

Synthese und Reaktionsverhalten von Platin(II) und Kupfer(I) Koordinationspolymeren; die Festkörperstruktur von $\{trans-(Ph_3P)_2Pt[(\eta^2-C\equiv CPh)CuBr]_2\}_n$ und $trans-(Ph_3P)_2Pt[(\eta^2-C\equiv CPh)CuNO_3]_2$

H. Lang ^{*}, A. del Villar, B. Walfort, G. Rheinwald

Institut für Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Universität Chemnitz, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

eingegangen am 4 September 2003; akzeptiert am 13 November 2003

Zusammenfassung

Die Darstellung der Titelverbindung $\{trans-(Ph_3P)_2Pt[(\eta^2-C\equiv CPh)CuX]_2\}_n$ (**3a**, X = Cl; **3b**, X = Br) gelingt durch die Umsetzung von $trans-(Ph_3P)_2Pt(C\equiv CPh)_2$ (**1**) mit zwei Äquivalenten an $[CuX]$ (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br). Das Reaktionsverhalten von **3b** gegenüber organischen Chelatmolekülen wird vorgestellt. Bringt man **3b** mit z. B. 2,2'-Bipy (**4**) zur Reaktion, so kann neben **1** der Kupfer(I)-Chelat-Komplex $[(Bipy)CuBr]_2$ (**6**) isoliert werden. Im Vergleich dazu reagiert **3b** mit dem Silber(I)-Salz $[AgNO_3]$ (**5a**) zu $trans-(Ph_3P)_2Pt[(\eta^2-C\equiv CPh)CuNO_3]_2$ (**7**), einer Verbindung, in der jede der beiden Phenylethynylliganden an eine Silber(I)-Nitrat-Einheit η^2 -koordiniert. Trimetallisches **7** ist auch durch die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten an $[Cu(N\equiv CMe)_4]NO_3$ (**5b**) zugänglich. Die Festkörperstrukturen von **3b** und **7** werden vorgestellt. Das Koordinationspolymer **3b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 11.5958(3)$ Å, $b = 13.3491(3)$ Å, $c = 15.4875(4)$ Å, $\alpha = 81.755(1)^\circ$, $\beta = 87.3240(1)^\circ$, $\gamma = 85.4720(1)^\circ$, $V = 2363.66(10)$ Å³, $Z = 2$ und $\rho = 1.818$ g mol⁻¹. Komplex **7**: monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 9.8971(1)$, $b = 14.2324(3)$, $c = 16.6957(2)$ Å, $\beta = 105.478(1)^\circ$, $V = 2266.46(6)$ Å³, $Z = 2$ und $\rho = 1.719$ g mol⁻¹. In **3b** liegt eine lineare polymere Struktur vor, in der zwei voneinander kristallographisch unabhängige $trans-Pt(C\equiv CPh)_2$ Einheiten durch viergliedrige $Cu_2(\mu-Br)_2$ Ringe miteinander verbrückt sind, wobei die entsprechenden $PhC\equiv C$ Einheiten an die Kupfer(I)-Zentren η^2 -koordinieren. In **7** ist dagegen jede der beiden $PhC\equiv C$ -Einheiten an eine einkernige $CuNO_3$ -Gruppe π -gebunden, wobei der NO_3 -Rest als Chelatligand über zwei Sauerstoffatome an das Kupfer(I) bindet.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Abstract

The title complex $\{trans-(Ph_3P)_2Pt[(\eta^2-C\equiv CPh)CuX]_2\}_n$ (**3a**, X = Cl; **3b**, X = Br) can be prepared by treatment of $trans-(Ph_3P)_2Pt(C\equiv CPh)_2$ (**1**) with two equivalents of $[CuX]$ (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br) in quantitative yield. The reaction chemistry of **3b** towards organic chelating molecules is reported. Treatment of **3b** with, for example, 2,2'-bipy (**4**) produces the chelated copper(I) species $[(bipy)CuBr]_2$ (**6**) along with **1**. However, if **3b** is reacted with the silver(I) salt $[AgNO_3]$ (**5a**) then trimetallic $trans-(Ph_3P)_2Pt[(\eta^2-C\equiv CPh)CuNO_3]_2$ (**7**) is formed in which each phenylethynyl ligand is η^2 -coordinated to a copper(I) nitrate unit. This complex is also obtained, when **1** is reacted with two equivalents of $[Cu(N\equiv CMe)_4]NO_3$ (**5b**). The solid-state structures of **3b** and **7** are reported. Polymeric **3b** crystallises in the triclinic space group $P\bar{1}$ with cell parameters $a = 11.5958(3)$ Å, $b = 13.3491(3)$ Å, $c = 15.4875(4)$ Å, $\alpha = 81.755(1)^\circ$, $\beta = 87.324(1)^\circ$, $\gamma = 85.472(1)^\circ$, $V = 2363.66(10)$ Å³, $Z = 2$ and $\rho = 1.818$ g mol⁻¹. Complex **7**: monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 9.8971(1)$, $b = 14.2324(3)$, $c = 16.6957(2)$ Å, $\beta = 105.478(1)^\circ$, $V = 2266.46(6)$ Å³, $Z = 2$ and $\rho = 1.719$ g mol⁻¹. In **3b** a linear polymeric structure is adopted. **3** contains two crystallographic independent $trans-Pt(C\equiv CPh)_2$ units which are linked by 4-membered $Cu_2(\mu-Br)_2$ cycles at which the respective $PhC\equiv C$ units are η^2 -coordinated to the copper(I)

^{*} Corresponding author. Tel.: 49-371-531-1673; fax: 49-371-531-1833.
E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

ions. In **7** each of the two $\text{PhC}\equiv\text{C}$ entities is π -bound to a mononuclear CuNO_3 moiety of which the NO_3 ligand is chelate-bound to copper(I).

