

*Journal of Organometallic Chemistry*, 418 (1991) 421–429  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22059

## Metallorganische Verbindungen des Kupfers. Synthese und Struktur von Komplexen des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins mit Kupfer(I)-Halogeniden

Falk Olbrich, Gunther Schmidt, Ulrich Behrens und Erwin Weiss \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Mai 1991)

### Abstract

3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne ( $C_{10}H_{16}S$ ) (**1**) reacts with copper(I)-halogenides-dimethylsulfid to give  $\eta^2$ -(C $\equiv$ C) coordinated copper complexes  $[(C_{10}H_{16}S)_2CuX]_2$  (**2**) (X = Cl, Br, I). Reaction of CuCl(dms) with 0.5 mol of  $C_{10}H_{16}S$  (**1**) in the presence of dimethylsulfide yields the polymeric complex  $[(C_{10}H_{16}S)Cu_2Cl_2(CH_3SCH_3)]_n$  (**3**). X-ray diffraction studies of **2a** (X = Cl) and **3** confirm the  $\eta^2$ -(C $\equiv$ C) coordination of the thiacycloheptyne ligand **1** in both complexes. Additional coordination of the sulphur atom to copper in complex **3** leads to a polymeric structure.

### Zusammenfassung

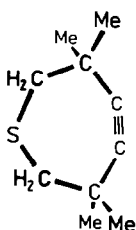
3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin ( $C_{10}H_{16}S$ ) (**1**) reagiert mit Kupfer(I)-Halogeniden-dimethylsulfid zu  $\eta^2$ -(C $\equiv$ C)-koordinierten Kupferkomplexen  $[(C_{10}H_{16}S)_2CuX]_2$  (**2**) (X = Cl, Br, I). Die Reaktion von CuCl(dms) mit 0.5 mol  $C_{10}H_{16}S$  (**1**) in Gegenwart von Dimethylsulfid gibt den polymeren Komplex  $[(C_{10}H_{16}S)Cu_2Cl_2(CH_3SCH_3)]_n$  (**3**). Röntgenstrukturanalysen von **2a** (X = Cl) und **3** belegen die  $\eta^2$ -(C $\equiv$ C)-Koordination des Thiacycloheptinliganden **1** in beiden Komplexen. Die zusätzliche Koordination des Schwefelatoms zum Kupfer im Komplex **3** führt zu einer polymeren Struktur.

### Einleitung

Kupfer(I)-halogenide, CuX, reagieren mit Thioethern zu Basenaddukten wechselnder Zusammensetzung. Diese bilden häufig Schicht- und Kettenstrukturen aus; es treten aber auch Inselstrukturen mit ein, zwei oder mehreren Kupferatomen im Molekül auf [1]. Die Kupferatome sind stets (verzerrt) tetraedrisch von den Halogen- und Schwefelatomen umgeben, wobei letztere zwei oder mehrere Kupferatome verbrücken können. Nur im einkernigen Komplex Tetrathia-tetrabenzocyclododecen-kupfer(I)-chlorid bewirkt der starre  $S_4$ -Ligand eine ungewöhnliche, verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination des Kupfer(I)-Ions [2].

Mit Alkinen reagieren Kupfer(I)-halogenide und verwandte Verbindungen zu den Komplexen  $(RC\equiv CR)CuX$ ,  $(RC\equiv CR)_2Cu_2X_2$ ,  $(RC\equiv CR)_2Cu_4X_4$ ,  $(RC\equiv CR)_4-Cu_4X_4$ ,  $(RC\equiv CR)_2CuX$  und  $(RC\equiv CR)_3Cu^+X^-$  ( $X^- = \text{Halogenid, } RCOO^- \text{ oder } CF_3SO_3^-$ ) [3]. Bis auf wenige einkernige Komplexe vom Typ  $(RC\equiv CR)CuX$ , in denen das Kupfer linear koordiniert vorliegt [17], sind alle anderen Komplexe trigonal-planar von den Alkin- und  $X^-$ -Liganden umgeben. Die C-Atome des Alkins liegen dabei in der trigonalen Ebene. Nicht berücksichtigt sind hierbei die  $Cu^I$ -Komplexe von Alkinylmetallaten, die häufig komplizierte mehrkernige Strukturen ausbilden [3].

