

# Monomere Alkin-stabilisierte Kupfer(I)-Halogenid- und Kupfer(I)-Pseudohalogenid-Verbindungen; Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]\text{CuCl}$

Heinrich Lang<sup>\*</sup>, Mathias Herres, Katrin Köhler, Sabine Blau, Susanne Weinmann,  
Markus Weinmann, Gerd Rheinwald, Wolfgang Imhof

Ruprecht-Karls-Universität, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

Eingegangen den 21. Februar 1995

## Abstract

The reaction of  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**1**),  $\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4a**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ; **4b**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ) and  $\text{E}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$  (**6**,  $\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}$ ; **8**,  $\text{E} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ; R is a singly bonded organic ligand) with  $\text{CuX}$  (**2**) (X is a halide or pseudohalide) is described. **1** and **4** react with  $\text{CuX}$  (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br; **2c**, X = I; **2d**, X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) to yield the dimeric compounds  $[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuX}]_2$  (**3a**, X = Cl; **3b**, X = Br; **3c**, X = I; **3d**, X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) or  $[(\eta^2\text{-L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuX}]_2$  (**5a**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ , X = Cl; **5b**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ , X = Cl) respectively. In these compounds the  $\text{C}_2$  building block is  $\eta^2$ -coordinated to a  $\text{CuX}$  moiety and by the formation of copper-X-bridges ( $\text{Cu}_2\text{X}_2$ ) a dimer is formed. However, the reaction of  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CR})$  (**6a**, R =  $\text{SiMe}_3$ ; **6b**, R = H) with  $\text{CuX}$  (**2**) (X = Cl, Br,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{O}_2\text{CMe}$ ) affords polymeric  $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Cu}_2\text{X}_2]\}_n$  (**7a**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = Cl; **7b**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = Br; **7c**, R = H, X = Cl; **7d**, R = H, X = Br; **7e**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ; **7f**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X =  $\text{O}_2\text{CMe}$ ) in high yields. In **7a–7f** each alkynyl fragment is  $\eta^2$ -coordinated to a  $\text{CuX}$  unit. While the reaction of **6a** or **6b** with  $\text{CuX}$  yields polymeric **7a–7f**, the organometallic 1,4-diyne  $\text{RC}\equiv\text{C}[\text{Ti}]\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ; **8a**, R = Ph; **8b**, R =  $\text{SiMe}_3$ ) affords with  $\text{CuX}$  (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br; **2c**, X = I; **2e**, X = CN; **2f**, X = SCN) the dinuclear compounds  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{CuX}$  (**9a**, R = Ph, X = Cl; **9b**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = Cl; **9c**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = Br; **9d**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = I; **9e**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = CN; **9f**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = SCN). Compounds **9a–9f** feature a monomeric copper(I) halide or copper(I) pseudohalide moiety, which is stabilized by the chelating effect of the alkynyl ligands in  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ .  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCl}$  (**9b**) reacts with  $\text{AgX}$  (X = CN, SCN,  $\text{O}_2\text{CMe}$ ,  $\text{O}_2\text{CPh}$ ) to yield  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuX}$  (**9e**, X = CN; **9f**, X = SCN; **9g**, X =  $\text{OC}(\text{O})\text{Me}$ ; **9h**, X =  $\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$ ) by precipitation of  $\text{AgCl}$ . In addition, the bis(alkynyl)-ansa-titanocene  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**10**) yields with  $\text{CuCl}$  (**2a**) the dinuclear species  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCl}$  (**11**). The identity of compounds **3**, **5**, **7**, **9** and **11** is confirmed by analytical and spectroscopic (IR, MS,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR) data, and that of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]\text{CuCl}$  (**9a**) is confirmed by X-ray analysis. Crystals of **9a** are monoclinic, space group  $Pc$  with cell constant  $a = 992.6(7)$ ,  $b = 1210(1)$ ,  $c = 1335.5(7)$  pm,  $\beta = 105.75(5)^\circ$ ,  $V = 1543(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup> and  $Z = 2$ .

## Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**1**),  $\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4a**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ; **4b**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ) bzw.  $\text{E}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$  (**6**,  $\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}$ , **8**,  $\text{E} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ; R = einbindiger organischer Rest) mit  $\text{CuX}$  (X = Halogenid oder Pseudohalogenid) wird beschrieben. Die Verbindungen **1** und **4** reagieren mit  $\text{CuX}$  (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br; **2c**, X = I; **2d**, X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) zu dimerem  $[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuX}]_2$  (**3a**, X = Cl; **3b**, X = Br; **3c**, X = I; **3d**, X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) bzw.  $[(\eta^2\text{-L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuX}]_2$  (**5a**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ , X = Cl; **5b**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ , X = Cl). In diesen Verbindungen ist der  $\text{C}_2$ -Baustein an eine  $\text{CuX}$ -Einheit  $\eta^2$ -koordiniert. Durch die Ausbildung von Kupfer-X-Brücken ( $\text{Cu}_2\text{X}_2$ ) wird ein Dimer gebildet. Die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CR})$  (**6a**, R =  $\text{SiMe}_3$ ; **6b**, R = H) mit  $\text{CuX}$  (X = Cl, Br,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{O}_2\text{CMe}$ ) führt dagegen in quantitativer Ausbeute zu polymerem  $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Cu}_2\text{X}_2]\}_n$  (**7a**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = Cl; **7b**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X = Br; **7c**, R = H, X = Cl; **7d**, R = H, X = Br; **7e**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ; **7f**, R =  $\text{SiMe}_3$ , X =  $\text{O}_2\text{CMe}$ ). In **7a–7f** ist jede Alkynyl-Einheit an einen  $\text{CuX}$ -Baustein  $\eta^2$ -koordiniert. Verwendet man anstelle von **6a** bzw. **6b** das metallorganische 1,4-Diin  $\text{RC}\equiv\text{C}[\text{Ti}]\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ; **8a**, R = Ph; **8b**, R =  $\text{SiMe}_3$ ) und bringt dieses mit  $\text{CuX}$  (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br; **2c**, X = I; **2e**, X = CN; **2f**, X = SCN) zur Reaktion, so werden die

<sup>\*</sup> Corresponding author.

zweikernigen Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{CuX}$  (**9a**, R = Ph, X = Cl; **9b**, R = SiMe<sub>3</sub>, X = Cl; **9c**, R = SiMe<sub>3</sub>, X = Br; **9d**, R = SiMe<sub>3</sub>, X = I; **9e**, R = SiMe<sub>3</sub>, X = CN; **9f**, R = SiMe<sub>3</sub>, X = SCN) erhalten. In den Verbindungen **9a–9f** sind beide Alkynyl-Liganden des  $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ -Fragments an einen monomeren Kupfer(I)-Halogenid- bzw. Kupfer(I)-Pseudohalogenid-Baustein  $\eta^2$ -koordiniert.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCl}$  (**9b**) reagiert mit AgX (X = CN, SCN, O<sub>2</sub>CMe, O<sub>2</sub>CPh) unter Abscheidung von AgCl zu den Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuX}$  (**9e**, X = CN; **9f**, X = SCN; **9g**, X = OC(O)Me; **9h**, X = OC(O)Ph). Die Umsetzung des Bis(alkynyl)-ansa-Titanocens  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**10**) mit CuCl (**2a**) ergibt die Zweikern-Verbindung  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCl}$  (**11**). Die Verbindungen **3**, **5**, **7**, **9** und **11** wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, MS, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) charakterisiert. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]\text{CuCl}$  (**9a**) wird beschrieben. **9a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit den Zellkonstanten  $a = 992.6(7)$ ,  $b = 1210(1)$ ,  $c = 1335.5(7)$  pm,  $\beta = 105.75(5)^\circ$ ,  $V = 1543(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 2$ .

**Keywords:** Alkynes; 1,4-Diynes; Copper(I) halides; Copper(I) pseudohalides

## 1. Einleitung

Während die Kupfer(I)-Halogenide  $(\text{CuX})_n$  (X = Cl, Br, I) im Zinkblendetyp kristallisieren [1], bildet aus der Reihe der Kupfer(I)-Pseudohalogenide Kupfer(I)-Cyanid ein polymeres, linear gebautes Molekül mit der Koordinationszahl 2, in dem die CuCN-Bausteine über koordinative Stickstoff-Kupfer-Bindungen miteinander verknüpft sind [1,2]. Entsprechend  $(\text{CuCN})_n$  weisen auch Kupfer(I)-Acetylide,  $(\text{CuC}\equiv\text{CR})_n$ , in Abhängigkeit vom Rest R, einen polymeren bzw. oligomeren Bau auf. Die Verknüpfung der  $\text{CuC}\equiv\text{CR}$ -Einheiten erfolgt dabei über Alkynyl-Kupfer- $\pi$ -Bindungen [1,3].

