

Neuartige (η^2 -Alkin)kupfer(I)-carboxylat-Komplexe

Heinrich Lang*, Katrin Köhler und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 8. Dezember 1994

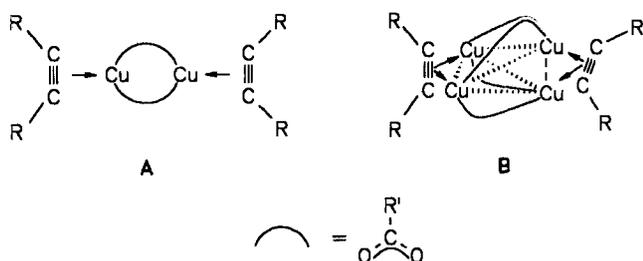
Key Words: Copper(I) complexes / Carboxylates / Alkynes

Novel (η^2 -Alkyne)copper(I) Carboxylate Complexes

The reaction of $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**1**) with copper(I) carboxylates $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]$ (**2a**: R = Me; **2b**: R = Ph) yields the tetranuclear compounds $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]_2\}_2$ (**3a**: R = Me; **3b**: R = Ph) and dimeric $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]\}_2$ (**6a**: R = Me; **6b**: R = Ph). Compounds **6a** and **6b** could only be characterized by using IR and NMR techniques, since in solution these compounds eliminate **1** to afford **3a** or **3b**, respectively. Complexes **3a** and **3b** can additionally be synthesized by the reaction of $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuBr}\}_2$ (**4**) with $[\text{Ag}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]$ (**5a**: R = Me;

5b: R = Ph). In **6** two carboxylate moieties are μ -bridging two $(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}$ building blocks, and the $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ fragments are each η^2 -coordinated to one copper atom. In **3** the $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ units are each η^2 -coordinated to two copper atoms and are perpendicularly orientated to the copper(I) core; the four copper atoms form a square-planar arrangement. Compounds **3a** and **3b** have been characterized by analytical and spectroscopic data (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS) and **3a** by X-ray analysis.

Die Reaktion von Kupfer(I)-carboxylaten $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}')]_2$ mit Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}$ (R, R' = einbindiger organischer Rest) oder dem thiacyclischen Alkin tmtch (tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) ergibt, in Abhängigkeit von den organischen Resten R, Moleküle vom Typ A bzw. B^[1,2].

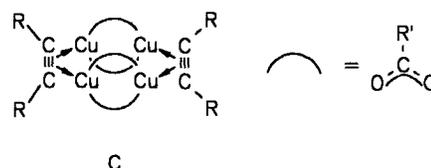


In **A** sind beide Alkin-Bausteine über eine $\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}')_2$ -Brücke miteinander verknüpft, und die Kupfer-Atome weisen eine trigonal-planare Umgebung mit den Sauerstoff-Atomen der Carboxylat-Reste und der C_2 -Einheit des Alkins auf. In **B** bilden die vier Kupfer-Atome ein stark verzerrtes Tetraeder, wobei die beiden kurzen Kanten des Kupfer-Tetraeders durch einen Alkin-Liganden und die längeren Tetraederkanten durch vier Carboxylat-Bausteine verbrückt sind.

Wir berichten hier über die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-SiMe}_3$ mit Kupfer(I)-carboxylaten unter Bildung der dimeren Komplexe $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}')\}_2$ (R' = Me, Ph) (Typ-A-Molekül) und der neuartigen vierkernigen Verbindung $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}')]\}_2$ (Typ-C-Molekül).

