

JOM 23617

## Metallorganische Verbindungen des Kupfers

### V \*. Synthese und Struktur von Komplexen des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptins mit Kupfer(I)-Bromid, -Iodid und -Cyanid

Falk Olbrich, Jürgen Kopf und Erwin Weiss

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Februar 1993)

#### Abstract

Due to ring strain in the cycloalkyne 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne (TMTCH, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S), the  $\text{C}\equiv\text{C}$  group shows unusual coordinating properties towards Cu<sup>I</sup>. Thus copper(I)bromidedimethylsulfide reacts with half a mole of TMTCH in dimethylsulfide (DMS/THF) with formation of the polymeric complex  $[(\text{CuBr})_2(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]_n$  (2b). Using  $[\text{CuI}(\text{dms})]$  an analogous iodo compound was not obtained. However,  $[\text{CuI}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$  (1c) reacts with dimethylsulfide under formation of monomeric  $[\text{CuI}(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]$  (3). The reaction of coppercyanide with an excess of TMTCH yields the first example of an alkyne cyano copper complex  $[\text{CuCN}(\eta^2\text{-tmtch})]_4$  (4); it contains a slightly puckered Cu<sub>4</sub>(C≡N)<sub>4</sub> ring. Hitherto no structures of  $\eta^2\text{-(Alkyne)CuX}$  complexes with X = I or C≡N have been described.

#### Zusammenfassung

Infolge Ringspannung im Cycloalkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (TMTCH, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S) besitzt die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe eine ungewöhnliche Koordinationsfähigkeit gegenüber Cu<sup>I</sup>. So reagiert Kupfer(I)bromid-dimethylsulfid mit einem halben Mol TMTCH in Dimethylsulfid (DMS/THF) unter Bildung des polymeren  $[(\text{CuBr})_2(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]_n$  (2b). Bei Verwendung von  $[\text{CuI}(\text{dms})]$  wurde keine analoge Iodo-Verbindung erhalten. Dagegen reagiert  $[\text{CuI}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$  (1c) mit Dimethylsulfid unter Bildung von monomerem  $[\text{CuI}(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]$  (3). Die Umsetzung von Kupfercyanid mit Überschuß von TMTCH liefert das erste Beispiel eines Alkin-cyano-kupfer-Komplexes  $[\text{CuCN}(\eta^2\text{-tmtch})]_4$  (4); er enthält einen leicht gewellten Cu<sub>4</sub>(C≡N)<sub>4</sub>-Ring. Strukturen von  $\eta^2\text{-(Alkin)CuX}$ -Komplexen mit X = I oder C≡N waren bisher unbekannt.

#### 1. Einleitung

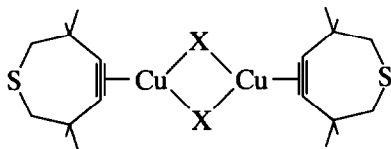
Kürzlich berichteten wir über Komplexe des gespannten Cycloalkins 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S, TMTCH) mit Kupfer(I)-halogeniden [2]. Es wurden die dimeren Verbindungen  $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$  (X = Cl, Br, I) (1) und die polymere Verbindung  $[(\text{CuCl})_2(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]_n$  (2a) beschrieben (DMS = Dimethylsulfid). Im Vergleich mit Komplexen zwischen Kupfer(I)-chlorid und offenen Alki-

nen, wie z. B. Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub> [3], HC≡C-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C≡CH [4] oder MeC≡CMe [5], wurden mit dem Liganden TMTCH deutlich kürzere Cu- $\eta^2$ (C,C)-Abstände beobachtet. Offenbar bewirkt die Ringspannung in TMTCH eine stärkere Bindung der C≡C-Gruppe zum Cu-Atom als dies für andere Alkine der Fall ist. Die im Ringsystem vorhandene Thioetherfunktion koordiniert an die Cu-Atome nur wenn der Ligand im Unterschluß eingesetzt wird (Komplex 2: Verhältnis Cu:Alkin = 2:1). Obwohl auch Schwefelverbindungen wie z. B. Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Tetrahydrothiophen oder cyclische Thioether zu Cu(I)-Ionen gemeinhin eine hohe Affinität zeigen [6], erfolgt bei dem Liganden

Korrespondenzautor: Prof. Dr. E. Weiss.