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Schlüsselwörter: Platinum; Copper; Silver; Halide; Nitrate; Coordination polymer; Chelate; X-ray structure analysis

1. Einleitung

Über das Reaktionsverhalten von *cis*-konfigurierten Bis-(alkinyl)-Platin(II)-Komplexen der allgemeinen Art *cis*- $\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{L}_2 = 4$ -Elektronen Donor, z. B. 2,2'-Bipy; R = einbindiger organischer Rest) gegenüber unterschiedlichen Kupfer(I)- und Silber(I)-Salzen wurde kürzlich berichtet [1–3]. Neben heterobimetallischen, pinzettenartig gebauten Verbindungen [1,2] werden auch oligometallische Übergangsmetallkomplexe erhalten [1,3]. Im Gegensatz dazu ist über das Koordinationsverhalten von *trans*- $\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{L} = 2$ -Elektronen Donor, z. B. PPh_3, \dots) gegenüber $[\text{MX}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$; X = Halogenid, Pseudohalogenid, ...) nur wenig bekannt [4–6]. Deeming und Yamazaki konnten durch die Copolymerisation von $(\text{PPhMe}_2)_2\text{PtCl}_2$ mit zwei Teilen an $\text{HC}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ und $[\text{CuCl}]$ in Gegenwart der Base Diethylamin das Koordinationspolymer $\{[\text{trans}-(\text{PPhMe}_2)_2\text{Pt}\{(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}'\text{Bu})\text{CuCl}\}_2]_n\}$ synthetisieren [4]. Dabei fanden sie, dass diese Reaktion stark von den stöchiometrischen Verhältnissen der eingesetzten Komponenten abhängt: Während das oben näher bezeichnete Koordinationspolymer nur dann erhalten wird, wenn man die beiden Edukte im Verhältnis von 1:2 zur Reaktion bringt, ist unter Verwendung einer 1:1 Stöchiometrie der heterobimetallische Platin(II)-Kupfer(I)-Komplex $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2]\text{CuX}$ zugänglich [4]. In der letztgenannten Verbindung kann das $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2$ -Fragment als ein metallorganischer Chelatbaustein aufgefasst werden, d. h. beide Alkinyl-liganden dieses Fragments sind an die entsprechende CuX -Einheiten η^2 -koordiniert.

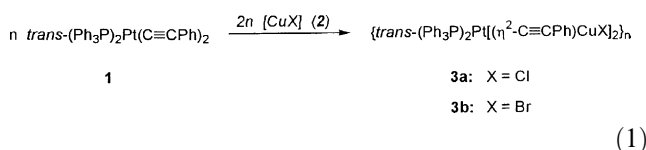
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Verwendung von Bis(alkinyl)-Titanocenen zur Stabilisierung niedervalenter einkerniger Metallbausteine, sind wir in neuerer Zeit auch daran interessiert, das Koordinationsverhalten von *trans*-konfigurierten Bis(alkinyl)-Metallkomplexen gegenüber unterschiedlichen Übergangsmetall-Verbindungen zu untersuchen.

Wir berichten hierüber die Synthese des Koordinationspolymers $\{[\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{CuX}\}_2]_n\}$ (X = Cl, Br) sowie dessen Reaktionsverhalten gegenüber 2,2'-Bipy und $[\text{AgNO}_3]$.

2. Resultate und Diskussion

Zur Darstellung der linearen Koordinationspolymere $\{[\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{CuX}\}_2]_n\}$ (**3a**, X = Cl; **3b**,

X = Br) wird der einkernige Platin(II)-Komplex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**1**) [7] mit zwei Äquivalenten an $[\text{CuX}]$ (**2a**, X = Cl; **2b**, X = Br) in Methylenchlorid bei 25 °C für 12 h zur Reaktion gebracht (Reaktion 1). Nach entsprechender Aufarbeitung, d. h. Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Kristallisation aus Methylenchlorid/*n*-Pentan bei 0 °C, erhält man farbloses **3a** bzw. **3b** in 95 bzw. 100% Ausbeute



Bringt man **1** mit **2a** oder **2b** im molaren Verhältnis von 1:1 zur Reaktion, so bildet sich ebenfalls **3a** und **3b**, jedoch verunreinigt mit unumgesetztem **1**.

Die Koordinationspolymere **3a** und **3b** lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Methylenchlorid, Tetrahydrofuran oder Diethylether, während sie in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan oder Toluol unlöslich sind. Sie stellen bei Raumtemperatur beständige Polymere dar, die über Monate unter Schutzgas keine Zersetzungserscheinungen aufweisen und an Luft kurzzeitig handhabbar sind.

Ein zu **3a** bzw. **3b** ähnlich gebauter Komplex konnte kürzlich von Deeming und Yamazaki isoliert werden [4]. Es handelt sich dabei um polymeres $\{[\text{trans}-(\text{PPhMe}_2)_2\text{Pt}\{(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}'\text{Bu})\text{CuCl}\}_2]_n\}$, eine Verbindung, die durch die Copolymerisation von *trans*- $(\text{PPhMe}_2)_2\text{PtCl}_2$ mit $\text{HC}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ in Gegenwart von $[\text{CuCl}]$ und HNet_2 zugänglich ist.

Die Komplexe **3a** und **3b** wurden durch die Elementaranalyse sowie spektroskopisch (IR, ^1H und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR) charakterisiert (Exp. Teil).

Die Elementaranalyse beider Spezies bestätigt, dass pro Platinatom zwei Kupferatome vorliegen. Dies entspricht der Summenformel $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{CuX})_2$.