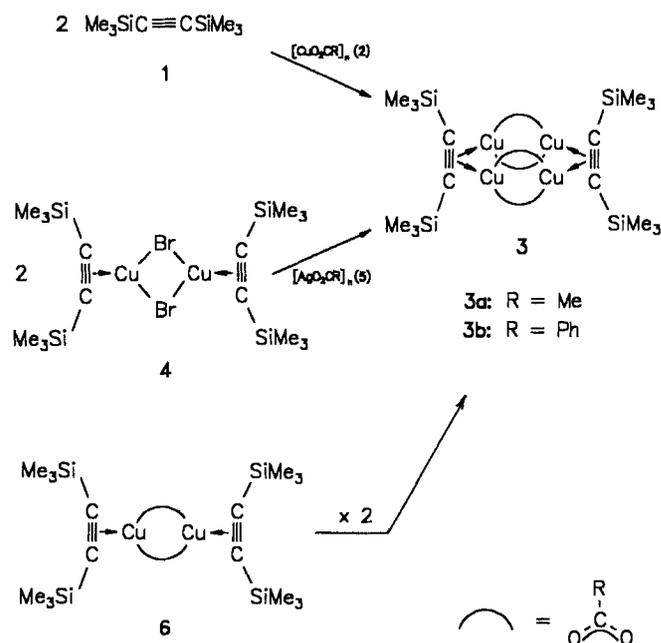
Ergebnisse und Diskussion

$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**1**) reagiert mit $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]$ (**2a**: R = Me; **2b**: R = Ph) in Et_2O bei 25°C zu dem vierkernigen



Komplex **3**, der nach Kristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bei -30°C in Form farbloser Kristalle in 88% Ausbeute anfällt (Schema 1).

Schema 1. Darstellung der Verbindungen **3a** und **3b**



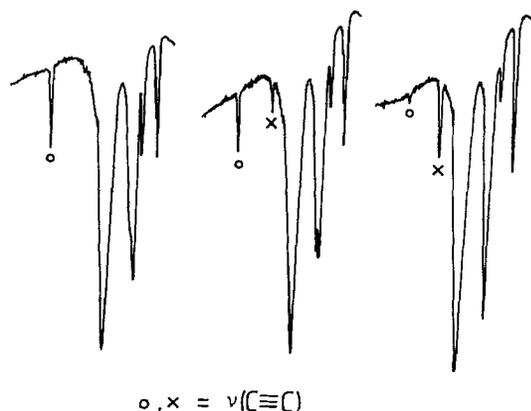
$\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]\}_2$ (**3a**: R = Me, **3b**: R = Ph) kann auch durch Umsetzung von dimerem $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuBr}\}_2$ (**4**)^[3] mit $[\text{Ag}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]$ (**5a**: R = Me, **5b**: R = Ph) in CH_2Cl_2 bei 25 °C mit 83% Ausbeute dargestellt werden (Schema 1).

Die Reaktionswege $1 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 3$ lassen sich spektroskopisch verfolgen. Dabei wird beobachtet, daß zunächst die dimere Verbindung $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]\}_2$ (**6a**: R = Me, **6b**: R = Ph) entsteht. **6** spaltet in Lösung, selbst bei tiefer Temperatur, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**1**) ab, und es bilden sich die vierkernigen Komplexe **3a** und **b**. Die Umkehrung dieser Reaktion gelingt nicht.

3 ist in THF und Aceton gut löslich; in *n*-Pentan dagegen unlöslich. Während **3** im Festkörper über Monate stabil ist, zersetzen sich Lösungen von **3** langsam unter Disproportionierung zu elementarem Kupfer und den entsprechenden Kupfer(II)-carboxylaten.

