

# Metallorganische Verbindungen des Kupfers XII<sup>1,2</sup> Synthese und Struktur von Alkin-Komplexen mit Kupfer(I)-*tert.*-butoxid, Kupfer(I)-trifluormethansulfonat und Kupfer(I)-tetrafluoroborat; Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin

Yvonne Brussaard<sup>a</sup>, Falk Olbrich<sup>b</sup>, Ulrich Behrens<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der TU Clausthal-Zellerfeld, Leibnitz-Straße 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

<sup>b</sup> Chemisches Institut der Otto-von-Guericke-Universität, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

<sup>c</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Germany

Eingegangen den 16. November 1995; in revidierter Form den 22. Januar 1996

## Abstract

[Cu(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>4</sub> reacts with the alkyne 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne (tmth, **1**) to form the two complexes [Cu<sub>4</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>(tmth)<sub>2</sub>] (**6**) and [Cu(O<sup>t</sup>Bu)(tmth)]<sub>2</sub> (**4**) respectively. The structure of **4** was determined by X-ray diffraction (dinuclear copper complex with bridging O<sup>t</sup>Bu anions). Complex **4** reacts with cyclopentadiene (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) to give the mononuclear compound [Cu(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(tmth)] (**7**). [Cu<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] and [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> react with tmth to form [Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)(tmth)]<sub>n</sub> (**8**) and [Cu(BF<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(tmth)]<sub>n</sub> (**9**). In the solid-state, compound **8** exists as a linear polymer with bridging S-, C≡C-coordinated tmth ligands (X-ray structure determination).

## Zusammenfassung

[Cu(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>4</sub> reagiert mit dem Alkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (Abk. tmth, **1**) zu den beiden Komplexen [Cu<sub>4</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>(tmth)<sub>2</sub>] (**6**) und [Cu(O<sup>t</sup>Bu)(tmth)]<sub>2</sub> (**4**). Die Struktur von **4** wurde röntgenographisch bestimmt (zweikerniger Kupferkomplex mit verbrückenden O<sup>t</sup>Bu-Anionen). Komplex **4** reagiert mit Cyclopentadien (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) zur einkernigen Verbindung [Cu(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(tmth)] (**7**). [Cu<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] und [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> bilden mit tmth die Komplexe [Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)(tmth)]<sub>n</sub> (**8**) bzw. [Cu(BF<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(tmth)]<sub>n</sub> (**9**). Im festen Zustand liegt Verbindung **8** als lineares Polymer mit verbrückenden S-, C≡C-koordinierten tmth-Liganden vor (Röntgenstrukturanalyse).

**Keywords:** Copper; Alkyne; *tert*-Butoxide complexes; Trifluoromethanesulphonate; Tetrafluoroborate complexes; Crystal structure

## 1. Einleitung

Das gespannte cyclische Alkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (Abk. tmth) **1** vermag im Vergleich zu linearen Monoalkinen besonders starke Cu-

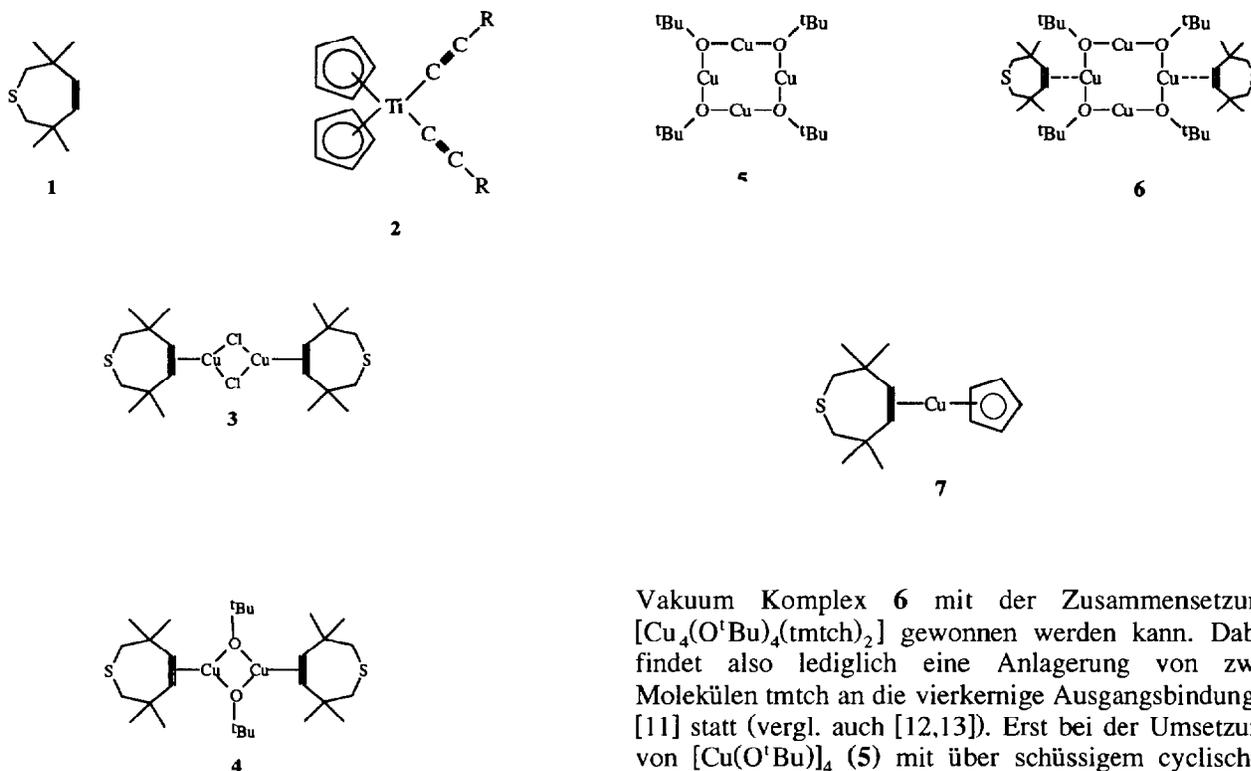
η<sup>2</sup>(C,C)-Bindungen auszubilden. Hierüber wurde von uns schon mehrfach berichtet [1–9]. Ebenso gehen auch metallorganische Bis(alkine) wie z.B. das Titana-alkin **2** gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen, CuR, eine stabile, starke Koordination ein. Wie bei **1** nimmt dabei die Stärke der Cu-η<sup>2</sup>-Alkin-Bindung mit der Basizität der Gruppe R am Cu(I)-Ion zu [10].

