

Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe von 1,6-Cyclododecadiin und 1,7-Cyclododecadiin

Rolf Gleiter^{*a}, Michael Karcher^a, Detlef Kratz^a, Manfred L. Ziegler^b und Bernhard Nuber^b

Organisch-^a und Anorganisch-Chemisches^b Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 16. Januar 1990

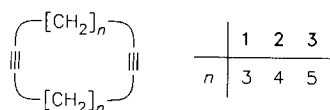
Key Words: Silver complexes / Copper complexes / Dialkyne ligands / 1,6-Cyclododecadiyne / 1,7-Cyclododecadiyne

Silver(I) and Copper(I) Complexes of 1,6-Cyclododecadiyne and 1,7-Cyclododecadiyne

The reactions of 1,6-cyclododecadiyne (**1**), 1,7-cyclododecadiyne (**2**), and 1,8-cyclotetradecadiyne (**3**) with silver(I) triflate and copper(I) triflate yield colourless crystals: $[\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{AgCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**4**), $[\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{CuCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**5**), $[\text{C}_{12}\text{H}_{16} \cdot \text{AgCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**6**), $[\text{C}_{12}\text{H}_{16} \cdot \text{CuCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**7**), and $[\text{C}_{14}\text{H}_{20} \cdot \text{AgCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**8**). The spectroscopic data of **4–8** indicate a weak interaction between the triple bonds and the metal ion. In the crystal structure of **4** double-strands of 1,6-cyclododecadiyne rings in the chair conformation are coupled by $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Ag}$ units to form a two-dimensional network. The X-ray analysis of single crystals of

6 and **7** reveals twelve-membered rings that are connected by silver or copper ions, respectively. Each triflate ligand in **6** and **7** uses two of its oxygen atoms to coordinate two different metal centers. The result is a complex three-dimensional network. In the case of the silver complex **8**, the X-ray analysis also exhibits a similar polymeric structure. Only slight differences of the structural parameters are observed on comparison of the free cyclic dialkyne and that bound to a metal in **4**, **6**, and **7**. The conformation of the 10- or 12 membered rings in **1** and **2** are more or less identical to those in **4** or **6** and **7**.

Während die Zahl der bekannten Silber(I)- und Kupfer(I)-Olefin-Komplexe Legion ist¹⁾, gibt es nur wenige gut charakterisierte Alkin-Silber(I)-²⁾ und Kupfer(I)-Komplexe³⁾. Ausgangspunkt unserer Untersuchungen zur Komplexbildung cyclischer Diacetylene waren PE-spektroskopische Untersuchungen und MO-Rechnungen an 1,6-Cyclododecadiin⁴⁾ (**1**). Sie führten zur Voraussage, daß Elektrophile bei **1** aufgrund der vorhandenen starken Wechselwirkung zwischen den „in-plane“- π -MOs und hochliegenden σ -MOs der Propano-Ketten, in der Molekülebene angreifen sollten. Bei 1,7-Cyclododecadiin (**2**) ist eine Voraussage weniger eindeutig zu treffen, da alle vier π -MOs sehr eng beieinander liegen⁴⁾. Um den oben genannten Reaktionsverlauf zu testen, setzten wir cyclische Diacetylene mit verschiedenen Übergangsmetall-Verbindungen, wie z. B. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt um^{5,6)}. In dieser Arbeit wird über Untersuchungen an **1–3** mit Silber-trifluormethansulfonat (AgCF_3SO_3) und Kupfer-trifluormethansulfonat (CuCF_3SO_3) berichtet.



Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Die Umsetzung von **1–3** mit AgCF_3SO_3 wird in THF durchgeführt. Man erhält in allen drei Fällen weiße Niederschläge der Zusammensetzung $[\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{AgCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**4**), $[\text{C}_{12}\text{H}_{16} \cdot \text{AgCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**6**) und $[\text{C}_{14}\text{H}_{20} \cdot \text{AgCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**8**). Die Umsetzung von **1** und **2** mit Kupfer(I)-triflat erfolgt ebenfalls in THF als Lösungsmittel. Sie führt zu unlöslichem, farblosem $[\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{CuCF}_3\text{SO}_3]_n$ (**5**), bzw. $[\text{C}_{12}\text{H}_{16} \cdot \text{CuCF}_3\text{SO}_3]_n$

(**7**). Die charakteristischen IR- und NMR-Daten der fünf Komplexe sind in Tab. 1 mit den Daten der freien Diacetylene verglichen. Danach erfolgt in allen Fällen nur eine

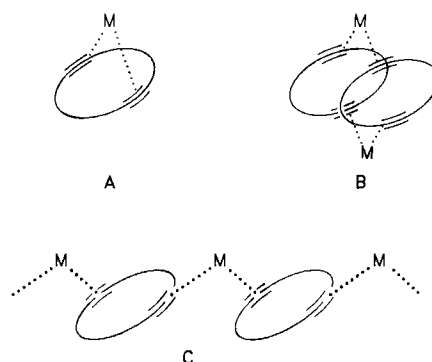
Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten von **1–3** und **4–8**

	¹ H-NMR ([D ₆]Aceton)	¹³ C-NMR ([D ₆]Aceton)	IR (KBr) [cm ⁻¹]
1	2.19–2.83 (m, 8 H) 1.58–1.65 (m, 4 H)	83.62 26.25 20.17	2282 2224
4	2.36–2.41 (m, 8 H) 1.70–1.75 (m, 4 H)	83.20 26.12 20.59	2160 2230
5	2.45–2.49 (t, 8 H) 1.76–1.78 (m, 4 H)	85.15 26.17 21.58	2076
	3.4 (br., 2H, THF) 1.6 (br., 2H, THF)	71.0 (THF) 27.33 (THF)	
2	2.02–2.08 (m, 8 H) 1.60–1.69 (m, 8 H)	82.46 28.91 20.04	2270 2220
6	2.10–2.21 (br., 8 H) 1.68–1.78 (br., 8 H)	82.01 28.27 19.57	2332
7	2.25–2.38 (br., 8 H) 1.7–1.8 (br., 8 H)	84.83 28.37 20.79	2385
3	2.14–2.18 (m, 8 H) 1.70–1.80 (m, 4 H) 1.38–1.47 (m, 8 H)	81.21 28.70 27.47 18.89	2204
8	2.26–2.32 (m, 8 H) 1.67–1.84 (m, 4 H) 1.41–1.59 (m, 8 H)	81.26 28.70 27.43 19.25	2230 2172

