

Kupfer, Silber, Gold; fixiert in metallorganischen π -Pinzetten

Heinrich Lang* und Gerd Rheinwald

Chemnitz, Technische Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie

Eingegangen am 25. Juni 1998

Copper, Silver, Gold; Captured in Organometallic π -Tweezers

Herrn Prof. Günter Marx zum 60. Geburtstag gewidmet

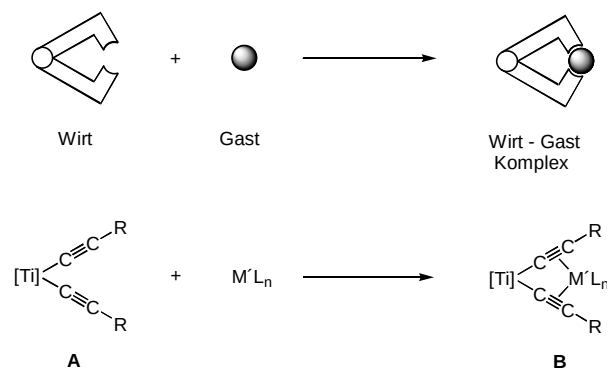
Keywords: Copper, Gold, Silver, Titanium, Bis(alkynyl)-Titanocenes

Abstract. Alkynyl functionalized titanocenes of general type $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ and $\text{Cl}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ $\{[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4-\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}; \text{R} = \text{einfach gebundener organischer Rest}\}$ can successfully be used as organometallic π -tweezers to stabilize numerous mononuclear MX/R^1 species ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} =$

singly bonded inorganic group; $\text{R}^1 = \text{singly bonded organic ligand}$). The synthesis, manifold reaction chemistry as well as bonding and spectroscopy of $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}/\text{R}^1$ and $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})(\text{Cl})\}\text{CuX}$ complexes is described.

1 Einleitung

Bis(alkynyl)-Titanocene der allgemeinen Art $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ $\{[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}; \text{R} = \text{einfach gebundener organischer Rest}\}$ (Typ **A** Molekül) [1] eignen sich als metallorganische zweizählige Chelatliganden (metallorganische π -Pinzetten [2]) zur Stabilisierung einer Vielzahl niedervalenter einkerniger Übergangsmetallkomplexbausteine $\text{M}'\text{L}_n$ (Typ **B** Molekül) [3–23].



In Verbindungen des Typs **B** nehmen beide Alkynyl-liganden des Bis(alkynyl)-Titanocen-Fragmentes die jeweiligen $\text{M}'\text{L}_n$ -Einheiten koordinativ in die Zange. Typ **B** Moleküle stellen Wirt-Gast-Systeme dar, in denen das $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ -Fragment den Wirt repräsentiert und die jeweiligen $\text{M}'\text{L}_n$ -Bausteine die Funktion des Gastmoleküles übernehmen. Das Metallatom M' weist in Abhän-

gigkeit von L_n eine oktaedrische ($n = 4$) [5, 24], tetraedrische ($n = 2$) [3, 5, 10, 21] oder eine trigonal-planare ($n = 1$) [3–9, 11–20, 22, 23] Umgebung auf.

Unter Ausnutzung des Chelateffekts von Typ **A** Molekülen gelang erstmals die Stabilisierung monomerer und damit wohldefinierter Gruppe-11-Metall-Komplexe MX/R^1 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{einfach gebundener anorganischer Rest}; \text{R}^1 = \text{einfach gebundener organischer Ligand}$) [3–5, 15–22]. Ihre Synthese, ihr Reaktionsverhalten sowie ihre Struktur und Bindungsverhältnisse werden im Rahmen dieses Übersichtsartikels zusammenfassend vorgestellt.

2 Synthese

Heterobimetallische Komplexe des Typs **B**, $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}/\text{R}^1$ $\{[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}; \text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{anorganischer Rest}; \text{R}, \text{R}^1 = \text{organischer Ligand}\}$ lassen sich wie folgt darstellen:

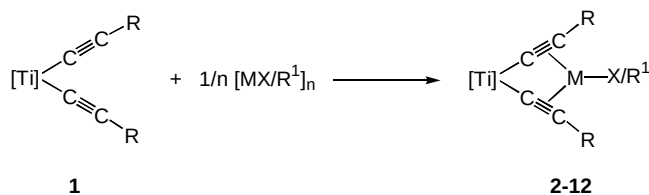
- I. Direkte Umsetzung von Bis(alkynyl)-Titanocenen (Typ **A** Molekül) mit oligomer bzw. polymer gebauten $[\text{MX}/\text{R}^1]_n$ -Aggregaten ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) oder mit einkernigen Gold-Verbindungen $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuR}^1$ (Abschnitt 2.1),
- II. Metathese-Reaktion von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Cu}: \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{SC}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2\text{NMe}_2; \text{M} = \text{Ag}: \text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3, \text{OCOR}^2$) (Abschnitt 2.2) mit organischen Nucleophilen R^{1-} und
- III. Decarboxylierung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{CuOCOR}^1$ -Komplexen (Abschnitt 2.3).

2.1 Direktsynthese

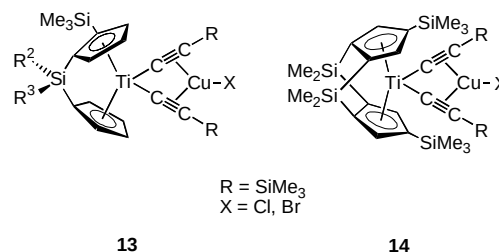
Bringt man die Bis(alkinyl)-Titanocene $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ [**1a**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, **1b**: $\text{R} = \text{SiMe}_3$, **1c**: $\text{R} = t\text{-Bu}$, **1d**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{NMe}_2$, **1e**: $\text{R} = \text{Fc}$, **1f**: $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$, **1g**: $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$, **1h**: $\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$, **1i**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3$; $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$] mit äquivalenten Mengen an $[\text{MX}/\text{R}^1]_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) bei 25 °C in Tetrahydrofuran oder Diethylether zur Reaktion, so bilden sich in ausgezeichneter Ausbeute die heterobimetallischen Komplexe des Typs **B**, $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}/\text{R}^1$ (**2–12**) (Tab. 1).

Um den Einfluß des Öffnungswinkels $\text{C}_\alpha\text{-Ti-C}_\alpha'$ (Abb. 5) (Abschnitt 3.1) auf die Koordinationsfähigkeit der metallorganischen π -Pinzetten $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ zu untersuchen, wurden *ansa*-Bis(alkinyl)-Titanocene synthetisiert und mit Kupferhalogeniden unter Bildung der Komplexe **13** bzw. **14** zur Reaktion gebracht [20a, 25].

Gefunden wurde, daß keine signifikanten geometrischen Änderungen im Bis(alkinyl)-Titanocen-Fragment der Kupferhalogenid-Verbindungen **2**, **13** und **14** zu verzeichnen sind. Jedoch sind bedeutende Unterschiede in



der Stabilität dieser Verbindungen sichtbar. Während die in Tab. 1 aufgeführten Titan-Kupfer-Halogenid-Komplexe **2** bei 25 °C unter Schutzgas über einen längeren Zeitraum beständig sind, zeigen die *ansa*-Verbindungen **13** bereits nach wenigen Wochen deutliche Zersetzungserscheinungen. Im Vergleich dazu zerfallen die Kupfer-Halogenide **14** bereits nach wenigen Tagen zu nicht näher identifizierbaren Produkten [20a, 25].



Zur Stabilisierung monomerer Kupfer(I)-halogenide ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) können zudem 1,3-Diin-, 1,4-Diin- als auch Dimethylaminomethyl-alkinylfunktionalisierte Titanocen-Verbindungen als metallorganische π -Pinzetten eingesetzt werden (Tab. 1) [12, 17c, 20b, 26, 27]. Gemeinsam ist den Komplexen **1d**, **1f–1i**, daß nur die inneren titanständigen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der Pinzettenarme $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-$ bzw. $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ an die jeweiligen CuX -Bausteine η^2 -koordinieren.

Tab. 1 Charakterisierung der Verbindungen **2–12**

Verb.	R	M	X	R ¹	Lit.
2a	Ph	Cu	Cl		20a
2b	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3$	Cu	Br		16c
2c	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3$	Cu	PF_6		16c
2d	SiMe_3	Cu	Cl		17d, 20a
2e	SiMe_3	Cu	Br		20a
2f	SiMe_3	Cu	I		20a
2g	SiMe_3	Cu	CN		20a
2h	SiMe_3	Cu	SCN		20a
2i	SiMe_3	Cu	SeCN		41
2j	SiMe_3	Cu	NCSe		41
2k	SiMe_3	Cu	N_3		41
2l	SiMe_3	Cu	OCIO_3		41
2m	SiMe_3	Cu ^{a)}	BF_4		27
2n	SiMe_3	Cu ^{a)}	PF_6		27
2o	SiMe_3	Cu ^{a)}	BPh_4		27
2p	SiMe_3	Cu	PPh_2		41
2q	SiMe_3	Cu	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$		41
2r	SiMe_3	Cu	SCF_3		18c
2s	SiMe_3	Cu	SEt		18c
2t	SiMe_3	Cu	SC_6H_5		17d
2u	SiMe_3	Cu	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2$		17d
2v	SiMe_3	Cu	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2$		17d
2w	SiMe_3	Cu	$\text{SC}_{10}\text{H}_6\text{-}8\text{-NMe}_2$		17d
2x	$t\text{-Bu}$	Cu	F		48
2y	$t\text{-Bu}$	Cu	Cl		41

Tab. 1 Fortsetzung

Verb.	R	M	X	R ¹	Lit.
2z	<i>t</i> -Bu	Cu	Br		41
2aa	<i>t</i> -Bu	Cu	SC ₆ H ₄ - <i>o</i> -CH ₂ NMe ₂		18c
2bb	CH ₂ NMe ₂	Cu	PF ₆		41
2cc	CH ₂ NMe ₂	Cu	SC ₆ H ₄ - <i>o</i> -CH ₂ NMe ₂		17c
2dd	SiMe ₂ C≡CSiMe ₃	Cu	Cl		20b
2ee	SiMe ₂ C≡CSiMe ₃	Cu	Br		20b
2ff	Fc ^{b)}	Cu	Cl		16c
2gg	Fc ^{b)}	Cu	Br		16c
2hh	Fc ^{b)}	Cu	PF ₆		16c, 17d
2ii	C≡CEt	Cu	Br		26
2jj	C≡CSiMe ₃	Cu	Br		26
3a	SiMe ₃	Cu		OSO ₂ CF ₃	17b
3b	SiMe ₃	Cu		OCOMe	20a
3c	SiMe ₃	Cu		OCOC ₆ H ₅	20a
3d	SiMe ₃	Cu		O ₂ C ₅ H ₇	21, 41
3e	SiMe ₃	Cu		O ₂ C ₇ H ₅	41
3f	SiMe ₃	Cu		O ₂ C ₅ H ₂ OMe	41
3g	SiMe ₃	Cu		O ₄ C ₆ H ₂	41
3h	SiMe ₃	Cu		OC ₉ H ₆ N	41
3i	Fc ^{b)}	Cu		OSO ₂ CF ₃	16c
4a	C ₆ H ₅	Cu		C≡CC ₆ H ₅	19b
4b	SiMe ₃	Cu		C≡CC ₆ H ₅	19a
4c	SiMe ₃	Cu		C≡C <i>t</i> -Bu	19a
4d	SiMe ₃	Cu		C≡CSiMe ₃	19b
4e	SiMe ₃	Cu		C≡CFc ^{b)}	19b,
4f	<i>t</i> -Bu	Cu		C≡CH	19b, 41
4g	<i>t</i> -Bu	Cu		C≡C <i>t</i> -Bu	48
4h	<i>t</i> -Bu	Cu		C≡CCN	41
4i	<i>t</i> -Bu	Cu		C≡CPh ₂	41
4j	<i>t</i> -Bu	Cu		C≡CFc ^{b)}	41
4k	<i>t</i> -Bu	Cu		C≡CC≡CEt	41
5a	SiMe ₃	Cu		C ₆ F ₅	18c
5b	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₅	18b, 41
5c	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me	18b
5d	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	18b
5e	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NMe ₂	18b
5f	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₄ - <i>o</i> -CH ₂ NMe ₂	50
5g	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ NMe ₂) ₂	18b, 50
5h	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃	18a, 18b
5i	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₂ -2,4,6-Ph ₃	18c
5j	SiMe ₃	Cu		C ₆ H ₂ -2,4,6-(CF ₃) ₃	18c
5k	SiMe ₃	Cu		C ₁₀ H ₇	27
5l	SiMe ₃	Cu		CH=CH ₂	18b
5m	<i>t</i> -Bu	Cu		C ₆ H ₂ -2,4,6-Ph ₃	18c
6a	SiMe ₃	Cu		Me	18b
6b	SiMe ₃	Cu		C ₂ H ₅	18b
6c	SiMe ₃	Cu		<i>i</i> -C ₃ H ₇	27
6d	SiMe ₃	Cu		<i>n</i> -C ₄ H ₉	18b, 27
6e	SiMe ₃	Cu		<i>c</i> -C ₅ H ₉	27
6f	SiMe ₃	Cu		CH ₂ SiMe ₃	18b
6g	SiMe ₃	Cu		C ₁₃ H ₉	27
6h	SiMe ₃	Cu		C ₁₄ H ₉	27
6i	<i>t</i> -Bu	Cu		Me	18c
6j	<i>t</i> -Bu	Cu		C ₂ H ₅	41
7a	SiMe ₃	Ag	Cl		17b
7b	SiMe ₃	Ag	Br		17b
7c	SiMe ₃	Ag	I		17b
7d	SiMe ₃	Ag	CN		17b
7e	SiMe ₃	Ag	SCN		17b
7f	SiMe ₃	Ag	SeCN		41
7g	SiMe ₃	Ag	NCO		41
7h	SiMe ₃	Ag	N ₃		41

