

- 85°C auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit einem CCD-Detektor ( $2\theta_{\max} = 56.54^\circ$ ) und Mo<sub>Kα</sub>-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 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 Strukturfaktoren) 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. Fabbrizzi, 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. Feilisch, J. S. Stamler), Wiley, New York, **1996**, S. 29–37.
- [24] F. T. Bonner, G. Stedman in *Methods in Nitric Oxide Research* (Hrsg.: M. Feilisch, J. S. Stamler), Wiley, New York, **1996**, S. 3–18.

## Tetraphenylphosphonium-hexaaazidoarsenat(v): die erste strukturell charakterisierte binäre As<sup>V</sup>-Azid-Spezies\*\*

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

*Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet*

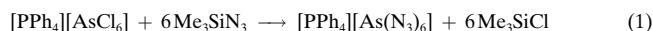
Über die Chemie kovalenter Arsenazide wurde erstmals von Revitt und Sowerby<sup>[1]</sup> mit der Synthese, den spektroskopischen Eigenschaften und der thermischen Zersetzung einiger Organoarsen(III)-azide berichtet, jedoch ist bislang sehr wenig über deren Reaktivität oder Struktur bekannt. Unseres Wissens nach sind bisher lediglich zwei Arsen(III)-azide strukturell charakterisiert worden: die Perfluoralkylverbindungen Bis(trifluormethyl)arsenazid ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsN<sub>3</sub>)<sup>[2a]</sup> und Tri-fluormethylarsendiazid (CF<sub>3</sub>As(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[2b]</sup> deren Struktur durch Elektronenbeugung bestimmt wurde. Wir berichteten kürzlich über die Reaktionen von AsCl<sub>3</sub> und [AsCl<sub>4</sub>][AsF<sub>6</sub>]

[\*] Prof. Dr. T. M. Klapötke, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. T. Schütt, Dipl.-Chem. M. Warchhold  
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 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.

mit aktiviertem Natriumazid. Das erste binäre Arsenazid, As(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, und die erste As<sup>V</sup>-Azid-Spezies, [As(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 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 stickstofffreien binären Hexaaazidoarsenat(v)-Anions [As(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>–</sup>.

Anders als bei der Synthese von As(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und [As(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, welche durch Reaktion von NaN<sub>3</sub> und der entsprechenden As-Cl-Verbindung hergestellt wurden, wurde in dieser Arbeit Trimethylsilylazid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>, als Azid-übertragendes Reagens verwendet. [PPh<sub>4</sub>][AsCl<sub>6</sub>] wurde nach Literaturvorschrift hergestellt<sup>[6]</sup> und mit Trimethylsilylazid im Überschuss in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zu Tetraphenylphosphonium-hexaaazidoarsenat(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 [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Ions alle charakteristischen Banden eines kovalent gebundenen Azides. Die kovalente Natur des [As(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>–</sup>-Ions wird sowohl durch das gleichzeitige Auftreten der antisymmetrischen (2110–2084 cm<sup>–1</sup>) und der symmetrischen Valenzschwingung (1270–1279 cm<sup>–1</sup>) der Azidgruppen im IR- und im Raman-Spektrum als auch durch die ebenfalls im IR- und im Raman-Spektrum auftretende starke Bande bei 416 cm<sup>–1</sup>, die der As-N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, bestätigt.<sup>[7]</sup> Eine genaue und vollständige Zuordnung aller auftretenden Banden des [As(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>–</sup>-Ions mit nahezu *S*<sub>2</sub>-Symmetrie ist aufgrund einer Symmetrierniedrigung durch Kristalleffekte im festen Zustand erschwert.

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

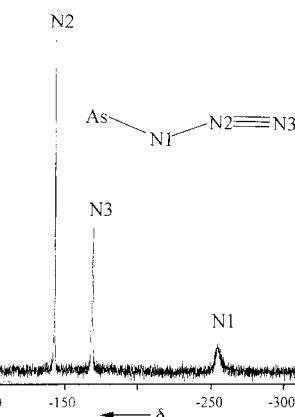


Abbildung 1. <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum von **1**.

– 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

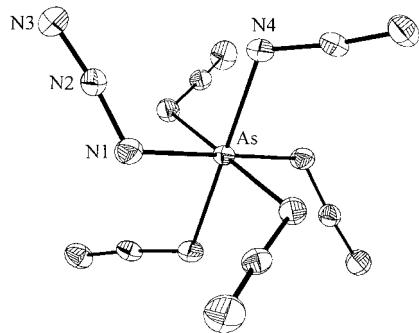


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1** (die Gegenionen wurden der besseren Übersicht wegen nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25 %. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: As-N1 1.931(2), N1-N2 1.229(3), N2-N3 1.123(3); As-N1-N2 115.6(2), 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  $S_2$ -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 EX400 Delta ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ : 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 520 FTIR. – 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 Röhren hergestellt. Nach 5 h wurden gebildetes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum abgezogen. Farblose Kristalle wurden durch Umlenkristallisation 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,  $\nu_s(\text{N}_3)$ ), 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 ( $\nu_s(\text{N}_3)$ , 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 ( $\nu(\text{AsN})$ , 10), 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 [Z 14657]

