren zu gewinnen.<sup>[6]</sup> Strukturellen Untersuchungen an Peroxo-Kupferkomplexen kommt hierbei grundlegende Bedeutung zu.

Die wenigen bislang strukturell charakterisierten Kupfer-Disauerstoffaddukte umfassen einen Komplex mit *trans*- $\mu$ -1,2-Peroxo-Brücke (**A**),<sup>[7]</sup> zwei Modellkomplexe für das  $O_2$ -Transportprotein Hämocyanin mit  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-Gruppe (**B**)<sup>[5, 8]</sup> sowie eine einkernige  $\eta^2$ -Superoxo-Kupfer(II)-Verbindung (**C**).<sup>[9]</sup> Zudem beschrieben Krebs et al. einen in der Kupferchemie bislang einzigartigen Typ der  $O_2$ -Anbindung, bei dem eine Peroxoereinheit im Sinne einer  $\mu_4$ -Koordination

von vier Kupfer(II)-Zentren umgeben ist (**D**).<sup>[10]</sup> Hier berichten wir über ein neuartiges Beispiel für eine solch ungewöhnliche  $\mu_4$ -Peroxo-Koordination (Typ **E**) sowie über die

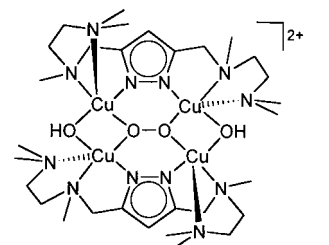


Charakterisierung eines strukturell analogen Komplexes, bei dem die O-O Verknüpfung formal geöffnet und unter Erhalt des Gesamtgerüsts durch zwei OH-Gruppen ersetzt ist.

Den neuen Kupferkomplexen liegt ein mehrzähliger Pyrazolatligand  $L^-$  zugrunde.<sup>[11]</sup> Liganden dieses Typs hatten sich als geeignet erwiesen, um in ihren Koordinationstaschen zwei Metallionen in räumlicher Nachbarschaft zu fixieren und auf diese Weise zur Kooperativität zu bringen.<sup>[12]</sup> Der Metall-Metall-Abstand lässt sich dabei über die Länge geeigneter Chelatarme am Pyrazolat einstellen: In Komplexen des Liganden  $L^-$  mit „kurzen“ Seitenarmen sind Abstände, die eine zusätzliche einatomige Verbrückung durch kleine Ionen wie  $OH^-$  ermöglichen würden, nicht zugänglich.<sup>[13]</sup> Für den Fall der  $O_2$ -Aktivierung durch Dikupfer(II)-Komplexe mit  $L^-$  legten Molekülmodelle daher eine einleitende  $O_2$ -Anbindung in Form einer *cis*- $\mu$ -1,2-Peroxo-Verbrückung nahe.

Bei der Diffusion von  $O_2$  in eine zuvor mit  $Et_2O$  übersättigte Lösung von  $L^-/2[Cu(MeCN)_4]PF_6$  in EtCN fallen bei  $-80^\circ C$  dunkelgrüne Kristalle des Peroxokomplexes **1**· $2PF_6$  aus. Die Molekülstruktur von **1** wurde röntgenographisch bestimmt<sup>[14]</sup> (Abbildung 1). Abbildung 2 zeigt die zentrale Koordinationseinheit als Struktur-ausschnitt.

Es handelt sich bei **1** um einen vierkernigen Komplex mit zentralem  $O_2^{2-}$ -Peroxoliganden. Wie aufgrund der geometrischen Vorgaben der Ligandmat-



rix  $L^-$  erwartet, überspannt die zweiatomige Peroxoereinheit die Kupferzentren Cu1 und Cu2 eines Dimetall- $LCu_2$ -Grundbausteins in  $\mu$ -1,2-Weise. Allerdings wird diese Peroxokoordination in **1** durch eine weitere Dikupfer(II)-Einheit  $LCu_2$  stabilisiert, was zur Bildung des vierkernigen Gerüsts mit  $\mu_4$ -Koordination der  $O_2^{2-}$ -Hantel führt. Die kürzeren Seiten des nichtplanaren Rechtecks aus vier Kupfer(II)-Ionen (Diederwinkel  $23.6^\circ$ ) sind jeweils durch einen zusätzlichen Hydroxyliganden verbrückt, dessen H-Atom in einer Brückenbindung zum  $PF_6^-$ -Gegenion lokalisiert werden konnte und dessen O-H-Streckschwingung sich im IR-Spektrum durch eine scharfe Bande bei  $3641\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen gibt.

Die Kupfer(II)-Ionen in **1** sind in Jahn-Teller-verzerrter Weise quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die terminalen N-Donoren der Seitenarme von  $L^-$  (N4 und N6) mit

[\*] Dr. F. Meyer, Dr. H. Pritzkow  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg  
 Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
 Fax: (+49)-6221-54-5707  
 E-mail: Franz@sun0.urz.uni-heidelberg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner, Heidelberg, für seine großzügige Unterstützung.