Tab. 1 Fortsetzung

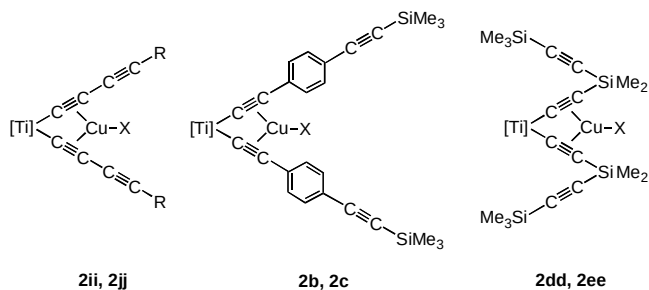
Verb.	R	M	X	R ¹	Lit.
7i	SiMe ₃	Ag	NO ₂		17b
7j	SiMe ₃	Ag	NO ₃		18c
7k	SiMe ₃	Ag	OCIO ₃		17b
7l	SiMe ₃	Ag	BF ₄		27
7m	SiMe ₃	Ag	PF ₆		27
7n	SiMe ₃	Ag	BPh ₄ ^{c)}		27
7o	SiMe ₃	Ag	S ₂ CNEt ₂		45
7p	SiMe ₃	Ag	OSO ₂ CF ₃		17a, 17d
7q	CH ₂ NMe ₂	Ag	Cl		17c
7r	CH ₂ NMe ₂	Ag	NO ₂		17c
7s	SiMe ₂ C≡CSiMe ₃	Ag	Cl		20b
7t	SiMe ₂ C≡CSiMe ₃	Ag	Br		20b
7u	Fc ^{b)}	Ag	Cl		16c
7v	Fc ^{b)}	Ag	BF ₄		16c
7w	<i>t</i> -Bu	Ag	NO ₃		18c
8a	SiMe ₃	Ag		OCOMe	18c
8b	SiMe ₃	Ag		OCOC ₆ H ₅	18c
8c	SiMe ₃	Ag		O ₂ C ₅ H ₇	41
8d	SiMe ₃	Ag		O ₂ C ₇ H ₅	41
8e	SiMe ₃	Ag		O ₂ C ₅ H ₂ OMe	41
8f	SiMe ₃	Ag		OC ₉ H ₆ N	41
8g	SiMe ₃	Ag		O ₄ C ₆ H ₂	41
8h	SiMe ₃	Ag		C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃	18a, 18b
8i	SiMe ₃	Ag		C ₆ H ₂ -2,4,6-Ph ₃	18c
8j	SiMe ₃	Ag		C ₆ H ₂ -2,4,6-(CF ₃) ₃	18c
8k	<i>t</i> -Bu	Ag		OCOMe	18c
9a	SiMe ₃	Ag		Me	18c
9b	SiMe ₃	Ag		<i>n</i> -C ₄ H ₉	18c, 41
9c	<i>t</i> -Bu	Ag		Me	18c
9d	<i>t</i> -Bu	Ag		<i>n</i> -C ₄ H ₉	18c, 41
10a	SiMe ₃	Au		C≡CSiMe ₃	15
10b	<i>t</i> -Bu	Au		C≡C <i>t</i> -Bu	15
11	SiMe ₃	Au		C ₆ H ₂ -2,4,6-(CF ₃) ₃	15
12	SiMe ₃	Au		Me	15

^{a)} Sowohl mit koordinativ gebundenem THF als auch donorfrei. ^{b)} Fc = (η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₄)Fe ^{c)} Sowohl mit koordinativ gebundenem CH₃CN als auch donorfrei.

Die Komplexe **2b**, **2c**, **2dd**, **2ee**, **2ii** und **2jj** enthalten terminale RC≡C-Einheiten, welche zur weiteren Koordination von Kupferhalogeniden zur Verfügung stehen. Während {[Ti](C≡C-C₆H₄-*p*-C≡CSiMe₃)₂}CuX (**2b**, **2c**) und {[Ti](C≡C-C≡CR)₂}CuX (**2ii**, **2jj**) mit [CuX]_n (X = Cl, Br, I) keine weiteren Reaktionen eingehen, er-

hält man bei der Umsetzung von **2dd** und **2ee** mit [CuX]_n die polymer gebauten Komplexe ([{Ti](C≡C-SiMe₂-C≡CSiMe₃)₂}(CuX)₃)_n (**15**) [3, 5, 17c, 20b, 28]. Titan-Kupfer-Koordinationspolymere werden auch bei der Umsetzung von [Ti](C≡CCH₂NMe₂)₂ (**1d**) mit [CuX]_n unter Bildung von ([{Ti](C≡CCH₂NMe₂)₂}(CuX)₃)_n (**16**) erhalten.

In **15** sind die endständigen Me₃SiC≡C-Dreifachbindungen jeweils an ein CuX-Fragment η²-koordiniert, wodurch metallorganische Polymere entstehen. Ähnlich gebaute Moleküle werden erhalten, wenn an Stelle des metallorganischen 3-Titana-penta-1,4-diins RC≡C-[Ti]-C≡CR (Typ **A** Molekül) das Me₂Si-verbrückte Diin Me₃SiC≡C-SiMe₂-C≡CSiMe₃ (**17**) mit [CuX]_n zur Reaktion gebracht wird. Die sich bildenden Kupferkomplexe {[(Me₃SiC≡C-SiMe₂-C≡CSiMe₃)₂ } (CuX)₂ }_n (**18**, **19**) weisen die in Abb. 1 gezeigten Strukturen auf [3, 28, 29].



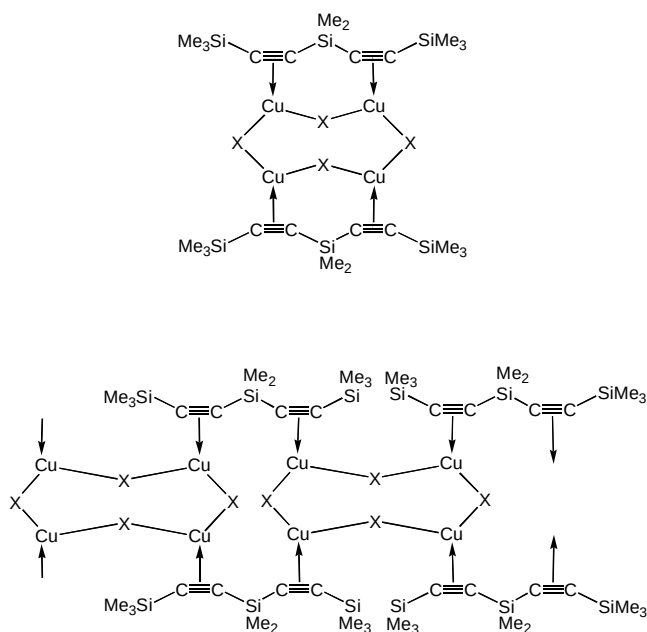
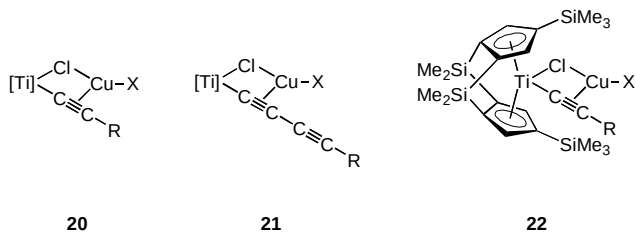


Abb. 1 Strukturen der Kupferhalogenidkomplexe **18** (oben) und **19** (unten) ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Analoge Strukturen werden bei der Umsetzung von Kupfer(I)-Verbindungen mit den elementorganischen Diinen $\text{S}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ und $\text{RP}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$ ($\text{R}, \text{R}' =$ einbindiger organischer Rest) gebildet [29].

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von metallorganischen Typ **A** Molekülen und elementorganischen Diinen $\text{E}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{E} = \text{SiMe}_2, \text{RP}, \text{S}$) ist auf den unterschiedlichen Brückenkopf der entsprechenden Diine zurückzuführen [3, 5].

Neben Typ **A** Molekülen lassen sich zudem Monoalkinyl-Titanocenchloride zur Stabilisierung monomerer CuX -Bausteine einsetzen (Tab. 2) [3, 5, 26, 30, 31].



Der beschriebene Syntheseweg zur Stabilisierung wohldefinierter MX/R^1 -Einheiten kann erfolgreich auf Gruppe-11-Metallverbindungen angewandt werden, die ohne zusätzliche Stabilisierung ausschließlich in ihrer aggregierten Form vorkommen. Darunter fallen insbesondere die in Tab. 1 aufgeführten Gruppe-11-Metall-Halogenid-, -Pseudohalogenid- und -Chalkogenid-Komplexe.

Infolge der hohen, zum Teil explosionsartigen Zersetzlichkeit von Metallorganylen der Gruppe-11 ist es

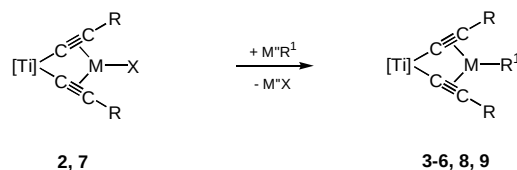
Tab. 2 Verbindungen **21** – **22**

Verb.	R	X	Lit.
20a	SiMe_3	Cl	31
20b	SiMe_3	Br	31
20c	SiMe_3	I	31
20d	SiMe_3	OCOMe	47
20e	C_6H_5	Cl	31
20f	C_6H_5	Br	31
21a	SiMe_3	Cl	26b
21b	SiMe_3	Br	26b
21c	C_2H_5	Cl	26b
21d	C_2H_5	Br	26a
21e	C_2H_5	OCOMe	26b
22a	SiMe_3	Cl	30
22b	SiMe_3	Br	30
22c	SiMe_3	OCOMe	30

vorteilhaft, die in den Abschnitten 2.2 bzw. 2.3 vorgestellten Syntheserouten einzuschlagen.

2.2 Metathesereaktionen

Alkinstabilisierte monomere Kupfer(I)- sowie Silber(I)-organyle $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MR}^1$ ($\text{R}, \text{R}^1 =$ einbindiger organischer Rest; $\text{M} = \text{Cu}$: **3–6**; $\text{M} = \text{Ag}$: **8, 9**) sind durch die Umsetzung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Cu}$: $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2$; $\text{M} = \text{Ag}$: $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CO}_2\text{R}$) mit den metallorganischen Reagenzien $\text{M}''\text{R}^1$ ($\text{M}'' = \text{Li}, \text{Na}, \text{BrMg}, \text{ZnR}^1$) in sehr guter Ausbeute zugänglich.



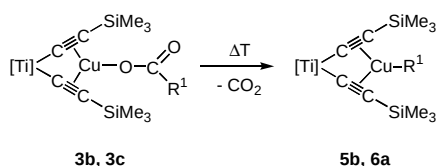
Im Vergleich zur Direktsynthese (Abschnitt 2.1) bieten die Metathesereaktionen den großen Vorteil, Gruppe-11-Metallorganyle herzustellen, deren Synthese nach der Direktmethode nur schwer bzw. nicht realisierbar ist, da die meisten der in Tab. 1 aufgeführten MR^1 -Fragmente in ihren aggregierten Formen $[\text{MR}^1]_n$ thermisch instabil und sehr reaktiv sind [32]. Bedingt durch die günstigeren Reaktionsbedingungen bei den oben aufgeführten Ligand-Austauschreaktionen, im Vergleich zur direkten Synthese, erhält man höhere Ausbeuten an gebildeten Produkten (**3–6, 8, 9**). Dabei hat sich gezeigt, daß im Fall der CuX -Bausteine das Thiolatanion $^-\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2$ die ideale Abgangsgruppe zur Synthese der Komplexe **3–6** (mit Ausnahme von **3a** und **3i**) ist. Während die gebildeten Kupferorganyle **3–6** in unpolaren Solventien, wie n -Pentan oder Toluol, sehr gut löslich sind, sind die entstehenden Thiolate und auch die Ausgangsverbindungen **2v** und **2aa** in diesen Reaktionsmedien unlöslich [3 – 5, 17d, 18].

Als beste Abgangsgruppe für die Darstellung der entsprechenden Silberorganyle **8** und **9** (Tab. 1) haben sich die Reste NO_3^- (**7j**) und RCO_2^- (**8a**, **8b**) erwiesen [3–5, 18].

Als weitere effiziente Möglichkeit zur Darstellung monomerer alkinstabilisierter Kupfer(I)alkyle bzw. Kupfer(I)aryle hat sich die Decarboxylierung von bereits vorgebildeten Bis(η^2 -alkin)-Kupfer(I)carboxylaten herauskristallisiert.

2.3 Decarboxylierung

Durch vorsichtiges Erwärmen der Kupfer(I)carboxylate **3b** bzw. **3c** erhält man unter Eliminierung von CO_2 die monomeren Organo-Kupfer(I)-Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\text{CuR}^1$ (**5b**: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$; **6a**: $\text{R}^1 = \text{Me}$) [33, 34].



3 Struktur, Bindung und Spektroskopie

Die heterobimetallischen Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX/R}^1$ $\{[\text{Ti}] = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}; \text{M} = \text{Cu}$ (**2–6**), Ag (**7–9**), Au (**10–12**); X = einfach gebundene anorganische Gruppe; R, R^1 = einfach gebundener organischer Rest} (Tab. 1) stellen die ersten Beispiele für Verbindungen dar, in denen ein neutraler monomerer Gruppe-11-MX/ R^1 -Baustein durch die η^2 -Koordination beider $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Liganden des metallorganischen zweizähligen Fragmentes $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ (**1**) stabilisiert wird.

In diesen Verbindungen steuern die π -gebundenen Alkynyl-Liganden jeweils zwei Elektronen zum Gesamtelektronenhaushalt der entsprechenden $[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{MX/R}^1$ -Fragmente bei, d.h. die $[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{MX/R}^1$ -Gruppierungen weisen insgesamt 16-Valenzelektronen auf.

Die Bindungsverhältnisse im $[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{MX/R}^1$ -Fragment, im Vergleich zu nicht koordinativ gebundenen Alkynylgruppen, geben sich durch folgende geometrischen Veränderungen zu erkennen:

1. Bindungsverlängerung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung in den η^2 -gebundenen $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Liganden und
2. *trans*-Abwinkelung der $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -Einheiten.