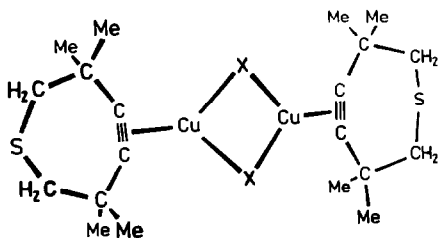
Der Ligand 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (**1**) besitzt als potentielle Koordinationsstellen ein Schwefelatom und ein gespanntes und damit aktiviertes Alkinsystem [4]. Übergangsmetallkomplexe vom Thiacycloheptin **1** mit anderen Metallen als Kupfer sind gelegentlich in der Literatur beschrieben worden [5]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Umsetzung des Alkins **1** mit Kupfer(I)-halogeniden und über die Strukturen der neu erhaltenen Komplexe [6].



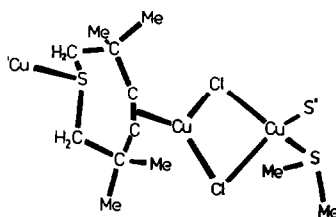
(1)

### Präparative Ergebnisse und IR-spektroskopische Untersuchungen

Das Thiacycloheptin **1** ( $C_{10}H_{16}S$ ) reagiert mit Kupfer(I)halogenid-Dimethylsulfid-Addukten in Tetrahydrofuran mit guten Ausbeuten (70–90%) zu farblosen Substanzen der Zusammensetzung  $CuX(C_{10}H_{16}S)$  (**2**) ( $X = Cl, Br, I$ ). Setzt man bei der Chlorverbindung nur mit einem halben Mol Alkin um, so erhält man in 70%iger Ausbeute einen Komplex der Stöchiometrie  $Cu_2Cl_2(C_{10}H_{16}S)(CH_3SCH_3)$  (**3**). Von **2a** ( $X = Cl$ ) und **3** wurde die Strukturen röntgenographisch bestimmt. Hiernach liegen Komplexe **2** im festen Zustand dimer vor. Die Strukturanalysen zeigen, daß das Alkin stets über die aktivierte  $C\equiv C$ -Dreifachbindung koordiniert ist. Beim Komplex **3** tritt zusätzlich Bindung über das Schwefelatom des Thiacycloheptins auf.



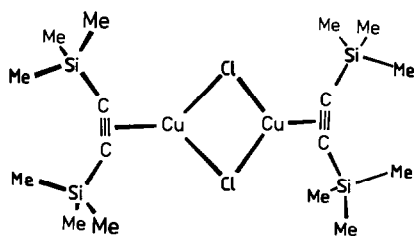
(2)



(3)

Die vaporimetrische Bestimmung der molaren Masse von Komplex 2c (X = I) in Chloroform zeigt, daß in diesem Lösungsmittel die Komplexe 2 wie in festem Zustand dimer vorliegen. Von den Komplexen 2a und 2b (X = Cl, Br) konnten auch Massenspektren erhalten werden, die das dimere Molekül-Ion zeigen. Ein monomeres Fragment-Ion wird nicht beobachtet.

In den IR-Spektren findet man für die Komplexe 2 und 3 eine deutliche Verschiebung der C≡C-Streckschwingung (ca.  $190\text{ cm}^{-1}$ ) zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Liganden (Alkin 1 [7]:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2200, 2170  $\text{cm}^{-1}$ ; Komplexe 2 und 3  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2010, 1980  $\text{cm}^{-1}$ ). Diese Verschiebung belegt eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem Kupfer(I)-Ion und dem Alkin. Im ähnlich gebauten Trimethylsilylacetylenkomplex 4 ist die Koordinationsverschiebung mit  $153\text{ cm}^{-1}$  deutlich geringer [8]; das Thiacycloheptin wird also stärker gebunden als das Trimethylsilylacetylen. Die vollständigen spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.