geringe Änderung der Valenzschwingung der Dreifachbindung. Ein systematischer Gang dieser Änderung läßt sich jedoch nicht erkennen, wobei betont werden muß, daß die Signalintensität der Streckschwingung der Acetylen-Einheit extrem schwach ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man eine leichte Tieffeldverschiebung der Protonen. Die aussagekräftigsten Verschiebungen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die Änderungen der Resonanzlagen der sp-hybridisierten Alkin-Kohlenstoff-Atome, da hier ein direktes Maß der Umhybridisierung (sp \rightarrow sp 2) registriert werden kann. Die Daten in Tab. 1 machen deutlich, daß die Größenordnung der NMR-Verschiebungen, die durch das Metall-Kation induziert werden, fast unabhängig von der Ringgröße zwischen -0.45 und $+0.05$ ppm für Silber und 1.53 und 2.37 ppm für Kupfer beträgt. Diese relativ kleinen Verschiebungsänderungen lassen sich dadurch erklären, daß sowohl beim gespannten 10-Ring **1** als auch bei den weniger gespannten 12- und 14-Ringen in **2** bzw. **3** durch die Komplexbildung kaum eine Abwinkelung der sp-Kohlenstoff-Atome in Richtung eines Alkens induziert wird. Insgesamt ruft das kleinere Kupfer(I)-Ion durch seine größere Ladungsdichte im Vergleich zum Silber(I)-Ion stärkere Änderungen hervor.

Zufriedenstellende Elementaranalysen werden für alle Komplexe bis auf den Cu^{I} -1,6-Cyclodecadiin-Komplex **5** erhalten. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum befindet sich bei **5** pro Moleküleinheit ein halbes Äquivalent THF in der Liganden-

sphäre. Dies geht aus dem Verhältnis der beobachteten $^1\text{H-NMR}$ -Signale (Tab. 1) hervor. Der störende Einfluß von THF [in Form von Solvensmolekülen an $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$] wurde schon bei der Darstellung des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -Komplexes von 1,2:5,6:9,10-Tribenzocyclododeca-1,5,9-trien-3,7,11-triin festgestellt^{3a)}. Die Tatsache, daß Lösungen von **5** in THF, Aceton oder Ether, beim Versuch einen Einkristall zu züchten, sich unter Zersetzung des Komplexes grün färbten, legt die Vermutung nahe, daß eingeschlossenes THF durch Kupfer-Katalyse polymerisiert wird⁷⁾. Die durch Licht oder Wärme induzierte Polymerisation von THF geht mit der Disproportionierung der Cu^{I} -Ionen einher (grüne Farbe: Cu^{II} -Ionen, Kupfer-Niederschlag). Setzt man Cu^{II} -Triflat mit



Tab. 2. Kristallstrukturdaten von **4**, **6**–**8**

	4	6	7	8
Formel	$[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{12})\text{SO}_3\text{CF}_3]_n$	$[\text{Ag}(\text{C}_{12}\text{H}_{16})\text{SO}_3\text{CF}_3]_n$	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{16})_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]_n$	$[\text{Ag}(\text{C}_{14}\text{H}_{20})\text{SO}_3\text{CF}_3]_n$
Kristallgröße [mm]	$0.6 \times 0.5 \times 0.5$	$0.38 \times 0.53 \times 0.76$	$0.17 \times 0.30 \times 0.50$	$0.26 \times 0.45 \times 0.57$
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	rhombisch	monoklin	rhombisch
Meßtemperatur [°C]	20	20	20	20
Raumgruppe	$P2_1/n$	$D_2^2-P2_12_1(19)$	$C_2^2C_2(5)$	$Pna2_1C_2v^3(33)$
a [Å]	10.177(9)	9.038(4)	19.61(1)	9.206(4)
b [Å]	9.763(4)	9.991(4)	9.409(6)	10.418(5)
c [Å]	13.221(9)	16.731(8)	20.32(1)	18.558(9)
β [°]	91.20(6)		125.31(4)	
$D_{\text{ber.}}$ [g/cm 3]	1.97	1.83	1.62	1.66
V [Å 3]	1313.3	1510.8	3059.5	1779.9
Z	4	4	4	4
μ [cm $^{-1}$]	17.07	14.90	15.97	12.7
$F(000)$ [e]	768	832	1520	896
Scan	Θ/Ω	Θ/Ω	Θ/Ω	Θ/Ω
Gerät	AED II	AED II	AED II	AED II
$(\sin \Theta/\lambda)_{\text{max}}$	0.672	0.765	0.576	0.625
hkl -Bereich	+14, -14, ± 19	+15, +16, +27	± 23 , +11, +24	+12, +14, +24
gem./unabh. Refl.	3230/3030	3084/2889	2754/2113	1220/1220
$R_{\text{int.}}$	0.045	0.065	0.04	0.07
	$I > 2.5 \sigma(I)$	$I > 2.5 \sigma(I)$	$I > 2.5 \sigma(I)$	$I > 2.5 \sigma(I)$
Abs.-Korr.	empirisch	empirisch	empirisch	empirisch
rel. Trans.	0.65/1.00	0.78/1.00	0.75/1.00	0.86/1.00
H-Atome	fixiert	fixiert	fixiert	fixiert
Restelektronendichte (max/min) [e/Å 3]	1.00/-1.00	3.6/-1.4	0.56/-0.43	1.23/-0.94
R	0.045	0.065	0.041	0.07
R_w	0.039	0.055	0.034	0.057
w	$1/\sigma(F_{h,k,l})^2$	$1/\sigma(F_{h,k,l})^2$	$1/\sigma(F_{h,k,l})^2$	$1/\sigma(F_{h,k,l})^2$

1 μm , so läßt sich nur ein polymeres Material erhalten. (Wir vermuten, daß die Lewis-Acidität von Cu^{II} zu groß ist.)