Vorausgegangene Untersuchungen [4] zeigten, daß [Cu(O<sup>t</sup>Bu)(tmth)]<sub>2</sub> (**4**) durch Umsetzung von [CuCl(tmth)]<sub>2</sub> (**3**) mit NaO<sup>t</sup>Bu in Tetrahydrofuran bei 50°C hergestellt werden kann. Dabei werden jedoch nur

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> XI. Mitteilung siehe Literaturzitat [1].

<sup>2</sup> Dedicated to Professor Dr. E. Weiss on the occasion of his 70th birthday.



Ausbeuten von 30–50% erreicht. Im folgenden beschreiben wir eine neue verbesserte Synthese für **4** und berichten über die Umsetzung von **4** mit Cyclopentadien und über die Synthese und Struktur von  $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{tmtch})_n]$  (**8**) und  $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{tmtch})]$  (**9**).

## 2. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Gibt man zu einer Lösung von Kupfer-*tert.*-butoxid (**5**) in Cyclopentan das cyclische Alkin **1** im Unterschub, so entsteht sofort eine gelbe Lösung, aus der durch vollständiges Abdestillieren des Lösungsmittels im

Vakuum Komplex **6** mit der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4(\text{tmtch})_2]$  gewonnen werden kann. Dabei findet also lediglich eine Anlagerung von zwei Molekülen tmtch an die vierkernige Ausgangsbindung **5** [11] statt (vergl. auch [12,13]). Erst bei der Umsetzung von  $[\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  (**5**) mit über schüssigem cyclischen Alkin **1** wird langsam der zwischenzeitlich gebildete Komplex **6** zur gewünschten zweikernigen Verbindung **4** umgesetzt. Komplex **4** kristallisiert dann durch langsames Abkühlen der Lösung auf  $-25^\circ\text{C}$  in Form gelber Quader aus (Ausbeute 70–75%). Ob sich bei der Umsetzung von  $[\text{CuO}^t\text{Bu}]_4$  (**5**) mit dem cyclischen Alkin **1** Produkt **4** oder **6** bildet, ist nicht nur abhängig von der Menge an zugegebenem Liganden, sondern vor allem von der Art der Aufarbeitung. Beim langsamen Auskristallisieren entsteht Komplex **4**, während durch schnelles Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Alkins im Vakuum Verbindung **6** gebildet wird.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **4** und **6** sind recht ähnlich. Es finden sich nur geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen (siehe Tabelle 1). Deutlich verschieden sind jedoch die Intensitätsverhältnisse, da bei Komplex **4** ein Butoxid-Alkin-Verhältnis

Tabelle 1  
Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **4**–**9** sowie des freien Liganden **1**

Verbindung	IR $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ; KBr)	$^1\text{H-NMR}$ (ppm, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz)		
		$\delta$ $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]$	$\delta$ $[\text{CH}_2]$	$\delta$ $[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$
<b>1</b>	2188, 2160 <sup>a</sup>	1.19 (12H) <sup>b</sup>	2.72 (4H) <sup>b</sup>	—
<b>4</b>	1943 <sup>c</sup>	1.25 (24H) <sup>c</sup>	2.47 (8H) <sup>c</sup>	1.61 (18H) <sup>c</sup>
<b>5</b>	—	—	—	1.29 <sup>d</sup>
<b>6</b>	1943	1.33 (24H)	2.52 (8H)	1.60 (36H)
<b>7</b>	1991, 1967 <sup>e</sup>	0.95 (12H) <sup>e</sup>	2.44 (4H) <sup>e</sup>	6.09 (5H; $\text{C}_5\text{H}_5$ ) <sup>e</sup>
<b>8</b>	2008, 1984	1.24 (12H) <sup>f</sup>	2.92 (4H) <sup>f</sup>	—
<b>9</b>	2006, 1981	1.18 (12H) <sup>g</sup>	2.83 (4H) <sup>g</sup>	—

<sup>a</sup> Film (vergl. auch Werte in [25]). <sup>b</sup> Werte aus [25] (in  $\text{CCl}_4$ ). <sup>c</sup> Vergl. auch Werte in [4]. <sup>d</sup> In [11] wird 1.16 ppm angegeben, dieser Wert stimmt mit der chem. Verschiebung von *tert.*-Butanol überein. <sup>e</sup> Werte aus [5]. <sup>f</sup> Lsgm. Aceton- $d_6$ . <sup>g</sup> Lsgm. Acetonitril- $d_3$ .

von 1:1 auftritt, während für **6** dieses Verhältnis 2:1 beträgt.

Die IR-Spektren von **4** und **6** gleichen sich ebenfalls weitgehend. Die Bande der C≡C-Streckschwingung ist bei beiden Verbindungen bei 1943 cm<sup>-1</sup> zu finden. Das bedeutet eine Verschiebung dieser Bande um 230 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen gegenüber dem freien Alkin. Die stark basischen *tert.*-Butoxid-Liganden erhöhen also die Elektronendichte am Kupfer so stark, daß es zu einem deutlichen Rückbindungsanteil in der Alkin-Kupfer-Bindung kommt. Dies bewirkt dann die große Verschiebung der C≡C-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen.

