

Metallorganische Verbindungen des Kupfers VIII [☆]. Untersuchungen über die Koordinationschemie von heteroatomverbrückten Bisalkinen am Beispiel von Kupfer(I)-halogenid- und -trifluormethylsulfonat-Komplexen

Gunther Schmidt, Nicole Schittenhelm, Ulrich Behrens ^{*}

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

Eingegangen den 2. Dezember 1994

Abstract

The first organometallic coordination compounds of heteroatom-bridged bisalkynes $X(C\equiv CR)_2$ (**1**) ($X = S, OS, O_2S$ or PhP) are reported. Ten new copper(I) complexes of these ligands with halides and trifluoromethylsulphonate as anions were synthesized and characterized. The copper(I) halide complexes **4–9** were prepared by direct reaction of the copper(I) halides and the free ligands **1**. The copper(I) trifluoromethylsulphonate complexes **10–13** were synthesized from the ligand **1** and $CuOSO_2CF_3 \cdot 0.5C_6H_6$. The structures of these compounds, determined by spectroscopic and X-ray methods, show a variety of coordination types depending on the choice of the heteroatom X and the copper(I) fragment. In detail the following complexes were synthesized: $[(CuCl)_4 \cdot 2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2]_n$ (**4**); $(CuCl)_4 \cdot 2OS(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**5**); $CuCl \cdot PhP(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**6**); $CuA \cdot 3PhP(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ ($A = Cl$ (**7**) or Br (**8**)); $CuI \cdot 2PhP(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**9**); $(CuOSO_2CF_3)_2 \cdot X(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ ($X = S$ (**10**), OS (**11**) or O_2S (**12**)); $CuOSO_2CF_3 \cdot Ph(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**13**). The structure of **4** was determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Es wird über die ersten metallorganischen Verbindungen heteroatom-verbrückter Bisalkine der allgemeinen Form $X(C\equiv CR)_2$ (**1**) ($X = S, OS, O_2S$ oder PhP) berichtet. Zehn neue Kupfer(I)-Komplexe dieser Liganden mit Halogenid- und Trifluormethylsulfonat-Anionen wurden synthetisiert und charakterisiert. Die Cu(I)-Halogenid-Komplexe **4–9** wurden durch direkte Synthese aus den Cu(I)-Halogeniden und den freien Liganden **1** hergestellt. Die Cu(I)-Trifluormethylsulfonat-Komplexe **10–13** wurden aus den Liganden **1** und $CuOSO_2CF_3 \cdot 0.5C_6H_6$ hergestellt. Die anhand von spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen ermittelten Strukturen dieser Verbindungen zeigen, in Abhängigkeit von der Wahl des verbrückenden Heteroatoms X und dem Kupfer(I)-Fragment, eine Vielzahl an Koordinationsweisen. Im einzelnen wurden folgende Verbindungen synthetisiert: $[(CuCl)_4 \cdot 2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2]_n$ (**4**); $(CuCl)_4 \cdot 2OS(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**5**); $CuCl \cdot PhP(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**6**); $CuA \cdot 3PhP(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ ($A = Cl$ (**7**) oder Br (**8**)); $CuI \cdot 2PhP(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**9**); $(CuOSO_2CF_3)_2 \cdot X(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ ($X = S$ (**10**), OS (**11**) oder O_2S (**12**)); $CuOSO_2CF_3 \cdot Ph(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**13**). Die Struktur von **4** wurde röntgenographisch bestimmt.

Keywords: Copper; Alkyne; Complexes; Structure

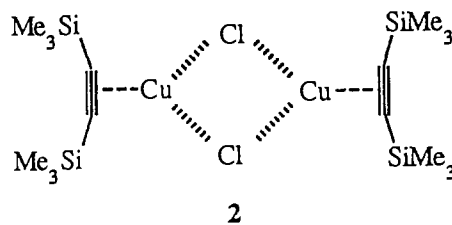
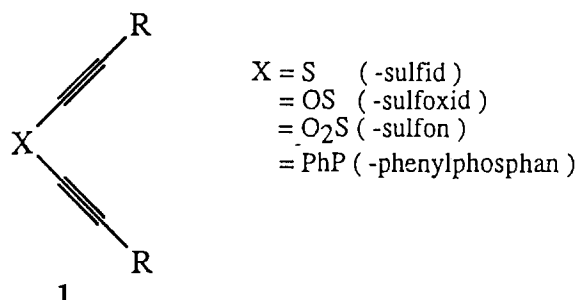
1. Einleitung

Heteroatom-verbrückte Bisalkine der allgemeinen Form $X(C\equiv CR)_2$ (**1**) ($X = S, OS, O_2S$ oder PhP) finden

in der organischen Chemie breite Anwendung zur Darstellung von Heterocyclen [2]. Über die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse gibt es bisher keinerlei Untersuchungen, obwohl die Variationsmöglichkeiten dieses Ligandensystems interessante Ergebnisse erwarten lassen. Sowohl durch die Wahl des verbrückenden Elementes X als auch durch den organischen Rest R lassen sich der sterische und elektronische

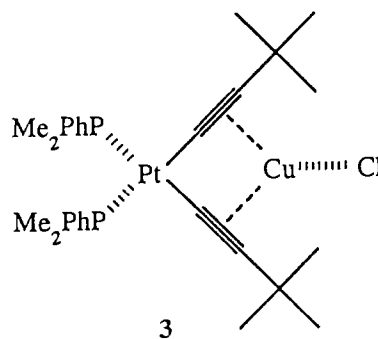
[☆] VII. Mitteilung siehe [1].

^{*} Corresponding author.



Charakter des Liganden beeinflussen. Dadurch ist es denkbar, durch ein Ligandensystem Komplexe mit verschiedenen Strukturen und Stöchiometrien darzustellen. Bisher sind lediglich metallorganische Verbindungen bekannt, in denen als verbrückendes Element X verschiedene Metall-Fragmente verwendet werden (z.B. $X = Re(CO)_3PR_3$ [3], Cp_2Ti [4] oder PtL_2 [5]).

