

Metallorganische Verbindungen des Kupfers

VII *. Synthese und Struktur von Alkin-Alkynyl-Kupfer(I)-Komplexen (Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin; Alkynyl = $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}\equiv\text{C}-{}^t\text{C}_4\text{H}_9$) **

Falk Olbrich, Ulrich Behrens und Erwin Weiss

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 6. September 1993)

Abstract

The copper(I) complexes $[\text{CuX}(\text{tmth})]_2$ and $[(\text{CuX})_2(\text{dms})(\text{tmth})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{dms} = \text{dimethylsulfide}$; $\text{tmth} = 3,3,6,6\text{-tetramethyl-1-thia-cyclohept-4-yne}$) react with ethynyllithium compounds ($\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{LiC}\equiv\text{C}-{}^t\text{C}_4\text{H}_9$) using halide substitution to form the previously unknown alkyne-alkynyl-copper(I)-complexes $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{tmth})]_2$ (2) and $[(\text{CuC}\equiv\text{C}-{}^t\text{C}_4\text{H}_9)_4(\text{tmth})_2]$ (3). Both novel complexes have been characterized by X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

Die Kupfer(I)-Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmth})]_2$ und $[(\text{CuX})_2(\text{dms})(\text{tmth})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{dms} = \text{Dimethylsulfid}$; $\text{tmth} = 3,3,6,6\text{-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin}$) reagieren mit Ethynyllithiumverbindungen ($\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{LiC}\equiv\text{C}-{}^t\text{C}_4\text{H}_9$) unter Substitution der Halogenide zu den bisher noch unbekannten Alkin-Alkynyl-Kupfer(I)-Komplexen $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{tmth})]_2$ (2) und $[(\text{CuC}\equiv\text{C}-{}^t\text{C}_4\text{H}_9)_4(\text{tmth})_2]$ (3). Beide neuen Komplexe wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Key words: Copper; Alkyne; X-ray diffraction; Crystal structure

1. Einleitung

Alkynyl-Kupfer(I)-Verbindungen, $\text{CuC}\equiv\text{CR}$, sind in der organischen Chemie von hoher präparativer Bedeutung [2,3]. In reiner solvatreier Form liegen die Verbindungen oligomer oder polymer vor [2]. Von zwei Substanzen, nämlich von $\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ und von $\text{CuC}\equiv\text{C}-{}^t\text{C}_4\text{H}_9$, konnten die Strukturen bestimmt werden [4,5]. Hiernach ist $\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ hochpolymer,

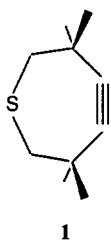
während $\text{CuC}\equiv\text{C}-{}^t\text{C}_4\text{H}_9$ aus Oligomeren mit 24 Kupferatomen besteht. In beiden Oligomeren ist die Alkynylgruppe sowohl "end-on" als auch "side-on" an Kupferatome koordiniert.

Geeignete O-, S-, N- und besonders P-Donatoren sind nun in der Lage die großen Alkynyl-Kupfer-Aggregate zu kleineren Einheiten abzubauen [2]. So ist $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{R}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, ${}^t\text{C}_4\text{H}_9$) tetraedrisch gebaut, wobei die Alkynylgruppen über den Tetraederflächen der Cu-Atome liegen ($\mu^3\text{-}\eta^1$ -verbrückendes Alkin) [5,6]. Demgegenüber wurden im Komplex $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}]_4$ $\mu^3\text{-}\eta^2$ -, und $\mu^2\text{-}\eta^1$ -verbrückende Alkynyl-Liganden beobachtet [7]. Weitere strukturell kompliziertere Alkynyl-Kupfer(I)-Verbindungen sind z.B. $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$

Korrespondenzadresse: Prof. Dr. U. Behrens.

* VI. Mitteilung siehe Literaturzitat [1].

** Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag am 19.4.1994 gewidmet.

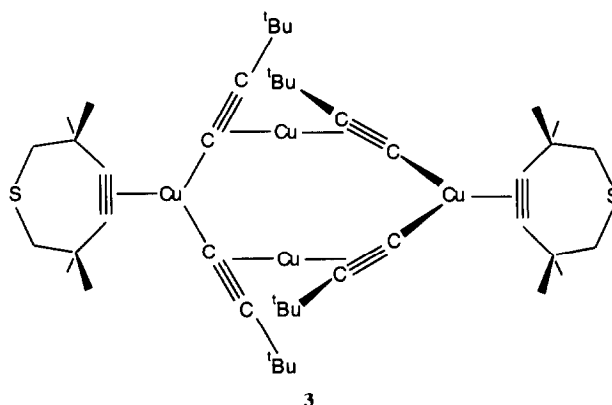
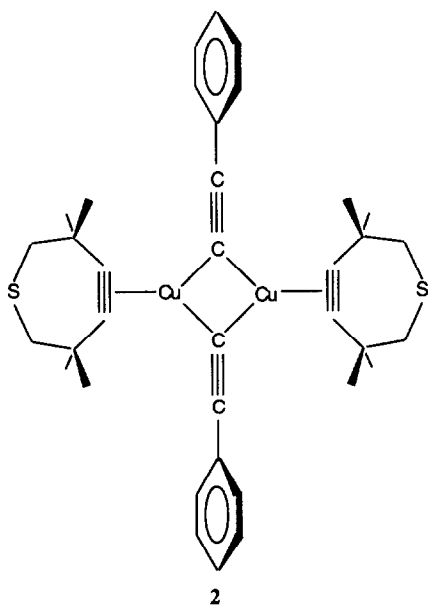


(dppm)₃][BF₄] [8], [Cu₃(C≡C-C₆H₅)(dppm)₃][BF₄]₂ [9], [Cu₃(C≡C-^tC₄H₉)(SC₆H₄(CH₂N(CH₃)₂)-*o*)₂]₂ [10] oder [Cu₆(C₆H₄(N(CH₃)₂)-*o*)₄(C≡C-C₆H₄(CH₃)-*p*)₂] [11].

Wir haben nun erstmals ein Alkin (3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (1); Abkürzung: tmtch) als Donor-Ligand für die Oligomeren CuC≡C-C₆H₅ und CuC≡C-^tC₄H₉ eingesetzt. Das gespannte thiacyclische Alkin 1 hat im Vergleich zu anderen Alkinen eine besonders hohe Affinität zu Cu^I-Ionen [1]. Es konnten mit diesem Liganden die zweikernige Verbindung [CuC≡C-C₆H₅(tmtch)]₂ (2) und der vierkernige Komplex [(CuC≡C-^tC₄H₉)₄(tmtch)₂] (3) erhalten werden. Von beiden Komplexen wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

2. Präparative Ergebnisse

Die Alkin-Kupfer(I)-Komplexe [CuX(tmtch)]₂ und [(CuX)₂(dms)(tmtch)]_n [12] (X = Cl, Br; tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin; dms = Dimethylsulfid) reagieren mit LiC≡C-R (R = C₆H₅, ^tC₄H₉) in Diethylether bei Raumtemperatur zu den



Komplexen [CuC≡C-C₆H₅(tmtch)]₂ (2) und [(CuC≡C-^tC₄H₉)₄(tmtch)₂] (3). Mit X = Br werden die besten Ausbeuten erzielt (45–55%). Alle Umsetzungen mit LiC≡C-R (R = C₆H₅) lieferten den Komplex 2, während für R = ^tC₄H₉ ausschliesslich die vierkernige Verbindung 3 isoliert werden konnte. Reaktionen mit LiC≡C-H ergaben stets die hochexplosive Verbindung Cu₂C₂.

Die Infrarotspektren von 2 und 3 zeigen eine deutliche Verschiebung (ca. 200 cm⁻¹) der C≡C-Streckschwingung des η²-gebundenen cyclischen Alkins zu tieferen Wellenzahlen im Vergleich zum freien Alkin 1 (freies Alkin [13]: ν(C≡C) 2200, 2170 cm⁻¹; 2: ν(C≡C) 1996, 1973 cm⁻¹; 3: ν(C≡C) 2001, 1976 cm⁻¹). Die beobachteten Wellenzahlen der C≡C Streckschwingung für die Komplexe 2 und 3 liegen zwischen den zuvor gefundenen Werten für die Komplexe [CuCl(tmtch)]₂ [12] (ν(C≡C) 2007, 1981 cm⁻¹) und [CuOC₆H₅(tmtch)]₂ [14] (ν(C≡C) 1955 cm⁻¹). Die vollständigen spektroskopischen Daten befinden sich im experimentellen Teil.