Komplex **4** sollte eine geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung anderer Alkin-Cu(I)-Komplexe sein. So sollte sich z.B. das stark basische *tert.*-Butoxid-Anion gegen den weniger basischen Cyclopentadienyl-Liganden austauschen lassen (vergl. auch [12]). Aus diesem Grunde wurde zu Komplex **4** frisch destilliertes Cyclopentadien gegeben, wobei die bereits auf anderem Wege (nämlich aus [CuCl(tmch)]<sub>2</sub> (**3**) und LiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> [5]) dargestellte Verbindung **7** erhalten wurde. Die Darstellung von **7** aus **4** bietet folgende Vorteile: Mildere Reaktionsbedingungen, keine Alkalichloride als schwer abtrennbare Nebenprodukte, quantitative Umsetzung.

Verbindung **4** ist ein typisches Beispiel für einen Cycloalkin-Cu(I)-Komplex mit einem stark basischen Anion. Vergleichend dazu sollten nun auch zwei Alkin-Cu(I)-Komplexe mit nur schwach basischen Anionen (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> und BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) synthetisiert werden. Dazu wurden die Ausgangsverbindungen [Cu<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [14] bzw. [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> [15] mit tmch (**1**) umgesetzt. Unabhängig von den stöchiometrischen Verhältnissen wurden stets die zwei Komplexe der Zusammensetzung [Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)(tmch)]<sub>n</sub> (**8**) bzw. [Cu(BF<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(tmch)]<sub>n</sub> (**9**) erhalten. Die Festkörperstruktur von **8** konnte röntgenographisch bestimmt werden. Hiernach liegt **8** im Kristall als lineares Polymer vor (Abb. 1). Beide Komplexe **8** und **9** lösen sich nur in koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Dimethylsulfid, Acetonitril und Aceton. Erwähnt sei, daß in der Literatur bereits die Strukturen von vier anderen

Alkin-Kupfer(I)-Triflat-Komplexen beschrieben wurden, nämlich das einkernige [(tbc)Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)] [16] (tbc = 1,5,9-Tribenzocyclodecatrien-3,7,11-triin), das zweikernige [(Me<sub>3</sub>Si-C≡C-SiMe<sub>3</sub>)Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> [10,17], das dreikernige [(tbc)Cu<sub>3</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [18], sowie das polymere [1,7-Cyclododecadiin)Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] [19]. Ferner wurde von der Röntgenstrukturanalyse eines Titana-bis-alkin-Cu-triflat-Komplexes, des [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti-(C≡C-SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)] berichtet [10]. Auch die Struktur eines Alkin-Kupfer(I)-Tetrafluoroborat-Komplexes ist in der Literatur beschrieben, nämlich [(NHpy<sub>2</sub>)Cu(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> mit trigonalplanar koordiniertem Kupfer(I) und freiem [BF<sub>4</sub>]-Anion [20].

Für die Komplexe **8** und **9** findet man jeweils zwei Banden für die C≡C-Streckschwingung bei 2008 und 1984 cm<sup>-1</sup> (**8**) bzw. 2006 und 1981 cm<sup>-1</sup> (siehe auch Tabelle 1). Fast die gleichen Werte wurden für den Chloro-Komplex **3** beobachtet. Weiterhin findet man bei **9** im IR-Spektrum die für das Tetrafluoroborat-Anion charakteristische Bande bei 1051 cm<sup>-1</sup>. Diese Bande ist nicht aufgespalten, was darauf hindeutet, daß das BF<sub>4</sub>-Ion als unkoordiniertes, freies Anion vorliegt. Wir nehmen daher für **9** im Feststoff eine ähnliche polymere kettenförmige Struktur an wie sie in **8** röntgenographisch gefunden wurde. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal planar von der Dreifachbindung des Alkins, einem Molekül Acetonitril und der Thioetherfunktion des nächsten Alkins koordiniert. Vor kurzem konnten wir den zu **9** analogen Silberkomplex synthetisieren. Die röntgenographische Strukturbestimmung ergab einen Bau wie für Komplex **9** formuliert.

### 3. Röntgenographische Untersuchungen [21]

#### 3.1. Bis-(μ<sup>2</sup>-*tert.*-butoxo)bis(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)-dikupfer(I) (**4**)

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von Komplex **4** in Cyclopentan auf -25°C erhalten. Die Kristalldaten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Datensammlung wurde bei -100°C auf einem

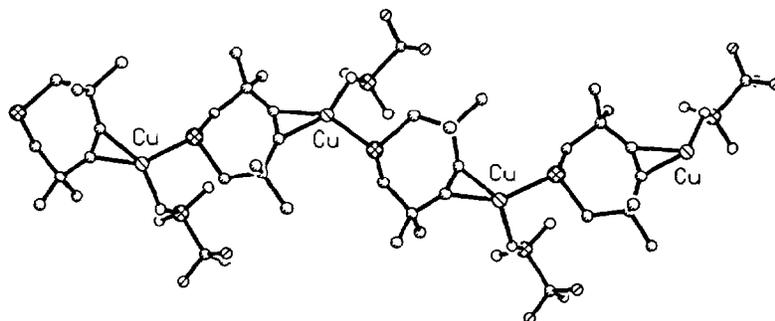
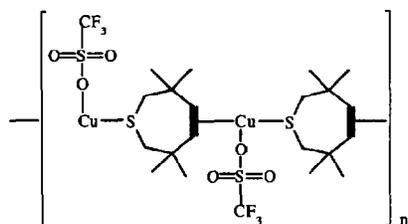
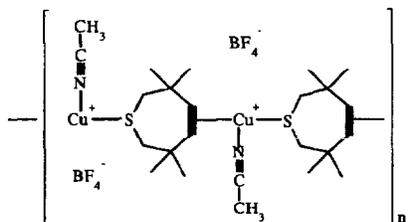


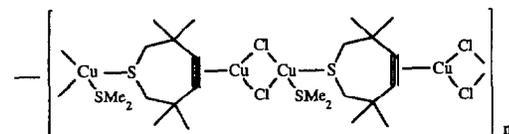
Abb. 1. Polymerkette von **8** (vier asymmetrische Einheiten, ohne H-Atome).



