

Metallorganische Verbindungen des Kupfers XIII¹. Kupfer(I)–chlorid-Komplexe winkelgespannter Cycloheptine Synthesen und Röntgenstrukturanalysen

Petra Schulte^a, Gunther Schmidt^a, Claus-Peter Kramer^b, Adolf Krebs^b, Ulrich Behrens^{a,*}

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Deutschland

^b Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Deutschland

Eingegangen 10 April 1996

Abstract

The strained cycloheptynes **2a**, **2b** and **2c** react with copper(I) chloride to form the dinuclear complexes [CuCl(cycloheptyne)]₂ **3a**, **3b** and **3c** respectively. X-ray diffraction studies on all three compounds **3** show an increase in strength of the copper–alkyne bond with increasing deformation of the alkyne moiety from the ideal 180°. Thus going from the least strained alkyne (**2c**) to the most strained one (**2a**), the Cu–C bond lengths in the corresponding complexes decrease from 197.5 pm (**3c**) to 194.9 pm (**3a**). The C≡C–C angles increase from 145.6° (**3a**) over 147.4° (**3b**) to 151.6° (**3c**).

Zusammenfassung

Die gespannten Cycloheptine **2a**, **2b** und **2c** reagieren mit Kupfer(I)–chlorid unter Bildung der zweikernigen Komplexe [CuCl(cycloheptin)]₂ **3a**, **3b** und **3c**. Röntgenstrukturanalysen von allen drei Verbindungen **3** zeigen, daß die Stärke der Kupfer–Alkin-Bindung zunimmt je mehr das ganze Alkinsystem vom idealen 180°-Winkel abweicht. Geht man vom am wenigsten gespannten Alkin (**2c**) zum gespanntesten (**2a**), so nehmen die Cu–C-Bindungslängen in den entsprechenden Komplexen von 197.5 pm (**3c**) auf 194.9 pm (**3a**) ab. Die C≡C–C-Winkel werden von 145.6° (**3a**) über 147.4° (**3b**) nach 151.6° (**3c**) hin größer.

Keywords: Copper; Cycloalkynes; Chloro complexes; Structure

1. Einleitung

Cycloheptin (**1**) ist aufgrund der hohen Ringspannung bei Raumtemperatur instabil [2], wobei aber eine kinetische Stabilisierung durch den Einbau von vier Methylgruppen in den beiden α-Stellungen zur reaktiven C≡C-Dreifachbindung erfolgen kann. So ist 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin (**2a**) bei Raumtemperatur gerade noch isolierbar (Dimerisierung innerhalb einer Stunde [3]). Werden größere Heteroatome wie Schwefel oder Silicium (siehe **2b** und **2c**) in das cycli-

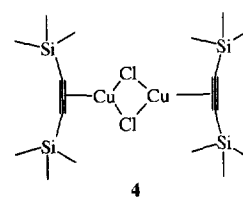
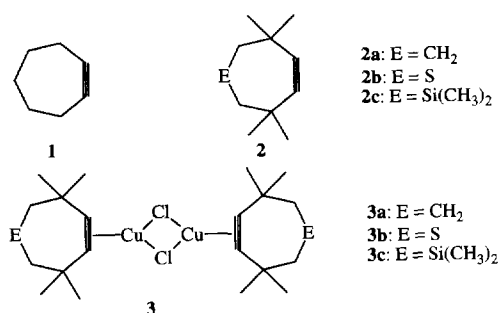
sche System eingebaut, kann die Ringspannung weiter abgebaut werden, wodurch bei 20 °C stabile Verbindungen entstehen [4,5].

