

JOM 23466PC

Preliminary Communication

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

Falk Olbrich, Ulrich Behrens, Gunther Gröger und Erwin Weiss

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

(Eingegangen den 25. November 1992)

Abstract

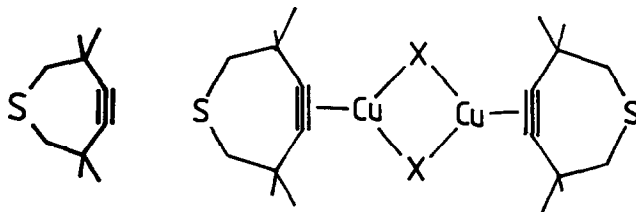
Copper(I)alkyne complexes of the type $[\text{Cu}(\text{OR})(\text{tmtch})_2]$ and $[\text{Cu}_4(\text{OOCR})_4(\text{tmtch})_2]$ (tmtch = 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne) were synthesized from $[\text{CuCl}(\text{tmtch})_2]$ and $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})(\text{tmtch})_n]$, respectively. The structures of the new compounds were determined by X-ray diffraction studies.

Alle bisher strukturell charakterisierten Alkin-Kupfer(I)-Komplexe, $[\text{CuX}(\text{RC}\equiv\text{CR})_n]$, haben am Kupfer stark elektronegative Reste X (z.B. Halogenid, Triflat, Carboxylat, Perfluoracetylacetonat) [1]. Nur dann besitzt die Cu-Alkin-Bindung offenbar genügend Stärke, um die Isolierung stabiler Verbindungen zu ermöglichen. Wir fanden nun, daß mit dem cyclischen, gespannten und damit aktivierten Alkin **1** (3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin; Abkürzung: tmtch) auch basischere Reste X am Kupfer gebunden sein können. So reagiert z.B. $[\text{CuCl}(\text{tmtch})_2]$ (**2a**) [2] mit NaOR ($\text{R} = \text{Ph}, \text{t}^{\text{Bu}}$) glatt zu den zweikernigen stabilen Komplexen $[\text{Cu}(\text{OR})(\text{tmtch})_2]$ (**2b**, **2c**). In den IR-Spektren findet man für die Alkoxid-Komplexe **2b** und **2c** die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung des Alkins deutlich abgesenkt bei 1955 cm^{-1} (**2b**) bzw. 1963 und 1943 cm^{-1} (**2c**) (vergl.: Chloro-Komplex **2a**: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2007 und 1981 cm^{-1}). Das cyclische Alkin **1** ist also in den Komplexen **2b** und **2c** stärker gebunden (bessere Rückbindung vom basischen $\text{Cu}(\text{OR})$ -Fragment zum Alkin) als im Chloro-Komplex **2a**.

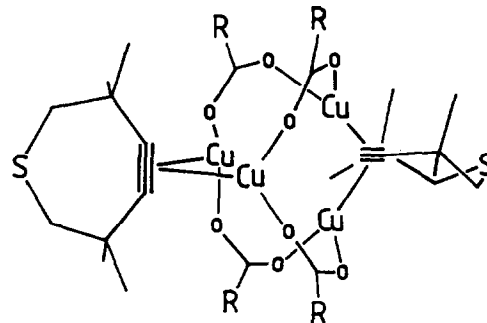
Die Umsetzung von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})(\text{tmtch})_n]$ [2] mit Natrium-tert-butoxid und anschließend mit Essigsäure

bzw. Benzoesäure liefert die vierkernigen Carboxylato-Komplexe $[\text{Cu}_4(\text{OOCR})_4(\text{tmtch})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) (**3a**, **3b**). Die Darstellung von zweikernigen Carboxylato-Komplexen aus $[\text{Cu}(\text{OR})(\text{tmtch})_2]$ (**2b**, **2c**) und Carbonsäure gelang nicht.

Von den neuen Komplexen **2b** und **3a** wurden die Strukturen röntgenographisch bestimmt.



