

# Kupfer, Silber, Gold; fixiert in metallorganischen $\pi$ -Pinzetten

Heinrich Lang\* und Gerd Rheinwald

Chemnitz, Technische Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie

Eingegangen am 25. Juni 1998

## Copper, Silver, Gold; Captured in Organometallic $\pi$ -Tweezers

Herrn Prof. Günter Marx zum 60. Geburtstag gewidmet

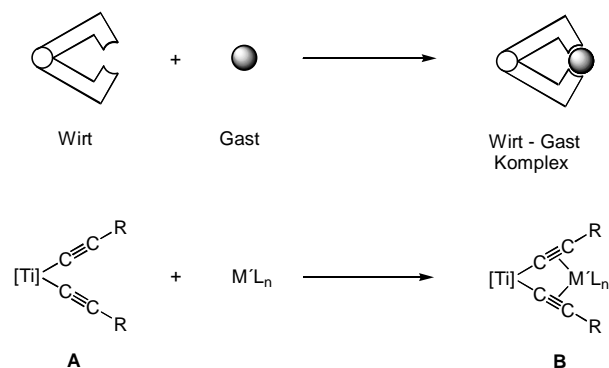
**Keywords:** Copper, Gold, Silver, Titanium, Bis(alkynyl)-Titanocenes

**Abstract.** Alkynyl functionalized titanocenes of general type  $RC\equiv C-[Ti]-C\equiv CR$  and  $Cl-[Ti]-C\equiv CR$   $\{[Ti] = (\eta^5-C_5H_4-SiMe_3)_2Ti$ ; R = singly bonded organic ligand} can successfully be used as organometallic  $\pi$ -tweezers to stabilize numerous mononuclear  $MX/R^1$  species (M = Cu, Ag, Au; X =

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

## 1 Einleitung

Bis(alkynyl)-Titanocene der allgemeinen Art  $RC\equiv C-[Ti]-C\equiv CR$   $\{[Ti] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti$ ; R = einfach gebundener organischer Rest} (Typ **A** Molekül) [1] eignen sich als metallorganische zweizählige Chelatliganden (metallorganische  $\pi$ -Pinzetten [2]) zur Stabilisierung einer Vielzahl niedervalenter einkerniger Übergangsmetallkomplexbausteine  $M'L_n$  (Typ **B** Molekül) [3–23].



In Verbindungen des Typs **B** nehmen beide Alkynyl-Liganden des Bis(alkynyl)-Titanocen-Fragmentes die jeweiligen  $M'L_n$ -Einheiten koordinativ in die Zange. Typ **B** Moleküle stellen Wirt-Gast-Systeme dar, in denen das  $[Ti](C\equiv CR)_2$ -Fragment den Wirt repräsentiert und die jeweiligen  $M'L_n$ -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  $MX/R^1$  (M = Cu, Ag, Au; X = einfach gebundener anorganischer Rest;  $R^1$  = 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**,  $\{[Ti](C\equiv CR)_2\}MX/R^1$   $\{[Ti] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti$ ; M = Cu, Ag, Au; X = anorganischer Rest; R,  $R^1$  = organischer Ligand} lassen sich wie folgt darstellen:

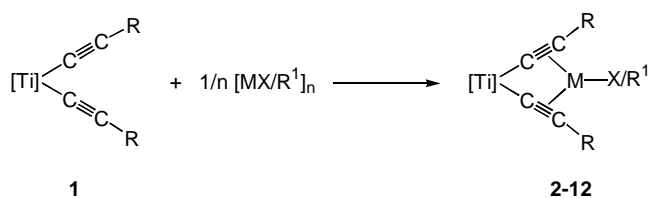
- I. Direkte Umsetzung von Bis(alkynyl)-Titanocenen (Typ **A** Molekül) mit oligomer bzw. polymer gebauten  $[MX/R^1]_n$ -Aggregaten (M = Cu, Ag) oder mit einkernigen Gold-Verbindungen  $(Me_2S)AuR^1$  (Abschnitt 2.1),
- II. Metathese-Reaktion von  $\{[Ti](C\equiv CR)_2\}MX$  (M = Cu: X = Cl, Br,  $OSO_2CF_3$ ,  $SC_6H_4-o-CH_2NMe_2$ ; M = Ag: X = Br,  $NO_3$ ,  $OCOR^2$ ) (Abschnitt 2.2) mit organischen Nucleophilen  $R^{1-}$  und
- III. Decarboxylierung von  $\{[Ti](C\equiv CR)_2\}CuOCOR^1$ -Komplexen (Abschnitt 2.3).

## 2.1 Direktsynthese

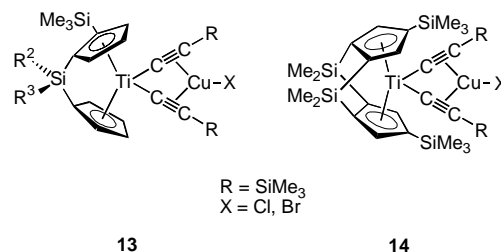
Bringt man die Bis(alkinyl)-Titanocene  $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$  [**1a**:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , **1b**:  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , **1c**:  $\text{R} = t\text{-Bu}$ , **1d**:  $\text{R} = \text{CH}_2\text{NMe}_2$ , **1e**:  $\text{R} = \text{Fc}$ , **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  $25^\circ\text{C}$  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  $\pi$ -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  $25^\circ\text{C}$  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  $\pi$ -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  $\text{CuX}$ -Bausteine  $\eta^2$ -koordinieren.

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

| Verb.     | R  | M                | X   | R <sup>1</sup> | Lit.     |
|-----------|--|------------------|---|----------------|----------|
| <b>2a</b> | Ph   | Cu               | Cl  |                | 20a      |
| <b>2b</b> | $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ | Cu               | Br  |                | 16c      |
| <b>2c</b> | $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ | Cu               | PF <sub>6</sub>   |                | 16c      |
| <b>2d</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | Cl  |                | 17d, 20a |
| <b>2e</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | Br  |                | 20a      |
| <b>2f</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | I   |                | 20a      |
| <b>2g</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | CN  |                | 20a      |
| <b>2h</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SCN   |                | 20a      |
| <b>2i</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SeCN  |                | 41       |
| <b>2j</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | NCSe  |                | 41       |
| <b>2k</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | N <sub>3</sub>  |                | 41       |
| <b>2l</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | OCIO <sub>3</sub>   |                | 41       |
| <b>2m</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu <sup>a)</sup> | BF <sub>4</sub>   |                | 27       |
| <b>2n</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu <sup>a)</sup> | PF <sub>6</sub>   |                | 27       |
| <b>2o</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu <sup>a)</sup> | BPh <sub>4</sub>  |                | 27       |
| <b>2p</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | PPh <sub>2</sub>  |                | 41       |
| <b>2q</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |                | 41       |
| <b>2r</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SCF <sub>3</sub>  |                | 18c      |
| <b>2s</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SEt   |                | 18c      |
| <b>2t</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  |                | 17d      |
| <b>2u</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -NMe <sub>2</sub>                 |                | 17d      |
| <b>2v</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> |                | 17d      |
| <b>2w</b> | SiMe <sub>3</sub>  | Cu               | SC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> -8-NMe <sub>2</sub>                         |                | 17d      |
| <b>2x</b> | <i>t</i> -Bu   | Cu               | F   |                | 48       |
| <b>2y</b> | <i>t</i> -Bu   | Cu               | Cl  |                | 41       |

Tab. 1 Fortsetzung

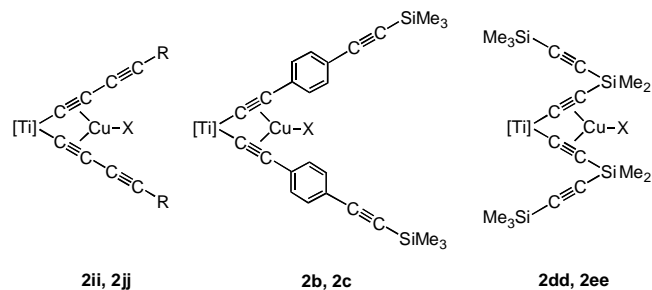
| Verb. | R                                      | M  | X   | R <sup>1</sup>  | Lit.     |
|-------|--|----|---|---|----------|
| 2z    | <i>t</i> -Bu                           | Cu | Br  |   | 41       |
| 2aa   | <i>t</i> -Bu                           | Cu | SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i>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