Eine vaporimetrische Bestimmung der molaren Masse von Komplex 3 in Chloroform zeigt, daß in diesem Lösungsmittel der Komplex wie im festen Zustand vierkernig vorliegt.

3. Röntgenographische Untersuchungen [15*]

3.1. Bis-(μ-phenylethynyl)bis(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)-dikupfer(I) (2)

Einkristalle wurden durch Umkristallisation der Verbindung aus heißem *n*-Hexan erhalten.

3.1.1. Kristalldaten

[CuC≡C-C₆H₅(C₁₀H₁₆S)]₂; Kristallgröße 0.3 × 0.5 × 0.6 mm³; monoklin, *P*2₁/*c*, *a* = 1305.7(4), *b* = 1054.3(3), *c* = 1308.4(3) pm, β = 103.43(2)⁰, *V* = 1751.9(9) × 10⁶ pm³, *Z* = 2, *d*(ber.) = 1.262 g cm⁻³, μ = 1.354 mm⁻¹. Es wurden 3136 symmetrie-

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) von 2

	x	y	z	U_{eq}^a
Cu	44957(3)	6516(3)	4452(3)	454(1)
S	24186(12)	37397(15)	16369(15)	1236(8)
C(10)	41116(28)	19782(34)	13142(26)	576(12)
C(11)	33245(26)	13508(34)	9570(26)	555(12)
C(12)	21694(29)	12198(43)	8154(33)	716(15)
C(13)	18502(34)	-1002(52)	11006(41)	975(21)
C(14)	16347(33)	15420(58)	-3091(37)	1059(23)
C(15)	18970(37)	21777(49)	16009(44)	1046(23)
C(16)	37176(37)	36183(50)	24244(2)	1033(23)
C(17)	45868(32)	31190(37)	19168(32)	713(15)
C(18)	48738(49)	40740(41)	11723(45)	1066(25)
C(19)	55467(36)	27643(46)	27815(34)	934(20)
C(20)	60307(25)	8768(29)	4589(24)	487(11)
C(21)	67820(26)	15099(32)	7488(26)	547(12)
C(22)	77012(27)	22852(35)	11148(31)	633(14)
C(23)	84374(30)	19602(47)	20185(35)	822(17)
C(24)	93152(35)	26897(62)	23708(50)	1057(25)
C(25)	94607(40)	37222(63)	18473(62)	1165(30)
C(26)	87649(46)	40696(52)	9517(59)	1190(31)
C(27)	78753(37)	33451(45)	5845(43)	947(21)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

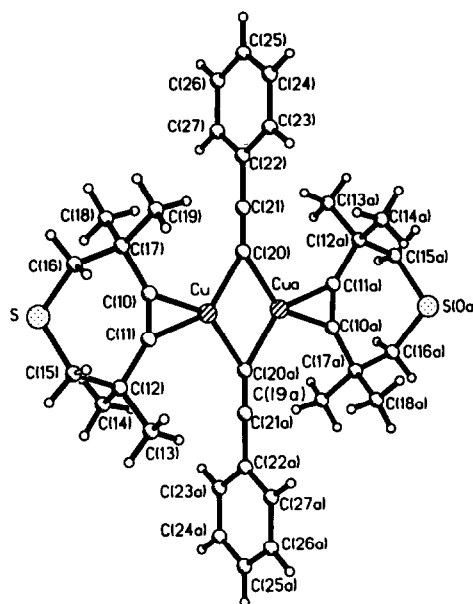


Fig. 1. Molekülstruktur von 2.

3.2.1. Kristalldaten

$[(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_2]$; Kristallgröße $0.6 \times 0.7 \times 0.8 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 1226.8(2)$, $b = 2012.9(2)$, $c = 2069.7(3) \text{ pm}$, $\beta = 103.86(2)^\circ$, $V = 4962.2(14) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.}) = 1.225 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.800 \text{ mm}^{-1}$. Es wurden 5063 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$), Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scans, $4.5^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$) vermessen. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte wie unter 3.1. beschrieben. Die abschliessenden R -Werte betragen $R = 5.70\%$, $wR = 6.62\%$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0007 F^2$).

