

JOM 23809

## Metallorganische Verbindungen des Kupfers

### VI\*. Die ternären Komplexe der Kupfer(I)-Halogenide mit Triphenylphosphan und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin im Vergleich

Falk Olbrich, Ulrich Behrens, Gunther Schmidt und Erwin Weiss

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

(Eingegangen den 19. April 1993)

#### Abstract

In the dimeric copper complexes [(tmtch)CuX<sub>2</sub>Cu(tmtch)] (**2**) (X = Cl, Br, I; tmtch = 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne) one of the two  $\eta^2$ -coordinated cycloheptyne ligands can be replaced by two triphenylphosphane substituents to give the ternary compounds [(tmtch)CuX<sub>2</sub>Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) (X = Cl, Br, I). All three novel complexes **3** have been characterized by X-ray diffraction studies.

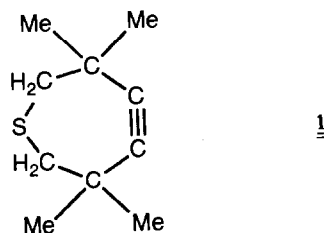
#### Zusammenfassung

In den dimeren Kupferkomplexen [(tmtch)CuX<sub>2</sub>Cu(tmtch)] (**2**) (X = Cl, Br, I; tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) kann einer der beiden  $\eta^2$ -koordinierten Cycloheptinliganden durch zwei Triphenylphosphansubstituenten ersetzt werden, wobei die ternären Verbindungen [(tmtch)CuX<sub>2</sub>Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) (X = Cl, Br, I) entstehen. Alle drei neuen Komplexe **3** wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

#### 1. Einleitung

Die Basenaddukte der Kupfer(I)-halogenide mit tertiären Phosphanen sind bereits eingehend untersucht und beschrieben worden [2]. Mit Triphenylphosphan treten folgende unterschiedliche Stöchiometrien auf: [CuX(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [(CuX)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [CuX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [CuX(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (X = Cl, Br, I) [3,4]. Die Darstellung dieser Komplexe geschieht durch direkte Synthese aus den Kupfer(I)-halogeniden mit dem Liganden. Alle vier Stöchiometrien konnten durch Kristallstrukturanalyse bewiesen werden. Die Cu-Atome sind stets trigonal-planar oder tetraedrisch von den Liganden (P, Cl, Br oder I) umgeben.

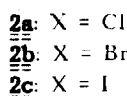
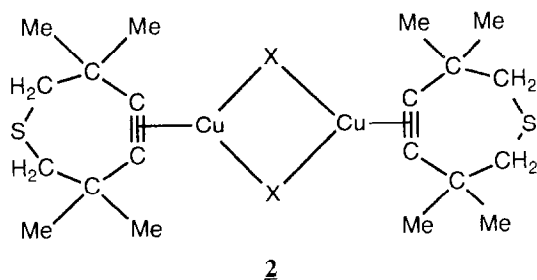
Über die Koordination von Alkinen an Kupfer(I)-Verbindungen wurde von uns schon mehrfach berichtet [1,5,6]. Demnach kann das gespannte Alkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S; tmtch) **1**



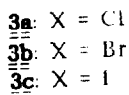
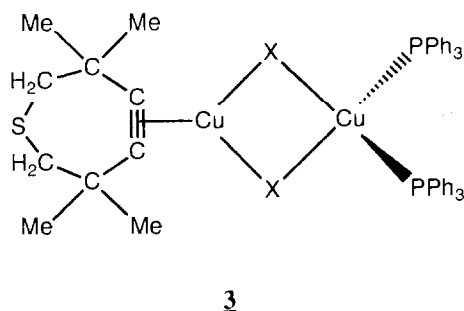
gegenüber anderen Alkinen besonders starke Cu- $\eta^2$ (C, C)-Bindungen ausbilden und sogar schwefelhaltige Liganden, wie z.B. Thioether, aus Kupfer-Komplexen verdrängen. Weiterführend berichten wir jetzt über Reaktionen der von uns beschriebenen Alkin-Kupfer(I)-halogenide **2** mit Triphenylphosphan. Die re-

Correspondence to: Prof. Dr. E. Weiss.