Das Ligandensystem **1** ist speziell zur Komplexierung von Kupfer(I)-Fragmenten interessant, da der Ligand drei Lewis-Basen-Funktionen enthält, die häufig als Koordinationsstellen in Kupfer(I)-Komplexen auftreten. Verwendet man als verbrückendes Element P oder S, liegt formal ein Phosphan bzw. Thioether vor, die als Liganden in der Koordinationschemie des Kupfer(I)-Ions oft verwendet werden [6,7]. Bekannt sind weiter Cu(I)-Komplexe mit einfachen, linearen Monoalkinen (z.B. **2**), Bis- und Poly-alkinen [8–11] sowie gespannten, cyclischen Alkinen [1,12]. Heteroatomverbrückte Bisalkine sind zudem strukturell verwandt mit seit länger bekannten Alkynyl-Komplexen, in denen neben Kupfer noch ein weiteres Übergangsmetall ent-



halten ist. Die $C\equiv C$ -Dreifachbindungen sind dabei end-on am Übergangsmetall und side-on am Kupfer koordiniert [3–5,8]. So wurde z.B. kürzlich der Komplex $(CuClPt(C\equiv C(CH_3)_3)_2(PMe_2Ph)_2)$ (**3**) publiziert, in dem das Kupfer chelatisierend von beiden Alkinfunktionen koordiniert ist [5a].

In dieser Publikation berichten wir über Kupfer(I)-halogenid- und -trifluormethylsulfonat-Komplexe mit Bis(3,3-dimethyl-1-butynyl)sulfid, -sulfoxid, -sulfon und -phenylphosphan als Neutralliganden.

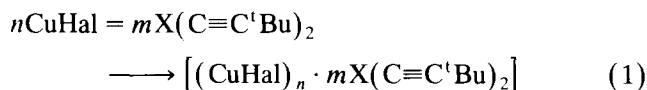
Tabelle 1
Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **4–13** sowie der freien Liganden

Komplex	IR $\nu(C\equiv C)$ (cm^{-1})	^{13}C -NMR $\delta(C\equiv C)$ (ppm)	^{31}P -NMR δ (ppm)
$((CuCl)_4 \cdot 2S(C\equiv C(CH_3)_3)_2)_n$ (4)	1993, 1981	–	–
$(CuCl)_4 \cdot 2OS(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (5)	1976	85.56, 124.90	–
$CuCl \cdot PhP(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (6)	2206, 2164, 1992	67.78, 117.34	–53.58
$CuCl \cdot 3PhP(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (7)	2204, 2162	67.76, 115.77	–59.25
$CuBr \cdot 3PhP(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (8)	2207, 2165	–	–58.43
$CuI \cdot 2PhP(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (9)	2207, 2165	–	–54.95
$(CuOTf)_2 \cdot S(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (10)	1988	72.19, 110.14	–
$(CuOTf)_2 \cdot OS(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (11)	1958, 1937	–	–
$(CuOTf)_2 \cdot O_2S(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (12)	1977, 1937	–	–
$CuOTf \cdot PhP(C\equiv C(CH_3)_3)_2$ (13)	2208, 2166, 1972	70.71, 120.56	–49.32
$S(C\equiv C(CH_3)_3)_2$	2200 ^a	61.96, 103.84	–
$OS(C\equiv C(CH_3)_3)_2$	2194, 2158 ^a	76.62, 111.08	–
$O_2S(C\equiv C(CH_3)_3)_2$	2210, 2175 ^a	78.64, 103.24	–
$PhP(C\equiv C(CH_3)_3)_2$	2201, 2159	72.20, 116.05	–58.21

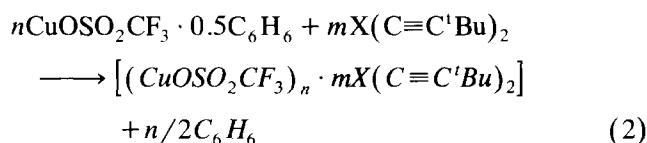
^a [2].

2. Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Die Darstellung der Kupfer(I)-halogenid-Komplexe 4–9 gelang durch direkte Umsetzung der Kupfer(I)-halogenide mit den entsprechenden Moläquivalenten der heteroatom-verbrückten Bisalkine 1:



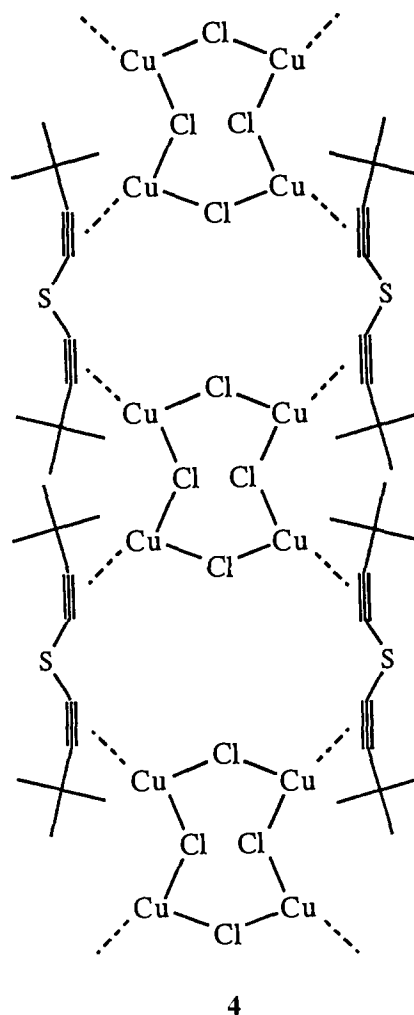
Im Falle flüssiger Liganden wurde ohne Lösungsmittelzusatz gearbeitet. Die dargestellten Cu(I)-trifluormethylsulfonat-Komplexe 10–13 erhielt man durch eine Ligandensubstitutionsreaktion aus der Umsetzung von $\text{CuOSO}_2\text{CF}_3 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ und den entsprechenden Bisalkinen:



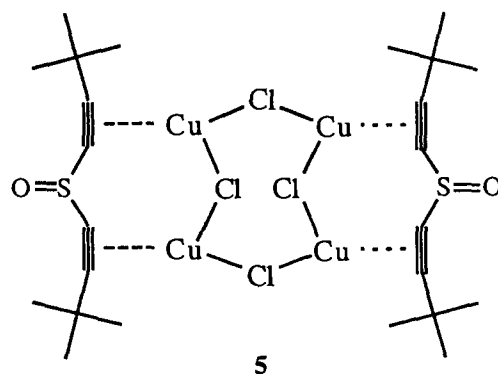
Darstellungsversuche durch Reaktion von Cu_2O mit HOSO_2CF_3 in Gegenwart des neutralen Alkinliganden schlugen fehl. Dabei wurden lediglich die Disproportionierungsprodukte des Kupfer(I)-trifluormethylsulfonats erhalten.