Lösungen von **3a** bzw. **3b** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum große virtuelle $^{197}\text{Pt}^{31}\text{P}$ -Kopplungen (**3a**: $J_{\text{PtP}} = 2463$ Hz, **3b**: $J_{\text{PtP}} = 2512$ Hz; zum Vergleich **1**: $J_{\text{PtP}} = 2648$ Hz [7]), welches die *trans*-Anordnung der P–Pt–P-Einheit bestätigt. Im Vergleich zu **1** (19.9 ppm) sind die Resonanzsignale in **3a** (18.0 ppm) bzw. **3b** (18.9 ppm) geringfügig nach zu höherem Feld verschoben, welches dem Verhalten solcher Systeme entspricht [4,7].

Im IR-Spektrum von **3a** und **3b** werden zwei $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen bei 1993 und 1951 cm^{-1} (**3a**) bzw.

1997 und 1960 cm^{-1} (**3b**) gefunden, wobei die kurzwelligere Bande als Schulter in Erscheinung tritt. Im Vergleich zu **1** (2110 cm^{-1}) [7] sind die entsprechenden Absorptionsbanden in **3a** und **3b** langwellig verschoben, welches der η^2 -Koordination an ein Übergangsmetallfragment, hier Kupfer-Halogenide, entspricht [1,8]. Ähnliche Werte findet man auch für die heterobimetallischen Pinzetten-Komplexe $[\text{cis}-(\text{bipy})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{CuX}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) [1,2], sind aber auch charakteristisch für z. B. $\{\text{trans}-(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Pt}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})\text{CuCl}]_2\}_n$ [4]. Die langwellige Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung kommt einer Bindungsschwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gleich.

Von **3b** konnte zusätzlich eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden, deren Resultat in Abb. 1 gezeigt ist. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] sind der Tabelle 1 zu entnehmen; Kristall- und Meßdaten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt (Exp. Teil). Einkristalle von **3b** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Substanz in Methylenchlorid/*n*-Pentan im Verhältnis von 20:1 auf 0 °C erhalten werden. Polymer **3b** kristallisiert zusammen mit einem Molekül Methylenchlorid in der asymmetrischen Einheit.

In **3b** weisen die Platin(II)-Ionen eine quadratisch-planare Umgebung auf, welche durch die Liganden Ph_3P und $(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{CuBr}$ vorgegeben wird und typisch für ein d^8 -konfiguriertes Übergangsmetallatom ist. Die lineare, polymere Struktur von **3b** wird durch zwei voneinander kristallographisch unabhängige $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ -Einheiten aufgebaut, die durch verbrückende $\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2\text{Cu}$ -Bausteine miteinander verknüpft sind. Die Verknüpfung der Platin- und Kupfer-Segmente basiert auf der η^2 -Koordination der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen $\text{C}(1)\text{-C}(2)$ und $\text{C}(27)\text{-C}(28)$ des trans -Bis

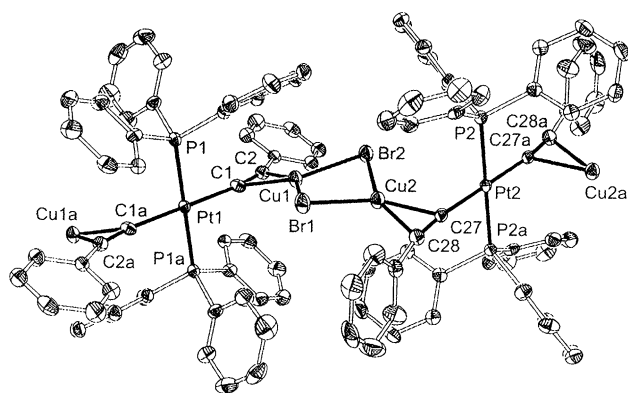


Abb. 1. ZORTEP – Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungselipsoide) der polymeren Festkörperstruktur von **3b** mit molekularer Geometrie und Atomnummerierungsschema. Symmetrieerzeugte Atome (Inversionszentrum bei Pt(1) und Pt(2)) sind mit dem Suffix a bzw. b gekennzeichnet (Symmetrioperation: $a = -x + 1, -y, -z$; $b = -x + 1, -y - 1, -z + 1$). Das Lösungsmittelmolekül CH_2Cl_2 ist zur besseren Übersicht nicht mit dargestellt.

Tabelle 1

Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] von **3b**^a

Abstände			
Pt(1)–P(1)	2.3322(17)	Cu(2)–Br(1)	2.4136 (12)
Pt(1)–C(1)	2.024(7)	Cu(2)–Br(2)	2.4272 (12)
Pt(2)–P(2)	2.3366 (17)	P(1)–C(9)	1.827 (7)
Pt(2)–C(27)	2.024(7)	P(2)–C(35)	1.826 (7)
Cu(1)–C(1)	2.037(7)	C(1)–C(2)	1.212 (10)
Cu(1)–C(2)	2.022(8)	C(2)–C(3)	1.463 (11)
Cu(1)–Br(1)	2.4135(12)	C(27)–C(28)	1.223 (10)
Cu(1)–Br(2)	2.4272(12)	C(28)–C(29)	1.441 (10)
Cu(2)–C(27)	2.082(7)	Cu(2)–C(28)	2.089 (8)
Winkel			
P(1)–Pt(1)–P(1a)	180.00(9)	C(1)–Cu(1)–Br(1)	116.5 (2)
P(2)–Pt(2)–P(2a)	180.00(8)	C(1)–Cu(1)–Br(2)	145.7 (2)
C(1)–Pt(1)–C(1a)	180.0	C(2)–Cu(1)–Br(1)	151.1 (2)
C(27)–Pt(2)–C(27a)	180.0	C(2)–Cu(1)–Br(2)	111.0 (2)
C(1)–Pt(1)–P(1a)	91.1(2)	C(27)–Pt(2)–P(2a)	93.97 (19)
C(1a)–Pt(1)–P(1a)	88.9(2)	C(1)–Cu(1)–C(2)	34.7 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	156.1(8)	C(27)–Cu(2)–Br(1)	140.2 (2)
C(27)–C(28)–C(29)	168.4(8)	C(27)–Cu(2)–Br(2)	120.6 (2)
Cu(1)–Br(1)–Cu(2)	79.05(4)	C(28)–Cu(2)–Br(1)	107.4 (2)
Cu(1)–Br(2)–Cu(2)	78.50(4)	C(28)–Cu(2)–Br(2)	154.6 (2)
Cu(1)–C(1)–Pt(1)	123.3(4)	C(27)–Cu(2)–C(28)	34.1(3)
Cu(1)–C(1)–C(2)	72.0(5)	Pt(1)–C(1)–C(2)	164.7 (7)
Cu(2)–C(27)–Pt(2)	113.2(4)	Cu(2)–C(27)–C(28)	172.8 (6)
Cu(2)–C(27)–C(28)	73.3(5)	Pt(2)–C(27)–C(28)	172.8 (6)