\* V. Mitteilung siehe Lit. 1.



sultierenden Komplexe **3** wurden röntgenographisch untersucht. Es bietet sich damit erstmals die Möglichkeit systematisch den Einfluß des Halogeno-Liganden auf die Stärke der Alkin-Kupfer-Bindung zu untersuchen.



## 2. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Die Alkin-Kupfer(I)-Komplexe  $[(\text{CuX})_2(\eta^2\text{-tmtch})_2]$  (**2**) (X = Cl, Br, I; tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) reagieren in Tetrahydrofuran mit einem leichten Überschuß an Triphenylphosphan zu den farblosen Verbindungen der Stöchiometrie  $[(\text{CuX})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-tmtch})]$  (**3**) (X = Cl, Br, I) in 60–70%-igen Ausbeuten. Auch mit einem großem Überschuß an Triphenylphosphan werden ebenfalls die Komplexe **3** gebildet; die Substitution des zweiten Alkin-Liganden durch Triphenylphosphan erfolgt nur langsam nach mehrtägigem Rühren.

Die Reaktion von  $\text{CuX(dms)}$  (X = Cl, Br, I) mit einem Gemisch aus dem cyclischen Alkin und  $\text{PPh}_3$  (1:2 in Tetrahydrofuran) liefert gleichfalls die Komplexe **3**.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten spektroskopischen Ergebnisse für die Komplexe **2** und **3** aufgelistet.

Im Vergleich zum freien Alkin sind die Wellenzahlen der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung um ca.  $190\text{ cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen verschoben (freies Alkin:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2200, 2170\text{ cm}^{-1}$  [7]). Bei gleichen Halogeno-Liganden ist zwischen den Komplexen **2** und **3** für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung kein signifikanter Unterschied zu beobachten. Demgegenüber findet man in der Reihe der Halogene einen Unterschied. Bei den Iodo-Komplexen **2c** und **3c** ist die Verschiebung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung um  $10\text{ cm}^{-1}$  geringer als bei den Chloro- (**2a**, **3a**) bzw. Bromo-Komplexen (**2b**, **3b**). In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist eine geringfügige Verschiebung der Signale für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zu tieferem Feld zu beobachten (freies Alkin [5]:  $\delta(\text{C}\equiv\text{C}) = 108.5\text{ ppm}$ ). Wie schon bei den IR-Spektren ist auch hier die Tendenz zu erkennen, daß zwischen den Komplexen **2** und **3** kaum Unterschiede auftreten, demgegenüber nimmt in der Reihe der Halogeno-Liganden die Tieffeldverschiebung zum Iodo-Liganden hin leicht zu. Die spektroskopischen Untersuchungen belegen einen Einfluß der Halogeno-Liganden auf die  $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindung.

## 3. Röntgenographische Untersuchungen [8]

Zur Kristallzucht wurden die Substanzen jeweils bis zur Sättigung in Tetrahydrofuran gelöst und mit dem gleichen Volumen *n*-Hexan überschichtet. Nach mehreren Tagen kristallisierten geeignete Einkristalle aus den jeweiligen Ansätzen aus. In Tabelle 2 sind die Kristalldaten der Komplexe **3** aufgeführt.

Die Datensätze für die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem automatische Vierkreisdiffraktometer (Syntex  $P2_1$ ) bei Raumtemperatur gemessen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden (Programmsystem SHELXTL PLUS [9]). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (H-Atome in idealisierten Positionen im Abstand von 96 pm berechnet). Beim Komplex **2b** kristallisiert ein

TABELLE 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2** und **3**

Komplex	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$^{13}\text{C}$ -NMR (ppm) $\delta(\text{C}\equiv\text{C})$
Freies Alkin [7]	2200, 2170	108.5
<b>2a:</b> X = Cl	2007, 1981	109.1
<b>2b:</b> X = Br	2005, 1981	110.5
<b>2c:</b> X = I	2015, 1980	112.2
<b>3a:</b> X = Cl	2001, 1980	109.5
<b>3b:</b> X = Br	2000, 1979	110.5
<b>3c:</b> X = I	2011, 1980	112.5