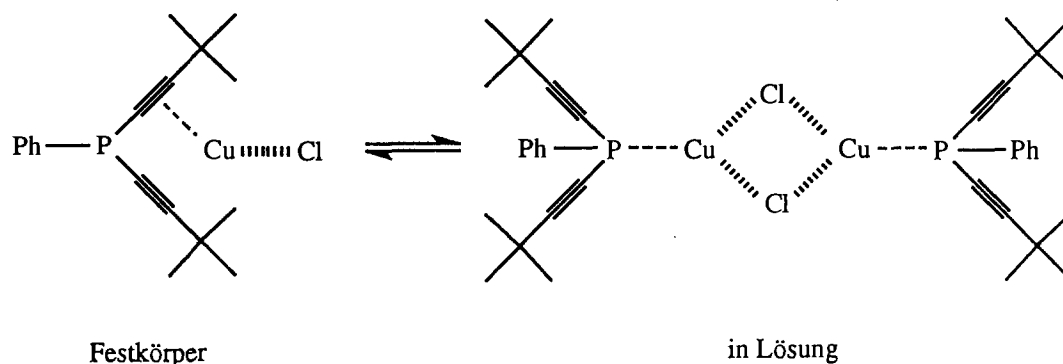
Tabelle 1 gibt eine vergleichende Übersicht über ausgewählte spektroskopische Daten der untersuchten Komplexe 4–13 sowie der freien Liganden. Aus der deutlichen Verschiebung der Streckschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung im Infrarotspektrum zu kleineren Wellenzahlen wird deutlich, daß die Koordination des Sulfid- und Sulfoxid-Liganden in den Komplexen 4 und 5 über die beiden Acetylenfunktionen des Liganden erfolgt. Die Größenordnung der Verschiebung ist in den Komplexen dabei mit zirka 200 cm^{-1} vergleichbar mit der Verschiebung, die man in dem dimeren Cu(I)-chloro-Komplex des stark koordinierenden thiacyclischen Alkins 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (tmthc) findet ($[\text{CuCl} \cdot \text{tmthc}]_2$ (14), $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 200\text{ cm}^{-1}$) [12]. In analogen Cu(I)Cl-Komplexen mit linearen Alkinen findet man für diesen Koordinationstyp lediglich Verschiebungen von 150 cm^{-1} (z.B. $[\text{CuCl} \cdot \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3]_2$ (2), $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 150\text{ cm}^{-1}$) [10]. In den Trifluormethylsulfonat-Komplexen 10–12 erfolgt die Koordination des Bisalkins ebenfalls über beide $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen, wobei die IR-Verschiebungen mit 250 cm^{-1} stärker als in den Chloro-Komplexen ausfallen, d.h. daß die Liganden hier stärker gebunden sind.

Im Gegensatz zu den Schwefel-verbrückten Bisalkinen koordiniert das Bis(3,3-dimethyl-1-butanyl)phenylphosphan in den Halogeno-Komplexen 7–9 nur über den Phosphor. Das Phosphan-P-Atom zeigt also im Vergleich zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung ein stärkeres Koordinationsverhalten gegenüber dem Cu(I)-Ion.



Dieses Ergebnis war zu erwarten, denn auch im Komplex des Tri(phenylethynyl)phosphans mit Kupfer(I)-iodid wird nur eine P-Koordination gefunden [6b]. Sowohl die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung im IR-Spektrum, als auch die Signale der Acetylen-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum sind in den Komplexen 7–9 gegenüber dem freien Liganden nur unwesentlich ver-



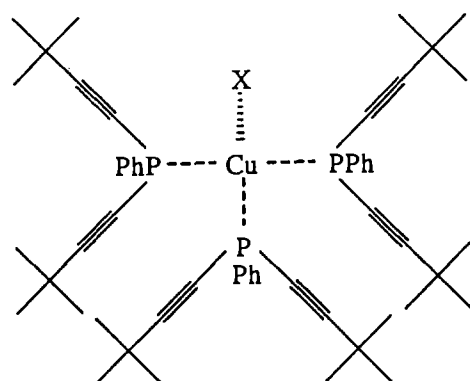


6

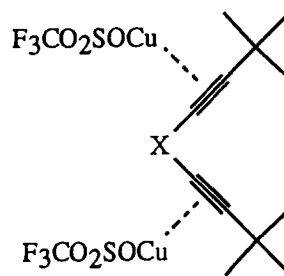
schohen. Die Komplexe 7–9 gehören demnach zur Klasse der Phosphan-Komplexe des Kupfer(I)-Ions. Ihre Strukturen leiten sich von bekannten Cu(I)-halogenid-Phosphan-Komplexen mit entsprechenden Stöchiometrien ab [6]. Interessanterweise haben die ^{31}P -NMR-Signale der einkernigen Komplexe 7 und 8 nahezu den

gleichen Wert, während im zweikernigen Iodo-Komplex 9 das Signal um zirka 5 ppm zu tieferem Feld verschoben ist.

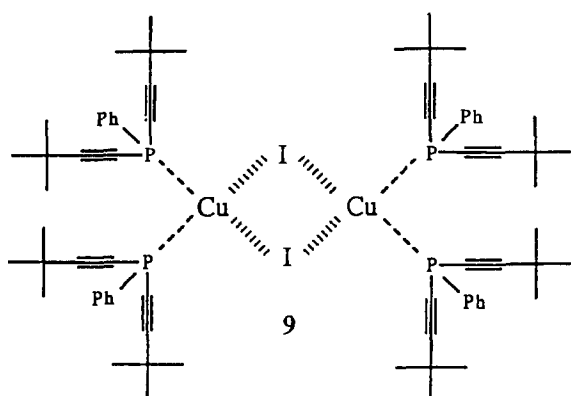
Die Komplexe des Phenylphosphan-Liganden mit einem Cu-Liganden-Verhältnis von 1:1 (6 und 13) besitzen einen neuen Strukturtyp. Im Infrarot-Spektrum ist sowohl eine Bande im Bereich koordinierter (zirka 2000 cm^{-1}) als auch im Bereich unkoordinierter $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen (zirka 2200 cm^{-1}) zu finden. Dies



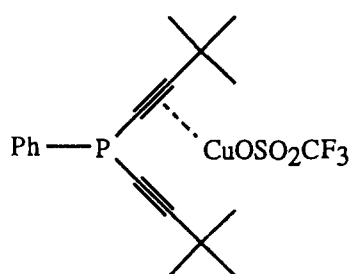
X = Cl (7)
= Br (8)