Die spektroskopischen Daten belegen die Identität von **3** und **6** eindeutig. Einen Hinweis, daß in **3** und **6** die $\text{Me}_3\text{-SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ -Bausteine an Kupfer(I)-carboxylat-Einheiten η^2 -gebunden sind, liefert das IR-Spektrum: Es tritt eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande bei 1952 (**6a**) und 1949 cm^{-1} (**6b**) mit mittlerer Intensität auf (Abb. 1). Verbindungen mit gleicher Molekülstruktur wie **6** wurden von Floriani^[4], van Koten^[5] und Reger^[6] synthetisiert und deren Bau am Beispiel von $\{(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{Ph})]\}_2$ aufgeklärt^[4]. Im Vergleich zu **6** ist die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in **3** langwellig verschoben (**3a**: 1731, **3b**: 1738 cm^{-1}) (Abb. 1). Diese Zahlenwerte belegen, daß die $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ -Bausteine in **6** an ein Kupfer-Atom, in **3** dagegen an zwei Kupfer-Atome gebunden sind, und daß durch die η^2 -Koordination von **1** an die Kupfer-Atome in **3** und **6** eine Bindungsschwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung stattfindet. Dies entspricht allgemein der Beobachtung, die beim Wechsel von freien nach η^2 -koordinierten Alkinen gemacht wird^[7].

Abb. 1. IR-Banden der Verbindungen **3a** und **6a** (KBr; links: **6a**; Mitte: nach 15 min Reaktionszeit; rechts: **3a**)



Aus den IR-Spektren kann zusätzlich abgeleitet werden, daß der Carboxylat-Ligand in **3a** und **3b** über beide Sauerstoff-Atome an die Kupfer-Atome μ -gebunden ist. Die Differenz der Wellenzahlen der antisymmetrischen und symmetrischen CO_2 -Streckschwingung beträgt für **3a** $\Delta\nu = 180$

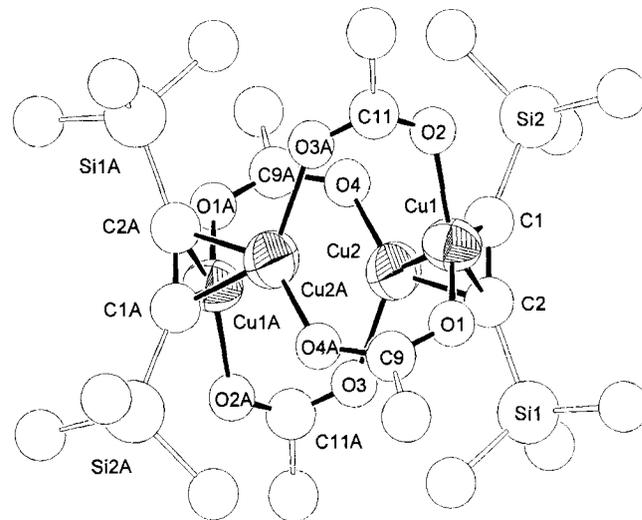
cm^{-1} und für **3b** $\Delta\nu = 150 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu findet man in Komplexen, in denen die Carboxylat-Einheit über nur ein Sauerstoff-Atom an ein Metall-Atom bindet, $\Delta\nu$ -Werte von 250–300 cm^{-1} ^[8].

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die den organischen Resten entsprechenden Signale mit den erwarteten Intensitäten. Die ^{13}C -Signale der Alkynyl-Kohlenstoff-Atome in **3** erscheinen bei ca. $\delta = 108$. Im Vergleich zu **1** sind die Kohlenstoff-Resonanzsignale der Alkynyl-Bausteine in **3** geringfügig hochfeldverschoben. Das Signal des C-Atoms der Carbonylgruppe im Carboxylat-Rest wird bei $\delta = 175$ (**3a**) und 180 (**3b**) beobachtet. Von **6a** und **6b** konnten dagegen keine aussagekräftigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhalten werden, da sich diese Verbindungen in Lösung stets zu **3a** bzw. **3b** zersetzen.

In den Felddesorptions-Massenspektren der Verbindungen **3a** und **3b** wird der Molekül-Ionen-Peak M^+ nicht gefunden; als Signal mit der höchsten Intensität beobachtet man für **3a** $\text{M}^+ - \text{O}_2\text{CMe} - 2\text{SiMe}_3$ und für **3b** $\text{M}^+ - \text{O}_2\text{CPh} - 3\text{SiMe}_3$.

Der Bau der Verbindungen **3** wurde am Beispiel von **3a** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 2)^[9].