3.1 Struktur und Bindung

Das metallorganische 1,4-Diin $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ (**1a** – **1i**) eignet sich in hervorragender Weise, um oligomere bzw. polymere $[\text{MX/R}^1]_n$ -Aggregate in stabile monomere MX/R^1 -Bausteine zu überführen, während an-

dere Liganden bzw. Ligandgruppierungen nur nieder-aggregierte Gruppe-11-Metallverbindungen ergeben oder keine Reaktionen eingehen [3–5, 35–37].

Das Resultat der Röntgenstrukturanalysen einiger ausgewählter Vertreter der Verbindungen **2–14** und **20–22** ist in den Abb. 2–4 dokumentiert; ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Aus den Abbildungen 2–4 ist ersichtlich, daß die heterobimetallischen Komplexe **2–14** und **20–22** monomere MX/R^1 -Einheiten als Strukturelemente aufweisen. Sind einbindige Liganden X oder R^1 vorhanden, so weist das Zentralmetallatom M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) eine trigonal-planare Koordinationssphäre auf, während für Chelatliganden wie *acac* (*acac* = Acetylacetonat) eine tetraedrische Umgebung am Zentralatom M beobachtet wird.

Gemeinsam ist allen Strukturen, daß, als Resultat der η^2 -Koordination der Alkynylliganden an die jeweiligen monomeren MX/R^1 -Fragmente, eine Verkleinerung des Winkels $\text{C}_\alpha\text{-Ti-C}_\alpha'$ von $100\text{--}103^\circ$ in **1** [1b, 17b–34]

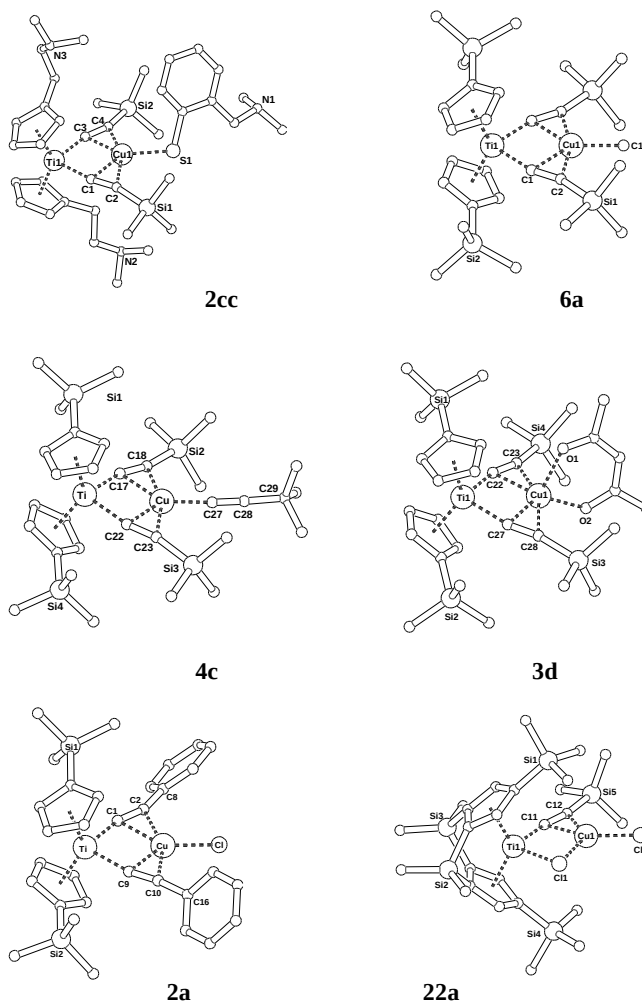


Abb. 2 Ausgewählte Molekülstrukturen der Verbindungen **2–4**, **6** und **22** (**2cc**, **6a**, **4c**, **3d**, **2a** und **22a**).

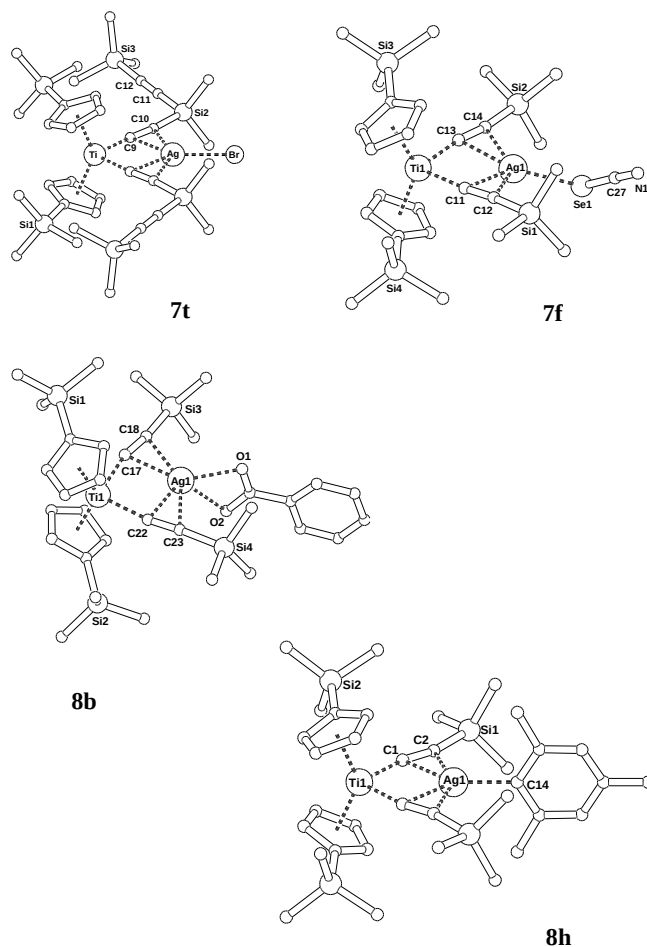


Abb. 3 Ausgewählte Molekülstrukturen der Verbindungen 7 und 8 (7t, 7f, 8b, 8h).

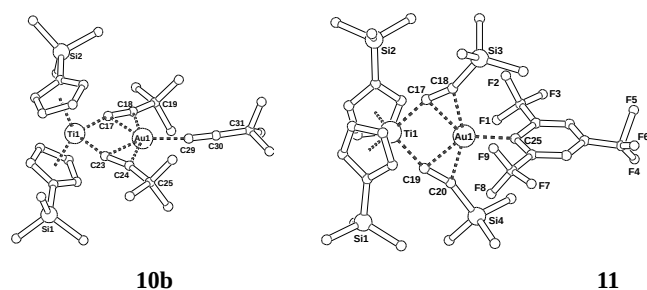


Abb. 4 Ausgewählte Molekülstrukturen der Verbindungen 10 und 11 (10b, 11).

auf Werte zwischen $85 - 95^\circ$ in 2–14 beobachtet wird (Tab. 3, Abb. 5).

Infolge des "Pinzetteneffektes" tritt eine *trans*-Abwinkelung der $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -Einheiten ein, welche in den Ausgangsverbindungen 1 linear angeordnet sind. In Konsequenz davon findet man unterschiedlich lange Gruppe-11-Metall-Kohlenstoff-Abstände ($\text{M}-\text{C}_\alpha$, $\text{M}-\text{C}_\beta$), wobei die $\text{M}-\text{C}_\alpha$ -Bindungen systematisch kürzer

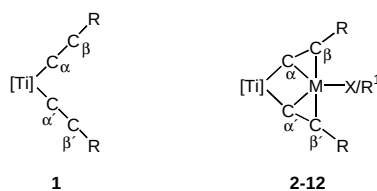


Abb. 5 Schematische Darstellung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ (1) und $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}/\text{R}^1$ (2–12).

als die $\text{M}-\text{C}_\beta$ -Abstände sind (Tab. 3) (Abb. 2–5). Betrachtet man die einzelnen Verbindungsgruppen 2–6, 7–9 und 10–12 (Tab. 1), so fällt auf, daß elektronische und sterische Faktoren der Liganden X bzw. R^1 einen direkten Einfluß auf die Deformation der $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -Bausteine haben. Eine Zunahme der σ -Donoreigenschaften der Liganden X bzw. R^1 schlägt sich in einer zunehmenden Abwinkelung der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$ und $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{R}$ -Einheiten nieder (Tab. 3) (Abb. 2–5).

Neben dem elektronischen Effekt findet man, daß eine zunehmende Raumerfüllung, insbesondere der Liganden R^1 , ebenfalls eine stärkere *trans*-Deformation der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$ - und $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{R}$ -Einheiten mit sich bringt. Sind die Liganden R^1 genügend groß, so weichen die Reste R der Alkynylliganden dahingehend aus, daß ein Ligand oberhalb und der andere Ligand unterhalb der durch die Atome Ti, C_α , C_β , C_α , C_β und M aufgespannten Ebene zu liegen kommt [5, 12, 38].

Durch die η^2 -Koordination der $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Alkynylliganden an die jeweiligen MX/R^1 -Bausteine wird eine geringfügige Veränderung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen von ca. 1.20 Å in 1 auf 1.22 – 1.26 Å in 2–14 beobachtet (Tab. 3). Diese Bindungsverlängerung steht dabei in keinem kausalen Zusammenhang mit den eingesetzten Metallen M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) und den Liganden X bzw. R^1 .

Im Vergleich zur Struktur im Festkörper beobachtet man in Lösung ein differenzierteres Verhalten: Die Werte der chemischen Verschiebung der Alkynyl-Kohlenstoffatome C_α und C_β korrelieren mit den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenzen (Abschnitt 3.2) [3–5, 18].

Die $\text{M}-\text{C}_\text{R}^1$ -Bindungslängen ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) in den jeweiligen $[(\eta^2\text{-Alkin})_2]\text{MR}^1$ -Fragmenten entsprechen den Werten, die typisch für 2-Elektronen-2-Zentren ($2e-2c$)-Bindungen sind [18, 23]. So findet man in der Reihe $\text{M}-\text{C}_{\text{sp}3} > \text{M}-\text{C}_{\text{sp}2} > \text{M}-\text{C}_{\text{sp}}$ abnehmende Metall-Kohlenstoff-Atomabstände. Ein ähnlicher Trend wird beobachtet, wenn man von tetraedrisch koordinierten nach trigonal-planar bzw. linear gebauten Kupfer(I) organylen wechselt.

Betrachtet man die Titan-M-Abstände ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) in den Verbindungen 2–12 (Tab. 1) so fällt auf, daß relativ kurze Titan-Gold-Atomabstände (2.95 – 3.05 Å) in den Molekülstrukturen gefunden werden (Tab. 3). Ähnlich lange Abstände werden in den Titan-Kupfer-

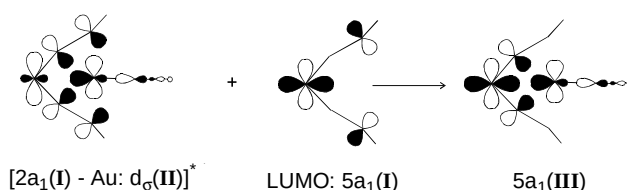
Tab. 3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **2a**, **2v**, **3d**, **4c**, **6a**, **7f**, **7s**, **8b**, **8h**, **10b**, **11** und **22a**.

Nr.	M··M' [Å]	M-C _α [Å]	M'-C _α [Å]	M'-C _β [Å]	M'-X [Å]	C≡C [Å]	C _α -M'-C _{α'} [°]	M-C≡C [°]	C≡C-R [°]	Lit.
2a	2.900(3)	2.09(1) 2.104(9)	2.055(9) 2.04(1)	2.182(1) 2.21(1)	2.182(3)	1.23(2) 1.24(2)	89.6(4)	167.8(9) 168.6(9)	161(1) 163(1)	20a
2v	2.965(2)	2.079(4) 2.095(4)	2.081(4) 2.095(4)	2.147(4) 2.165(4)	2.230(2)	1.235(5) 1.235(6)	89.5(2)	166.2(3) 166.5(3)	162.3(4) 154.1(4)	17d
3d	2.920(1)	2.081(4) 2.091(4)	2.079(4) 2.088(3)	2.171(4) 2.145(3)	2.228(3) 1.949(3)	1.235(5) 1.227(5)	90.7(1)	164.7(3) 165.8(3)	163.8(3) 164.9(3)	21
4c	2.936(2)	2.076(5) 2.088(6)	2.068(5) 2.079(5)	2.118(5) 2.125(5)	1.894(6)	1.241(7) 1.236(7)	89.8(2)	164.4(5) 165.2(4)	164.7(5) 164.4(4)	19a
6a	2.965(1)	2.075(2)	2.076(2)	2.080(2)	1.967(3)	1.246(2)	88.89(9)	163.7(1)	158.5(2)	18b
7f	3.193(1)	2.132(5) 2.139(5)	2.311(5) 2.348(5)	2.478(5) 2.499(5)	2.547(1)	1.223(7) 1.228(7)	93.0(2)	172.5(4) 174.3(4)	166.9(4) 170.1(4)	41
7s	3.171(1)	2.120(4)	2.324(4)	2.484(4)	2.517(1)	1.245(6)	94.2(2)	173.2(3)	171.3(4)	20b
8b	3.091(2)	2.113(7) 2.120(7)	2.280(7) 2.287(7)	2.374(7) 2.401(8)	2.250(6) 2.623(6)	1.23(1) 1.23(1)	95.2(3)	167.1(6) 169.4(6)	170.2(7) 170.8(7)	18c
8h	3.104(7)	2.090(8)	2.270(9)	2.305(9)	2.090(8)	1.24(1)	94.0(3)	166.6(6)	162.9(7)	18a,b
10b	2.975(1)	2.092(5) 2.106(5)	2.218(5) 2.231(5)	2.247(5) 2.259(5)	2.018(6)	1.236(7) 1.259(7)	96.6(2)	161.6(4) 161.8(4)	159.1(5) 159.4(5)	15
11	2.995(1)	2.103(8) 2.125(8)	2.217(8) 2.217(7)	2.245(7) 2.245(8)	2.079(7)	1.22(1) 1.25(1)	95.4(3)	162.1(6) 162.4(7)	155.3(7) 156.3(7)	15
22a	2.910(2)	2.083(6)	2.000(6) 2.344(2) (Cu-Cl1)	2.104(6)	2.163(2)	1.216(8)	94.9(2) (Cl1-Ti1-Cl1)	168.4(5)	164.2(6)	30

Komplexen **2–6** beobachtet (2.90 – 3.00 Å) (Tab. 1). Im Vergleich dazu findet man in den isostrukturellen Silberkomplexen Werte zwischen 3.10 – 3.20 Å (Tab. 3). Berücksichtigt man die Atomradien, so fällt auf, daß die Atomabstände im Fall der Titan–Gold- und Titan–Kupfer-Komplexe auf eine bindende Wechselwirkung zwischen den d⁰- und d¹⁰-konfigurierten Metallzentren hindeuten [15, 39].