Die Depolymerisation dieser Verbindungen gelingt z.B. durch deren Umsetzung mit Lewis-Basen, die N-, P-, O- bzw. S-Heteroatome enthalten [1,2,4]. Auch Olefine [5] oder Alkine [6] können zum gezielten Abbau polymerer Kupfer(I)-Halogenide oder Kupfer(I)-Pseudohalogenide eingesetzt werden. Dadurch erhält man kleinere Kupfer(I)-Aggregate, in denen die zugesetzten Substrate koordinativ an die Cu<sup>I</sup>-Zentren gebunden sind.

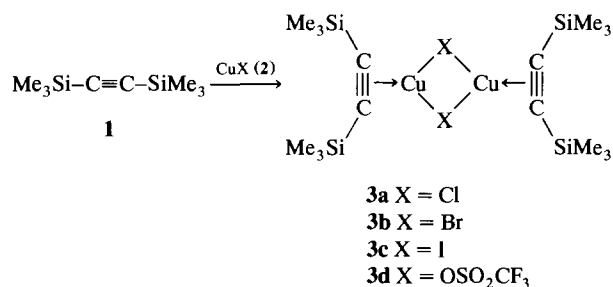
Über monomere und damit wohldefinierte Kupfer(I)-Halogenide oder Kupfer(I)-Pseudohalogenide ist jedoch wenig bekannt [7–9]. Wir berichten hier über detaillierte Studien zum gezielten Abbau polymerer Kupfer(I)-Halogenid- bzw. -Pseudohalogenid-Verbindungen unter Verwendung von Alkinen und 1,4-Diinen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Alkine

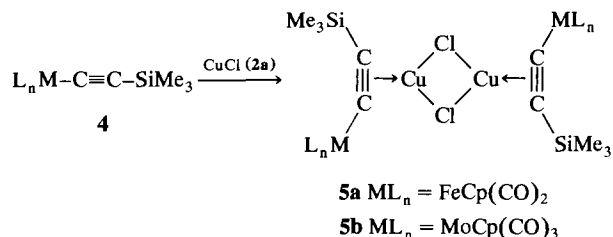
Die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**1**) [10] mit äquimolaren Mengen  $\text{CuX}$  (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br; **2c**, X = I; **2d**, X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25°C ergibt die farblosen, dimeren Komplexe  $[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuX}]_2$  (**3a**, X = Cl [6(k), 6(m)]; **3b**, X = Br [6(l), 6(m)]; **3c**, X = I; **3d** X = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Die Aus-

beuten betragen für **3a**, **3b** und **3d** 70%–85%, für **3c** 20%.



Zentraler Baustein in den Verbindungen **3a–3c** ist ein viergliedriges Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Ringsystem. An jedes der beiden Kupfer-Atome ist eine Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub>-Einheit  $\eta^2$ -koordiniert [6(k), 6(l), 6(m)]. Im Gegensatz dazu sind die Kupfer-Atome in **3d** Bestandteil eines achtgliedrigen Ringsystems, in dem zwei OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Bausteine zwei Kupfer-Atome verbrücken. Eine analoge Bauweise liegt auch in den kürzlich von uns beschriebenen Verbindungen vom Typ  $\{[(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}]\text{M}^1(\mu\text{-OSO}_2\text{CF}_3)\}_2$  (M = Cu, Ag; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = einbindiger organischer Rest) vor [11].

Verwendet man anstelle von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**1**) die metallorganisch substituierten Alkine  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-FeC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4a**) bzw.  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4b**) (Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) [12] und bringt diese mit CuCl (**2a**) in siedendem Aceton zur Reaktion, so bilden sich die dimeren Verbindungen  $[(\eta^2\text{-L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuCl}]_2$  (**5a**, L<sub>n</sub>M = Cp(CO)<sub>2</sub>Fe; **5b**, L<sub>n</sub>M = Cp(CO)<sub>3</sub>Mo) in Ausbeuten von 87% (**5a**) bzw. 65% (**5b**).



**5a** und **5b** sind isostrukturell zu  $\{[\eta^2\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}\equiv\text{CPh}]\text{CuCl}\}_2$ , einer Verbindung, die von Bruce und Mit-

arbeitern durch Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$  mit  $(\text{CuC}\equiv\text{CPh})_n$  erstmals dargestellt wurde [13].

Die Komplexe **3** und **5** können mit Fließmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Diethylether an Kieselgelsäulen eluiert werden. Analysenreine Verbindungen werden durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /<sup>n</sup>Pentan-Lösungen bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Während **3a–3d** als farblose Festkörper anfallen, werden **5a** und **5b** in Form goldgelber Kristalle erhalten. Die Verbindungen **3a–3c**, **5a** und **5b** sind an Luft beständig; **3d** kann dagegen nur unter Inertgas gehandhabt werden.

In **3** und **5** sind die Alkynyl-Bausteine  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**3a–3d**) bzw.  $\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**5a**, **5b**) an ein Kupfer-Atom  $\eta^2$ -koordiniert. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **3** und **5** fällt auf, daß durch die  $\eta^2$ -Koordination der Alkynyl-Einheiten an die CuX-Bausteine (X = Cl, Br, I,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) keine signifikante Verschiebung der Alkynyl-Kohlenstoff-Resonanzsignale stattfindet.

Dagegen beobachtet man in den IR-Spektren dieser Verbindungen eine im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **1** und **4** langwellige Verschiebung der Streckschwingungsbande der  $\text{C}_2$ -Einheit von  $2110\text{ cm}^{-1}$  in **1**,  $2059\text{ cm}^{-1}$  in **4a** bzw.  $2050\text{ cm}^{-1}$  in **4b** nach  $1949\text{ cm}^{-1}$  in **3a**, **3b**,  $1953\text{ cm}^{-1}$  in **3c**, **3d**,  $1923\text{ cm}^{-1}$  in **5a** bzw.  $1917\text{ cm}^{-1}$  in **5b**. Dies ist typisch für Verbindungen, in denen Alkine an Kupfer(I)-Zentren  $\eta^2$ -gebunden sind und dies belegt eine Bindungsschwächung der CC-Dreifachbindung durch deren  $\eta^2$ -Koordination an CuX-Fragmente. Der Übergang von freien zu  $\eta^2$ -koordinierten  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ - und  $\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$ -Bausteinen läßt sich auch anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegen. Infolge der  $\eta^2$ -Koordination beobachtet man eine, wenngleich geringe, Verschiebung der Resonanzsignale der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Protonen um ca.  $0.2\text{ ppm}$  zu tieferem Feld.

Während man im FD-Massenspektrum von **3c** und **5a** den Molekülionenpeak  $\text{M}^+$  findet, wird für **3a**  $\text{M}^+ - \text{Me}$  bzw. für **3b**, **3d** und **5b** jeweils  $\text{M}^+ - \text{X}$  (X = Br,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ), als Ion mit der höchsten Masse beobachtet.

## 2.2. 1,4-Diine

### 2.2.1. Dimethylsilyl-verbrückte 1,4-Diine, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CR}$

Während die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**1**) mit äquimolaren Mengen CuX (**2**) (X = Cl, Br, I,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) dimeres  $[(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{CuX}]_2$  ergibt (Abschnitt 2.1.), führt die Reaktion der Dimethylsilyl-verbrückten 1,4-Diine  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CR}$  (**6a**, R =  $\text{SiMe}_3$  [14]; **6b**, R = H [15]) mit zwei Äquivalenten CuX (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br; **2d**, X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ; **2e**, X =  $\text{O}_2\text{CMe}$ ) zu den Verbindungen  $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cu}_2\text{X}_2]\}_n$  (**7**, Tabelle 1).

Die Verbindungen **7a** und **7b** sind sowohl im Festkörper als auch in Lösung über Monate beständig.

