

JOM 23593

Metallorganische Verbindungen des Kupfers

IV *. Synthese und Struktur von Alkin-Komplexen des Typs [(Alkin)CuR] (R = Cyclopentadienyl, Benzamidinat)

Falk Olbrich, Gunther Schmidt, Erwin Weiss und Ulrich Behrens

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

(Eingegangen den 26. Januar 1993)

Abstract

The mononuclear copper complexes [Cu(C₅H₅)(C₁₀H₁₆S)] (**3**) (C₅H₅ = cyclopentadienyl; C₁₀H₁₆S = 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne) and [Cu(C₁₃H₂₃N₂Si₂)(C₁₀H₁₆S)] (**4**) (C₁₃H₂₃N₂Si₂ = *N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate) were synthesized from [CuCl(C₁₀H₁₆S)]₂ (**2a**) and C₅H₅[⊖]Li[⊕] and C₁₃H₂₃N₂Si₂[⊖]Li[⊕] respectively. The structures of both new compounds **3** and **4** were determined by X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

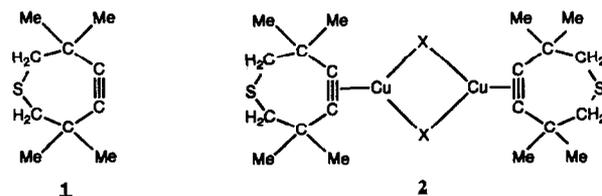
Die einkernigen Kupferkomplexe [Cu(C₅H₅)(C₁₀H₁₆S)] (**3**) (C₅H₅ = Cyclopentadienyl; C₁₀H₁₆S = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) und [Cu(C₁₃H₂₃N₂Si₂)(C₁₀H₁₆S)] (**4**) (C₁₃H₂₃N₂Si₂ = *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinat) wurden aus [CuCl(C₁₀H₁₆S)]₂ (**2a**) und C₅H₅[⊖]Li[⊕] bzw. C₁₃H₂₃N₂Si₂[⊖]Li[⊕] synthetisiert. Von beiden Komplexen **3** und **4** wurden die Strukturen röntgenographisch bestimmt.

1. Einleitung

Das Molekül 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (**1**; C₁₀H₁₆S) besitzt aufgrund seiner Ringspannung ein aktiviertes Alkynsystem mit hoher Affinität zu Kupfer(I). Vor kurzem beschrieben wir Halogeno-, Thiophenolato- und Alkoxido-Cu^I-Komplexe (**2**) mit dem Cycloheptin **1** [1–3]. In diesen Verbindungen **2** liegen ungewöhnlich kurze Cu–C(Alkin)-Bindungslängen vor, die eine besonders starke Koordination des Liganden an das Cu(I)-Ion aufzeigen. Die Überlegenheit des thiacyclischen Alkins **1** gegenüber anderen disubstituierten Alkinen bietet damit einen Zugang zu bisher nicht oder lediglich ungenügend untersuchten Alkin–Cu^I-Komplexen.

In der vorliegenden Publikation berichten wir über zwei neue einkernige Komplexe des Typs [(C₁₀H₁₆S)CuR]

mit R = Cyclopentadienyl und Benzamidinat (**3** und **4**). Die Verbindung **3** ist der bisher erste röntgenographisch untersuchte alkinsubstituierte Cu(I)-Cyclopentadienylkomplex, das Benzamidinat bildet ein sterisches Äquivalent zum Cyclopentadienyl-Anion.



(X = Cl (**a**), OPh (**b**), SPh (**c**))

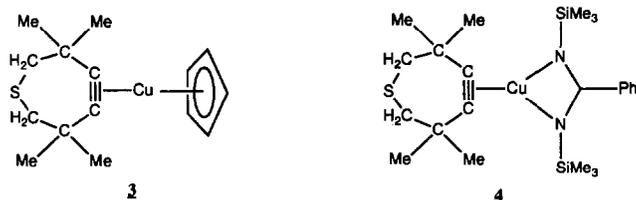
2. Präparative Ergebnisse und IR-spektroskopische Untersuchungen

Im Chloro-Komplex **2a** läßt sich das Chlorid-Anion leicht durch andere Reste R[⊖] substituieren, z.B. durch

Correspondence to: Dr. U. Behrens.

* I–III. Mitteilung siehe Lit. 1 bis 3.