^aDie Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle(n) an.

(alkinyl)-Platinbausteins an ein Kupfer(I)-Ion der viergliedrigen $\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2$ -Ringe (Abb. 1).

Durch die η^2 -Koordination der Phenylacetylide an einen $\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2\text{Cu}$ -Baustein beobachtet man, wie für diesen Typ charakteristisch ist [9], eine *cis*-Abwinkelung der $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Bausteine [Pt(1)–C(1)–C(2) $164.7(7)$, Pt(2)–C(27)–C(28) $172.8(6)$; C(1)–C(2)–C(3) $156.1(8)$, C(27)–C(28)–C(29) $168.4(8)^\circ$]. Dies unterscheidet sich von der Ausgangsverbindung **1** [Pt–C≡C, $172.7(3)^\circ$; C≡C–C_{Ph}, $173.5(3)^\circ$], in der die Pt–C≡C–C_{Ph}-Einheiten nahezu linear sind [1,6].

Die gefundene *trans*-Anordnung P–Pt–P im $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$ -Fragment entspricht derjenigen, die auch in Lösung vorliegt (s.o.). Im Gegensatz zu $\{(\text{PPhMe}_2)_2\text{Pt}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})\text{CuCl}]_2\}_n$, welches eine etwas unsymmetrische π -Koordination der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen an die Kupferatome aufweist [4–6], sind in **3b** die Abstände der Kupferatome zum α -Kohlenstoffatom Pt–C _{α} ≡C _{β} [Pt(1)–C(1), Pt(2)–C(27)] und zum β -ständigen Kohlenstoffatom [C(2), C(28)] gleich (Tabelle 1) [Cu(1)–C(1), $2.037(7)$; Cu(1)–C(2), $2.022(8)$; Cu(2)–C(27), $2.082(7)$; Cu(2)–C(28) $2.089(8)$ Å]. Eine annähernd symmetrische Koordination wird in den zweikernigen, dimeren Kupfer(I)-Komplexen $[\eta^5-(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})\text{CuCl}]_2$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S} = 3,3,6,6$ -Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) und $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{CuCl}]_2$ gefunden [9,10]. In

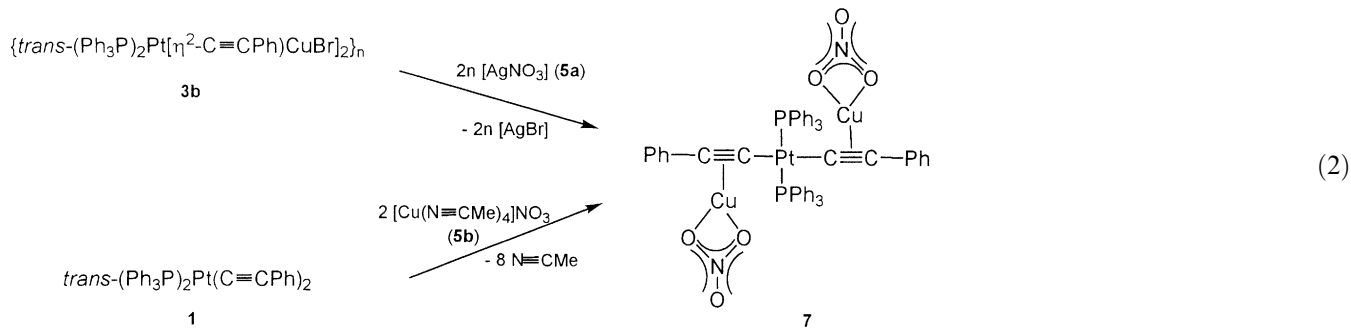
$[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuBr}]_2$ liegen, wie bei **3b**, symmetrische Kupfer-Kohlenstoffbindungen vor [9].

Vergleicht man jedoch die $\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2\text{Cu}$ -Einheiten in **3b** mit derjenigen in alkinstabilisierten homobimetallischen Kupfer(I)-Halogeniden, so fällt auf, dass die viergliedrigen Kupfer-Bromid-Ringe in **3b** eine "Butterfly-Struktur" besitzen, bei der die beiden Flächen, die durch die Atome C1–C2–Cu1–Br1–Br2 (r.m.s.d. 0.0243 Å) und C27–C28–Cu2–Br1–Br2 (r.m.s.d. 0.0791 Å) definiert werden, einen Winkel von 16.24(6)° aufspannen, während in den Komplexen der Art $[(\eta^2\text{-Alkin})\text{CuX}]_2$ (X = Cl, Br; Alkin = s.o.) planare Cu_2X_2 -Segmente vorliegen [9,10].