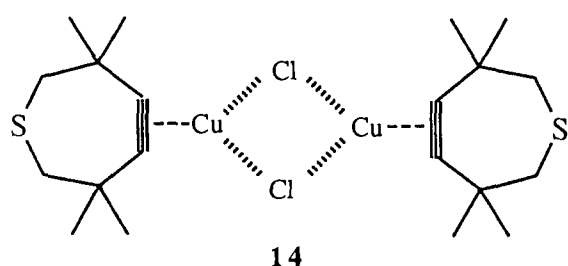
X = S (10)
= OS (11)
= O₂S (12)



9



13



bedeutet, daß hier die Koordination des Kupfer(I)-Fragments nur über eine der beiden möglichen Acetylfunktionen erfolgt, während die zweite Acetylenfunktion unkoordiniert bleibt. Das Cu(I)-Fragment in $\text{CuOSO}_2\text{-CF}_3 \cdot \text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**13**) fluktuiert in Lösung (starke Verbreiterung der Signale der Kohlenstoffatome der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung im ^{13}C -NMR-Spektrum) zwischen den beiden Acetylenfunktionen, so daß man in diesem Falle von einer pseudo-chelatisierenden Koordination sprechen kann. Im Chloro-Komplex **6** erfolgt dagegen in Lösung eine Umlagerung von einer $\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ - zu einer $\eta^1(\text{P})$ -Koordination.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Einkristallstrukturuntersuchungen wurden an der Verbindung $[(\text{CuCl})_4 \cdot 2\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2]_n$ (**4**) durchgeführt. Dabei konnten für **4** zwei verschiedene Modifikationen (**4a** und **4b**) gefunden werden. Bei der Kristallisation von Komplex **4** aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung erhält man bei Temperaturen von $+4^\circ\text{C}$ Einkristalle des Strukturtyps **4a**. Aus einer sehr verdünnten *n*-Hexan-Lösung konnten wenige Einkristalle des Strukturtyps **4b** durch mehrtägige Lagerung bei -35°C gewonnen werden. Ergänzend wurden pulverröntgenographische Untersuchungen an $[(\text{CuCl})_4 \cdot$

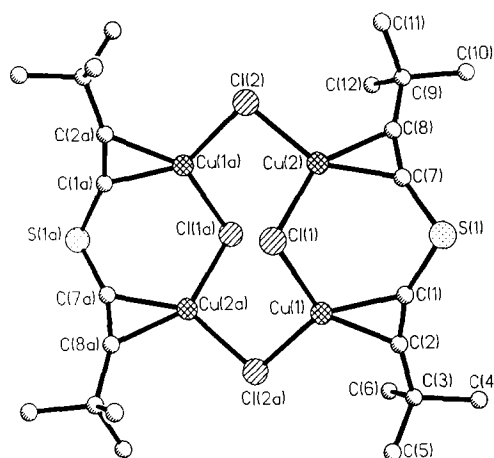


Fig. 2.

$2\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2]_n$ (**4**) und $(\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{OS}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**5**) durchgeführt.

Beide gefundenen Strukturen von **4** enthalten als zentralen Baustein einen gewellten Achtring aus alternierenden Kupfer(I)- und Chlorid-Ionen (Fig. 1 und 2). Jedes Kupferzentrum ist zusätzlich η^2 von einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des sulfidverbrückten Bisalkins koordiniert, woraus sich für das Kupfer eine verzerrt trigonal-planare Koordination ergibt. Dieses strukturelle Grundgerüst wurde bisher erst einmal in dem Komplex $(\text{CuCl} \cdot \text{MeC}\equiv\text{CMe})_4$ gefunden, von dem jedoch keine Strukturdaten, sondern lediglich eine kurze Strukturbeschreibung publiziert ist [9]. Der entscheidende strukturelle Unterschied zwischen **4a** und **4b** besteht darin, daß in dem Komplex **4a** das Bisalkynylsulfid zwei Kupfer(I)-Ionen verschiedener CuCl -Ringe verbrückt, woraus sich ein polymerer Strang aus ligandenverbrückten CuCl -Ringen ergibt. In Komplex **4b** liegt im Gegensatz dazu ein diskretes Molekül vor, in dem das Bisalkynylsulfid zwei Kupfer(I)-Ionen des selben CuCl -Ringes verbrückt. Die Bindungswinkel und -längen beider Strukturtypen sind nahezu identisch (Tabelle 2).

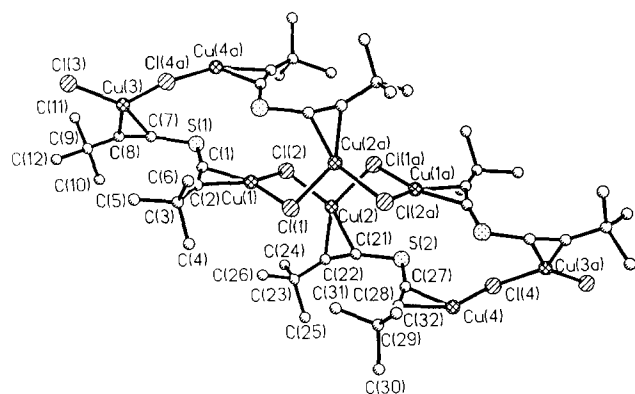


Fig. 1.

Tabelle 2

Ausgewählte, gemittelte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **4a** und **4b**

	4a	4b
Bindungslängen		
Cu–C	199.3	198.6
Cu–Cl	226.2	224.6
C≡C	123.0	123.3
C–S	171.9	170.6
Bindungswinkel		
Cu–Cl–Cu	102.0	98.6
Cl–Cu–Cl	102.8	105.2
C–Cu–C	35.9	36.2
C≡C–C	159.3	160.1
C≡C–S	162.7	157.4
C–S–C	102.0	101.7

Die Alkin-Kupfer-Bindungen (Cu-C) sind mit 199.3 pm (**4a**) bzw. 198.6 pm (**4b**) kürzer als in Kupfer(I)-chloro-Komplexen mit linearen Alkinen (z.B. $[\text{CuCl} \cdot \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3]_2$ (**2**), 201.9 pm) [10]. In dem entsprechenden Kupfer(I)-Komplex mit einem gespannten, thiacyclischen Alkin $[\text{CuCl} \cdot \text{tmtch}]_2$ (**14**) findet man dagegen deutlich kürzere Cu-C-Bindungslängen (194.4 pm) [12]. Die Koordinationsstärke des Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)sulfids gegenüber Kupfer(I)-Ionen ist demnach erwartungsgemäß schwächer als die des gespannten thiacyclischen Alkins, aber stärker als die von linearen Alkinen.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Pulverdiagramme von $[(\text{CuCl})_4 \cdot 2\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2]_n$ (**4**) und $(\text{CuCl})_4 \cdot 2\text{OS}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**5**) mit den Pulverdiagrammen, die aus den Einkristalldatensätzen von **4a** und **4b** berechnet wurden, läßt eine eindeutige Zuordnung der beiden Strukturtypen **4a** und **4b** zu den Verbindungen **4** und **5** zu. So liegt Komplex **4** im festen Zustand ausschließlich in dem polymeren Strukturtyp **4a** vor, während **5** in Form diskreter Moleküle nach **4b** kristallisiert.