Bei cyclischen Alkinen ist die C–C≡C–C-Einheit nicht mehr linear gebaut. Je stärker der C≡C–C-Winkel von 180° abweicht, desto bessere Ligandeneigenschaften sollte ein Cycloalkin gegenüber Übergangsmetallen in niedriger Oxidationsstufe besitzen. Ab initio-Rechnungen [6] zeigen nämlich, daß die Energie des LUMOs mit zunehmender Deformation des C≡C–C-Winkels stark abgesenkt wird, was die Metall–Alkin-Rückbindung begünstigt. Diese starke Absenkung des LUMOs wird durch die Ergebnisse der Elektronen-Transmissionsspektroskopie bestätigt [7]. Die Energie des HOMOs dagegen wird angehoben, was die Alkin-

* Corresponding author.

¹ XII. Mitteilung siehe Literaturzitat [1].

Metall-Hinbindung stärkt. Hin- und Rückbindung und damit die Koordinationsstärke des Alkins insgesamt sollten sich also mit abnehmendem $C\equiv C$ -Bindungswinkel verstärken. Um diese Annahme zu verifizieren, synthetisierten wir von den drei Cycloheptinen **2a**, **2b** und **2c** jeweils die entsprechenden Kupfer(I)-chlorid-Komplexe (siehe **3**) und bestimmten den genauen Bau durch Tieftemperatur-Einkristallstrukturanalysen [über die Raumtemperatur-Kristallstrukturanalyse von **3b** wurde von uns schon berichtet (siehe [8])].



2. Präparative Ergebnisse und IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Komplexe **3a–3c** wurden durch Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid-Dimethylsulfid-Komplex und frisch hergestelltem Cycloalkin **2a–2c** gewonnen. IR-, ¹³C-NMR- und ¹H-NMR-Spektren bestätigen die Struktur. In den Massenspektren ist jeweils ein Molekülionenpeak vorhanden, der die dimere Struktur von **3** beweist. In den IR-Spektren findet man für alle drei Komplexe **3** eine starke Verschiebung der $C\equiv C$ -Strettschwingung zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Liganden **2** (siehe Tabelle 1). Diese Verschiebung belegt

Tabelle 1
IR-Daten der freien Liganden **2** und der CuCl-Komplexe **3** [nur $\nu(C\equiv C)$]

Ligand	$\nu(C\equiv C)$ (cm ⁻¹) [in CCl ₄]	Komplex	$\nu(C\equiv C)$ (cm ⁻¹) [in KBr]	Koordinations- verschiebung $\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
2a	2178, 2161 ^a	3a	2001, 1977	177, 184
2b	2188, 2161 ^a	3b	2007, 1981 ^b	181, 180
2c	2181 ^c	3c	2006	175

^a Vergl. auch Werte in [3–5].

^b Werte aus [8].

^c Werte aus [9].

eine starke Wechselwirkung zwischen dem Kupfer(I)-Ion und dem cyclischen Alkin, da Hin- und Rückbindung die $C\equiv C$ -Dreifachbindung schwächen. Für **3a** und **3b** beträgt die Koordinationsverschiebung jeweils 180 cm⁻¹, für **3c** 175 cm⁻¹. Das im Vergleich zu **2a** und **2b** weniger gespannte silacyclische Alkin **2c** wird somit geringfügig schwächer gebunden als **2a** und **2b**. Im acyclischen CuCl-Komplex des Bis(trimethylsilyl)acetylen (Komplex **4**) beträgt die Koordinationsverschiebung nur noch 153 cm⁻¹ [10]. Die vollständigen spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405077, CSD-405078 und CSD-405079, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Einkristalle von **3a** wurden durch Eindunsten einer Lösung in Cyclopentan erhalten. Komplex **3b** kristallisiert aus warmem Chloroform in einzelnen Kristallen und Verbindung **3c** wurde durch Eindunsten einer Chloroform-Lösung einkristallin erhalten. Die Kristalldaten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das Phasenproblem wurde in allen Fällen mittels *Direkter Methoden* gelöst (Programm SHELXS-86 [12]). Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHELXL-93 vorgenommen [13]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome in idealisierten Positionen berechnet). In den Tabelle 3–5 sind die Atomparameter, in Tabelle 6 ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet; die Abbn. 1–3 zeigen die Molekülstrukturen mit Angabe der Atomnumerierung.