(4)

### Röntgenographische Untersuchungen \*

#### (a) Di- $\mu$ -chloro-bis[(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)kupfer(I)] (2a)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Substanz in heißem Chloroform erhalten werden.

**Kristalldaten.**  $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ ; Kristallgröße  $0.07 \times 0.25 \times 1.11\text{ mm}^3$ ; monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  641.0(2),  $b$  2278.4(7),  $c$  898.8(3) pm,  $\beta$  109.57(2)°,  $V$  1236.8(7)  $\times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d(\text{ber.})$  1.435  $\text{g cm}^{-3}$ , lin. Absorptionskoeff.  $\mu$  21.1  $\text{cm}^{-1}$ . Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 2635 unabhängige, signifikante Reflexe ( $|F| > 4\sigma(F)$ ); Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich  $5 < 2\theta < 60^\circ$  gemessen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden (Programmsystem SHELXS86 [9]). Alle Atome (außer Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome berechnet). Der abschließende  $R$ -Wert beträgt  $R = 0.051$  (Einheitsgewichte) (Programmsystem SHELX76 [10]). Die Atomparameter von 2a sind in Tabelle 1 aufgelistet; ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 2. Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls [11].

\* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technischen Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-55397 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Atomparameter mit Standardabweichungen von  $[(\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}))_2]$ 

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Cu(1)	0.17982(9)	0.54593(2)	0.53387(6)	0.0484(2)
Cl(1)	0.1414(1)	0.46612(6)	0.6731(1)	0.0591(4)
S(1)	0.7104(3)	0.70304(7)	0.6465(2)	0.0839(6)
C(10)	0.4434(7)	0.5927(2)	0.6382(5)	0.049(1)
C(11)	0.3480(7)	0.6135(1)	0.5080(5)	0.048(1)
C(12)	0.3430(8)	0.6599(2)	0.3907(5)	0.054(1)
C(13)	0.277(1)	0.6355(3)	0.2219(6)	0.089(3)
C(14)	0.189(1)	0.7084(3)	0.4003(9)	0.087(3)
C(15)	0.5837(8)	0.6813(2)	0.4425(6)	0.063(1)
C(16)	0.8020(8)	0.6344(3)	0.7507(7)	0.078(2)
C(17)	0.6303(8)	0.5970(2)	0.7911(5)	0.057(1)
C(18)	0.549(1)	0.6278(3)	0.9114(7)	0.089(3)
C(19)	0.728(1)	0.5377(3)	0.8542(7)	0.089(3)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

Tabelle 2

Ausgesuchte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von  $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_2]$ 

Cu(1)–Cl(1)	226.7(2)	Cu(1)–C(10)	195.1(5)
Cu(1)–C(11)	193.7(5)	Cu(1)–Cu(1A)	302.1(1)
Cu(1)–Cl(1A)	228.3(2)	S(1)–C(15)	180.8(5)
S(1)–C(16)	181.6(7)	C(10)–C(11)	122.0(6)
Cl(1)–Cu(1)–C(10)	114.2(1)	Cl(1)–Cu(1)–C(11)	150.6(1)
Cl(1)–Cu(1)–Cu(1A)	48.6(1)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(1A)	96.8(1)
C(10)–Cu(1)–C(11)	36.6(2)	C(10)–Cu(1)–Cu(1A)	162.7(1)
C(10)–Cu(1)–Cl(1A)	149.0(1)	C(11)–Cu(1)–Cu(1A)	160.7(1)
C(11)–Cu(1)–Cl(1A)	112.6(1)	Cu(1)–Cl(1)–Cu(1A)	83.2(1)
Cu(1)–C(10)–C(17)	140.9(3)	Cu(1)–C(10)–C(11)	71.1(3)
Cu(1)–C(11)–C(10)	72.4(3)	C(11)–C(10)–C(17)	147.9(5)
C(10)–C(11)–C(12)	147.3(5)	Cu(1)–Cu(1A)–Cl(1)	48.2(1)