Die Atome Cu(3) und Cu(4) sind fehlgeordnet und wurden mit jeweils zwei Atomlagen verfeinert (Verhältnis 2/3 zu 1/3). In Tabelle 3 sind die Atomparameter von 3 aufgelistet. In der Tabelle 4 (ausgewählte Abstände und Bindungswinkel) sowie in der Zeichnung der Molekülstruktur (Fig. 2) sind nur die zu zwei Drittel besetzten Cu-Atomlagen angegeben.

Das dimere Molekül 2 besitzt als zentrale Einheit einen völlig ebenen $\text{Cu}_2(\mu\text{-C})_2$ -Vierring (kristallographisches Inversionszentrum im Mittelpunkt des Vierrings). Die Kupferatome sind trigonal planar von den $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Liganden und dem Alkin 1 koordiniert (max. Abweichung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Atome des cyclischen Alkins aus der $\text{Cu}_2(\mu\text{-C})_2$ -Ebene 2 pm). Zu dieser Ebene stehen die Ebenen der Phenylringe nahezu senkrecht (Winkel zwischen Phenylringebene und $\text{Cu}_2(\mu\text{-C})_2$ -Ebene: 86°). Es wird ein bemerkenswert kurzer $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand von 238.6 pm beobachtet. Die $\text{Cu}-\eta^2(\text{C,C})$ -Bindungslänge (195 pm) liegt im Bereich anderer von uns charakterisierter tmtch-Cu(I)-

unabhängige und signifikante Reflexe ($F > 6\sigma(F)$), Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scans, $4.5^\circ < 2\theta < 60.0^\circ$) vermessen. Die Lösung des Phasenproblems (Direkte Methoden) und die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [16]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (H-Atome in idealisierten Positionen berechnet). Die abschliessenden R -Werte betragen $R = 4.90\%$, $wR = 5.48\%$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00025 F^2$). In Tabelle 1 sind die Atomparameter von 2 aufgelistet; Tabelle 2 enthält ausgewählte Abstände und Winkel. Figur 1 zeigt eine Zeichnung des Moleküls.

3.2. Tetrakis(μ -tert-butylethynyl)-bis(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)tetrakupfer(I) (3)

Einkristalle wurden ebenfalls durch Umkristallisation der Verbindung aus heissem n -Hexan erhalten.

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von 2

Cu-C(10)	194.0(4)	S-C(16)	177.3(5)
Cu-C(11)	195.1(4)	C(10)-C(11)	122.0(5)
Cu-C(20)	201.4(3)	C(20)-C(21)	117.4(5)
Cu-CuA	238.6(1)	C(20)-CuA	202.2(3)
Cu-C(20A)	202.2(3)	C(21)-C(22)	143.9(5)
S-C(15)	177.9(5)		
C(10)-Cu-C(11)	36.6(1)	C(10)-C(11)-C(12)	147.2(4)
C(20)-Cu-C(20A)	107.5(1)	Cu-C(20)-CuA	72.5(1)
C(15)-S-C(16)	104.9(2)	C(20)-C(21)-C(22)	179.4(4)
C(11)-C(10)-C(17)	148.1(4)		

Komplexe ($\text{Cu}-\eta^2(\text{C},\text{C})$ -Bindungslänge z.B. von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$ 194 pm [12], $[\text{CuOC}_6\text{H}_5(\text{tmtch})]_2$ 193 pm [14] und $[\text{CuSC}_6\text{H}_5(\text{tmtch})]_2$ 197 pm [17]). Länger