Die durch die Atome Pt1–P1–C1–P1a–C1a und C1–C2–Cu1–Br1–Br2 bzw. Pt2–P2–C27–C27a und C27–C28–Cu2–Br1–Br2 definierten Ebenen spannen dabei einen Winkel von 79.68(9)° bzw. 75.76(9)° auf.

Über die Natur der Koordinationspolymere **3a** und **3b** in Lösung ist, mit Ausnahme der Tatsache, dass eine *trans*-Konfiguration vorliegt (s.o.), nichts bekannt. Nicht auszuschließen ist, dass in Lösung die lineare polymere Struktur aufgebrochen wird und oligomere Ketten oder Ringe erhalten werden [4–6].

Bringt man, wie am Beispiel von **3b** gezeigt werden konnte, dieses mit z. B. zwei Teilen an $[\text{AgNO}_3]$ (**5a**) in Methylenchlorid bei 25 °C zur Reaktion, so bildet sich trimetallisches *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{CuNO}_3]_2$ (**7**) in quantitativer Menge (Reaktion 2). Der Komplex **7** lässt sich auch durch die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten an $[\text{Cu}(\text{N}\equiv\text{CMe})_4]\text{NO}_3$ (**5b**) in Methylenchlorid als Lösungsmittel bei 25 °C darstellen (Reaktion 2). Die Ausbeute ist mit 92% etwas geringer als bei der Reaktion von **3b** mit **5a**



Farblose Einkristalle von **7** können durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Methylenchlorid/*n*-Pentan-Mischung im Verhältnis von 10:1 auf 0 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von **7** ist in Abb. 2 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] sind der Tabelle 2 zu entnehmen; Kristall- und Maßdaten sind in Tabelle 3 zusammengefasst (Exp. Teil).

Charakteristisch für **7** ist, dass das Platin(II)-Ion eine quadratisch-planare Umgebung aufweist und, dass an jede der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen der Phenylethylyl-

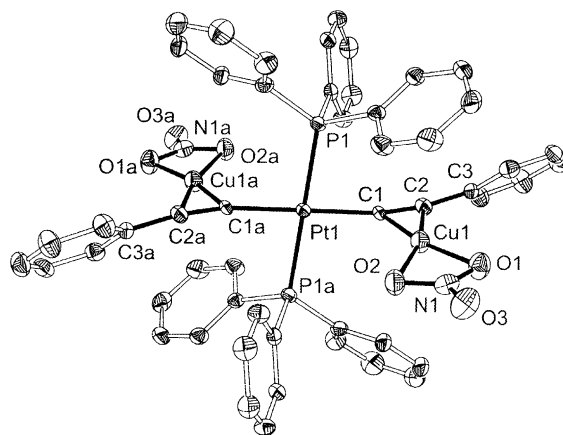


Abb. 2. ZORTEP – Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) der Festkörperstruktur von **7** mit Atomnummerierungsschema. Die symmetrieerzeugten Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet (Symmetrieeoperation: $-x, -y, -z$).

ganden eine Kupfernitrat-Einheit η^2 -koordiniert (Abb. 2). Die interatomaren $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstände sind im Vergleich zu unkomplexierten *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**1**) (s.o.) [7] im Rahmen der Standardabweichungen identisch [C(1)–C(2) 1.225(6) Å; **1**, 1.214(4) Å] [6]. Die in **1** nahezu linearen Pt–C≡C–C_{Ph}-Fragmente sind in **3b** abgewinkelt [Pt(1)–C(1)–C(2) 169.6(3), C(1)–C(2)–C(3) 167.8(4)°] (Tabelle 2). Auch hier findet man die für diesen Verbindungstyp typische *cis*-Abwinkelung [1,4–6].

In den Kupfer(I)-Nitrat-Resten bindet das NO_3 -Fragment (über zwei Sauerstoffatome an das Kupfer(I)-Ion. Die beiden CuNO_3 -Bausteine sind in **7** aufgrund sterischer Zwänge auf sich gegenüberliegenden Seiten

angeordnet (Abb. 2). Analog zu **3b** spannen die durch die Atome Pt1–P1–C1–P1a–C1a und C1–C2–Cu1–O1–O2 (r.m.s.d. 0.0087 Å) definierten Ebenen einen Winkel von 78.52(8)° auf. Zu beachten ist, dass der Winkel zwischen den durch die Atome C1–C2–Cu1–O1–O2 und O1–O2–N1–O3 (r.m.s.d. 0.0008 Å) definierten Ebenen nur 5.8(3)° beträgt und das Fragment Alkynyl-CuNO₃ (r.m.s.d. 0.0503 Å) somit nahezu eben ist.

Im IR-Spektrum von **7** findet man eine im Vergleich zu **1** (s.o.) typische langwellige Verschiebung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung (1993 und 1954 cm^{-1}), welche auch hier,

Tabelle 2
Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] von **7**^a

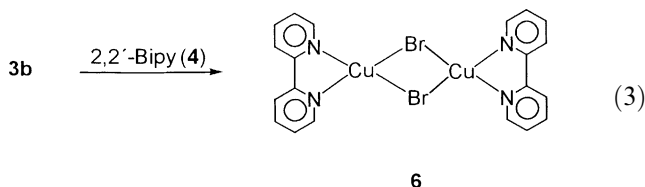
Abstände			
Pt(1)–P(1)	2.3278 (10)	N(1)–O(3)	1.222 (5)
Pt(1)–C(1)	2.019 (4)	P(1)–C(9)	1.824 (4)
Cu(1)–C(1)	1.990 (4)	P(1)–C(15)	1.830 (4)
Cu(1)–C(2)	2.034 (4)	P(1)–C(21)	1.823 (4)
Cu(1)–O(1)	2.022 (3)	C(1)–C(2)	1.225 (6)
Cu(1)–O(2)	2.200 (3)	C(2)–C(3)	1.448 (6)
O(1)–N(1)	1.275 (5)		
O(2)–N(1)	1.225 (6)		
Winkel			
Pt(1)–c(1) C(2)	169.6(3)	C(1)–Cu(1)–O(1)	167.46(15)
P(1)–Pt(1)P(1a)	180.00(7)	C(1)–Cu(1)–O(2)	131.13(15)
P(1)–Pt(1)–C(1)	85.20(11)	C(1)–Cu(1)–C(2)	35.44 (16)
Pt(1)–C(1)–Cu(1)	110.0(2)	O(1)–Cu(1)–O(2)	61.35(13)
C(1)–C(2)–C(3)	167.8(4)	Cu(1)–O(1)–N(1)	95.8(3)
Cu(1)–O(2)–N(1)	87.5(3)	O(1)–N(1)–O(2)	115.2(4)

