

## Kupferoligophosphanidkomplexe

DOI: 10.1002/ange.200501607

### Synthese und Molekülstruktur der Cu<sub>4</sub>P<sub>8</sub>-Käfigverbindung [Cu<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>\*\*</sup>

Robert Wolf und Evamarie Hey-Hawkins\*

Lineare und cyclische Oligophosphanidionen (P<sub>n</sub>R<sub>n</sub>)<sup>2-</sup> ( $n = 2-4$ ) und *cyclo*-(P<sub>m</sub>R<sub>m-1</sub>)<sup>-</sup> ( $m = 3-5$ ) sind attraktive Liganden, die eine Vielzahl von potenziellen Koordinationsmodi aufweisen. Die linearen dianionischen (P<sub>n</sub>R<sub>n</sub>)<sup>2-</sup>-Spezies wurden zuerst von Issleib und Mitarbeitern durch die Reduktion von Cyclooligophosphanen *cyclo*-(P<sub>n</sub>R<sub>n</sub>) mit Alkalimetallen erhalten.<sup>[1]</sup> Die Kettenlänge der (P<sub>n</sub>R<sub>n</sub>)<sup>2-</sup>-Fragmente kann durch das stöchiometrische Verhältnis der Reaktanten kontrolliert werden.<sup>[1,2]</sup> Später erwies sich die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie als eine wertvolle Methode, um die Alkalimetallsalze M<sub>2</sub>(P<sub>n</sub>R<sub>n</sub>) zu charakterisieren.<sup>[3,4]</sup> Zudem wurden auch die Alkalimetallverbindungen K[*cyclo*-(P<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>)],<sup>[2]</sup> K[*cyclo*-(P<sub>5</sub>Ph<sub>4</sub>)]<sup>[5]</sup> und Li[*cyclo*-(P<sub>n</sub>tBu<sub>n-1</sub>)] ( $n = 3-5$ )<sup>[6,7]</sup> beschrieben, sie konnten jedoch nicht in reiner Form isoliert werden.

Trotz des etablierten Zugangs wurden Alkalimetalloligo-phosphanide bisher nur sporadisch zur Synthese von Hauptgruppen- oder Übergangsmetallkomplexen genutzt.<sup>[8-13]</sup> Bemerkenswert ist die Transmetallierung von K<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>tBu<sub>4</sub>) mit Si<sup>IV</sup>-, Ge<sup>IV</sup>- oder Sn<sup>IV</sup>-Halogeniden, die zu fünfgliedrigen Ringverbindungen *cyclo*-(P<sub>4</sub>tBu<sub>4</sub>ER<sub>2</sub>) führt (R = organischer Substituent oder Cl; E = Si, Ge, Sn).<sup>[8]</sup> Im Unterschied dazu bleiben die (P<sub>n</sub>R<sub>n</sub>)<sup>2-</sup>-Ketten bei der Transmetallierung von K<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>) mit [NiCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und von M<sub>2</sub>(P<sub>n</sub>Ph<sub>n</sub>) ( $n = 2-4$ ) mit [Cp<sub>2</sub>M'Cl<sub>2</sub>] (M' = Ti, Zr, Hf) nicht intakt.<sup>[9,10]</sup> Eine Renaissance der Oligophosphanidchemie hat unter anderem zur gezielten Synthese von Na[*cyclo*-(P<sub>5</sub>tBu<sub>4</sub>)] geführt, das eine äußerst vielseitige Koordinationschemie aufweist,<sup>[14,15]</sup> sowie zur vereinfachten Synthese der Alkalimetalloligo-phosphanide M<sub>2</sub>(P<sub>n</sub>R<sub>n</sub>) ( $n = 2-4$ ),<sup>[16-18]</sup> die detaillierte Untersuchungen zu Strukturprinzipien dieser Verbindungsklasse ermöglichte.<sup>[16-20]</sup> Im Rahmen unserer Studien zu Metallkomplexen mit Oligophosphanidliganden<sup>[14-21]</sup> berichten wir nun über die Synthese und die strukturelle Charakterisierung von [Cu<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