8



(vermutete Struktur für 9)



10

P4-Diffraktometer der Fa. Siemens durchgeführt (Mo K  $\alpha$ -Strahlung). Das Phasenproblem konnte durch Anwendung von direkten Methoden gelöst werden (Programmsystem SHELXS-86 [22]. Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHELXL-93 vorgenommen [23]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome in idealisierten Positionen berechnet). In Tabelle 3 sind die Atomparameter, in Tabelle 4 ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet; Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung 4.

Es liegt ein zweikerniger Komplex mit zwei verbrückenden *tert.*-Butoxid-Anionen vor. Beide Kupfer(I)-Ionen sind trigonal-planar von zwei Sauerstoffatomen und der C $\equiv$ C-Dreifachbindung koordiniert. Die C $\equiv$ C-Dreifachbindung liegt dabei in der Cu, O, O-Ebene (Abweichung 7.1 bzw. 7.8°).

Das Molekül besitzt als zentrale Einheit einen abgelenkten Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -O)<sub>2</sub>-Vierring ('Knickwinkel' entlang der O(1)–O(2)-Verbindungsachse 137.9°). Die *tert.*-Butylgruppen nehmen deutlich unterschiedliche Positionen in Bezug auf den zentralen Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring ein. Während die eine *tert.*-Butylgruppe (C(5)) nahezu äquatorial steht, ist die andere *tert.*-Butylgruppe (C(1))

Tabelle 2  
Kristallographische Daten für 4

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	609.9
Meßtemperatur (K)	173
Strahlung	Mo K $\alpha$
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	1.0 × 0.5 × 0.3
Kristallklasse	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a (pm)	992.0(5)
b (pm)	1248.0(4)
c (pm)	1380.4(5)
$\alpha$ (°)	98.15(2)
$\beta$ (°)	105.55(3)
$\gamma$ (°)	93.41(3)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1621.2(11)
Formeleinheiten	Z = 2
d(ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.249
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.46
Beugungswinkel (°)	55 (2 $\theta_{\max}$ )
Unabhängige Reflexe	7399
Signifikante Reflexe	4463 (> 2 $\sigma_I$ )
Verfeinerte Parameter	324
R-Werte (I > 2 $\sigma_I$ )	R1 = 0.061 wR2 = 0.139
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.097 wR2 = 0.152
Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	1.28 / -1.36

axial angeordnet. Wegen des großen Raumbedarfs der Butylgruppen und der Methylgruppen der beiden Cycloheptin-Ringe können nicht beide *tert.*-Butoxid-Liganden äquatorial stehen. Man findet deutlich unterschiedliche Kupfer-Sauerstoffabstände zu den beiden sterisch nicht äquivalenten *tert.*-Butoxo-Liganden: längere Abstände zu O(1) mit der axialen C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe (Cu(1)–O(1) 196.8 und Cu(2)–O(1) 197.4 pm); kürzere Abstände zu O(2) mit der äquatorialen C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe (Cu(1)–O(2) 193.9 und Cu(2)–O(2) 192.8 pm). Deutlich kürzere Cu–O-Bindungslängen (185 pm) werden im tetrameren Kupfer-*tert.*-butoxid, [Cu(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>4</sub>, beobachtet [11]. Allerdings besitzt das Cu(I)-Ion in diesem Komplex auch nur die Koordinationszahl zwei

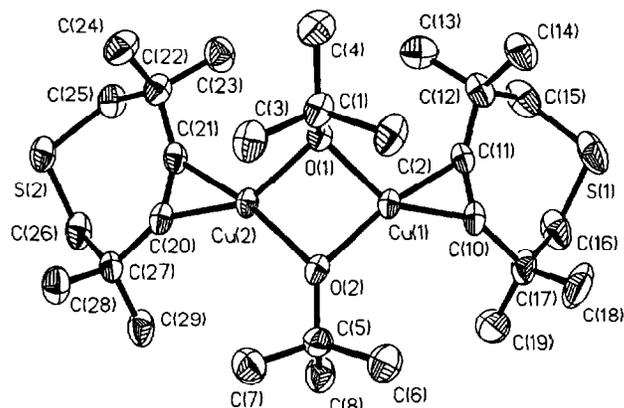


Abb. 2. Molekülstruktur von 4 (50% Ellipsoide, ohne H-Atome).