Abb. 2. Molekülstruktur von **3a** im Kristall; Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle): Cu1–Cu2a 301.8(1), Cu1–Cu2 301.5(1), C1–C2 127.8(6), Cu1–C1 198.2(4), Cu1–C2 198.5(4), Cu2–C1 199.5(4), Cu2–C2 200.7(5), Cu1–O1 194.1(3), Cu1–O2 199(1), Cu2–O3 199(1), Cu2–O4 194.5(3), O1–C9 124.5(6), O2–C11 118(1), O3–C11a 133(1), O4–C9a 125.2(6), Si1–C2–C1 158.6(4), C2–C1–Si2 157.0(4), O1–Cu1–O2 106.2(6), O3–Cu2–O4 111.8(5)



In **3a** liegt ein Inversionszentrum vor. Die vier Kupfer-Atome weisen eine quadratisch-planare Anordnung auf, und die Cu–Cu-Abstände belegen mit 301.5(1) (Cu1–Cu2) und 301.8(1) pm (Cu1–Cu2a), daß keine Bindung zwischen diesen vorliegt (typische Cu–Cu-Bindungslängen sind 240–280 pm^[1a,10]). Jedes der vier Kupferatome in **3a** weist eine trigonal-planare Umgebung mit zwei Sauerstoff-Atomen der Acetat-Reste und den η^2 -koordinierten Kohlenstoff-Atomen des Alkins $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ auf. Die beiden Trimethylsilylethynyl-Bausteine stehen dabei senkrecht zu

der Ebene, die durch die vier Kupfer-Atome aufgespannt wird. Durch die η^2 -Koordination an je zwei Kupfer(I)-Zentren wird die in **1** lineare $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ -Einheit auf $157.0(4)^\circ$ ($\text{C}2-\text{C}1-\text{Si}2$) und $158.6(4)^\circ$ ($\text{C}1-\text{C}2-\text{Si}1$) in **3a** abgewinkelt (Abb. 2). Parallel dazu findet man eine Aufweitung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung von 120 pm in **1** auf 127.8(6) pm in **3a** (Abb. 2). Die Verbrückung der Kupferatome $\text{Cu}1-\text{Cu}2$ bzw. $\text{Cu}2-\text{Cu}1$ erfolgt über zwei μ -Acetat-Brücken. Die $\text{Cu}-\text{C}$ -Abstände betragen 198.2(4) ($\text{Cu}1-\text{C}1$), 198.5(4) ($\text{Cu}1-\text{C}2$), 199.5(4) ($\text{Cu}2-\text{C}1$) und 200.7(5) pm ($\text{Cu}2-\text{C}2$) (Abb. 2). Ähnlich lange $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{Cu}-\text{C}$ -Abstände werden in den Carboxylat-Komplexen (Typ-B-Moleküle) $\{(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2\}_2$ ^[5], $\{(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)]_2\}_2$ ^[6] und $\{(\eta^2\text{-S-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-C}\equiv\text{C-CMe}_2\text{-CH}_2)[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)]_2\}_2$ ^[2] gefunden. Diese Moleküle besitzen jedoch nicht die gleiche Molekülstruktur wie **3a** und **3b**: Die beiden $(\text{RC}\equiv\text{CR})\text{Cu}_2$ -Fragmente stehen nämlich senkrecht zueinander, und die vier Kupfer-Atome bilden ein stark verzerrtes Tetraeder mit zwei gegenüberliegenden kurzen (277–294 pm) und vier längeren (310–320 pm) $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abständen^[2,4–6]. Somit stellen die Komplexe **3a** und **3b** einen neuen Strukturtyp von Alkin-Kupfer(I)-Carboxylaten dar, in dem die vier Kupfer-Atome in einer Ebene liegen und gleich lange $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Abstände aufweisen (Abb. 2).