- 1**
2a: X = Cl
2b: X = OPh
2c: X = O^tBu
2d: X = SPI



- 3a**: R = Me
3b: R = Ph

1. Röntgenographische Untersuchungen [3]

Einkristalle von **2b** und **3a** wurden durch Abkühlen von n-Hexan- (**2b**) bzw. THF/n-Hexan- (**3a**) Lösungen erhalten.

1.1. Kristalldaten von **2b**

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{O}_2\text{S}_2$, Kristallgröße $0.30 \times 0.25 \times 0.15$ mm, triklin, $P\bar{1}$, a 606.8(3), b 1452.9(8), c 1835.1(5) pm, α 89.72(3), β 80.54(3), γ 78.09(4)°, V 1561(1) · 10⁶ pm³, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}}$ 1.383 g cm⁻³, μ 3.1 mm⁻¹ (Cu-K α), 3299 signifikante unabhängige Reflexe ($F > 4\sigma(F)$), Messung bei -100°C , $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ (Cu-Strahlung), $R = 0.059$ (für alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atomlagen berechnet).

Correspondence to: Professor Dr. U. Behrens.

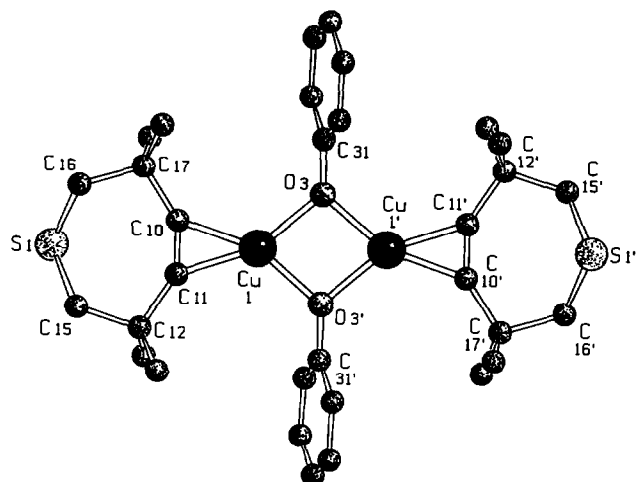


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 2b.

1.2. Kristalldaten von 3a

$C_{28}H_{44}Cu_4O_8S_2$, Kristallgröße $0.35 \times 0.20 \times 0.07$ mm, monoklin, $P2_1/n$, a 1157.5(12), b 1642.2(3), c 1905.0(19) pm, β 103.80(5)°, V 3517(5) · 10⁶ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}}$ 1.562 g cm⁻³, μ 2.6 mm⁻¹ (Mo-K α), 3376 signifikante, unabhängige Reflexe ($F > 4\sigma(F)$), Messung bei 20°C, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ (Mo-Strahlung), $R = 0.044$ (für alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren, H-Lagen berechnet). Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen der Komplexe 2b und 3a.

Die asymmetrische Einheit des zweikernigen Cu-Komplexes 2b wird von zwei unabhängigen [Cu(OR)(tmtch)]₂ Molekülhälften gebildet. Bedingt durch das kristallographische Symmetriezentrum im Mittelpunkt des Moleküls ist der zentrale Cu₂O₂-Ring vollkommen eben. Jedes Cu^I-Ion ist trigonal planar von zwei OR⁻-Ionen und dem Alkin-Liganden umgeben. Der Cu ··· Cu-Abstand beträgt 294.0(2) pm und ist damit um 7.7 pm kürzer als im analog gebauten Chloro-Komplex 2a

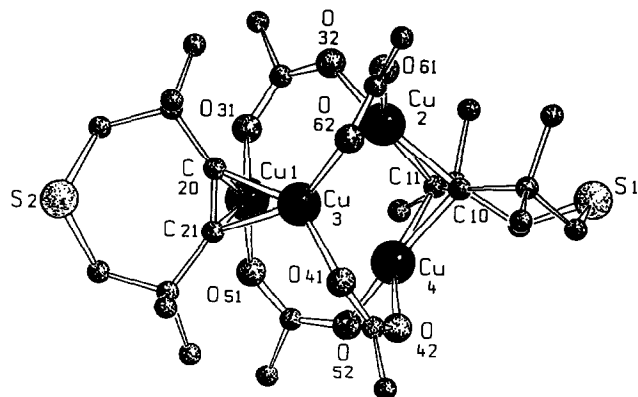


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 3a.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