TABELLE 2. Kristalldaten der Komplexe 3

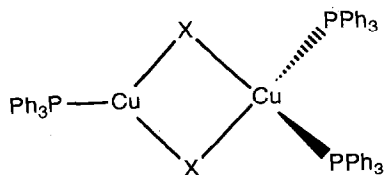
	3a	3b	3c
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S · C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> I <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	890.88	1051.8	1073.78
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.2 × 0.3 × 0.5	0.25 × 0.3 × 0.3	0.3 × 0.5 × 0.5
Kristallklasse	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
a (pm)	1842.9(14)	1176.8(3)	4222.2(4)
b (pm)	1545.8(8)	2696.2(5)	1023.9(1)
c (pm)	1552.1(11)	1694.6(3)	2105.4(2)
β (°)	102.01(6)	105.28(2)	95.03(1)
V (× 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	4325(5)	4995(2)	9066(2)
Z	4	4	8
d(ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.37	1.39	1.57
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.26	2.59	2.43
Beugungswinkel (°)	4.5 < 2θ < 60.0	4.5 < 2θ < 45.0	4.5 < 2θ < 50.0
Signifikante Reflexe	4154	3785	5026
Signifikanzgrenze	F  > 6σ(F)	F  > 4σ(F)	F  > 6σ(F)
R	0.057	0.054	0.047
R <sub>w</sub>	0.062	0.057	0.052
w <sup>-1</sup>	σ <sup>2</sup> (F) + 0.0005F <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> (F) + 0.0009F <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> (F) + 0.0004F <sup>2</sup>

fehlgeordnetes Molekül Tetrahydrofuran pro Formeleinheit als Kristallsolvens mit aus. Das S-Atom im Komplex **3c** ist fehlgeordnet (Besetzungsdichten: S(1) 64% und S(1)\* 36%). Die folgenden Tabellen enthalten die Atomkoordinaten (**3a**: Tabelle 3; **3b**: Tabelle 4; **3c**: Tabelle 5) sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Tabelle 6). Abbildung 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung von **3a** [10].

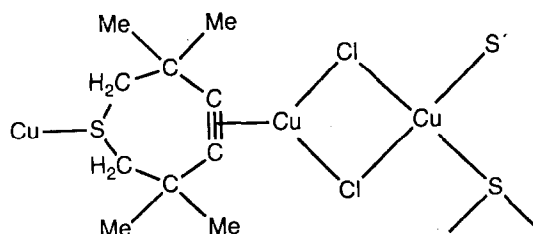
Die zweikernigen Kupfer(I)-Komplexe **3** haben denselben gemeinsamen Strukturtyp mit zwei unterschiedlich koordinierten Cu(I)-Ionen: ein trigonalplanar umgebenes Cu(1) und ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Cu(2). Zweikernige Kupfer-Komplexe mit sowohl drei- als auch vierfach koordiniertem Kupfer sind schon häufiger beobachtet worden. So existieren z.B. Phosphan-Komplexe des Typs [(Ph<sub>3</sub>P)Cu(μ-X)<sub>2</sub>Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) mit X = Cl, Br, I [4]. In den

Verbindungen **3** verbrücken die beiden Halogenid-Anionen X die zwei Kupfer(I)-Kationen so, daß ein entlang der Halogenid-Halogenid-Achse leicht geknickter Vierring entsteht. Wie bei den Phosphankomplexen **4** findet man zwei unterschiedliche Cu-X-Abstände (X = Cl, Br, I), wobei am tetraedrisch koordinierten Kupfer deutlich größere Bindungslängen beobachtet werden. Die Differenzen in den Cu-X Längen betragen für **3a** 17.2 pm, für **3b** 22.1 pm und für **3c** 26.7 pm; sie werden zum Iodo-Komplex hin größer. Den gleichen Effekt beobachtet man bei den entsprechenden Phosphankomplexen **4**. Die σ-Donor/π-Akzeptorstärke des cyclischen Alkins **1** ist also der des Triphenylphosphan vergleichbar.

Der Cu ··· Cu-Abstand ist in allen Verbindungen annähernd gleich groß (313.4 pm (**3a**), 318.6 pm (**3b**) 315.7 pm (**3c**)). Einen deutlich kürzeren Cu ··· Cu-Abstand von nur 290.0 pm fanden wir vor kurzem im ansonsten sehr ähnlich gebauten polymeren Komplex **5** [6].