OR^o [3]. Setzt man **2a** in THF mit Cyclopentadienyllithium um, so erhält man in 79% Ausbeute braungelbe Kristalle des Alkin-Cyclopentadienyl-Kupfer(I)-Komplexes **3**. In analoger Weise reagiert Verbindung **2a** mit Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat in 56% Ausbeute zum farblosen einkernigen Komplex **4**. Von beiden Verbindungen **3** und **4** wurden die Strukturen röntgenographisch bestimmt. Hiernach liegen die Komplexe im festen Zustand monomer einkernig vor. Ähnliche Kupfer-Komplexe mit anderen Alkinen sind bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Lediglich ein sehr labiler, ungenügend charakterisierter Komplex [Cu(C₅H₅)-(Me₃SiC≡CSiMe₃)] konnte spektroskopisch nachgewiesen werden [4].



In den IR-Spektren findet man für die Komplexe **3** und **4** eine deutliche Verschiebung der C≡C-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen (vergl.: **3** $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1991, 1967 cm⁻¹; **4** $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1932 cm⁻¹; freies Alkin **1** [5] $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2200, 2170 cm⁻¹). Diese Verschiebung ist im Benzamidinat-Komplex **4** mit ca. 250 cm⁻¹ besonders stark ausgeprägt. Der stark basische Benzamidinat-Ligand erhöht die Elektronendichte am Kupfer so stark, daß es zu einem Rückbindungsanteil in der Alkin-Kupfer-Bindung kommt. Dies bewirkt dann die große Verschiebung der C≡C-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen.

3. Röntgenographische Untersuchungen [6]

3.1. Cyclopentadienyl-(3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)kupfer(I) (**3**)

Einkristalle konnten aus einer gesättigten n-Hexan-Lösung bei -30°C erhalten werden.

3.1.1. Kristalldaten [Cu(C₅H₅)(C₁₀H₁₆S)]

Kristallgröße 0.4 × 0.2 × 0.1 mm³, monoklin, C2/c, a 2946.6(4), b 602.8(1), c 1777.9(3) pm, β 110.793(11)°, V 2952.3(8) × 10⁶ pm³, Z = 8, d(ber.) 1.336 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 31.5 cm⁻¹ (Cu-Kα).

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden bei -100°C 2748 unabhängige, signifikante Reflexe (|F| > 4σ(F)); CuKα-Strahlung, Graphitmonochromator, θ/2θ-Scan im Bereich 5° < 2θ < 153° gemessen. Alle Atome (außer Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome berechnet). Es wurde eine em-

TABELLE 1. Atomparameter mit Standardabweichungen von **3** (× 10⁴)

	x	y	z	U _{eq} ^a
Cu(1)	1066(1)	2356(1)	-433(1)	25(1)
S(1)	1773(1)	3011(1)	2403(1)	24(1)
C(10)	1083(1)	2865(4)	662(1)	20(1)
C(11)	1461(1)	3582(4)	600(1)	20(1)
C(12)	1962(1)	4456(4)	1006(1)	21(1)
C(13)	2058(1)	6510(5)	579(2)	32(1)
C(14)	2333(1)	2636(4)	1046(2)	30(1)
C(15)	1988(1)	5080(4)	1863(1)	23(1)
C(16)	1120(1)	3436(4)	2018(1)	21(1)
C(17)	826(1)	2265(3)	1217(1)	19(1)
C(18)	835(1)	-246(4)	1327(2)	30(1)
C(19)	305(1)	3145(4)	937(2)	29(1)
C(21)	886(1)	-702(4)	-1206(2)	34(1)
C(22)	519(1)	951(5)	-1502(1)	32(1)
C(23)	730(1)	2831(5)	-1722(2)	29(1)
C(24)	1228(1)	2376(4)	-1531(1)	27(1)
C(25)	1322(1)	182(5)	-1233(2)	32(1)

^a Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

pirische Absorptionskorrektur durchgeführt [7]. Der abschließende R-Wert beträgt R = 0.044 (R_w = 0.061, w⁻¹ = σ_F² + 0.0003F²) (Programmsystem SHELXTL-PLUS [8]). Die Atomparameter von **3** sind in Tabelle 1 aufgelistet; ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 2. Abbildung 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls [9].