Die bisher diskutierten spektroskopischen Daten lassen keine Unterscheidung zu, ob monomere (A), dimere (B), oli-

gomere oder polymere (C) Addukte zwischen Metall und cyclischen Diacetylen vorliegen. Der $\text{Ag}(\text{I})$ -Triflat-Komplex von 1,8-Cyclotetradecadiin (**8**) ist aufgrund von NMR-Daten in der Literatur^{2a)} als monomere Spezies formuliert. Wie

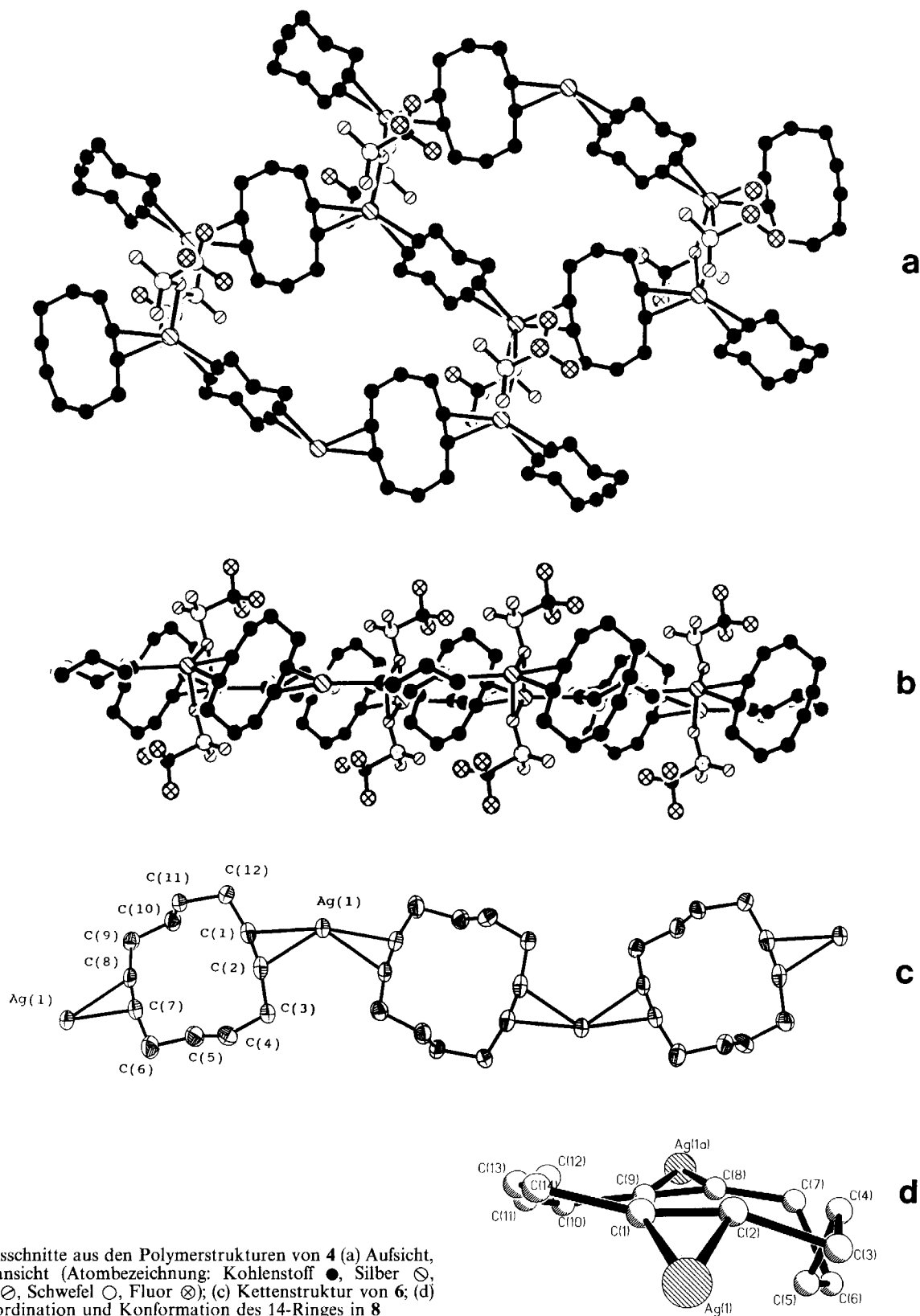


Abb. 1. Ausschnitte aus den Polymerstrukturen von **4** (a) Aufsicht, (b) Seitenansicht (Atombezeichnung: Kohlenstoff ●, Silber ○, Sauerstoff ⊙, Schwefel ○, Fluor ⊗); (c) Kettenstruktur von **6**; (d) Koordination und Konformation des 14-Ringes in **8**

untenstehend diskutiert wird, ist diese Formulierung jedoch sehr fraglich.

Strukturen

Alle fünf Komplexe sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Es gelang uns, in vier Fällen Einkristalle aus Aceton zu erhalten. Es handelt sich dabei um die Komplexe **4** und **6–8**. Die erhaltenen Kristallstrukturdaten sind in Tab. 2 zusammengefasst. In Abb. 1 sind Ausschnitte aus den dreidimensionalen Polymerstrukturen von **4**, **6** und **8** wiedergegeben.

Aus den Darstellungen in Abb. 1 ist ersichtlich, daß sich in den Beispielen das Metall-Ion zwischen den Cyclodiin-Einheiten befindet. Die Abstände zu den sp-Kohlenstoff-Atomen betragen im Mittel 2.41 Å bei **4** und **6** und **8**, sowie 2.11 Å bei **7**. Im Kristall von **4** liegt das Diin in der Sessel-

konformation vor; die beiden gegenüberliegenden Dreifachbindungen verlaufen parallel zueinander. Auch in **8** findet man eine nahezu parallele Anordnung der beiden Dreifachbindungen innerhalb des Rings [Abweichung von der Parallelität $4.8(10)^\circ$], wobei eine der $-\text{[CH}_2\text{]}_5\text{-Ketten}$ in der durch die vier sp-Kohlenstoff-Atome gebildeten Ebene liegt, während die zweite Kette aus dieser Ebene heraus gedreht ist (Abb. 1d). In den Kristallen von **6** und **7** nimmt das 1,7-Cyclododecadiin die verdrehte Sessel-Sessel-Konformation ein; die beiden gegenüberliegenden Dreifachbindungen in **6** und **7** sind unter einem Winkel von $30.4(3)^\circ$ (**6**) bzw. $32.5(4)^\circ$ (**7**) gekreuzt. Analoge Konformationen finden sich im Kristall der unkomplexierten Diene **1** und **2**⁴. Im Kristall von **4** ist die Ebene, die in einem $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ -Molekül von den beiden Acetylen-Einheiten gebildet wird, gegenüber der entsprechenden Ebene im Nachbarmolekül (vgl. Abb. 1) um $55.6(1)^\circ$