Tab. 1 Fortsetzung

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

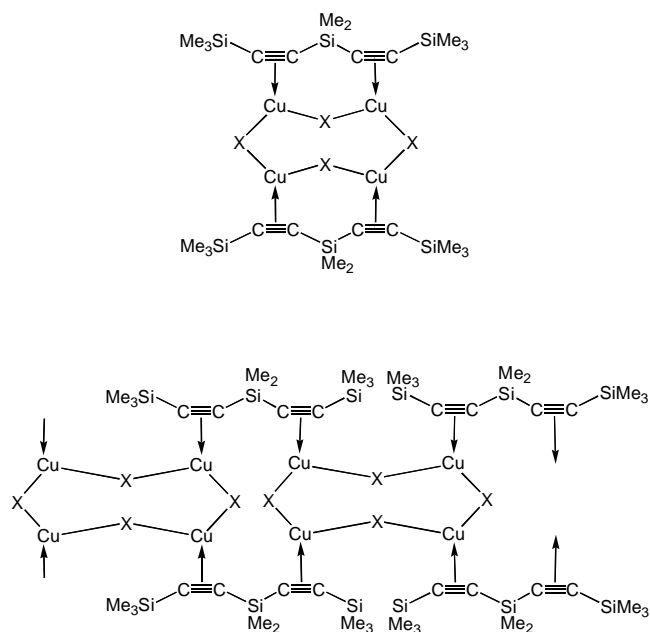
<sup>a)</sup> Sowohl mit koordinativ gebundenem THF als auch donorfrei. <sup>b)</sup> Fc = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe <sup>c)</sup> Sowohl mit koordinativ gebundenem CH<sub>3</sub>CN als auch donorfrei.

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-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CuX (**2b**, **2c**) und {[Ti](C≡C-C≡CR)<sub>2</sub>}CuX (**2ii**, **2jj**) mit [CuX]<sub>n</sub> (X = Cl, Br, I) keine weiteren Reaktionen eingehen, er-



hält man bei der Umsetzung von **2dd** und **2ee** mit [CuX]<sub>n</sub> die polymer gebauten Komplexe ({[Ti](C≡C-SiMe<sub>2</sub>-C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(CuX)<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (**15**) [3, 5, 17c, 20b, 28]. Titan-Kupfer-Koordinationspolymere werden auch bei der Umsetzung von [Ti](C≡CCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1d**) mit [CuX]<sub>n</sub> unter Bildung von ([Ti](C≡CCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(CuX)<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (**16**) erhalten.

In **15** sind die endständigen Me<sub>3</sub>SiC≡C-Dreifachbindungen jeweils an ein CuX-Fragment  $\eta^2$ -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 Me<sub>2</sub>Si-verbrückte Diin Me<sub>3</sub>SiC≡C-SiMe<sub>2</sub>-C≡CSiMe<sub>3</sub> (**17**) mit [CuX]<sub>n</sub> zur Reaktion gebracht wird. Die sich bildenden Kupferkomplexe {[ (Me<sub>3</sub>SiC≡C-SiMe<sub>2</sub>-C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> } (CuX)<sub>2</sub> }<sub>n</sub> (**18**, **19**) weisen die in Abb. 1 gezeigten Strukturen auf [3, 28, 29].

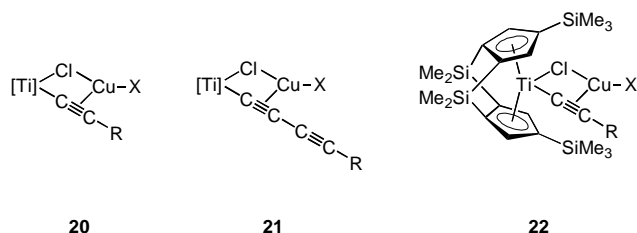


**Abb. 1** Strukturen der Kupferhalogenidkomplexe **18** (oben) und **19** (unten) ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

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  $\text{CuX}$ -Bausteine einsetzen (Tab. 2) [3, 5, 26, 30, 31].



20

21

22

Der beschriebene Syntheseweg zur Stabilisierung wohldefinierter  $\text{MX}/\text{R}^1$ -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 Metallorganyle der Gruppe-11 ist es

**Tab. 2** Verbindungen **21** – **22**

| Verb.      | R                      | X     | Lit. |
|------------|------------------------|-------|------|
| <b>20a</b> | $\text{SiMe}_3$        | Cl    | 31   |
| <b>20b</b> | $\text{SiMe}_3$        | Br    | 31   |
| <b>20c</b> | $\text{SiMe}_3$        | I     | 31   |
| <b>20d</b> | $\text{SiMe}_3$        | OCOMe | 47   |
| <b>20e</b> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | Cl    | 31   |
| <b>20f</b> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | Br    | 31   |
| <b>21a</b> | $\text{SiMe}_3$        | Cl    | 26b  |
| <b>21b</b> | $\text{SiMe}_3$        | Br    | 26b  |
| <b>21c</b> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | Cl    | 26b  |
| <b>21d</b> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | Br    | 26a  |
| <b>21e</b> | $\text{C}_2\text{H}_5$ | OCOMe | 26b  |
| <b>22a</b> | $\text{SiMe}_3$        | Cl    | 30   |
| <b>22b</b> | $\text{SiMe}_3$        | Br    | 30   |
| <b>22c</b> | $\text{SiMe}_3$        | 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.



2, 7

3-6, 8, 9

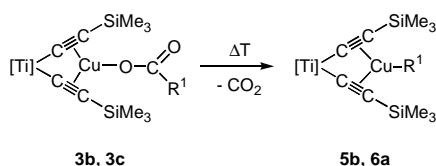
Im Vergleich zur Direktsynthese (Abschnitt 2.1) bieten die Metathesereaktionen den großen Vorteil, Gruppe-11-Metallorganyle herzustellen, deren Synthese nach der Direktmethode nur schwer bzw. nicht realisierbar ist, da die meisten der in Tab. 1 aufgeführten  $\text{MR}^1$ -Fragmente in ihren aggregierten 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  $\text{CuX}$ -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  $\text{NO}_3^-$  (**7j**) und  $\text{RCO}_2^-$  (**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( $\eta^2$ -alkin)-Kupfer(I)carboxylaten herauskristallisiert.

### 2.3 Decarboxylierung

Durch vorsichtiges Erwärmen der Kupfer(I)carboxylate **3b** bzw. **3c** erhält man unter Eliminierung von  $\text{CO}_2$  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**),  $\text{Ag}$  (**7–9**),  $\text{Au}$  (**10–12**);  $\text{X}$  = einfach gebundene anorganische Gruppe;  $\text{R}, \text{R}^1$  = einfach gebundener organischer Rest} (Tab. 1) stellen die ersten Beispiele für Verbindungen dar, in denen ein neutraler monomerer Gruppe-11-MX/R<sup>1</sup>-Baustein durch die  $\eta^2$ -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  $\pi$ -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  $\eta^2$ -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  $\text{MX/R}^1$ -Bausteine zu überführen, während an-

dere Liganden bzw. Ligandgruppierungen nur niederaggregierte 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  $\text{MX/R}^1$ -Einheiten als Strukturelemente aufweisen. Sind einbindige Liganden  $\text{X}$  oder  $\text{R}^1$  vorhanden, so weist das Zentralmetallatom  $\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) eine trigonal-planare Koordinationssphäre auf, während für Chelatliganden wie *acac* (*acac* = Acetylacetonat) eine tetraedrische Umgebung am Zentralatom  $\text{M}$  beobachtet wird.

