

Metallorganische Verbindungen des Kupfers XI¹. Synthese und Struktur von zwei vierkernigen Alkin- μ^2 -Halogeno- μ^4 -Oxo-Kupfer(I)-Komplexen; Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin

Gunther Gröger, Falk Olbrich, Erwin Weiss, Ulrich Behrens *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Deutschland

Eingegangen den 31. Juli 1995

Abstract

Two novel tetranuclear copper(I) μ^4 -oxo complexes (4a and 4b) were synthesized from the dinuclear copper(I) halogeno compounds 3a and 3b respectively. Both new complexes 4 (4a: X = Cl; 4b: X = Br) have been characterized by X-ray diffraction. In 4 the copper(I) ions form a distorted tetrahedra, the oxide ion being in the centre. In solution both complexes reveal a hindered rotation of the four η^2 -alkyne ligands around the Cu-alkyne axis, ΔG^\ddagger being 56 kJ mol⁻¹ (4a) and 54 kJ mol⁻¹ (4b) respectively.

Zusammenfassung

Zwei neuartige vierkernige Kupfer(I)- μ^4 -Oxo-Komplexe (4a und 4b) wurden ausgehend von den zweikernigen Kupfer(I)-Halogeno-Verbindungen 3a und 3b synthetisiert. Die Struktur von beiden neuen Komplexen 4 (4a: X = Cl; 4b: X = Br) wurde röntgenographisch bestimmt. In 4 bilden die Kupfer(I)-Ionen ein verzerrtes Tetraeder, in dessen Mitte das Oxid-Ion liegt. In Lösung zeigen beide Komplexe eine gehinderte Rotation der vier η^2 -Alkin-Liganden um die Cu-Alkin-Achse ($\Delta G^\ddagger = 56$ kJ mol⁻¹ für 4a und 54 kJ mol⁻¹ für 4b).

Keywords: Copper; Alkyne; μ^4 -Oxo complexes; Crystal structure

1. Einleitung

Über die Koordination von cyclischen Alkinen an Kupfer(I)-Verbindungen wurde von uns schon mehrfach berichtet [1–6]. Hiernach kann das gespannte Alkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (Abk. tmth) **1** im Vergleich zu linearen Monoalkinen besonders starke Cu- η^2 (C,C)-Bindungen ausbilden. Ebenso wie das cyclische Alkin **1** geht auch das metallorganische Bis(alkin) **2** gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen, CuR, eine starke Koordination ein, wobei wie bei **1** die Stärke der

Cu-Alkin-Bindung mit der Basizität der Gruppe R am Cu(I)-Ion zunimmt [7].

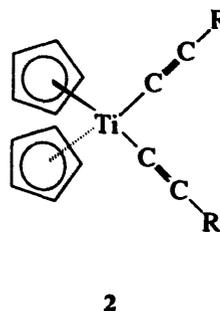
Weiterführend berichten wir jetzt über die ersten μ^4 -Oxo-Komplexe des Kupfer(I)-Ions, die bei der Reaktion der von uns beschriebenen Alkin-Kupfer(I)-halogenide **3** [6] mit Basen gebildet werden (siehe Schema 1).

2. Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von $[\text{CuBr}(\text{tmth})_2]$ (**3b**) mit Li-C \equiv C-^tBu (vergl. hierzu auch [2]) und anschließender Aufarbeitung des Reaktionsansatzes an Luft erhält man in geringer Ausbeute (ca. 10%) einen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{OBr}_2(\text{tmth})_4]$ (**4b**). Hierbei reduziert offenbar der tert-Butylethynyl-Ligand das Di-

* Corresponding author.

¹ Mitteilung siehe Literaturzitat [1]. Dedicated to Professor M. Herberhold on the occasion of his 60th birthday.