**4**

- 4a**: X = Cl  
**4b**: X = Br  
**4c**: X = I

**5**

Die Alkin-Kupfer-Bindungen sind 194.4 pm (**3a**), 196.4 pm (**3b**) bzw. 198.5 pm (**3c**) lang. Damit zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Halogenid-Liganden auf die Stärke der Cu-Alkin-Bindung, die also zum Iodo-

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

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	5466(1)	-5(1)	2606(1)	43(1)
Cu(2)	7205(1)	-24(1)	3047(1)	39(1)
Cl(1)	6256(1)	-654(1)	3713(1)	51(1)
Cl(2)	6273(1)	593(1)	1882(1)	51(1)
P(1)	7790(1)	-1058(1)	2426(1)	39(1)
P(2)	7757(1)	1035(1)	3949(1)	39(1)
S(1)	2818(1)	-57(2)	1844(2)	93(1)
C(10)	4441(4)	-207(4)	2678(5)	51(3)
C(11)	4446(3)	273(4)	2052(5)	48(3)
C(12)	4016(4)	802(5)	1319(5)	58(3)
C(13)	4092(5)	451(6)	447(5)	96(4)
C(14)	4308(6)	1738(6)	1398(6)	113(5)
C(15)	3240(5)	830(9)	1472(8)	170(7)
C(16)	3197(5)	-304(9)	2895(7)	141(6)
C(17)	3991(4)	-714(5)	3189(5)	55(3)
C(18)	4202(5)	-565(6)	4155(5)	89(4)
C(19)	4023(7)	-1634(6)	2970(7)	164(8)
C(21)	7232(3)	-1809(4)	1662(4)	40(2)
C(22)	7477(4)	-2174(5)	955(4)	54(3)
C(23)	7053(5)	-2787(5)	425(5)	60(3)
C(24)	6397(5)	-3038(5)	607(5)	68(4)
C(25)	6144(5)	-2688(5)	1297(5)	69(3)
C(26)	6565(4)	-2061(5)	1820(5)	57(3)
C(31)	8363(3)	-1789(4)	3189(4)	43(2)
C(32)	8642(4)	-1509(5)	4022(5)	61(3)
C(33)	9065(5)	-2035(6)	4664(5)	76(4)
C(34)	9191(5)	-2863(6)	4475(6)	82(4)
C(35)	8915(6)	-3159(6)	3654(8)	136(6)
C(36)	8509(6)	-2633(6)	3019(6)	118(5)
C(41)	8396(4)	-601(4)	1746(4)	42(2)
C(42)	8077(4)	-23(5)	1110(5)	59(3)
C(43)	8494(5)	364(5)	573(5)	69(3)
C(44)	9234(5)	191(5)	688(6)	72(4)
C(45)	9554(5)	-384(6)	1324(6)	75(4)
C(46)	9141(4)	-779(5)	1848(5)	59(3)
C(51)	8358(4)	608(4)	4939(4)	42(2)
C(52)	8036(4)	47(5)	5446(4)	55(3)
C(53)	8453(5)	-318(5)	6200(5)	66(3)
C(54)	9198(5)	-151(6)	6437(5)	72(4)
C(55)	9521(4)	391(6)	5943(5)	74(4)
C(56)	9107(4)	771(5)	5189(5)	57(3)
C(61)	8323(4)	1757(5)	3441(4)	44(3)
C(62)	8812(4)	1404(5)	2974(5)	70(4)
C(63)	9214(5)	1904(6)	2504(6)	83(4)
C(64)	9113(5)	2784(6)	2479(6)	86(4)
C(65)	8627(5)	3133(6)	2921(7)	95(5)
C(66)	8233(5)	2640(5)	3401(6)	73(4)
C(71)	7187(4)	1783(4)	4422(4)	43(2)
C(72)	6484(4)	1956(5)	3975(5)	54(3)
C(73)	6050(5)	2565(5)	4303(5)	68(3)
C(74)	6325(5)	2976(5)	5076(6)	67(4)
C(75)	7021(5)	2798(5)	5529(5)	67(4)
C(76)	7454(4)	2211(5)	5212(5)	59(3)