4. Diskussion

Am Beispiel der in dieser Arbeit vorgestellten Kupfer(I)-halogenid- und -trifluormethylsulfonat-Komplexe mit heteroatom-verbrückten Bisalkinen der allgemeinen Form $\text{X}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**1**) (X = S, OS, O₂S oder PhP), sowie entsprechender Cu(I)- β -diketonat-Komplexe [13], konnte die Variationsbreite der möglichen Strukturtypen, die das Bisalkin-Ligandensystem bildet, gezeigt werden. In den Komplexen **4–13** variiert das Kupfer(I)-Liganden-Verhältnis von 2:1, 1:1, 1:2 bis 1:3. Über den aus den spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen ermittelten Strukturen dieser Komplexe können folgende allgemeine Aussagen über die Koordinationsweise der verwendeten Bisalkine gemacht werden.

(1) Die Koordination der schwefelverbrückten Bisalkine (Sulfid, Sulfoxid und Sulfon) erfolgt nie über das Heteroatom, sondern generell nur über die Acetylenfunktionen.

(2) Die Sulfid- und Sulfoxid-Liganden besitzen das gleiche Koordinationsverhalten: Jeweils zwei Cu(I)-Fragmente werden über die Acetylenfunktionen durch den Liganden verbrückt.

(3) Der Sulfon-Ligand bildet in Abhängigkeit von dem verwendeten Anion sowohl ein- als auch zweikernige Komplexe.

(4) Der Phenylphosphan-Ligand koordiniert vorzugsweise über das Phosphoratom. Die Strukturen leiten sich von bekannten Strukturelementen der Phosphan-Komplexe ab.

Es zeigt sich demnach, daß die Koordinationsstärke

der Lewis-Basen-Funktionen in den heteroatomverbrückten Bisalkinen **1** gegenüber Cu(I)-Anion-Fragmenten in der Reihenfolge $\text{PhP} > \text{C}\equiv\text{C} > \text{S}$, OS, O₂S abnimmt. Offensichtlich ist ebenfalls, daß für eine chelatisierende Koordination des Neutralliganden über beide Acetylenfunktionen der Winkel zwischen beiden C \equiv C-Bindungen zu groß ist. Wird also nur ein Cu(I)-Fragment an den Liganden gebunden, so erfolgt die Koordination nur über eine der beiden möglichen C \equiv C-Bindungen.

Durch geeignete Wahl des Ligandensystems $\text{X}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ könnte es also möglich werden, gezielt Cu(I)-Komplexe mit einer gewünschten Stöchiometrie und Struktur zu synthetisieren. Solche Cu(I)-Verbindungen mit definierter Zusammensetzung und Struktur sollten für gewisse Anwendungsbereiche von hohem Interesse sein. Ein Beispiel für diese Anwendungen ist z.B. die "chemical vapour deposition", bei der flüchtige Cu(I)-Verbindungen zur Erzeugung dünner Kupfer-Filme eingesetzt werden. Über derartige Verbindungen mit heteroatomverbrückten Bisalkinen wird demnächst berichtet.

5. Experimenteller Teil

Die heteroatom-verbrückten Bisalkine $\text{X}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**1**) (X = S, OS oder O₂S) wurden nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert [2]. Der Phenylphosphan-Ligand **1** (mit X = PhP) wurde analog dazu aus PhPCl_2 und $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ hergestellt. Alle Arbeiten wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Die Aufnahme der spektroskopischen Daten erfolgte auf folgenden Geräten: IR, Perkin-Elmer FT-IR 1720; ¹H- und ³¹P-NMR, Gemini 200 BB (Fa. Varian); ¹³C-NMR, AM-360 (Fa. Bruker).

5.1. Synthese von $[(\text{CuCl})_4 \cdot 2\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2]_n$ (**4**)

2.0 ml (10.3 mmol) $\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ werden bei Raumtemperatur portionsweise mit 366 mg (3.7 mmol) CuCl unter Rühren versetzt. Am Ende der Zugabe erhält man eine deutliche Eintrübung des nun zähflüssigen Reaktionsgemisches. Die gelbe Suspension wird mit 150 ml *n*-Hexan verdünnt und filtriert. Das hellgelbe Produkt wird nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Hexan im Vakuum getrocknet. Ausbeute, 580 mg, 0.74 mmol (80%). Eigenschaften, hellgelbes Pulver, nahezu unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Fp., 105°C (Zersetzung). IR (Nujol); ν 1993 (C \equiv C), 1981 (C=C), 1363, 1235, 1206, 1027, 923, 722, 601, 523 cm^{-1} . ¹H-NMR (CDCl_3 , 200 MHz). δ 1.32 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Anal. Gef.: C, 37.3; H, 4.8. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{S}_2$ (polymer) ber.: C, 36.7; H, 4.6%. Pulver-Diagramm (Cu K α , 2 θ): 9.11 (100), 11.96

(10), 13.74 (10), 15.01, 16.82, 18.24, 18.84, 21.48, 23.73, 25.07, 25.91, 27.61, 27.86, 29.07.