Bei Komplex **3** handelt es sich um den ersten röntgenographisch untersuchten Cyclopentadienylkupfer(I)-Komplex mit einem Alkin als Stützliganden. Das Cu-Atom ist linear koordiniert. Der Winkel zwischen dem Mittelpunkt des C₅H₅-Rings und dem Mittelpunkt der C≡C-Dreifachbindung beträgt 170.6°. Die Kupfer-C(Alkin)-Bindungen sind 193.7 bzw. 195.4 pm lang. Auffallend ist, daß das Cu-Atom nicht senkrecht über dem Mittelpunkt der C₅H₅-Ringebene steht (Abstand Cu-Ringebene 184.4 pm). Die Cu-C-Bindungslängen zu den Atomen C(21) und C(25) betragen 225 pm und sind damit deutlich länger als für die Atome C(22), C(23) und C(24) (217 pm). Die C≡C-Dreifachbindung ist 123.6 pm lang. Der Carbinkomplex

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von **3**

Cu(1)-C(10)	195.4(3)	Cu(1)-C(11)	193.7(2)
Cu(1)-C(21)	224.7(3)	Cu(1)-C(22)	218.0(2)
Cu(1)-C(23)	216.8(2)	Cu(1)-C(24)	216.9(3)
Cu(1)-C(25)	225.1(3)	C(10)-C(11)	123.6(4)
C(10)-C(17)	148.7(2)	C(11)-C(12)	149.2(3)
C(10)-Cu(1)-C(11)	37.0(1)	C(15)-S(1)-C(16)	103.0(1)
C(10)-C(11)-C(12)	148.1(2)	C(11)-C(10)-C(17)	146.4(2)

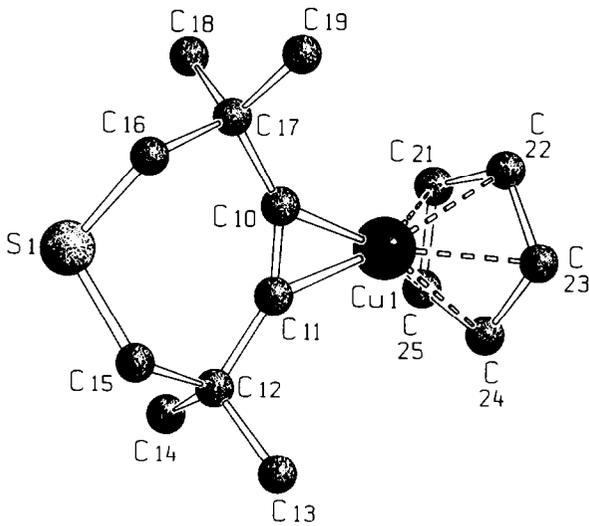
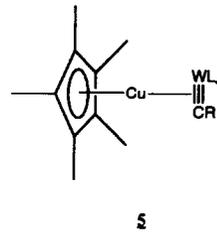


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 3.



3.2. [N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)kupfer(I) (4)

Einkristalle wurden aus einer n-Hexan-Lösung durch Abkühlung auf 0°C erhalten.

3.2.1. Kristalldaten $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Si}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]$

Kristallgröße $0.8 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$; rhombisch, *Pbca*; a 1078.1(2), b 1201.5(2), c 4199.3(3) pm; V 5439.3(14) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$; $d(\text{ber.})$ 1.21 g cm^{-3} ; lin. Absorptionskoeff. μ 27.6 cm^{-1} (Cu-K α).

Auf einem automatischem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden bei -100°C 5034 unabhängige, signifikante Reflexe ($|F| > 4\sigma(F)$); Cu-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 153^\circ$ gemessen. Alle Atome (außer Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome berechnet). Der abschließende R -Wert beträgt $R = 0.056$ ($R_w = 0.072$; $w^{-1} = \sigma_F^2 + 0.0004F^2$) (Programmsystem SHELXTL-PLUS [8]). Die Atomparameter von 4 sind in Tabelle 3 aufgelistet; ausgewählte

$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{L}_4\text{W}\equiv\text{CR})]$ (5) bildet eine verwandte Struktur [10]. Die $\text{W}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung koordiniert als π -Donor an das Cu-Atom (Cu-C-Abstand 196 pm). Mit einem Phosphan als Stützliganden sind schon häufiger Cyclopentadienylkupfer-Komplexe synthetisiert worden [11]. Die Cu- $\eta^5(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Abstände liegen für diese Komplexe in der gleichen Größenordnung wie beim hier beschriebenen Komplex 3.