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

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	1962(1)	4198(1)	7084(1)	55(1)
Cu(2)	1412(1)	2994(1)	6953(1)	48(1)
Br(1)	1519(1)	3672(1)	8107(1)	61(1)
Br(2)	1241(1)	3708(1)	5864(1)	57(1)
P(1)	3200(2)	2610(1)	7339(2)	44(1)
P(2)	-364(2)	2598(1)	6611(2)	43(1)
S(1)	4405(5)	5689(2)	7431(3)	156(3)
C(21)	3628(9)	2207(3)	6568(5)	43(4)
C(22)	4742(10)	2215(4)	6453(6)	63(5)
C(23)	5019(11)	1902(5)	5861(7)	76(6)
C(24)	4181(14)	1606(5)	5385(7)	78(6)
C(25)	3101(12)	1595(4)	5490(7)	77(6)
C(26)	2801(9)	1895(4)	6081(6)	62(5)
C(31)	4464(8)	3036(3)	7710(6)	46(4)
C(32)	5333(9)	2948(4)	8411(7)	70(5)
C(33)	6261(11)	3268(5)	8650(7)	90(6)
C(34)	6344(10)	3693(5)	8215(8)	82(6)
C(35)	5469(10)	3792(4)	7497(8)	77(6)
C(36)	4533(9)	3468(4)	7252(6)	59(4)
C(41)	3309(7)	2169(4)	8205(5)	42(4)
C(42)	3652(9)	1663(4)	8213(6)	58(4)
C(43)	3622(9)	1336(4)	8851(6)	64(5)
C(44)	3279(9)	1514(4)	9508(6)	64(5)
C(45)	2941(9)	2015(5)	9525(6)	68(5)
C(46)	2942(8)	2346(4)	8877(6)	55(4)
C(51)	-1627(8)	3007(4)	6176(5)	42(4)
C(52)	-2582(9)	2854(4)	5576(6)	66(5)
C(53)	-3529(10)	3176(5)	5283(7)	73(5)
C(54)	-3526(10)	3651(5)	5588(7)	73(5)
C(55)	-2596(11)	3829(4)	6171(7)	79(6)
C(56)	-1627(9)	3495(4)	6479(6)	67(5)
C(61)	-472(8)	2113(3)	5810(6)	45(4)
C(62)	-99(9)	2250(4)	5128(6)	59(4)
C(63)	-113(10)	1925(5)	4505(6)	67(5)
C(64)	-503(10)	1428(5)	4556(7)	75(5)
C(65)	-907(10)	1279(4)	5203(7)	78(5)
C(66)	-900(9)	1621(4)	5839(6)	64(5)
C(71)	-767(9)	2255(3)	7439(6)	43(4)
C(72)	55(9)	1931(4)	7920(6)	56(4)
C(73)	-180(11)	1676(4)	8593(6)	69(5)
C(74)	-1201(12)	1736(4)	8774(6)	69(5)
C(75)	-2052(10)	2048(5)	8291(7)	76(5)
C(76)	-1829(9)	2312(4)	7618(6)	62(5)
C(10)	2792(10)	4819(4)	7570(7)	71(5)
C(11)	2649(9)	4851(4)	6834(7)	62(5)
C(12)	2832(12)	5142(4)	6127(8)	83(6)
C(13)	3703(14)	4886(5)	5745(8)	134(8)
C(14)	1695(14)	5247(6)	5495(8)	156(9)
C(15)	3313(13)	5670(5)	6503(9)	124(8)
C(16)	3712(15)	5598(6)	8203(10)	161(10)
C(17)	3374(13)	5035(5)	8412(8)	84(6)
C(18)	2543(13)	5078(6)	8948(8)	139(8)
C(19)	4434(13)	4717(6)	8801(8)	156(9)

Komplex hin wesentlich schwächer wird. Es ist somit nicht verwunderlich, daß mit weniger aktivierten Alkinen als dem hier eingesetzten Cycloheptin **1** bisher keine Komplexe mit Iodo-Liganden am Kupfer(I) synthetisiert werden konnten.

#### 4. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe **3** gelingt völlig analog zueinander. Es werden die Komplexe  $[(\text{CuX})_2(\eta^2-$