2b (Mittelwerte)			
Cu ··· Cu	294.0(2)	Cu–O	194.5(2)
Cu–C	192.9(3)	C≡C	124.7(5)
O–Cu–O	81.8(2)	Cu–O–Cu	98.2(2)
C≡C–C	146.9(3)		
3a (Mittelwerte)			
Cu(1) ··· Cu(2)	310.3(3)	Cu(1) ··· Cu(3)	276.2(3)
Cu(1) ··· Cu(4)	315.1(3)	Cu(2) ··· Cu(3)	313.1(3)
Cu(2) ··· Cu(4)	277.4(3)	Cu(3) ··· Cu(4)	315.7(3)
Cu–O	193.2(4)	Cu–C	197.4(5)
C≡C	125.9(7)		
C≡C–C	142.7(5)		

[4]. Für die Cu–C(Alkin)-Bindungslänge findet man einen Wert von 192.9(3) pm, der C≡C-Abstand beträgt 124.7(5) pm (vergl. Chloro-Komplex 2a: Cu–C-Abstand 195.2(2), C≡C 122.5(2) pm [4]). Der Austausch der Chloro-Liganden gegen die basischen Alkoxid-Gruppen bewirkt somit eine Verkürzung der Cu–C-Bindungen und eine Verlängerung der C≡C-Dreifachbindung. Damit wird der IR-spektroskopische Befund einer stärkeren Kupfer–Alkin-Wechselwirkung im Alkoxid-Komplex im Vergleich zum Chloro-Komplex bestätigt. Erwähnt sei noch, daß die genaue Molekülstruktur von einem zu 2b analog gebauten Phenylthiolato-Komplex (2d) von uns kürzlich beschrieben worden ist [5]. In 2d beträgt der Cu ··· Cu-Abstand 290.4(1) pm, die Cu–C(Alkin)- und C≡C-Bindungen haben Längen von 196.6(3) und 123.0(5) pm.

Im Komplex 3a bilden die vier Kupferatome ein stark verzerrtes Tetraeder mit zwei gegenüberliegenden kurzen (277 pm) und vier langen (313 pm) Cu ··· Cu-Abständen. Die beiden kurzen Kanten des Kupfertetraeders werden jeweils durch einen Cycloheptin-Liganden verbrückt, die vier längeren Tetraederkanten durch vier Acetat-Anionen (siehe SCHAKAL-Zeichnung). Dadurch sind im Endeffekt alle Cu-Atome trigonal planar von zwei O-Atomen und dem μ_2 -Alkin koordiniert. Die Carboxylato-Komplexe [Cu₄(OOCCH₂Cl)₄(EtOOC≡CCOOEt)₂] [6] und [Cu₄(OOCCH₂CF₃)₄(EtC≡CET)₂] [7] besitzen die gleiche Molekülstruktur wie 3a. Auch bei den Bindungslängen und -winkeln werden keine größeren Abweichungen beobachtet (Tab. 1).

2. Experimenteller Teil

2.1. Synthese von 2b und 2c (unter Ar-Schutz)

Zu einer farblosen Suspension aus 490 mg (0.9 mmol) [CuCl(tmtch)]₂ [2] in 25 ml THF wird bei Raumtemperatur ein leichter Überschuß an Natrium-

phenolat bzw. Natrium-tert-butoxid (gelöst in 10 mL THF) gegeben. Man rührt über Nacht, filtriert und kristallisiert die farblosen Komplexe **2b** und **2c** durch Abkühlen der Lösung auf -30°C aus.