Tabelle 3  
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter fuer 4

	x ( $\times 10^{-4}$ )	y ( $\times 10^{-4}$ )	z ( $\times 10^{-4}$ )	$U_{eq}$ ( $\times 10 \text{ pm}^2$ )
Cu(1)	3377(1)	2265(1)	4204(1)	27(1)
Cu(2)	2417(1)	2022(1)	2122(1)	27(1)
S(1)	3932(2)	4242(1)	7582(1)	64(1)
S(2)	87(2)	3216(1)	-1032(1)	40(1)
C(10)	4339(5)	3106(4)	5552(3)	34(1)
C(11)	3038(5)	3034(3)	5403(3)	28(1)
C(12)	1811(6)	3330(4)	5759(3)	39(1)
C(13)	618(6)	3610(4)	4899(4)	49(1)
C(14)	1277(6)	2413(4)	6232(4)	48(1)
C(15)	2344(7)	4358(4)	6582(4)	54(2)
C(16)	5355(7)	4493(5)	7020(4)	58(2)
C(17)	5716(6)	3541(4)	6325(3)	45(1)
C(18)	6233(7)	2634(6)	6929(4)	70(2)
C(19)	6838(6)	3961(6)	5880(4)	64(2)
C(20)	2211(5)	2527(3)	818(3)	30(1)
C(21)	1085(5)	2539(3)	1068(3)	30(1)
C(22)	-415(5)	2796(4)	842(3)	34(1)
C(23)	-729(6)	3375(5)	1806(4)	49(1)
C(24)	-1436(6)	1773(4)	385(4)	47(1)
C(25)	-529(6)	3609(4)	76(3)	39(1)
C(26)	1970(6)	3563(4)	-562(3)	43(1)
C(27)	2869(5)	2742(4)	-5(3)	32(1)
C(28)	2763(6)	1678(4)	-742(4)	46(1)
C(29)	4393(6)	3242(5)	386(4)	50(1)
O(1)	1573(3)	1688(2)	3202(2)	26(1)
C(1)	1043(5)	575(3)	3150(3)	31(1)
C(2)	1900(6)	107(4)	4063(4)	41(1)
C(3)	1170(6)	-121(4)	2180(4)	42(1)
C(4)	-462(5)	556(4)	3168(4)	44(1)
O(2)	4119(3)	1746(3)	3079(2)	35(1)
C(5)	5483(5)	1529(4)	3028(3)	35(1)
C(6)	6140(6)	957(5)	3912(4)	51(1)
C(7)	5351(6)	768(4)	2024(4)	48(1)
C(8)	6366(6)	2583(4)	3087(4)	46(1)

(KZ = 2; linear). Ein geeigneter Vergleich ist mit den zweikernigen Komplexen  $[\text{Cu}(\text{OPh})(\text{tmth})]_2$  [4] und  $[\text{Cu}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{PPh}_3)]_2$  [12] möglich, da das Kupfer hier wie im Komplex 4 trigonal-planar koordiniert ist. Mit Cu–O-Längen von 194.5 bzw. 197.8 pm werden ähnliche Werte wie bei 4 gefunden.

Die tmth-Liganden in 4 sind nicht symmetrisch an die Cu(I)-Ionen koordiniert. Man findet jeweils einen

kürzeren und einen längeren Cu–C-Abstand (Cu(1)–C(11) 191.3 pm, Cu(2)–C(21) 190.2 pm bzw. Cu(1)–C(10) 196.2, Cu(2)–C(20) 195.4 pm). Die äquatorial angeordnete *tert.*-Butoxo-Gruppe drückt die beiden cyclischen Alkin-Liganden auseinander. Die C≡C-Dreifachbindungen sind 124.7 bzw. 125.5 pm lang und damit gegenüber einer nicht koordinierten Dreifachbindung (121 pm) deutlich aufgeweitet. Vergleicht man

Tabelle 4  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 4

Cu(1)–C(10)	196.2(4)	Cu(2)–C(20)	195.4(4)
Cu(1)–C(11)	191.3(4)	Cu(2)–C(21)	190.2(4)
Cu(1)–O(1)	196.8(3)	Cu(2)–O(1)	197.4(3)
Cu(1)–O(2)	193.9(3)	Cu(2)–O(2)	192.8(3)
C(10)–C(11)	124.7(7)	C(20)–C(21)	125.5(6)
O(1)–Cu(1)–O(2)	82.4(2)	O(1)–Cu(2)–O(2)	82.5(2)
Cu(1)–O(1)–Cu(2)	88.1(2)	Cu(1)–O(2)–Cu(2)	90.3(2)
C(10)–Cu(1)–C(11)	37.5(2)	C(20)–Cu(2)–C(21)	37.9(2)
C(10)–C(11)–C(12)	149.0(4)	C(20)–C(21)–C(22)	148.9(4)
C(11)–C(10)–C(17)	143.5(5)	C(21)–C(20)–C(27)	143.4(4)

Tabelle 5  
Kristallographische Daten für **8**

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> CuF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	380.9
Meßtemperatur (K)	173
Strahlung	Cu K $\alpha$
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.35 × 0.35 × 0.03
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
a (pm)	601.1(2)
b (pm)	1917.3(4)
c (pm)	1299.6(3)
$\beta$ (°)	98.88(2)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1479.8(7)
Formeleinheiten	Z = 4
d(ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.710
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	5.09
Beugungswinkel (°)	151.3 (2 $\theta_{\max}$ )
Unabhängige Reflexe	3076
Signifikante Reflexe	2434 (> 2 $\sigma_I$ )
Verfeinerte Parameter	188
R-Werte (I > 2 $\sigma_I$ )	R1 = 0.069 wR2 = 0.167
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.087 wR2 = 0.181
Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	1.07 / -1.38

die vorliegende Struktur mit anderen dimeren Kupfer(I)-Komplexen ähnlicher Bauart, so fällt eine Besonderheit auf: Bei keiner anderen bekannten Verbindung des Typs [Cu( $\mu$ -X)(tmch)]<sub>2</sub> (mit X = Cl, OPh, C $\equiv$ C-Ph, SPh [2–4,8] konnte bisher ein so deutlicher Unterschied von 5 pm in den Bindungslängen der Kohlenstoffatome einer Dreifachbindung zum Kupfer gefunden werden, da dort keine Störung der zentrischen Symmetrie des Moleküls durch sterische Effekte eintritt. Entsprechend besitzen diese Moleküle auch alle einen zentralen planaren Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -X)<sub>2</sub>-Vierring.