Extended-Hückel- und ab-initio Rechnungen [4, 18b, 19a], die stellvertretend an den Komplexen {(η⁵-C₅H₅)₂Ti(C≡CH)₂}MC≡CH (M = Cu, Au) durchgeführt wurden, zeigen, daß die Alkin-MX/R¹-Wechselwirkung auf 1.) eine σ-Hinbindung von gefüllten π-Alkin-Orbitalen in geeignete leere Gruppe-11-Metallorbitale (Cu, Au) und 2.) eine Rückbindung von besetzten Metallorbitalen in leere π*-Orbitale des Alkinylsystems zurückzuführen ist (Abb. 6) (Schema 1) [4, 15a, 18b].

Der Einfluß des σ-Bindungscharakters der Liganden X bzw. R¹ in den heterobimetallischen Komplexen {[Ti](C≡CR)₂}MX/R¹ auf die Rückbindung gibt sich auch in den IR- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten zu erkennen: Stärkere Elektronendonatoren X bzw.

**Schema 1** Mischungsdiagramm von [2a₁(I)-Au: d_σ(II)]* und LUMO (5a₁(I)) zu 5a₁(III).

R¹ führen zu kleineren Wellenzahlen der C≡C-Dreifachbindungen im IR-Spektrum, zu einer Tieffeldverschiebung der C_α-Atome (TiC_α≡C) und zu hochfeldverschobenen C_β-Kohlenstoffatomen (TiC≡C_β) in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sowie zu einer stärkeren Abwinkelung der Ti–C≡C–R-Einheiten. Darüber hinaus wurde gefunden, daß die C≡C-Streckschwingungsfrequenzen mit der Abwinkelung der Ti–C≡C–R-Einheiten sowie den chemischen Verschiebungen der beiden Kohlenstoffatome C_α und C_β korrelieren, wobei der Austausch von Elektronendonatorliganden durch elektronenärmere Reste ei-

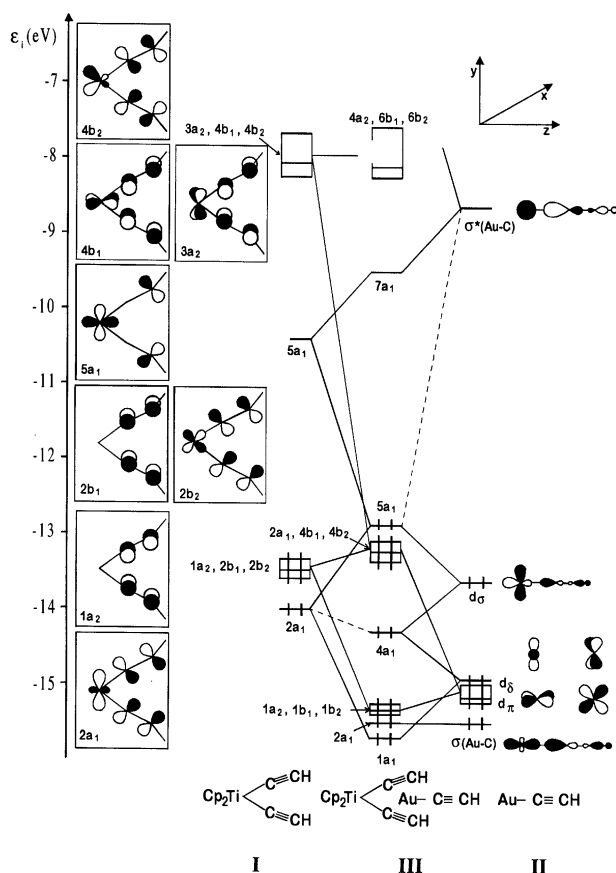


Abb. 6 Extended-Hückel-Wechselwirkungsdiagramm von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CH})_2]\text{AuC}\equiv\text{CH}$ (**III**), gebildet aus den Valenzmolekülorbitalen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (**I**) und $\text{AuC}\equiv\text{CH}$ (**II**).

nen bedeutend größeren Einfluß auf die chemische Verschiebung der C_α im Vergleich zu den C_β -Kohlenstoffatomen hat [Schema 1, Mischorbital $5a_1$ (**III**) (Abb. 6)] [3–5, 15, 18].

3.2 Spektroskopie

Bis(alkinyl)-Titanocene der allgemeinen Form $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ lassen sich als metallorganische zweizählige Chelatliganden zur Stabilisierung von Gruppe-11-Metallbausteinen, MX und MR^1 , verwenden. In diesen Verbindungen sind beide Alkynylliganden des Bis(alkinyl)-Titanocen-Fragmentes an die jeweiligen MX^1 - bzw. MR^1 -Einheiten η^2 -koordiniert, wie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an einer Vielzahl von Verbindungen nachgewiesen werden konnte (Abb. 2–4) (Tab. 3).

Ergänzend zur Röntgenstrukturanalyse tragen auch spektroskopische Untersuchungen (IR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) zur Aufklärung der molekularen Struktur bei (Tab. 4).

Die IR-Spektren der heterobimetallischen Komplexe **2**–**12** zeigen jeweils eine starke $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwin-

gungsbande im Bereich von 1850 bis 1980 cm^{-1} (Tab. 4). Für die Komplexe **4** und **10** wird zudem eine weitere charakteristische Absorption für die am zentralen Metallatom M σ -gebundenen Alkynylgruppen gefunden (2030 bis 2100 cm^{-1}). Die im Vergleich zu **1** beobachtete Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorptionsbande zu niedrigeren Wellenzahlen ist auf die η^2 -Koordination der Alkynylliganden an die MX/R^1 -Bausteine zurückzuführen und belegt, daß es durch den Bindungssynergismus der Hin- und Rückbindung in metallorganischen π -Komplexen zu einer Schwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung kommt [3–5, 36, 37, 40]. Diese Bindungsschwächung führt zur Verlängerung der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindung, was auch durch die Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte (s.o.). In isostrukturellen $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}/\text{R}^1$ -Komplexen kommt es in der Reihenfolge $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au}$ zu einer fortschreitenden Schwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung. Dies läßt sich durch die stärkere Rückbindung von besetzten Metallorbitalen in unbesetzte Alkin- π^* -Orbitale in der Reihe $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$ erklären. Darüber hinaus beobachtet man bei einem Austausch eines schwachen monoanionischen Liganden X bzw. R^1 in den Verbindungen **2**–**12** gegen einen stärkeren σ -Donor-Liganden, daß die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Absorptionsbanden zu kleineren Frequenzen verschoben werden (Tab. 4). Dieser Befund wird durch die zunehmende Abwinkelung der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$ - und $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta-\text{R}$ -Einheiten unterstützt (Tab. 3).

Weiterhin stehen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenzen mit den chemischen Verschiebungen der C_α - und C_β -Kohlenstoffatome der Alkynylliganden in direkter Beziehung (Tab. 4, Abb. 5 und 7 [4, 5, 18]).

Festzuhalten ist, daß mit zunehmender σ -Donorkapazität der Liganden X bzw. R^1 in den Verbindungen **2**–**12** eine Tieffeldverschiebung der C_α -Resonanzsignale und ein Shift nach höherem Feld für die Resonanzsignale der C_β -Kohlenstoffatome erfolgt.

Sind sterisch anspruchsvolle organische Reste R^1 (z.B. $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_2-2,4,6\text{-Ph}_3$; $\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6\text{-(CF}_3)_3$) an das Zentralmetallatom M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) gebunden, so beobachtet man in den ^1H -NMR-Spektren Atropisomerie, welche auf eine gehinderte Rotation um die $\text{M}-\text{R}^1$ -Bindung zurückzuführen ist [18c, 41].

In den Silberorganylen **8** und **9** sind Kopplungen zwischen den $^{107,109}\text{Ag}$ - und benachbarten ^{13}C -Kernen sichtbar [18, 35]. Dies belegt, daß die Silber–Kohlenstoff- σ -Bindungen $\text{Ag}-\text{C}_\text{R}^1$ in den Komplexen $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{AgR}^1$ stabil sind. Typische Werte für $^1J(^{107,109}\text{Ag}^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 120–170 Hz, wobei die $^1J(^{107}\text{Ag}^{13}\text{C})$ -Kopplungen stets kleinere Werte als die $^1J(^{109}\text{Ag}^{13}\text{C})$ -Kopplungen ergeben. Weiter wurde gefunden, daß sich der Hybridisierungsgrad der Atomorbitale am zum Silberzentrum σ -gebundenen Kohlenstoffatom in der Kopplungskonstante widerspiegelt: So findet man für die Verbindungen **9a**–**9d** Werte um 120 Hz ($\text{Ag}-\text{C}_{\text{sp}3}$) und für **8h**–**8j** Werte zwi-

Tab. 4 Ausgewählte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR und IR Daten der Verbindungen **2–9**.

Verb. M	R	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR $\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ [ppm]	IR [cm^{-1}]
2g	Cu	SiMe ₃ C β : 132.8; C α : 173.6	1901
2j	Cu	SiMe ₃ C β : 135.0; C α : 167.0	1916
2k	Cu	SiMe ₃ C β : 134.1; C α : 168.8	1913
2l	Cu	SiMe ₃ C β : 139.4; C α : 161.2	1921
2q	Cu	SiMe ₃ C β : 128.4; C α : 182.5	1892
2r	Cu	SiMe ₃ C β : 136.3; C α : 172.2	1908
2s	Cu	SiMe ₃ C β : 129.3; C α : 182.4	1886
2v	Cu	SiMe ₃ C β : 150.2; C α : 144.1	1960
3a	Cu	SiMe ₃ C β : 140.2; C α : 162.2	1929
3b	Cu	SiMe ₃ C β : 132.4; C α : 170.9	1901
3d	Cu	SiMe ₃ C β : 137.5; C α : 155.8	1944
3e	Cu	SiMe ₃ C β : 131.9; C α : 174.1	1911
3g	Cu	SiMe ₃ C β : 130.7; C α : 170.9	1916
3h	Cu	SiMe ₃ C β : 131.2; C α : 173.8	1910
4c	Cu	SiMe ₃ C β : 128.6; C α : 183.1	1902/2095 ^{a)}
4e	Cu	SiMe ₃ C β : 128.6; C α : 183.8	1892/2039 ^{a)}
5a	Cu	SiMe ₃ C β : 129.4; C α : 184.2	1887
5b	Cu	SiMe ₃ C β : 126.0; C α : 199.0	1861
5c	Cu	SiMe ₃ C β : 125.9; C α : 199.3	1862
5d	Cu	SiMe ₃ C β : 126.0; C α : 199.1	1865
5e	Cu	SiMe ₃ C β : 125.7; C α : 200.1	1863
5f	Cu	SiMe ₃ C β : 148.0; C α : 199.8	1857
5i	Cu	SiMe ₃ C β : 126.3; C α : 195.8	1858
5j	Cu	SiMe ₃ C β : 130.2; C α : 185.9	1877
5k	Cu	SiMe ₃ C β : 126.9; C α : 205.4	1859
5l	Cu	SiMe ₃ C β : 125.3; C α : 199.3	1868
6a	Cu	SiMe ₃ C β : 123.4; C α : 203.6	1867
6c	Cu	SiMe ₃ C β : 128.3; C α : 195.9	1863
2y	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 150.5; C α : 134.0	1977
2z	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 150.7; C α : 136.9	1974
2aa	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 150.2; C α : 141.1	1960
4f	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 145.3; C α : 149.6	1944/2067 ^{a)}
4g	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 144.2; C α : 151.7	1941/2099 ^{a)}
h	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 148.7; C α : 142.0	1966/2039 ^{a)}
4i	Cu	<i>t</i> -Bu C β /C α : 146.6/147.2 ^{b)}	1954/2034 ^{a)}
4j	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 144.7; C α : 150.3	1946/2094 ^{a)}
4k	Cu	<i>t</i> -Bu C β /C α : 145.9/148.1 ^{b)}	1954/2052 ^{a)}
5m	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 141.6; C α : 159.4	1926
6i	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 138.6; C α : 169.1	1909
6j	Cu	<i>t</i> -Bu C β : 129.7; C α : 172.1	1907
7f	Ag	SiMe ₃ C β : 140.8; C α : 156.4	1947
7h	Ag	SiMe ₃ C β : 127.2; C α : 149.3	1948
7m	Ag	SiMe ₃ C β : 134.6; C α : 152.0	1946
7n	Ag	SiMe ₃ C β : 132.3; C α : 170.6	1945
7p	Ag	SiMe ₃ C β : 143.3; C α : 150.3	1956
8a	Ag	SiMe ₃ C β : 137.5; C α : 155.8	1944
8b	Ag	SiMe ₃ C β : 137.4; C α : 156.3	1951
8c	Ag	SiMe ₃ C β : 134.1; C α : 157.4	1951
8d	Ag	SiMe ₃ C β : 136.7; C α : 155.3	1948
8e	Ag	SiMe ₃ C β : 135.0; C α : 159.1	1944
8g	Ag	SiMe ₃ C β : 136.6; C α : 155.6	1945
8h	Ag	SiMe ₃ C β : 125.6; C α : 184.5	1902
8i	Ag	SiMe ₃ C β : 131.1; C α : 177.5	1914
8j	Ag	SiMe ₃ C β : 136.5; C α : 166.7	1930
9a	Ag	SiMe ₃ C β : 121.0; C α : 185.7	1905

^{a)} M–C≡C ^{b)} Werte liegen im Schnittpunkt der Geraden und sind nicht eindeutig zuzuordnen.

schen 140 und 170 Hz (Ag–C_{sp2}). Die beobachteten Werte sind die ersten in der Literatur dokumentierten $^{107,109}\text{Ag}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten für 2-Elektronen 2-Zentren (2e–2c)-Silber–Kohlenstoffbindungen [18].