TABELLE 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 3

	x	y	z	U_{eq}^a
Cu(1)	1530(1)	629(1)	1289(1)	52(1)
Cu(2)	5024(1)	217(1)	3338(1)	57(1)
Cu(3)	3323(1)	997(1)	2414(1)	61(1) ^b x
Cu(4)	3269(1)	-384(1)	2099(1)	63(1) ^b x
S(1)	-1950(2)	1825(1)	522(2)	123(1)
S(2)	8578(2)	969(1)	4669(1)	111(1)
C(10)	441(5)	1276(3)	787(3)	54(2)
C(11)	-93(5)	792(3)	896(3)	51(2)
C(12)	-1219(5)	495(3)	865(3)	62(3)
C(13)	-1454(6)	503(4)	1566(3)	88(3)
C(14)	-1312(6)	-223(3)	596(4)	89(3)
C(15)	-2058(6)	939(4)	385(4)	91(3)
C(16)	-883(7)	2043(4)	99(4)	117(4)
C(17)	366(7)	1966(3)	516(4)	82(3)
C(18)	1190(7)	2068(4)	63(5)	126(5)
C(19)	653(8)	2454(4)	1105(5)	125(5)
C(20)	6612(5)	180(3)	3843(3)	58(2)
C(21)	6113(5)	560(3)	4135(3)	57(2)
C(22)	6216(6)	1078(3)	4666(3)	72(3)
C(23)	5407(7)	964(4)	5101(4)	108(4)
C(24)	6059(6)	1762(3)	4344(4)	102(4)
C(25)	7457(7)	1000(4)	5101(4)	104(4)
C(26)	8571(6)	114(4)	4413(4)	97(4)
C(27)	7719(5)	-94(3)	3767(3)	71(3)
C(28)	8005(6)	212(4)	3153(4)	100(4)
C(29)	7681(7)	-860(3)	3710(4)	108(4)
C(30)	3633(6)	668(3)	3366(3)	65(3)
C(31)	2787(6)	992(3)	3353(3)	65(3)
C(32)	1823(6)	1392(4)	3464(4)	78(3)
C(33)	794(9)	1311(7)	2891(6)	234(9)
C(34)	1529(11)	1157(6)	4085(6)	214(9)
C(35)	2114(9)	2106(4)	3531(7)	199(9)
C(40)	1594(5)	-226(3)	1734(3)	58(2)
C(41)	1612(5)	-729(3)	2071(3)	64(3)
C(42)	1373(7)	-1337(4)	2421(4)	83(3)
C(43)	288(11)	-1314(7)	2527(10)	417(20)
C(44)	1462(12)	-1937(5)	2029(6)	236(10)
C(45)	2215(11)	-1454(5)	3035(5)	216(8)
C(50)	2968(6)	1094(3)	1410(3)	64(3)
C(51)	3827(5)	1413(3)	1540(3)	66(3)
C(52)	4810(6)	1864(4)	1583(4)	88(4)
C(53)	5813(9)	1616(6)	2058(8)	287(11)
C(54)	5040(11)	1901(7)	922(7)	255(11)
C(55)	4541(9)	2533(5)	1774(9)	283(14)
C(60)	4947(5)	-314(4)	2538(3)	63(2)
C(61)	4945(5)	-588(3)	2014(3)	63(3)
C(62)	5157(6)	-934(3)	1418(3)	69(3)
C(63)	5082(7)	-439(4)	850(4)	106(4)
C(64)	6376(7)	-1229(4)	1616(4)	120(5)
C(65)	4315(7)	-1494(4)	1199(4)	115(4)
Cu(3X)	2508(2)	163(1)	2655(1)	73(1) ^b x
Cu(4X)	4076(2)	395(1)	1883(1)	70(1) ^b x

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors. ^b x Atomlagen aus dem Fehlordnungsmodell.