Tabelle 1  
Darstellung von **7**

Verbindung	R	X	Ausb. [%] <sup>a</sup>
<b>7a</b>	$\text{SiMe}_3$	Cl	97
<b>7b</b>	$\text{SiMe}_3$	Br	63
<b>7c</b>	H	Cl	88
<b>7d</b>	H	Br	97
<b>7e</b>	$\text{SiMe}_3$	$\text{OSO}_2\text{CF}_3$	95
<b>7f</b>	$\text{SiMe}_3$	$\text{O}_2\text{CMe}$	—

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes **1**.

**7c** und **7d** zersetzen sich dagegen innerhalb weniger Wochen unter Abspaltung von Chlor- bzw. Brom-Wasserstoff zu Verbindungen, die eine geringere Löslichkeit als **7a** bzw. **7b** aufweisen. In den IR-Spektren dieser Verbindungen wird eine signifikante Abnahme der Intensität der  $\nu(\text{C}\equiv\text{H})$ -Schwingung beobachtet. Dies legt nahe, daß sich Moleküle mit einer Kupfer-Acetylid-Teilstruktur ausbilden.

Verwendet man anstelle von CuX (X = Cl, Br) Kupfer(I)-Trifluormethansulfonat,  $\text{CuOSO}_2\text{CF}_3$  (**2d**), und bringt dieses in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**6a**) zur Reaktion, so bildet sich die Verbindung  $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_2(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]\}_n$  (**7e**), die IR- ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1951\text{ cm}^{-1}$ ),  $^1\text{H}$ -NMR- ( $\delta = 0.3$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $0.5$  ( $\text{SiMe}_2$ ) ppm) und massenspektroskopisch nachgewiesen werden kann. Eine Isolierung von analysenreinem **7e** gelingt aufgrund der hohen Zersetzlichkeit dieser Verbindung nicht.

Setzt man einer Suspension von  $\text{CuO}_2\text{CMe}$  in Diethylether bei  $0^\circ\text{C}$   $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**6a**) zu, so erhält man zunächst eine farblose Reaktionslösung, die sich unter Abscheidung von elementarem Kupfer langsam blau färbt. Dies deutet auf die Bildung von  $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2]\}_n$  (**7f**) hin. Die  $\text{CuO}_2\text{CMe}$ -Bausteine in **7f** disproportionieren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen jedoch zu  $\text{Cu}^0$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ .

Die Verbindungen **7a–7e** sind farblose Festsubstanzen, die in Benzol bzw. Toluol mäßig, in THF bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich sind. Die IR-Spektren weisen im  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bereich für **7a** und **7b** (**7a**  $1961$ , **7b**  $1962\text{ cm}^{-1}$ ) jeweils eine Bande mittlerer Intensität auf; für **7c** bzw. **7d** werden zwei  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Banden beobachtet (**7c**  $1957$  ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ),  $1898$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; **7d**  $1959$  ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ),  $1903$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ). Diese Zahlenwerte belegen, daß im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **6a** bzw. **6b** (**6a**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2104\text{ cm}^{-1}$  [14]; **6b**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2108\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ),  $2038\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) [15]) eine Bindungsschwächung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in den Alkynyl-Bausteinen  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$  und  $\text{HC}\equiv\text{C}$  stattgefunden hat. Dies entspricht allgemein den Beobachtungen, die an anderen ( $\eta^2$ -Alkin)Kupfer(I)-Verbindungen gemacht wurden, in denen der Alkynyl-Baustein an ein Kupfer-Atom  $\eta^2$ -koordiniert ist.

Tabelle 2  
Darstellung von **9**

Verbindung	R	X	Ausb. [%] <sup>a</sup>
<b>9a</b>	Ph	Cl	89
<b>9b</b>	SiMe <sub>3</sub>	Cl	96
<b>9c</b>	SiMe <sub>3</sub>	Br	94
<b>9d</b>	SiMe <sub>3</sub>	I	92
<b>9e</b>	SiMe <sub>3</sub>	CN	93
<b>9f</b>	SiMe <sub>3</sub>	SCN	88

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes **8**.

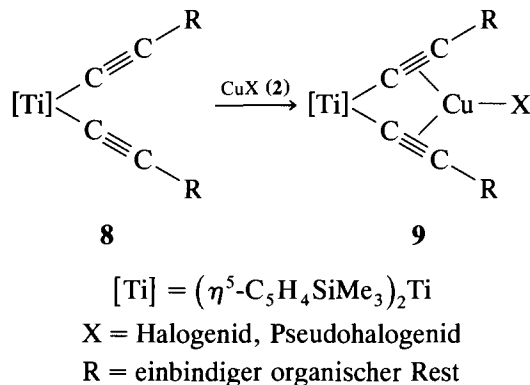
Die  $\eta^2$ -Koordination der Alkynyl-Bausteine an CuX-Fragmente in **7c** und **7d** wird zudem durch die Verschiebung der  $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ -Schwingung von  $3285\text{ cm}^{-1}$  in **6b** nach ca.  $3165\text{ cm}^{-1}$  in **7c** und **7d** bestätigt.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegen ebenfalls das Vorliegen von  $\eta^2$ -gebundenen Alkynyl-Liganden: Während man für die Wasserstoff-Atome der Me<sub>2</sub>Si- und Me<sub>3</sub>Si-Fragmente eine geringfügige Verschiebung der Resonanzsignale nach tieferem Feld beobachtet, wird das Resonanzsignal des Alkin-Protons deutlich von 2.44 ppm in **6b** nach 4.69 ppm in **7c** bzw. 3.75 ppm in **7d** verschoben. Analoge Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von **6b** mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> gemacht [15].

### 2.2.2. Titanocen-verbrückte 1,4-Diine RC≡C-[Ti]-C≡CR ([Ti] = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti)

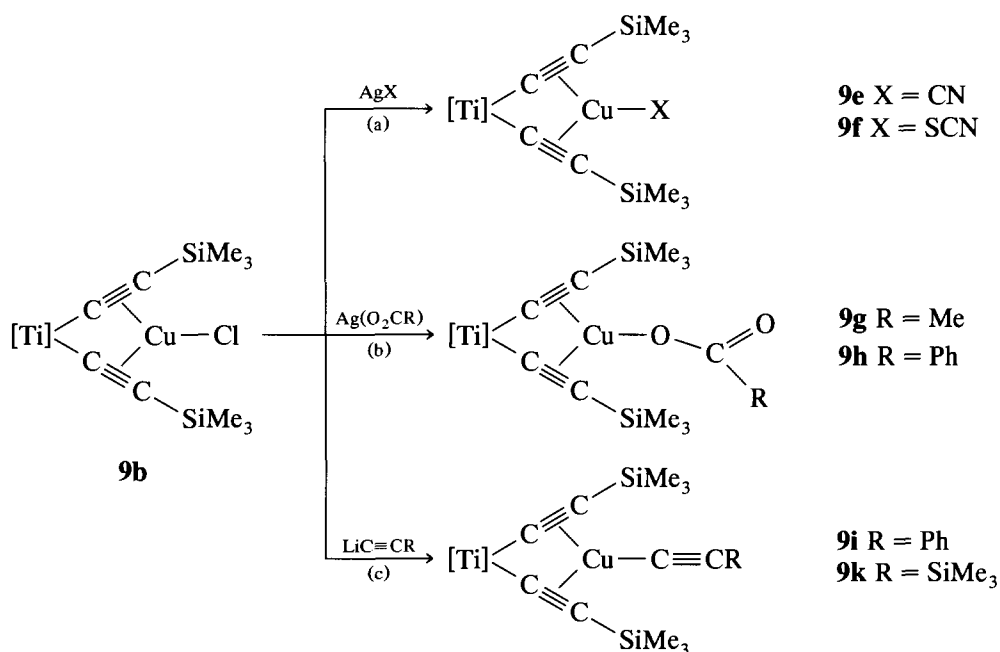
Während die Umsetzung des Alkins Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub> (**1**) bzw. der Dimethylsilyl-verbrückten 1,4-Diine Me<sub>3</sub>SiC≡C-SiMe<sub>2</sub>-C≡CR (**6a**, R = SiMe<sub>3</sub>; **6b**, R = H) mit Kupfer(I)-Halogeniden die dimer bzw. polymer gebauten Komplexe [(η<sup>2</sup>-Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub>)CuX]<sub>2</sub> (**3**) (Umsetzung von **1** mit CuX) bzw. {Me<sub>2</sub>Si[η<sup>2</sup>-

C≡CSiMe<sub>3</sub>)(η<sup>2</sup>-C≡CR)Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> (**7**) (Umsetzung von **6** mit CuX) ergibt, erhält man bei der Reaktion der Titanocen-verbrückten 1,4-Diine RC≡C-[Ti]-C≡CR ([Ti] = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti; **8a**, R = Ph; **8b**, R = SiMe<sub>3</sub>) [16] mit CuX (X = Cl, Br, I, CN, SCN) in THF bei 25°C die Zweikernkomplexe {(Ti)(C≡CR)<sub>2</sub>CuX} ([Ti] = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti) (**9**) (Tabelle 2).