Eine denkbare Möglichkeit zur Bildung der Komplexe vom Typ A–C durch Umsetzung von $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_4$ mit Alkinen ist in Schema 2 aufgeführt: Als einleitender Schritt findet zunächst die Addition des Alkins $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ oder $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}, \text{R}' =$ einbindiger organischer Rest) an eines der vier Kupfer-Atome im tetrameren $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_4$ (Typ-D-Molekül) statt. In Abhängigkeit von der Donatorstärke der eingesetzten Alkine entstehen Verbindungen vom Typ B [Weg (a), Schema 2] oder vom Typ A und C [Weg (b), Schema 2].

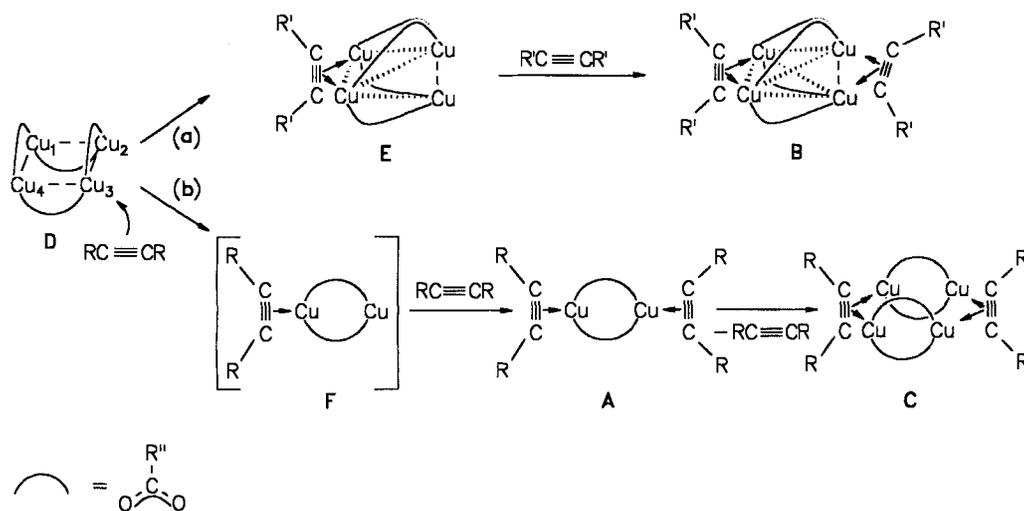
Mit schwachen Donatoren, die als Reste R' eine CO_2Me - oder CO_2Et -Einheit aufweisen, wird ein Komplex des Typs B erhalten [Weg (a)]. Hierbei ist die Donorstärke der ver-

wendeten Alkine nicht stark genug, um Kupfer-Sauerstoff-Bindungen im tetrameren Kupfer(I)-Carboxylat $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_4$ (Typ-D-Molekül) zu spalten und ein dreifach koordiniertes Kupfer(I)-Zentrum auszubilden. Aufgrund dieser Tatsache tritt die π -gebundene Alkin-Einheit mit dem ihr gegenüberliegenden Kupfer-Atom im Cu_4 -Baustein in Wechselwirkung, und es bildet sich das Intermediat E. Anschließend Komplexierung eines zweiten Alkins führt zu den Verbindungen des Typs B (Schema 2).