Alle Komplexe **3** besitzen die gleiche Molekülstruktur. Der zentrale Cu(μ -Cl)₂Cu-Vierring ist eben. Jedes Cu(I)-Ion ist trigonal-planar von zwei Chlorid-Ionen und dem Alkinliganden umgeben, wobei die $C\equiv C$ -Bin-

dung in der Ebene des Cu_2Cl_2 -Vierrings liegt. Der $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand wird von **3a** nach **3c** etwas größer (298.6 pm für **3a**, 301.7 pm für **3b**, 305.4 pm für **3c**), wohingegen die $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Bindungslängen praktisch konstant bleiben (226–227 pm). Ein Maß für die Stärke der Alkinkoordination ist der $\text{Cu}-\text{C}$ -Abstand. Im acyclischen CuCl -Komplex **4** findet man eine $\text{Cu}-\text{C}$ -Länge von knapp 202 pm [10]; für **3c** wird 197.5 pm, für **3b** 195.0 pm und für **3a** 194.9 pm beobachtet. Wie erwartet, wird das Alkin mit steigender Winkelspannung zunehmend stärker an das Cu(I) -Ion gebunden. Erwähnt sei, daß ein sterischer Einfluß der zahlreichen Methylgruppen in α -Position zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung auf die Länge der Cu -Alkin-Bindung ausgeschlossen werden kann, denn bei anderen Cu(I) -Alkin-Komplexen werden teilweise weit geringere Abstände des Cu(I) -Ions

zu Methylgruppen gefunden als in den Verbindungen **3**. So beobachtet man z.B. im Komplex Tetra-chlorobis[bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)sulfid]tetrakupfer(I) [14] $\text{Cu}-\alpha\text{-Me}$ -Abstände von weniger als 360 pm, während bei den Komplexen **3** diese Kontakte alle oberhalb von 369 pm liegen.

Da sowohl Hin- als auch Rückbindung die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung schwächen, beobachtet man eine leichte Vergrößerung des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstandes von **4** (122.7 pm) über **3c** (123.7 pm) und **3b** (123.5 pm) nach **3a** (124.6 pm) hin. Ein Vergleich dieser $\text{C}\equiv\text{C}$ -Längen zum freien Cycloheptin **2** ist nur für **2b** und **2c** möglich, da von **2a** keine Strukturbestimmung vorliegt. Im freien Alkin **2b** wird eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge von 120.9 pm [15], in **2c** 120.3 pm [16] gefunden. Die CuCl -Koordination bewirkt also eine Verlängerung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung

Tabelle 2
Kristallographische Daten für **3a**, **3b** und **3c**

	3a	3b	3c
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Si}_2$
Molare Masse (g mol^{-1})	498.5	534.6	586.8
Meßtemperatur (K)	173	173	173
Strahlung	$\text{Cu K}\alpha$	$\text{Cu K}\alpha$	$\text{Mo K}\alpha$
Kristallgröße (mm^3)	$0.5 \times 0.4 \times 0.2$	$0.6 \times 0.3 \times 0.1$	$0.8 \times 0.4 \times 0.1$
Kristallklasse	monoklin ^a	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C112_1/a$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> (pm)	32.248(6)	6.381(2)	8.599(1)
<i>b</i> (pm)	30.180(6)	22.537(6)	12.333(1)
<i>c</i> (pm)	9.804(1)	8.922(2)	13.850(1)
β (°)	90.00(2) ^b	109.57(2)	93.19(1)
Zellvolumen (\AA^3)	9542(3)	1208.9(6)	1466.5(2)
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 16	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 2
d_{ber} (g cm^{-3})	1.388	1.468	1.329
μ (mm^{-1})	4.26	5.82 ^c	1.72
Beugungswinkel ($2\theta_{\text{max}}$)	153°	153°	55°
Unabhängige Reflexe	5210	2526	3356
Signifikante Reflexe	2785 ($> 2\sigma_I$)	2490 ($> 2\sigma_I$)	2609 ($> 2\sigma_I$)
Verfeinerte Parameter	497	125	150
<i>R</i> -Werte ($I > 2\sigma_I$)	$R_1 = 0.040$ $wR_2 = 0.117$	$R_1 = 0.033$ $wR_2 = 0.091$	$R_1 = 0.037$ $wR_2 = 0.088$
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.084$ $wR_2 = 0.133$	$R_1 = 0.033$ $wR_2 = 0.091$	$R_1 = 0.049$ $wR_2 = 0.091$
Restelektronendichte (e \AA^{-3})	0.36/−0.37	0.58/−0.36	0.51/−1.08