5.2. Synthese von $(\text{CuCl})_4 \cdot 2\text{OS}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (5)

Zu einer Suspension aus 250 mg (2.52 mmol) CuCl in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 400 mg (1.90 mmol) $\text{OS}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach zwölf-stündigem Rühren hat sich eine klare, orangefarbene Lösung gebildet. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockene abdestilliert und der verbleibende Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen. Es wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute, 386 mg, 0.95 mmol (75%). Eigenschaften, gelbes Pulver; löslich in Tetrahydrofuran (THF), CH_2Cl_2 und CHCl_3 , unlöslich in *n*-Hexan und Toluol. Fp. 110°C (Zersetzung). IR (KBr): ν 2970, 2950, 2927, 2900, 2869, 1976 (C≡C), 1475, 1456, 1364, 1238, 1205, 1113, 1107, 1070, 1030, 904, 766, 560 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 1.41 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.6 MHz): δ 30.05 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.11 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 85.56 (C≡C), 124.90 (C≡C) ppm. Anal. Gef.: C, 36.1; H, 4.5; Cu, 30.5. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{S}_2$ (816.6) ber.: C, 35.3; H, 4.4; Cu, 31.1%. Pulver-Diagramm (Cu $\text{K}\alpha$, 2 θ): 7.56 (100), 8.24, 10.64 (75), 11.90 (40), 16.29, 17.60, 19.96, 21.01, 28.11, 28.95, 30.24.

5.3. Synthese von $\text{CuHal} \cdot n\text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (6–9)

Zu einer Lösung von 1 ml (zirka 3.7 mmol) $\text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ in 5 ml THF gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise soviel des entsprechenden Cu(I)-Halogenids bis das zugesetzte Kupfer(I)-Salz gerade noch gelöst wird. Man versetzt mit 150 ml *n*-Hexan und rührt weitere zwei Stunden. Das Produkt wird abfiltriert und im Hochvakuum bei 50°C getrocknet.

5.3.1. $\text{CuCl} \cdot \text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (6) und $\text{CuCl} \cdot 3\text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (7)

Zugesetzte Menge CuCl, 231 mg, 2.33 mmol. Ausbeute, 765 mg, 2.07 mmol (89%) an 6. Eigenschaften, weißes Pulver; mäßig löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 138°C. IR (KBr): ν 3055, 2970, 2926, 2898, 2867, 2206 (unkoordiniert C≡C), 2164 (unkoordiniert C≡C), 1992 (koordiniert C≡C), 1476, 1455, 1438, 1363, 1254, 1202, 1100, 1028, 950, 778, 745, 691, 570, 542, 494, 470, 432 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ 1.21 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.39–7.43, 7.90 (m, 5H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.6 MHz): δ 29.03 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.02 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.78 (C≡C), 117.34 (C≡C), 128.35, 129.90, 132.03, 132.16 (PC_6H_5) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 80.97 MHz): δ -53.58 (s, breit) ppm. Anal. Gef.: C, 58.9; H, 6.8. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ClCuP}$ (369.4) ber.: C, 58.5; H, 6.3%.

Aus dem Filtrat kristallisieren bei 35°C, 190 mg, (0.209 mmol, Ausbeute, 9%) des Komplexes 7. Eigenschaften, weißes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , schwerlöslich in *n*-Hexan. Fp., 124°C. IR (KBr): ν 3051, 2970, 2927, 2898, 2867, 2204 (C≡C), 2162 (C≡C), 1476, 1455, 1438, 1362, 1254, 1202, 1098, 1067, 1026, 1000, 948, 777, 748, 693, 568, 554, 540, 486, 465, 433 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ 1.23 (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.37–7.41, 7.91 (m, 15H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.6 MHz): δ 28.46 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.18 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.76 (C≡C), 115.77 (C≡C), 128.25, 129.18, 131.77, 131.98 (PC_6H_5) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 80.97 MHz): δ -59.25 (s, breit) ppm. Anal. Gef.: C, 70.4; H, 8.1. $\text{C}_{54}\text{H}_{69}\text{ClCuP}_3$ (910.1) ber.: C, 71.3; H, 7.4%.

5.3.2. $\text{CuBr} \cdot 3\text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (8)

Eingesetzte Menge CuBr, 195 mg, 1.35 mmol. Ausbeute, 650 mg, 0.68 mmol (50%). Eigenschaften, weißes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 106°C. IR (KBr): ν 3053, 2969, 2925, 2897, 2866, 2207 (C≡C), 2165 (C≡C), 1476, 1454, 1436, 1362, 1255, 1201, 1098, 1025, 1000, 949, 778, 772, 746, 692, 569, 553, 538, 488, 464, 432 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ 1.22 (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.36–7.39, 7.84 (m, 15H, C_6H_5) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 80.97 MHz): δ -58.43 (s, breit) ppm. Anal. Gef.: C, 67.9; H, 7.6. $\text{C}_{54}\text{H}_{69}\text{BrCuP}_3$ (954.5) ber.: C, 67.9; H, 7.3%.

5.3.3. $\text{CuI} \cdot 2\text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (9)

Eingesetzte Menge CuI, 214 mg, 1.12 mmol. Ausbeute, 110 mg, 0.15 mmol (13%). Eigenschaften, weißes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 116°C. IR (KBr): ν 3075, 3054, 2969, 2949, 2924, 2896, 2865, 2207 (C≡C), 2165 (C≡C), 1476, 1454, 1437, 1362, 1256, 1202, 1099, 1027, 1000, 952, 780, 771, 744, 690, 572, 554, 541, 493, 486, 453, 430 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ 1.25 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.35–7.38, 7.91 (m, 10H, C_6H_5) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 80.97 MHz): δ -54.95 (s, breit) ppm. Anal. Gef.: C, 58.9; H, 6.6. $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{ICuP}_2$ (731.1) ber.: C, 59.1; H, 6.3%.

5.4. Synthese von $(\text{CuOTf})_n \cdot X(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (10–13)

Zu einer Lösung aus 350 mg (1.39 mmol) $\text{CuOSO}_2\text{CF}_3 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ in 20 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur eine klare Lösung der entsprechenden Menge $X(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ in 5 ml Toluol. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden gerührt und anschließend auf zirka ein Fünftel des Volumens eingengt. Nach Zugabe von 150 ml *n*-Hexan bildet sich ein Niederschlag. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird die Lösung auf -35°C gekühlt. Das Produkt wird

abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

5.4.1. $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**10**)

Zugesetzte Menge $\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$, 0.14 ml, 0.72 mmol. Ausbeute, 310 mg, 0.50 mmol (72%). Eigenschaften, gelbes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ; mäßig löslich in Toluol; unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 101°C (Zersetzung). IR (Nujol): ν 1988 (C≡C), 1394, 1371, 1321, 1284, 1251, 1237, 1227, 1177, 1080, 1041, 921, 890, 867, 765, 722, 634, 592, 572, 527, 514, 418, 410 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 1.26 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.6 MHz): δ 29.60 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.47 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.19 (C≡C), 110.14 (C≡C) ppm. Anal. Gef.: C, 26.9; H, 3.0. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_3$ (619.6) ber.: C, 27.1; H, 2.9%.