TABELLE 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **3c**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	1536(1)	579(1)	-144(1)	43(1)
Cu(2)	1163(1)	2386(1)	750(1)	42(1)
I(1)	1038(1)	-99(1)	371(1)	54(1)
I(2)	1581(1)	3053(1)	-103(1)	54(1)
P(1)	693(1)	3405(2)	479(1)	42(1)
P(2)	1434(1)	2417(2)	1725(1)	40(1)
S(1)	2317(1)	-2393(4)	-808(3)	77(2)
C(10)	1731(2)	-1057(7)	-436(4)	46(3)
C(11)	1906(2)	-141(8)	-544(4)	44(3)
C(12)	2210(2)	258(9)	-781(4)	59(3)
C(13)	2442(2)	646(12)	-223(6)	103(5)
C(14)	2166(3)	1368(15)	-1247(7)	189(10)
C(15)	2339(3)	-931(13)	-1102(6)	107(6)
C(16)	1919(3)	-2988(12)	-873(8)	128(7)
C(17)	1668(2)	-2463(8)	-449(4)	54(3)
C(18)	1721(3)	-2990(9)	223(5)	108(6)
C(19)	1342(2)	-2835(8)	-748(4)	60(3)
C(21)	656(2)	3989(8)	-338(4)	44(3)
C(22)	583(2)	5266(8)	-507(4)	55(3)
C(23)	559(3)	5643(11)	-1139(5)	77(4)
C(24)	614(2)	4769(12)	-1606(5)	79(4)
C(25)	686(3)	3520(12)	-1448(5)	80(4)
C(26)	713(2)	3137(10)	-820(4)	65(4)
C(31)	338(2)	2410(8)	523(4)	46(3)
C(32)	72(2)	2506(8)	82(4)	52(3)
C(33)	-192(2)	1727(9)	127(5)	66(4)
C(34)	-198(2)	849(10)	625(5)	74(4)
C(35)	66(2)	746(11)	1062(5)	73(4)
C(36)	331(2)	1516(9)	1010(4)	58(3)
C(41)	619(2)	4837(7)	957(4)	45(3)
C(42)	873(2)	5717(9)	1098(4)	64(4)
C(43)	839(3)	6822(9)	1458(5)	76(4)
C(44)	551(3)	7062(10)	1688(5)	78(4)
C(45)	297(3)	6206(11)	1551(5)	84(5)
C(46)	332(2)	5099(9)	1193(4)	64(3)
C(51)	1214(2)	1596(8)	2313(4)	47(3)
C(52)	907(2)	1987(9)	2391(4)	62(3)
C(53)	723(3)	1350(11)	2810(5)	74(4)
C(54)	845(3)	293(12)	3143(6)	96(6)
C(55)	1148(3)	-119(10)	3068(5)	86(5)
C(56)	1333(2)	521(9)	2663(4)	62(3)
C(61)	1518(2)	4042(8)	2052(4)	46(3)
C(62)	1681(2)	4899(8)	1678(4)	55(3)
C(63)	1757(2)	6146(9)	1895(5)	72(4)
C(64)	1664(2)	6555(10)	2475(5)	74(4)
C(65)	1500(2)	5730(10)	2842(5)	72(4)
C(66)	1429(2)	4475(8)	2638(4)	59(3)
C(71)	1826(2)	1637(7)	1803(3)	42(3)
C(72)	1866(2)	461(9)	1491(4)	64(3)
C(73)	2156(3)	-146(10)	1529(5)	78(4)
C(74)	2411(2)	383(11)	1871(5)	72(4)
C(75)	2375(2)	1532(10)	2190(5)	66(4)
C(76)	2086(2)	2155(8)	2159(4)	50(3)
S(1X)	2101(3)	-2486(8)	-1307(4)	85(3)

TABELLE 6. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) der Komplexe **3**