Die Bildung von dimerem $\{(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_2\}_2$ (Typ-A-Molekül) und der vierkernigen Verbindung $\{(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_2\}_2$ (Typ-C-Molekül) läßt sich durch Reaktionspfad (b) in Schema 2 erklären: Die im Vergleich zu $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R}' = \text{O}_2\text{CMe}, \text{O}_2\text{CEt}$) stärkere Lewis-Base $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) ist in der Lage, durch einen Angriff an den Kupfer(I)-Zentren $\text{Cu}1$ und $\text{Cu}3$ Kupfer-Sauerstoff-Bindungen im Kupfer(I)-Carboxylat $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_4$ (Typ-D-Molekül) aufzubrechen. Unter Spaltung der $\text{Cu}(1,4)$ - bzw. $\text{Cu}(2,3)$ -O-Bindung und gleichzeitiger inverser Bindungsneuknüpfung wird das Intermediat F gebildet, das anschließend dimeres $\{(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_2\}_2$ (Typ-A-Molekül) ergibt (Schema 2). Abspaltung von $\text{RC}\equiv\text{CR}$ aus A führt zur Bildung der vierkernigen Verbindung $\{(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_2\}_2$ (Typ-C-Molekül). Eine Umkehrung der Reaktion $\text{C} \rightarrow \text{A}$ gelingt selbst unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, eingesetzte Menge an Alkin, ...) nicht.

Es konnte gezeigt werden, daß bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_4$ ($\text{R}'' = \text{Me}, \text{Ph}$) mit Alkinen, in Abhängigkeit von der Donorstärke der zugesetzten Alkine, $(\eta^2\text{-Alkin})\text{-kupfer(I)-carboxylat-Komplexe}$ mit unterschiedlichen Molekülstrukturen zugänglich sind: Während mit den schwachen Lewis-Basen $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}, \text{O}_2\text{CPh}$) Komplexe vom Typ B entstehen^[2,4–6], reagiert die stärkere Lewis-Base $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$; **1**) mit $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_4$ unter Bindungsspaltung von Kupfer-Sauerstoff-Bindungen zu dimerem $\{(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_2\}_2$ (Typ-A-

Schema 2. Mögliche Reaktionswege zur Bildung von Verbindungen des Typs A–C ($\text{R} = \text{SiMe}_3$; $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}$; $\text{R}'' = \text{Me}, \text{Ph}$)



Molekül) und der vierkernigen Verbindung $\{(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR}'')]_2\}_2$ (Typ-C-Molekül). Die Bildung von **A** konnte spektroskopisch bestätigt werden; eine Isolierung von **A** gelingt nicht, da sich diese Verbindung in Lösung stets unter Abspaltung von $\text{RC}\equiv\text{CR}$ zu **C** stabilisiert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Hermann-Schlosser-Stiftung der Degussa AG* (Frankfurt) (K. K.) und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn T. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren und der Firma *Wacker Chemie GmbH* (München) für eine großzügige Sachspende dankbar.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N_2) in wasserfreien und frisch destillierten Lösungsmitteln (THF, Et_2O ; Natrium; Pentan, CH_2Cl_2 ; C_6H_6) durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. – IR: Perkin-Elmer, Typ 983G. – NMR: In deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K, Bruker Typ AC 200: ^1H (200.132 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 7.27$, rel. SiMe_4 ; ^{13}C (50.323 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 77.0$. – FD-MS: Finnigan MAT Typ 8230. – C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Gerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595010 M).

A) *Darstellung von 4*: In Anlehnung an Lit.^[3] gibt man zu einer Lösung von 3.5 g (20.6 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**1**) in 200 ml CH_2Cl_2 3.0 g (20.9 mmol) $[\text{Cu}^1\text{Br}]$ und läßt 3 h bei 25°C rühren. Danach wird durch Kieselgur filtriert und das Eluat im Ölpumpenvakuum auf 40 ml eingengt. Durch Kristallisation bei -30°C erhält man farblose Kristalle von **4**. Ausb. 5.5 g (85% bezogen auf **1**), Schmp. 180°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1953\text{ cm}^{-1}$ ($\text{vC}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.29$ (s, 36 H, SiMe_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.0$ (SiMe_3), 116.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$). – FD-MS, *m/z*: 547 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4$ (627.7): ber. C 30.61, H 5.78; gef. C 30.75, H 5.54.