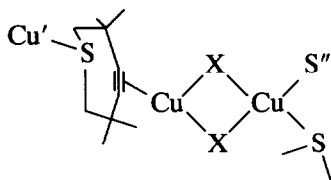
\* IV. Mitteilung siehe Lit. 1.

TMTCH eine Koordination an Kupfer(I) bevorzugt durch die Alkinfunktion. Wir haben daher weitere Umsetzungen dieses Liganden mit Kupfer(I)-Verbindungen durchgeführt (siehe dazu auch [7]) und berichten hier über erste Alkin-Komplexe mit Kupfer(I)-iodid und Kupfercyanid.



1

- 1a: X = Cl  
1b: X = Br  
1c: X = I



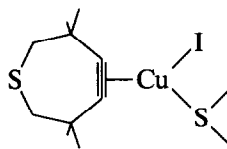
2

- 2a: X = Cl  
2b: X = Br

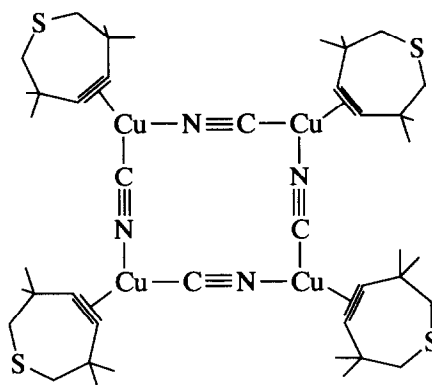
## 2. Präparative Ergebnisse und IR-spektroskopische Untersuchungen

Kupfer(I)-bromid-dimethylsulfid bzw. Kupfer(I)-chlorid-dimethylsulfid [2] reagiert mit einem halben Mol TMTCH in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Dimethylsulfid zu der farblosen Verbindung  $[(\text{CuBr})_2(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]_n$  (**2b**). Ein Iodo-Komplex gleicher Stöchiometrie konnte nicht isoliert werden. Demgegenüber reagiert  $[\text{CuI}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$  (**1c**) direkt mit Dimethylsulfid in Tetrahydrofuran zu der einkernigen Verbindung  $[\text{CuI}(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]$  (**3**).

Kupfercyanid läßt sich mit TMTCH in Tetrahydrofuran zur vierkernigen Verbindung  $[\text{Cu}\equiv\text{N}(\eta^2\text{-tmtch})]_4$  (**4**) umsetzen. Diese Synthese belegt wiederum die hohe Affinität der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe zum Cu-Atom. Analoge Umsetzungen mit den organischen Sulfiden Tetrahydrothiophen oder Dimethylsulfid blieben hingegen erfolglos [8]. Wie schon bei den Komplexen **1** und **2a** beobachtet, zeigen IR-spektroskopische Untersuchungen eine starke langwellige Verschiebung der Bandenlage für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung um ca.  $190\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum freien Alkin ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ : freies Alkin [9] =  $2200, 2170\text{ cm}^{-1}$ ; **2b** =  $2016, 1983\text{ cm}^{-1}$ ; **3** =  $2010, 1978\text{ cm}^{-1}$ ; **4** =  $2000, 1979\text{ cm}^{-1}$ ). Stets ist die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe  $\eta^2$  an das Cu-Atom gebunden.



3



4

## 3. Röntgenographische Untersuchungen \*

### 3.1. Iodo-(dimethylsulfid)-( $\eta^2$ -3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)kupfer(I) (**3**)

Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dimethylsulfid erhalten.

#### 3.1.1. Kristalldaten

$[\text{CuI}(\text{C}_2\text{H}_6\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CuIS}_2$ ,  $420.88\text{ g mol}^{-1}$ , Kristallgröße  $0.05 \times 0.08 \times 0.10\text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a\ 1051.5(4)$ ,  $b\ 975.5(2)$ ,  $c\ 1590.2(5)\text{ pm}$ ,  $\beta\ 97.86(3)^\circ$ ,  $V\ 1615.8(9) \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{ber.})\ 1.730\text{ g cm}^{-3}$ , lin. Absorptionskoeff.  $\mu\ 19.25\text{ mm}^{-1}$ . Auf einem Vierkreisdiffraktometer wurden bei  $-100^\circ\text{C}$  3301 unabhängige, signifikante Reflexe gemessen ( $|F| > 4\sigma(F)$ ); Cu- $K_\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator;  $\theta/2\theta$ -Scan; Bereich  $4.5^\circ < 2\theta < 153.0^\circ$ ). Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden (Programmsystem SHELXTL PLUS [10]). Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet). Mit dem Programm DIFABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt [11]. Die abschließenden *R*-Werte betragen  $R = 0.070$  und  $R_w = 0.087$  (Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 \cdot F^2$ ). Die Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet, aus-

\* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-56957 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 3

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu	6391(1)	2691(1)	7143(1)	21(1)
I	7419(1)	2438(1)	5819(1)	43(1)
S(1)	2124(1)	1557(2)	7476(1)	28(1)
C(10)	4788(5)	2693(6)	7657(4)	20(2)
C(11)	4501(6)	2676(6)	6874(4)	22(2)
C(12)	3456(7)	2557(7)	6135(4)	27(2)
C(13)	3495(7)	3763(8)	5528(4)	39(2)
C(14)	3579(6)	1204(8)	5680(4)	33(2)
C(15)	2209(6)	2627(7)	6535(4)	32(2)
C(16)	2871(6)	2641(7)	8331(5)	29(2)
C(17)	4373(5)	2598(6)	8518(4)	21(2)
C(18)	4812(6)	1245(7)	8938(4)	29(2)
C(19)	4838(6)	3812(8)	9082(4)	29(2)
S(2)	8003(1)	2748(2)	8256(1)	28(1)
C(21)	8755(6)	1113(8)	8177(5)	41(2)
C(22)	9229(7)	3840(8)	7935(6)	54(3)

gewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2. Abbildung 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls [12].

### 3.2. *cyclo- $\mu$ -Tetracyano-tetrakis[ $\eta^2$ -(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)kupfer(I)-Tetrahydrofuran (4)*

Geeignete Einkristalle wurden aus einer Tetrahydrofuran-Lösung nach Überschichten mit dem gleichen Volumen *n*-Hexan erhalten.

#### 3.2.1. Kristalldaten

$[\text{CuCN}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})_4] \cdot \text{THF}$ ,  $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{OS}_4$ ,  $1103.55 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallgröße  $0.50 \times 0.15 \times 0.13 \text{ mm}^3$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  1138.5(1),  $b$  1555.2(1),  $c$  1624.5(2) pm,  $\alpha$  89.08(1)°,  $\beta$  82.49(1)°,  $\gamma$  84.00(1)°,  $V$  2836.0(7)  $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d(\text{ber.})$  1.292  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , lin. Absorptionskoeff.  $\mu = 3.28 \text{ mm}^{-1}$ . Es wurden 8446 unabhängige, signifikante Reflexe gemessen ( $|F| > 4\sigma(F)$ );  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$  Scan; 20°C im Bereich  $4.5^\circ < 2\theta < 153.0^\circ$  gemessen. Lösung und Verfeinerung der Struktur wie unter 3.1.1. beschrieben. Pro Formeleinheit kristallisiert ein Molekül Tetrahydrofuran als Kristallsolvens aus. Alle  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen sind fehlgeordnet, so daß keine eindeutige

TABELLE 2. Ausgesuchte Bindungslängen in pm und -winkel in ° von 3

I-Cu	250.8(1)	S(1)-C(16)	181.4(7)
Cu-S(2)	227.8(2)	S(2)-C(21)	179.2(8)
Cu-C(11)	197.5(6)	S(2)-C(22)	179.9(8)
Cu-C(10)	197.1(6)	C(10)-C(11)	124.1(8)
S(1)-C(15)	183.7(7)		
I-Cu-S(2)	107.1(1)	I-Cu-C(10)	147.1(2)
I-Cu-C(11)	110.7(2)	S(2)-Cu-C(10)	105.4(2)
S(2)-Cu-C(11)	142.0(2)	C(10)-Cu-C(11)	36.7(2)
C(11)-C(10)-C(17)	148.9(6)	C(10)-C(11)-C(12)	147.0(6)

Atomzuordnung möglich ist. Werden die C- und N-Atome im  $\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{N})_4$ -Ring in einer Verfeinerungsrechnung mit Kohlenstoffstreukurven verfeinert, so unterscheiden sich die isotropen Temperaturfaktoren der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppierungen nicht signifikant voneinander. Die Zuordnung der C- und N-Atome in Abb. 2 ist daher willkürlich. Die abschließenden *R*-Werte betragen  $R = 0.048$  und  $R_w = 0.059$  (Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 \cdot F^2$ ). Atomparameter sind in Tabelle 3 aufgelistet, ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 4. Abbildung 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung der Struktur [12].