[\*] M. Phil. R. Wolf, Prof. Dr. E. Hey-Hawkins

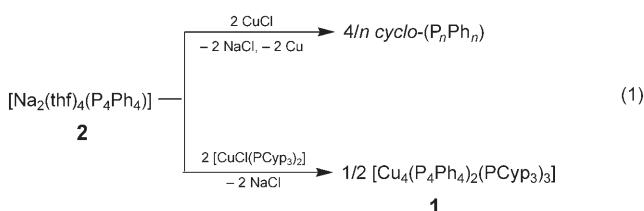
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig  
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)  
Fax: (+49) 341-9739319  
E-mail: hey@rz.uni-leipzig.de

[\*\*] Wir danken Dr. Peter Lönnecke für die Hilfe bei der Röntgenkristallstrukturanalyse von **1**, Dr. Volker Gottschalch für die Aufnahme des Röntgenpulverdiffraktogramms sowie Dipl.-Chem. Corinna Sykora, Dipl.-Chem. Tobias Langrock und Dr. Diana Hofmann für die Aufnahme der Massenspektren. Der Studienstiftung des deutschen Volkes (Promotionsstipendium für R.W.) und der Firma CYTEC (großzügige Spende von Tricyclopentylphosphan) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Cyp = *cyclo*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

(P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**1**; Cyp = *cyclo*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), das unseres Wissens den ersten Kupfer(I)-Oligophosphanidkomplex darstellt.

Eine Hauptschwierigkeit bei der Transmetallierung von Alkalimetalloligo-phosphaniden besteht in der starken Reduktionswirkung dieser Reagentien, die häufig die Reduktion des eingesetzten Metallhalogenids bewirkt und zur Bildung thermodynamisch stabiler, neutraler Cyclooligophosphane führt. Entsprechend wurden bei der Reaktion von zwei Äquivalenten CuCl mit [Na<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)] (**2**) oder mit K<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>tBu<sub>4</sub>) nur die Cyclooligophosphane *cyclo*-(P<sub>n</sub>Ph<sub>n</sub>) ( $n = 4-6$ ) bzw. *cyclo*-(P<sub>4</sub>tBu<sub>4</sub>) sowie ein schwarzer Niederschlag erhalten, der laut einer Röntgenpulverdiffraktometrischen Analyse aus elementarem Kupfer und NaCl bestand. Dagegen ergab die Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten [CuCl(PCyp<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] keine Reduktion [Gl. (1)]. Stattdessen wurde [Cu<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**1**) in Form von luftempfindlichen orangefarbenen Kristallen in 66% Ausbeute isoliert.



Eine Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, dass **1** im Festkörper als Solvat mit 3.5 Molekülen Toluol in der asymmetrischen Einheit vorliegt. Es wird ein Aggregat von vier Cu<sup>+</sup>-Kationen mit zwei (P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>-Dianionen beobachtet (Abbildung 1).<sup>[22]</sup> Drei Cu<sup>+</sup>-Ionen sind zusätzlich von je

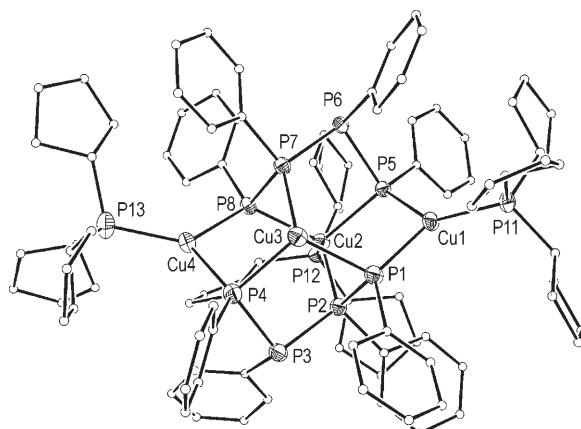


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Festkörper (ohne H-Atome und Toluolmoleküle).