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

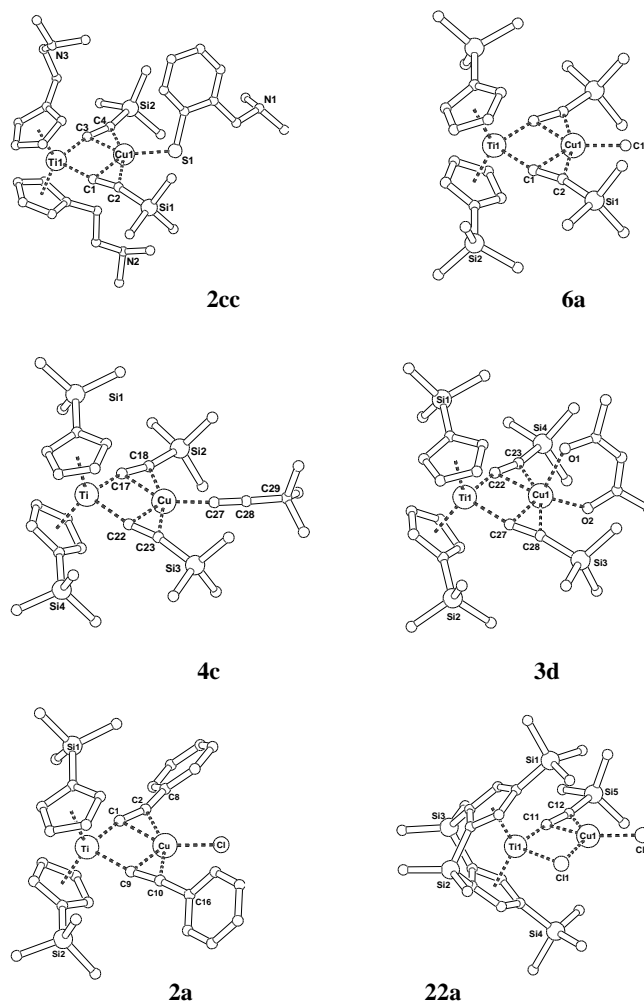


Abb. 2 Ausgewählte Molekülstrukturen der Verbindungen **2–4**, **6** und **22** (**2cc**, **6a**, **4c**, **3d**, **2a** und **22a**).

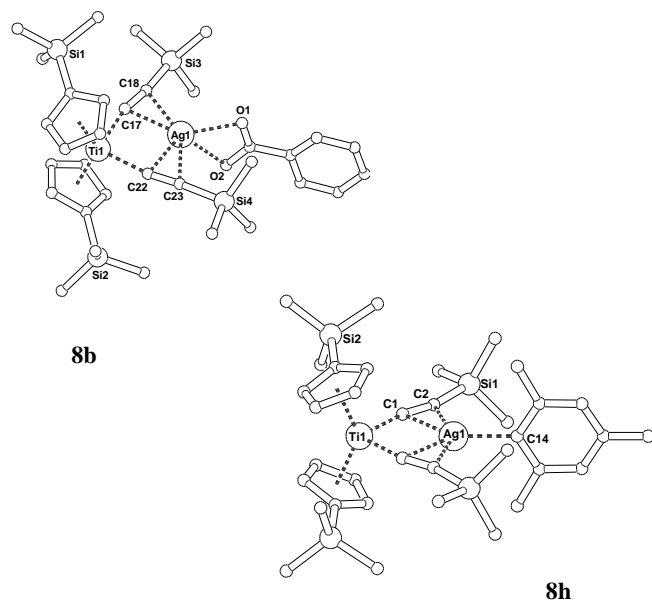
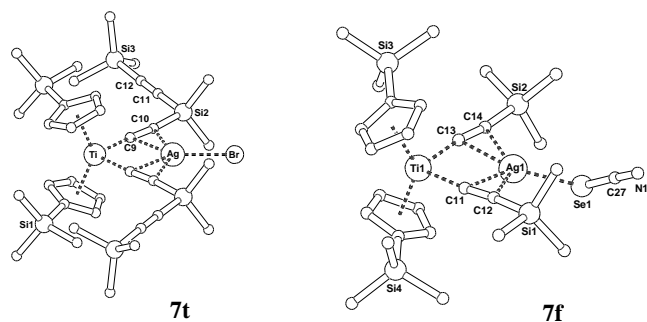


Abb. 3 Ausgewählte Molekülstrukturen der Verbindungen 7 und 8 (7t, 7f, 8b, 8h).

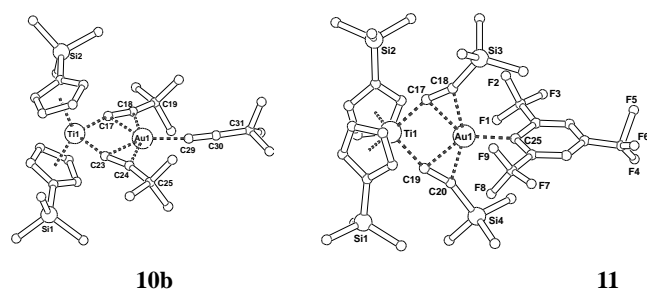


Abb. 4 Ausgewählte Molekülstrukturen der Verbindungen 10 und 11 (10b, 11).

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

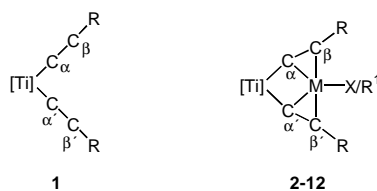


Abb. 5 Schematische Darstellung von  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$  (**1**) und  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}/\text{R}^1$  (**2–12**).

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.  $\text{R}^1$  einen direkten Einfluß auf die Deformation der  $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -Bausteine haben. Eine Zunahme der  $\sigma$ -Donoreigenschaften der Liganden X bzw.  $\text{R}^1$  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  $\text{R}^1$ , 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  $\text{R}^1$  genügend groß, so weichen die Reste R der Alkinylliganden dahingehend aus, daß ein Ligand oberhalb und der andere Ligand unterhalb der durch die Atome Ti,  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$ ,  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$  und M aufgespannten Ebene zu liegen kommt [5, 12, 38].

Durch die  $\eta^2$ -Koordination der  $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Alkinylliganden an die jeweiligen  $\text{MX}/\text{R}^1$ -Bausteine wird eine geringfügige Veränderung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen von ca.  $1.20 \text{ \AA}$  in **1** auf  $1.22 - 1.26 \text{ \AA}$  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.  $\text{R}^1$ .

Im Vergleich zur Struktur im Festkörper beobachtet man in Lösung ein differenzierteres Verhalten: Die Werte der chemischen Verschiebung der Alkynyl-Kohlenstoffatome  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}_\beta$  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 ( $2.95 - 3.05 \text{ \AA}$ ) in den Molekülstrukturen gefunden werden (Tab. 3). Ähnlich lange Abstände werden in den Titan-Kupfer-

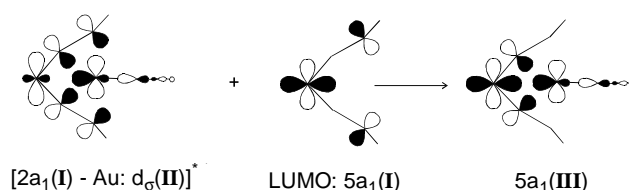
**Tab. 3** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **2a**, **2v**, **3d**, **4c**, **6a**, **7f**, **7s**, **8b**, **8h**, **10b**, **11** und **22a**.

