

Metallorganische Verbindungen des Kupfers
XIV¹ Spaltung der Halogeno-Brücken in den zweikernigen
Alkin-Kupfer(I)-Komplexen $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;
tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) durch die N-haltigen
Lewis-Basen Ammoniak, Anilin, Pyridin und Diethylamin

Gunther Gröger^a, Falk Olbrich^b, Petra Schulte^a, Ulrich Behrens^{a,*}

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

^b Chemisches Institut der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg Universitätsplatz, 2, 39106 Magdeburg, Deutschland

Eingegangen am 25 August 1997

Abstract

The dinuclear alkyne copper(I)-halide complexes $[\text{CuX}(\text{tmtch})]_2$ [tmtch = 3,3,6,6-tetramethyl-1-thiacyclohept-4-yne; $\text{X} = \text{Cl}$ (**2a**), $\text{X} = \text{Br}$ (**2b**), $\text{X} = \text{I}$ (**2c**)] react with the N containing Lewis bases ammonia, aniline, pyridine, and diethylamine to form the mononuclear compounds $[\text{CuX}(\text{N-base})(\text{tmtch})]$ (**5a**: $\text{X} = \text{Cl}$, base = ammonia; **5b**: $\text{X} = \text{Cl}$, base = aniline; **5c**: $\text{X} = \text{Cl}$, base = pyridine; **5d**: $\text{X} = \text{Cl}$, base = diethylamine; **5e**: $\text{X} = \text{Br}$, base = diethylamine; **5f**: $\text{X} = \text{I}$, base = diethylamine). X-ray diffraction studies on all compounds (except **5b**) reveal trigonal-planar coordinated mononuclear Cu(I) complexes with the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond (123.7 pm) in the coordination plane. A strong Cu(I) alkyne interaction with two slightly different Cu–C bond lengths is found: a shorter distance (194.0 pm) to the carbon atom in trans position to the N base and a longer one (195.7 pm) to the carbon atom in trans position to the halide ligand.

Zusammenfassung

Die zweikernigen Kupfer(I)-halogenid-Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmtch})]_2$ [tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin; $\text{X} = \text{Cl}$ (**2a**), $\text{X} = \text{Br}$ (**2b**), $\text{X} = \text{I}$ (**2c**)] reagieren mit den Nhaltigen Lewis-Basen Ammoniak, Anilin, Pyridin und Diethylamin unter Bildung der einkernigen Verbindungen $[\text{CuX}(\text{N-Base})(\text{tmtch})]$ (**5a**: $\text{X} = \text{Cl}$, Base = Ammoniak; **5b**: $\text{X} = \text{Cl}$, Base = Anilin; **5c**: $\text{X} = \text{Cl}$, Base = Pyridin; **5d**: $\text{X} = \text{Cl}$, Base = Diethylamin; **5e**: $\text{X} = \text{Br}$, Base = Diethylamin; **5f**: $\text{X} = \text{I}$, Base = Diethylamin). Röntgenstrukturanalysen von allen Verbindungen (mit Ausnahme von **5b**) zeigen, daß trigonal-planar koordinierte, einkernige Komplexe vorliegen; die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung (123.7 pm) liegt dabei in der Koordinationsebene. Es wird eine starke Cu(I)-Alkin-Wechselwirkung mit zwei leicht unterschiedlichen Cu–C-Bindungslängen gefunden: einem kürzeren Abstand (194.0 pm) zum Kohlenstoffatom in trans-Position zur N-Base und einem längeren Abstand (195.7 pm) zum C-Atom in trans-Position zum Halogenid-Liganden.
© 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Copper(I); Alkynes; Halogeno complexes; Amine complexes; Structure

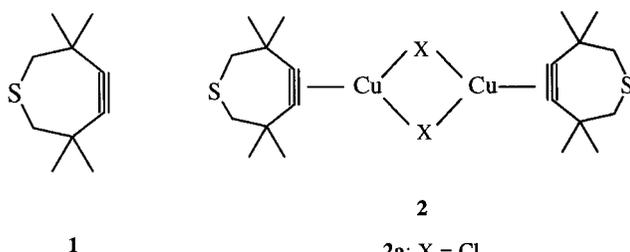
* Corresponding author.

¹ XIII. Mitteilung siehe Literaturzitat [1].