einem Tricyclopentylphosphanliganden koordiniert. Damit können für Kupfer drei verschiedene Koordinationsumgebungen unterschieden werden: Zwei Kationen (Cu1 und Cu4) sind jeweils durch zwei terminale Phosphoratome zweier verschiedener (P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>-Ketten und durch ein Tricyclopentylphosphanmolekül koordiniert; sie weisen somit eine

trigonal-planare Koordinationsgeometrie auf (Winkelsumme um Cu1: 359.28°, um Cu4: 359.16°). Das Resultat ist ein kronenartiger zehngliedriger  $[\text{Cu}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)_2]^{2-}$ -Makrocyclus, der zwei weitere Kupferionen durch je zwei terminale Phosphoratome einer  $\text{P}_4$ -Kette und ein inneres Phosphoratom der anderen  $\text{P}_4$ -Kette koordiniert. Somit ergibt sich ein einziger Käfig (Abbildung 2).

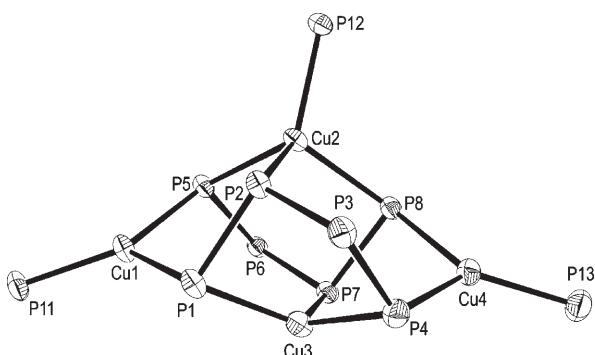


Abbildung 2. Die Käfigstruktur von **1** (nur die Cu- und P-Atome sind gezeigt).

Im Unterschied dazu enthalten andere Kupfer(i)-Phosphanidkomplexe in der Regel vier- bis achtgliedrige  $\text{Cu}_n\text{P}_n$ -Ringe.<sup>[23,24]</sup> In Verbindung **1** wird das Kupferion Cu2 zusätzlich durch ein Tricyclopentylphosphanmolekül koordiniert und weist daher eine verzerrt-tetraedrische Koordination auf. Das Kupferion Cu3 ist dagegen trigonal-pyramidal koordiniert (Winkelsumme um Cu3: 343.60°). Die höhere Koordinationszahl von Cu2 spiegelt sich in vergleichsweise langen Cu-P-Bindungen wider ( $d(\text{Cu2-P2}, \text{P5}, \text{P8}, \text{P12}) = 2.316(2)$ – $2.403(2)$  Å; restliche Cu-P-Bindungslängen  $d(\text{Cu-P}) = 2.239(2)$ – $2.320(2)$  Å). Abgesehen von diesen Unterschieden liegen die Cu-P-Bindungslängen der anionischen und der neutralen P-Donoren in einem ähnlichen Bereich und sind vergleichbar mit denen in anderen Kupferphosphaniden,<sup>[23,24]</sup> Kupferpolyphosphiden<sup>[25]</sup> und verwandten Kupfer(i)-Koordinationsverbindungen.<sup>[26]</sup>

Die P-P-Bindungslängen sind im üblichen Bereich für Einfachbindungen ( $d(\text{P-P}) = 2.180(2)$ – $2.241(2)$  Å).<sup>[27]</sup> Obwohl die  $\text{P}_4$ -Ketten in einer *syn*-Anordnung vorliegen, weisen sie, verglichen mit der Struktur von  $[\text{Na}_2(\text{thf})_5(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$  (**2-thf**), recht große Torsionswinkel auf (**1**: P1-P2-P3-P4 62.90°, P5-P6-P7-P8 –67.17°, vgl. P1-P2-P2'-P1' 32.1° in **2-thf**).<sup>[16]</sup> Dies erscheint durch die Koordination je eines inneren Phosphoratoms der  $(\text{P}_4\text{Ph}_4)^{2-}$ -Liganden bedingt und unterstreicht deren strukturelle Flexibilität bei der Koordination an die Metallatome.