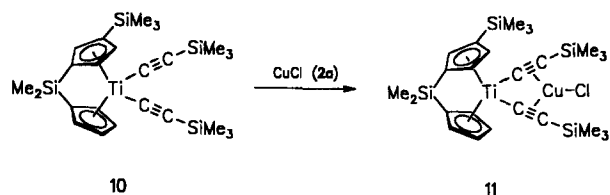
Die Alkin-stabilisierten monomeren Kupfer(I)-Halogenide **9b**–**9d** können durch Umsetzung mit AgX (X = CN, SCN; Reaktionsweg (a), Schema 1), AgO<sub>2</sub>CR (R = Me, Ph; Reaktionsweg (b), Schema 1) bzw. LiC≡CR (R = Ph, SiMe<sub>3</sub>; Reaktionsweg (c), Schema 1) in Diethylether bei 25°C in die Verbindungen **9e**–**9k** überführt werden.

Zur Stabilisierung monomerer Kupfer(I)-Verbindungen eignen sich auch Bis(alkynyl)-ansa-Titanocene. Dazu wurde [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Me<sub>2</sub>Si(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]Ti-(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**10**) [17] exemplarisch mit CuCl (**2a**) in Toluol bei 25°C zur Reaktion gebracht. Es bildet sich



Schema 1. Umsetzung von [(Ti)(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl] (**9b**) mit AgX, AgO<sub>2</sub>CR bzw. LiC≡CR ([Ti] = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti, X = Pseudohalogenid, R = einbindiger organischer Rest).

die zweikernige Verbindung  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCl}$  (**11**) in 93% Ausbeute.



Die Komplexe **9a–9k** und **11** lösen sich sehr gut mit roter Farbe in Diethylether oder THF und können durch Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  gereinigt werden. Dabei beobachtet man, daß sich **11**, im Gegensatz zu **9a–9k**, in Lösung zu einer in THF unlöslichen, nicht näher identifizierten Verbindung zersetzt. Die unterschiedliche Beständigkeit von **9a–9k** und **11** in Lösung läßt sich durch die differentiellen geometrischen Verhältnisse in diesen Verbindungen erklären. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an den Systemen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Ni}(\text{CO})$  und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  ( $\text{R}, \text{R}', \text{R}'' =$  einbindiger organischer Rest) gemacht [7,18,19].

Einen Hinweis, daß **9** und **11** einen monomeren Bau besitzen, liefern deren FD- und EI-Massenspektren: Neben dem Molekülionenpeak  $\text{M}^+$  findet man für die Verbindungen **9b**, **9e**, **9g** und **11** als Fragmentation  $\text{M}^+ - \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{O}_2\text{CMe}$ ).

Der Bau von **9a–9k** und **11** wurde am Beispiel von  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuCl}$  (**9a**) durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 1, Tabelle 3) [20]. **9a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Pc$ . In **9a** sind beide  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Bausteine des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ -Fragments an eine monomere  $\text{CuCl}$ -Einheit  $\eta^2$ -koordiniert; das Kupfer-Atom weist eine planare Umgebung auf. Die Atome Ti, Cu, Cl, C1, C2, C8–C10 und C16 bilden eine Ebene (mittlere Abweichung aus der durch diese Atome gelegten besten Ebene: 3 pm). Der Cu–Cl-Abstand beträgt 218.2(3) pm und liegt damit in dem Bereich, der typisch für Cu–Cl-Abstände ist [13,21]. Als Resultat der  $\eta^2$ -Koordination der Phenylethynyl-Einheiten an das Kupfer-Atom in **9a** findet eine geringfügige Verlängerung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen von 120.3(9), 121.4(6) pm in **8b** [7b] auf 123(2) (C1–C2) bzw. 124(2) (C9–C10) pm in **9a** statt. Ähnliche Beobachtungen wurden an isostrukturellen Verbindungen gemacht [7,13,19]. Gleichzeitig beobachtet man, daß die in **8b** linearen Titan-Alkynyl-Einheiten  $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$  in **9a** deformiert sind (Ti–C1–C2 167.8(9), Ti–C9–C10 168.6(9), C1–C2–C8 161(1), C9–C10–C16 163(1)°) (Abb. 1). Aufgrund der  $\eta^2$ -Koordination der beiden  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden an monomeres  $\text{CuCl}$  findet eine *trans*-Abwinklung der Ti–C≡C–Ph-Bausteine

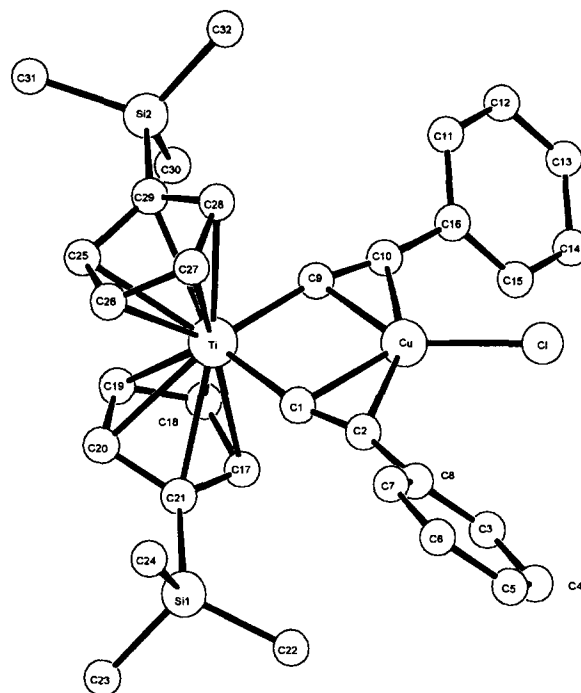


Abb. 1. Molekülstruktur von **9a** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [pm] und -winkel  $^\circ$  (Zahlen in Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): Ti–Cu 290.9(3), Cu–Cl 218.2(3), Ti–C1 209(1), Ti–C9 210.4(9), Cu–C1 205.5(9), Cu–C2 218(1), Cu–C9 204(1), Cu–C10 221(1), C1–C2 123(2), C9–C10 124(2); Ti–C1–C2 167.8(9), Ti–C9–C10 168.6(9), C1–C2–C8 161(1), C9–C10–C16 163(1), C1–Ti–C9 89.6(4), C1–Cu–Cl 134.1(3), Ti–Cu–Cl 179.7(1), C2–Cu–Cl 100.5(3), C9–Cu–Cl 133.7(3), C10–Cu–Cl 100.2(3), Ti–Cl–Cu 89.1(4), Ti–C9–Cu 89.1(4), D1–Ti–D2 134.2 (D1, D2 = Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden).

statt. Weiterhin ist charakteristisch, daß durch die  $\eta^2$ -Koordination der  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Einheiten an ein monomeres  $\text{CuCl}$ -Fragment der Winkel C1–Ti–C9 von  $102.8(2)^\circ$  in **8b** auf  $89.6(4)^\circ$  in **9a** verkleinert wird, was für Komplexe dieser Art typisch ist [7,19,22].

Die  $\eta^2$ -Koordination des  $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Liganden ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ ) an ein Kupfer-Atom in **9** bzw. **11** wird auch durch die IR-Spektren bestätigt. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **8a** und **8b** findet eine langwellige Verschiebung der Streckschwingungsfrequenz der  $\text{C}_2$ -Einheiten von  $2066\text{ cm}^{-1}$  in **8a** bzw.  $2012\text{ cm}^{-1}$  in **8b** [16] nach  $1901\text{--}1917\text{ cm}^{-1}$  in **9a–9k** bzw. **11** statt und dies belegt eine Bindungsschwächung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung durch die  $\eta^2$ -Koordination der  $\text{C}_2$ -Bausteine an eine Kupfer(I)-Einheit [6a,7a].