TABELLE 4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von 3

Cu(1)–Cu(3)	288.9(1)	Cu(1)–C(10)	197.5(6)
Cu(1)–C(11)	199.0(6)	Cu(1)–C(40)	194.6(6)
Cu(1)–C(50)	195.9(7)	Cu(2)–C(20)	198.0(6)
Cu(2)–C(21)	198.1(6)	Cu(2)–C(30)	194.6(7)
Cu(2)–C(60)	195.5(7)	Cu(3)–Cu(2)	292.7(1)
Cu(3)–Cu(4)	285.1(2)	Cu(3)–C(30)	202.6(6)
Cu(3)–C(31)	219.5(7)	Cu(3)–C(50)	202.7(7)
Cu(3)–C(51)	221.1(7)	Cu(4)–C(40)	203.7(6)
Cu(4)–C(41)	213.5(6)	Cu(4)–C(60)	204.7(6)
Cu(4)–C(61)	214.6(6)	S(1)–C(15)	180.6(8)
S(1)–C(16)	179.4(10)	S(2)–C(25)	181.2(9)
S(2)–C(26)	180.0(8)	C(10)–C(11)	122.5(9)
C(20)–C(21)	122.6(9)	C(30)–C(31)	122.1(10)
C(40)–C(41)	122.5(9)	C(50)–C(51)	120.8(9)
C(60)–C(61)	121.6(10)		
C(10)–Cu(1)–C(11)	36.0(3)	C(50)–Cu(1)–C(40)	115.4(2)
C(20)–Cu(2)–C(21)	36.1(3)	C(30)–Cu(2)–C(60)	114.5(2)
C(30)–Cu(3)–C(31)	33.3(3)	C(30)–Cu(3)–C(50)	166.5(3)
C(31)–Cu(3)–C(50)	150.6(3)	C(30)–Cu(3)–C(51)	153.4(3)
C(31)–Cu(3)–C(51)	158.0(2)	C(50)–Cu(3)–C(51)	32.7(2)
C(40)–Cu(4)–C(41)	34.0(2)	C(40)–Cu(4)–C(60)	166.5(3)
C(41)–Cu(4)–C(60)	152.1(3)	C(40)–Cu(4)–C(61)	154.3(3)
C(41)–Cu(4)–C(61)	149.3(2)	C(60)–Cu(4)–C(61)	33.6(3)
C(15)–S(1)–C(16)	101.5(4)	C(25)–S(2)–C(26)	103.1(4)
C(11)–C(10)–C(17)	145.3(6)	C(10)–C(11)–C(12)	147.2(6)
C(21)–C(20)–C(27)	148.0(6)	C(20)–C(21)–C(22)	146.3(6)
Cu(3)–C(30)–Cu(2)	94.9(3)	C(30)–C(31)–C(32)	170.1(7)
Cu(1)–C(40)–Cu(4)	103.6(3)	Cu(1)–C(40)–C(41)	173.2(6)
C(40)–C(41)–C(42)	167.9(6)	Cu(1)–C(50)–Cu(3)	92.9(3)
Cu(1)–C(50)–C(51)	173.3(6)	C(50)–C(51)–C(52)	169.8(7)
Cu(2)–C(60)–Cu(4)	104.6(3)	Cu(2)–C(60)–C(61)	173.3(6)
C(60)–C(61)–C(62)	170.1(6)		

ist dagegen die Cu–C(Ethynyl)-Bindung (202 pm). Ähnliche Abstände wurden auch beim trigonal-planar koordinierten Cu-Atom im Komplex $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4]$ (196–207 pm) [7] oder im Komplex $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{dppm})_3][\text{BF}_4]_2$ (196–208 pm) [9]

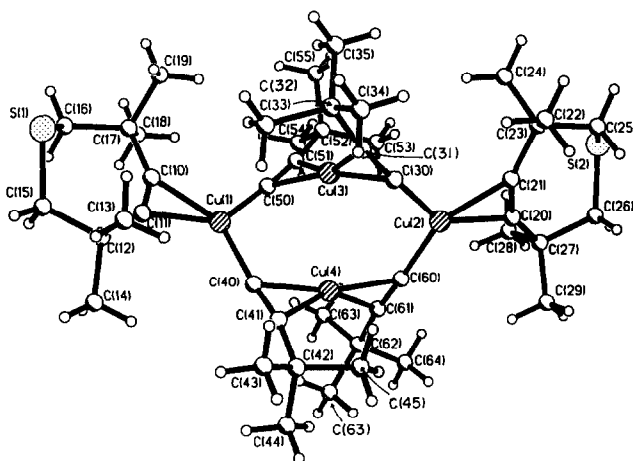


Fig. 2. Molekülstruktur von 3.

beobachtet. Deutlich aufgeweitet sind hingegen die Cu-C(Ethynyl)-Abstände für Komplexe mit tetraedrisch umgebenen Cu-Atomen wie z.B. in den Komplexen $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]_4$ (219 pm) [6], $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{py}\}]_4$ (205–234 pm) [18] oder $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{dppm})_3][\text{BF}_4]$ (206–234 pm) [8].