B) *Darstellung von 3 ausgehend von 1 und 2*. – *Allgemeine Vorschrift*: Zu einer Suspension von $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_2\text{CR})]$ (**2a**: R = Me, 200 mg, 1.63 mmol; **2b**: R = Ph, 300 mg, 1.63 mmol) in 100 ml Et_2O gibt man einen zweifachen Überschuß an **1** und läßt 2 h bei 25°C rühren. Nach Filtrieren durch Kieselgur wird das farblose Eluat auf 10 ml eingengt und 1 ml *n*-Pentan zugegeben. Durch Abkühlen auf -30°C erhält man farblose Kristalle von **3**.

3a: Ausb. 300 mg (88% bezogen auf **2a**), Schmp. 150°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1731\text{ cm}^{-1}$ ($\text{vC}\equiv\text{C}$), 1605 vs [$\text{v}(\text{CO}_2)_{\text{as}}$], 1429 s [$\text{v}(\text{CO}_2)_{\text{s}}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.24$ (s, 36 H, SiMe_3), 2.06 (s, 12 H, CH_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.2$ (SiMe_3), 23.6 (CH_3), 108.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 179.1 (CO_2). – FD-MS, *m/z*: 772 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}$]. – $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{O}_8\text{Si}_4$ (831.2): ber. C 34.68, H 5.82; gef. C 34.48, H 5.54.

Kristallstrukturdaten von 3a: Dimension des vermessenen Kristalls: $0.2 \times 0.3 \times 0.2$ mm; Raumgruppe *Pbca*, orthorhombisch; $a = 1338.8(6)$, $b = 1802.7(7)$, $c = 1590(1)$ pm; $V = 3837(9) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 1.438\text{ g cm}^{-3}$. Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 190 K im Bereich $5.2 \leq 2\theta \leq 48.1^\circ$ 2962 unabhängige Reflexe gemessen; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.3\text{ cm}^{-1}$; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -Scan mit $\Delta\omega = 0.60^\circ$ und $4.6 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ\text{ min}^{-1}$ (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptions-

korrektur; Ψ -Scan). – Lösungsmethoden: Direkte Methoden, Methoden der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELXTL-PLUS^[11] und SHELXL-93^[12]) (die Atome O2 und O3 sind fehlgeordnet). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2962 unabhängigen Reflexen zu $R_w = 0.1$ (F^2 -Verfeinerung) und $R_1 = 0.04$ [$I \geq 2\sigma(I)$]; verfeinerte Parameter: 191; max. Restelektronendichte: $0.40 \cdot 10^{-6}\text{ e pm}^{-3}$.

3b: Ausb. 370 mg (83% bezogen auf **2b**), Schmp. 140°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1738\text{ cm}^{-1}$ ($\text{vC}\equiv\text{C}$), 1562 vs [$\text{v}(\text{CO}_2)_{\text{as}}$], 1409 vs [$\text{v}(\text{CO}_2)_{\text{s}}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$ (s, 36 H, SiMe_3), 7.1–7.2 (m, 20 H, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.1$ (SiMe_3), 108.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 127.2, 130.4, 131.3, 135.2 (Ph), 173.6 (CO_2). – FD-MS, *m/z*: 738 (100) [$\text{M}^+ - \text{O}_2\text{CPh} - 3\text{ SiMe}_3$], 675 (12) [$\text{M}^+ - \text{O}_2\text{CPh} - 3\text{ SiMe}_3 - \text{Cu}$]. – $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Cu}_4\text{O}_8\text{Si}_4$ (1079.4): ber. C 48.96, H 5.23; gef. C 48.83, H 5.00.

C) *Darstellung von 3 aus 4 und 5*. – *Allgemeine Vorschrift*: Zu einer Lösung von 300 mg (0.48 mmol) $[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{-}(\text{Cu}^1\text{Br})_2]$ (**4**) in 80 ml CH_2Cl_2 gibt man 160 mg (0.96 mmol) $[\text{Ag}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]$ (**5a**) bzw. 220 mg (0.96 mmol) $[\text{Ag}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})]$ (**5b**) und läßt 1 h bei 25°C rühren. Das entstandene $[\text{Ag}^1\text{Br}]$ wird über Kieselgur abfiltriert und das farblose Filtrat im Ölpumpenvakuum auf 10 ml eingengt. Kristallisation bei -30°C ergibt farblose Kristalle von **3**. Komplex **3a**: Ausb. 170 mg (83% bezogen auf **4**), **3b**: Ausb. 230 mg (89% bezogen auf **4**). Die analytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **3** sind unter B) aufgeführt.