^a Die Metrik und Symmetrie der Intensitätsverteilung sprachen zunächst für ein orthorhombisches Kristallsystem. Die Auslöschungsbedingungen und eine Intensitätsstatistik für hyperzentrische Strukturen führten dabei zur Raumgruppe *Cmca*. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur ergaben, daß zwei halbe stark fehlgeordnete Moleküle **3a** die asymmetrische Einheit bilden. Das Fehlordnungsmodell konnte jedoch nicht zu befriedigenden *R*-Werten verfeinert werden. Ebenso schlecht verliefen Verfeinerungsrechnungen in der azentrischen Raumgruppe *C2ca*, die gleichen Auslöschungsbedingungen wie die obige Raumgruppe *Cmca* aufweist. Eine genaue Inspektion der vorliegenden Auslöschungsbedingungen ergab nun, daß die Auslöschungsbedingung für die Gleitspiegelebene *c* weniger gut erfüllt ist als die für die Gleitspiegelebene *a*. Es wurde daraufhin vermutet, daß in Wirklichkeit nur die Raumgruppe *C112₁/a* (Nichtstandardaufstellung der häufigsten Raumgruppe *P2₁/c*) vorliegt und die scheinbare Laue-Symmetrie *mmm* durch eine 'pseudomeroedrische Verzwilligung' bei einem Volumenverhältnis der Zwillingpartner von annähernd 1:1 herrührt. Die Verfeinerung als Zwilling konvergierte bei einem konventionellen *R*-Wert von 0.040 für die 2785 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Chemisch äquivalente Bindungen wurden dabei mit jeweils gemeinsamen Werten für die Bindungslänge versehen.

^b Winkel γ .

^c Absorptionskorrektur durchgeführt [11].