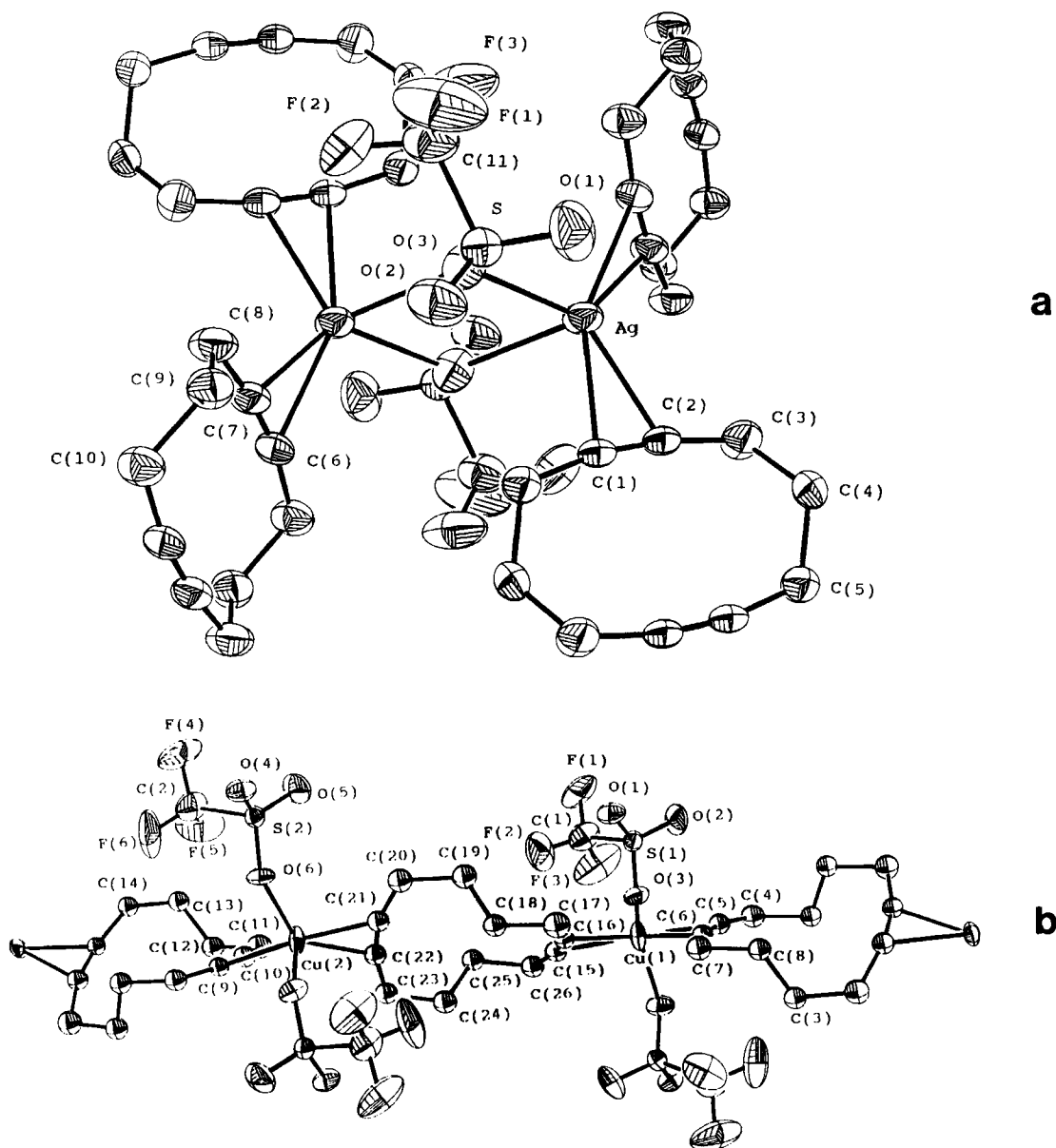


Abb. 2. Koordination des Metall-Atoms an zwei Alkin-Funktionen und zwei Sauerstoff-Atomen des Triflat-Liganden (a) zu Doppelsträngen in **4** und (b) zu einem dreidimensionalen Netzwerk in **7** (Ausschnitt); die Metall-Atome sind durch schwarze Ellipsoide verdeutlicht

gedreht. Im Gegensatz zu den Ag-Verbindungen von **1**, **2** und **3** liegen in dem Kupfer-Komplex **7** zwei kristallographisch verschiedene Cu^I-Kationen vor (siehe auch Abb. 2). Daraus resultieren drei unterschiedlich koordinierte 12-Ringe, die sich aber in ihrer Konformation kaum unterscheiden. (In Tab. 2 und 3 sind Abstandsmittelwerte angegeben.)

Abb. 2 zeigt die Umgebung des Metalls in **4** und **7**. Von Interesse ist zum einen die Koordinationsweise des mehrzähligen Triflat-Liganden und die daraus resultierende makroskopische Vernetzung, zum anderen das Koordinationspolyeder des Metall-Atoms.

Das Trifluormethansulfonat-Anion kann ein, zwei oder drei seiner Sauerstoff-Atome zur Koordination heranziehen. Für Cu^I-Triflat-Verbindungen sind alle drei Möglichkeiten bekannt^{3b}). In den hier vorgestellten Strukturen koordiniert jeweils ein Triflat-Anion mit zwei Metall-Atomen, dabei fungieren in **4** zwei Triflat-Anionen mit je einem Sauerstoff-Atom als Brücke zwischen zwei (gleichen) [(C₁₀H₁₂)Ag]⁺-Einheiten. Dazu ist noch zu bemerken, daß die Verbrückung nicht vollkommen symmetrisch ist, so daß als verbrückendes Element Rauten aus je zwei Silber- und Sauerstoff-Atomen entstehen (s. Abb. 3). Makroskopisch gesehen entstehen im Kristallverband Doppelstränge, die eine zweidimensionale Schicht ergeben (Abb. 1a, b).

Im Gegensatz dazu findet man bei **6**, **7** und **8**, daß jede Triflat-Einheit mit zwei ihrer Sauerstoff-Atome an zwei (ver-