5.4.2. $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{OS}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**11**)

Zugesetzte Menge $\text{OS}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$, 177 mg, 0.84 mmol. Ausbeute, 424 mg, 0.67 mmol (96%). Eigenschaften, gelbes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ; mäßig löslich in Toluol; unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 115°C (Zersetzung). IR (Nujol): ν 1958 (C≡C), 1937 (C≡C), 1306, 1295, 1241, 1233, 1212, 1190, 1176, 1081, 1034, 1025, 984, 905, 777, 722, 642, 632, 588, 561, 514, 426, 407 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): ν 1.35 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Anal. Gef.: C, 26.1;

H, 3.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}_7\text{S}_3$ (635.56) ber.: C, 26.5; H, 2.9%.

5.4.3. $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{O}_2\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**12**)

Zugesetzte Menge $\text{O}_2\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$, 190 mg, 0.84 mmol. Ausbeute, 424 mg, 0.65 mmol (94%). Eigenschaften, farbloses Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Toluol; unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 110°C (Zersetzung). IR (Nujol): ν 1977 (C≡C), 1937 (C≡C), 1397, 1368, 1343, 1295, 1190, 1176, 1162, 1150, 1119, 1035, 986, 930, 905, 791, 778, 643, 589, 562, 538, 514 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): ν 1.38 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Anal. Gef.: C, 26.2; H, 3.3. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_3$ (651.6) ber.: C, 25.8; H, 2.8%.

5.4.4. $\text{CuOTf} \cdot \text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**13**)

Zugesetzte Menge $\text{PhP}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$, 0.45 ml, zirka 1.66 mmol. Ausbeute, 314 mg, 0.65 mmol (47%). Eigenschaften, farbloses Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ; mäßig löslich in Toluol; unlöslich in *n*-Hexan. Fp., 58°C. IR (Nujol): ν 2208 (unkoord. C≡C), 2166 (unkoord. C≡C), 1972 (koord. C≡C), 1366, 1308, 1233, 1207, 1170, 1024, 951, 916, 778, 746, 722, 691, 636, 572, 531, 470, 431, 402 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ 1.23 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.43–7.51, 7.78 (m, 5H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.6 MHz): δ 29.70 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

Tabelle 3

Kristalldaten der Komplexe **4a** und **4b**

	4a	4b
Summenformel	$(\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{S}_2)_n$	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{S}_2$
Molare Masse (g mol^{-1})	784.6	784.6
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/a$
Formeleinheiten in der Elementarzelle Z	4	2
Meßtemperatur (K)	173	173
Zellparameter		
<i>a</i> (pm)	1454.9(13)	1145.4(2)
<i>b</i> (pm)	1268.1(4)	1195.5(2)
<i>c</i> (pm)	1750.0(12)	1230.2(2)
β (°)	91.45(7)	102.80(2)
Zellvolumen V ($\times 10^6$ pm ³)	3228(4)	1643(1)
Beugungswinkel 2θ (°)	9.0–142.2	5.0–153.0
Wellenlänge (pm)	1.54178	1.54178
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5666	3450
Zahl der symmetrieunabhängigen und signifikanten Reflexe	4219	2963
Zahl der verfeinerten Parameter	307	173
R-Wert	0.149	0.044
Gewichtung	$[\sigma^2(F_o) + (0.35P)^2 + 23.5P]^{-1}$ mit $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$	$[\sigma^2(F) + 0.0001F^2]^{-1}$
Signifikanzgrenze	Keine	$6\sigma(F_o)$
Diffraktometer	Enraf–Nonius CAD 4	
Kristallgröße (mm)	$0.3 \times 0.1 \times 0.1$	$0.2 \times 0.2 \times 0.25$
Linearer Absorptionskoeffizient μ (mm^{-1})	7.3	7.2
Röntgenographische Dichte ρ (g cm^{-3})	1.615	1.586
Restelektronendichte in der letzten	Maximum 4.07	Maximum 0.54
Differenzfourierrechnung (electrons \AA^3)	Minimum –4.15	Minimum –0.68

30.16 (s, C(CH₃)₃), 70.71 (s, breit, C≡C), 120.56 (s, breit, C≡C), 128.91, 131.12, 131.99 (PC₆H₅) ppm. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 80.97 MHz): δ -49.32 (s, breit) ppm. Anal. Gef.: C, 46.3; H, 5.3. C₁₉H₂₃CuF₃O₃PS (482.90) ber.: C, 47.2; H, 4.8.

5.5. Röntgenstrukturanalyse von **4a** und **4b** [14]

Beide Datensätze wurden bei -120°C auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Fa. Enraf-Nonius, CAD4) mit monochromatischer Cu K α -Strahlung gesammelt (ω -2 θ -Scan). Dabei zeigte sich, daß die Kristalle von **4a** von nur mäßiger Qualität waren, die Kristalle von **4b** aber sehr gut streuten. Die Strukturlösung geschah jeweils mit Direkten Methoden [15]. Alle Atome (außer Wasserstoff) wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert (Verwendete Programme: **4a** verfeinert mit SHELXL [16]; **4b** verfeinert mit SHELXTL [17]). Die Positionen der H-Atome wurden berechnet (Reitermodell). Die vollständigen kristallographischen Daten beider Komplexe **4a**