Im monomeren Komplex 3 ist das Cu-Atom trigonal-planar koordiniert. Dabei weichen die C-Atome der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung um 8 und 16 pm von der Cu-I-S-Ebene ab. Die Cu-C-Abstände sind mit 197 pm geringfügig länger als in den zuvor beschriebenen Chloro-Komplexen 1a (195 pm) und 2a (194 pm) [2]. Der Cu-I-Abstand von 251 pm entspricht den Werten in den ebenfalls trigonal-planar gebauten Komplexen  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$  (252 pm) [13] und  $[\text{Cu}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_o)_3)(\text{SHpy}-o)]$  (256 pm) [14]. Deutlich längere Cu-I-Abstände werden z. B. in den tetraedrisch gebauten Komplexen  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{tmeda})]$  (263 pm) [15],  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{PPh}_3)]$  (260 pm) [16] oder  $[\text{Cu}(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{-NC})_3]$  (267 pm) [17] gefunden. Die Cu-S-Bindungslänge von 227 pm liegt in der Größenordnung anderer  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplexe mit endständig koordinierten Thioether-Liganden [6]. Die Koordination an das Cu-Atom bewirkt nur eine geringfügige Aufweitung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge (124 pm).

In 4 wird die asymmetrische Einheit von einem gewellten  $\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{N})_4$ -Ring gebildet. Die Abweichung der Cu-Atome von der besten  $\text{Cu}_4$ -Ringebene beträgt 29 pm. Jedes Cu-Atom wird von zwei Cyano- und dem Alkin-Liganden trigonal-planar koordiniert (Winkel C-Cu-N 104°). Die Abweichung der C-Atome der Alkin-Liganden von der Cu-N-C-Ebene beträgt maximal 20 pm. Die  $\text{CN}^-$ -Ionen verbrücken jeweils annähernd linear zwei Cu-Atome (Winkel Cu-C-N und Cu-N-C 171°). Bedingt durch die Fehlordnung der  $\text{CN}^-$ -Ionen kann nur ein mittlerer Cu-N,C-Abstand bestimmt werden (193 pm). Die Cu-C(Alkin)-Abstände sind mit 196 pm nur unbedeutend länger als in den Chloro-Komplexen (1a: 195 pm; 2a: 194 pm). Einige wenige in der Literatur beschriebene Cyano-Kupfer(I)-Komplexe mit Stickstoffbasen (z. B. Methylpyridin, Triethylamin, Phenanthrolin [18] oder Hydrazin [19]) weisen polymere Kettenstrukturen auf. Stets bildet der Cyano-Ligand lineare Brücken aus. Vereinzelt wird von gemischten  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Cyano-Komplexen und Cyanocupraten berichtet [20].  $[\text{AsPh}_4]^+[\text{CuCN}(\text{S}_3\text{N})]^-$  und  $[\text{CuCN}(\text{PPh}_3)(\text{NH}(\text{PPh}_2)_2)]$  zeigen die einzigen Strukturen mit einem