	3a: X = Cl	3b: X = Br	3c: X = I
Cu(1)-Cu(2)	313.4(2)	318.6(2)	315.7(1)
Cu(1)-X(1)	224.4(2)	237.0(2)	254.4(1)
Cu(1)-X(2)	224.2(3)	238.4(2)	254.1(1)
Cu(1)-C(10)	194.2(7)	195.4(10)	198.9(8)
Cu(1)-C(11)	194.6(6)	197.3(11)	198.2(8)
Cu(2)-X(1)	241.4(3)	261.0(2)	270.4(1)
Cu(2)-X(2)	241.6(2)	258.6(2)	271.4(1)
Cu(2)-P(1)	225.5(3)	226.4(3)	226.8(2)
Cu(2)-P(2)	225.4(2)	226.4(3)	226.1(2)
P(1)-C(21)	181.6(7)	184.3(10)	181.4(8)
P(1)-C(31)	181.0(7)	182.6(9)	182.1(8)
P(1)-C(41)	183.0(7)	183.8(10)	182.1(8)
P(2)-C(51)	182.2(6)	181.8(9)	181.8(8)
P(2)-C(61)	181.6(7)	183.0(10)	182.5(8)
P(2)-C(71)	181.6(7)	182.7(10)	183.2(8)
S(1)-C(15)	173.5(13)	175.0(14)	162.6(14)
S(1)-C(16)	167.9(11)	173.1(2)	178.4(12)
C(10)-C(11)	122.4(10)	121.8(17)	122.7(11)
X(1)-Cu(1)-X(2)	100.1(1)	103.4(1)	108.6(1)
C(10)-Cu(1)-X(1)	111.6(2)	110.4(4)	106.4(2)
C(11)-Cu(1)-X(2)	111.6(2)	110.1(3)	109.0(2)
X(1)-Cu(2)-P(1)	110.5(1)	102.9(1)	102.5(1)
X(1)-Cu(2)-P(2)	107.5(1)	110.9(1)	110.6(1)
X(1)-Cu(2)-X(2)	90.8(1)	91.7(1)	99.3(1)
P(1)-Cu(2)-P(2)	125.9(1)	126.8(1)	125.7(1)
P(1)-Cu(2)-X(2)	106.7(1)	114.5(1)	108.8(1)
P(2)-Cu(2)-X(2)	109.7(1)	104.5(1)	106.9(1)
Cu(1)-X(1)-Cu(2)	84.5(1)	79.4(1)	73.9(1)
Cu(1)-X(2)-Cu(2)	84.5(1)	79.6(1)	73.8(1)
C(12)-C(11)-C(10)	148.1(7)	148.6(11)	146.1(8)
C(17)-C(10)-C(11)	147.3(6)	147.6(12)	149.3(8)

$\text{tmtch}]_2$ ] (**2**) (X = Cl, Br, I) in 20 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Triphenylphosphan wird hinzugegeben und dann langsam auf 50°C erwärmt. Dabei klart der

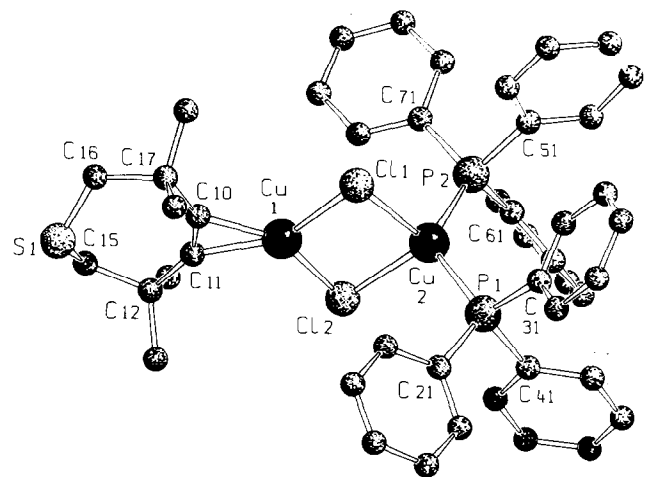


Abb. 1.

Ansatz vollständig auf. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, verdünnt mit 40 mL  $\eta$ -Hexan und kühlt über Nacht auf  $-30^{\circ}\text{C}$  ab. Das Rohprodukt wird in 15 mL Tetrahydrofuran aufgenommen, filtriert und mit 30 mL *n*-Hexan überschichtet. Bei Raumtemperatur kristallisiert das reine Produkt. Die Substanzen sind in Chloroform, Tetrahydrofuran (langsam) und Benzol (langsam) gut löslich, schlecht löslich in *n*-Hexan, Methanol oder Aceton.

#### 4.1. $[(\text{CuCl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmth})]$ (3a)

Ansatz: 0.48 g (0.9 mmol)  $[\text{CuCl}(\text{tmth})]_2$ , 0.52 g (2.0 mmol) festes  $\text{PPh}_3$ ; Ausbeute 0.52 g = 65% farbloser Kristalle, Smp.  $234^{\circ}\text{C}$ , Elementaranalyse: Gef. C, 61.8%; H, 5.3; Cl, 7.6; Cu 14.2; P, 6.9%; molare Masse  $711 \text{ g mol}^{-1}$  (osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ).  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}$  (890.9) ber. C, 62.0; H, 5.2; Cl, 8.0; Cu, 14.3; P, 6.9%. IR (KBr): 3070, 3053, 3001 (C–H arom.); 2972, 2934, 2897, 2866 (C–H aliph.); 2001, 1980 (C≡C); 1902, 1956, 1814; 1585, 1481, 1434, 1362, 1094, 1027; 746, 741, 696, 517, 505,  $496 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.35–7.28 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2.75 (s,  $\text{CH}_2$ ); 1.15 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 134.0, 133.1, 132.8, 129.6, 128.5 (P– $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 109.5 (C≡C); 51.8 ( $\text{CH}_2$ ); 35.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 26.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