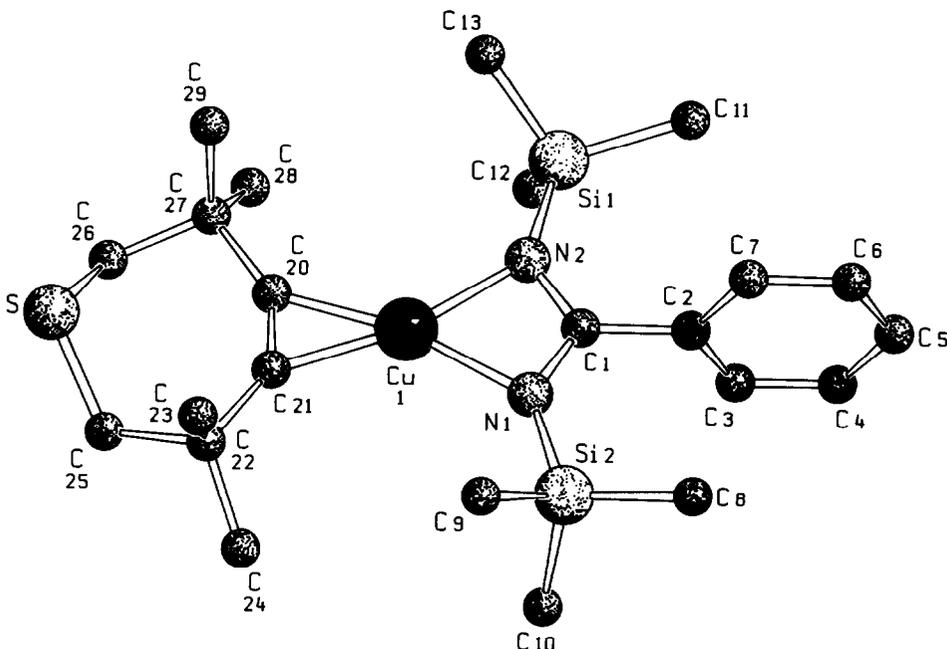


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 4.

TABELLE 3. Atomparameter mit Standardabweichungen von **4** ($\times 10^4$)

	x	y	z	U_{eq}^a
Cu(1)	1573(1)	9764(1)	6407(1)	26(1)
Si(1)	1520(1)	9286(1)	5581(1)	39(1)
Si(2)	4068(1)	11556(1)	6541(1)	35(1)
S	-1440(1)	8396(1)	7164(1)	72(1)
N(1)	3043(2)	10743(2)	6324(1)	32(1)
N(2)	2012(2)	9833(2)	5940(1)	32(1)
C(1)	2946(2)	10496(2)	6018(1)	31(1)
C(2)	3855(3)	10921(2)	5775(1)	37(1)
C(3)	4913(3)	10313(3)	5712(1)	50(1)
C(4)	5757(4)	10668(4)	5482(1)	68(1)
C(5)	5536(4)	11636(3)	5319(1)	67(1)
C(6)	4504(4)	12252(3)	5381(1)	61(1)
C(7)	3640(3)	11901(3)	5610(1)	49(1)
C(8)	4969(4)	12600(3)	6311(1)	66(1)
C(9)	3116(3)	12318(3)	6842(1)	56(1)
C(10)	5171(3)	10614(3)	6749(1)	44(1)
C(11)	2159(4)	9971(3)	5215(1)	58(1)
C(12)	1948(4)	7790(3)	5560(1)	61(1)
C(13)	-184(3)	9469(3)	5560(1)	60(1)
C(20)	257(2)	8895(2)	6593(1)	30(1)
C(21)	828(2)	9373(2)	6813(1)	31(1)
C(22)	862(3)	9569(2)	7166(1)	38(1)
C(23)	246(3)	10676(3)	7244(1)	48(1)
C(24)	2172(3)	9520(3)	7304(1)	49(1)
C(25)	101(4)	8601(3)	7312(1)	59(1)
C(26)	-1180(4)	7550(3)	6812(1)	59(1)
C(27)	-824(3)	8182(2)	6508(1)	39(1)
C(28)	-496(3)	7306(2)	6253(1)	42(1)
C(29)	-1873(3)	8917(3)	6389(1)	66(1)

^a Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Abstände und Winkel in Tabelle 4. Abbildung 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls [9].