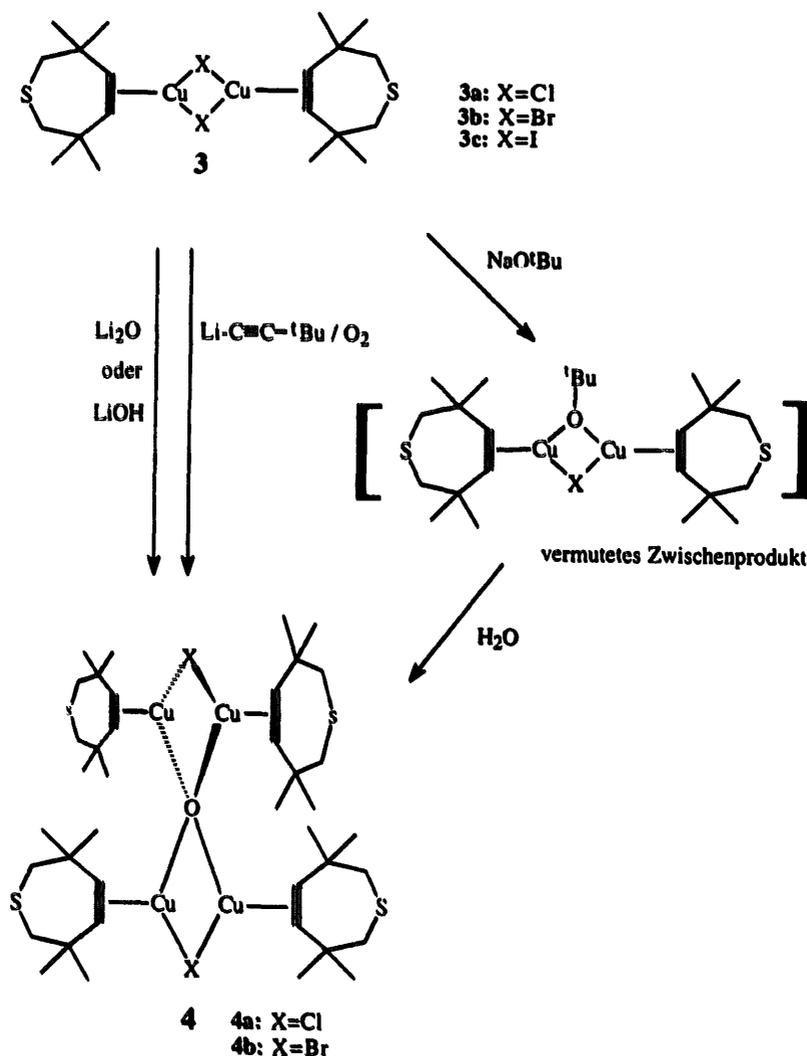


sauerstoff-Molekül zum Oxid-Ion, das dann in den Komplex **3b** eingebaut wird. Eine ähnliche Sauerstoff-Reduktion wurde kürzlich bei der Umsetzung von Mesitylkupfer mit definierten O₂-Mengen beobachtet, wobei sich der Komplex **5** bildet, eine kompliziert gebaute Verbindung mit zwei μ^4 -koordinierten Oxid- und zehn Kupfer(I)-Ionen [8].

Die röntgenographische Strukturbestimmung von **4b** ergab, daß ein μ^4 -Oxo-Komplex des einwertigen Kupfers erhalten worden ist. Bis zu diesem Zeitpunkt

waren ausschließlich vierkernige μ^4 -Oxo-Komplexe des zweiwertigen Kupfer-Ions bekannt, die die allgemeine Formel [Cu₄OX₆L₄] (z.B. X = Cl, Br; L = Triphenylphosphan, Pyridin, Acetonitril) besitzen [9].

Systematischer lassen sich die μ^4 -Oxo-Cu(I)-Komplexe **4** herstellen, indem [CuX(tmch)]₂ (**3**) mit Natrium-tert-butoxid zum vermuteten Zwischenprodukt [Cu₂X(O^tBu)(tmch)₂] umgesetzt wird, das durch eine anschließende Hydrolyse- und Kondensationsreaktion in



Schema 1. Synthesewege zu den Oxo-Komplexen **4**.

den gewünschten Komplex $[\text{Cu}_4\text{OX}_2(\text{tmtch})_4]$ (**4**) überführt wird (siehe Schema 1). Die Ausbeuten liegen bei 25%. Der einfachste Weg, das Oxid-Ion in den Kupferkomplex einzuführen, besteht in der Umsetzung von **3** mit Lithiumoxid (Li_2O). Diese Reaktion verläuft nur mit dem Chloro-Komplex **3a** erfolgreich und führt zu Ausbeuten von 35%.