| Nr.        | M··M'<br>[Å] | M-C <sub>α</sub><br>[Å] | M'-C <sub>α</sub><br>[Å]         | M'-C <sub>β</sub><br>[Å] | M'-X<br>[Å]          | C≡C<br>[Å]           | C <sub>α</sub> -M'-C <sub>α'</sub><br>[°] | M-C≡C<br>[°]         | C≡C-R<br>[°]         | Lit.  |
|------------|--------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|-------|
| <b>2a</b>  | 2.900(3)     | 2.09(1)<br>2.104(9)     | 2.055(9)<br>2.04(1)              | 2.182(1)<br>2.21(1)      | 2.182(3)             | 1.23(2)<br>1.24(2)   | 89.6(4)                                   | 167.8(9)<br>168.6(9) | 161(1)<br>163(1)     | 20a   |
| <b>2v</b>  | 2.965(2)     | 2.079(4)<br>2.095(4)    | 2.081(4)<br>2.095(4)             | 2.147(4)<br>2.165(4)     | 2.230(2)             | 1.235(5)<br>1.235(6) | 89.5(2)                                   | 166.2(3)<br>166.5(3) | 162.3(4)<br>154.1(4) | 17d   |
| <b>3d</b>  | 2.920(1)     | 2.081(4)<br>2.091(4)    | 2.079(4)<br>2.088(3)             | 2.171(4)<br>2.145(3)     | 2.228(3)<br>1.949(3) | 1.235(5)<br>1.227(5) | 90.7(1)                                   | 164.7(3)<br>165.8(3) | 163.8(3)<br>164.9(3) | 21    |
| <b>4c</b>  | 2.936(2)     | 2.076(5)<br>2.088(6)    | 2.068(5)<br>2.079(5)             | 2.118(5)<br>2.125(5)     | 1.894(6)             | 1.241(7)<br>1.236(7) | 89.8(2)                                   | 164.4(5)<br>165.2(4) | 164.7(5)<br>164.4(4) | 19a   |
| <b>6a</b>  | 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   |
| <b>7f</b>  | 3.193(1)     | 2.132(5)<br>2.139(5)    | 2.311(5)<br>2.348(5)             | 2.478(5)<br>2.499(5)     | 2.547(1)             | 1.223(7)<br>1.228(7) | 93.0(2)                                   | 172.5(4)<br>174.3(4) | 166.9(4)<br>170.1(4) | 41    |
| <b>7s</b>  | 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   |
| <b>8b</b>  | 3.091(2)     | 2.113(7)<br>2.120(7)    | 2.280(7)<br>2.287(7)             | 2.374(7)<br>2.401(8)     | 2.250(6)<br>2.623(6) | 1.23(1)<br>1.23(1)   | 95.2(3)                                   | 167.1(6)<br>169.4(6) | 170.2(7)<br>170.8(7) | 18c   |
| <b>8h</b>  | 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 |
| <b>10b</b> | 2.975(1)     | 2.092(5)<br>2.106(5)    | 2.218(5)<br>2.231(5)             | 2.247(5)<br>2.259(5)     | 2.018(6)             | 1.236(7)<br>1.259(7) | 96.6(2)                                   | 161.6(4)<br>161.8(4) | 159.1(5)<br>159.4(5) | 15    |
| <b>11</b>  | 2.995(1)     | 2.103(8)<br>2.125(8)    | 2.217(8)<br>2.217(7)             | 2.245(7)<br>2.245(8)     | 2.079(7)             | 1.22(1)<br>1.25(1)   | 95.4(3)                                   | 162.1(6)<br>162.4(7) | 155.3(7)<br>156.3(7) | 15    |
| <b>22a</b> | 2.910(2)     | 2.083(6)                | 2.000(6)<br>2.344(2)<br>(Cu-CII) | 2.104(6)                 | 2.163(2)             | 1.216(8)             | 94.9(2)<br>(CII-TiI-<br>CII)              | 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 d<sup>0</sup>- und d<sup>10</sup>-konfigurierten Metallzentren hindeuten [15, 39].

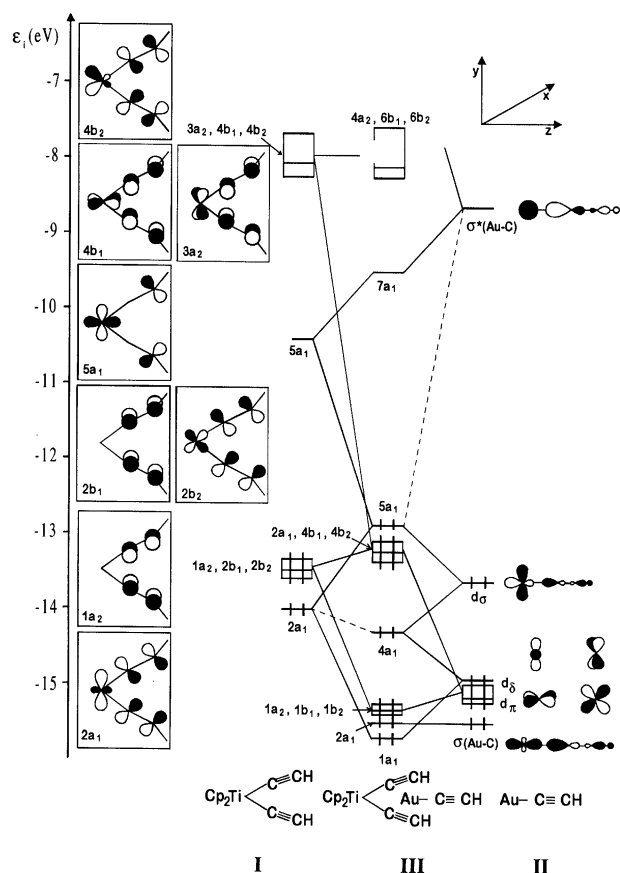
Extended-Hückel- und ab-initio Rechnungen [4, 18b, 19a], die stellvertretend an den Komplexen  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\}\text{MC}\equiv\text{CH}$  (M = Cu, Au) durchgeführt wurden, zeigen, daß die Alkin-MX/R<sup>1</sup>-Wechselwirkung auf 1.) eine  $\sigma$ -Hinbindung von gefüllten  $\pi$ -Alkin-Orbitalen in geeignete leere Gruppe-11-Metallorbitale (Cu, Au) und 2.) eine Rückbindung von besetzten Metallorbitalen in leere  $\pi^*$ -Orbitale des Alkinylsystems zurückzuführen ist (Abb. 6) (Schema 1) [4, 15a, 18b].

Der Einfluß des  $\sigma$ -Bindungscharakters der Liganden X bzw. R<sup>1</sup> in den heterobimetallischen Komplexen  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{MX/R}^1\}$  auf die Rückbindung gibt sich auch in den IR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten zu erkennen: Stärkere Elektronendonatoren X bzw.

**Schema 1** Mischungsdiagramm von  $[2a_1(\text{I})-\text{Au}: d_\sigma(\text{II})]^*$  und LUMO ( $5a_1(\text{I})$ ) zu  $5a_1(\text{III})$ .

R<sup>1</sup> führen zu kleineren Wellenzahlen der C≡C-Dreifachbindungen im IR-Spektrum, zu einer Tieffeldverschiebung der C<sub>α</sub>-Atome (TiC<sub>α</sub>≡C) und zu hochfeldverschobenen C<sub>β</sub>-Kohlenstoffatomen (TiC≡C<sub>β</sub>) in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-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<sub>α</sub> und C<sub>β</sub> 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  $\text{C}_\alpha$  im Vergleich zu den  $\text{C}_\beta$ -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,  $\text{MX}$  und  $\text{MR}^1$ , verwenden. In diesen Verbindungen sind beide Alkinylliganden des Bis(alkinyl)-Titanocen-Fragmentes an die jeweiligen  $\text{MX}^1$ - bzw.  $\text{MR}^1$ -Einheiten  $\eta^2$ -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  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 4). Für die Komplexe **4** und **10** wird zudem eine weitere charakteristische Absorption für die am zentralen Metallatom  $\text{M}$   $\sigma$ -gebundenen Alkinylgruppen gefunden (2030 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$ ). Die im Vergleich zu **1** beobachtete Verschiebung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorptionsbande zu niedrigeren Wellenzahlen ist auf die  $\eta^2$ -Koordination der Alkinylliganden an die  $\text{MX}/\text{R}^1$ -Bausteine zurückzuführen und belegt, daß es durch den Bindungssynergismus der Hin- und Rückbindung in metallorganischen  $\pi$ -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- $\pi^*$ -Orbitale in der Reihe  $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$  erklären. Darüber hinaus beobachtet man bei einem Austausch eines schwachen monoanionischen Liganden  $\text{X}$  bzw.  $\text{R}^1$  in den Verbindungen **2**–**12** gegen einen stärkeren  $\sigma$ -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  $\text{C}_\alpha$ - und  $\text{C}_\beta$ -Kohlenstoffatome der Alkinylliganden in direkter Beziehung (Tab. 4, Abb. 5 und 7 [4, 5, 18]).

Festzuhalten ist, daß mit zunehmender  $\sigma$ -Donorkapazität der Liganden  $\text{X}$  bzw.  $\text{R}^1$  in den Verbindungen **2**–**12** eine Tieffeldverschiebung der  $\text{C}_\alpha$ -Resonanzsignale und ein Shift nach höherem Feld für die Resonanzsignale der  $\text{C}_\beta$ -Kohlenstoffatome erfolgt.