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **3a**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	5005(1)	1108(1)	2175(2)	40(1)
Cu(2)	5004(1)	119(1)	2222(2)	42(1)
Cl(1)	4480(1)	614(1)	2170(4)	49(1)
Cl(2)	5529(1)	613(1)	2170(4)	48(1)
C(10)	5200(2)	1718(1)	2278(12)	39(2)
C(11)	4814(2)	1719(1)	2271(14)	44(3)
C(12)	4429(2)	1982(3)	2387(9)	42(2)
C(121)	4204(4)	1865(5)	3710(11)	52(3)
C(122)	4135(3)	1930(5)	1175(11)	55(3)
C(13)	4592(3)	2467(3)	2493(13)	44(3)
C(14)	4992(2)	2543(4)	3331(9)	44(2)
C(15)	5411(3)	2475(3)	2602(11)	43(3)
C(16)	5576(2)	1990(3)	2489(8)	34(2)
C(161)	5881(3)	1936(5)	1308(10)	51(3)
C(162)	5778(4)	1863(5)	3843(10)	54(3)
C(20)	4818(2)	-493(1)	2398(13)	38(2)
C(21)	5204(3)	-488(1)	2414(13)	44(3)
C(22)	5587(2)	-751(3)	2594(9)	47(3)
C(221)	5761(4)	-647(5)	4007(10)	67(4)
C(222)	5904(3)	-663(5)	1468(11)	55(3)
C(23)	5425(3)	-1238(3)	2538(13)	43(3)
C(24)	5025(2)	-1343(3)	3345(7)	43(2)
C(25)	4615(3)	-1251(3)	2582(13)	49(3)
C(26)	4444(2)	-768(3)	2614(9)	43(3)
C(261)	4118(3)	-705(4)	1499(11)	55(3)
C(262)	4252(4)	-662(4)	4001(11)	66(4)
Cu(3)	2496(1)	1392(1)	2176(2)	43(1)
Cu(4)	2497(1)	2381(1)	2231(2)	44(1)
Cl(3)	3021(1)	1885(1)	2181(4)	49(1)
Cl(4)	1972(1)	1887(1)	2162(4)	50(1)
C(30)	2310(2)	779(1)	2316(12)	40(3)
C(31)	2696(2)	783(1)	2260(14)	44(3)
C(32)	3071(2)	511(3)	2480(9)	47(3)
C(321)	3299(4)	651(5)	3776(11)	55(3)
C(322)	3342(4)	566(4)	1216(11)	49(3)
C(33)	2900(3)	28(3)	2556(12)	46(3)
C(34)	2493(2)	-46(4)	3354(11)	50(3)
C(35)	2091(3)	26(3)	2529(12)	46(3)
C(36)	1930(2)	513(3)	2520(9)	42(3)
C(361)	1615(3)	558(4)	1364(11)	50(3)
C(362)	1708(4)	650(5)	3830(9)	48(3)
C(40)	2689(3)	2991(1)	2391(14)	44(3)
C(41)	2303(3)	2990(1)	2399(14)	44(3)
C(42)	1924(2)	3254(3)	2640(8)	45(3)
C(421)	1724(4)	3133(4)	4001(8)	54(3)
C(422)	1600(3)	3172(4)	1531(11)	61(3)
C(43)	2073(3)	3746(3)	2611(13)	47(3)
C(44)	2486(2)	3823(3)	3374(11)	66(4)
C(45)	2894(3)	3749(3)	2579(13)	51(3)
C(46)	3063(2)	3265(3)	2599(8)	41(3)
C(461)	3391(3)	3197(5)	1497(11)	61(4)
C(462)	3251(4)	3154(4)	3986(8)	58(3)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

von 3 pm. Je größer die Abweichung der R-C≡C-Gruppierung von 180°, desto fester wird das Alkin gebunden. Dieser Winkel beträgt für **4** 165.3°, für **3c** 151.6°, für **3b** 147.3° und für **3a** 145.6°. Für die freien

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **3b**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	3183(1)	4540(1)	4668(1)	20(1)
Cl(1)	3600(1)	5338(1)	3262(1)	27(1)
S(1)	-2232(1)	2967(1)	3621(1)	34(1)
C(10)	513(3)	4072(1)	3630(2)	21(1)
C(11)	1470(3)	3863(1)	4964(2)	20(1)
C(12)	1504(3)	3402(1)	6164(2)	22(1)
C(13)	3036(4)	2898(1)	6056(3)	38(1)
C(14)	2196(5)	3655(1)	7853(3)	39(1)
C(15)	-942(3)	3196(1)	5675(3)	25(1)
C(16)	-3140(4)	3659(1)	2547(3)	33(1)
C(17)	-1368(4)	4020(1)	2102(2)	26(1)
C(18)	-2327(5)	4623(1)	1421(3)	39(1)
C(19)	-566(5)	3688(1)	904(3)	39(1)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **3c**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	5939(1)	437(1)	5884(1)	25(1)
Cl(1)	6361(1)	-962(1)	4871(1)	33(1)
Si(1)	8238(1)	1381(1)	9018(1)	24(1)
C(10)	7570(3)	661(2)	6932(2)	23(1)
C(11)	6494(3)	1305(2)	7046(2)	25(1)
C(12)	5723(3)	2157(2)	7606(2)	27(1)
C(13)	5340(3)	3149(2)	6975(2)	43(1)
C(14)	4216(3)	1701(3)	7997(2)	38(1)
C(15)	6925(3)	2463(2)	8437(2)	29(1)
C(16)	9676(3)	852(2)	8146(2)	24(1)
C(17)	9098(3)	166(2)	7248(2)	21(1)
C(18)	8885(3)	-1027(2)	7507(2)	27(1)
C(19)	10260(3)	247(2)	6449(2)	31(1)
C(20)	9420(3)	2098(2)	9996(2)	41(1)
C(21)	7101(3)	276(2)	9575(2)	34(1)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der Komplexe **3** (zum Vergleich sind auch Werte für **4** [10] aufgeführt)