Vergleicht man die erhaltenen $^1J(\text{Ag,C})$ -Kopplungskonstanten mit den Werten, die typisch für 2-Elektronen-3-Zentren-Systeme sind, wie sie z.B. in den Komplexen $[\text{Ag}_2\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{Me}_2)_2)_4]$ (118.3 Hz, $^1J^{107}\text{Ag}^{13}\text{C}$; 136.9 Hz, $^{109}\text{Ag}^{13}\text{C}$) oder $[\text{Ag}_2\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (115.0 Hz, $^{107}\text{Ag}^{13}\text{C}$; 132.0 Hz, $^{109}\text{Ag}^{13}\text{C}$) vorliegen, so weisen die aufgeführten Silber–Lithium-Aggregate kleinere Kopplungskonstanten auf [42, 43]; dies deutet auf einen geringeren s-Orbitalanteil in den Silber–Kohlenstoffbindungen dieser Aggregate hin. Neben den $^1J(\text{AgC})$ Kopplungen findet man auch $^3J(\text{AgC})$ -Kopplungen mit den Kohlenstoffatomen der in 2- und 6-Stellung gebundenen Reste Me (**8h**), C₆H₅/C_i (**8i**) und CF₃ (**8j**) von ca. 7 Hz. Bemerkenswert ist, daß darüber hinaus für die π -gebundenen Alkynyl-Kohlenstoffatome C α und C β eine Silber–Kohlenstoffkopplung mit Werten zwischen 2 und 10 Hz beobachtet wird [18, 41].

Die Stärke der Metall–Alkin-Bindung spiegelt sich im Reaktionsverhalten der metallorganischen Pinzettenmoleküle **2–12** wieder. Bei der Umsetzung der silberhaltigen Komplexe **7–9** mit Kupfer(I)-Aggregaten $[\text{CuX/R}^1]_n$ kommt es zum Austausch des chelatartig gebundenen Silberatoms; die entstehenden Titan–Kupfer-Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{CuX/R}^1$ (**2–6**) werden in quantitativer Ausbeute erhalten.

4 Reaktionsverhalten

Sowohl freie Kupfer(I)- als auch Silber(I)-Organyle stellen in ihren aggregierten Formen reaktive Verbindungen dar, wobei einige Vertreter, insbesondere die Kupfer(I)- und Silber(I)-Alkyle, hochexplosiv sind [32]. Eine sichere Handhabung der meisten Gruppe-11-Organyle ist nur in Lösung und bei tiefer Temperatur möglich. Aufgrund dieser Tatsache ist sehr wenig über das Reaktionsverhalten solcher Verbindungen bekannt. Über mögliche Reaktionsmechanismen, insbesondere für Gruppe-11-Metall-Organyl-Transferreaktionen, ist nur wenig dokumentiert.

Im Vergleich dazu stellen die heterobimetallischen Titan–M-Komplexe **2–12** bemerkenswert beständige Komplexe sowohl in Lösung als auch im Festkörper dar. So gelang es unter Ausnutzung des Chelateffektes von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ erstmals, stabile monomere und damit wohldefinierte Organyle von Kupfer(I) und Silber(I) herzustellen. Eine Auswahl der vielseitigen Reaktionen dieser Verbindungen wird nachfolgend vorgestellt.

Die heterobimetallischen Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX/R}^1$ (**2–12**) (Tab. 1) weisen eine monomere MX/R¹-Einheit mit trigonal–planar koordiniertem Metallatom M auf. Die jeweiligen $[(\eta^2\text{-Alkin})_2]\text{MX}$ bzw. $[(\eta^2\text{-Alkin})_2]\text{MR}^1$ -Bausteine repräsentieren dabei 16-Valenzelektronen-Komplexfragmente. In der Chemie der Gruppe-11-Metallkomplexe existiert jedoch eine Vielzahl von Kupfer- und Silber-Verbindungen, in denen diese Ato-

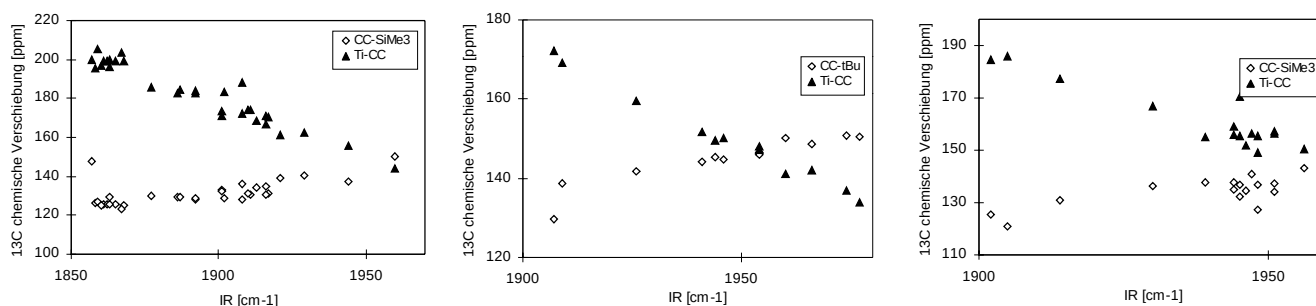


Abb. 7 Korrelation zwischen den chemischen Verschiebungen der C_{α} - und C_{β} -Kohlenstoffatome und den $C\equiv C$ -Streckungsfrequenzen für ausgewählte Beispiele der Verbindungen **2** – **9** (links: $M = Cu$, $R = SiMe_3$; Mitte: $M = Cu$, $R = t-Bu$; rechts: $M = Ag$, $R = SiMe_3$).

me eine tetraedrische Koordinationssphäre besitzen und mit 18-Valenzelektronen der Edelgasregel entsprechen [3, 32, 44].

Um die Möglichkeit der elektronischen Absättigung der 16-Valenzelektronen Komplexe **2**–**12** gemäß der Edelgasregel zu untersuchen, wurden ausgewählte Verbindungen mit Lewis-Basen L ($L = N\equiv CR^2$, NR_3^3 , $P(R^4)(R^5)_2$, $P(OR^6)_3$ und THF) zur Reaktion gebracht.

4.1 Neutrale und kationische Kupfer(I)- und Silber(I)-Addukte

Bringt man $\{[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2\}CuOSO_2CF_3$ (**3a**) mit $P(OR^6)_3$ zur Reaktion, so bildet sich unter Verdrängung von $[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2$ (**1a**) der Kupfer(I)-Phosphit-Komplex $\{Cu[P(OR^6)_3](OSO_2CF_3)\}_n$ (**23**). Verwendet man an Stelle der Phosphite $P(OR^6)_3$ die Phosphane $P(R^4)(R^5)_2$ bzw. Nitrile $N\equiv CR^3$, so wird der F_3CO_2SO -Rest gegen $P(R^4)(R^5)_2$ bzw. $N\equiv CR^3$ ausgetauscht (Tab. 5). Die kationischen Komplexe **24** werden in quantitativer Ausbeute erhalten [4, 5, 17a, 27]. Analoge Reaktionen zeigen die Kupfer-Komplexe **2m** – **2o** sowie die Silber-Komplexe **7m** und **7n** unter Bildung von **24e**–**24g** sowie **25a** und **25b** (Tab. 5) [17a, 27, 41].

In den kationischen Komplexen **24** und **25** weist das Gruppe-11-Metallatom eine trigonal-planare Umgebung auf, d.h. das $[(\eta^2-Alkin)_2]ML^+$ -Fragment repräsentiert einen 16-Valenzelektronen-Baustein.

Einen Vertreter dieser Verbindungsklasse stellt **24b** dar, dessen molekularer Bau mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (Abb. 8) [27].

Während die Umsetzung von **2m** – **2o**, **3a**, **7m** und **7n** mit Lewis-Basen L [$L = THF$, $N\equiv CR^3$, $P(R^4)(R^5)_2$] zu den stabilen kationischen Addukt-komplexen **24** bzw.

Tab. 5 Synthese der Komplexe **24** und **25**.

Verb.	M	L	X	Lit.
24a	Cu	$N\equiv CMe$	OSO_2CF_3	41
24b	Cu	$N\equiv CC_6H_5$	OSO_2CF_3	41
24c	Cu	$P(C_6H_5)_3$	OSO_2CF_3	41
24d	Cu	$P(CH_2C_6H_5)(C\equiv CC_6H_5)_2$	OSO_2CF_3	41
24e	Cu	$N\equiv CMe$	BF_4	17a
24f	Cu	$N\equiv CMe$	BPh_4	27
24g	Cu	$N\equiv CMe$	PF_6	27
25a	Ag	THF	BPh_4	27
25b	Ag	$N\equiv CMe$	PF_6	27

25 führt, beobachtet man für $L = NR_3^7$ eine reversible Addition der Base L an das Kupferzentrum in **3a** (Abb. 9) [41].

In den kationischen Verbindungen des Typs **D** weist das Kupferatom eine trigonal-planare, in den neutralen

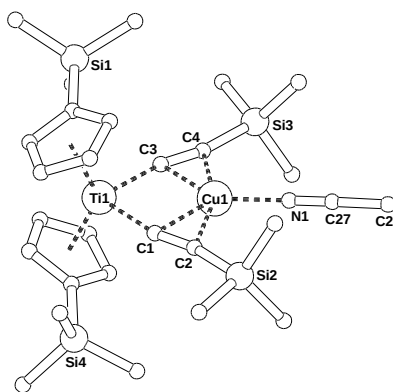
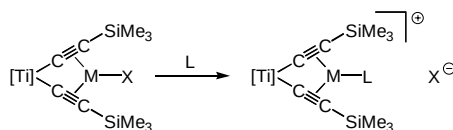


Abb. 8 Molekülstruktur des Kations in **24b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti1–C1 2.103(5), Ti1–C3 2.123(5), C1–C2 1.242(7), C3–C4 1.233(7), Cu1–N1 1.938(5), Ti1–Cu1 3.002; Ti1–C1–C2 167.5(4), Ti1–C3–C4 166.7(4), C1–C2–Si2 163.8(5), C3–C4–Si1 164.4(5), C1–Ti1–C3 87.8(2), Cu1–N1–C27 175.1(5), N1–C27–C28 179.3(6).



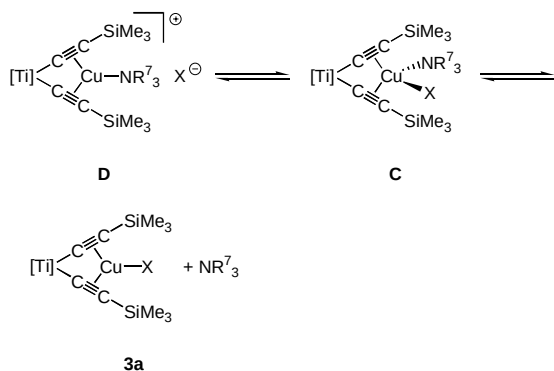
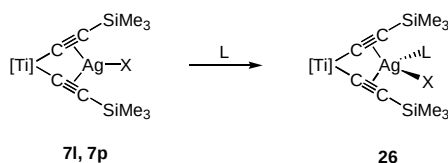


Abb. 9 Reversible Addition von Aminen an **3a** (X = OSO₂CF₃).

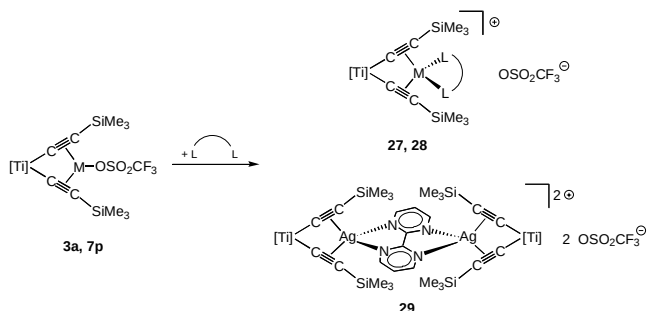
Verbindungen der Form **C** eine tetraedrische Koordinationssphäre auf.

Kürzlich konnten Moleküle des Strukturtyps **C** (X = BF₄, **26a**: L = THF; X = OSO₂CF₃, **26b**: L = N≡CMe, **26c**: L = N≡CPh, **26d**: L = P(OMe)₃, **26e**: L = PPh₃, **26f**: L = P(CH₂Ph)(C≡CPh)₂) durch Umsetzung von {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}AgX (**7l**: X = BF₄, **7p**: X = OSO₂CF₃) mit L (L = 2-Elektronendonator Molekül) dargestellt werden [27, 41].



In den Verbindungen **26a** – **26f** weist das Zentralmetallatom Silber eine annähernd tetraedrische Umgebung auf, und das Fragment $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ag}(\text{L})(\text{X})$ erreicht 18-Valenzelektronen (Abb. 10) [41].

Verwendet man anstelle einzähniger Lewis-Basen L mehrzähnige π -Säuren L₂L, so werden die heterobimetallischen Komplexe **27** (M = Cu, L₂L = 2,2'-Bipyridyl), **28** (**28a**: M = Ag, L₂L = 2,2'-Bipyridyl; **28b**: M = Ag, L₂L = 2,2'-Bipyrimidyl) bzw. vierkerniges **29**



in ausgezeichneter Ausbeute erhalten [41]. In **27**–**29** ist das Gruppe-11-Metallion M (M = Cu, Ag) tetraedrisch von den beiden Me₃SiC≡C-Liganden und der jeweiligen L₂L-Einheit umgeben.

Die räumliche Anordnung der Liganden Me₃SiC≡C und L₂L um das Kupfer- bzw. Silberatom konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von **28a** belegt werden (Abb. 11) [41].