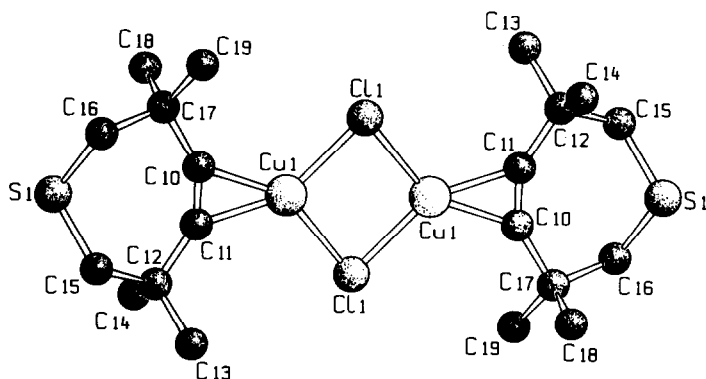


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 2a.

Tabelle 3

Atomparameter mit Standardabweichungen von  $[(\text{CuCl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})]_n$ 

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Cu(1)	0.26468(5)	0.02615(7)	0.33420(7)	0.0354(3)
Cu(2)	0.27925(6)	-0.09767(7)	0.55266(7)	0.0422(3)
Cl(1)	0.1387(1)	-0.0611(2)	0.4013(1)	0.0414(6)
Cl(2)	0.3867(1)	-0.0866(2)	0.4208(1)	0.0449(6)
S(1)	0.2804(1)	0.4359(2)	0.1769(1)	0.0371(6)
S(2)	0.2590(3)	-0.2996(3)	0.6098(3)	0.048(1)
C(10)	0.3107(4)	0.1647(6)	0.2476(5)	0.036(2)
C(11)	0.2254(5)	0.1751(6)	0.2451(5)	0.034(2)
C(12)	0.1382(4)	0.2548(6)	0.2148(6)	0.037(2)
C(13)	0.0548(4)	0.1767(7)	0.1539(6)	0.055(3)
C(14)	0.1085(5)	0.3183(7)	0.3189(6)	0.057(3)
C(15)	0.1694(4)	0.3536(6)	0.1314(6)	0.043(2)
C(16)	0.3703(4)	0.3279(6)	0.1367(5)	0.039(2)
C(17)	0.4016(4)	0.2225(6)	0.2231(6)	0.040(2)
C(18)	0.4576(5)	0.2745(7)	0.3301(6)	0.068(3)
C(19)	0.4624(5)	0.1251(7)	0.1681(7)	0.073(3)
C(21)	0.1387(6)	-0.3079(9)	0.6210(7)	0.102(4)
C(22)	0.2603(8)	-0.3885(8)	0.4794(8)	0.121(5)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .*(b) catena-Poly[di-μ-chloro-dimethylsulfid-μ-3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin]-dikupfer(I)] (3)*

Einkristalle wurden folgendermaßen erhalten: Eine Suspension der Substanz in warmem n-Hexan wird bis zur vollständigen Lösung tropfenweise mit Dimethylsulfid versetzt und langsam auf 7 °C abgekühlt.

**Kristalldaten.**  $[(\text{CuCl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{CH}_3\text{SCH}_3)]_n$ ; Kristallgröße  $0.25 \times 0.28 \times 0.73$  mm<sup>3</sup>; monoklin,  $P 2_1/c$ ,  $a$  1419.2(4),  $b$  1054.8(2),  $c$  1193.8(4) pm,  $\beta$  97.51(3)°,  $V$  1771.8(9) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d(\text{ber.})$  1.606 g cm<sup>-3</sup>, lin. Absorptionskoeff.  $\mu$  29.2 cm<sup>-1</sup>. Es wurden 2177 unabhängige, signifikante Reflexe ( $|F| > 4\sigma(F)$ ); Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich  $5 < 2\theta < 50^\circ$  gemessen. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte wie vorher beschrieben. Der abschließende  $R$ -Wert beträgt  $R = 0.049$ ;  $R_w = 0.047$ ; Gewichtung  $w = (\sigma_F^2 + 0.0003 \cdot F^2)^{-1}$ . Die Atomparameter sind in Tabelle 3 aufgelistet; ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 4. Figur 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung der Struktur [11].