D) *Darstellung von 6a*: Zu einer Lösung von 300 mg (0.48 mmol) **4** in 150 ml CH_2Cl_2 gibt man 160 mg (0.96 mmol) **5a** und läßt 5 min bei 25°C rühren. Das entstandene $[\text{Ag}^1\text{Br}]$ wird über Kieselgur abfiltriert und das farblose Filtrat im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei wird **6a** als farbloses Pulver erhalten. Ausb. 245 mg (87% bezogen auf **4**). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1952\text{ cm}^{-1}$ ($\text{vC}\equiv\text{C}$) 1587 vs [$\text{v}(\text{CO}_2)_{\text{as}}$], 1396 vs [$\text{v}(\text{CO}_2)_{\text{s}}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s, 36 H, SiMe_3), 2.15 (s, 6H, Me).

[1] [1a] P. P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 76. – [1b] A. J. Jukes, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 215. – [1c] G. van Koten, J. G. Noltes in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, *III/4*, 709. – [1d] A. M. Sladkov, I. R. Gold'ing, *Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 868. – [1e] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, 131. – [1f] G. Bähr, P. Barba, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1970**, Bd. XIII/1, S. 735. – [1g] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41. – [1h] E. Wehman, G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, M. A. Rotteveel, C. H. Stam, *Organometallics* **1988**, *7*, 1477. – [1i] E. Wehman, G. van Koten, D. M. Knotter, H. Spelten, D. Heijdenrijk, N. S. Mak, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 293. – [1j] B. Lenders, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1991**, *10*, 786. – [1k] D. M. Knotter, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5895. – [1l] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1156.

[2] [2a] F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 365. – [2b] F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, C10. – [2c] F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 293. – [2d] F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *249*, 463. – [2e] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 421. – [2f] F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs, S. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 1652.

[3] [3a] G. G. Aleksandrov, I. R. Gold'ing, S. R. Sterling, A. M. Sladkov, Yu. T. Struchkov, I. A. Garbuzova, V. T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, *29*, 2679. – [3b] D. W.

- Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5325. — ^[3c] 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.
- ^[4] M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4324.
- ^[5] H. L. Aalten, G. van Koten, E. Riethorst, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4140.
- ^[6] ^[6a] D. L. Reger, M. F. Huff, *Organometallics* **1990**, *9*, 2807. — ^[6b] D. L. Reger, M. F. Huff, T. A. Wolfe, R. D. Adams, *Organometallics* **1989**, *8*, 848. — ^[6c] M. Munakata, S. Kitagawa, I. Kawada, M. Maekawa, H. Shimono, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2225. — ^[6d] D. L. Reger, M. F. Huff, *Organometallics* **1992**, *11*, 69. — ^[6e] J. S. Thompson, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2813. — ^[6f] G. J. S. Thompson, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5488.
- ^[7] Z. B. ^[7a] R. S. Dickson, A. R. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 323. — ^[7b] H. Lang, H. Keller, W. Imhof, S. Martin, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 417, und dort zitierte Literatur.
- ^[8] K. Nakamoto, *Infrared and Raman-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, **1977**.
- ^[9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58747, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[10] Z. B. ^[10a] R. W. M. ten Hoedt, J. G. Noltes, G. van Koten, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1800. — ^[10b] J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **1993**, *12*, 2213.
- ^[11] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1986**.
- ^[12] G. M. Sheldrick, SHELX93, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1993**.

[431/94]