^aDie Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle(n) an.

wie bereits früher detailliert ausgeführt, der Komplexierung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung an ein Übergangsmetallatom entspricht [11]. Mit dem Auftreten von zwei Streckschwingungen für den NO₃-Rest bei 1434 und 1293 cm⁻¹ wird die CuO₂NO-Anordnung in Lösung bestätigt [1,12].

Ebenfalls typisch für **7** ist die mit 2471 Hz relativ große ¹⁹⁷Pt³¹P-Kopplung im ³¹P{¹H} NMR-Spektrum. Dies deutet auf ein *trans*-konfiguriertes Platinsystem hin (vide supra).

Nachdem gezeigt werden konnte, dass durch die Umsetzung von **3b** mit **5a** trimetallisches **7** zugänglich ist, d. h. das Koordinationspolymer **3b** durch Hinzufügen von Übergangsmetallsalzen gezielt abgebaut werden kann, sollten organische Chelatmoleküle wie 2,2'-Bipyridin (Bipy) die gleichen Dienste erweisen. Deshalb wurde **3b** mit Bipy (**4**) in Methylenchlorid bei 25 °C zur Reaktion gebracht. Das Resultat dieser Umsetzung ist in Reaktion 3 gezeigt. Der dort abgebildete dimere Komplex **6** wird in quantitativer Ausbeute erhalten. In **6** weisen die Kupferatome die Koordinationszahl 4 auf [13]



3. Experimenteller teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 A, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysator der BASF AG)

durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N₂) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (*n*-Pentan, Methylenchlorid: CaH₂). Zur Filtration wurde Kieselgur (Fa. Baker Chemicals) verwendet. IR (KBr): Perkin–Elmer, Modell FT-IR 1100. ¹H und ³¹P{¹H} NMR: Bruker Avance 250; ¹H NMR: 250.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃ δ = 7.27) relativ zu SiMe₄ (δ = 0 ppm); ³¹P{¹H} NMR: 101.25 MHz, Standard extern durch P(OMe)₃ mit δ = 139 ppm rel. 85% H₃PO₄ mit δ = 0 ppm. C, H, N-Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

3.1. Allgemeine Bemerkungen

Die Komplexe *trans*-(Ph₃P)₂Pt(C≡CPh)₂ (**1**) [7] und [Cu(N≡CMe)₄]NO₃ (**5b**) [14] wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert. Alle weiteren Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.1.1. Synthese von **3a**

Zu einer hellgelben Lösung von *trans*-(Ph₃P)₂Pt(C≡CPh)₂ (**1**) (0.102 g, 0.110 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) addiert man in einer Portion zwei Äquivalente an [CuCl] (**2a**) (0.022 g, 0.22 mmol). Nach 12 h Rühren bei 25 °C filtriert man die Reaktionsmischung durch Kieselgur (2.5 × 5 cm), um von nicht vollständig reagiertem **2a** abzutrennen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum verbleiben 0.118 g (0.105 mmol, 95% bezogen auf eingesetztes **1** **3a** als farbloser Feststoff.

Anal. ber: C, 55.76; H, 3.61; C₅₂H₄₀Cl₂Cu₂P₂Pt (1119.94). Gef.: C, 55.90; H, 3.82. Smp.: 207 °C (Zers.). IR (KBr) [cm⁻¹]: ν_{C≡C} 1993 (Schulter), 1951 (s) cm⁻¹. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 18.0 (¹J_{Pt} = 2463 Hz).

3.1.2. Synthese von **3b**

Die Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgt analog der Synthese von **3a** (s.o.). Eingesetzt werden 0.110 g (0.119 mmol) **1** und 0.034 g (0.023 mmol) [CuBr] (**2b**). Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man **3b** in Form eines farblosen Feststoffes in quantitativer Ausbeute. Einkristalle von **3b** können durch langsames Abkühlen einer gesättigten Methylenchlorid/*n*-Pentan-Lösung im Verhältnis von 20:1 auf 0 °C erhalten werden.

Anal. ber: C, 51.66; H, 3.34; C₅₂H₄₀Br₂Cu₂P₂Pt (1208.84). Gef.: C, 51.92; H, 3.94. Smp.: 125 °C (Zers.). IR (KBr) [cm⁻¹]: ν_{C≡C} 1997 (Schulter), 1960 (s) cm⁻¹. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 18.9 (¹J_{Pt} = 2512 Hz).