Das Molekül **2a** besitzt ein Symmetriezentrum. Damit ist der zentrale Cu( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Cu-Vierring vollkommen eben. Jedes Cu-Ion ist trigonal planar von zwei Cl<sup>-</sup>-Ionen und dem Alkinliganden umgeben. Der Cu-Cu-Abstand beträgt 302 pm und die beiden symmetrieunabhängigen Cu-Cl-Bindungen sind 227 bzw. 228 pm lang. Fast gleiche Atomabstände werden in den analog gebauten dimeren Alkin-komplexen (Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**4**) [8] und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>C≡CPh)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [12] gefunden. Ein deutlicher Unterschied wird aber für die Cu-C-Bindungen beobachtet. Während die beiden oben genannten Alkin-komplexe hier Bindungslängen zwischen 200 und 202 pm aufweisen, sind im Komplex **2a** die beiden Cu-C-Bindungslängen mit 194 bzw. 195 pm deutlich kürzer. Geringfügig längere Cu-C-Abstände von 196 und 197 pm wurden von uns kürzlich in einem Thiophenolato-kupfer(I)-Komplex mit dem Liganden **1** beobachtet [6]. Das

Tabelle 4

Ausgesuchte Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von  $[(\text{CuCl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})]_n$ 

Cu(1)–Cu(2)	290.0(2)	Cu(2)–S(2)	226.6(3)
Cu(1)–Cl(2)	224.0(2)	S(1)–C(15)	181.8(6)
Cu(1)–C(11)	193.8(6)	S(1)–C(16)	182.1(6)
Cu(1)–Cl(1)	224.9(2)	S(2)–C(21)	173(1)
Cu(1)–C(10)	195.1(6)	S(2)–C(22)	182(1)
Cu(2)–Cl(2)	233.4(2)	C(10)–C(11)	121.2(9)
Cu(2)–S(1B)	226.0(2)	C(10)–C(17)	149.0(8)
Cu(2)–Cl(1)	254.0(2)		
Cu(2)–Cu(1)–Cl(1)	57.45(6)	Cl(1)–Cu(2)–S(1B)	106.84(7)
Cu(2)–Cu(1)–C(10)	145.5(2)	Cl(2)–Cu(2)–S(1B)	117.12(7)
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	102.78(7)	Cu(1)–Cl(1)–Cu(2)	74.26(6)
Cl(1)–Cu(1)–C(11)	110.0(2)	Cu(1)–Cl(2)–Cu(2)	78.67(7)
Cl(2)–Cu(1)–C(11)	146.5(2)	C(15)–S(1)–C(16)	103.4(3)
Cu(2)–Cu(1)–Cl(2)	52.10(6)	C(16)–S(1)–Cu(2A)	104.1(2)
Cu(2)–Cu(1)–C(11)	147.2(2)	C(15)–S(1)–Cu(2A)	103.5(2)
Cl(1)–Cu(1)–C(10)	146.3(2)	Cu(2)–S(2)–C(21)	103.6(4)
Cl(2)–Cu(1)–C(10)	110.5(2)	C(21)–S(2)–C(22)	99.2(5)
C(10)–Cu(1)–C(11)	36.3(3)	Cu(2)–S(2)–C(22)	102.2(3)
Cu(1)–Cu(2)–Cl(2)	49.23(5)	Cu(1)–C(10)–C(11)	71.2(4)
Cu(1)–Cu(2)–S(1B)	104.11(6)	C(11)–C(10)–C(17)	147.8(6)
Cl(1)–Cu(2)–S(2)	103.8(1)	Cu(1)–C(10)–C(17)	140.2(5)
Cl(2)–Cu(2)–S(2)	111.7(1)	Cu(1)–C(11)–C(10)	72.4(4)
S(2)–Cu(2)–S(1B)	120.2(1)	C(10)–C(11)–C(12)	147.8(6)
Cu(1)–Cu(2)–Cl(1)	48.29(5)	S(1)–C(15)–C(12)	116.1(5)
Cu(1)–Cu(2)–S(2)	134.2(1)	S(1)–C(16)–C(17)	115.2(4)
Cl(1)–Cu(2)–Cl(2)	91.97(7)		