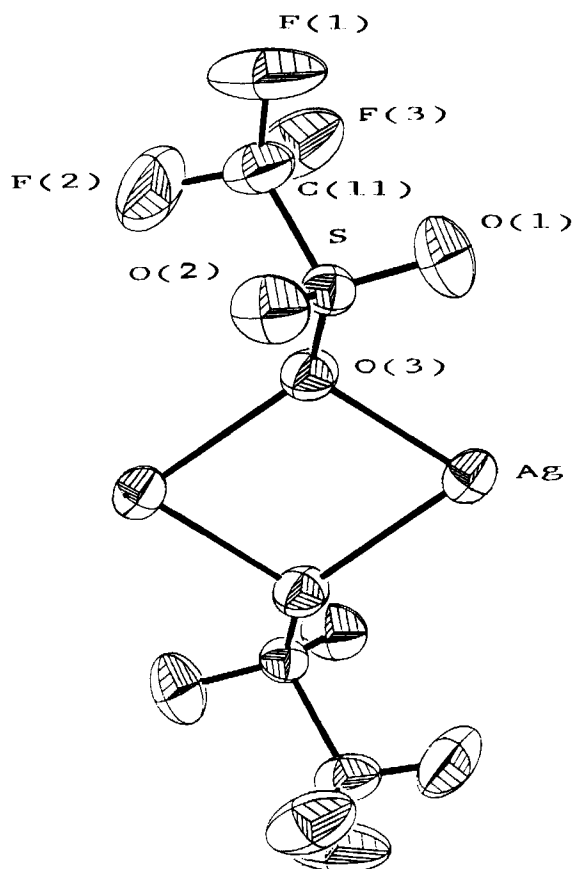


Abb. 3. Verbrückende Rauten-Einheit, die zur makroskopischen Vernetzung von **4** beiträgt

schiedenen) Metall-Zentren koordiniert ist (Abb. 2b). Das Resultat ist eine komplexe dreidimensionale Vernetzung der [M(C₁₂H₁₆)_n]- und [M(C₁₄H₂₀)_n]-Ketten.

Die Koordinationspolyeder am Metall weisen für Ag und Cu keine typische Symmetrie (z. B. Tetraeder oder Oktaeder) auf. Die Mittelpunkte der Dreifachbindungen (X, X') bilden mit dem Metall im Durchschnitt einen Winkel von ca. 137° [bei **4** 131.2(1)°, bei **6** 138.8(3)°, bei **7** 138.8(4)° bzw. 133.9(4)°, bei **8** 146.5(10)°] während der O—M—O-Winkel ca. 79° beträgt [71.2(1)° (**4**), 80.7(3)° (**6**), 82.3(4)° und 83.5(4)° (**7**), und 82.3(10)° (**8**)]. Die Abstände M—X, X' liegen für Silber (in **4**, **6** und **8**) zwischen 2.31 und 2.37 Å, für die Kupfer-Verbindung **7** erwartungsgemäß etwas niedriger bei 2.03 Å. Die Metall—Sauerstoff-Abstände schwanken zwischen 2.15 und 2.60 Å.

Auffallend ist, daß sich keine Monomereinheiten A, sondern nur Polymere des Typs C bilden. Der Abstand der Mittelpunkte der Dreifachbindungen X···X' in **1** ist eindeutig zu klein, um ein Monomeres zu bilden [X···X' in **1** (Ring) 2.99(1) Å, gegenüber X···X' via Metall 4.25(3) Å in **4**]. Demgegenüber bietet der 12-Ring **2** den passenden Abstand, um ein Silber-Kation (van-der-Waals-Radius 1.15 Å^{8b}) chelatartig zu koordinieren [X···X' (**2**) = 4.06(1) Å, X···X' = 4.30(8) Å über Metall bei **6**]. Das kleinere Kupfer(I)-Kation (van-der-Waals-Radius 0.77 Å^{8b}), und noch mehr das Cu^{II}-Kation (van-der-Waals-Radius 0.73 Å^{8b}) sollten noch leichter in die Ringe von **1** und **2** passen. Letzteres bewirkt aber, wie oben angedeutet, eine Polymerisation des Liganden. 1,8-Cyclotetradecadiin (**3**) könnte schließlich alle genannten Kationen als Monomere koordinieren [in **8** ist X···X' = 5.16(30) Å; über Metall beträgt X···X' = 4.50(30) Å], doch auch hier entstehen bevorzugt polymere Stränge. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **8** bereitete aufgrund der im Kristall fortbestehenden großen Flexibilität der -[CH₂]₈-Ketten einige Schwierigkeiten, das Ag-Kation kommt jedoch zwischen zwei Dreifachbindungen von zwei unterschiedlichen Ringen zu liegen.

Um chelatartig von dem cyclischen Dialkin komplexiert zu werden, müßte das Kation nicht unbedingt exakt in der Ebene liegen, die die beiden Acetylen-Einheiten bilden. Es könnte auch oberhalb dieser Ebene liegen, so daß die Wechselwirkung mit den -[CH₂]_n-Ketten minimisiert ist. Trotzdem zieht das Metall in allen untersuchten Beispielen die Koordination an zwei verschiedene Liganden vor, da offensichtlich so die geringste Veränderung der energetisch günstigsten Ringkonformation des Liganden erreicht wird und zugleich genügend Platz für die großen Triflat-Anionen bleibt.

Vergleich zwischen den Strukturen der freien und komplexierten Cyclodiine

Wie erwähnt, besitzen die Diine in **4**, **6** und **7** nahezu dieselbe Konformation wie im unkomplexierten Zustand. Dies regt dazu an, ihre Strukturen zu vergleichen (für **3** existiert keine Röntgenstrukturanalyse). In Abb. 4 sind als Beispiel die Abstände und Winkel in **1** und **4** miteinander verglichen. In Tab. 3 sind die entsprechenden Daten für **2**, **6** und **7** aufgeführt. Man findet eine geringe Verlängerung

der Dreifachbindung in **4** gegenüber **1**⁴⁾, eine geringfügige Vergrößerung des transannularen Abstandes und eine Verkleinerung der Winkel an den sp-Zentren.

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in den Strukturen von **2**, **6** (M = Ag) und **7** (M = Cu); Standardabweichungen in Klammern

	2	6	7 ^{a)}
C(1)–C(2)	1.184(2)	1.210(13)	1.190(14)
C(2)–C(3)	1.467(2)	1.456(14)	1.488(15)
C(3)–C(4)	1.529(2)	1.540(12)	1.531(13)
C(4)–C(5)	1.519(2)	1.532(14)	1.512(14)
X...X' ^{b)}	4.06	4.26	4.49
M–X ^{b)}	–	2.33	2.02
C(2)–C(1)–C(12)	173.4(1)	168.4(8)	165.4(12)
C(1)–C(2)–C(3)	173.8(1)	169.8(8)	163.4(10)

^{a)} Die Angaben entsprechen den Mittelwerten aus den drei in der Elementarzelle vorhandenen 12-Ringen. – ^{b)} X...X' ist der Abstand zwischen den Mittelpunkten der zwei Dreifachbindungen [C(1)–C(2) und C(7)–C(8)]; M–X ist der Abstand der Mittelpunkte zum Metall-Kation M.