Es konnte gezeigt werden, daß die Alkine  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**1**) bzw.  $\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{FeCp}(\text{CO})_2, \text{MoCp}(\text{CO})_3$ ) und die 1,4-Diine  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{E}-\text{C}\equiv\text{CR}$  (**6**,  $\text{E} = \text{SiMe}_2, \text{R} = \text{SiMe}_3, \text{H}$ ; **8**,  $\text{E} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}, \text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$ ) zum Abbau polymerer Kupfer(I)-Halogenid- und Kupfer(I)-Pseudo-halogenid-Verbindungen eingesetzt werden können. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der 1,4-Diine

Tabelle 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^{-4}$ ) von **9a**;  $U_{eq}$  ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ ) ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalen Tensors  $U_{ij}$

Atom	a/x	b/y	c/z	$U_{eq}$
Cu	9511(1)	7271(1)	6681(1)	26(1)
Cl	11728(3)	7463(3)	6780(3)	42(1)
Ti	6557(2)	7009(1)	6559(1)	19(1)
C(1)	8052(10)	8244(8)	7096(8)	22(2)
C(2)	9096(12)	8834(9)	7348(8)	31(2)
C(3)	10849(8)	10198(6)	7138(5)	42(3)
C(4)	11657(8)	11134(7)	7477(7)	52(3)
C(5)	11607(10)	11652(6)	8395(7)	56(4)
C(6)	10750(10)	11235(7)	8974(6)	59(4)
C(7)	9943(9)	10299(7)	8634(6)	45(3)
C(8)	9993(7)	9781(6)	7716(6)	31(2)
C(9)	8085(10)	6041(8)	6146(8)	22(2)
C(10)	9100(12)	5651(10)	5899(8)	32(2)
C(11)	10019(8)	3828(6)	5596(6)	44(3)
C(12)	10724(9)	3156(5)	5061(7)	52(3)
C(13)	11382(8)	3620(7)	4366(7)	51(3)
C(14)	11334(8)	4756(7)	4206(6)	50(4)
C(15)	10629(8)	5429(5)	4740(6)	43(3)
C(16)	9971(7)	4965(5)	5435(6)	30(2)
C(17)	6293(6)	7905(6)	4900(5)	28(2)
C(18)	5736(7)	6819(5)	4728(5)	29(2)
C(19)	4571(7)	6756(5)	5151(6)	28(2)
C(20)	4409(6)	7803(5)	5584(6)	31(2)
C(21)	5473(7)	8513(4)	5429(6)	25(2)
Si(1)	5552(3)	10037(2)	5745(3)	30(1)
C(22)	7074(14)	10651(10)	5368(12)	48(3)
C(23)	3916(13)	10662(11)	4933(11)	47(3)
C(24)	5636(14)	10280(10)	7130(10)	44(3)
C(25)	4976(5)	6167(6)	7384(6)	30(2)
C(26)	5529(7)	7118(5)	7979(6)	30(2)
C(27)	6989(7)	6954(5)	8405(5)	28(2)
C(28)	7339(5)	5902(5)	8074(5)	26(2)
C(29)	6094(6)	5416(4)	7443(5)	20(2)
Si(2)	5896(3)	3974(2)	6872(2)	26(1)
C(30)	5729(14)	3910(10)	5421(9)	41(3)
C(31)	4220(12)	3407(10)	7055(10)	40(3)
C(32)	7485(13)	3216(9)	7554(10)	41(3)

$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CR}$  (**6**) und  $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$  (**8**) gegenüber Kupfer(I)-Halogeniden bzw. Kupfer(I)-Pseudohalogeniden unter Bildung von  $\{\text{Me}_2\text{Si}[\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3](\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cu}_2\text{X}_2\}_n$  (**7**) ( $\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{O}_2\text{CMe}$ ) bzw.  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{CuX}\}$  (**9**) ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{OC(O)R}$ ) läßt sich damit erklären, daß der metallorganische Baustein  $\text{E} = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$  im 1,4-Diin  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{E}-\text{C}\equiv\text{CR}$  im Vergleich zum Brückenkopf  $\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}$  flexibler ist. Dadurch ist eine  $\eta^2$ -Koordination beider Alkynyl-Liganden des metallorganischen 1,4-Diins  $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$  an ein Kupfer(I)X-Fragment begünstigt und man erhält die zweikernige Verbindung  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{CuX}\}$  (**9**).

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  in absolutierten und frisch destillierten Lösungsmitteln (THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ : Na-

trium;  $^n\text{Pentan}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{CaH}_2$ ) durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei  $25^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei  $298\text{ K}$  an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen:  $^1\text{H-NMR}$  (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.27$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta = 7.16$ ,  $[\text{D}]_6$ -Aceton  $\delta = 2.04$ , rel.  $\text{SiMe}_4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.323 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77.0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$   $\delta = 126.0$ ,  $[\text{D}]_6$ -Aceton  $\delta = 29.8/206.3$ . FD-, EI-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8230. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

#### 3.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuX}]_2$ (**3**) [6(k), 6(l), 6(m)]

Zu einer Lösung von 400 mg (2.35 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**1**) [10] in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 2.35 mmol  $\text{CuX}$  (**2a**,  $\text{X} = \text{Cl}$ , 230 mg; **2b**,  $\text{X} = \text{Br}$ , 340 mg; **2c**,  $\text{X} = \text{I}$ , 450 mg; **2d**,  $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ , 500 mg) und läßt 30 min bei  $25^\circ\text{C}$  rühren. Danach wird durch Kieselgur filtriert, die Lösung auf 20 ml eingengt und langsam auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff kristallisiert.

##### 3.1.1. $[(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuCl}]_2$ (**3a**) [6(k), 6(m)]

Ausbeute: 460 mg (0.86 mmol, 73% bez. auf eingesetztes **1**). Analyse Gef.: C, 35.85; H, 6.70.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4$  (538.81) ber.: C, 35.66; H, 6.73. Schmp.:  $171^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1949\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.2$  (12C,  $\text{SiMe}_3$ ); 115.2 (4C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$  523.

##### 3.1.2. $[(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuBr}]_2$ (**3b**) [6(l), 6(m)]

Ausbeute: 630 mg (1.0 mmol, 85% bez. auf eingesetztes **1**). Analyse Gef.: C, 30.75; H, 5.54.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4$  (627.71) ber.: C, 30.61; H, 5.78. Schmp.:  $180^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1953\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0$  (12C,  $\text{SiMe}_3$ ); 116.4 (4C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ - \text{Br}$  547.

##### 3.1.3. $[(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuI}]_2$ (**3c**)

Ausbeute: 90 mg (0.47 mmol, 20% bez. auf eingesetztes **1**).  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4$  (721.71). Schmp.:  $175^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1949\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.2$  (12C,  $\text{SiMe}_3$ ); 115.2 (4C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+$  722.

### 3.1.4. $[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuOSO}_2\text{CF}_3]_2$ (**3d**)

Ausbeute: 620 mg (0.81 mmol, 69% bez. auf eingesetztes **1**). Analyse Gef.: C, 28.62; H, 4.93.  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}_2\text{Si}_4$  (766.03) ber.: C, 28.22; H, 4.74. Schmp.: 60°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1953\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ - \text{OSO}_2\text{CF}_3$  617.

### 3.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[(\eta^2\text{-L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuCl}]_2$ (**5**)

2.0 mmol  $\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**4a**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{FeCp}(\text{CO})_2$ , 550 mg; **4b**,  $\text{L}_n\text{M} = \text{MoCp}(\text{CO})_3$ , 680 mg) [12] und 200 mg (2.0 mmol)  $\text{CuCl}$  (**2a**) werden in 150 ml Aceton vorgelegt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf 25°C durch 5 cm Kieselgur filtriert und im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der erhaltene pastöse Rückstand wird bei -30°C aus THF und  $^n\text{Pentan}$  (2:1) kristallisiert, wobei **5a** und **5b** in Form gelber Nadeln anfallen.