Tabelle 3
Kristall- und Meßdaten für **3b** und **7**

Verbindung	3b	7
Empirische Formel	C ₅₃ H ₄₂ Br ₂ Cl ₂ Cu ₂ P ₂ Pt	C ₅₂ H ₄₀ Cu ₂ N ₂ O ₆ P ₂ Pt
Chemische Formel	C ₅₂ H ₄₀ Br ₂ Cu ₂ P ₂ Pt · CH ₂ Cl ₂	C ₅₂ H ₄₄ Cu ₂ N ₂ O ₆ P ₂ Pt
Molmasse	1293.70	1172.97
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P ₂ /n
a (Å)	11.5958 (3)	9.8971(1)
b (Å)	13.3491 (3)	14.2324(3)
c (Å)	15.4875 (4)	16.6957 (2)
α (°)	81.755 (1)	
β (°)	87.324 (1)	105.478 (1)
γ (°)	85.472 (1)	
Volumen (Å ³)	2363.66 (10)	2266.46(6)
Z	2	2
ρ (berechnet, g cm ⁻³)	1.818	1.719
Kristallgröße (mm)	0.36 × 0.20 × 0.8	0.20 × 0.16 × 0.08
Strahlung (Å)	Mo K α (0.71073)	Mo K α (0.71073)
Lin. Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	5.751	4.133
Temperatur (K)	173 (2)	173 (2)
Diffraktometer	Bruker SMART CCD	Bruker SMART CCD
Scan-Modus	ω scans	ω scans
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Max., min. Transmission	0.4255, 0.2668	0.6433, 0.5020
Gemessene Reflexe	18776	10645
Unabh./beob. [$I > 2\sigma(I)$] Reflexe	12,398/9127	6070/4315
R(int) =	0.0433	0.0398
Winkelbereich (°)	1.33–30.45	1.91–30.47
Vollständigkeit ($\theta_{\max} = 30.47^\circ$) (%)	86.4	88.0
Index Bereich	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 18 -14 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 8 -14 ≤ l ≤ 23
F(000)	1260	1160
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0.057, 0.1130	0.0386, 0.0704
R1, wR2 (alle Reflexe) ^a	0.0864, 0.1311	0.0710, 0.0801
Wichtung a/b ^a	0.0414/19.7730	0.0264/0
Verwendete Reflexe/Parameter	12,398/562	6070/375
Goodness-of-fit (S) ^b	1.058	0.976
Max., min der letzten Diff.-Fouriersynthese (e Å ⁻³)	2.157, -2.153	0.793, -2.084

^a $R1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum(wF_o^4)]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

^b $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$, n = verwendete Reflexe, p = verwendete Parameter.

3.2. Synthese von **7**

3.2.1. Durch die Umsetzung von **3b** mit **5a**

Zu einer farblosen Lösung von **3b** (100 mg, 0.083 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) fügt man in einer Portion [AgNO₃] (**5a**) (29 mg, 0.17 mmol) bei 25 °C zu. Nach 12 h Rühren im Dunkeln filtriert man durch Kieselgur (2.5 × 5 cm) und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, wobei ein farbloser Feststoff verbleibt. Farblose Einkristalle von **7** lassen sich durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Methylenchlorid/*n*-Pentan-Lösung im Mischungsverhältnis von 10:1 auf 0 °C erhalten. Ausbeute: 97 mg (0.083 mmol, 100% bezogen auf eingesetztes **3b**).

3.2.2. Durch die Umsetzung von **1** mit **5b**

Zu einer hellgelben Lösung von **1** (0.102 g, 0.110 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) gibt man in einer

Portion [Cu(CH₃C≡N)₄]NO₃ (**5b**) (0.063 g, 0.210 mmol). Nach 12 h Rühren bei 25 °C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Zurück bleiben 0.120 g (0.102 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **1**) an **7**.

Anal. ber.: C, 53.24; H, 3.44; N, 2.39; C₅₂H₄₀Cu₂N₂O₆P₂Pt (1173.06). Gef.: C, 52.58; H, 3.67; N, 2.83. Smp.: 85 °C. IR (KBr): $\nu_{C\equiv C}$ 1993 (Schulter), 1954 (s) cm⁻¹; $\nu_{N=O}$ 1434; ν_{NO_2} 1293. ¹H NMR (CDCl₃): δ 6.55 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, ^oH/PhC≡C), 6.9–7.2 (m, 6 H, ^mH, ^pH/PhC≡C), 7.3–7.6 (m, 18 H, ^mH, ^pH/Ph₃P), 7.7–7.9 (m, 12 H, ^oH/Ph₃P). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 18.1 (¹J_{Pt} = 2471 Hz).

3.2.3. Synthese von **6**

Zu **3b** (100 mg, 0.083 mmol) gelöst in 50 mL Methylenchlorid werden 30 mg (0.167 mmol) an 2,2'-Bipy (**4**) bei 25 °C in einer Portion gegeben. Nach 2 h

Rühren bei dieser Temperatur entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Man erhält **6** in quantitativer Menge.

Die analytischen und spektroskopischen Daten des Komplexes **6** sind Referenz [12] zu entnehmen.

4. Röntgenstrukturanalyse

Die Kristall- und Meßdaten von **3b** und **7** sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Datensammlung erfolgte auf einem CCD-Flächendetektor des Typs SMART 1K der Firma Bruker axs (Mo K α /Graphit-Monochromator). Es wurde eine Absorptionskorrektur mit SADABS 2.01 durchgeführt [15]. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (Programmsystem: SHELX 97) [16]. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen gesetzt und nach dem "Reitermodell" verfeinert. Die in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Strukturen wurden mit dem Programm ZORTEP angefertigt [17].

5. Supplement material

Die Strukturdaten wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-210272 (**3b**) und CCDC-210273 (**7**) unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: int. code +44(1223)336-033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. H.L. dankt der University of Canterbury at Christchurch, New Zealand für ein "University of Canterbury Erskine Fellowship".