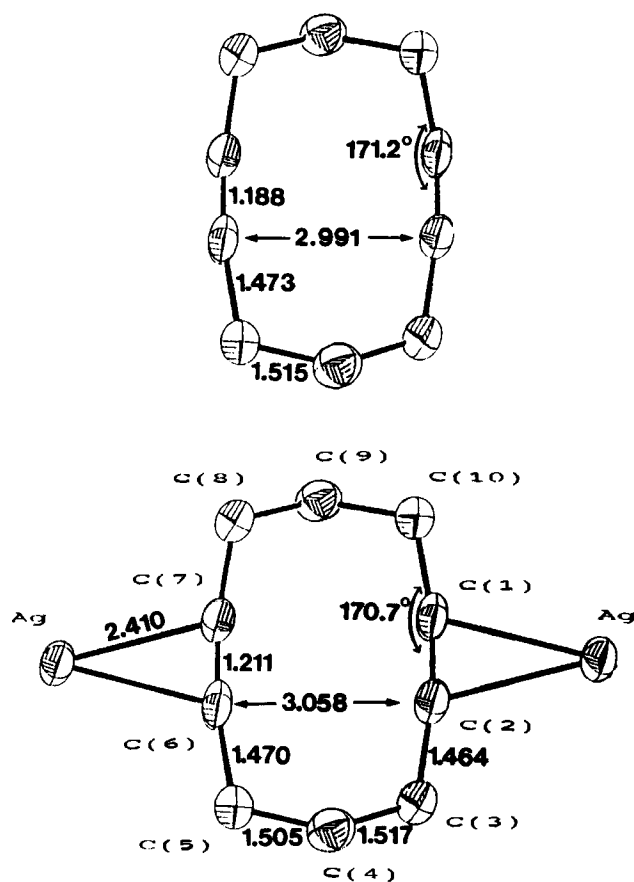


Abb. 4. Vergleich der unkomplexierten und komplexierten Struktur von 1,6-Cyclodecadiin in **1** (oben) und **4** (unten)

Die kleinen Verschiebungen in den IR- und NMR-Spektren (Tab. 1), sowie die geringe Abweichung der geometrischen Parameter von der unkomplexierten Struktur lassen vermuten, daß nur eine sehr lockere Koordination vorhanden ist. Dies äußert sich schon darin, daß alle komplexierten

Verbindungen den charakteristischen Geruch des freien Dialkins aufweisen.

Modellrechnungen mit der Extended-Hückel-Methode⁹⁾ an Ag-Acetylen-Systemen¹⁰⁾ zeigen, daß die Ladungsdichte am sp-Kohlenstoff-Atom des Acetylens fast unverändert (leichte Abnahme der Elektronendichte) gegenüber dem des freien Alkins bleibt. Das entspricht den Erwartungen insofern, als eine schwache Metall–Alkin- σ -Bindung (schwachen) Ladungstransfer aus der Dreifachbindung zum Metall hin bewirkt. Die antibindenden π^* -Orbitale der Dreifachbindung liegen aber energetisch zu hoch, um eine wirkungsvolle π -Rückbindung zu gestatten.

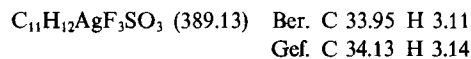
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. D. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Doktorandenstipendium.

Experimenteller Teil

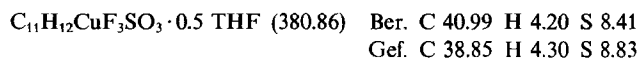
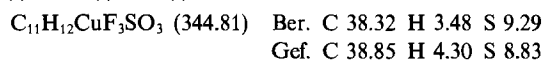
¹H-NMR: Bruker AS 200 (200 MHz), Bruker WM 300 (300 MHz). – ¹³C-NMR: Bruker AS 200 (50.32 MHz), Bruker WM 300 (75.46 MHz). – IR: Perkin-Elmer 580 B. – Elementar-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Die Verbindungen **1**⁴⁾, **2**¹¹⁾ und **3**¹¹⁾ wurden nach Literatur-Methoden hergestellt, AgSO₃CF₃ und CuSO₃CF₃ · 0.5 C₆H₆ wurden von Fluka erworben. Alle Arbeitsschritte wurden unter Schutzgas durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ag^I- und Cu^I-Trifluormethansulfonat-Komplexe der cyclischen Dialkine **1**, **2** und **3**: Eine Lösung von 1 mmol des cyclischen Dialkins (**1**: 132 mg; **2**: 160 mg; **3**: 188 mg) in 8 ml absolutem THF wird entgast. Unter Argon-Gegenstrom wird nun 1 mmol des Metall-Salzes hinzugefügt (AgSO₃CF₃: 257 mg; CuSO₃CF₃ · 0.5 C₆H₆: 252 mg) und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Silber-Komplexe **4**, **6** und **8** fallen sofort nach Zugabe aus, während die Kupfer-Komplexe **5** und **7** erst nach Einengen der Reaktionsmischung auf das halbe Volumen einen Niederschlag bilden. Der weiße Niederschlag wird abgefrittet, dreimal mit Pentan gewaschen und anschließend getrocknet. Einkristalle wurden aus entgastem Aceton gezüchtet.

(1,6-Cyclodecadiin)silber-trifluormethansulfonat (C₁₀H₁₂ · AgSO₃CF₃; **4**): Ausb. 357 mg (92%), Schmp. 120°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 300 MHz): δ = 1.70–1.75 (m, 4H), 2.36–2.41 (m, 8H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 75.46 MHz): δ = 20.59 (CH₂), 26.12 (CH₂), 83.20 (C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹ (w), 2950 (w), 2930 (w), 2230 (vw), 2160 (vw), 1440 (w), 1430 (w), 1290 (vs), 1230 (s), 1205 (s), 1175 (s), 1035 (s), 1015 (s), 650 (s).



(1,6-Cyclodecadiin)kupfer-trifluormethansulfonat (C₁₀H₁₂ · CuSO₃CF₃; **5**): Ausb. 214 mg (89%), Schmp. 82°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 300 MHz): δ = 1.6 (br., 2H, THF), 1.76–1.78 (m, 4H), 2.45–2.49 (t, 8H), 3.4 (br., 2H, THF). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 75.46 MHz): δ = 21.58 (CH₂), 26.17 (CH₂), 27.33 (CH₂, THF), 71.0 (CH₂, THF), 85.15 (C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940 cm⁻¹ (w), 2924 (w), 2860 (w), 2076 (vw), 1683 (m), 1433 (w), 1273 (s), 1248 (vs), 1231 (s), 1168 (s), 1046 (s), 655 (s).