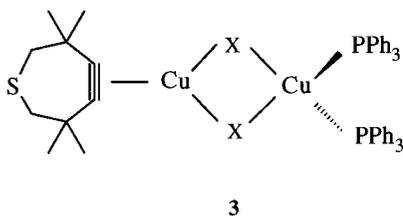
1. Einleitung

Über die Koordination des winkelgespannten cyclischen Alkins 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (Abk. tmtch; Abb. 1) an Kupfer(I)-halogenide wurde von uns schon mehrfach berichtet [1–4]. Das Cycloalkin **1** besitzt wegen seines kleinen C=C–C-Winkels von nur 145.8° [5] besonders gute Ligandeneigenschaften, so daß stabilere Kupfer(I)-halogenid-Komplexe entstehen als mit gestreckten, acyclischen Alkinen [1]. Das Cycloheptin tmtch (**1**) bildet dabei die zweikernigen Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$ (**2**) (X = Cl, Br, I) [4].

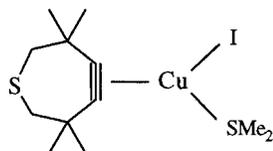
Die Lewis-Base Triphenylphosphan (PPh_3) ist fähig, in den Komplexen **2** einen tmtch-Liganden zu verdrängen und durch zwei PPh_3 -Moleküle zu ersetzen (Bildung der Komplexe **3**) [2]. Demgegenüber reagiert Dimethylsulfid (DMS) nur mit **2c** unter Spaltung der Iodbrücken zu der einkernigen Verbindung $[\text{CuI}(\text{dms})(\eta^2\text{-tmtch})]$ (**4**) [3]. Weiterführend berichten wir jetzt über Reaktionen der Alkin–Kupfer(I)-halogenid-Komplexe **2** mit stickstoffhaltigen Lewis-Basen.



2
2a: X = Cl
2b: X = Br
2c: X = I



3
3a: X = Cl
3b: X = Br
3c: X = I



4

2. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Die zweikernigen Alkin–Kupfer(I)-Komplexe $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})]_2$ (**2**) (X = Cl, Br, I; tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin) reagieren in Tetrahydrofuran mit einem leichten Überschuß des entsprechendenamins (Amin = Ammoniak, Anilin, Pyridin und Diethylamin) unter Spaltung der Halogenbrücken zu den farblosen bis schwach gelblichen einkernigen Additionsprodukten $[\text{CuX}(\eta^2\text{-tmtch})(\text{amin})]$ (**5a–5f**). Auch mit einem größeren Überschuß an Amin wird keine Substitution der am Kupfer(I)-Ion verbliebenen Halogeno- oder Alkinliganden beobachtet. Die Umsetzung von $[\text{CuCl}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (analog zu **2a** gebaut [6]) mit den oben genannten Aminen liefert keine isolierbaren Komplexe vom Typ **5**, sondern lediglich Zersetzungsprodukte.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten für die einkernigen Komplexe **5** aufgelistet. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte der zweikernigen Ausgangskomplexe **2** und des freien Alkins **1** aufgeführt. Man beobachtet eine geringfügige Verschiebung der Wellenzahlen der C=C-Streckschwingungen von 9 bis 26 cm^{-1} zu kleineren Werten beim Übergang von **2** nach **5**. Zwischen den verschiedenen Aminkomplexen **5b** bis **5f** ist für die C=C-Streckschwingung kein signifikanter Unterschied zu beobachten. Lediglich der Ammoniak-Komplex **5a** zeigt geringfügig höhere $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Werte als die übrigen Aminkomplexe **5**. Bei den ^{13}C -NMR-Daten ist ebenfalls keine wesentliche Änderung der C=C-Resonanzen beim Übergang von den zweikernigen Komplexen **2**

Tabelle 1

Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **5** (zum Vergleich sind die Daten der Komplexe **2** und des freien Alkins **1** ebenfalls aufgeführt)

Komplex	IR (cm^{-1} ; Nujol) [$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$]	^{13}C -NMR (ppm; CDCl_3)[$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$]
5a	1998, 1972	110.1 ^d
5b	1992, 1965	109.2
5c	1994, 1968	—
5d	1992, 1965	106.8
5e	1993, 1966	111.2
5f	1989, 1962	112.7
2a	2007, 1981 ^a	109.1 ^b
2b	2005, 1981 ^a	110.5 ^b
2c	2015, 1980 ^a	112.2 ^b
1	2188, 2161	108.5 ^c

^a Werte aus [4].