Literatur und Bemerkung

- [1] (a) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113;
 (b) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1;
 (c) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* 101 (2000) 206–207;
 (d) H. Lang, Th. Stein, *J. Organomet. Chem.* 641 (2002) 41;
 (e) For other reviews on similar topics see: P.J. Low, M.I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.* 48 (2002) 71;
 (f) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219;
 (g) J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 79;
 (h) R. Choukroun, P. Cassoux, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 494;
 (i) U. Rosenthal, P.M. Pellny, F.G. Kirchbauer, V.V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 119;
 (j) W. Beck, B. Niemer, M. Wiesner, *Angew. Chem.* 105 (1993) 969;
 (k) Theorie: G. Aullon, S. Alvarez, *Organometallics* 21 (2002) 2627;
 (l) E.D. Jemmis, A.K. Phukan, K.T. Giju, *Organometallics* 21 (2002) 2254;
 (m) A. Kovacs, G. Frenking, *Organometallics* 18 (1999) 887;
 (n) N.J. Long, C.K. Williams, *Angew. Chem.* 115 (2003) 2690.
- [2] (a) Chr. J. Adams, P.R. Raitby, *J. Organomet. Chem.* 578 (1999) 178;
 (b) H. Lang, A. del Villar, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 587 (1999) 284;
 (c) H. Lang, A. del Villar, B. Walfort, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* (2003) submitted.
- [3] (a) H. Lang, A. del Villar, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* (2003) submitted;
 (b) H. Lang, A. del Villar, G. Rheinwald, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) submitted.
- [4] (a) S. Yamazaki, A.J. Deeming, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 3051;
 (b) S. Yamazaki, A.J. Deeming, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *Inorg. Chim. Acta* 235 (1995) 147;
 (c) S. Yamazaki, A.J. Deeming, D.M. Speel, D. Hibbs, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *Chem. Commun.* (1997) 177.
- [5] (a) For other coordination polymers see for example: I. Ara, J. Fornies, E. Lalinde, M.T. Moreno, M. Tomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 2735;
 (b) P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 2639;
 (c) R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *Prog. Inorg. Chem.* 48 (1999) 123;
 (d) N.R. Champness, M. Schroder, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 419;
 (e) C.T. Chen, K.S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* 128 (1993) 293;
 (f) R.D. Archer, *Coord. Chem. Rev.* 128 (1993) 49;
 (g) A.K. Day, *J. Indian Chem. Soc.* 63 (1986) 357;
 (h) B.M. Foxmann, *Encycl. Polym. Sci. Engl.* 4 (1985) 175;
 (i) R.D.G. Jones, L.F. Power, *Proc. R. Anst. Chem. Inst.* 35 (1968) 338;
 (j) H.P. Wu, Chr. Yaniak, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 183;
 (k) D. Rais, D.M.P. Mingos, K. Vilar, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Organomet. Chem.* 652 (2002) 87;
 (l) I. Ara, J. Fornies, E. Lalinde, T. Moreno, M. Tomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2397.
- [6] (a) H. Lang, M. Leschke, *Heteroatom. Chem.* 13 (2002) 521;
 (b) H. Lang, A. del Villar, *J. Organomet. Chem.* 670 (2003) 45.
- [7] (a) S.L. James, M. Younus, P.R. Raithby, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 233;
 (b) M. Hackett, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1449;
 (c) R. Nast, J. Voss, R. Kramolowsky, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1511;
 (d) D.G. Cooper, J. Powell, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 142;
 (e) S. Yamazaki, *Polyhedron* 11 (1992) 1983;
 (f) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 291.

- [8] (a) For (η^2 -alkyne)-copper(I) complexes see also: M. Hakansson, K. Wettström, S. Jagner, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 347;
(b) D.L. Reger, M.J. Huff, *Organometallics* 9 (1990) 2807;
(c) J.D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs, W.J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 647;
(d) J.D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. Youngs, *J. Inorg. Chem.* 27 (1988) 2201;
- (e) J.D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W.J. Youngs, *Organometallics* 6 (1987) 676;
(f) A.C. Ukwueze, S.R. Landor, *Spectrosc. Chim. Acta A* 40A (1984) 433;
(g) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organo-copper Compounds, Part 4*, 8th ed., Springer, Berlin, 1987;
(h) M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* 21 (1992) 4324.
- [9] (a) G.G. Aleksandrov, I.R. Golding, S.R. Sterlin, A.M. Sladkov, Y.T. Struchkov, I.A. Garbuzova, V.T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 29 (1980) 2679;
(b) D.W. Macomber, M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5325;
(c) G. Maier, M. Hoppe, H.P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 442;
(d) F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 448 (1993) C10;
(e) F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 472 (1994) 365;
(f) F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 456 (1993) 293.
- [10] M.I. Bruce, O.M. Abu-Salah, R.E. Davis, N.V. Raghavan, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) C48.
- [11] For example: (a) R.S. Dickson, P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 323;
(b) T.H. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, F. Ghelfi, G. Palyi, G. Varadie, G. Zsalontai, I.T. Horvath, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* 14 (1995) 809, and references cited therein.
- [12] (a) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1405;
(b) K. Nakomoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, USA, 1986, and literature cited therein.
- [13] (a) B.W. Skelton, A.F. Waters, A.H. White, *Aust. J. Chem.* 44 (1991) 1207;
(b) F. Welcher, E. Boschmann, *Organic Reagents for Copper*, R.E. Krieger publishing Co., Huntington, NY, 1979, p. 242, and literature cited therein;
(c) E.D. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* 6 (1971) 187;
(d) P.J. Burke, D.R. McMillin, W.R. Robinson, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1211.
- [14] H.H. Morgan, *J. Chem. Soc.* 123 (1923) 2901.
- [15] G.M. Sheldrick, *SADABS V2.01*, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 2000.
- [16] G.M. Sheldrick, *SHELX 97*. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany, 1997.
- [17] L. Zsolnai, G. Huttner, University of Heidelberg, Germany, 1994.