gespannte Thiacycloheptin **1** wird also stärker als andere Alkine an das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion koordiniert. Auch strukturell von **2a** unterschiedliche Alkin-Cu<sup>I</sup>-Komplexe besitzen längere Cu–C-Bindungslängen als Komplex **2a** [3]. Wie stets in  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Alkin-Komplexen befinden sich Cu-Atom, die beiden Heteroatome  $\text{Cl}^-$  und die beiden C-Atome des Alkins in einer Ebene (Max. Abweichung der C-Atome von der  $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2$ -Ebene

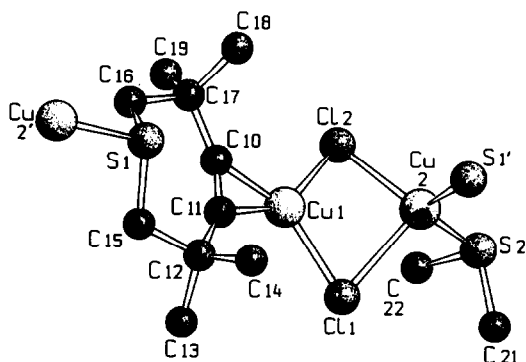


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von **3** (dargestellt ist die asymmetrische Einheit, die durch ein Kupfer- und Schwefelatom vervollständigt wurde).

7 pm für **2a**; für **3** treten etwas größere Abweichungen auf (nämlich 18 pm und 23 pm). Die C≡C-Dreifachbindung des Cycloalkins wird durch die Koordination nicht meßbar verlängert (freies Cycloalkin 121 pm [16]; Komplex **2a** bzw. **3** jeweils 121 pm).

Die polymere Struktur **3** enthält zwei völlig unterschiedlich koordinierte Cu<sup>I</sup>-Ionen. Das Atom Cu(1) ist trigonal planar von zwei Chloroliganden und dem Alkin umgeben. Mit Cu–C-Bindungslängen von 194 pm werden wie bei **2a** sehr kurze Abstände gefunden. Das Cu(2)-Atom ist tetraedrisch koordiniert (zwei Cl<sup>-</sup>, zwei S-Liganden). S(1) ist dabei Bestandteil eines weiteren Thiacycloheptinrings, wodurch eine polymere Kettenstruktur resultiert, in der auch die Alkinfunktion an Cu koordiniert ist. Die zentrale Cu(μ-Cl)<sub>2</sub>Cu-Einheit ist entlang des Cl–Cl-Vektors deutlich abgewinkelt (139°) und sehr unsymmetrisch gebaut. Der Cu–Cu-Abstand beträgt 290 pm, die Cu(1)–Cl-Bindungen liegen bei 224 pm; zum Atom Cu(2) werden deutlich längere Bindungen (233 und 254 pm) ausgebildet. Ähnliche Werte wie beim Cu(2)-Atom findet man in den Basenaddukten von CuCl mit Thioethern [1].

### Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen CuX(dms) (dms = Dimethylsulfid, n = 1 für X = Cl, Br; n = 1.5 für X = I) und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S) (**1**) wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert [13], [14], [15]. Alle Arbeiten wurden unter Ar-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. IR-Spektren: Perkin Elmer FT-IR 1720; Massenspektren: Varian MAT CH-5; Röntgen: Enraf–Nonius CAD4, Hilger und Watts Y290. Für die Strukturbestimmungen wurden geeignete Einkristalle auf ausgezogene Glaskapillaren aufgeklebt.