### 3.2. Catena-[3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)-(trifluormethansulfonato)-kupfer(I)] (**8**)

Einkristalle der Verbindung **8** wurden aus einer THF-Lösung erhalten, in die man langsam Cyclopentan eindiffundieren ließ. Die Kristalldaten sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Datensammlung wurde bei -100°C auf einem CAD4-Diffraktometer der Fa. Enraf-Nonius durchgeführt (Cu K  $\alpha$ -Strahlung). Die Lösung des Phasenproblems und die Verfeinerungsrechnungen wur-

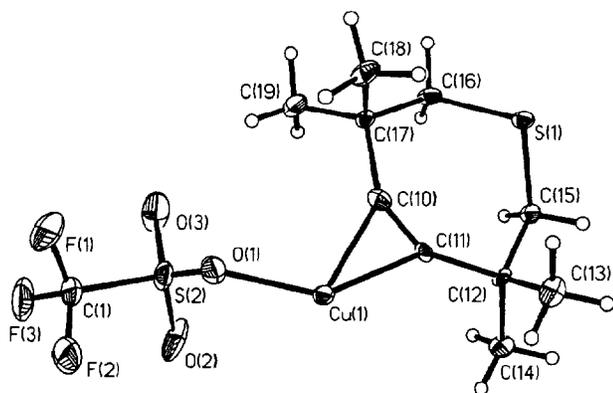
Tabelle 6  
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter fuer **8**

	x (× 10 <sup>-4</sup> )	y (× 10 <sup>-4</sup> )	z (× 10 <sup>-4</sup> )	U <sub>eq</sub> (× 10 pm <sup>2</sup> )
Cu(1)	3699(1)	3126(1)	6923(1)	16(1)
S(1)	4803(2)	2447(1)	3471(1)	15(1)
S(2)	-397(2)	3967(1)	7515(1)	22(1)
O(1)	1930(7)	3941(2)	7293(3)	25(1)
O(2)	-915(8)	3402(2)	8156(4)	42(1)
O(3)	-2050(8)	4149(3)	6655(4)	48(1)
C(1)	-263(10)	4716(3)	8372(4)	27(1)
F(1)	202(8)	5297(2)	7896(3)	51(1)
F(2)	1287(8)	4644(2)	9207(3)	53(1)
F(3)	-2261(7)	4808(2)	8686(3)	49(1)
C(10)	3528(8)	3107(2)	5397(3)	16(1)
C(11)	4513(8)	2577(2)	5762(3)	14(1)
C(12)	5618(8)	1911(2)	5555(3)	13(1)
C(13)	8169(8)	1991(3)	5707(4)	22(1)
C(14)	4960(10)	1312(2)	6235(4)	23(1)
C(15)	4624(8)	1746(2)	4411(3)	14(1)
C(16)	2330(8)	2990(2)	3564(3)	16(1)
C(17)	2620(8)	3526(2)	4459(3)	14(1)
C(18)	4301(9)	4100(2)	4279(4)	21(1)
C(19)	335(9)	3852(3)	4531(4)	26(1)

Tabelle 7  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **8**

Cu(1)–C(10)	197.0(4)	Cu(1)–C(11)	196.2(4)
Cu(1)–O(1)	198.9(4)	Cu(1)–S(1)	229.9(2)
C(10)–C(11)	123.3(7)	O(1)–S(2)	147.2(4)
O(2)–S(2)	142.9(4)	O(3)–S(2)	141.9(4)
O(1)–Cu(1)–S(1)	104.8(1)	C(11)–Cu(1)–S(1)	110.2(2)
O(1)–Cu(1)–C(10)	108.1(2)	C(10)–Cu(1)–C(11)	36.6(2)
C(10)–C(11)–C(12)	147.3(4)	C(11)–C(10)–C(17)	148.3(4)

S(1): ZuS(1) symmetrieverwandtes Atom.

Abb. 3. Asymmetrische Einheit von **8** (50% Ellipsoide).

den, wie bei Komplex **4** beschrieben, vorgenommen. In Tabelle 6 sind die Atomparameter, in Tabelle 7 ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet; Abb. 3 zeigt die asymmetrische Einheit mit Schwingungsellipsoiden und Atomnumerierung, Abb. 1 einen Ausschnitt der polymeren Anordnung.

Der Komplex **8** liegt im festen Zustand als lineares Polymer vor. Zwei Cu(I)-Ionen werden jeweils von einem Thiacycloheptin-Ring verbrückt. Dabei erfolgt die Koordination des Siebenrings sowohl über die C≡C-Dreifachbindung als auch über das Schwefelatom. Das potentiell mehrzählige Triflat-Anion wird hier nur über ein Sauerstoffatom an ein Cu(I)-Ion gebunden. Das Kupfer ist somit trigonal-planar von dem S-Atom, der C≡C-Bindung und dem O-Atom koordiniert. Eine ähnliche polymere Anordnung der Bausteine wurde kürzlich in der Verbindung (1,7-Cyclododecadiin)Cu(I)-Triflat gefunden [19]. Hier ist allerdings jede Triflat-Einheit mit zwei ihrer Sauerstoffatome an zwei verschiedene Metallzentren koordiniert, wodurch eine komplexe dreidimensionale Vernetzung der Cyclododecadiin-Cu-Ketten resultiert. Auch ist hier im Unterschied zur Verbindung **8** das Cu(I) verzerrt tetraedrisch von zwei C≡C-Dreifachbindungen und zwei Triflat-O-Atomen koordiniert. Die gleiche C≡C-, S-Verbrückung des Thiacycloheptin-Liganden **1** wurde von uns schon für den Komplex [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(tmtch)(dms)]<sub>n</sub> (**10**) beobachtet [3]. Auch hier liegt ein kettenförmiges Polymer vor. Verbindung **8** besitzt recht lange Kupfer-C≡C-Bindungslängen (196.2 und 197.0 pm; vergleiche **10**: Cu-(C≡C) 193.8 und 195.1 pm). Allerdings sind diese Werte immer noch deutlich kleiner als die Cu-(C≡C)-Kontakte im polymeren (1,7-Cyclododecadiin)Cu(I)-Triflat [19], wo man Abstände von 211 pm findet. Das gespannte cyclische Alkin **1** ist also, wie bereits in der Einleitung erwähnt, ein stärkerer Ligand als z.B. das ungespannte cyclische 1,7-Dodecadiin.