#### 4.2. $[(\text{CuBr})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmth})] \cdot 0.5 \text{ THF}$ (3b)

Ansatz: 0.62 g (0.95 mmol)  $[\text{CuBr}(\text{tmth})]_2$ , 0.61 g (2.3 mmol) festes  $\text{PPh}_3$ ; Ausbeute 1.12 g = 60% farbloser Kristalle. Smp.  $206^{\circ}\text{C}$ , Elementaranalyse: Gef. C, 56.6; H, 5.1%.  $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{O}_{0.5}\text{P}_2\text{S}$  (1015.8) ber. C, 56.7; H, 5.0%. IR (KBr): 3071, 3052, 3002 (C–H arom.); 2965, 2934, 2894, 2865 (C–H aliph.); 2000, 1979 (C≡C); 1889, 1811; 1480, 1467, 1434, 1360, 1095, 1067, 1028; 743, 704, 694, 517,  $501 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.58–7.17 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2.77 (s,  $\text{CH}_2$ ); 1.18 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1.84 und 3.74 (0.5 THF) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 133.9, 129.4, 128.3 (P– $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 110.5 (C≡C); 51.9 ( $\text{CH}_2$ ); 36.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 25.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

#### 4.3. $[(\text{CuI})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tmth})]$ (3c)

Ansatz: 0.69 g (0.95 mmol)  $[\text{CuI}(\text{tmth})]_2$ , 0.56 g (2.1 mmol) festes  $\text{PPh}_3$ ; Ausbeute: 0.72 g = 70% farbloser Kristalle. Smp.  $216^{\circ}\text{C}$ , Elementaranalyse: Gef. C, 51.1; H, 4.4; Cu, 12.0; P, 5.7%.  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_2\text{S}$  (1073.8) ber. C, 51.5; H, 4.3; Cu, 11.8; P, 5.8%. IR (KBr): 3068, 3048 (C–H arom.); 2966, 2892 (C–H aliph.); 2011, 1980

(C≡C): 1479, 1433, 1362, 1094, 1027; 743, 693, 526, 517, 500,  $492 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.56–7.11 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 2.82 (s,  $\text{CH}_2$ ); 1.20 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 134.1, 133.2, 132.9, 129.6, 128.4 (P– $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 112.5 (C≡C); 52.6 ( $\text{CH}_2$ ); 37.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 26.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

#### Dank

Wir danken Frau C. Topf und Frau Dipl. Min. B. Zimmer für die Durchführung der röntgenographischen Messungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 F. Olbrich, J. Kopf und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 B.L. Hathaway, in G. Wilkinson, R.D. Gillard und J.A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 5, Pergamon Press, 1987, S. 533.
- 3 P.H. Davis, R.L. Belford und I.C. Paul, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 213; M.R. Churchill und K.L. Kalra, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1065, 1427; M.R. Churchill, B.G. DeBoer und D.J. Donovan, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 617; J.T. Gill, J.J. Mayerle, P.S. Wecker, D.F. Lewis, D.A. Ucko, D.J. Barton, D. Stowens und S.J. Lipard, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1155; H. Negita, M. Hiura, Y. Kushi, M. Kuramoto und T. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 1247; 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 und dort zitierte Literatur.
- 4 V.G. Albano, P.L. Bellon, G. Ciani und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 171; P.G. Eller, G.J. Kubas und R.R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2454.
- 5 F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, A. Krebs und S. Müller, *Acta Crystallogr.*, C46 (1990) 1650; F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) C10; F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 6 F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- 7 A. Krebs und H. Kimling, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 761; *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- 8 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-57224 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS-Release 4.21/V*, Siemens Analytikal X-ray Instr., Inc., 1990.
- 10 E. Keller, *SCHAKAL, ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg, 1988.