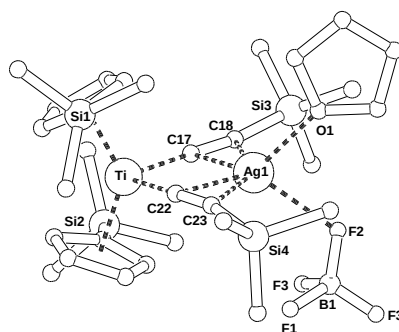


Abb. 10 Molekülstruktur von **26a** [17a]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti1–Ag1 3.096(2), Ti1–C17 2.114(7), Ti1–C22 2.128(7), Ag1–C17 2.293(6), Ag1–C18 2.447(7), Ag1–C22 2.294(7), Ag1–C23 2.472(8), Ag1–O1 2.389(5), Ag1–F2 2.47(2), C17–C18 1.23(1), C22–C23 1.222(9); Ti1–C17–C18 170.7(6), Ti1–C22–C23 171.0(6), C17–C18–Si3 168.8(6), C22–C23–Si4 166.8(7), Ti1–Ag1–O1 135.8(4), Ti1–Ag1–F2138.7(3), C17–Ti1–C22 95.6(3).

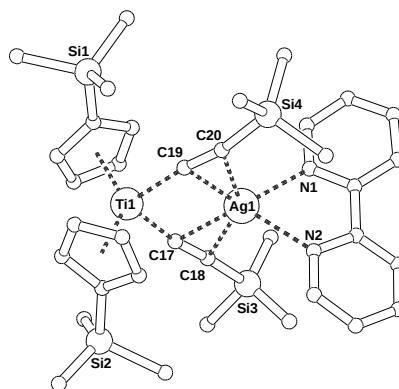
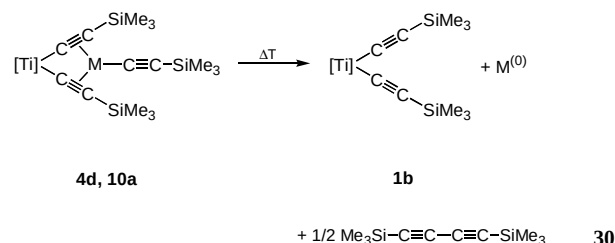


Abb. 11. Molekülstruktur des Kations in **28a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti1–Ag1 3.125(2), Ti1–C17 2.120(9), Ti1–C19 2.13(1), C17–C18 1.23(1), C19–C20 1.22(1), Ag1–N1 2.322(7), Ag1–N2 2.389(7), Ag1–C17 2.286(9), Ag1–C18 2.44(1), Ag1–C19 2.298(8), Ag1–C20 2.44(1); Ti1–C17–C18 171.7(8), Ti1–C19–C20 171.3(8), C17–C18–Si3 169.4(9), C19–C20–Si4 166.5(8), N1–Ag1–N2 71.0(2), C17–Ti1–C19 94.4(3).

4.2 Gruppe-11-Metallacetylide

Erhitzt man die Gruppe-11-Metallacetylide $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{SiMe}_3)_2\}\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**4d**: M = Cu, **10a**: M = Au) als Festkörper oder in Lösung auf 80 bis 100 °C, so werden unter Eliminierung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1b**) und homolytischer Spaltung der M–C- σ -Bindung der intermediär entstehenden M–C $\equiv$ C–SiMe₃-Einheit das 1,3-Butadiin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**30**) und M(0) gebildet [3 – 5, 19, 33, 41].



Diese Umsetzung entspricht formal der aus der organischen Synthese bekannten Glaser-Reaktion, bei welcher Alkine in Gegenwart von Kupfer(I)ionen zu symmetrischen 1,3-Diinen oxidativ gekuppelt werden [46]. 1,3-Diine, $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$, sind auch durch Umsetzung der Bis(alkinyl)-Titanocene $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ (**1**) mit MCl_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}, \dots$) zugänglich; als weitere Produkte werden $[\text{Ti}]\text{Cl}_3$ sowie $\text{M}(0)$ erhalten [41, 45, 47].

Im Vergleich dazu erhält man für **4d** in Lösung und in Gegenwart katalytischer Mengen eines Nukleophils wie F^- oder $C_2H_5O^-$ unter Eliminierung von $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$ den stabilen Titan–Kupfer–Acetylid-Komplex $\{[Ti](C\equiv CSiMe_3)(C\equiv CCu)\}_2$ (**31a**) [3 – 5, 19, 33].

Heterobimetallisches **31a** wird zudem bei der Umsetzung von **1b** mit [CuOt-Bu]₄ in quantitativer Ausbeute gebildet. Die intermediäre Bildung von {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}CuOt-Bu wird nicht beobachtet, da die Eliminierung von *t*-BuOSiMe₃ augenblicklich und quantitativ verläuft [4, 5, 19].

Die Struktur von **31a** konnte durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt werden (Abb. 12) [19].

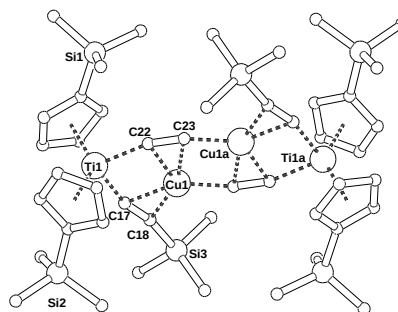
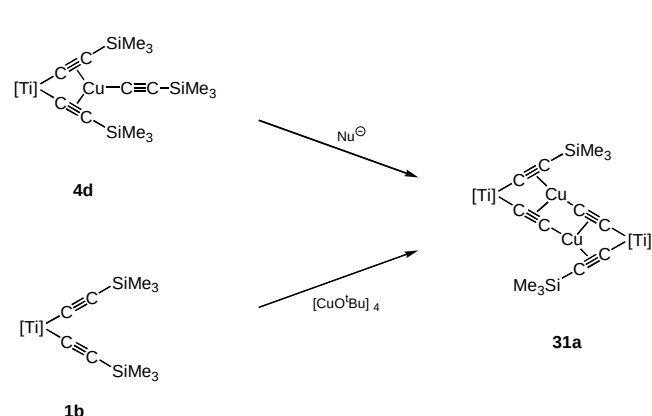
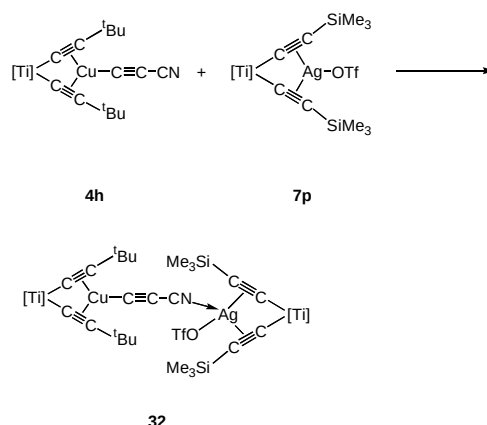


Abb. 12 Molekülstruktur von **31a**. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti1–Cu1 2.911(1), Cu1–Cu1a 2.998(1), Cu1–C22 2.107(2), Cu1a–23 2.162(2), Cu1–C23 1.920(3), Cu1a–C17 2.031(2), Cu1a–C18 2.087(3), C17–C18 1.234(3), C22–C23 1.243(4), Ti1–17 2.098(2), Ti–C22 2.080(3); Ti1–C17–C18 164.5(2), C17–C18–Si3 164.9(3), Ti1–C22–C23 163.4(2), C22–C23–Cu1 165.0(2), C17–Ti1–C22 90.5(1), Cu1–C23–Cu1a 39.7(1).

In **31a** ist ein C₂-Acetylidbaustein sowohl an ein Titan(IV)- als auch an ein Kupfer(I)-Zentrum σ -gebunden. Die Stabilisierung des Kupferatoms des Acetylidfragmentes [Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)(C $\equiv$ CCu) erfolgt durch doppelte η^2 -Koordination eines weiteren [Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)(C $\equiv$ CCu)-Bausteins unter Bildung des dimeren Komplexes **31a**. Jedes Kupferatom weist dabei eine verzerrt trigonal-planare Umgebung auf. Das TiC $\equiv$ CCu-Segment repräsentiert einen Ausschnitt aus der Polymerstruktur von Kupfer(I)acetylid, [CuC $\equiv$ CR]_n, in welchen die Alkinylliganden RC $\equiv$ C sowohl η^1 - als auch η^2 - an Kupferatome gebunden sind und dadurch eine infinitive Zick-Zack-Kette bilden.

Weitere mehrkernige Komplexe, wie z.B. der vierkernige heterotrimetallische Titan–Kupfer–Silber-Komplex **32**, sind durch die Umsetzung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{Ct-Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CCN}$ (**4h**) mit $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ (**7p**) in einfacher Reaktion zugänglich [18c, 41].



In **32** sind zwei $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{M}$ -Bausteine ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) über eine $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Brücke miteinander verknüpft. Neben dem trigonal-planar koordinierten Kupfer(I)-Zentrum liegt ein Silberatom in tetraedrischer Ligandensphäre vor [41].

Zur Darstellung der Verbindungen **31** lassen sich zudem die alkinstabilisierten Gruppe-11-Alkyl-Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{MR}^1$ ($\text{M} = \text{Cu}$, **6a**: $\text{R}^1 = \text{Me}$, **6b**: $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, **6d**: $\text{R}^1 = n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{M} = \text{Ag}$, **9a**: $\text{R}^1 = \text{Me}$) erfolgreich einsetzen.

4.3 Gruppe-11-Metallalkyle

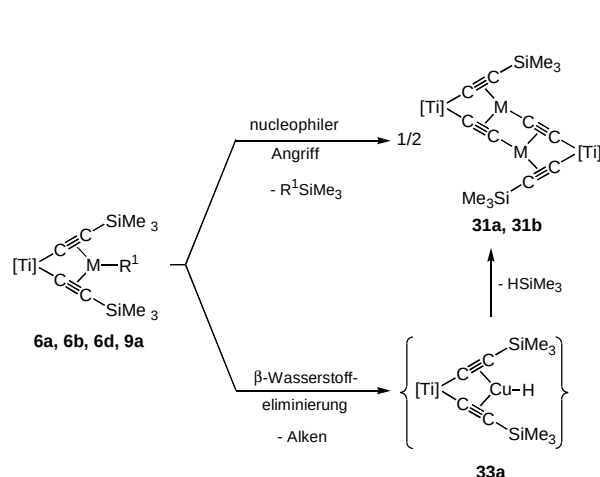
Die alkinstabilisierten Gruppe-11-Metall-Alkylkomplexe **6** und **9** sind bemerkenswert beständig [3–5, 18, 33, 48]. Dies zeigt sich besonders in der außergewöhnlichen Zunahme der thermischen und kinetischen Stabilität der Methylkomplexe **6a** und **9a** und in der Darstellung der ersten stabilen monomeren Ethyl- (**6b**) und *n*-Butyl-Kupfer(I)-Derivate (**6d**) (Tab. 1).

Während diese Komplexe im Festkörper außergewöhnlich stabil sind, gehen sie in Lösung Umlagerungsreaktionen ein. Die Entstehung der Folgeprodukte läßt sich durch folgende einleitende Reaktionsschritte erklären:

- 1.) Nucleophiler Angriff des Restes R^1 an eine der beiden Me_3Si -Gruppe der $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden (**6a**, **9a**) oder
- 2.) β -Wasserstoff-Transferreaktion zum Zentralmetallatom Kupfer (**6b**, **6d**) [3–5, 18, 33, 48].

Die Umwandlung von **6a** und **9a** in **31** (**31a**: $\text{M} = \text{Cu}$, **31b**: $\text{M} = \text{Ag}$) basiert auf dem nucleophilen Angriff der Gruppe-11-Metall-gebundenen Me-Gruppe auf eine der beiden Me_3Si -Einheiten der $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden. Eliminierung von Me_4Si führt zum dimeren Komplex $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CM})\}_2$ (**31a**, **31b**) (Abschnitt 4.2) [3–5, 18, 33, 48].

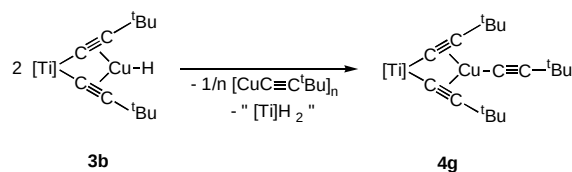
Sind β -Wasserstoffatome wie in den Komplexen **6b** und **6d** vorhanden, kommt es unter β -Wasserstoffeliminierung zunächst zur Bildung des Intermediats **33a**,



welches einen monomeren Kupfer(I)-Hydrid-Baustein aufweist [3–5, 48]. **33a** führt unter Spaltung einer $\text{C}_{\text{Alkynyl}}\text{-Si-}\sigma$ -Bindung und unter Me_3SiH -Eliminierung zu **31a**. Während der spektroskopische Nachweis von **33a** nicht gelang, konnte dessen Existenz jedoch ausgehend von **6d** eindeutig bestätigt werden. Neben **31a** konnten Isomere des Butens nachgewiesen werden [18].

Um die Spaltung der Kohlenstoff-Silicium- σ -Bindung in den Alkynylliganden der Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{MR}^1$ zu verhindern, wurden die Me_3Si -Einheiten durch *t*-Butyl-Gruppen ausgetauscht.

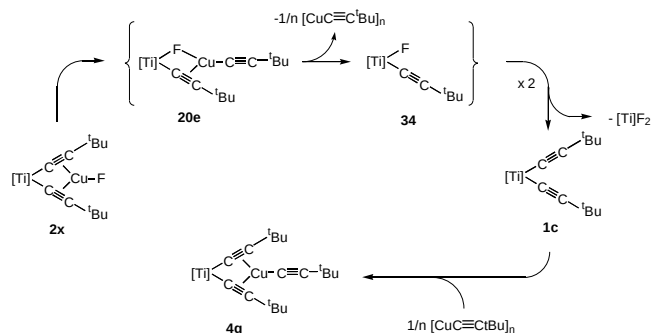
Für alle neu dargestellten Verbindungen $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{MR}^1$ (Tab. 1) wird im folgenden das Reaktionsverhalten von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuC}_2\text{H}_5$ (**6j**) exemplarisch vorgestellt. Es wurde gefunden, daß **6j** unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beständig ist. β -Wasserstoff-Transferreaktion unter Eliminierung von Ethen ergibt die zu **33a** homologe Verbindung $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuH}$ (**33b**), welche in Lösung zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{-Bu}$ (**4g**), $[\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{-Bu}]_n$ sowie $\{[\text{Ti}]\text{H}\}_2$ führt [4, 5, 33, 41, 48].