#### (a) Synthese von [CuCl(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S)]<sub>2</sub> (**2a**)

Zu einer farblosen Suspension aus 1.0 g (6.2 mmol) CuCl(dms) in 65 mL THF gibt man bei Raumtemperatur 1.36 g (1.4 mL; 8.1 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin. Die sich bildende farblose Lösung wird 30 min gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Man nimmt in 10 mL DMS auf und verdünnt mit 50 mL n-Hexan. Bei 7°C kristallisiert das Produkt aus. Eigenschaften: Farbloses Kristallpulver, Fp. 258°C, gut löslich in Dimethylsulfid, mäßig löslich in Chloroform, unlöslich in n-Hexan. Ausbeute: 1.47 g (89%). IR (KBr): 2968, 2931, 2892, 2869 (C–H aliph.); 2007, 1981 (C≡C); 1464, 1381, 1361, 1275, 1259, 957, 842, 682, 605 cm<sup>-1</sup>. Analyse. Gef.: C, 44.4; H, 5.9; Cl, 13.3; Cu, 24.7. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (534.6) ber. C, 44.9; H, 6.0; Cl, 13.3; Cu, 23.8%. EI-MS: m/z 534 (M, 5%).

#### (b) Synthese von poly-[(CuCl)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S)(CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)] (**3**)

Zu einer Suspension von 960 mg (6.1 mmol) CuCl(dms) in 50 mL THF werden bei Raumtemperatur 0.5 g (0.51 mL, 3.0 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin zugegeben und 30 min gerührt. Zur getrübbten Lösung setzt man 5.6 mL DMS zu, worauf die Lösung aufklart. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert man aus n-Hexan/DMS (6:1; 125 mL) um. Eigenschaften: Farbloses Kristallpulver, Fp. 137°C, gut löslich in Dimethylsulfid, unlöslich in n-Hexan oder Diethylether. Ausbeute 910 mg (70%). IR (KBr): 2964, 2914, 2869 (C–H aliph.); 2006,

1980 (C≡C); 1469, 1362, 1273, 1032, 984, 955, 845, 686, 611 cm<sup>-1</sup>. Analyse. Gef.: C, 33.6; H, 5.2; Cl, 16.6; Cu, 29.5. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (429.8) ber.: C, 33.6; H, 5.2; Cl, 16.6; Cu, 29.7%.

*(c) Synthese von [CuBr(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S)]<sub>2</sub> (2b)*

Bei Raumtemperatur werden zu einer farblosen Suspension aus 1.0 g (4.9 mmol) CuBr(dms) in 65 mL THF 0.99 g (1.02 mL, 5.9 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin gegeben. Innerhalb von 30 min erhält man eine farblose klare Lösung, von der das Lösungsmittel abdestilliert wird. Das Rohprodukt wird in 10 mL DMS aufgenommen und mit 100 mL n-Hexan ausgefällt. Eigenschaften: Farbloses Kristallpulver, Fp. 257°C, gut löslich in Dimethylsulfid, mäßig in Chloroform, Diethylether oder Acetonitril, unlöslich in n-Hexan. Ausbeute 1.29 g (84%). IR (KBr): 2964, 2928, 2909, 2868 (C–H aliph.); 2005, 1981 (C≡C); 1470, 1381, 1363, 1277, 1268, 1258, 955, 843, 678, 606 cm<sup>-1</sup>. Analyse. Gef.: C, 38.9; H, 5.4; Cu, 20.4. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (623.5) ber.: C, 38.5; H, 5.2; Cu, 20.4%. EI-MS: *m/z* 624 (*M*, 3%).