Bindung	3a	3b	3c	4
Cu...Cu	298.6(1)	301.7(1)	305.4(1)	303.2(1)
Cu-Cl	225.7(1)	225.8(1)	226.6(1)	227.9(1)
Cu-C	194.9(2)	194.6(2)	197.0(2)	201.7(3)
C≡C	124.6(5)	123.5(3)	123.7(3)	122.7(5)
C-E	154.5(4)	181.5(2)	189.2(2)	—
		182.2(3)	189.7(3)	
Cl-Cu-Cl	97.2(1)	96.5(1)	95.6(1)	96.6(1)
Cu-Cl-Cu	82.8(1)	83.5(1)	84.4(1)	83.4(1)
C≡C-R	145.6(3) ^a	147.0(2)	151.4(2)	164.2(3)
		147.6(2)	151.8(2)	166.3(3)
C-E-C	116.6(6) ^b	104.1(1)	111.5(1)	—

^a Mittelwert aus acht ähnlichen Werten.

^b Mittelwert aus vier ähnlichen Werten.

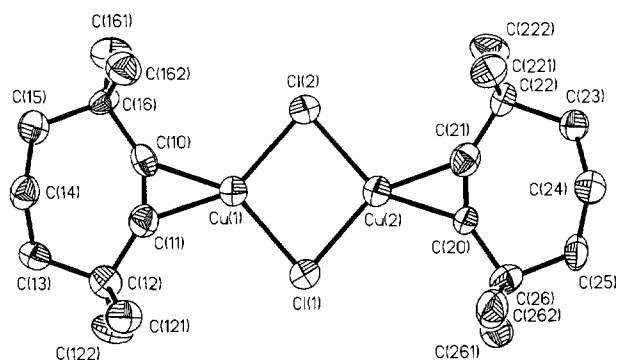


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** (50% Ellipsoide, ohne H-Atome, Molekül 1).

Alkine sind hier folgende Werte beobachtet bzw. berechnet worden 180° , 154.4° (Einkristallstrukturanalyse [16]), 145.8° (Elektronenbeugung [15]) und 145.0° (MO-Betrachtung – die MO-Rechnung wurde für Cycloheptin (**1**) vorgenommen [5]). Für das Tetramethylcycloheptin (**2a**) ist ein ähnlicher Wert anzunehmen.) In den Komplexen **4** und **3c** sind die Alkine somit stärker geknickt als im freien Zustand, während für **2b** und **2a** praktisch keine Änderung des $C\equiv C-C$ -Winkels durch die Komplexbildung zu beobachten ist. Da durch die Metall-Koordination die Spannungsenergie im Cycloheptin sinkt, sollte auch für **2b** und **2a** eine leichte Abnahme des $C\equiv C-C$ -Winkels bei der Komplexbildung (ähnlich wie bei **2c**) erfolgen. Vielleicht sind die für **2b** und **2a** gemessenen bzw. berechneten Werte etwas ungenau, um den erwarteten Effekt beobachten zu können.