In der hier beschriebenen polymeren Verbindung **8** ist das Triflat-Anion nur über eines seiner drei O-Atome

an Kupfer gebunden. Die gleiche Triflat-Koordination findet man bei den Alkinkomplexen [(tbc)Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)] [16] und [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Ti(C≡C-SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)] [10]. Erwähnt sei, daß ein Triflat-Ion auch zwei oder drei seiner O-Atome für eine Koordination heranziehen kann. Für Cu(I)-Triflat-Verbindungen sind alle drei Möglichkeiten bekannt [24].

#### 4. Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindung [Cu<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] [14] wurde käuflich erworben (Fa. Fluka), der Metallkomplex [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> nach [15] hergestellt. Der Ligand tmtch wurde nach [25] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter Argon- oder Stickstoff-Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR 1720; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP-80 bzw. Varian Gemini 200; <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Varian Gemini 200.

##### 4.1. Synthese von Kupfer(I)-tert.-butoxid (5)

Die Synthese geschah in Anlehnung an eine bekannte Literaturvorschrift [26] (vergl. auch [11]) aus Lithium-tert.-butoxid und Kupfer(I)-chlorid.

###### 4.1.1. Lithium-tert.-butoxid

100 ml Butyllithium (1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) werden bei 0°C langsam in eine Lösung von 11.9 g (0.16 mol) tert.-Butanol in 100 ml Hexan getropft. Man rührt 17 h und filtriert die honigfarbene Lösung. Das Filtrat wird auf die Hälfte seines Volumens eingengt und auf -50°C abgekühlt, wobei das LiO<sup>t</sup>Bu auskristallisiert. Aus der Mutterlauge kann nach Einengen und Abkühlen auf -50°C weiteres LiO<sup>t</sup>Bu gewonnen werden. Das vereinigte, feste LiO<sup>t</sup>Bu wird bei 20°C i. Vak. getrocknet. Ausbeute 9.3 g (73%) farbloses LiO<sup>t</sup>Bu.

###### 4.1.2. Kupfer(I)-tert.-butoxid (5)

Eine Suspension aus 3.3 g (41 mmol) Lithium-tert.-butoxid und 4.5 g (46 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 170 ml Tetrahydrofuran wird 24 h bei 20°C gerührt. Ohne zu filtrieren, wird anschließend bis zur Trockene eingengt und das Rohprodukt bei 150°C/0.01 Torr sublimiert. Man erhält 4.5 g (72%) Kupfer(I)-tert.-butoxid in Form eines gelben Pulvers.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80 MHz): δ 1.29 (s) ppm.

##### 4.2. Synthese von [Cu(O<sup>t</sup>Bu)(tmtch)]<sub>2</sub> (4)

Zu einer Lösung von 0.67 g (4.9 mmol) Kupfer-tert.-butoxid in 50 ml Cyclopentan wird 1.0 ml (0.97 g, 5.6 mmol) tmtch gegeben. Die gelbe Lösung wird 0.5 h

bei 20°C gerührt und anschließend filtriert (G4-Fritte). Man engt i.Vak. auf 25 ml ein, wobei noch keine Substanz ausfallen darf. Es wird auf –25°C abgekühlt. Das Produkt kristallisiert in hellgelben Kristallen aus. Die Mutterlauge wird nochmals auf die Hälfte eingengt und wiederum auf –25°C abgekühlt, wobei 4 abermals auskristallisiert. Dieser Vorgang wird zwei- bis dreimal wiederholt und die erhaltene Substanz i. Vak. getrocknet. Man erhält insgesamt 1.17 g (68%)  $[\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{tm}t\text{ch})]_2$ . Löslichkeit: gut in *n*-Hexan, Toluol und THF. Fp., 158°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2962, 2933, 2894, 2864, 1943 (C≡C), 1468, 1407, 1377, 1362, 1273, 1126, 953, 848, 712, 623, 534, 501, 485  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz):  $\delta$  1.25 (s, 24H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.61 (s, 18H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.47 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):  $\delta$  27.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.9 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 51.8 ( $\text{SCH}_2$ ), 70.2 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 110.8 (C≡C) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 54.8; H, 8.3.  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (609.9). Ber.: C, 55.1; H, 8.3%.

#### 4.3. Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{tm}t\text{ch})]_2$ (6)

Zu einer Lösung von 400 mg (2.9 mmol) Kupfer-*tert.*-butoxid in 30 ml Cyclopentan werden 0.27 ml (260 mg, 1.6 mmol) *tm**tch* gegeben. Die gelbe Lösung wird 0.5 h bei 20°C gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abdestilliert und das Rohprodukt mit wenig kaltem (–60°C) Cyclopentan gewaschen. Man erhält 540 mg (84%)  $[\text{Cu}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{tm}t\text{ch})]_2$  in Form von farblosen bis gelblichen, sehr feinen Kristallen, die sich gut in *n*-Hexan, Toluol und THF lösen. Fp., 208°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2962, 2922, 2897, 2864, 1943 (C≡C), 1468, 1452, 1408, 1379, 1361, 1353, 1236, 1185, 947, 932, 846, 652, 624, 603, 496  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz):  $\delta$  1.33 (s, 24H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.60 (s, 36H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.52 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 48.6; H, 7.7.  $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{O}_4\text{S}_2$  (883.2). Ber.: C, 49.0; H, 7.8%.