Im monomeren Komplex **4** ist das Kupferatom trigonal-planar von den beiden N-Atomen des Benzamidinats und der $C\equiv C$ -Dreifachbindung des Alkins koordiniert. Dabei liegen die Atome Cu(1), N(1), N(2), C(1), Si(1), Si(2) und C(20), C(21), C(22), C(27) nahezu in einer Ebene. Der Phenylring ist gegenüber dieser

TABELLE 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) von **4**

Cu(1)–C(20)	192.8(2)	Cu(1)–C(21)	194.2(2)
Cu(1)–N(1)	200.4(2)	Cu(1)–N(2)	201.9(2)
C(20)–C(21)	124.8(3)	C(20)–C(27)	149.4(1)
C(21)–C(22)	150.3(4)	C(1)–C(2)	150.2(4)
C(1)–N(1)	132.3(3)	C(1)–N(2)	132.6(3)
Si(1)–N(2)	172.8(2)	Si(2)–N(1)	173.4(2)
C(20)–Cu(1)–C(21)	37.6(1)	C(25)–S–C(26)	102.5(2)
C(20)–C(21)–C(22)	144.3(2)	C(21)–C(20)–C(27)	146.0(2)
Cu(1)–N(2)–C(1)	87.8(1)	Cu(1)–N(1)–C(1)	88.6(2)
N(1)–C(1)–C(2)	122.1(2)	N(2)–C(1)–C(2)	122.1(2)
C(1)–N(1)–Si(2)	133.4(2)	C(1)–N(2)–Si(1)	132.7(2)
N(1)–C(1)–N(2)	115.8(2)		

Ebene fast senkrecht ausgerichtet (88.4°). Die Bindungslängen und -winkel im Benzamidinat-Liganden sind vergleichbar mit anderen Verbindungen mit chelatisierendem Benzamidinat [12,13]. Die beiden Cu–N-Bindungen sind mit 200.3 und 201.9 pm nicht nennenswert unterschiedlich, aber deutlich länger als im unkomplexiertem binären Kupfer(I)-benzamidinat, in dem der anionische Ligand verbrückend koordiniert ist (Cu–N 189 pm [14]). Im Vergleich zum Chloro-Komplex **2a** [15] findet man eine verstärkte Koordination zwischen dem Kupfer(I)-Ion und dem Alkin. Der Cu–C-Abstand ist mit 192.8 bzw. 194.2 pm um *ca.* 2 pm verkürzt, die Alkinbindung geringfügig aufgeweitet (124.8 pm). Ähnliche Werte haben wir vor kurzem für den Phenolato-Komplex **2b** beobachtet [3].

Aus den Strukturdaten zeigt sich, daß mit größer werdender Basizität des Liganden X (hier z.B. Benzamidinat) es zu einer Verstärkung der Cu–C(Alkin)-Bindung kommt, die sich in einer Verkürzung der Cu–C-Bindung und in einer Verlängerung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung äußert. Damit wird der IR-spektroskopische Befund einer stärkeren Kupfer–Alkin-Bindung im Benzamidinat-Komplex im Vergleich zum Chloro-Komplex bestätigt. Dieser Befund ist nicht zu erklären, wenn lediglich eine Hinbindung vom Alkin zum Kupfer wirken würde. Durch stark basische Liganden am Kupfer müßte im Gegenteil die Donorwirkung des Alkins zum dann elektronenreicheren Metall abgeschwächt werden. Die stärkere Koordination des Alkins kann somit nur mit einer verstärkten Rückbindung erklärt werden, deren Anteil naturgemäß mit größer werdender Basizität des Anions ansteigt. Berücksichtigt man die Tatsache, daß die durch ab initio Rechnungen ermittelten Energien für die Grenzorbitale von Alkinen abhängig von dem Bindungswinkel der $C\equiv C$ -Dreifachbindung zum benachbarten C-Atom sind [16], so läßt sich die Überlegenheit des cyclischen Alkins **1** gegenüber anderen Alkinen leicht begründen. Während das HOMO energetisch nur geringfügig durch kleinere $C\equiv C$ -C-Bindungswinkel angehoben wird, wird das LUMO deutlich energetisch herabgesetzt. Die Rückbindungsfähigkeit des Alkins nimmt dadurch stark zu. Gespannte cyclische Alkinsysteme sind demzufolge naturgemäß zu größeren Rückbindungsanteilen fähig und können so auch zur Komplexierung von Cu-Komplexen mit stark basischen Anionen verwendet werden.

4. Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen $[CuCl(C_{10}H_{16}S)]_2$ (**2a**) [2] und Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat [12] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter Ar-Schutz durchgeführt. Lösungsmittel waren getrocknet und

Ar-gesättigt. IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR 1720; Massenspektren: Varian MAT CH-5; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: AM-360; Röntgen: Enraf-Nonius CAD4.