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

In den Silberorganyle **8** und **9** sind Kopplungen zwischen den  $^{107,109}\text{Ag}$ - und benachbarten  $^{13}\text{C}$ -Kernen sichtbar [18, 35]. Dies belegt, daß die Silber–Kohlenstoff- $\sigma$ -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  $\sigma$ -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 $\delta$ (C $\equiv$ C) [ppm] | IR [cm $^{-1}$ ]        |
|------------|----------------------|---|-------------------------|
| <b>2g</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 132.8; C $\alpha$ : 173.6                           | 1901                    |
| <b>2j</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 135.0; C $\alpha$ : 167.0                           | 1916                    |
| <b>2k</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 134.1; C $\alpha$ : 168.8                           | 1913                    |
| <b>2l</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 139.4; C $\alpha$ : 161.2                           | 1921                    |
| <b>2q</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 128.4; C $\alpha$ : 182.5                           | 1892                    |
| <b>2r</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 136.3; C $\alpha$ : 172.2                           | 1908                    |
| <b>2s</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 129.3; C $\alpha$ : 182.4                           | 1886                    |
| <b>2v</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 150.2; C $\alpha$ : 144.1                           | 1960                    |
| <b>3a</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 140.2; C $\alpha$ : 162.2                           | 1929                    |
| <b>3b</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 132.4; C $\alpha$ : 170.9                           | 1901                    |
| <b>3d</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 137.5; C $\alpha$ : 155.8                           | 1944                    |
| <b>3e</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 131.9; C $\alpha$ : 174.1                           | 1911                    |
| <b>3g</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 130.7; C $\alpha$ : 170.9                           | 1916                    |
| <b>3h</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 131.2; C $\alpha$ : 173.8                           | 1910                    |
| <b>4c</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 128.6; C $\alpha$ : 183.1                           | 1902/2095 <sup>a)</sup> |
| <b>4e</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 128.6; C $\alpha$ : 183.8                           | 1892/2039 <sup>a)</sup> |
| <b>5a</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 129.4; C $\alpha$ : 184.2                           | 1887                    |
| <b>5b</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 126.0; C $\alpha$ : 199.0                           | 1861                    |
| <b>5c</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 125.9; C $\alpha$ : 199.3                           | 1862                    |
| <b>5d</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 126.0; C $\alpha$ : 199.1                           | 1865                    |
| <b>5e</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 125.7; C $\alpha$ : 200.1                           | 1863                    |
| <b>5f</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 148.0; C $\alpha$ : 199.8                           | 1857                    |
| <b>5i</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 126.3; C $\alpha$ : 195.8                           | 1858                    |
| <b>5j</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 130.2; C $\alpha$ : 185.9                           | 1877                    |
| <b>5k</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 126.9; C $\alpha$ : 205.4                           | 1859                    |
| <b>5l</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 125.3; C $\alpha$ : 199.3                           | 1868                    |
| <b>6a</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 123.4; C $\alpha$ : 203.6                           | 1867                    |
| <b>6c</b>  | Cu SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 128.3; C $\alpha$ : 195.9                           | 1863                    |
| <b>2y</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 150.5; C $\alpha$ : 134.0                           | 1977                    |
| <b>2z</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 150.7; C $\alpha$ : 136.9                           | 1974                    |
| <b>2aa</b> | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 150.2; C $\alpha$ : 141.1                           | 1960                    |
| <b>4f</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 145.3; C $\alpha$ : 149.6                           | 1944/2067 <sup>a)</sup> |
| <b>4g</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 144.2; C $\alpha$ : 151.7                           | 1941/2099 <sup>a)</sup> |
| <b>h</b>   | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 148.7; C $\alpha$ : 142.0                           | 1966/2039 <sup>a)</sup> |
| <b>4i</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ /C $\alpha$ : 146.6/147.2 <sup>b)</sup>               | 1954/2034 <sup>a)</sup> |
| <b>4j</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 144.7; C $\alpha$ : 150.3                           | 1946/2094 <sup>a)</sup> |
| <b>4k</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ /C $\alpha$ : 145.9/148.1 <sup>b)</sup>               | 1954/2052 <sup>a)</sup> |
| <b>5m</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 141.6; C $\alpha$ : 159.4                           | 1926                    |
| <b>6i</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 138.6; C $\alpha$ : 169.1                           | 1909                    |
| <b>6j</b>  | Cu <i>t</i> -Bu      | C $\beta$ : 129.7; C $\alpha$ : 172.1                           | 1907                    |
| <b>7f</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 140.8; C $\alpha$ : 156.4                           | 1947                    |
| <b>7h</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 127.2; C $\alpha$ : 149.3                           | 1948                    |
| <b>7m</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 134.6; C $\alpha$ : 152.0                           | 1946                    |
| <b>7n</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 132.3; C $\alpha$ : 170.6                           | 1945                    |
| <b>7p</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 143.3; C $\alpha$ : 150.3                           | 1956                    |
| <b>8a</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 137.5; C $\alpha$ : 155.8                           | 1944                    |
| <b>8b</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 137.4; C $\alpha$ : 156.3                           | 1951                    |
| <b>8c</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 134.1; C $\alpha$ : 157.4                           | 1951                    |
| <b>8d</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 136.7; C $\alpha$ : 155.3                           | 1948                    |
| <b>8e</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 135.0; C $\alpha$ : 159.1                           | 1944                    |
| <b>8g</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 136.6; C $\alpha$ : 155.6                           | 1945                    |
| <b>8h</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 125.6; C $\alpha$ : 184.5                           | 1902                    |
| <b>8i</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 131.1; C $\alpha$ : 177.5                           | 1914                    |
| <b>8j</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 136.5; C $\alpha$ : 166.7                           | 1930                    |
| <b>9a</b>  | Ag SiMe <sub>3</sub> | C $\beta$ : 121.0; C $\alpha$ : 185.7                           | 1905                    |

<sup>a)</sup> M–C $\equiv$ C <sup>b)</sup> Werte liegen im Schnittpunkt der Geraden und sind nicht eindeutig zuzuordnen.

schen 140 und 170 Hz (Ag–C<sub>sp2</sub>). 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**), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>1</sub> (**8i**) und CF<sub>3</sub> (**8j**) von ca. 7 Hz. Bemerkenswert ist, daß darüber hinaus für die  $\pi$ -gebundenen Alkynyl-Kohlenstoffatome C $\alpha$  und C $\beta$  eine Silber–Kohlenstoffkopplung mit Werten zwischen 2 und 10 Hz beobachtet wird [18, 41].

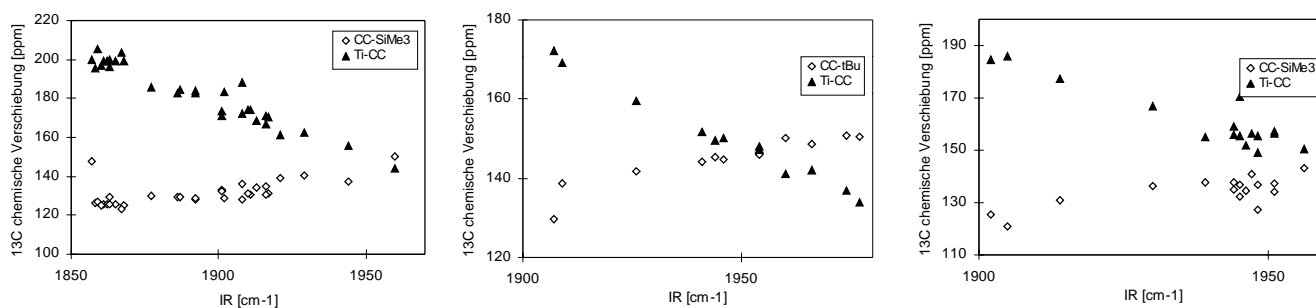
Die Stärke der Metall–Alkin-Bindung spiegelt sich im Reaktionsverhalten der metallorganischen Pinzettenmoleküle **2–12** wieder. Bei der Umsetzung der silberhaltigen Komplexe **7–9** mit Kupfer(I)-Aggregaten  $[\text{CuX/R}^1]_n$  kommt es zum Austausch des chelatartig gebundenen Silberatoms; die entstehenden 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/R<sup>1</sup>-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  $C_{\alpha}$ - und  $C_{\beta}$ -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.