TABELLE 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 1

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	2793(1)	651(1)	-1686(1)	52(1)
Cu(2)	1275(1)	-2149(1)	-2094(1)	56(1)
Cu(3)	840(1)	-1376(1)	-5012(1)	57(1)
Cu(4)	3281(1)	1038(1)	-4744(1)	56(1)
S(1)	3621(2)	2260(1)	613(1)	123(1)
S(2)	1731(2)	-4862(1)	-693(1)	109(1)
S(3)	191(1)	-3001(1)	-7380(1)	96(1)
S(4)	5727(2)	2731(1)	-6657(1)	129(1)
C(1)	2193(4)	-454(2)	-1673(2)	53(1)
N(1)	1822(3)	-1085(2)	-1769(2)	71(1)
C(2)	857(4)	-1938(2)	-3197(2)	55(1)
N(2)	753(3)	-1761(2)	-3865(2)	71(1)
C(3)	1628(4)	-342(2)	-5033(2)	55(1)
N(3)	2198(4)	206(2)	-4983(2)	76(1)
C(4)	3222(3)	1005(2)	-3555(2)	53(1)
N(4)	3145(3)	909(2)	-2854(2)	70(1)
C(10)	2736(3)	1070(2)	-554(2)	54(1)
C(11)	3153(3)	1609(2)	-1037(2)	53(1)
C(12)	3679(4)	2438(2)	-1147(2)	65(2)
C(13)	3168(5)	3001(3)	-1810(3)	93(2)
C(14)	5031(5)	2242(4)	-1378(3)	102(2)
C(15)	3387(6)	2881(3)	-295(3)	100(2)
C(16)	2364(5)	1643(3)	809(2)	95(2)
C(17)	2407(4)	808(3)	322(2)	64(1)
C(18)	3320(5)	127(3)	582(3)	98(2)
C(19)	1178(5)	469(4)	456(3)	93(2)
C(20)	1020(4)	-3329(2)	-1749(2)	63(1)
C(21)	1375(4)	-2972(2)	-1178(2)	57(1)
C(22)	1822(4)	-3075(3)	-365(2)	66(2)
C(23)	3181(5)	-3092(4)	-492(3)	109(3)
C(24)	1308(6)	-2373(3)	251(3)	103(2)
C(25)	1430(5)	-3942(3)	-21(3)	90(2)
C(26)	588(6)	-4761(3)	-1337(3)	99(2)
C(27)	724(5)	-4139(3)	-2101(3)	84(2)
C(28)	1689(7)	-4466(4)	-2752(4)	139(3)
C(29)	-450(6)	-4023(4)	-2459(4)	135(3)
C(30)	591(3)	-1669(2)	-6144(2)	55(1)
C(31)	283(4)	-2253(2)	-5675(2)	57(1)
C(32)	-157(4)	-3117(3)	-5603(3)	71(2)
C(33)	-1094(5)	-3184(3)	-4857(3)	89(2)
C(34)	895(5)	-3794(3)	-5542(4)	105(3)
C(35)	-715(5)	-3206(3)	-6410(3)	88(2)
C(36)	-47(4)	-1834(3)	-7467(2)	81(2)
C(37)	743(4)	-1309(3)	-7003(2)	61(1)
C(38)	2049(4)	-1457(3)	-7378(3)	78(2)
C(39)	283(5)	-356(3)	-7022(3)	87(2)
C(40)	4426(3)	1836(3)	-5179(2)	60(1)
C(41)	4053(4)	1521(3)	-5774(2)	60(1)
C(42)	4098(4)	1472(3)	-6685(2)	75(2)
C(43)	3093(5)	2127(4)	-6952(3)	94(2)
C(44)	3995(6)	562(4)	-6988(3)	105(2)
C(45)	5323(5)	1726(4)	-7029(3)	107(3)
C(46)	6221(5)	2455(4)	-5665(3)	107(3)
C(47)	5240(4)	2425(3)	-4904(3)	76(2)
C(48)	5844(5)	2071(4)	-4160(3)	94(2)
C(49)	4548(6)	3306(4)	-4689(4)	123(3)
O(51)	3681(10)	5686(5)	1523(7)	251(6)
C(52)	3582(17)	5671(9)	2429(9)	302(11)
C(53)	3721(14)	4905(9)	2694(8)	260(9)

TABELLE 3 (continued)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(54)	4368(14)	4485(9)	1986(8)	292(9)
C(55)	4147(13)	4876(7)	1265(7)	235(8)