Tabelle 4

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **4a**

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} ($\times 10^{-1}$ pm ²)
Cu(1)	5777(1)	764(1)	1511(1)	23(1)
Cu(2)	6150(1)	-464(1)	-113(1)	22(1)
Cu(3)	5686(1)	1006(1)	4631(1)	23(1)
Cu(4)	5497(1)	911(1)	-3421(1)	23(1)
Cl(1)	5126(2)	1440(2)	439(2)	24(1)
Cl(2)	6296(2)	-836(2)	1155(2)	28(1)
Cl(3)	5140(2)	1985(3)	5597(2)	32(1)
Cl(4)	5615(2)	-727(2)	-3936(2)	30(1)
S(1)	6577(2)	-115(3)	3119(2)	33(1)
S(2)	6281(2)	-355(2)	-1979(2)	26(1)
C(1)	6167(9)	913(9)	2585(6)	24(2)
C(2)	5919(8)	1806(10)	2365(7)	27(3)
C(3)	5660(10)	2933(10)	2391(7)	33(3)
C(4)	6129(14)	3511(12)	1753(10)	53(4)
C(5)	5974(14)	3405(13)	3164(9)	52(4)
C(6)	4619(10)	3078(11)	2290(9)	39(3)
C(7)	6714(9)	475(10)	4001(6)	25(2)
C(8)	7062(10)	799(11)	4611(7)	34(3)
C(9)	7820(7)	1147(11)	5138(7)	27(3)
C(10)	8697(12)	1124(16)	4691(9)	53(4)
C(11)	7831(14)	401(14)	5844(10)	55(5)
C(12)	7638(13)	2277(14)	5411(11)	56(4)
C(21)	6707(8)	10(10)	-1081(6)	24(2)
C(22)	7179(8)	376(10)	-569(7)	26(2)
C(23)	7986(9)	917(10)	-195(7)	29(3)
C(24)	7626(13)	1738(17)	366(10)	62(5)
C(25)	8516(11)	1435(15)	-827(9)	48(4)
C(26)	8601(8)	98(6)	218(5)	55(4)
C(27)	5930(5)	819(5)	-2371(3)	21(2)
C(28)	5719(5)	1750(5)	-2450(3)	24(2)
C(29)	5511(5)	2895(5)	-2301(3)	30(3)
C(30)	6158(4)	3584(7)	-2770(6)	44(4)
C(31)	5702(12)	3037(12)	-1421(8)	42(3)
C(32)	4511(12)	3146(12)	-2498(8)	44(4)

Tabelle 5

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **4b**

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} ($\times 10^{-1}$ pm ²)
Cu(1)	1170(1)	9356(1)	1781(1)	61(1)
Cu(2)	730(1)	8457(1)	-893(1)	65(1)
Cl(1)	1527(1)	9942(1)	142(1)	83(1)
Cl(2)	-225(6)	9239(6)	-2470(6)	79(4)
Cl(21)	-713(11)	9068(12)	-2468(13)	84(3)
Cl(22)	274(17)	9504(20)	-2386(21)	64(5)
S(1)	2362(1)	6976(1)	1154(1)	57(1)
C(1)	1746(3)	7803(2)	2009(2)	48(1)
C(2)	1502(3)	8109(3)	2889(2)	49(1)
C(3)	1287(3)	8050(3)	4041(3)	59(1)
C(4)	1771(5)	6918(4)	4524(4)	87(2)
C(5)	1943(5)	8980(4)	4748(3)	97(2)
C(6)	-49(4)	8119(6)	3981(4)	104(2)
C(7)	1327(3)	7081(3)	-74(3)	52(1)
C(8)	700(3)	6782(3)	-975(3)	54(1)
C(9)	2(3)	6046(3)	-1878(3)	66(1)
C(10)	301(5)	4813(3)	-1546(3)	86(2)
C(11)	373(5)	6298(4)	-2968(3)	90(2)
C(12)	-1320(4)	6253(6)	-1991(4)	109(2)

und die isotropen Temperaturfaktoren.

Bei Komplex **4b** ist ein Chloratom (Cl(2)) zweifach fehlgeordnet. Es wurde mit Besetzungsdichten von 50% (Cl(2)), 35% (Cl(21)) und 15% (Cl(22)) verfeinert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- [1] F. Olbrich, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 365, und dort zitierte Literatur.
- [2] W. Verboom, M. Schoufs, J. Meijer, H.D. Verkruijsse und L. Brandsma, *Rec. J. R. Neth. Chem. Soc.*, 97 (1978) 244.
- [3] O.M. Abu Salah, M.I. Bruce und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 855, und dort zitierte Literatur.
- [4] H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Organometallics*, 12 (1993) 5008; H. Lang, M. Herres und L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66 (1993) 429; S.I. Troyanov, V. Varga und K. Mach, *Organometallics*, 12 (1993) 2197, und dort zitierte Literatur.
- [5] (a) S. Yamazaki und A.J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 3051; (b) R.J. Blau, M.H. Chisholm, K. Folting und R.J. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1582; (c) J. Fornies, E. Lalinde, F. Martinez, M.T. Moreno und A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 271; (d) V.W.-W. Yam, L.-P. Chan und T.-F. Lai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 2939, und dort zitierte Literatur.

- [6] (a) J.T. Gill, J.J. Mayerle, P.S. Welcker, D.F. Lewis, D.A. Ucko, D.J. Barton, D. Stowens und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1155; (b) A. Hengefeld, J. Kopf und R. Nast, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3078; (c) H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler und T.T. Kodas, *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 2954; (d) G.A. Bowmaker, J.V. Hanna, R.D. Hart, P.C. Healy und A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **47** (1994) 25 und dort zitierte Literatur.
- [7] H.O. House, C.-Y. Chu, J.M. Wilkins und M.J. Umen, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 1460.
- [8] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Part 4, *Cu, Organocopper Compounds*, Springer, Berlin, 8th edn., 1987.
- [9] F.L. Carter und E.W. Hughes, *Acta Crystallogr.*, **10** (1957) 801.
- [10] G.G. Aleksandrov, I.R. Golding, S.R. Sterling, A.M. Sladkov, Y.T. Struchkov und I.A. Garbuzova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **29** (1980) 2679; G. Maier, M. Hoppe, H.P. Reisenauer und C. Krüger, *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 1061.
- [11] K.-M. Chi, H.K. Shin, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4293; T.H. Baum und C.E. Larson, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 154; H.L. Aalten, G. von Koten, E. Riethorst und C.H. Stam, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 4140; D.L. Reger und M.F. Huff, *Organometallics*, **9** (1990) 2807; M. Hakansson, K. Wettström und S. Jagner, *J. Organomet. Chem.*, **421** (1991) 347; K. Brantin, M. Hakansson und S. Jagner, *J. Organomet. Chem.*, **474** (1994) 229; J.D. Ferrara, C. Tessier-Youngs und W.J. Youngs, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 2201.
- [12] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **418** (1991) 421.
- [13] Mit den hier vorgestellten Bisalkinen $X(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ konnten auch eine Reihe von Acetylacetonato-Kupfer(I)-Komplexen synthetisiert werden. Hierüber wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden.
- [14] Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der No. CSD-58741 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Göttingen, 1986.
- [16] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93: A Program for the Refining of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS: Release 4.0 for Siemens Crystallographic Research Systems*, 1990.