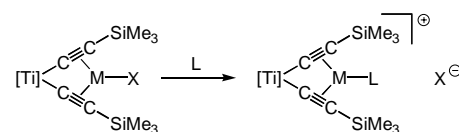
#### 4.1 Neutrale und kationische Kupfer(I)- und Silber(I)-Addukte

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  $[(\eta^2\text{-Alkin})_2]ML^+$ -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.



**2m**–**2o**, **3a**, **7m**, **7n**

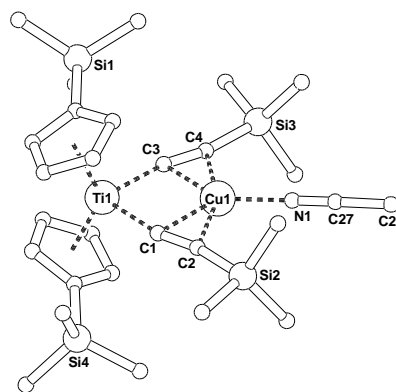
**24**, **25**

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

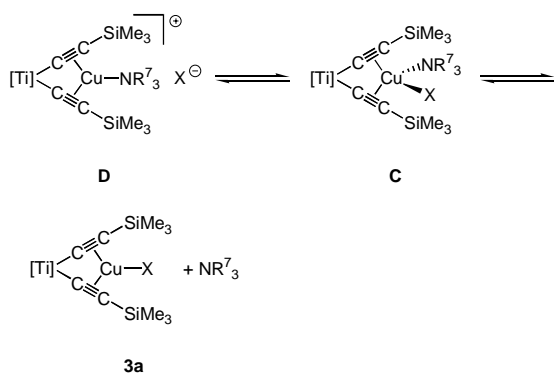
| Verb.      | M  | L                                  | X           | Lit. |
|------------|----|------------------------------------|-------------|------|
| <b>24a</b> | Cu | $N\equiv CMe$                      | $OSO_2CF_3$ | 41   |
| <b>24b</b> | Cu | $N\equiv CC_6H_5$                  | $OSO_2CF_3$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



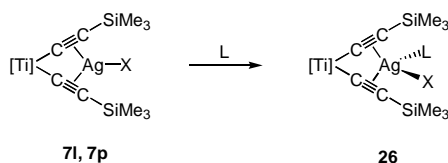
**Abb. 8** Molekülstruktur des Kations in **24b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]:  $Ti1-C1$  2.103(5),  $Ti1-C3$  2.123(5),  $C1-C2$  1.242(7),  $C3-C4$  1.233(7),  $Cu1-N1$  1.938(5),  $Ti1-Cu1$  3.002;  $Ti1-C1-C2$  167.5(4),  $Ti1-C3-C4$  166.7(4),  $C1-C2-Si2$  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 = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

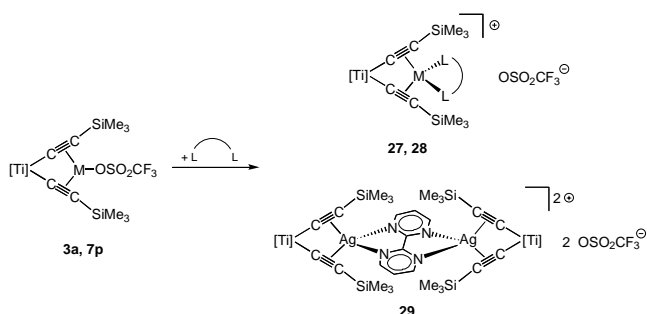
Verbindungen der Form **C** eine tetraedrische Koordinationssphäre auf.

Kürzlich konnten Moleküle des Strukturtyps **C** (X = BF<sub>4</sub>, **26a**: L = THF; X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, **26b**: L = N≡CMe, **26c**: L = N≡CPh, **26d**: L = P(OMe)<sub>3</sub>, **26e**: L = PPh<sub>3</sub>, **26f**: L = P(CH<sub>2</sub>Ph)(C≡CPh)<sub>2</sub>) durch Umsetzung von {[Ti](C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}AgX (**7l**: X = BF<sub>4</sub>, **7p**: X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) mit L (L = 2-Elektronendonator Molekül) dargestellt werden [27, 41].



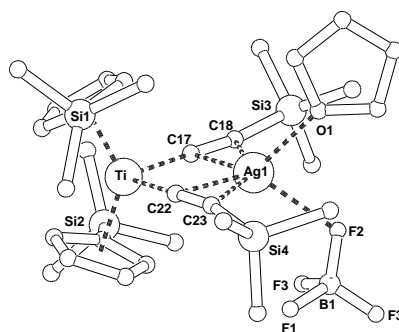
In den Verbindungen **26a** – **26f** weist das Zentralmetallatom Silber eine annähernd tetraedrische Umgebung auf, und das Fragment [(η<sup>2</sup>-C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Ag(L)(X) erreicht 18-Valenzelektronen (Abb. 10) [41].

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

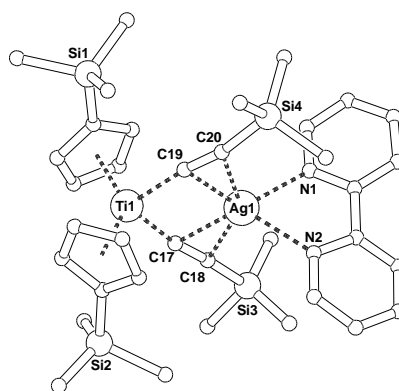


in ausgezeichneter Ausbeute erhalten [41]. In **27** – **29** ist das Gruppe-11-Metallion M (M = Cu, Ag) tetraedrisch von den beiden Me<sub>3</sub>SiC≡C-Liganden und der jeweiligen L<sub>2</sub>L-Einheit umgeben.

Die räumliche Anordnung der Liganden Me<sub>3</sub>SiC≡C und L<sub>2</sub>L um das Kupfer- bzw. Silberatom konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von **28a** belegt werden (Abb. 11) [41].



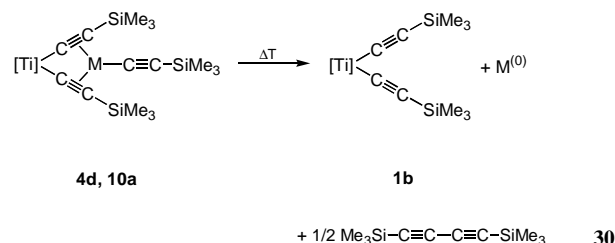
**Abb. 10** Molekülstruktur von **26a** [17a]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti1–Ag1 3.096(2), Ti1–C17 2.114(7), Ti1–C22 2.128(7), Ag1–C17 2.293(6), Ag1–C18 2.447(7), Ag1–C22 2.294(7), Ag1–C23 2.472(8), Ag1–O1 2.389(5), Ag1–F2 2.47(2), C17–C18 1.23(1), C22–C23 1.222(9); Ti1–C17–C18 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–F2 138.7(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  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{M}\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4d**:  $\text{M} = \text{Cu}$ , **10a**:  $\text{M} = \text{Au}$ ) 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  $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindung der intermediär entstehenden  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ -Einheit das 1,3-Butadiin  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**30**) und  $\text{M}(0)$  gebildet [3 – 5, 19, 33, 41].

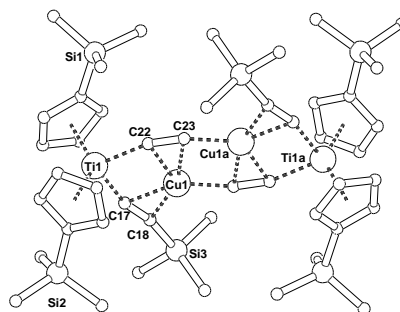
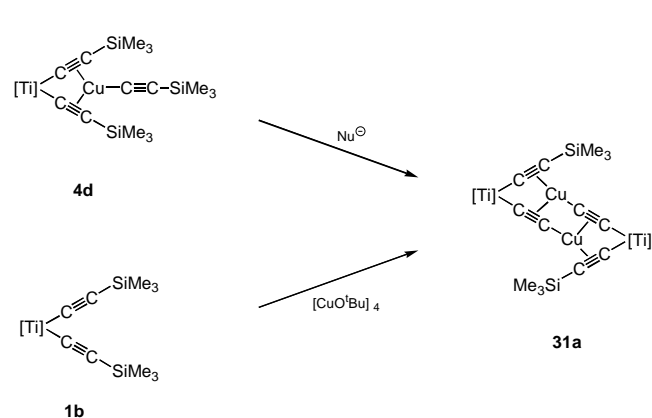


Diese Umsetzung entspricht formal der aus der organischen Synthese bekannten Glaser-Reaktion, bei welcher Alkine in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen zu symmetrischen 1,3-Diinen oxidativ gekuppelt werden [46]. 1,3-Diine,  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$ , sind auch durch Umsetzung der Bis(alkinyl)-Titanocene  $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$  (**1**) mit  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ , ...) zugänglich; als weitere Produkte werden  $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$  sowie  $\text{M}(0)$  erhalten [41, 45, 47].