4.1. Synthese von $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]$ (3)

Zu einer farblosen Suspension aus 0.50 g (0.95 mmol) $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ (2a) in 10 ml THF gibt man bei 0°C 6.5 ml (2.3 mmol) einer frisch bereiteten 0.35 molaren Cyclopentadienyllithium/THF-Lösung. Danach wird 1 h bei 0°C gerührt, anschließend bis fast zur Trockene eingengt und mit 60 ml n-Hexan versetzt. Man rührt weitere 3 h bei Raumtemperatur und filtriert. Die Lösung wird auf ein Drittel des Volumens eingengt und auf -30°C abgekühlt, wobei Komplex 3 auskristallisiert. Eigenschaften: Gelb-braune Kristalle, Fp. 92°C (Zers.), löslich in n-Hexan, gut löslich in Chloroform, Toluol und THF. Ausbeute: 0.44 g (79%). IR (KBr): 3091, 2963, 2925, 2903, 2865; 1991, 1967 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1461, 1361, 1010, 993, 841, 789, 766 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): 6.09 (s, 5H, C_5H_5); 2.44 (s, 4H, CH_2); 0.95 (s, 12H, CH_3) ppm; Analyse: Gef.: C, 60.4; H, 7.2. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CuS}$ (296.9) ber.: C, 60.7; H, 7.1%. EI-MS: m/z 296 (M^+).

4.2. Synthese von $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Si}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]$ (4)

Zu einer farblosen Lösung von 0.27 g (0.55 mmol) $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ (2a) in 10 ml THF gibt man tropfenweise bei 0°C unter Rühren eine frisch bereitete Lösung von 0.45 g (1.66 mmol) Li-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinat in 10 ml THF. Danach wird 1 h bei 0°C gerührt und bis fast zur Trockene eingengt. Der verbleibende, grünweiße Rückstand wird mit 30 ml Toluol bei Raumtemperatur extrahiert. Die filtrierte Lösung wird auf ca. ein Fünftel des Volumens eingengt, mit 10 ml n-Hexan versetzt und auf -65°C abgekühlt. Man erhält einen blaßgrünen Niederschlag von 4, der im Vakuum getrocknet wird. Eigenschaften: Weißes Kristallpulver, Zers. ab 60°C , schlecht löslich in Hexan, gut löslich in Chloroform, Toluol und THF. Ausbeute: 0.28 g (56%). IR (Nujol): 3058, 3023, 2951, 2923, 2855; 1932 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1589, 1554, 1462, 1396, 1362, 1004, 993, 838, 758, 698 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 7.57–7.25 (m, 5H, C_6H_5); 2.68 (s, 4H, CH_2); 1.15 (s, 12 H, CCH_3); -0.07 (s, 18H, SiCH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 55.3; H, 7.5; N, 6.8. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{CuN}_2\text{SSi}_2$ (495.4) ber.: C, 55.8; H, 7.9; N, 5.7%.

Dank

Wir danken Frau C. Topf für die Durchführung der röntgenographischen Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs und S. Müller, *Acta Crystallogr.*, C46 (1990) 1650.
- 2 F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- 3 F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, (1993) im Druck.
- 4 D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5325.
- 5 A. Krebs und H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.* (1974) 2074.
- 6 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-56966 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 7 N. Walker und D. Stuart, DIFABS, An Empirical Method of Correcting Diffraktometer Data for Absorption Effects, *Acta Crystallogr.* A39 (1983) 158.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELXTL PLUS-Release 4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc., 1990.
- 9 E. Keller, SCHAKAL-88, Ein Fortran Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1988.
- 10 G.A. Carriedo, J.A.K. Howard und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1555.
- 11 F.A. Cotton und J.A. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2353; L.T.J. Delbaere, D.W. McBride und R.B. Ferguson, *Acta Crystallogr.*, B26 (1970) 515.
- 12 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- 13 E. Hey, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. Teil B*, 43 (1988) 1679; K. Dehnicke, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 295; A. Zinn, H. von Arnim, W. Massa, M. Schäfer, J. Pebler und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. Teil B*, 46 (1991) 1300; F.T. Edelmann, W. Ziegler und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 261; M. Wedler, A. Recknagel, J.W. Gilje, M. Noltemeyer und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 295.
- 14 S. Maier, W. Hiller, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. Teil B*, 43 (1988) 1628.
- 15 Eine genauere Strukturbestimmung des Komplexes 2a [2] 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.
- 16 N.G. Rondan, L.N. Domelsmith, K.H. Houk, A.T. Browne und R.H. Levin, *Tetrahedron Lett.* (1979) 3237.