^b Werte aus [2].

^c Wert aus [7].

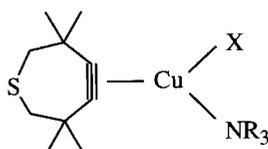
^d Lsgm. CD_2Cl_2 .

zu den einkernigen Verbindungen **5** festzustellen. In der Reihe der Halogeno-Liganden nimmt die Tieffeldverschiebung des C≡C-Signals zum Iodo-Liganden hin leicht zu.

Die ¹H-NMR-Spektren (360 MHz; Lsgm. CD₂Cl₂) der Komplexe **5** zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei Raumtemperatur beobachtet man neben den Resonanzen des Aminliganden jeweils ein scharfes Singulett für die CH₂- und CH₃-Gruppen des Cycloalkin-Liganden. Sowohl die Ringinversion des Siebenrings als auch die Rotation des Liganden um die Kupfer-Alkin-Bindung unterliegen also einem schnellen dynamischen Prozeß. Bei Temperaturerniedrigung verbreitern sich zunächst die beiden Singulets und spalten schließlich unterhalb von 200 K zu zwei Singulets im Falle der CH₃-Resonanzen und zwei AB-Dubletts im Falle der CH₂-Resonanzen auf. Die Ringinversion des Siebenrings, die axiale und aquatoriale Positionen ausmittelt, wird also langsam. Dadurch beobachtet man für die CH₂-Gruppen ein AB-Spinsystem. Wäre die Rotation des Alkin-Liganden eingeschränkt und die Ringinversion noch schnell, so würde man zwei Singulets für die beiden CH₂-Gruppen finden. Für den Pyridin-Komplex **5c** beträgt die freie Aktivierungsenthalpie ΔG[#] der Siebenringinversion 39 kJ/mol. Praktisch der gleiche Wert (ΔG[#] = 40 kJ/mol) wird für den freien Cycloalkinliganden gemessen. Die Werte für ΔG[#] wurden dabei mittels der Eyring-Gleichung ermittelt.

Die Aminliganden in den einkernigen Komplexen **5** lassen sich reversibel gegeneinander austauschen. Setzt man z.B. den Pyridinkomplex **5c** mit überschüssigem Diethylamin um, so entsteht in quantitativer Ausbeute der Komplex **5d**. Umgekehrt läßt sich der Diethylamin-Komplex **5d** durch Reaktion mit überschüssigem Pyridin wieder quantitativ in den Komplex **5c** überführen. Bei der Umsetzung der Aminkomplexe **5c** und **5d** mit Triphenylphosphan entsteht Komplex **3** (mit X = Cl). Dabei wird sowohl das Amin sowie zur Hälfte der Alkinligand durch PPh₃ substituiert.

Die recht schwache Koordination der Aminliganden zeigt sich auch beim Versuch, die Chloro-Komplexe **5a–5d** zu sublimieren (150°C; 0.25 Torr). Man beobachtet Abspaltung des Amins; im Sublimat wird ausschließlich der zweikernige Ausgangskomplex **2a** gefunden.

**5**

- 5a:** X = Cl, NR₃ = NH₃
5b: X = Cl, NR₃ = C₆H₅NH₂
5c: X = Cl, NR₃ = C₅H₅N
5d: X = Cl, NR₃ = NHEt₂
5e: X = Br, NR₃ = NHEt₂
5f: X = I, NR₃ = NHEt₂

3. Röntgenographische Untersuchungen [8]

Die Strukturen der Komplexe **5a**, **5c**, **5d**, **5e** und **5f** wurden röntgenographisch bestimmt. Einkristalle wurden jeweils aus Tetrahydrofuran-Lösung erhalten, die vorsichtig mit Cyclopentan überschichtet wurde. Die Kristalldaten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das Phasenproblem wurde in allen Fällen mittels Direkter Methoden gelöst (Programm SHELXS-86 [9]). Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHELXL-93 vorgenommen [10]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome in idealisierten Positionen berechnet). In den Tabellen 3–7 sind die Atomparameter, in Tabelle 8 ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet; die Abb. 1–3 zeigen die Molekülstrukturen mit Angabe der Atomnumerierung.