TABELLE 4. Ausgesuchte Bindungslängen in pm und -winkel in ° von 1

Cu(1)-C(1)	191.3(4)	S(1)-C(15)	178.3(5)
Cu(1)-N(4)	193.3(3)	S(1)-C(16)	179.7(6)
Cu(1)-C(10)	195.1(3)	S(2)-C(25)	179.0(5)
Cu(1)-C(11)	194.7(4)	S(2)-C(26)	176.6(7)
Cu(2)-N(1)	193.3(4)	S(3)-C(35)	180.9(5)
Cu(2)-C(2)	192.9(3)	S(3)-C(36)	181.2(5)
Cu(2)-C(20)	194.9(4)	S(4)-C(45)	180.9(7)
Cu(2)-C(21)	195.4(3)	S(4)-C(46)	180.7(5)
Cu(3)-N(2)	194.1(3)	C(1)-N(1)	112.8(5)
Cu(3)-C(3)	191.9(4)	C(2)-N(2)	113.3(5)
Cu(3)-C(30)	196.5(3)	C(3)-N(3)	113.5(6)
Cu(3)-C(31)	195.7(4)	C(4)-N(4)	113.8(4)
Cu(4)-N(3)	195.4(4)	C(10)-C(11)	122.7(5)
Cu(4)-C(4)	192.4(3)	C(20)-C(21)	122.3(5)
Cu(4)-C(40)	195.1(4)	C(30)-C(31)	122.6(5)
Cu(4)-C(41)	196.1(4)	C(40)-C(41)	123.3(6)
C(1)-Cu(1)-N(4)	103.8(1)	C(4)-Cu(4)-C(40)	107.9(2)
C(1)-Cu(1)-C(10)	110.2(1)	N(3)-Cu(4)-C(41)	110.9(2)
N(4)-Cu(1)-C(10)	145.9(2)	C(4)-Cu(4)-C(41)	144.6(2)
C(1)-Cu(1)-C(11)	146.9(1)	C(40)-Cu(4)-C(41)	36.7(2)
N(4)-Cu(1)-C(11)	109.3(1)	Cu(1)-C(1)-N(1)	171.1(3)
C(10)-Cu(1)-C(11)	36.7(1)	Cu(2)-N(1)-C(1)	172.1(3)
N(1)-Cu(2)-C(2)	105.3(1)	Cu(2)-C(2)-N(2)	170.5(4)
N(1)-Cu(2)-C(20)	144.5(2)	Cu(3)-N(2)-C(2)	169.9(4)
C(2)-Cu(2)-C(20)	110.0(2)	Cu(3)-C(3)-N(3)	170.6(3)
N(1)-Cu(2)-C(21)	108.0(1)	Cu(4)-N(3)-C(3)	170.4(3)
C(2)-Cu(2)-C(21)	146.7(2)	Cu(4)-C(4)-N(4)	173.3(4)
C(20)-Cu(2)-C(21)	36.5(2)	Cu(1)-N(4)-C(4)	170.8(4)
N(2)-Cu(3)-C(3)	104.3(1)	C(11)-C(10)-C(17)	147.5(4)
N(2)-Cu(3)-C(30)	145.5(2)	C(10)-C(11)-C(12)	147.6(3)
C(3)-Cu(3)-C(30)	109.8(1)	C(21)-C(20)-C(27)	147.9(4)
N(2)-Cu(3)-C(31)	109.1(1)	C(20)-C(21)-C(22)	146.5(4)
C(3)-Cu(3)-C(31)	145.9(1)	C(31)-C(30)-C(37)	148.7(4)
C(30)-Cu(3)-C(31)	36.4(1)	C(30)-C(31)-C(32)	146.2(4)
N(3)-Cu(4)-C(4)	104.4(1)	C(41)-C(40)-C(47)	146.3(4)
N(3)-Cu(4)-C(40)	147.6(1)	C(40)-C(41)-C(42)	147.5(4)

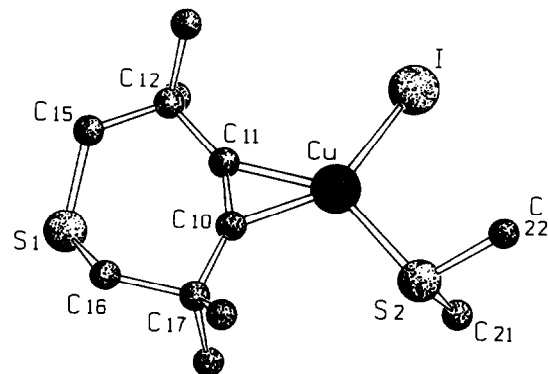


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 3.

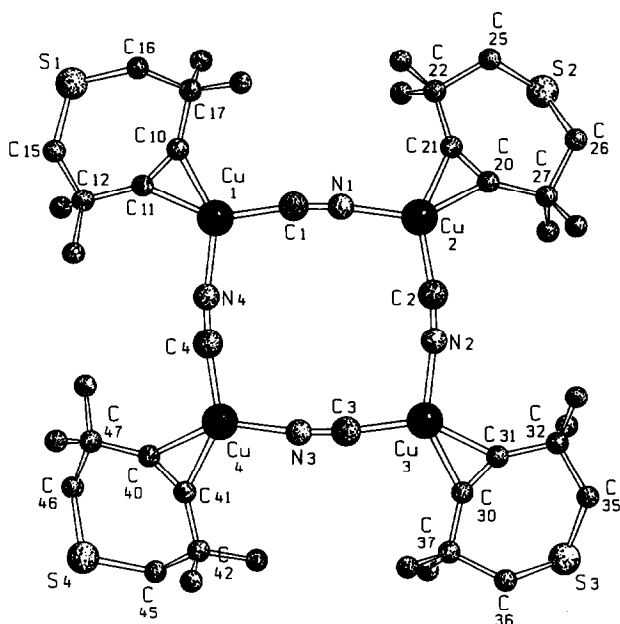


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 4.