Ähnliche Produkte werden bei der Synthese von monomeren Kupfer(I)fluorid, $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuF}$ (**2x**), ausgehend von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2$ (**2aa**) und NBu_4F , erhalten [41, 48].

Eine mögliche Abfolge von denkbaren Reaktionsschritten ist für den Kupfer(I)fluorid-Komplex **2x** in Schema 2 aufgeführt.

Den einleitenden Schritt stellt der nucleophile Angriff des Fluoratoms in **2x** auf das Titan(IV)-Zentrum

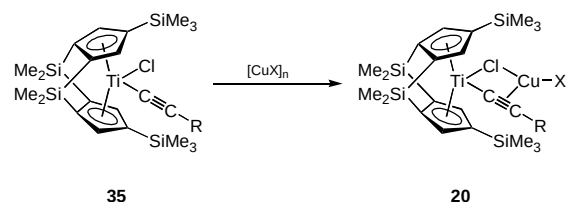


Schema 2 Möglicher Reaktionsmechanismus für die Entstehung von $[\text{Ti}]\text{F}_2$, $[\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{-Bu}]_n$ und $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{-Bu}$ ausgehend von **2x**.

der $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{Ct-Bu})_2$ -Einheit dar. Die Spaltung einer $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-Ti-}\sigma$ -Bindung in **2x** führt über das Intermediat **20e** unter Abscheidung von $1/n[\text{CuC}\equiv\text{CtBu}]_n$ zum Alkinyltitanocenfluorid **34**. Dieses ergibt in einer Dismutation, d.h. unter Austausch der Liganden Fluorid und *t*-Butylacetylid, die Titanocenverbindungen $[\text{Ti}]\text{F}_2$ und $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{Ct-Bu})_2$ (**1c**). Nachfolgend reagiert **1c** als metallorganische π -Pinzette mit einem halben Äquivalent des zuvor freigesetzten $1/n[\text{CuC}\equiv\text{Ct-Bu}]_n$ zum Kupfer(I)acetylid-Komplex **4g**. Unterstützt wird die vorgeschlagene Reaktionssequenz durch die Isolierung der Verbindungen $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{Ct-Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{Ct-Bu}$, $[\text{CuC}\equiv\text{Ct-Bu}]_n$ und $[\text{Ti}]\text{F}_2$ [33, 41, 48].

Unabhängig davon konnte in parallelen Arbeiten gezeigt werden, daß isostrukturelle Verbindungen zu **34** in einfacher Reaktion zugänglich sind [4, 5, 26, 31]. Während die doppelt silylenverbrückten Titanocene $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})]$ [35] (R = einbindiger organischer Rest) in Substanz isoliert und ihr Bau durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden konnte [31], zeigen die unverbrückten Titanocene $[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CR})$ $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}\}$ das für Verbindung **34** in Lösung postulierte Verhalten.

Zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{Ct-Bu})(\text{F})\}\text{CuC}\equiv\text{Ct-Bu}$ (**20e**) analog gebaute Verbindungen konnten durch die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**35**) bzw. $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})(\text{Cl})$ mit $[\text{CuX}]_n$ dargestellt werden (Tab. 2; Abschnitt 2.1) [31].



4.4 Kupfer(I)aryle

Im Vergleich zu den unkomplexierten Kupfer(I)alkyl-Aggregaten $[\text{CuR}^1]_n$, weisen die alkinstabilisierten Kupfer(I)alkyle in $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{CuR}^1$ (**6a–6j**) (Tab. 1) eine wesentlich höhere thermische und kinetische Stabilität im Festkörper sowie in Lösung auf. Ähnliches wird für die in Tab. 1 aufgeführten Kupfer(I)aryl-Komplexe **5a–5m** erwartet. Während die Kupfer(I)-Verbindungen mit F_5C_6 -Gruppen (**5a**) bzw. sterisch anspruchsvollen Resten in der 2- und 6-Position (**5h–5j** und **5m**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper bemerkenswert beständig sind, zeigen die anderen Kupfer(I)aryl-Komplexe (**5b–5g**) in Lösung oberhalb von 25 °C Zersetzungserscheinungen. Die Komplexe **5f** und **5g** mit einer donorfähigen Me_2NCH_2 -Gruppe in *ortho*-Position gestatten einen Einblick in die Reaktivität dieser Verbindungsklasse, da diese Komplexe in ei-

ner selektiv verlaufenden intramolekularen Addition zu den Komplexen **37** umlagern [4, 5, 50].

Die Entstehung der Titan-Kupfer-Alken-Komplexe **37a** und **37b** entspricht der Addition des Kupfer- R^1 -Fragmentes an eine der beiden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden in **5f** bzw. **5g**. Dabei wird die $\text{Cu-C}_{\text{ipso}}$ -Aryl-Bindung in **5f** und **5g** gespalten, der die Knüpfung einer Alken- C_{Aryl} -Bindung zwischen dem C_{ipso} -Atom des R^1 -Liganden und dem C_β -Atom eines der beiden $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Einheiten folgt [50].

Die Molekülstruktur von **37** konnte am Beispiel von **37b** mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse belegt werden (Abb. 13) [50].



In den Verbindungen **37** liegt ein 1,1-Dimetalla-Alken-Baustein vor, in welchem das Titanatom an eine $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ - sowie an eine $\{\mu\text{-C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)[\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2\text{-6-R}^2]\text{Cu}\}$ -Einheit σ -gebunden ist (**37a**: $\text{R}^2 = \text{H}$, **37b**: $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$). Das Kupferatom in **37** weist eine geringfügig verzerrte trigonal-planare Umgebung auf, welches auf Spannungen im sieben-gliedrigen Ring $\text{Cu11-C11-C21-C61-C71-C81-N11}$ zurückzuführen ist. Die Geometrie des Kupferatoms und der Alkeneinheit läßt auf einen σ -Charakter zwischen Cu11 und C11 schließen, während die Ti11-C11 -Bindung am besten

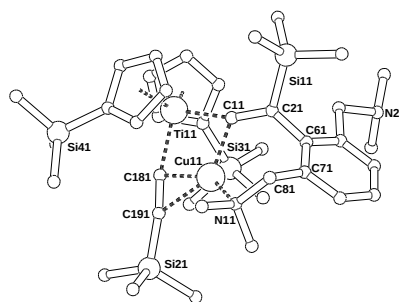
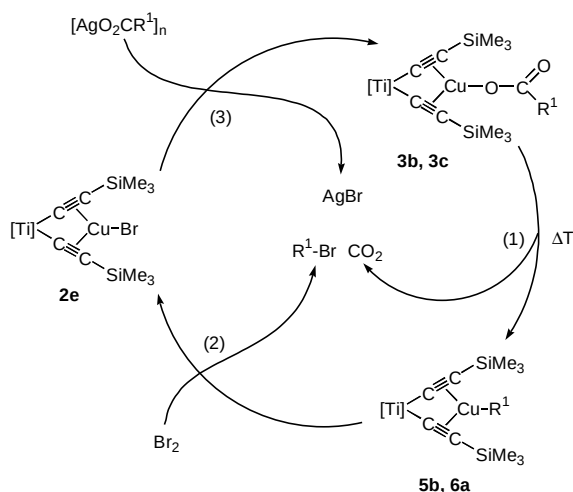


Abb. 13 Molekülstruktur von **37b**. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti11-Cu11 2.639(4), Cu11-C11 2.03(1), Cu11-C181 1.97(2), Cu11-C191 2.24(2), Cu11-N11 2.03(1), C11-C21 1.36(2), C181-C191 1.24(2), Ti11-C11 2.04(1), Ti11-C181 2.15(2); Cu11-C11-Ti11 80.7(5), Ti11-C11-C21 160(1), Cu11-C11-C21 118(1), Ti11-C181-C191 164(1), C181-C191-Si21 163(2), C11-Ti11-C181 95.8(6).

als eine "Bananen"-Bindung beschrieben werden sollte, in welcher die bindenden Orbitale außerhalb der Ti11–C11–Cu11–Einheit liegen [50]. Extended-Hückel-Rechnungen für μ -Methylen-Übergangsmetallkomplexe lassen auf Bindungsverhältnisse analog denen der Walsh-Orbitale im Cyclopropan schließen [51].

4.5 Kupfer(I)carboxylate

In Abschnitt 2.3 wurde die Decarboxylierung von alkinstabilisierten Kupfer(I)carboxylaten zu Kupfer(I)organylen vorgestellt. Diese Reaktion kann als Beispiel für die Hunsdiecker-Reaktion angesehen werden (Schema 3) [52].



Schema 3 Bromierung monomerer Kupfer(I)carboxylate [33] unter Decarboxylierung

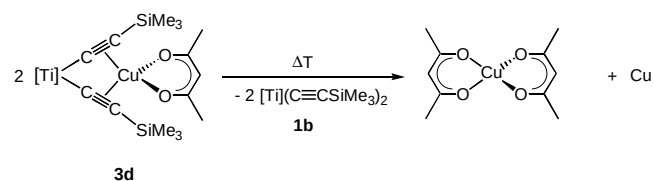
Erwärmt man die Kupfer(I)carboxylate **3b** bzw. **3c**, so wird die Eliminierung von CO₂ beobachtet, und es entstehen die Kupfer(I)organyle **5b** bzw. **6a** (Reaktionsweg 1, Schema 3). Die Umsetzung von **5b** bzw. **6a** mit äquimolaren Mengen Br₂ ergibt unter oxidativer Spaltung der Kupfer-CR¹- σ -Bindung {[Ti](C $\equiv$ CR)₂}CuBr (**2e**) sowie die entsprechenden Organyle R¹-Br (Reaktionsweg 2, Schema 3). **2e** reagiert mit [AgO₂CR¹]_n unter Abscheidung von AgBr zu den Kupfer(I)carboxylaten **3b** und **3c** (Reaktionsweg 3, Schema 3) [33].

4.6 Gruppe-11-Metallazid- und -Metalldiketonato-Verbindungen

Die Kupfer(I)-Komplexe {[Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)₂}CuN₃ (**2k**) und {[Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)₂}Cuacac (**3d**) eignen sich als Ausgangsverbindungen zur Erzeugung von Kupferfilmen auf unterschiedlichen Substraten [21, 41, 45].

Das Kupfer(I)azid **2k** bildet unter Freisetzung von molekularem Stickstoff [Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)₂ (**1b**) und

Cu(0). Im Vergleich dazu erhält man im CVD-Prozess von **3d** durch Disproportionierung Cu(II)(acac)₂ und Cu(0) neben **1b** [21, 41, 45].

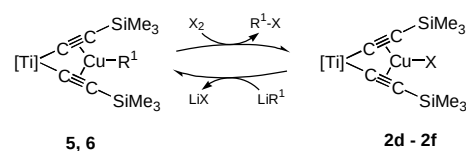


Silberfilme können ausgehend von den zu den Verbindungen **2k** und **3d** isostrukturellen Silberkomplexen **7h** und **8b** (Tab. 1) erzeugt werden [41]. Details über die Abbaureaktion sind nicht bekannt, wohingegen der Abbau im Fall der Kupferverbindungen **2k** und **3d** eindeutig aufgeklärt werden konnte [21, 41].

4.7 Organyltransferreaktionen

Monomere Gruppe-11-Organyl-Metallkomplexe von Kupfer(I) und Silber(I) lassen sich für Organyltransferreaktionen in der organischen und metallorganischen Synthese einsetzen [4, 5, 33, 41, 47]. Exemplarisch werden einige Beispiele nachfolgend vorgestellt.

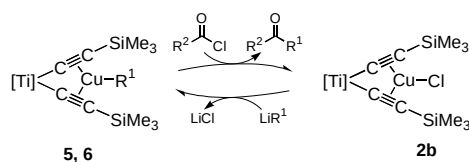
Bringt man Organo-Kupfer(I)-Verbindungen (**5**, **6**) mit äquimolaren Mengen an Halogenen X₂ zur Reaktion, so erhält man die entsprechenden organischen Halogenide R¹-X (X = Cl, Br, I) und {[Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)₂}CuX (**2d**: X = Cl; **2e**: X = Br; **2f**: X = I). Die Komplexe **2d** – **2f** können durch Umsetzung mit z.B. R¹-Li wieder in die Ausgangsstoffe **5** und **6** zurückgeführt werden.



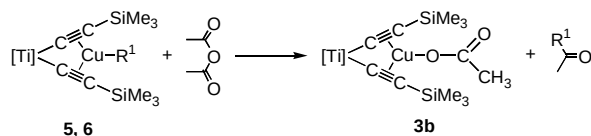
An Stelle von X₂ können auch organische Halogenide R²-X oder die Cyanide ICN sowie Me₃SiCN eingesetzt werden; dabei bilden sich {[Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)₂}CuX (**2d** – **2f**) und R¹-R² (Umsetzung von **5** bzw. **6** mit R²-X) oder {[Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)₂}CuCN (**2g**) und R¹-I bzw. R¹-SiMe₃ (Umsetzung von **5** bzw. **6** mit ICN oder Me₃SiCN) [33, 34, 47].

Ähnliche Reaktionen wie **5** und **6** gegenüber X₂ und R²-X zeigen die Titan-Silber-Alkyl- bzw. -Aryl-Verbindungen **8h** – **8j** bzw. **9a** – **9d** (Tab. 1).

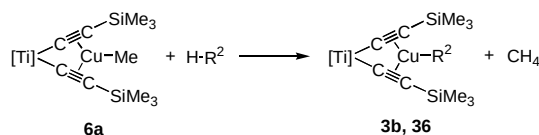
Weitere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen sind in der Umsetzung von **5** und **6** mit Säurehalogeniden R²COCl, einer Gilman-Typ-Reaktion, unter Bildung von **2b** und R²COR¹ gegeben [33, 34, 49].



Ganz analog verhalten sich die Komplexe **5** und **6** gegenüber Essigsäureanhydrid. Als Produkte erhält man **3b** und die Ketone $R^1C(O)Me$ [33, 34].



Als Beispiel für eine Alkylmetathese ist die Umsetzung von **6a** mit $H-R^2$ ($R^2 = CO_2CH_3$, $C\equiv CCO_2CH_3$) zu nennen. Unter Eliminierung von CH_4 entstehen die Kupferorganyle $\{[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2\}CuR^2$ (**3b**: $R^2 = CO_2Me$, **36**: $R^2 = C\equiv CCO_2Me$) in sehr guter Ausbeute [33, 34].