Die beste Ausbeute (50%) an **4a** erhält man aber bei der Reaktion von **3a** mit pulverisiertem Lithiumhydroxid (LiOH). Die Umsetzung wird in Tetrahydrofuran bei 70°C durchgeführt und das gebildete Produkt **4a** aus THF/Hexan umkristallisiert. In der Mutterlauge verbleibt ein Gemisch des Eduktes **3a** und des Produktes **4a**. Andere Komplexe sind IR-spektroskopisch nicht nachzuweisen. Die Reaktion von **3b** und **3c** mit LiOH zeigt nur einen geringen (**3b**) bzw. keinen Umsatz (**3c**), so daß dieser Syntheseweg für die Darstellung der μ^4 -Oxo-Komplexe des Broms und Iods ungeeignet ist.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Die Infrarotspektren von **4a** und **4b** zeigen eine deutliche Verschiebung (ca. 200 cm^{-1}) der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Strettschwingungen des η^2 -gebundenen cyclischen Alkins zu tieferen Wellenzahlen im Vergleich zum freien Alkin **1** (freies Alkin [10]: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2200, 2170 cm^{-1} ; **4a**: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1996, 1962 cm^{-1} ; **4b**: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1994, 1961 cm^{-1}). Die gefundenen Wellenzahlen für **4a** und **4b** sind damit etwas kleiner als für die Ausgangskomplexe **3a** ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2007, 1981 cm^{-1} und **3b** ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2005, 1981 cm^{-1}) [6].

Tabelle 1
Kristalldaten der Komplexe **4a** und **4b**

Komplex	4a	4b
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{OS}_4$	$\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{Cu}_4\text{OS}_4$
Molare Masse (g mol^{-1})	1014.2	1103.1
Meßtemperatur (K)	173	293
Strahlung	Cu K α	Cu K α
Kristallgröße (mm^3)	$0.3 \times 0.3 \times 0.2$	$0.3 \times 0.3 \times 0.2$
Kristallklasse	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
<i>a</i> (pm)	27.295(3)	27.399(8)
<i>b</i> (pm)	9.657(1)	9.820(1)
<i>c</i> (pm)	22.230(3)	22.584(6)
β ($^\circ$)	125.94(1)	125.85(1)
Zellvolumen (Å^3)	4744(1)	4925(2)
Formeleinheiten	$Z = 4$	$Z = 4$
$d(\text{ber.})$ (g cm^{-3})	1.420	1.488
μ (mm^{-1})	4.9	5.6
Beugungswinkel ($^\circ$)	$150^\circ (2\theta_{\text{max}})$	$130^\circ (2\theta_{\text{max}})$
Unabhängige Reflexe	4972	4194
Signifikante Reflexe	3656 ($> 2\sigma_I$)	3065 ($> 2\sigma_I$)
Verfeinerte Parameter	244	249
<i>R</i> -Werte ($I > 2\sigma_I$)	$R_1 = 0.058$ $wR_2 = 0.150$	$R_1 = 0.056$ $wR_2 = 0.143$
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.085$ $wR_2 = 0.173$	$R_1 = 0.077$ $wR_2 = 0.155$
Restelektronendichte	$0.78 / -1.20\text{ eÅ}^{-3}$	$0.92 / -0.69\text{ eÅ}^{-3}$

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (360 MHz) der Komplexe **4a** und **4b** zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei tieferen Temperaturen (unterhalb 240 K) beobachtet man jeweils zwei scharfe Singulets für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Die Rotation des Cycloalkin-Liganden um die Kupfer-Alkin-Bindung ist hier langsam. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich zunächst die vier Singulets und verschmelzen schließlich paarweise zu jeweils einem einzigen Signal, das bei weiterer Temperaturerhöhung in ein Singulett mit normaler Linienbreite übergeht, so daß oberhalb Raumtemperatur jeweils nur eine Resonanz für die CH_2 - und eine Resonanz für die CH_3 -Gruppen zu beobachten ist. Da die beiden Tieftemperatur-Singulets der CH_2 -Gruppen deutlich näher zusammenliegen als die der CH_3 -Gruppen, verschmelzen erstere bei tieferer Temperatur als letztere. Die Koaleszenztemperaturen betragen für **4a** 268 und 286 K, für **4b** 260 und 274 K. Die Abschätzung der Energiebarriere ΔG^\ddagger der Alkinrotation nach der Eyring-Gleichung ergibt 56 kJ mol^{-1} für **4a** und 54 kJ mol^{-1} für **4b**. Die Rotation des Alkins geht also im Bromo-Komplex **4b** etwas leichter vonstatten als im Chloro-Komplex **4a**. Die vollständigen spektroskopischen Daten befinden sich im Experimentellen Teil.