(1,7-Cyclododecadiin)silber-trifluormethansulfonat ($C_{12}H_{16}$: Ag- SO_3CF_3 ; **6**): Ausb. 333 mg (80%), Schmp. 133°C (Zers.). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$, 200 MHz): $\delta = 1.68-1.78$ (br., 8H), 2.10–2.21 (br., 8H). – ^{13}C -NMR ($[D_6]Aceton$, 75.46 MHz): $\delta = 19.57$ (CH_2), 28.27 (CH_2), 82.01 (C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2918$ cm^{-1} (w), 2854 (w), 2812 (w), 2332 (vw), 1255 (vs), 1176 (s), 1154 (s), 1030 (s), 641 (s).

$C_{13}H_{16}AgF_3SO_3$ (417.18) Ber. C 37.42 H 3.84 S 7.67
Gef. C 37.50 H 4.05 S 7.62

(1,7-Cyclododecadiin)kupfer-trifluormethansulfonat ($C_{12}H_{16}$: Cu- SO_3CF_3 ; **7**): Ausb. 280 mg (84%), Schmp. 219°C (Zers.). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$, 300 MHz): $\delta = 1.7-1.8$ (br., 8H), 2.25–2.38 (br., 8H). – ^{13}C -NMR ($[D_6]Aceton$, 75.46 MHz): $\delta = 20.79$ (CH_2), 28.37 (CH_2), 84.83 (C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920$ cm^{-1} (w), 2858 (w),

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter U_{eq} des Ag(I)-Komplexes **4**

Atom	x	y	z	U
Ag	1487(1)	1371(1)	280(1)	44(1)*
S	-229(1)	128(1)	2138(1)	39(1)*
O(1)	782(3)	963(4)	2565(3)	72(1)*
O(2)	-1541(3)	517(4)	2337(3)	66(1)*
O(3)	27(3)	-232(3)	1097(2)	52(1)*
F(1)	-212(4)	-1371(4)	3755(2)	116(2)*
F(2)	-927(4)	-2373(3)	2436(4)	118(2)*
F(3)	1125(3)	-2030(4)	2666(3)	94(1)*
C(1)	30(4)	3317(3)	195(3)	38(1)*
C(2)	1109(4)	3804(3)	70(3)	40(1)*
C(3)	2306(4)	4605(4)	-109(4)	52(1)*
C(4)	2263(4)	6046(4)	294(3)	43(1)*
C(5)	1364(4)	7016(4)	-291(4)	46(1)*
C(6)	3594(3)	310(4)	561(3)	40(1)*
C(7)	3711(3)	927(4)	-222(3)	40(1)*
C(8)	4045(4)	1581(4)	-1172(3)	50(1)*
C(9)	4882(4)	695(4)	-1858(3)	45(1)*
C(10)	6294(4)	474(4)	-1510(3)	44(1)*
C(11)	-42(5)	-1487(5)	2778(4)	62(2)*

* Äquivalente isotrope U sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter U_{eq} des Ag(I)-Komplexes **6**

Atom	x	y	z	U
Ag(1)	8356(1)	6352(1)	4927(1)	43(1)*
S(1)	7199(3)	9193(3)	5594(1)	40(1)*
O(1)	8649(7)	8823(6)	5394(4)	54(2)*
O(2)	6098(7)	8402(6)	5231(4)	50(2)*
O(3)	6964(9)	9478(8)	6415(4)	70(3)*
C(0)	6998(11)	10806(10)	5116(6)	60(4)*
F(1)	5668(6)	11338(6)	5226(4)	79(3)*
F(2)	7981(8)	11705(6)	5415(4)	83(3)*
F(3)	7247(8)	10715(7)	4320(3)	86(3)*
C(1)	8097(10)	6282(10)	3499(4)	39(3)*
C(2)	7416(11)	5338(10)	3744(5)	43(3)*
C(3)	6610(13)	4060(9)	3881(4)	57(4)*
C(4)	6295(13)	3353(9)	3099(5)	62(4)*
C(5)	5142(12)	4100(10)	2585(5)	51(4)*
C(6)	5146(11)	3631(12)	1708(4)	58(4)*
C(7)	6498(12)	4205(10)	1330(4)	44(3)*
C(8)	7678(12)	4709(10)	1138(5)	42(3)*
C(9)	9090(10)	5306(10)	1059(5)	36(3)*
C(10)	9585(10)	5843(10)	1880(4)	42(3)*
C(11)	8713(11)	7062(9)	2153(4)	43(3)*
C(12)	8814(10)	7338(8)	3071(4)	38(3)*

* Äquivalente isotrope U sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter U_{eq} des Cu(I)-Komplexes **7**

Atom	x	y	z	U
Cu(1)	2495(1)	-9(2)	667(1)	33(1)*
Cu(2)	7517(1)	-2559(2)	4271(1)	33(1)*
C(3)	238(5)	608(11)	1117(5)	29(2)
C(4)	673(5)	511(12)	-798(5)	35(3)
C(5)	1197(5)	-52(12)	52(5)	28(2)
C(6)	1461(5)	-417(9)	727(5)	25(2)
C(7)	1514(5)	-839(10)	1452(5)	35(2)
C(8)	620(5)	-855(9)	1263(5)	28(2)
C(15)	3802(5)	-44(10)	1450(4)	29(2)
C(16)	3570(5)	-820(9)	1731(4)	24(2)
C(17)	3543(5)	-1858(10)	2260(5)	42(3)
C(18)	4414(4)	-2376(10)	2946(4)	29(2)
C(19)	4764(5)	-3374(11)	2629(5)	35(2)
C(20)	5700(5)	-3722(10)	3273(5)	34(2)
C(21)	6241(5)	-2495(11)	3384(4)	29(2)
C(22)	6481(5)	-1342(10)	3338(4)	29(2)
C(23)	6543(5)	110(9)	3149(5)	31(2)
C(24)	5691(5)	775(11)	2600(4)	36(2)
C(25)	5206(4)	331(9)	1726(4)	31(2)
C(26)	4298(5)	837(10)	1233(5)	33(2)
C(9)	8828(5)	-2185(11)	4977(5)	24(2)
C(10)	8564(5)	-1800(10)	4315(5)	31(2)
C(11)	8519(5)	-1285(11)	3593(5)	41(2)
C(12)	9378(5)	-1207(10)	3749(5)	33(2)
C(13)	9739(5)	-2668(11)	3820(5)	30(2)
C(14)	10672(5)	-2642(13)	4165(5)	30(2)
S(1)	2621(1)	3705(4)	892(1)	30(1)*
O(1)	2410(4)	2431(8)	444(3)	45(4)*
O(2)	3366(4)	3677(9)	1684(3)	60(4)*
O(3)	2478(4)	-58(10)	-424(4)	37(4)*
C(1)	1794(6)	3900(13)	1041(6)	59(7)*
F(1)	1829(4)	2934(7)	1516(3)	83(5)*
F(2)	1057(3)	3854(10)	369(4)	101(5)*
F(3)	1873(5)	5144(8)	1395(5)	120(7)*
S(2)	7390(1)	-1161(4)	5768(1)	28(1)*
O(4)	7443(4)	-2335(9)	5341(4)	39(4)*
O(5)	7969(4)	-1215(8)	6631(3)	58(4)*
O(6)	7689(4)	-4776(6)	4589(3)	39(4)*
C(2)	6365(6)	-1448(16)	5577(7)	55(7)*
F(4)	6340(4)	-2701(8)	5831(4)	96(6)*
F(5)	6247(4)	-495(8)	5983(4)	96(6)*
F(6)	5768(3)	-1298(10)	4815(4)	102(4)*