Die Winkelspannung in den Siebenringen zeigt sich sehr deutlich am $C-E-C$ -Valenzwinkel. Bei **3c** beobachtet man am Si-Atom einen Winkel von 111.5° , für **3b** wird am Schwefel 104.1° gefunden und für **3a** am entsprechenden C-Atom 116.6° beobachtet. Damit findet man für alle koordinierten Cycloheptine die erwartete Aufweitung des $C-E-C$ -Valenzwinkels. Da der Siebenring in **3c** am wenigsten gespannt ist, fällt die Winkelaufweitung mit 2° Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) recht bescheiden aus. Für **3b** ist

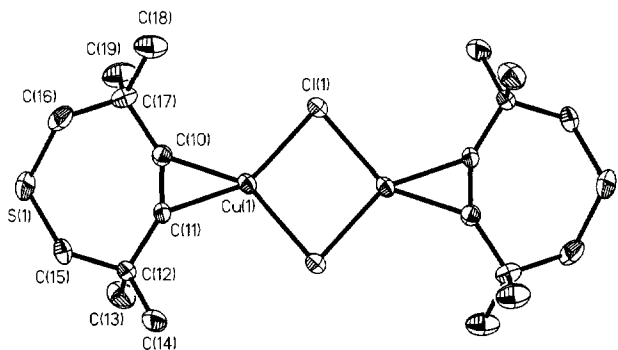


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** (50% Ellipsoide, ohne H-Atome).

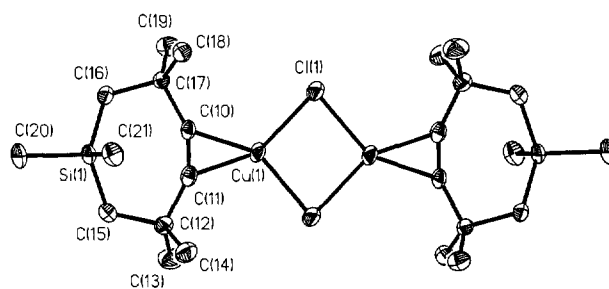


Abb. 3. Molekülstruktur von **3c** (50% Ellipsoide, ohne H-Atome).

die Winkelaufweitung mit ca. 5° schon deutlich größer, denn in acyclischen Thioethern werden $C-S-C$ -Winkel von knapp 100° beobachtet. Die größte Änderung (7°) im Valenzwinkel tritt erwartungsgemäß bei **3a** auf.

4. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Cycloheptine **2** erfolgte nach [3,4,9], Kupfer(I)-chlorid-Dimethylsulfid-Komplex wurde nach [17] erhalten. Die Synthese des Komplexes $[CuCl(C_{10}H_{16}S)]_2$ (**3b**) geschah nach [8]. Alle Arbeiten wurden unter Argon- oder Stickstoffschutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: PE 1720x FT-IR (Perkin-Elmer); 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: AC 250 P (Bruker) und Gemini 200 (Varian); Massenspektren: 311 A (Varian Mat.); Röntgenmessungen: CAD4 (Enraf-Nonius, Cu-Strahlung) und P4 (Siemens, Mo-Strahlung).

4.1. Synthese von $[CuCl(C_{11}H_{18})]_2$ (**3a**)

Zu einer Lösung von 2.20 g (10.4 mmol) 3,3,7,7-Tetramethyl-1,2-cycloheptan-1,2-dion-bis-hydrazon in 80 ml Dichlormethan werden bei -20 bis $-10^\circ C$ 9.20 g (20.8 mmol) Blei(IV)-acetat in 100 ml Dichlormethan (eisgekühlt) getropft. Man versetzt nach 40 Min mit 150 ml Diethylether, überführt in einen Scheidetrichter, wäscht zweimal mit eiskaltem Wasser und danach mit gesättigter $KHCO_3$ - und $NaCl$ -Lösung. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat (2 h bei $0^\circ C$) getrocknet und nach dem Filtrieren mit einer Suspension aus 1.10 g (6.8 mmol) Kupfer(I)-chlorid-Dimethylsulfid-Komplex in 10 ml THF versetzt. Die gelbgrünliche Reaktionsmischung rührt man über Nacht bei Raumtemperatur. Das Lösemittelgemisch wird dann im Vakuum vollständig abdestilliert und der Rückstand in 200 ml Cyclopentan aufgenommen. Das Filtrat wird auf 20 ml eingeeengt und der gebildete Komplex **3a** bei $-30^\circ C$ auskristallisiert. Man erhält 1.41 g (41%) **3a** in Form farbloser Kristalle. Löslichkeit: gut in Toluol,