#### 3.2.1. $\{[\eta^2\text{-FeCp}(\text{CO})_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3]\text{CuCl}\}_2$ (**5a**)

Ausbeute: 650 mg (0.87 mmol, 87% bez. auf eingesetztes **4a**). Analyse Gef.: C, 38.69; H, 3.98.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}_2$  (746.35) ber.: C, 38.62; H, 3.78. Schmp.: 164°C (Zers.). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2054\text{s}, 2008\text{s cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1923\text{w cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 5.16 (s, 10H, Cp). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ 746$  (4),  $\text{M}^+ - \text{Cl}$  711 (100),  $\text{M}^+ - \text{Cu} - 2\text{Cl}$  611 (44),  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}_2\text{-SiMe}_3^+$  274 (19).

#### 3.2.2. $\{(\eta^2\text{-MoCp}(\text{CO})_3\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuCl}\}_2$ (**5b**)

Ausbeute: 570 mg (0.65 mmol, 65% bez. auf eingesetztes **4b**). Analyse Gef.: C, 35.98; H, 3.73.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_6\text{Si}_2$  (882.55) ber.: C, 35.38; H, 3.20. Schmp.: 145°C (Zers.). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2047\text{m}, 1968\text{s cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1917\text{w cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.25$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 5.70 (s, 10H, Cp). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ - \text{Cl}$  845 (100),  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoC}_2\text{SiMe}_3^+$  344 (44).

### 3.3. Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CH})$ (**6b**)

4.3 g (40.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$  [10] werden in 50 ml Diethylether gelöst und unter Eiskühlung mit 40 ml einer frisch bereiteten 1 M-Lösung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  in THF versetzt. Man rührt 2 h bei 0°C und gibt anschließend 4.3 g (40.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 40 ml Diethylether zu. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 3 h auf 25°C erwärmt und vorsichtig hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel

am Rotationsverdampfer entfernt. Durch anschließende Destillation bei 65–67°C/15 mm erhält man **6b** als farbloses Öl.

Ausbeute: 5.0 g (28 mmol, 70% bez. auf eingesetztes  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ). Analyse Gef.: C, 59.53; H, 8.80.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Si}_2$  (180.40) ber.: C, 59.92; H, 8.94. Kp.: 65–67°C (15 mm). IR (NaCl):  $\nu(\equiv\text{CH}) = 3285\text{s cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2108\text{m}, 2038\text{vs cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.16$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.33 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ); 2.44 (s, 1H,  $\equiv\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.3$  (3C,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.1 (2C,  $\text{SiMe}_2$ ); 86.8 (1C,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 94.0 (1C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 109.0 (1C,  $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ); 115.7 (1C,  $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ). EI-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ 180$  (100),  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$  165 (80).

### 3.4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Cu}_2\text{X}_2]\}_n$ (**7**)

Zu einer Lösung von 2.5 mmol  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-SiMe}_2\text{-C}\equiv\text{CR}$  (**6a**,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , 630 mg; **6b**,  $\text{R} = \text{H}$ , 450 mg) in 150 ml THF gibt man bei 25°C 5.0 mmol  $\text{CuX}$  (**2a**,  $\text{X} = \text{Cl}$ , 495 mg; **2b**,  $\text{X} = \text{Br}$ , 720 mg). Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend durch 5 cm Kieselgur filtriert. Das gelbe Eluat wird im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Rückstand wird dreimal mit jeweils 20 ml  $^n\text{Pentan}$  gewaschen, in THF aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit  $^n\text{Pentan}$  versetzt. Bei -30°C kristallisiert **7a** und **7b** als farbloses, **7c** und **7d** als beiges Pulver.

#### 3.4.1. $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2]\}_n$ (**7a**)

Ausbeute: 1.09 g (2.43 mmol, 97% bez. auf eingesetztes **6a**). Analyse Gef.: C, 32.28; H, 4.97.  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Si}_3)_n$  (450.58) $_n$  ber.: C, 31.99; H, 5.37. Schmp.: 159°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1961\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.33$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.53 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.2$  (6C,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.1 (2C,  $\text{SiMe}_2$ ); 108.1 (2C,  $\equiv\text{CSiMe}_3$ ); 116.5 (2C,  $\equiv\text{CSiMe}_2$ ). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_4\text{Cl}_3^+$  613.

#### 3.4.2. $\{\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_2\text{Br}_2]\}_n$ (**7b**)

Ausbeute: 850 mg (1.58 mmol, 63% bez. auf eingesetztes **6a**). Analyse Gef.: C, 27.73; H, 4.65.  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{Si}_3)_n$  (539.48) $_n$  ber.: C, 26.71; H, 4.48. Schmp.: 165°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1962\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.35$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.55 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0$  (6C,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.4 (2C,  $\text{SiMe}_2$ ); 109.7 (2C,  $\equiv\text{CSiMe}_3$ ); 118.5 (2C,  $\equiv\text{CSiMe}_2$ ). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_2\text{Br}^+$  459 (28),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)_2^+$  252 (32),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)_2^+ - \text{Me}$  237 (100).

### 3.4.3. $\{Me_2Si[\eta^2-C\equiv CSiMe_3](\eta^2-C\equiv CH)Cu_2Cl_2\}_n$ (**7c**)

Ausbeute: 830 mg (2.2 mmol, 88% bez. auf eingesetztes **6b**). Analyse Gef.: C, 28.90; H, 4.04. ( $C_9H_{16}Cl_2Cu_2Si_2$ )<sub>n</sub> (378.40)<sub>n</sub> ber.: C, 28.57; H, 4.26. Schmp.: 118°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C) = 1957, 1898\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.33$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ); 0.57 (s, 6H,  $SiMe_2$ ); 4.69 (s, 1H,  $\equiv CH$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -0.4$  (3C,  $SiMe_3$ );  $-0.2$  (2C,  $SiMe_2$ ); 86.5 (1C,  $C\equiv CH$ ); 87.8 (1C,  $C\equiv CH$ ), 89.3 (1C,  $C\equiv CSiMe_3$ ); 98.0 (1C,  $C\equiv CSiMe_3$ ).

### 3.4.4. $\{Me_2Si[(\eta^2-C\equiv CSiMe_3)(\eta^2-C\equiv CH)Cu_2Br_2]\}_n$ (**7d**)

Ausbeute: 1130 mg (2.43 mmol, 97% bez. auf eingesetztes **6b**). Analyse Gef.: C, 23.72; H, 4.10. ( $C_9H_{16}Br_2Cu_2Si_2$ )<sub>n</sub> (467.28)<sub>n</sub> ber.: C, 23.13; H, 3.45. Schmp.: 110°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu(C\equiv C) = 1959, 1903\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ); 0.50 (s, 6H,  $SiMe_2$ ); 3.75 (s, 1H,  $\equiv CH$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -0.2$  (3C,  $SiMe_3$ ); 0.1 (2C,  $SiMe_2$ ); 88.2 (1C,  $C\equiv CH$ ); 96.3 (1C,  $C\equiv CH$ ), 109.8 (1C,  $C\equiv CSiMe_3$ ); 118.1 (1C,  $C\equiv CSiMe_3$ ).

### 3.5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CR)_2]CuX$ (**9**) ausgehend von $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CR)_2$ (**8**)

2.0 mmol  $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CR)_2$  (**8a**, R = Ph, 1.05 g; **8b**, R =  $SiMe_3$ , 1.03 g) [10] werden in 150 ml THF gelöst und mit 2.0 mmol CuX (**2a**, X = Cl, 200 mg; **2b**, X = Br, 290 mg; **2c**, X = I, 380 mg; **2e**, X = CN, 180 mg; **2f**, X = SCN, 240 mg) versetzt und 4 h bei 25°C gerührt. Die erhaltene Lösung wird durch 3 cm Kieselgur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird zweimal mit jeweils 10 ml <sup>n</sup>Pentan gewaschen und bei  $-30^\circ C$  aus THF und <sup>n</sup>Pentan (5:1) kristallisiert, wobei das Produkt als gelber feinkristalliner Feststoff anfällt.

#### 3.5.1. $[(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CPh)_2]CuCl$ (**9a**)

Ausbeute: 1.11 g (1.78 mmol, 89% bez. auf eingesetztes **8a**). Analyse Gef.: C, 61.39; H, 5.68.  $C_{32}H_{36}ClCuSi_2Ti$  (623.69) ber.: C, 61.63; H, 5.82. Schmp.: 185°C (Zers.).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.25$  (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 6.17 (t,  $J_{HH} = 2.3\text{ Hz}$ , 4H, Cp); 6.29 (t,  $J_{HH} = 2.3\text{ Hz}$ , 4H, Cp), 6.9–7.6 (m, 10H, Ph). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.):  $M^+ 623$  (100).