endständigen Cyano-Liganden [21]. Ein mit Komplex 4 vergleichbarer Alkin-Cu(I)-Komplex ist  $[\text{CuI}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_4]$  [5]. Auch diese Verbindung besitzt einen leicht gewellten  $\text{Cu}_4$ -Ring ( $S_4$ -Symmetrie; Atomkoordinaten sind in der Publikation und im Cambridge-File [22] nicht angegeben).

#### 4. Experimenteller Teil

Die Darstellungsvorschriften für  $\text{CuBr}(\text{dms})$  [23],  $\text{TMTCH}[9]$  und  $[\text{CuI}(\eta^2\text{-tmtch})_2]$  [2] wurden bekannter Literatur entnommen. Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. IR-Spektren: Perkin Elmer FT-IR 1720; Röntgendiffraktometer: Enraf-Nonius CAD4.

##### 4.1. Synthese von $[(\text{CuBr})_2(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]_n$ (2b)

Man bereitet eine farblose Suspension aus 2.0 g (9.7 mmol)  $\text{CuBr}(\text{dms})$  in 50 ml THF und gibt bei Raumtemperatur 1.01 ml (0.98 g; 5.8 mmol) TMTCH zu. Die zunächst entstandene leicht trübe Lösung bildet nach 30 Min Rühren wieder eine farblose Suspension. Nach Zugabe von 2.0 ml DMS klart der Ansatz vollständig auf. Man rührt eine Stunde, destilliert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, nimmt in 15 ml DMS auf, filtriert erneut und verdünnt mit 100 ml *n*-Hexan. Das Produkt kristallisiert bei  $-30^\circ\text{C}$  aus. Es bilden sich farblose Quader. Ausbeute 2.05 g = 80%. Zersetzung ab  $126^\circ\text{C}$ ; gut löslich in DMS, wenig in Aceton oder Chloroform, unlöslich in *n*-Hexan. Analyse. Gef.: C,

26.6; H, 4.3; Br, 30.3; Cu, 24.6.  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$  (517.3) ber.: C, 27.9; H, 4.3; Br, 30.9; Cu, 24.6%. IR (KBr): 2966, 2914, 2866 (C-H-aliph.); 2016, 1983 (C≡C); 1469, 1438, 1426, 1419; 1041, 1033, 988, 956; 682, 598  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.85 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22 (s, 6H, S- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

##### 4.2. Synthese von $[\text{CuI}(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]$ (3)

Es werden 1.14 g (3.2 mmol)  $\text{CuI}(\eta^2\text{-tmtch})$  in 45 ml *n*-Hexan/DMS (3 : 1) bei  $30^\circ\text{C}$  gelöst. Bei  $7^\circ\text{C}$  kristallisiert das Produkt in farblosen Kristallen aus. Ausbeute: 1.04 g = 80%. Smp.:  $241^\circ\text{C}$  (Zers.); gut löslich in DMS, Chloroform und THF, wenig in *n*-Hexan. Analyse. Gef.: C, 33.9; H, 4.7; Cu, 15.5; I, 29.3.  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CuIS}_2$  (420.9) ber.: C, 34.3; H, 5.3; Cu, 15.1; I, 30.1%. IR (KBr): 2966, 2929, 2897, 2865 (aliph. C-H); 2010, 1978 (C≡C); 1465, 1430, 1406, 1380, 1362, 1274, 1258; 1038, 986, 953, 841, 716, 672, 596, 499, 414  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.87 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (s, 6H, S- $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 112.0 (C≡C), 52.3 ( $\text{C}_s$ ), 37.0 ( $\text{C}_q$ ), 26.0 ( $\text{C}_p$ ), 19.4 (S- $\text{CH}_3$ ) ppm.