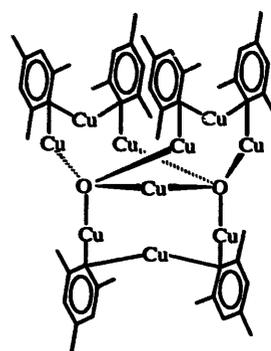
4. Röntgenographische Untersuchungen [11]

Kristalle der Komplexe **4a** und **4b** wurden durch Abkühlung gesättigter Lösungen in *n*-Hexan/THF (**4a**) bzw. *n*-Hexan (**4b**) erhalten. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Beide Verbindungen kristallisieren isomorph in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Das Phasenproblem konnte jeweils durch Anwendung von direkten Methoden gelöst werden (Programmsystem SHELXS-86 [12]). Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXL-93 vorgenommen [13]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome in idealisierten Positionen berechnet). In den Tabellen 2 und 3 sind die Atomparameter aufgelistet; Tabelle 4 enthält ausgewählte Abstände und Winkel. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **4a** [14]. Das Schwefelatom S(2) ist in beiden Komplexen fehlgeordnet. Für Komplex **4a** konnten zwei Lagen mit einer Besetzung von 91% (Atom S(2)) und 9% (Atom S(2 *)), für Komplex **4b** ebenfalls zwei Lagen mit einer Besetzung von 84% (S(2)) und 16% (S(2 *)) verfeinert werden.

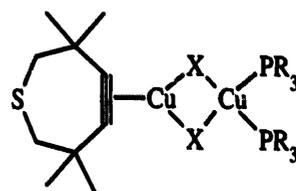
Die vierkernigen Komplexe **4a** und **4b** besitzen die gleiche Molekülstruktur. Die vier Kupfer(I)-Ionen bilden ein verzerrtes Tetraeder, in dessen Zentrum ein μ^4 -koordiniertes Oxid-Ion liegt. Durch die μ^2 -verbrückenden Halogeno-Liganden und das Oxid-Ion verläuft eine zweizählige kristallographische Drehachse. Die Verbrückung von jeweils zwei Kupferatomen durch die Halogenid-Ionen bewirkt die deutliche Verzerrung des Kupfertetraeders. Die Bindungswinkel Cu–O–Cu im

tetraeder betragen 100° (durch Halogen verbrückt) und 115° (unverbrückt), die $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstände liegen bei 290 pm und 323 pm. Im dimeren Chloro-Komplex **3a** wird ein $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand von 302 pm beobachtet [6]. Die Kupfer–Halogen-Bindungen sind 228.5 pm (**4a**) bzw. 240.9 pm (**4b**) lang und liegen damit in einem Bereich, wie er üblicherweise für Halogen-verbrückte Komplexe dieses Typs gefunden wird [3,6]. Jedes Cu(I) -Ion ist trigonal-planar von einem Halogenid-Ion, einem Oxid-Ion und den Alkinliganden umgeben, wobei die $\text{C} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindung in der Koordinationsebene liegt. Die Alkin–Kupfer-Bindungen sind 193 pm lang (192.8 pm für **4a**; 193.4 pm für **4b**). Ein größerer Einfluß des Halogenid-Liganden auf die Stärke der Cu –Alkin-Bindung wie bei den Komplexen **6** [3] ist nicht festzustellen.

Überraschend kurz sind die Cu – O -Bindungslängen, die mit 190.8 pm in der gleichen Größenordnung liegen wie die $\text{Cu(II)}-\mu^4\text{-O}$ -Abstände in den bekannten Kupfer(II)-Komplexen des Typs $[\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4]$ [9]. Ähnliche $\text{Cu(I)}-\text{O}$ -Bindungslängen werden auch für den Cluster $[\text{Cu}_{10}\text{O}_2(\text{Mesityl})_6]$ (**5**) beobachtet [8].