Kristallstrukturdaten von **9a**: Einkristalle von **9a** wurden durch Abkühlen einer Lösung von **9a** in THF und <sup>n</sup>Pentan (5:1) auf  $-30^\circ C$  erhalten. Kristalldimension:  $0.2 \times 0.2 \times 0.3\text{ mm}^3$ . **9a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc*;  $a = 992.6(7)$ ,  $b = 1210(1)$ ,  $c = 1335.5(7)\text{ pm}$ ,  $\beta = 105.75(5)^\circ$ ,  $V = 1543(2) \times 10^6\text{ pm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.342\text{ g cm}^{-3}$ .

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer

der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 293 K im Bereich von  $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , 3578 unabhängige Reflexe gemessen ( $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.131\text{ mm}^{-1}$ ; Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ;  $\omega$ -Scan mit  $\Delta\omega = 0.75^\circ$  und  $1.68 \leq \dot{\omega} \leq 26.05^\circ\text{ min}^{-1}$ ) (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur;  $\psi$ -Scan,  $\Delta\psi = 10^\circ$ ).

Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELXTL-PLUS). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 3578 unabhängigen Reflexen zu  $R_w = 0.157$  ( $F^2$ -Verfeinerung) und  $R_1 = 0.062$  (3224 unabhängige Reflexe,  $I \geq 2\sigma(I)$ ); verfeinerte Parameter: 293. Restelektronendichte:  $0.707\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

#### 3.5.2. $[(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2]CuCl$ (**9b**)

Ausbeute: 1.18 g (1.92 mmol, 96% bez. auf eingesetztes **8b**). Analyse Gef.: C, 50.82; H, 7.30.  $C_{26}H_{44}ClCuSi_4Ti$  (615.86) ber.: C, 50.71; H, 7.20. Schmp.: 180°C (Zers.). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $CaF_2$ ):  $\nu(C\equiv C) = 1912\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.26$  (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.35 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 6.00 (t,  $J_{HH} = 2.0\text{ Hz}$ , 4H, Cp); 6.12 (t,  $J_{HH} = 2.0\text{ Hz}$ , 4H, Cp).  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ): 0.1 (6C,  $SiMe_3$ ), 0.5 (6C,  $SiMe_3$ ), 113.7 (4C, Cp), 116.5 (4C, Cp), 122.6 (2C,  $^1C/Cp$ ), 134.5 (2C,  $C\equiv CSi$ ), 169.3 (2C,  $TiC\equiv C$ ). EI-MS ( $m/z$  (rel. Int.):  $M^+ 616$  (2),  $M^+ - Cl 579$  (11),  $M^+ - CuCl 515$  (6),  $M^+ - CuCl - C_2SiMe_3 419$  (25),  $(CpSiMe_3)_2Ti^+ 322$  (100),  $Me_3Si^+ 73$  (60).

#### 3.5.3. $[(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2]CuBr$ (**9c**)

Ausbeute: 1.24 g (1.88 mmol, 94% bez. auf eingesetztes **8b**). Analyse Gef.: C, 46.50; H, 6.75.  $C_{26}H_{44}BrCuSi_4Ti$  (660.33) ber.: C, 47.29; H, 6.72. Schmp.: 185°C (Zers.). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $CaF_2$ ):  $\nu(C\equiv C) = 1915\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $D_6$ -Aceton):  $\delta = 0.27$  (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.35 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 6.19 (t,  $J_{HH} = 2.2\text{ Hz}$ , 4H, Cp); 6.36 (t,  $J_{HH} = 2.2\text{ Hz}$ , 4H, Cp). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.):  $M^+ 660$ .

#### 3.5.4. $[(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2]CuI$ (**9d**)

Ausbeute: 1.30 g (1.84 mmol, 92% bez. auf eingesetztes **8b**). Analyse Gef.: C, 44.35; H, 6.41.  $C_{26}H_{44}CuISi_4Ti$  (707.33) ber.: C, 44.15; H, 6.27. Schmp.: 162°C (Zers.). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $CaF_2$ ):  $\nu(C\equiv C) = 1912\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $D_6$ -Aceton):  $\delta = 0.26$  (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 0.39 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 6.22 (t,  $J_{HH} = 2.2\text{ Hz}$ , 4H, Cp); 6.37 (t,  $J_{HH} = 2.2\text{ Hz}$ , 4H, Cp). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.):  $M^+ 708$ .

#### 3.5.5. $[(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2]CuCN$ (**9e**)

Ausbeute: 1.11 g (1.86 mmol, 93% bez. auf eingesetztes **8b**). Analyse Gef.: C, 53.33; H, 7.35; N, 2.38.  $C_{27}H_{44}CuNSi_4Ti$  (606.44) ber.: C, 53.47; H, 7.31; N, 2.31. Schmp.: 185°C (Zers.). IR ( $CH_2Cl_2$ ,  $CaF_2$ ):  $\nu(C\equiv N) = 2128\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(C\equiv C) = 1909\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -



NMR ( $D_6$ -Aceton):  $\delta = 0.26$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.39 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 6.08 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H, Cp); 6.33 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H, Cp).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>): 0.1 (6C, SiMe<sub>3</sub>), 0.4 (6C, SiMe<sub>3</sub>), 113.5 (4C, Cp), 116.5 (4C, Cp), 122.6 (2C,  $^1\text{C}/\text{Cp}$ ), 123.0 (1C, CN), 132.8 (2C, C≡CSi), 173.6 (2C, TiC≡C). EI-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $M^+$  605 (4),  $M^+ - \text{CuCN}$  515 (2),  $M^+ - \text{CN} - \text{SiMe}_3$  506 (17),  $M^+ - \text{CuCN} - \text{C}_2\text{SiMe}_3$  419 (15),  $M^+ - \text{CuCN} - \text{C}_2\text{SiMe}_3 - \text{SiMe}_3$  346 (20),  $M^+ - \text{CuCN} - 2\text{C}_2\text{SiMe}_3$  322 (25), SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup> 73 (100), SiMe<sub>2</sub><sup>+</sup> 57 (58), SiMe<sup>+</sup> 40 (98).

### 3.5.6. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuSCN}$ (**9f**)

Ausbeute: 1.12 g (1.76 mmol, 88% bez. auf eingesetztes **8b**). Analyse Gef.: C, 50.04; H, 6.98. C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>CuN<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Ti (638.51) ber.: C, 50.79; H, 6.95. Schmp.: 170°C (Zers.). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1917\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.25$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 0.36 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 5.97 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H, Cp); 6.13 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H, Cp). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $M^+$  637.

### 3.6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuX}$ (**9e**, X = CN; **9f**, X = SCN) ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCl}$ (**9b**)

300 mg (0.5 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCl}$  (**9b**) und 0.5 mmol [AgX] (X = CN, 67 mg; X = SCN, 83 mg) werden in 250 ml Diethylether bei 25°C 5 h gerührt. Anschließend filtriert man durch 4 cm Kieselgur, engt die erhaltene Reaktionslösung auf 10% ein und kühlt langsam auf -30°C ab. Dabei kristallisiert **9e** bzw. **9f** als oranger Feststoff.

#### 3.6.1. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCN}$ (**9e**)

Ausbeute: 260 mg (0.43 mmol, 86% bez. auf eingesetztes **9b**). Die analytischen und spektroskopischen Daten von **9e** sind unter (3.5.5.) aufgeführt.

#### 3.6.2. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuSCN}$ (**9f**)

Ausbeute: 290 mg (0.45 mmol, 90% bez. auf eingesetztes **9b**). Die analytischen und spektroskopischen Daten von **9f** sind unter (3.5.6.) aufgeführt.

### 3.7. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]$ (**9g**, R = Me; **9h**, R = Ph) ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCl}$ (**9b**)

Zu 300 mg (0.5 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCl}$  (**9b**) in 80 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man bei 25°C unter Rühren in einer Portion 0.5 mmol AgO<sub>2</sub>CR (R = Me, 83 mg; R = Ph, 115 mg) und rührt 4 h unter Lichtausschluß. Nach Filtration des Reaktions-

gemisches durch 3 cm Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Rückstand dreimal mit jeweils 20 ml <sup>n</sup>Pentan gewaschen und bei -30°C aus wenig THF kristallisiert.