Im Vergleich dazu erhält man für **4d** in Lösung und in Gegenwart katalytischer Mengen eines Nucleophils wie  $\text{F}^-$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  unter Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  den stabilen Titan-Kupfer-Acetylid-Komplex  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CCu})\}_2$  (**31a**) [3 – 5, 19, 33].

Heterobimetallisches **31a** wird zudem bei der Umsetzung von **1b** mit  $[\text{CuOt-Bu}]_4$  in quantitativer Ausbeute gebildet. Die intermediäre Bildung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{CuOt-Bu}\}$  wird nicht beobachtet, da die Eliminierung von  $t\text{-BuOSiMe}_3$  augenblicklich und quantitativ verläuft [4, 5, 19].

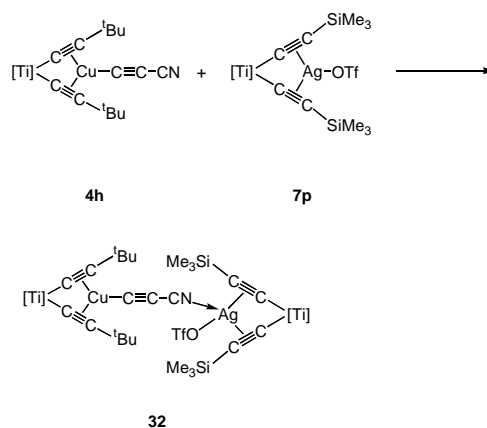
Die Struktur von **31a** konnte durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt werden (Abb. 12) [19].



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

In **31a** ist ein  $\text{C}_2$ -Acetylidbaustein sowohl an ein Titan(IV)- als auch an ein Kupfer(I)-Zentrum  $\sigma$ -gebunden. Die Stabilisierung des Kupferatoms des Acetylidfragmentes  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CCu})$  erfolgt durch doppelte  $\eta^2$ -Koordination eines weiteren  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CCu})$ -Bausteins unter Bildung des dimeren Komplexes **31a**. Jedes Kupferatom weist dabei eine verzerrt trigonal-planare Umgebung auf. Das  $\text{TiC}\equiv\text{CCu}$ -Segment repräsentiert einen Ausschnitt aus der Polymerstruktur von Kupfer(I)acetyliden,  $[\text{CuC}\equiv\text{CR}]_n$ , in welchen die Alkinyl-Liganden  $\text{RC}\equiv\text{C}$  sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ - 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  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\text{CuC}\equiv\text{CCN}\}$  (**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

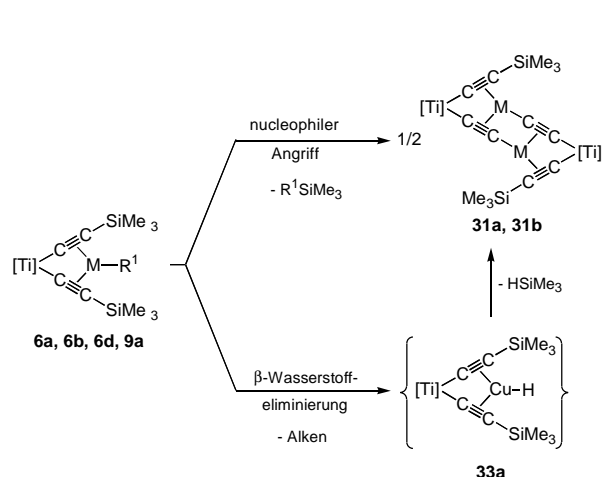
Die alkinstabilisierten Gruppe-11-Metall-Alkylkomplexe **6** und **9** sind bemerkenswert beständig [3–5, 18, 33, 48]. Dies zeigt sich besonders in der außergewöhnlichen Zunahme der thermischen und kinetischen Stabilität der Methylkomplexe **6a** und **9a** und in der Darstellung der ersten stabilen 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  $\text{R}^1$  an eine der beiden  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe der  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden (**6a**, **9a**) oder
- 2.)  $\beta$ -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  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheiten der  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden. Eliminierung von  $\text{Me}_4\text{Si}$  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].

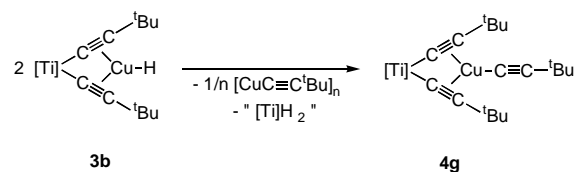
Sind  $\beta$ -Wasserstoffatome wie in den Komplexen **6b** und **6d** vorhanden, kommt es unter  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung zunächst zur Bildung des Intermediats **33a**,



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  $\text{Me}_3\text{SiH}$ -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- $\sigma$ -Bindung in den Alkynylliganden der Komplexe  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{MR}^1$  zu verhindern, wurden die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheiten durch *t*-Butyl-Gruppen ausgetauscht.

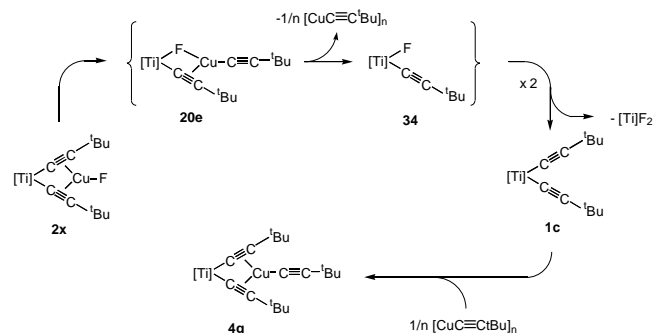
Für alle neu dargestellten Verbindungen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{MR}^1$  (Tab. 1) wird im folgenden das Reaktionsverhalten von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuC}_2\text{H}_5$  (**6j**) exemplarisch vorgestellt. Es wurde gefunden, daß **6j** unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beständig ist.  $\beta$ -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  $\text{NBu}_4\text{F}$ , 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

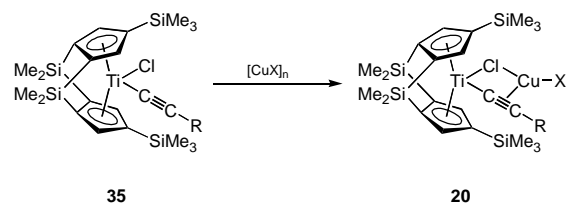


**Schema 2** Möglicher Reaktionsmechanismus für die Entstehung von  $[\text{Ti}]\text{F}_2$ ,  $[\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}]_n$  und  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})_2\}$   $\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$  ausgehend von **2x**.

der  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2$ -Einheit dar. Die Spaltung einer  $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-Ti-}\sigma$ -Bindung in **2x** führt über das Intermediat **20e** unter Abscheidung von  $1/n[\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}]_n$  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  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2$  (**1c**). Nachfolgend reagiert **1c** als metallorganische  $\pi$ -Pinzette mit einem halben Äquivalent des zuvor freigesetzten  $1/n[\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}]_n$  zum Kupfer(I)acetylid-Komplex **4g**. Unterstützt wird die vorgeschlagene Reaktionssequenz durch die Isolierung der Verbindungen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{-Bu}$ ,  $[\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}]_n$  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] ( $\text{R}$  = 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  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}t\text{-Bu})(\text{F})\}\text{CuC}\equiv\text{C}t\text{-Bu}$  (**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].