##### 4.3. Synthese von $\text{cyclo-}[\text{CuCN}(\eta^2\text{-tmtch})]_4$ (4)

Zu einer farblosen Suspension aus 200 mg (2.2 mmol)  $\text{CuCN}$  in 50 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 470 mg (2.8 mmol; 0.48 ml TMTCH) und rührt 30 Min. Man filtriert die leicht trübe Lösung und destilliert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Das Rohprodukt wird in DMS (2 ml pro 0.1 g) aufgenommen, filtriert und mit der zehnfachen Menge *n*-Hexan verdünnt. 4 fällt bei  $-28^\circ\text{C}$  als farbloses feinkristallines Pulver aus. Ausbeute 460 mg (80%). Smp.:  $283^\circ\text{C}$  (Zers.); gut löslich in DMS, mäßig in THF oder Chloroform, wenig in *n*-Hexan. Analyse. Gef.: C, 51.4; H, 6.4; Cu, 24.2; N, 5.3.  $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cu}_4\text{N}_4$  (1031.4) ber.: C, 51.2; H, 6.3; Cu, 24.6; N, 5.4%. IR (KBr): 2963, 2934, 2897 (C-H aliph.); 2168 (C≡N); 20000, 1979 (C≡C); 1469, 1362, 1274, 845, 618, 485  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.77 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 51.6 ( $\text{C}_s$ ), 35.5 ( $\text{C}_q$ ), 26.4 ( $\text{C}_p$ ) ppm.

#### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss und U. Behrens, Metallorganische Verbindungen des Kupfers IV. Synthese und Struktur von Alkin-Komplexen des Typs  $[(\text{Alkin})\text{CuR}]$  (R = Cyclopentadienyl,

- Benzamidinat), *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation einge-  
reicht.
- 2 F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **418** (1991) 421.
  - 3 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.
  - 4 M. Håkansson, K. Wettström und S. Jagner, *J. Organomet. Chem.*, **421** (1991) 347.
  - 5 F.L. Carter und E.W. Hughes, *Acta Crystallogr.*, **10** (1957) 801.
  - 6 siehe z. B.: J.S. Filippo (Jr.), L.E. Zyontz und J. Potenza, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1667; K. von Deuten und G. Klar, *Cryst. Struct. Commun.*, **10** (1981) 765; J.C. Barnes und J.D. Paton, *Acta Crystall. B38* (1982) 3091; 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. B. Noren und Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, **A41** (1987) 12; H.-J. Küppers, K. Wieghart, Y.-H. Tsay, C. Krüger, B. Nuber und J. Weiss, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 583; 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. Maelger, F. Olbrich, J. Kopf, D. Abeln und E. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **47** (1992) 1276; F. Olbrich, H. Maelger und G. Klar, *Transition Met. Chem.*, **17** (1992) 525 und dort zitierte Literatur.
  - 7 F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation angenommen.
  - 8 H. Maelger und J. Kopf, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Hamburg, 1992.
  - 9 A. Krebs und H. Kimling, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 761; *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
  - 10 G.M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS-Release 4.21/V*, Siemens Analytical X-ray Instr., Inc., 1990.
  - 11 N. Walker und D. Stuart, *DIFABS, Acta Crystallogr. A39* (1983) 158.
  - 12 E. Keller, *SCHAKAL, ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg, 1988.
  - 13 G.A. Bowmaker, J.C. Dyason, P.C. Healy, L.M. Engelhardt, C. Pakawatchai und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1089.
  - 14 S.K. Hadjikakou, P. Aslanidis, P. Karagiannidis, A. Aubry und S. Skoulika, *Inorg. Chim. Acta*, **193** (1992) 129.
  - 15 N.P. Lorenzen, Dissertation, Universität Hamburg, 1989.
  - 16 P.F. Barron, L.M. Engelhardt, P.C. Healy, J.D. Kildea und A.H. White, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1829.
  - 17 A. Toth, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1599.
  - 18 J.C. Dyason, P.C. Healy, L.M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V.A. Patrick und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 839.
  - 19 D.T. Cromer, A.C. Larson, R.B. Roof (Jr.), *Acta Crystallogr.*, **20** (1966) 279.
  - 20 R.J. Williams, A.C. Larson und D.T. Cromer, *Acta Crystallogr. B28* (1972) 858; M.B. Inoue, L. Machi, M. Inoue und Q. Fernando, *Inorg. Chim. Acta*, **192** (1992) 123.
  - 21 J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **532** (1986) 184; J. Ellermann, F.A. Knoch, K.J. Meier und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, **428** (1992) C44.
  - 22 F.H. Allen, O. Kennard und R. Taylor, Cambridge Crystallographic Database, *Acc. Chem. Res.*, **16** (1983) 146.
  - 23 H.O. House, C.-Y. Chu, J.M. Wilkins und M.J. Umen, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 1460.