*(d) Synthese von [CuI(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S)]<sub>2</sub> (2c)*

Zu einer farblosen Suspension aus 1.1 g (4.7 mmol) CuI(dms)<sub>1.5</sub> in 50 mL THF werden bei Raumtemperatur 0.95 g (0.98 mL, 5.6 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin zugegeben. Innerhalb von 30 min wird die Lösung klar. Man engt bis fast zur Trockene ein, nimmt in 20 mL THF auf, filtriert und verdünnt mit 100 mL n-Hexan. Das Produkt kristallisiert bei 7°C aus. Eigenschaften: Farbloses Kristallpulver, Fp. 243°C (Zers.), gut löslich in Dimethylsulfid, Chloroform oder THF, mäßig löslich in Diethylether, Benzol oder n-Hexan. Ausbeute 1.26 g (75%). IR (KBr): 2964, 2932, 2896, 2866 (C–H aliph.); 2015, 1980 (C≡C); 1467, 1380, 1362, 1273, 1258, 954, 842, 673, 592 cm<sup>-1</sup>. Analyse. Gef.: C, 35.5; H, 4.8; Cu, 17.8. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (717.5; gef. 666 osmometrisch in Chloroform) ber.: C, 33.5; H, 4.5; Cu, 17.7%.

## Dank

Wir danken Dipl. Chem. D. Abeln, Dr. J. Kopf, Dipl. Chem. H. Maelger und C. Topf für die Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen. Herrn Dr. D. Böhler (Göttingen) danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

## Literatur

- 1 Siehe z.B.: H. Maelger, D. Abeln, F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, eingereicht; B. Lenders, D.M. Grove, W.J.J. Smeets, P. van der Sluis, A.L. Spek und G. van Koten, *Organometallics*, 10 (1991) 786; H.J. Küppers, K. Wieghardt, Y.-H. Tsay, C. Krüger, B. Nuber und J. Weiß, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 583; B. Noren und Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. (A)*, 41 (1987) 12; E.W. Ainscough, A.M. Brodie, J.M. Husbands, G.J. Gainsford, E.J. Gabe und N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 151; J.C. Barnes und J.D. Paton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 3091 und dort zitierte Literatur.
- 2 K. von Deuten und G. Klar, *Cryst. Struct. Commun.*, 10 (1981) 765.
- 3 Übersicht in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Ed., Cu, *Organocopper Compounds*, Part 4, Springer-Verlag, Berlin, 1987; sowie D.L. Reger, M.F. Huff, T.A. Wolfe und R.D. Adams, *Organometallics*, 8 (1989) 848; H.L. Aalten, G. van Koten, E. Riethorst und C.H. Stam, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4140; R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, M.L. Ziegler und B. Nuber, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1461; D.L. Reger und M.F. Huff, *Organometallics*, 9 (1990) 2807.



- 4 A. Krebs und J. Wilke, *Top. Curr. Chem.*, 109 (1983) 189.
- 5 M.A. Bennett und H.P. Schwemlein, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1349.
- 6 Über die Struktur eines Thiophenolato-kupfer(I)-komplexes mit dem Ligand **1** wurde von uns kürzlich berichtet: F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 1650.
- 7 A. Krebs und H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- 8 G.G. Aleksandrov, I.R. Gol'ding, S.R. Sterling, A.M. Sladkov, Yu.T. Struchkov, I.A. Garbuzova und V.T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser Khim.*, 29 (1980) 2679.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELXS86: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- 10 G.M. Sheldrick, *SHELX76: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 11 E. Keller, *SCHAKAL: Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg, 1981.
- 12 M.I. Bruce, R. Clark, H. Howard und P. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) C107; R. Clark, J. Howard und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2027.
- 13 H.O. House, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 1460.
- 14 J.S. Filippo, Jr., L.E. Zyontz und J. Potenza, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1667.
- 15 A. Krebs und H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- 16 J. Haase und A. Krebs, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 624.
- 17 M.I. Bruce, O.M. Abu Salah, R.E. Davis und N.V. Raghavan, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C48.