Die Verbindung 3 kann als Kupfer-bis(tert-butylethynyl)cuprat *tmth* formuliert werden. Zwei komplexe Anionen $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{tmth})]^-$ werden durch zwei Cu^{I} -Ionen verbrückt (siehe Fig. 2). Es resultiert ein fast planarer Cu_4 -Ring (4 pm Abweichung der Cu-Atome von der besten Ebene durch den Cu_4 -Ring). Die Atome Cu(1) und Cu(2) sind trigonal-planar von zwei C_α -Atomen ($\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{C}_4\text{H}_9$) und dem Alkin 1 koordiniert. Der Cu- C_α -Abstand für die Atome Cu(1) und Cu(2) beträgt 195 pm (Mittelwert), der Winkel $\text{C}_\alpha-\text{Cu}-\text{C}_\alpha$ 115° . Etwas länger ist die Bindung der Cu-Atome zu den C-Atomen des cyclischen Alkins (198 pm).

Im Unterschied hierzu werden die Atome Cu(3) und Cu(4) unsymmetrisch η^2 von jeweils zwei $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{C}_4\text{H}_9$ -Liganden koordiniert. Der Cu- C_α -Abstand für Cu(3/4) ist um 8 pm länger als für die Atome Cu(1) und Cu(2) (Bindungslängen Cu- C_α : Cu(1) und Cu(2) 195 pm, Cu(3) und Cu(4) 203 pm). Der Winkel $\text{C}_\alpha-\text{Cu}-\text{C}_\alpha$ ist für die Atome Cu(3) und Cu(4) annähernd linear (167°). Eine etwas geringere Wechselwirkung von Cu(3/4) tritt zu den C_β -Atomen auf. Dieser Abstand ist deutlich aufgeweitet (Cu(3)- C_β 220 pm und Cu(4)- C_β 217 pm). Eine für die Atome Cu(3) und Cu(4) vergleichbare Koordination von Cu-Atomen an $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{C}_4\text{H}_9$ -Liganden wurde im Komplex $[\text{Mn}_2\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_6(\text{dppe})_2][\text{PF}_6]$ [19] beobachtet. Hier liegt eine symmetrische η^2 -(C,C)-Koordination der $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{C}_4\text{H}_9$ -Liganden an die Cu-Atome vor (Cu- η^2 -(C,C)-Abstand 208 pm). Deutlich längere Cu- C_α -Abstände als in Verbindung 3 werden in den Komplexen $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]_4$ (215 pm) [5], $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}_2\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_4\{\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\}]$ (205–210 pm) [20], $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}(\text{dppm})_3][\text{PF}_6]$ (211–221 pm) [21] oder $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-o)_2]_2$ (213 pm) [10] beobachtet.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argonschutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und Argesättigt. Die Ausgangsverbindungen $[\text{CuX}(\text{tmth})]_2$ und $[(\text{CuX})_2(\text{dms})(\text{tmth})]_n$ (X = Cl, Br) wurden, wie zuvor von uns beschrieben, synthetisiert [12]. Phenylethynyllithium wurde nach [22] dargestellt. IR-Spektren: Perkin Elmer FT-IR 1720; ^1H -NMR: Bruker WP-80; Röntgen: Syntex P2₁, Hilger und Watts Y290. Die

Kristalle wurden für die Strukturbestimmungen auf ausgezogene Glaskapillaren aufgeklebt.

4.1. Synthese von $[\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{tmth})]_2$ (2)

Zu einer farblosen Suspension aus 0.80 g (2.6 mmol) $[\text{CuBr}(\text{tmth})]$ in 180 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 0.33 g (3.1 mmol) $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ in 20 mL Diethylether gegeben. Man rührt 3 Std, filtriert, engt auf 150 mL ein und kühlt die Lösung auf -30°C ab. Das Produkt fällt als gelber feinkristalliner Niederschlag aus. Ausbeute: 0.45 g (53%). Eigenschaften: Schmp. 158°C unter Zersetzung, gut löslich in Tetrahydrofuran, Diethylether und Benzol, wenig in *n*-Hexan. Elementaranalyse: Gef.: C, 64.5; H, 6.3. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{S}_2$ (665.9) ber.: C, 64.9; H, 6.4%. IR (KBr): 3072, 3055, 3025; 2962, 2934, 2892, 2864; 2064, 1996, 1973; 1484, 1468, 1441, 1360, 1273, 1258, 1248; 953, 841, 761, 692, 678, 608 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): 7.47–6.96 (m, C_6H_5); 2.55 (s, CH_2); 1.24 (s, CH_3) ppm.