5



6

(X = Cl, Br, I)

Tabelle 2
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **4a**

	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0.4417(1)	0.3713(1)	0.2369(1)	0.031(1)
Cu(2)	0.4719(1)	0.6304(1)	0.1713(1)	0.031(1)
O(1)	0.5000	0.5006(4)	0.2500	0.032(1)
Cl(2)	0.5000	0.8142(2)	0.2500	0.045(1)
Cl(1)	0.5000	0.1878(2)	0.2500	0.052(1)
S(1)	0.2347(1)	0.3679(1)	0.1464(1)	0.046(1)
S(2)	0.3319(1)	0.6389(2)	-0.0889(1)	0.054(1)
C(10)	0.3669(2)	0.3086(5)	0.2183(2)	0.032(1)
C(11)	0.3669(2)	0.4363(5)	0.2183(2)	0.033(1)
C(12)	0.3316(2)	0.5642(5)	0.2059(3)	0.038(1)
C(13)	0.3106(3)	0.6293(6)	0.1314(3)	0.055(1)
C(14)	0.3684(3)	0.6684(6)	0.2694(4)	0.056(1)
C(15)	0.2778(2)	0.5143(5)	0.2054(3)	0.043(1)
C(16)	0.2789(2)	0.2212(5)	0.2047(3)	0.042(1)
C(17)	0.3335(2)	0.1778(5)	0.2048(3)	0.039(1)
C(18)	0.3713(3)	0.0725(6)	0.2670(4)	0.060(2)
C(19)	0.3127(3)	0.1162(6)	0.1299(4)	0.057(2)
C(20)	0.4344(2)	0.6946(5)	0.0716(2)	0.035(1)
C(21)	0.4331(2)	0.5661(5)	0.0705(2)	0.036(1)
C(22)	0.4089(2)	0.4397(5)	0.0241(3)	0.041(1)
C(23)	0.3612(3)	0.3735(6)	0.0293(3)	0.060(2)
C(24)	0.4588(3)	0.3363(7)	0.0453(4)	0.068(2)
C(25)	0.3806(3)	0.4899(6)	-0.0568(3)	0.052(1)
C(26)	0.3839(3)	0.7830(6)	-0.0527(3)	0.056(1)
C(27)	0.4139(3)	0.8255(5)	0.0291(3)	0.045(1)
C(28)	0.4671(3)	0.9225(7)	0.0539(4)	0.071(2)
C(29)	0.3687(3)	0.8973(7)	0.0376(3)	0.071(2)
S(2 ⁺)	0.3815(3)	0.6356(13)	-0.0886(6)	0.056(4)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. Das Atom S(2) ist fehlgeordnet. Es konnten zwei Lagen mit einer Besetzung von 91% [Atom S(2)] und einer Besetzung von 9% [Atom S(2⁺)] verfeinert werden.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von 4b

	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0.4414(1)	0.3769(1)	0.2381(1)	0.047(1)
Cu(2)	0.4709(1)	0.6261(1)	0.1712(1)	0.048(1)
O(1)	0.5000	0.5012(4)	0.2500	0.044(1)
Br(2)	0.5000	0.8211(1)	0.2500	0.080(1)
Br(1)	0.5000	0.1820(1)	0.2500	0.087(1)
S(1)	0.2352(1)	0.3724(2)	0.1474(1)	0.085(1)
S(2)	0.3327(1)	0.6325(3)	-0.0855(1)	0.094(1)
C(10)	0.3675(2)	0.3152(5)	0.2210(3)	0.051(1)
C(11)	0.3669(2)	0.4387(6)	0.2207(3)	0.050(1)
C(12)	0.3316(2)	0.5652(6)	0.2079(3)	0.059(1)
C(13)	0.3126(3)	0.6320(8)	0.1364(4)	0.093(2)
C(14)	0.3673(4)	0.6678(7)	0.2707(5)	0.094(2)
C(15)	0.2764(3)	0.5157(7)	0.2045(4)	0.076(2)
C(16)	0.2773(3)	0.2300(7)	0.2036(4)	0.077(2)
C(17)	0.3341(3)	0.1864(6)	0.2078(3)	0.064(1)
C(18)	0.3705(3)	0.0853(7)	0.2697(5)	0.096(2)
C(19)	0.3152(4)	0.1234(8)	0.1356(5)	0.096(2)
C(20)	0.4326(2)	0.6888(6)	0.0721(3)	0.058(1)
C(21)	0.4311(2)	0.5621(6)	0.0719(3)	0.056(1)
C(22)	0.4092(3)	0.4362(7)	0.0270(3)	0.067(2)
C(23)	0.3617(4)	0.3691(9)	0.0326(4)	0.104(3)
C(24)	0.4590(4)	0.3380(8)	0.0479(5)	0.110(3)
C(25)	0.3803(4)	0.4868(8)	-0.0526(4)	0.096(2)
C(26)	0.3826(4)	0.7717(8)	-0.0503(4)	0.100(2)
C(27)	0.4130(3)	0.8164(7)	0.0305(3)	0.072(2)
C(28)	0.4653(5)	0.9111(9)	0.0548(5)	0.126(3)
C(29)	0.3666(4)	0.8861(9)	0.0360(4)	0.128(4)
S(2 [*])	0.3841(4)	0.6294(12)	-0.0808(5)	0.101(4)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. Das Atom S(2) ist fehlgeordnet. Es konnten zwei Lagen mit einer Besetzung von 84% [Atom S(2)] und einer Besetzung von 16% [Atom S(2^{*})] verfeinert werden.