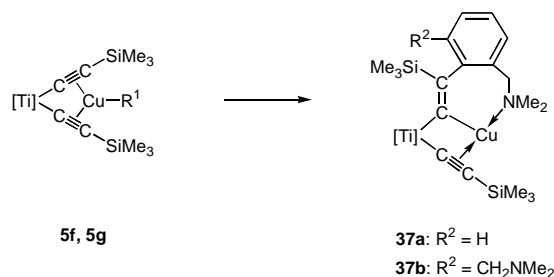
#### 4.4 Kupfer(I)aryle

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  $\text{F}_5\text{C}_6$ -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  $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ -Gruppe in *ortho*-Position gestatten einen Einblick in die Reaktivität dieser Verbindungsklasse, da diese Komplexe in ei-

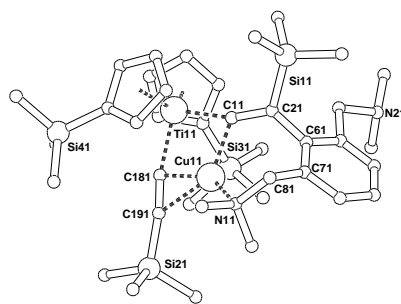
ner selektiv verlaufenden intramolekularen Addition zu den Komplexen **37** umlagern [4, 5, 50].

Die Entstehung der Titan-Kupfer-Alken-Komplexe **37a** und **37b** entspricht der Addition des Kupfer- $\text{R}^1$ -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- $\text{C}_{\text{Aryl}}$ -Bindung zwischen dem  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Atom des  $\text{R}^1$ -Liganden und dem  $\text{C}_\beta$ -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  $\sigma$ -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  $\sigma$ -Charakter zwischen  $\text{Cu11}$  und  $\text{C11}$  schließen, während die  $\text{Ti11-C11}$ -Bindung am besten

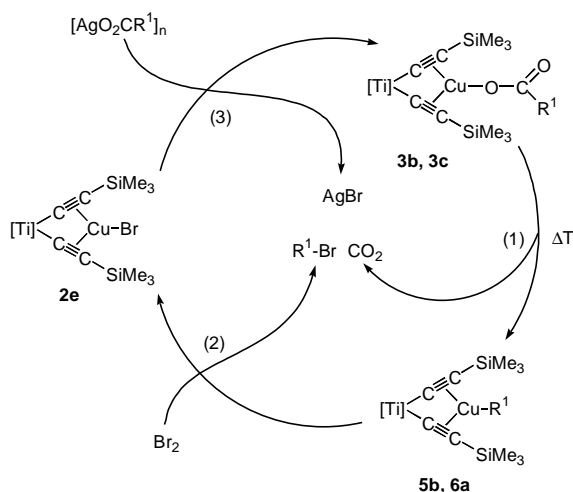


**Abb. 13** Molekülstruktur von **37b**. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:  $\text{Ti11-Cu11}$  2.639(4),  $\text{Cu11-C11}$  2.03(1),  $\text{Cu11-C181}$  1.97(2),  $\text{Cu11-C191}$  2.24(2),  $\text{Cu11-N11}$  2.03(1),  $\text{C11-C21}$  1.36(2),  $\text{C181-C191}$  1.24(2),  $\text{Ti11-C11}$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

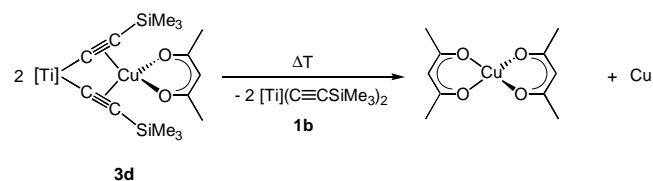
Erwärmt man die Kupfer(I)carboxylate **3b** bzw. **3c**, so wird die Eliminierung von  $\text{CO}_2$  beobachtet, und es entstehen die Kupfer(I)organyle **5b** bzw. **6a** (Reaktionsweg 1, Schema 3). Die Umsetzung von **5b** bzw. **6a** mit äquimolaren Mengen  $\text{Br}_2$  ergibt unter oxidativer Spaltung der Kupfer- $\text{C}_{\text{R}^1}$ - $\sigma$ -Bindung  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{CuBr}$  (**2e**) sowie die entsprechenden Organyle  $\text{R}^1\text{-Br}$  (Reaktionsweg 2, Schema 3). **2e** reagiert mit  $[\text{AgO}_2\text{CR}^1]_n$  unter Abscheidung von  $\text{AgBr}$  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  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuN}_3$  (**2k**) und  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cuacac}$  (**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  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**1b**) und

$\text{Cu}(0)$ . Im Vergleich dazu erhält man im CVD-Prozess von **3d** durch Disproportionierung  $\text{Cu(II)(acac)}_2$  und  $\text{Cu}(0)$  neben **1b** [21, 41, 45].

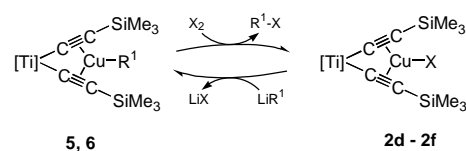


Silberfilme können ausgehend von den zu den Verbindungen **2k** und **3d** isostrukturellen Silberkomplexen **7h** und **8b** (Tab. 1) erzeugt werden [41]. Details über die Abbaureaktion sind nicht bekannt, wohingegen der Abbau im Fall der Kupferverbindungen **2k** und **3d** eindeutig aufgeklärt werden 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  $\text{X}_2$  zur Reaktion, so erhält man die entsprechenden organischen Halogenide  $\text{R}^1\text{-X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$  (**2d**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **2e**:  $\text{X} = \text{Br}$ ; **2f**:  $\text{X} = \text{I}$ ). Die Komplexe **2d** – **2f** können durch Umsetzung mit z.B.  $\text{R}^1\text{-Li}$  wieder in die Ausgangsstoffe **5** und **6** zurückgeführt werden.

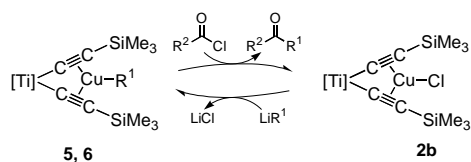


An Stelle von  $\text{X}_2$  können auch organische Halogenide  $\text{R}^2\text{-X}$  oder die Cyanide  $\text{ICN}$  sowie  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  eingesetzt werden; dabei bilden sich  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$  (**2d** – **2f**) und  $\text{R}^1\text{-R}^2$  (Umsetzung von **5** bzw. **6** mit  $\text{R}^2\text{-X}$ ) oder  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCN}$  (**2g**) und  $\text{R}^1\text{-I}$  bzw.  $\text{R}^1\text{-SiMe}_3$  (Umsetzung von **5** bzw. **6** mit  $\text{ICN}$  oder  $\text{Me}_3\text{SiCN}$ ) [33, 34, 47].

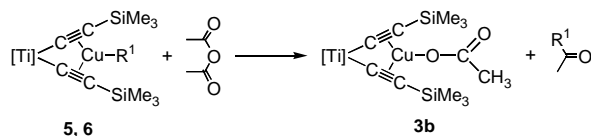
Ähnliche Reaktionen wie **5** und **6** gegenüber  $\text{X}_2$  und  $\text{R}^2\text{-X}$  zeigen die Titan-Silber-Alkyl- bzw. -Aryl-Verbindungen **8h** – **8j** bzw. **9a** – **9d** (Tab. 1).

Weitere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen sind in der Umsetzung von **5** und **6** mit Säurehalogeniden  $\text{R}^2\text{COCl}$ , einer Gilman-Typ-Reaktion, unter Bildung von **2b** und  $\text{R}^2\text{COR}^1$  gegeben [33, 34, 49].

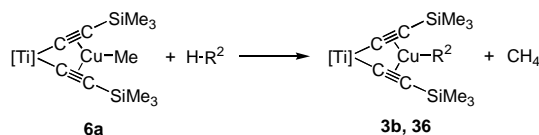




Ganz analog verhalten sich die Komplexe **5** und **6** gegenüber Essigsäureanhydrid. Als Produkte erhält man **3b** und die Ketone  $R^1C(O)Me$  [33, 34].



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. Sebald, 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  $\pi$ -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. Lefeber, 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. Lalinde, 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. Naradin, 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. Schreiber, 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. 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. Kleinitz, 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, Organomet.

- 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. Rüdhardt, *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