* Äquivalente isotrope U sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter U_{eq} des Ag(I)-Komplexes **8**

Atom	x	y	z	U
Ag(1)	449(2)	1444(1)	0	64(1)
S(1)	4273(7)	642(6)	246(4)	78(3)
O(1)	3188(12)	1494(12)	74(22)	72(6)
O(2)	760(13)	3894(10)	61(17)	78(6)
O(3)	4177(36)	-110(38)	993(11)	135(17)
C(0)	3941(41)	-712(28)	-301(84)	370(89)
F(1)	5074(18)	-1581(13)	-223(11)	144(11)
F(2)	2842(18)	-1290(14)	170(33)	195(16)
F(3)	4084(37)	-128(28)	-999(17)	145(15)
C(1)	365(26)	1429(22)	1305(12)	36(6)
C(2)	-602(38)	670(34)	1143(18)	84(12)
C(3)	-1404(35)	-626(30)	967(15)	70(10)
C(4)	-1967(42)	-1129(38)	1798(20)	113(16)
C(5)	-715(27)	-1905(22)	2063(12)	51(6)
C(6)	-1003(26)	-2851(20)	2681(12)	63(7)
C(7)	-1561(27)	-2012(23)	3394(14)	64(8)
C(8)	-680(30)	-1117(27)	3726(17)	70(10)
C(9)	380(28)	-459(23)	3888(12)	34(6)
C(10)	1573(32)	357(28)	3969(15)	64(9)
C(11)	1790(38)	1244(34)	3451(20)	118(13)
C(12)	1228(35)	1594(39)	2821(19)	110(12)
C(13)	1590(32)	2247(31)	2228(18)	111(11)
C(14)	1226(26)	2501(23)	1599(13)	61(7)

2820 (w), 2385 (vw), 1555 (vw), 1428 (w), 1287 (s), 1274 (s), 1218 (s), 1175 (m), 1166 (m), 1158 (m), 1023 (s), 632 (s).

$C_{13}H_{16}CuF_3SO_3$ (372.86) Ber. C 41.88 H 4.29
Gef. C 40.10 H 4.63

(1,8-Cyclotetradecadiin)silber-trifluormethansulfonat ($C_{14}H_{20}AgSO_3CF_3$; **8**): Ausb. 400 mg (43%), Schmp. 155–162 °C (Zers.). — 1H -NMR ($[D_6]Aceton$, 200 MHz): $\delta = 1.41$ – 1.59 (m, 8H), 1.67 – 1.84 (m, 4H), 2.26 – 2.32 (m, 8H). — ^{13}C -NMR ($[D_6]Aceton$, 50.32 MHz): $\delta = 19.25$ (CH_2), 27.43 (CH_2), 28.70 (CH_2), 81.26 (C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2934$ cm^{-1} (s), 2850 (s), 2794 (m), 2230 (vw), 2172 (vw), 1451 (m), 1429 (m), 1291 (vs), 1218 (vs), 1176 (s), 1135 (vs), 1085 (m), 1030 (s), 632 (vs), 622 (s).

$C_{15}H_{20}AgF_3SO_3$ (408.19) Ber. C 40.46 H 4.53
Gef. C 40.39 H 4.43

Kristallstrukturanalysen¹²: Die Intensitäten der Reflexe wurden mit einem AED-II-Stoc-Siemens-Gerät mit Mo- K_α -Strahlung mit Graphit-Monochromator gemessen. Die Strukturen wurden gelöst mit Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate, alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoff-Atome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms H-FIX¹³ auf ideale Positionen fixiert und isotrop in Abhängigkeit von den zugehörigen Kohlenstoff-Atomen verfeinert. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL¹³, die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen¹⁴.

Die kristallographischen Daten und die Parameter der Verfeinerung von **4**, **6**, **7** und **8** stehen in Tab. 2, die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter in Tab. 4–7.

CAS-Registry-Nummern

1: 83013-95-0 / 2: 4641-85-4 / 3: 1540-80-3 / 4: 126504-15-2 / 5: 126504-16-3 / 6: 126504-17-4 / 7: 126504-18-5 / 8: 126504-19-6 / $AgSO_3CF_3$: 2923-28-6 / $CuSO_3CF_3$: 42152-44-3

¹¹ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, „Silber“ (Teil 5b), 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1975; *ibid.*, „Kupfer“ (Teil 4), 1987.

^{2a)} G. S. Lewandos, D. K. Gregston, F. R. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) 363. — ^{2b)} J. D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 647.

^{3a)} J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *Organometallics* **6** (1987) 676. — ^{3b)} J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1327. — ^{3c)} G. M. Villacorta, D. Gibson, I. D. Williams, E. Whang, S. J. Lippard, *Organometallics* **6** (1987) 2426. — ^{3d)} D. L. Reger, M. F. Huff, T. A. Wolfe, R. D. Adams, *Organometallics* **8** (1989) 848.

⁴ R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **121** (1988) 735.

⁵ R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 195.

⁶ R. Gleiter, M. Karcher, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **100** (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 763.

⁷ M. E. Woodhouse, F. D. Lewis, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5586.

⁸ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, S. 1368, Pergamon Press 1984.

⁹ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** 1397 (1963).

¹⁰ Die verwendeten Parameter für Silber sind:

	$\zeta_\mu(c_\mu)$	$H_{\mu\mu}$ [eV]
5 s	1.540	–9.24
5 p	0.920	–7.12
4 d	6.07 (0.55921) 2.66 (0.6050)	–13.68

¹¹ J. Dale, A. J. Hubert, G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* **1963**, 73; B. Treptow, D. Kratz, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹² Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54384, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹³ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.

¹⁴ *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.