4.2. Synthese von $[(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{tmth})_2]$ (3)

Zu einer farblosen Suspension aus 0.50 g (1.0 mmol) $[(\text{CuBr})_2(\text{dms})(\text{tmth})]$ in 30 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 11.5 mL einer frisch bereiteten 0.2 molaren Lösung von $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ in Diethylether (aus $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ und *n*-Butyllithium) gegeben. Man rührt 20 Std, destilliert das Lösungsmittel ab und extrahiert mit *n*-Hexan 3 Std bei Raumtemperatur. Die Lösung wird erneut filtriert und auf -55°C abgekühlt. Das Produkt fällt als hellgelbe feinkristalline Substanz aus. Ausbeute: 195 mg (44%). Eigenschaften: Schmp. 174°C unter Zersetzung, gut löslich in Tetrahydrofuran, Diethylether, Benzol oder Chloroform. Elementaranalyse: Gef.: C, 57.0; H, 7.5. $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{S}_4$ (915.3; gef. 795 osmometrisch in Chloroform) ber.: C, 57.7; H, 7.5%. IR (KBr): 2964, 2939, 2923, 2895, 2863; 2001, 1976, 1910; 1471, 1454, 1359, 1238, 1204, 847, 684, 622, 560, 501 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): 2.79 (s, CH_2); 1.31 (s, C_4H_9); 1.25 (s, CH_3) ppm.

Dank

Wir danken Frau C. Topf, Frau Dipl. Min. B. Hagen und Herrn Priv. Doz. Dr. J. Kopf für die Durchführung der röntgenographischen Messungen. Dem Fond der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- 1 F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt und E. Weiss, 463 (1993) 249. *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht.

- 2 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edn., Cu, Organocopper Compounds, Part 3 and 4, Springer-Verlag, Berlin, 1986 and 1987.
- 3 G.M. Posner, *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, New York, 1980.
- 4 P.W.R. Corfield und H.M.M. Shearer, *Abstr. Am. Cryst. Assoc. Meeting*, Bozeman, Mont., USA, 1964, S. 96; G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds Vol. 2: The Transition Elements*, 3rd Edn., Methuen, London, 1968, S. 271.
- 5 F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1077.
- 6 L. Naldini, F. Demartin, M. Manassero, M. Sansoni, G. Rassu und A. Zoroddu, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) C42.
- 7 P.W.R. Corfield und H.M.M. Shearer, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 957.
- 8 J. Diez, M.P. Gamasa, J. Gimeno, A. Aguirre und S. Garcia-Granda, *Organometallics*, 10 (1991) 380.
- 9 M.P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre und S. Garcia-Granda, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) C11; J. Diez, M.P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre und S. Garcia-Granda, *Organometallics*, 12 (1993) 2213.
- 10 D.M. Knotter, A.L. Spek und G. van Koten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1738.
- 11 R.W.M. ten Hoedt, J.G. Noltes, G. van Koten und A.L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1800.
- 12 F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- 13 A. Krebs und H. Kimling, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 761; *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- 14 F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) C10.
- 15 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-57677 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 16 G.M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS Release 4.21 / V*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., 1990.
- 17 F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs und S. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. C* 46 (1990) 1650.
- 18 M.P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra und X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 277.
- 19 G.A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera und X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2867.
- 20 J.-L. Cabioch, S.J. Dossett, I.J. Hart, M.U. Pilotti und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 519.
- 21 V.W.-W. Yam, W.-K. Lee und T.-F. Lai, *Organometallics*, 12 (1993) 2383.
- 22 G. Fraenkel und P. Pramanik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1527.