- [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, Mo $K\alpha$ -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 [ $F > 4\sigma(F)$ ] ),  $R_1 = 0.0375$ ,  $wR_2 = 0.0922$ ,  $R_1 = 0.0501$ ,  $wR_2 = 0.0986$  (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,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 98.635(2)^\circ$ ,  $V = 2956.1(6)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.498$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 1.255$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1352$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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. Bebendorf, 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. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 7–13.

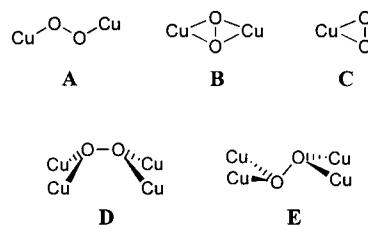
## $\mu_4$ -Peroxo- versus Bis( $\mu_2$ -hydroxo)-Einheiten in strukturell analogen Tetrakupfer(II)-Komplexen\*\*

Franc Meyer\* und Hans Pritzkow

Für die Vermittlung von Mehrelektronen-Redoxumwandlungen nutzt die Natur häufig die vereinte Redoxkraft mehrerer benachbarter Metallzentren. Insbesondere beim O<sub>2</sub>-Transport oder bei der Aktivierung von O<sub>2</sub> für Oxidations- bzw. Oxygenierungsreaktionen spielen mehrkernige Kupferenzyme eine Schlüsselrolle<sup>[1]</sup> – Beispiele hierfür sind das O<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-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-Peroxobrücke (**A**),<sup>[7]</sup> zwei Modellkomplexe für das O<sub>2</sub>-Transportprotein Hämocyanin mit  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxogruppe (**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<sub>2</sub>-Anbindung, bei dem eine Peroxoeinheit 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



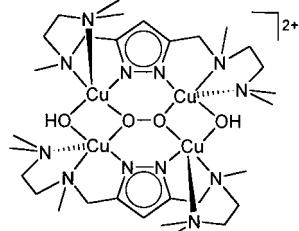
Charakterisierung eines strukturell analogen Komplexes, bei dem die O-O Verknüpfung formal geöffnet und unter Erhalt des Gesamtgerüsts durch zwei OH-Gruppen ersetzt ist.

Den neuen Kupferkomplexen liegt ein mehrzähliger Pyrazolatligand L<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> mit „kurzen“ Seitenarmen sind Abstände, die eine zusätzliche einatomige Verbrückung durch kleine Ionen wie OH<sup>-</sup> ermöglichen würden, nicht zugänglich.<sup>[13]</sup> Für den Fall der O<sub>2</sub>-Aktivierung durch Dikupfer(I)-Komplexe mit L<sup>-</sup> legten Molekülmodelle daher eine einleitende O<sub>2</sub>-Anbindung in Form einer *cis*- $\mu$ -1,2-Peroxoverbrückung nahe.

Bei der Diffusion von O<sub>2</sub> in eine zuvor mit Et<sub>2</sub>O über-schichtete Lösung von L<sup>-</sup>/2[Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> in EtCN fallen bei –80°C dunkelgrüne Kristalle des Peroxokomplexes **1**·2PF<sub>6</sub> aus. Die Molekülstruktur von **1** wurde röntgenographisch bestimmt<sup>[14]</sup> (Abbildung 1). Abbildung 2 zeigt die zentrale Koordinationseinheit als Strukturausschnitt.

Es handelt sich bei **1** um einen vierkernigen Komplex mit zentralem O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Peroxoliganden. Wie aufgrund der geometrischen Vorgaben der Ligandmatrix L<sup>-</sup> erwartet, überspannt die zweiatomige Peroxoeinheit die Kupferzentren Cu1 und Cu2 eines Dimetall-LCu<sub>2</sub>-Grundbausteins in  $\mu$ -1,2-Weise. Allerdings wird diese Peroxokoordination in **1** durch eine weitere Dikupfer(II)-Einheit LCu<sub>2</sub> stabilisiert, was zur Bildung des vierkernigen Gerüsts mit  $\mu_4$ -Koordination der O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Hantel führt. Die kürzeren Seiten des nichtplanaren Rechtecks aus vier Kupfer(II)-Ionen (Diederwinkel 23.6°) sind jeweils durch einen zusätzlichen Hydroxoliganden verbrückt, dessen H-Atom in einer Brückenbindung zum PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Gegenion lokalisiert werden konnte und dessen O-H-Streckschwingung sich im IR-Spektrum durch eine scharfe Bande bei 3641 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-</sup> (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: Franc@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.