Tabelle 4

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von 4a und 4b

	4a: X = Cl	4b: X = Br
Cu(1)–Cu(1a)	288.3(1)	292.8(2)
Cu(1)–Cu(2)	323.8(1)	321.7(1)
Cu(2)–Cu(2a)	288.1(1)	292.5(2)
Cu(1)–X(1)	228.5(1)	240.9(1)
Cu(2)–X(2)	228.6(1)	241.0(1)
Cu(1)–O(1)	190.7(3)	190.6(3)
Cu(2)–O(1)	190.9(3)	190.9(3)
Cu(1)–C(10)	192.6(4)	192.3(5)
Cu(1)–C(11)	193.3(4)	193.8(5)
Cu(2)–C(20)	191.9(4)	193.5(5)
Cu(2)–C(21)	193.4(4)	193.8(5)
C(10)–C(11)	123.4(6)	121.3(7)
C(20)–C(21)	124.1(7)	124.4(8)
Cu(1)–O(1)–Cu(1a)	98.2(2)	100.4(2)
Cu(1)–O(1)–Cu(2)	116.1(1)	115.0(1)
Cu(2)–O(1)–Cu(1a)	114.8(1)	113.7(1)
Cu(2)–O(1)–Cu(2a)	97.9(2)	100.0(2)
Cu(1)–X(1)–Cu(1a)	78.2(1)	74.9(1)
Cu(2)–X(2)–Cu(2a)	78.1(1)	74.7(1)
C(10)–C(11)–C(12)	146.0(4)	147.0(5)
C(11)–C(10)–C(17)	148.5(4)	147.6(5)
C(20)–C(21)–C(22)	146.5(5)	146.6(5)
C(21)–C(20)–C(27)	148.0(5)	148.5(6)

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argonschutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-ge-

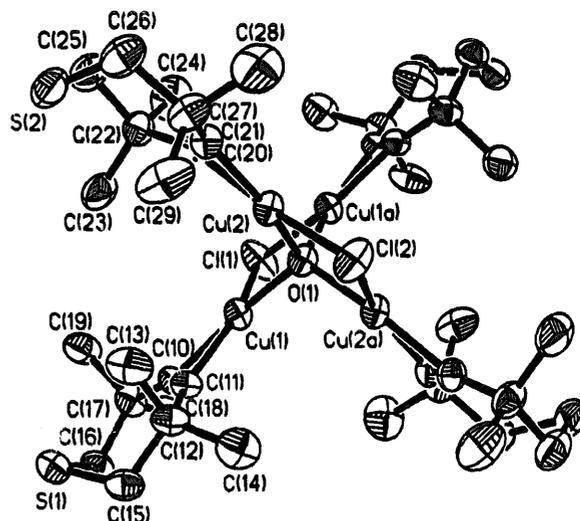


Abb. 1. Molekülstruktur (50% Ellipsoide) von 4a (ohne H-Atome).

sättigt. Die Ausgangsverbindungen **3** wurden, wie zuvor von uns beschrieben, synthetisiert [6]. IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR 1720; $^1\text{H-NMR}$: Bruker AM360; $^{13}\text{C-NMR}$: Varian Gemini 200 BB; Röntgen: CAD4 (Fa. Enraf-Nonius).

5.1. Synthese von $[\text{Cu}_4\text{OX}_2(\text{tmch})_4]$ ($X = \text{Cl}$, **4a; $X = \text{Br}$, **4b**) durch Umsetzung von $[\text{CuX}(\text{tmch})]_2$ (**3**) mit Natrium-tert-butoxid**

Zu einer farblosen Suspension aus (1.0 mmol) $[\text{CuX}(\text{tmch})]_2$ (**3a** bzw. **3b**) in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) werden ca. 200 mg (2.0 mmol) NaO^tBu , in 10 ml THF gelöst, gegeben und 30 min lang gerührt. Dann werden 40 μl (2.2 mmol) Wasser (in 10 ml THF gelöst) dazugegeben und zwei Stunden auf 50°C erwärmt. Man filtriert, engt bis zur Trockene ein und kristallisiert aus Cyclopentan/THF (3:1) um. Ausbeute an **4**: 20–30%.