Die Autoren danken den Drs. M. Herres, M. D. Janssen (Arbeitsgruppe Prof. G. van Koten, Universität Utrecht, Niederlande), K. Köhler, S. Blau, I. Y. Wu, N. Mansilla sowie den Dipl.-Chem. S. Weinmann, Chr. Weber, S. Back, W. Frosch, J. Kralik, Th. Stein und A. del Villar für ihre fruchtbaren und kreativen Beiträge.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sind wir den Röntgenographen Drs. B. Nuber, H. Pritzkow, A. L. Spek (Universität Utrecht, Niederlande) und insbesondere Herrn Dr. L. Zsolnai dankbar.

Ohne die finanzielle Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fond der Chemischen Industrie, der Volkswagenstiftung, der Hermann-Schlosser-Stiftung (Degussa AG, Frankfurt) sowie der Konrad-Adenauer-Stiftung wären die diesem Review zugrunde liegenden Arbeiten nicht möglich gewesen. Der Degussa-AG/Hanau und Wacker GmbH/Burghausen sind wir für großzügige Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet.

Für zahlreiche Diskussionen danken wir den Herren Prof. Dr. G. Huttner und Prof. Dr. G. van Koten.

Für die Gestaltung dieses Manuskriptes sind wir Frau U. Stöß und Frau S. Ahrens zu Dank verbunden.

5 Literatur

- [1] a) H. Lang, D. Seyferth, Z. Naturforsch. **1990**, 45b, 212 und dort zit. Lit. Ähnliche Systeme: b) G. L. Wood, C. B. Knob-

- ler, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem. **1989**, 28, 382. c) A. Seibald, P. Fritz, B. Wrackmeyer, Spectrochim. Acta, Part A, **1985**, 41A, 1405. d) R. Jimenez, M. C. Barral, V. Moreno, A. Santos, J. Organomet. Chem. **1979**, 174, 281. e) A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, J. Organomet. Chem. **1970**, 23, 165. f) J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. **1969**, 17, 87
- [2] Organische π -Pinzetten: a) F. Vögtle, Th. Papkalla, H. Koch, M. Nieger, Chem. Ber. **1990**, 123, 1097 und dort zit. Lit. b) C. W. Chen, H. W. Whitlock, J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 4921
- [3] H. Lang, K. Köhler, S. Blau, Coord. Chem. Rev. **1995**, 143, 113 und dort zit. Lit.
- [4] H. Lang, M. Weinmann, Synlett **1996** 1 und dort zit. Lit.
- [5] H. Lang, G. Rheinwald, Chem. Rev., eingereicht
- [6] K. Yasufuku, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1972**, 43, 2664
- [7] a) H. Lang, W. Imhof, Chem. Ber. **1992**, 125, 1307. b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1993**, 66, 429. c) H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, Organometallics **1995**, 14, 3216
- [8] a) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, Synlett **1996**, 112 und dort zit. Lit. b) S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, U. Rosenthal, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 1753. c) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, Organometallics **1994**, 14, 2261
- [9] a) H. Lang, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. **1991**, 406, C5. b) H. Lang, M. Herres, W. Imhof, J. Organomet. Chem. **1994**, 465, 283
- [10] a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, J. Organomet. Chem. **1991**, 409, C7. b) M. Herres, H. Lang, J. Organomet. Chem. **1994**, 480, 235
- [11] M. Ciriano, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, H. Wadepohl, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1749
- [12] H. Lang, I. Y. Wu, S. Weinmann, Chr. Weber, B. Nuber, J. Organomet. Chem. **1997**, 541, 157
- [13] a) J. R. Berenguer, L. R. Falvello, J. Fornies, E. Lalinde, M. Tomas, Organometallics **1993**, 12, 6. b) J. R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, A. Martin, Angew. Chem. **1994**, 106, 2196; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, 33, 2083
- [14] a) S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, Organometallics **1993**, 12, 2820. b) V. Varga, K. Mach, G. Schmid, U. Thewalt, J. Organomet. Chem. **1994**, 475, 127. c) V. Varga, J. Hiller, M. Polasek, U. Thewalt, K. Mach, J. Organomet. Chem. **1996**, 514, 219. d) V. Varga, J. Hiller, M. Polasek, U. Thewalt, K. Mach, J. Organomet. Chem. **1996**, 515, 57. e) V. Varga, K. Mach, J. Hiller, U. Thewalt, J. Organomet. Chem. **1996**, 506, 109
- [15] a) K. Köhler, S. J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, Organometallics **1997**, 16, 4970. b) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1996**, 2043
- [16] a) S. Back, H. Pritzkow, H. Lang, Organometallics **1998**, 17, 41. b) S. Back, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, J. Organomet. Chem., im Druck. c) S. Back, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1997
- [17] a) H. Lang, K. Köhler, B. Schiemenz, J. Organomet. Chem. **1995**, 495, 135. b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, Organometallics **1993**, 12, 5008. c) M. Enders, K. Köhler, W. Frosch, H. Pritzkow, H. Lang, J. Organomet. Chem. **1997**, 538, 163. d) M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, Inorg. Chem. **1996**, 35, 2476
- [18] a) M. D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 925. b) M. D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J.

- Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 4817. c) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, J. Strähle, Organometallics, im Druck
- [19] a) M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, Organometallics **1995**, *14*, 1098. b) K. Köhler, M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A. L. Spek, G. van Koten, H. Lang, Chemistry, A European Journal, eingereicht
- [20] a) H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, J. Organomet. Chem. **1995**, *505*, 85. b) H. Lang, S. Weinmann, I. Y. Wu, T. Stein, A. Jacobi, G. Huttner, J. Organomet. Chem., im Druck
- [21] H. Lang, K. Köhler, M. Büchner, Chem. Ber. **1995**, *128*, 525
- [22] H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, Chem. Ber. **1995**, *128*, 519
- [23] Weitere Übergangsmetallstabilisierte monomere Kupfer(I)X- und Silber(I)X-Bausteine: a) S. Yamazaki, A. J. Deeming, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1993**, 3051. b) J. Fornies, E. Lallinde, F. Martinez, M. T. Moreno, A. J. Welch, J. Organomet. Chem. **1993**, *455*, 271. c) O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2311. d) O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, A. D. Redhouse, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 855. Hauptgruppenelement-stabilisierte monomere Kupfer(I)X- und Silber(I)X-Fragmente: e) X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 9668. f) S. Gambarota, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, Organometallics **1984**, *8*, 2724. g) R. Uson, A. Laguna, A. Uson, P. G. Jones, K. Meyer-Base, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1988**, 341
- [24] S. Weinmann, H. Lang, unveröffentlicht
- [25] S. Blau, Dissertation, Universität Heidelberg 1995
- [26] a) H. Lang, Chr. Weber, Organometallics **1995**, *14*, 4415
b) Chr. Weber, Diplomarbeit Heidelberg 1995
- [27] T. Stein, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1997
- [28] S. Weinmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1994
- [29] G. Schmidt, N. Schittenhelm, U. Behrens, J. Organomet. Chem. **1995**, *496*, 49 und dort zitierte Literatur
- [30] H. Lang, S. Blau, H. Pritzkow, L. Zsolnai, Organometallics **1995**, *14*, 1850
- [31] H. Lang, W. Frosch, I. Y. Wu, S. Blau, B. Nuber, Inorg. Chem. **1996**, *35*, 6266
- [32] G. van Koten, J. G. Noltes, in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Oxford 1984 und dort zit. Lit. b) G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski, in "Comprehensive Organometallic Chemistry II", Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press 1996 und dort zitierte Literatur. c) G. Bähr, B. Bähr, in Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970 XIII/1, 735. d) A. Jukes, Adv. Organomet. Chem. **1974**, *12*, 215. e) P. P. Power, Progress in Inorg. Chem. **1991**, *39*, 76. f) A. Camus, N. Marsich, G. Nardini, L. Randaccio, Inorg. Chim. Acta **1977**, *23*, 131. g) D. W. Stephan, Coord. Chem. Rev. **1988**, *95*, 41
- [33] H. Lang, W. Frosch, in "Selective Reactions of Metal-Activated Molecules", Eds. H. Werner, P. Schreier, Vieweg-Verlag **1998**, 177
- [34] W. Frosch, H. Lang, unveröffentlicht
- [35] a) P. M. Jeffries, S. R. Wilson, G. S. Girolami, J. Organomet. Chem. **1993**, *499*, 203. b) P. J. J. A. Timmermans, A. Mackor, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, J. Organomet. Chem. **1984**, *276*, 287. c) G. S. Lewandos, D. A. Gregston, F. R. Nelson, J. Organomet. Chem. **1976**, *118*, 363. d) R. G. Salomon, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **1973**, *95*, 1889. e) R. G. Salomon, J. K. Kochi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 559. f) F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs, S. Müller, Acta Cryst. **1993**, *C46*, 1652. g) F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger, E. Weiss, J. Organomet. Chem. **1993**, *448*, C10. h) F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, J. Organomet. Chem. **1993**, *456*, 293. i) F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss, U. Behrens, J. Organomet. Chem. **1993**, *456*, 299. j) F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens, E. Weiss, J. Organomet. Chem. **1991**, *418*, 421. k) D. L. Reger, M. F. Huff, Th. A. Wolfe, R. D. Adams, Organometallics **1989**, *8*, 848
- [36] a) F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, J. Organomet. Chem. **1994**, *472*, 365 und dort zit. Lit. b) M. Hakansson, K. Wettström, S. Jagner, J. Organomet. Chem. **1991**, *421*, 347. c) K. M. Chi, H. K. Shin, M. H. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, Inorg. Chem. **1991**, *30*, 4293. d) H. L. Aalten, G. van Koten, E. Riethorst, C. H. Stam, Inorg. Chem. **1991**, *28*, 4140. e) D. L. Reger, M. F. Huff, Organometallics **1990**, *9*, 2807. f) J. D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 647. g) J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, Inorg. Chem. **1988**, *27*, 2201. h) J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, Organometallics **1987**, *6*, 676. i) A. C. Ukwueze, S. R. Landor, Spectroscopic Chim. Acta **1984**, *40A*, 433. j) Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th. Ed., Organocopper Compounds, Part 4, Springer Verlag, Berlin 1987. k) D. W. Macomber, M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 5325. l) G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, Angew. Chem. **1982**, *94*, 445; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1982**, *21*, 437; Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1061. m) M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, Inorg. Chem. **1992**, *21*, 4324. n) G. G. Aleksandrov, I. R. Golding, S. R. Sterlin, A. M. Sladkov, Y. T. Struchkov, I. A. Garbuzova, V. T. Aleksanyan, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **1980**, *29*, 2679
- [37] a) R. Strauch, B. Dempe, R. Kempe, W. Dietzsch, J. Sieler, E. Hoyer, Z. anorg. allg. Chem. **1994**, *620*, 498. b) U. Kleinritz, R. Mattes, Chem. Ber. **1994**, *127*, 605. c) W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, Chem. Ber. **1994**, *127*, 631. d) V. W. W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, Organometallics **1993**, *12*, 2383. e) J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, Organometallics **1993**, *12*, 2213. f) F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt, E. Weiss, J. Organomet. Chem. **1993**, *436*, 249. g) K. M. Chi, T. S. Corbitt, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, J. Organomet. Chem. **1993**, *449*, 181. h) M. Munakata, S. Kitagawa, I. Kawada, M. Maekawa, H. Shimono, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1992**, 2225. i) X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 9668. j) H. Chen, M. M. Olmstead, S. C. Shoner, P. P. Power, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1992**, 451. k) B. Lenders, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, Organometallics **1991**, *10*, 786. l) B. Lenders, W. Kläui, Chem. Ber. **1990**, *123*, 2233. m) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, Organometallics **1989**, *8*, 1067. n) A. Camus, N. Marsich, J. Organomet. Chem. **1979**, *174*, 121. o) D. M. Knotter, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 5895. p) R. Uson, A. Laguna, A. Uson, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1988**, 341. q) G. M. Villacorta, D. Gibson, I. D. Williams, E. Whang, S. J. Lippard, Organometallics **1987**, *6*, 2426. r) G. Wehmann, G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, M. A. Rotteveel, C. H. Stam, Organometallics **1988**, *7*, 1477. s) J. S. Thompson, J. F. Whitney, Inorg. Chem. **1984**, *23*, 2813. t) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, C. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1156. u) P. W. R. Corfield, G. J. Gainsford, Acta Cryst. **1970**, *83*, v. A. J. Carty, A. Efraty, Can. J. Chem. **1968**, *46*, 1598. w) P. W. R. Corfield, H. M. M. Shearer, Acta Cryst. **1966**, *21*, 957. x) G. E. Coates, C. Parkin, J. Inorg. Nucl. Chem. **1961**, *22*, 59
- [38] J. Kralik, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1996
- [39] a) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, Inorg. Chem. **1978**, *17*, 2187
b) K. M. Merz, R. Hoffmann, Inorg. Chem. **1988**, *27*, 2120
c) E. T. Knight, L. K. Myers, M. E. Thompson, Organo-

- metallics **1992**, *11*, 3691
- [40] z.B. R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, **1979**, *17*, 323
- [41] K. Köhler, Dissertation, Universität Heidelberg 1996
- [42] A. J. Leusink, G. van Koten, J. W. Marsmann, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 419
- [43] J. Blenkins, H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 251
- [44] z.B. a) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *131*, 1
b) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *115*, 141
c) R. J. Lancashire, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, R. P. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford 1987, 5
- [45] a) M. Herres, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1990
b) M. Herres, Dissertation, Universität Heidelberg 1993
- [46] C. Glaser, *Chem. Ber.* **1869**, *2*, 422
- [47] W. Frosch, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1995
- [48] K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 31
- [49] H. Gilman, J. M. Straley, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, *55*, 821
- [50] M. D. Janssen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *505*, 123
- [51] P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 554
- [52] H. Hunsdiecker, C. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 291. b) J. Cason, D. M. Walba, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 669. c) K. Herweg, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 363

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Heinrich Lang

Technische Universität Chemnitz

Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie

Straße der Nationen 62

D-09111 Chemnitz

Fax: Internat. code (0) 0371-531-1833

E-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de