#### 4.4. Synthese von $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{tm}t\text{ch})]$ (7)

Eine Lösung von 340 mg (0.55 mmol)  $[\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{tm}t\text{ch})]_2$  in 15 ml Cyclopentan wird auf –70°C gekühlt und tropfenweise mit 0.1 ml (85 mg, 1.3 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 15 ml Cyclopentan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 20°C erwärmt, wobei bei –20°C an einer beginnenden Gelbfärbung die Bildung des Produkts zu erkennen ist. Es wird noch 16 h bei 20°C gerührt und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Man erhält 325 mg (99%)  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{tm}t\text{ch})]$  in Form von gelb-orangefarbenen Kristallen, die sich gut in *n*-Hexan, Toluol, THF oder Chloroform lösen. Komplex 7 kann auch nach [5] synthetisiert werden (spektroskopische Daten siehe dort).

#### 4.5. Synthese von $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{tm}t\text{ch})]_n$ (8)

Zu einer Lösung von 0.55 g (1.1 mmol)  $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$  in 50 ml THF werden 0.41 ml (400 mg, 2.4 mmol) *tm**tch* gegeben und das bräunlich-trübe Reaktionsgemisch 1 h bei 20°C gerührt, wobei die Lösung langsam heller wird. Man filtriert, engt auf die Hälfte ein, überschichtet vorsichtig mit *n*-Hexan und kühlt auf –25°C ab, wobei das Produkt auskristallisiert. Man erhält 0.66 g (79%)  $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{tm}t\text{ch})]_n$  in Form von farblosen Nadeln. Die Substanz löst sich gut in Tetrahydrofuran, Aceton und Dimethylsulfid, wenig in Dichlormethan und ist unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 200°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2975, 2933, 2874, 2008 (C≡C), 1984 (C≡C), 1471, 1441, 1414, 1393, 1383, 1370, 1290, 1281, 1232, 1173, 1034, 958, 845, 761, 682, 638, 603, 517  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  1.24 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.92 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 188 MHz):  $\delta$  –77.8 ( $\text{CF}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 50 MHz):  $\delta$  26.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 51.3 ( $\text{SCH}_2$ ), 102.4 ( $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{JCF} = 114$  Hz), 108.2 (C≡C) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 35.1, H, 4.3.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{CuF}_3\text{O}_3\text{S}_2$  (380.9). Ber.: C, 34.7; H, 4.2%.

#### 4.6. Synthese von $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{tm}t\text{ch})]_n$ (9)

Zu einer Lösung von 600 mg (1.9 mmol)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{tm}t\text{ch})]\text{BF}_4$  in 50 ml Acetonitril–Diethylether (5:1) werden 0.39 ml (380 mg, 2.2 mmol) *tm**tch* gegeben. Die farblose Lösung wird 0.5 h bei 20°C gerührt, filtriert und i.Vak. auf die Hälfte eingengt. Anschließend werden 50 ml Diethylether zugegeben, wobei das Produkt als weißes Pulver ausfällt. Ausbeute 650 mg (95%). Die Substanz löst sich gut in Acetonitril und in Dimethylsulfid–Dichlormethan-Gemischen, nicht dagegen in Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Hexan. Fp., 284°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2964, 2929, 2909, 2869, 2293 (C≡N), 2253 (C≡N), 2006 (C≡C), 1981 (C≡C), 1471, 1462, 1447, 1406, 1396, 1381, 1363, 1277, 1268, 1258, 1247, 1051 ( $\text{BF}_4$ ), 955, 843, 772, 679, 606, 534, 522, 495  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Acetonitril- $d_3$ , 200 MHz):  $\delta$  1.18 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.83 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (Acetonitril- $d_3$ , 188 MHz):  $\delta$  –150.5 ( $\text{BF}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Acetonitril- $d_3$ , 50 MHz):  $\delta$  26.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 51.0 ( $\text{SCH}_2$ ), 107.1 (C≡C) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 40.1; H, 5.3; N, 4.0.  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BCuF}_4\text{NS}$  (359.7). Ber.: C, 40.1, H, 5.3; N, 3.9%.

#### Dank

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

## Literatur und Bemerkungen

- [1] G. Gröger, F. Olbrich, E. Weiss und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 514 (1996) 81.
- [2] F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs und S. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 46 (1990) 1650.
- [3] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- [4] F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) C10.
- [5] F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 299.
- [6] F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 293.
- [7] F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 249.
- [8] F. Olbrich, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 365.
- [9] G. Schmidt und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 509 (1996) 49.
- [10] H. Lang, K. Köhler und S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, 143 (1995) 113.
- [11] T. Greiser und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3142.
- [12] T.H. Lemmen, G.V. Goeden, J.C. Huffman, R.L. Geerts und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 3680.
- [13] M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D.M. Grove, A.L. Spek, H. Lang und G. van Koten, *Organometallics*, 14 (1995) 1098.
- [14] R.G. Salomon und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1889; M.B. Dines und P.H. Bird, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 12.
- [15] G.J. Kubas, B. Monzyk und A.L. Crumbliss, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 90; I. Csöregy, P. Kierkegaard und R. Norrestam, *Acta Crystallogr. Sect. B*: 31 (1975) 314.
- [16] J.D. Ferrara, C. Tessier-Youngs und W.J. Youngs, *Organometallics*, 6 (1987) 676.
- [17] K. Köhler, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1994.
- [18] J.D. Ferrara, C. Tessier-Youngs und W.J. Youngs, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2201.
- [19] R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, M.L. Ziegler und B. Nuber, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1461.
- [20] J.S. Thompson und J.E. Withney, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5488; *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2813.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404406 und CSD-404407 angefordert werden.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for crystal structure solution*, Göttingen, 1986.
- [23] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for the refinement of crystal structures*, Göttingen, 1993.
- [24] Vergleiche [18] und dort zitierte Literatur.
- [25] A. Krebs und H. Kimling, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 761; *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- [26] T. Tsuda, T. Haschimoto und T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 658.