#### 3.7.1. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{Me}]$ (**9g**)

Ausbeute: 240 mg (0.38 mmol, 76% bez. auf eingesetztes **9b**). Die analytischen und spektroskopischen Daten von **9g** sind Literatur [14] zu entnehmen.

#### 3.7.2. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Cu}[\text{OC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**9h**)

Ausbeute: 290 mg (0.41 mmol, 82% bez. auf eingesetztes **9b**). Die analytischen und spektroskopischen Daten von **9h** sind Literatur [14] zu entnehmen.

### 3.8. Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-SiMe}_3)]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCl}$ (**11**)

250 mg  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**10**) [A] (0.5 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst und bei 25°C mit 60 mg (0.58 mmol) CuCl versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei 25°C gerührt, anschließend durch Kieselgur filtriert und im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 15 ml THF aufgenommen und bei -30°C kristallisiert, wobei das Produkt als ziegelroter Feststoff anfällt.

Ausbeute: 280 mg (0.47 mmol, 93% bez. auf eingesetztes **10**). Analyse Gef.: C, 50.49; H, 6.70. C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>ClCuSi<sub>4</sub>Ti (599.82) ber.: C, 50.06; H, 6.72. Schmp.: 158°C. IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1915\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.01$  (s, 3H, SiMe<sub>2</sub>); 0.08 (s, 3H, SiMe<sub>2</sub>); 0.31 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 0.64 (s, 9H, ≡CSiMe<sub>3</sub>); 0.66 (s, 9H, ≡CSiMe<sub>3</sub>); 5.18 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 5.33 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 5.46 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>); 5.59 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>); 6.05 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 6.18 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 6.40 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>). EI-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $M^+$  598 (26),  $M^+ - \text{Cl}$  563 (12),  $M^+ - \text{CuCl}$  500 (20),  $M^+ - \text{CuCl} - \text{C}_2\text{SiMe}_3$  404 (100),  $M^+ - \text{CuCl} - 2\text{C}_2\text{SiMe}_3$  306 (85).

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hermann-Schlosser-Stiftung Degussa AG (Frankfurt) (K.K.), dem Fonds der Chemischen Industrie sowie Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. S. Pitter, Frau S. Fiedler und Herrn T. Jannack sind wir für die Aufnahmen der Massenspektren und Frau J. Weinmann für wertvolle Diskussionen dankbar.

## Literatur

- [1] *Gmelin-Handbook of Inorganic Chemistry, Organocopper Compounds*, Parts 3 and 4, Springer, Berlin 1986, 1987.
- [2] D.T. Cromer, A.C. Larson und R.B. Roof, Jr., *Acta Crystallogr.*, 20 (1966) 279.
- [3] (a) G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 2, *The Transition Elements*, Methuen, London, 1968, S. 271, 3. edn.; (b) F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1077; (c) G.E. Coates und C. Parkin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 59. (e) N.R. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1951) 588; (d) E.C. Royer, M.C. Barral, V. Moreno und A. Santos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 705.
- [4] (a) R. Strauch, B. Dempe, R. Kempe, W. Dietzsch, J. Sieler und E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620 (1994) 498; (b) U. Kleinitz und R. Mattes, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 605; (c) W.P. Fehlhammer, R. Metzner und W. Sperber, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 631; (d) V.W.W. Yam, W.K. Lee und T.F. Lai, *Organometallics*, 12 (1993) 2383; (e) J. Diez, M.P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre und S. Garcia-Granda, *Organometallics*, 12 (1993) 2213; (f) F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 249; (g) K.M. Chi, T.S. Corbitt, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *J. Organomet. Chem.*, 449 (1993) 181; (h) M. Munakata, S. Kitagawa, I. Kawada, M. Maekawa und H. Shimono, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 2225; (i) X. He, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9668; (j) H. Chen, M.M. Olmstead, S.C. Shoner und 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 und G. van Koten, *Organometallics*, 10 (1991) 786; (l) B. Lenders und W. Kläui, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2233; (m) R. Uson, A. Laguna, A. Uson, P.G. Jones und K. Meyer-Bäse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988) 341; (n) G.M. Villacorta, D. Gibson, I.D. Williams, E. Whang und S.J. Lippard, *Organometallics*, 6 (1987) 2426; (o) J.S. Thompson und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2813; (p) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1156; (q) P.W.R. Corfield und G.J. Gainsford, *Acta Crystallogr.*, (1970) 83; (r) A.J. Carty und A. Efraty, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1598; (s) P.W.R. Corfield und H.M.M. Shearer, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 957.
- [5] (a) P.P. Power, *Prog. Inorg. Chem.*, 39 (1991) 76; (b) P.M. Jeffries, S.R. Wilson und G.S. Girolami, *J. Organomet. Chem.*, 449 (1993) 203; (c) P.J.J.A. Timmermans, A. Mackor, A.L. Spek und B. Kojic-Prodic, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 287; (d) G.S. Lewandos, D.A. Gregston und F.R. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) 363; (e) R.G. Salomon und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1889.
- [6] (a) H. Lang, K. Köhler und S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck; (b) C.A. Housecraft, *Coord. Chem. Rev.*, 131 (1994) 1; (c) F. Olbrich, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 365; (d) F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 293; (e) M. Hakansson, K. Wettström und S. Jagner, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 347; (f) K.M. Chi, H.K. Shin, M.H. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4293; (g) H.L. Aalten, G. van Koten, E. Riethorst und C.H. Stam, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4140; (h) D.L. Reger und M.J. Huff, *Organometallics*, 9 (1990) 2807; (i) J.D. Ferrera, A. Djebli, C. Tessier-Youngs und W.J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 647; (j) A.C. Ukwueze und S.R. Landor, *Spectrosc. Chim. Acta*, 40A (1984) 433; (k) D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5325; (l) G. Maier, M. Hoppe, H.P. Reisenauer und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1061; (m) G.G. Aleksandrov, I.R. Gol'ding, S.R. Sterlin, A.M. Sladkov, Yu.T. Struchkov, I.A. Garbuzova und V.T. Alekksanyan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 29 (1980) 2679; (n) M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani und A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4324.
- [7] (a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) C7; (b) H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Organometallics*, 12 (1993) 5008. (c) M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] (a) G.A. Carriedo, D. Miguel und V. Riera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2876; (b) G.A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera, X. Solans, M. Font-Altaba und M. Coll, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C43; (c) X. Solans, J. Solans, C. Miravittles, D. Miguel, V. Riera und J.M. Rubio-Gonzales, *Acta Crystallogr. C*, 42 (1986) 975.
- [9] (a) O.M. Abu Salah und M.I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2311; (b) M.I. Bruce, O.M. Abu Salah, R.E. Davis und N.V. Raghavan, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C48.
- [10] (a) C.S. Kraihanzel und M.L. Losee, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 427; (b) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry, Studies in Organic Chemistry*, Vol. 34, Elsevier, Amsterdam, 1992, 2. edn.
- [11] (a) H. Lang, M. Weinmann, M. Winter, M. Leise und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; (b) M. Winter, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1993.
- [12] (a) H. Lang, S. Blau und G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, 494 (1995) 65; (b) H. Lang, S. Blau, G. Rheinwald und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 492 (1995) 81.
- [13] (a) O.M. Abu Salah und M.I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2303; (b) M.I. Bruce, R. Clark, J. Howard und P. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) C107; (c) R. Clark, J. Howard und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2027.
- [14] (a) H. Lang, K. Köhler und M. Büchner, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 525; (b) K. Köhler, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1994.
- [15] S. Weinmann, *Diplom-Arbeit*, Universität Heidelberg, 1994.
- [16] H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 212.
- [17] H. Lang, S. Blau, B. Nuber und L. Zsolnai, *Organometallics*, 14 (1995) 3216.
- [18] K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 2664.
- [19] (a) H. Lang und W. Imhof, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1307; (b) H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66 (1993) 429; (c) H. Lang, M. Herres und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 283.
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58835 und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] z.B. (a) M. Vitale, Ch.K. Ryu, W.E. Palke und P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 561 und dort zit. Lit.; (b) F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- [22] (a) H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) C5; (b) M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *Organometallics*, 14 (1995) 1098; (c) M.D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 925; (d) M. Herres und H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 480 (1994) 235.