Die Zusammensetzung von **1** wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, eine C,H-Analyse und massenspektrometrische Messungen bestätigt. Aufgrund seiner hohen Masse wurde das Molekülion in den LDI-MS-Spektren nicht beobachtet, jedoch wurden reproduzierbar Fragmentionen mit charakteristischen Isotopenmustern detektiert, die sich vom Ausgangsmolekül durch Verlust von organischen Substituenten (Ph, Cyp) und Tricyclopentylphosphanliganden ableiten. Wie erwartet zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1**

überlappende Signale für die Cyclopentylgruppen, die Phenylsubstituenten und die Toluolmoleküle, die als Solvat in der Festkörperstruktur von **1** vorliegen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum enthält die Substanz noch ca. 1.5 Äquivalente Toluol. Dies belegen sowohl die C,H-Analyse als auch das Verhältnis der Resonanzen für aliphatische und aromatische Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei Raumtemperatur extrem komplex und zeigt mehrere breite Signale unterschiedlicher Intensität. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass ein unsymmetrisches Spinsystem mit elf verschiedenen Phosphorkernen erwartet wird, falls die Festkörperstruktur von **1** in Lösung erhalten bleibt. Allerdings wird das Spektrum bei –80 °C sogar noch komplizierter: Es zeigt zahlreiche stark verbreiterte Multipletts in den Regionen zwischen  $\delta = +20$  und 0 ppm, –10 und –30 ppm, –70 und –105 ppm sowie ein breites, symmetrisches Multiplett bei +44.1 ppm. Demnach wird die Linienverbreiterung bei höheren Temperaturen nicht ausschließlich durch die Kopplungen zwischen Phosphor und den Quadrupolkernen  $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$  verursacht, sondern ein dynamischer Prozess nimmt ebenfalls eine Schlüsselrolle ein. Auch wenn das Wesen dieses Prozesses noch unklar ist, erscheint es doch wenig wahrscheinlich, dass die Molekülstruktur von **1** in Lösung erhalten bleibt. Dieses Verhalten unterscheidet sich von demjenigen der Alkalimetalltetraphosphandiide, deren Strukturen im Festkörper und in Lösung generell übereinstimmen.<sup>[16,17]</sup>

Als erster Kupfer(i)-Oligophosphanidkomplex konnte  $[\text{Cu}_4(\text{P}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PCyp}_3)_3]$  (**1**) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Im Festkörper bildet die Verbindung einen zwölfgliedrigen  $\text{Cu}_4\text{P}_8$ -Käfig mit einem neuartigen Koordinationsmodus der  $(\text{P}_4\text{Ph}_4)^{2-}$ -Liganden, bei dem ein inneres und zwei terminale Phosphoratome der  $\text{P}_4$ -Kette einbezogen sind. Die Synthese von **1** zeigt, dass solche Komplexe durch die Transmetallierung der entsprechenden Alkalimetalltetraphosphandiide prinzipiell leicht zugänglich sind. In zukünftigen Arbeiten soll die Synthese weiterer Kupferoligophosphanidkomplexe genauere Einblicke in die Strukturen solcher Spezies in Lösung liefern. Darüber hinaus reagieren Kupfer(i)-Phosphanidkomplexe häufig anders als die entsprechenden Alkalimetallsalze.<sup>[24]</sup> Die Untersuchung der Reaktionen von **1** mit Elektrophilen und eine mögliche Anwendung von **1** in der Synthese anderer Homo- und Heterometalloligophosphanidkomplexe sind daher von großem Interesse.

## Experimentelles

Alle Experimente wurden unter einer Inertatmosphäre von trockenem Argon durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AVANCE-DRX-400-Spektrometer aufgenommen. Die Massenspektren wurden auf einem Applied-Biosystems-4700-Spektrometer unter Verwendung der Laserdesorptionsionisation(LDI)-Technik aufgenommen. Die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer Perkin-Elmer System 2000 im Bereich von 350–4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Alle Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt, getrocknet, mit Argon gesättigt und über Kaliumspiegel aufbewahrt.  $[\text{Na}_2(\text{thf})_5(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$  (**2**) wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert;<sup>[16]</sup> alle anderen Reagenzien wurden von

kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**1:** Eine farblose Lösung von  $[\text{CuCl}(\text{PCyp}_3)_2]$  (0.99 g, 1.72 mmol), hergestellt aus  $\text{CuCl}$  und 2 Äquiv.  $\text{PCyp}_3$  in Toluol (10 mL), wurde zu einer gelborangefarbenen Lösung von **2** (0.66 g, 0.86 mmol) in THF (6 mL) bei  $-80^\circ\text{C}$  gegeben. Die orangefarbene Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine klare orangefarbene Lösung resultierte. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, anschließend auf ca. 10 mL eingeengt und mit 20 mL *n*-Hexan überschichtet. Bei  $+5^\circ\text{C}$  bildete sich innerhalb mehrerer Tage ein feiner farbloser Niederschlag ( $\text{NaCl}$ ). Dieser wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde zur Trockene eingeengt. Der orangefarbene Rückstand wurde unter vorsichtigem Erwärmen in 6 mL Toluol gelöst. Bei  $+5^\circ\text{C}$  bildeten sich nach einigen Tagen orangefarbene nadelförmige Kristalle. Der Feststoff wurde isoliert und im Vakuum getrocknet. Dabei verliert die Verbindung Toluol, und nach ca. 25 min bei  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Torr verbleiben ca. 1.5 Äquiv. Toluol. Ausbeute: 0.56 g (66%, bezogen auf **1**· $1.5\text{C}_7\text{H}_8$ ); Schmp. 152–153°C (rotes Öl);  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, TMS):  $\delta$  = 0.85 (br., 1.5H,  $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 1.2–1.8 (br. m, 79.5H,  $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 2.11 (s, 4.5H,  $\text{CH}_3$  von Toluol), 6.8–8.8 ppm (m, 47.5H, Ph);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.16 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, TMS):  $\delta$  = 21.08 (s,  $\text{CH}_3$  von Toluol), 25.16–30.47 (s,  $\text{CH}_2$  in  $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 34.83–35.49 (s,  $\text{CH}$  in  $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 123.58–149.09 ppm (s, Ph);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = +32.5 (br. s), +18.2 (t,  $J_{\text{PP}} = \pm 72$  Hz), +10.0 (br. s), +5.35 (t,  $J_{\text{PP}} = \pm 48.0$  Hz), +2.9 (br. s), -20.4 (br. m), -23.8 (br. m), -71.2 (br. m), -88.8 ppm (br. m); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3129 (vw), 3046 (m), 2951 (s), 2865 (s), 1941 (w), 1871 (w), 1801 (w), 1649 (w), 1576 (m), 1474 (m), 1448 (m), 1430 (m), 1299 (m), 1261 (m), 1179 (w), 1125 (m), 1089 (m), 1066 (m), 1024 (m), 908 (m), 804 (m), 736 (s), 694 (m), 485  $\text{cm}^{-1}$  (m); MS (LDI):  $m/z$  (%): 1061.7 (100) [ $\text{M}-2\text{PCyp}_3-2\text{Cyp}-2\text{Ph}-2\text{H}$ ] $^+$ ; 963.5 (50) [ $\text{M}-3\text{PCyp}_3-2\text{Ph}$ ] $^+$ ; C,H-Analyse (%) für  $\text{C}_{103.5}\text{H}_{133}\text{Cu}_4\text{P}_{11}$  ( $M = 1972.10$ ): ber.: C 63.04, H 6.80; gef.: C 63.12, H 6.69.