5.2. Synthese von $[\text{Cu}_4\text{OCl}_2(\text{tmch})_4]$ (4a**) durch Umsetzung von $[\text{CuCl}(\text{tmch})]_2$ (**3a**) mit Lithiumhydroxid**

Zu einer farblosen Suspension aus 500 mg (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{tmch})]_2$ (**3a**) in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) werden 49.3 mg (2.06 mmol) pulverisiertes LiOH hinzugegeben. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur und erhitzt danach noch 12 h auf 70°C und filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird aus THF/*n*-Hexan (1:2) umkristallisiert. Ausbeute an **4a**: 230 mg (50%). Der Komplex **4b** kann nicht nach dieser Vorschrift synthetisiert werden.

5.3. Eigenschaften von **4a**

Farblose Kristalle; Zersetzungspunkt bei 250°C; gut löslich in Chloroform, mäßig löslich in THF, schlecht löslich in *n*-Hexan. Elementaranalyse: Gef.: C, 47.3; H, 6.6. $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{OS}_4$ (1014.2) ber.: C, 47.4; H, 6.4%. IR (Nujol): 1996, 1962 (C \equiv C); 1408, 1363, 1271, 1258, 1245, 1168, 1125, 953, 846, 619, 602 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 233 K, 360 MHz): 2.88 (s, CH_2), 2.80 (s, CH_2), 1.56 (s, 2CH_3), 1.15 (s, 2CH_3) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 303 K, 360 MHz): 2.76 (s, 2CH_2), 1.35 (s, 4CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 300 K, 50.3 MHz): 109.18 (C \equiv C), 51.63 (2CH_2), 35.44 (2C_q), 26.89 (4CH_3) ppm.

5.4. Eigenschaften von **4b**

Farblose Kristalle; Zersetzungspunkt bei 237°C; gut löslich in Chloroform und THF, mäßig löslich in *n*-Hexan. Elementaranalyse: Gef.: C, 43.5; H, 5.8; Br, 15.2; O, 1.7. $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{Cu}_4\text{OS}_4$ (1103.2) ber.: C, 43.6;

H, 5.9; Br, 14.5; O, 1.5%. IR (Nujol): 1994, 1961 (C \equiv C); 1408, 1363, 1271, 1257, 1244, 1166, 1125, 953, 845, 616, 594, cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 233 K, 360 MHz): 2.89 (s, CH_2), 2.80 (s, CH_2), 1.58 (s, 2CH_3), 1.16 (s, 2CH_3) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 293 K, 360 MHz): 2.78 (s, 2CH_2), 1.36 (s, 4CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 300 K, 50.3 MHz): 109.67 (C \equiv C), 51.86 (2CH_2), 35.74 (2C_q), 26.79 (4CH_3) ppm.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- [1] G. Schmidt und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 509 (1996) 49.
- [2] F. Olbrich, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 365.
- [3] F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 249.
- [4] F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 299.
- [5] F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) C10.
- [6] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- [7] H. Lang, K. Köhler und S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, 143 (1995) 113.
- [8] M. Hakansson, M. Örtendahl, S. Jagner, M.P. Sigalas und O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 2018.
- [9] J.A. Bertrand und J.A. Kelley, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1982; F.S. Keij, J.G. Haasnoot, A.J. Oosterling, J. Reedijk, C.J. O'Connor, J.H. Zhang und A.L. Spek, *Inorg. Chim. Acta*, 181 (1991) 185; J.A. Bertrand, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 495; W. Hiller, A. Zinn und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 1593; B.T. Kilbourn und J.D. Dunitz, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 209; G. Davies und M.A. El-Sayed, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1257; Yu.A. Simonov, M.A. Yampol'skaya, V.E. Zavadnik und T.Sh. Gifeisman, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 269 (1983) 362.
- [10] A. Krebs und H. Kimling, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 761; *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- [11] Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter den Nummern CSD-401998 und CSD-401999 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummern, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [12] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, 1986.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen, 1993.
- [14] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS (XP-Teil)*, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc., 1990.