Dichlormethan, Ether und THF, mäßig in n-Hexan und Cyclopentan. F.p. 196 °C (Zers.). IR (KBr): ν 2962, 2920, 2836, 2001 (C≡C), 1977 (C≡C), 1460, 1441, 1380, 1362, 1328, 1285, 1244, 1190, 1174, 1032, 959, 858, 660, 615, 528, 498 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 1.14 (s, 12H, CH₃), 1.67 (s_{virt}, 6H, CH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62 MHz): δ 21.01 (γ -CH₂), 27.66 (CH₃), 34.22 (Cq), 49.52 (β -CH₂), 110.29 (C≡C) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 498 (1.5, M⁺), 150 (100, C₁₁H₁₈⁺), 135, 107, 93, 91, 79, 77, 69, 55. Elementaranal. Gef.: C, 53.3; H, 7.4. C₂₂H₃₆Cl₂Cu₂ (498.5) ber.: C, 53.0; H, 7.3%.

4.2. Synthese von [CuCl(C₁₂H₂₂Si)]₂ (**3c**)

Unter Rühren werden 176 mg (0.91 mmol) 1,1,3,3,6,6-Hexamethyl-1-silacyclohept-4-in (**2c**) langsam zu einer Suspension von 90 mg (0.91 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 20 ml n-Hexan gegeben. Nach 24 h wird die weiße Suspension filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand aus Chloroform/Hexan 1:1 umkristallisiert. Man erhält 133 mg (50%) **3c** in Form farbloser Kristalle. Löslichkeit: gut in Toluol, Chloroform und THF, mäßig in n-Hexan. F.p. 190 °C (Zers.). IR (KBr): ν 2968, 2896, 2870, 2006 (C≡C), 1470, 1457, 1380, 1363, 1251, 1189, 1142, 1084, 942, 931, 875, 832, 796, 739, 697, 622, 596 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ 0.00 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.99 (s, 4H, CH₂), 1.15 (s, 12H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62 MHz): δ -0.59 (Si(CH₃)₂), 31.05 (CH₃), 33.49 (Cq), 34.18 (CH₂), 104.17 (C≡C) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) 194 (13.2, C₁₂H₂₂Si⁺), 179, 138, 137, 124, 123 (100), 111, 97, 96, 83, 73, 69, 67, 59. Elementaranal. Gef.: C, 49.1; H, 6.9. C₂₄H₄₄Cl₂Cu₂Si₂ (586.8) ber.: C, 49.1; H, 7.6%.

Dank

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

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Brussaard, F. Olbrich und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 519 (1996) 115.
- [2] G. Wittig und J. Meske-Schüller, *Liebigs Ann. Chem.*, 711 (1968) 65.
- [3] A. Krebs und H. Kimling, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 540; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 509.
- [4] A. Krebs und H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- [5] A. Krebs und J. Wilke, *Top. Curr. Chem.*, 109 (1983) 189.
- [6] R.W. Strozier, P. Caramella und K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1340.
- [7] L. Ng, K.D. Jordan, A. Krebs und W. Rüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7414.
- [8] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- [9] W. Petersen (Arbeitsgruppe A. Krebs), *Dissertation*, Hamburg, 1995.
- [10] G.G. Aleksandrov, I.R. Gol'ding, S.R. Sterlin, A.M. Sladkov, Yu.T. Struchkov, I.A. Garbuzova und V.T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 12 (1980) 2679 (Engl. Transl., p. 1857).
- [11] N. Walker und D. Stuart, DIFABS, An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects, *Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 158.
- [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. Schmidt, N. Schittenhelm und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 496 (1995) 49.
- [15] J. Haase und A. Krebs, *Z. Naturforsch.*, 27a (1972) 624.
- [16] R. Boese, pers. Mitteilung.
- [17] P.G.M. Wuts, *Synth. Commun.*, 11 (1981) 139.