Eingegangen am 11. Mai 2005

Online veröffentlicht am 7. September 2005

**Stichwörter:** Käfigverbindungen · Kupfer · Phosphor · P-Liganden

- [1] a) K. Issleib, K. Krech, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2545; b) K. Issleib, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 274; c) K. Issleib, K. Krech, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1310; d) K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1320; e) K. Issleib, C. Rockstroh, I. Duchek, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 360, 77; f) K. Issleib, K. Krech, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 463.
- [2] M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 446, 169.
- [3] a) M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diederich, B. Kloth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 146; b) P. R. Hoffmann, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6370.
- [4] M. Baudler, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 227.
- [5] A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, 22, 323.
- [6] G. Fritz, K. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 538, 782.
- [7] G. Fritz, R. Biastoch, K. Stoll, T. Vaahs, D. Hanke, H. W. Schneider, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 30, 385.
- [8] a) B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, E. Fluck, H. Binder, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 93, 173; b) B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 8; c) B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1989; d) D. Bongert, G. Heckmann, W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1358; e) D. Bongert, G. Heckmann, W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1167; f) D. Bongert, G. Heckmann, H. D. Hausen, W. Schwarz, H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1793; g) H. Binder, B. Schuster, W. Schwarz, K. W. Klinkhammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 699.
- [9] H. Köpf, R. Voigtlander, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2731.
- [10] R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6424.
- [11] a) M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36, 527; b) M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38, 121.
- [12] M. Baudler, L. De Riese-Meyer, U. Schings, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 24.
- [13] a) A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Maroones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1141; b) G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Schwenk, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 663; c) W. Köstler, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1841.
- [14] A. Schisler, Dissertation, Universität Leipzig, **2003**.
- [15] a) A. Schisler, U. Huniar, P. Lönnecke, R. Ahlrichs, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4217; b) A. Schisler, P. Lönnecke, T. Gelbrich, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2004**, 2895; c) A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 461; d) A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] R. Wolf, A. Schisler, P. Lönnecke, C. Jones, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3277.
- [17] R. Wolf, Dissertation, Universität Leipzig, **2005**.
- [18] J. Geier, H. Rüegger, M. Wörle, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3951.
- [19] a) J. Geier, J. Harmer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4093; b) J. Geier, Dissertation, ETH Zürich, **2004**.
- [20] M. Kaupp, A. Patrakov, R. Reviakine, O. L. Malkina, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2773.
- [21] R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* **2004**, 2626.
- [22] Strukturdaten von **1**:  $\text{C}_{117.5}\text{H}_{149}\text{Cu}_4\text{P}_{11}$ ,  $M = 2156.20$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 16.165(1)$ ,  $b = 17.199(2)$ ,  $c = 21.460(2)$  Å,  $\alpha = 91.475(9)$ ,  $\beta = 91.334(9)$ ,  $\gamma = 110.077(7)$ °,  $V = 5599.0(7)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.279 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.953 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{max.}} = 26.03$ °,  $R = 0.0508$ ,  $R_w = 0.1229$ . Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer gesammelt ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$  Å,  $T = 207(2)$  K), 20533 unabhängige Reflexe, 1154 Parameter, 94 Restelektronendichte 1.168 e Å $^{-3}$ . Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit X-red durchgeführt (STOE & Cie GmbH, Darmstadt). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**). Die Cu-, P- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**). Die Struktur enthält 3.5 Moleküle Toluol in der asymmetrischen Einheit, von denen einige stark fehlgeordnet sind. Ein Toluolmolekül, das nicht befriedigend verfeinert werden konnte, wurde mithilfe des Programms SQUEEZE (implementiert in PLATON, P. V. D. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, 46, 194) eliminiert. Die Lagen der H-Atome wurden teilweise auf der Grundlage der Fourier-Differenzelektronendichte lokalisiert und teilweise auf idealisierten Positionen berechnet. CCDC-270972 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [23] Siehe zum Beispiel: a) T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 516; b) G. van Koten, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 441; c) A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 208; d) T. A. Annan, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 446; e) D. J. Brauer, G. Hessler, P. C.

- Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2370; f) D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49*, 449; g) T. A. Annan, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, *11*; h) A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 242; i) M. Faulhaber, M. Driess, K. Merz, *Chem. Commun.* **1998**, 1887.
- [24] C. Meyer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2471.
- [25] a) O. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 217; b) H. Schleniger, H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 177; c) E. Amberger, P. A. Rauh, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2549; d) M. H. Möller, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 225.
- [26] Eine Suche in der CCD (Stand November 2004) ergab für 38 Kupfer(I)-Komplexe des verwandten Liganden P(cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub> Cu-P-Abstände von 2.145–2.311 Å (Durchschnitt 2.236 Å).
- [27] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 21.