2b: Ausb. 290 mg (50%), Zers.-Punkt 260°C . Elementaranalyse: Gef. C, 59.0; H, 6.7; O, 5.9; molare Masse 599 g mol^{-1} (osmometrisch in CHCl_3). $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (649.9) ber. C, 59.1; H, 6.5; O, 4.9%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1955 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.05–7.11 (m, C_6H_5); 2.53 (s, CH_2); 0.72 (s, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 167.1, 128.9, 120.9, 118.8 (C_6H_5); 107.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 51.6, 35.1, 26.1 ppm.

2c: Ausb. 170 mg (30%), Zers.-Punkt 210°C , Elementaranalyse: Gef. C, 54.3; H, 8.0; O, 7.1; molare Masse 826 g mol^{-1} (osmometrisch in THF); $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (609.9) ber. C, 55.1; H, 8.3; O, 5.3%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ $1963, 1943\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 2.47 (s, CH_2); 1.61 (s, C_4H_9); 1.24 (s, CH_3 vom Alkin) ppm.

2.2. Synthese von **3a** und **3b** (unter Ar-Schutz)

Zu einer farblosen Suspension aus 510 mg (1.2 mmol) $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{S})(\text{tmth})]$ [2] in 20 mL THF gibt man 8 mL (2.9 mmol) einer 0.36 molaren Lösung an NaO^tBu in THF. Es wurde 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die dunkelgrüne, trübe Lösung filtriert. Man versetzt mit 2.9 mmol Essig- bzw. Benzoesäure und verdünnt mit n-Hexan auf das doppelte Volumen. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf -30°C lassen sich helle blaugrüne (**3a**) bzw. grüne Kristalle (**3b**) gewinnen.

3a: Ausb. 350 mg (70%), Zers.-Punkt 190°C . Elementaranalyse: Gef. C, 40.4; H, 5.2; O, 15.0; molare Masse 774 g mol^{-1} (osmometrisch in CHCl_3); $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cu}_4\text{O}_8\text{S}_2$ (826.9) ber. C, 40.7; H, 5.4; O, 15.5%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ $1996, 1967\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.71 (s, CH_2); 2.05 (s, COCH_3), 1.29 (s, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 179.8 (COO); 102.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 47.8, 38.7, 27.0, 23.4 ppm.

3b: Ausb. 290 mg (45%), Zers.-Punkt 170°C . Elementaranalyse: Gef. C, 53.1; H, 5.1; O, 11.2; molare Masse 947 g mol^{-1} (osmometrisch in CHCl_3); $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Cu}_4\text{O}_8\text{S}_2$ (1075.2) ber. C, 53.6; H, 4.9; O, 11.9%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ $1996, 1968\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.38–8.19 (m, C_6H_5), 2.78 (s, CH_2), 1.25 (s, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 173.8 (COO); 134.6, 131.5, 130.3, 127.9 (C_6H_5); 103.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 47.9, 38.8, 27.2 ppm.

Literatur

- 1 F. L. Carter und E. W. Hughes, *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 801; G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer und C. Krüger, *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 1061; M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani und A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4324; J. D. Ferrera, C. Tessier-Youngs und W. J. Youngs, *Organometallics*, 6 (1987) 676 und *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2201; R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, M. L. Ziegler und B. Nuber, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1461; M. Håkansson, K. Wettström und S. Jagner, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 347; K.-M. Chi, H. K. Shin, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas und E. N. Duesler, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4293.
- 2 F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- 3 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-56822 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 4 Eine genauere Strukturbestimmung des Komplexes **2a** wurde bei -100°C durchgeführt (G. Schmidt und U. Behrens, unveröffentlicht). Wichtige Atomabstände: $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 301.7(1); $\text{Cu}-\text{C}(\text{Alkin})$ 195.2(2); $\text{C}\equiv\text{C}$ 122.5(2) pm.
- 5 F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs und S. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 46 (1990) 1650.
- 6 H. L. Aalten, G. van Koten, E. Riethorst und C. H. Stam, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4140.
- 7 D. L. Reger, M. F. Huff, T. A. Wolfe und R. D. Adams, *Organometallics*, 8 (1989) 848.