Alle Komplexe **5** besitzen die gleiche Molekülstruktur. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal-planar von dem Halogeno-Liganden, dem Amin und der C≡C-Dreifachbindung des Alkinliganden umgeben, wobei die C≡C-Bindung im wesentlichen in der Koordinationsebene liegt (max. Abweichung von der Cu,X,N-Ebene mit 17.3 pm für C(10) in Komplex **5c**). Die Kupfer-Halogenid-Bindungs-längen (221.8–223.3 pm für die Chlorokomplexe **5a**, **5c**, **5d**; 235.1 pm für den Bromokomplex **5e** und 253.1 pm für den Iodokomplex **5f**) sind um 1–3 pm kürzer als die entsprechenden Cu–X-Abstände in den Halogenid-verbrückten zweikernigen Komplexen **2** und **3** [1,2]. Die Cu–N-Bindungs-längen liegen in einem Bereich zwischen 198.7 pm (**5a**) und 202.3 pm (**5d**). Das kleinste Amin (NH₃) bildet die kürzeste Bindung zum Cu(I)-Ion aus und nicht die stärkste Base NHEt₂ bzw. das Amin mit der besten Rückbindungsfähigkeit (Pyridin). Die Alkin-Kupfer-Bindungen variieren in ihrer Länge von 193.2 bis 196.5 pm, wobei kein deutlicher Einfluß des Halogenid- oder Aminliganden auf die Stärke der Kupfer-Alkin-Bindung festzustellen ist. Dagegen nimmt bei den zweikernigen Phosphankomplexen **3** der Cu–C-Abstand vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin deutlich zu (194.4 pm für **3a**, 196.4 pm für **3b** und 198.5 pm für **3c**) [2]. Man beobachtet zwei etwas unterschiedliche Cu–C-Bindungs-längen zum Alkin: einen etwas kürzeren Abstand (Cu–C(10)) trans-ständig zum Amin und einen etwas längeren Abstand (Cu–C(11)) trans-ständig zum Halogenid. Die Länge der C=C-Dreifachbindung beträgt in allen Komplexen innerhalb der Standardabweichungen 123.7 pm (Mittelwert für alle fünf Komplexe **5**). Damit wird derselbe Wert wie im zweikernigen μ-Chloro-Komplex **2a** gefunden (123.5 pm [1]).

Im Vergleich zum monomeren Dimethylsulfid-Komplex **4** wird für Verbindung **5f** ein um 2.3 pm längerer Cu–I Abstand gefunden. Demgegenüber ist die Cu–Alkin-Bindung in **5f** um 1.6 pm kürzer. Hier macht sich die deutlich stärkere Basizität des Amins NHEt₂

Tabelle 2

Kristallographische Daten für **5a**, **5c**, **5d**, **5e** und **5f**

	5a	5c	5d	5e	5f
Summenformel	C ₁₀ H ₁₉ ClCuNS	C ₁₅ H ₂₁ ClCuNS	C ₁₄ H ₂₇ ClCuNS	C ₁₄ H ₂₇ BrCuNS	C ₁₄ H ₂₇ ICuNS
Molare Masse (g mol ⁻¹)	284.31	346.38	340.42	384.88	431.87
Meßtemperatur (K)	173	173	293	295	173
Strahlung	Cu-K _α	Mo-K _α	Cu-K _α	Mo-K _α	Mo-K _α
Kristallgröße (mm ³)	0.1/0.1/0.5	0.3/0.3/0.4	0.1/0.2 /0.5	0.2/0.2/0.6	0.1/0.1/0.4
Kristallklasse	monoklin	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> (pm)	594.3(1)	900.75(7)	1298.0(2)	1333.57(2)	1018.2(2)
<i>b</i> (pm)	1633.9(3)	2083.9(2)	1405.4(2)	1439.41(2)	1436.4(3)
<i>c</i> (pm)	1371.2(2)	943.77(7)	1966.7(3)	1970.88(4)	1233.9(2)
β (°)	98.57(1)	110.27(1)	—	—	91.44(3)
Zellvolumen (nm ³)	1.3166(4)	1.6618(2)	3.5877(9)	3.7832(1)	1.8041(6)
Formeleinheiten	4	4	8	8	4
<i>d</i> (ber) (g cm ⁻³)	1.434	1.384	1.260	1.351	1.590
μ (mm ⁻¹)	5.397	1.587	4.043	3.364	3.024
Beugungswinkel (2Θ _{max})	153	49	130	46	55
Unabhängige	2779	2436	3060	2631	4139
Reflexe					
Signifikante Reflexe (>2σ _I)	2703	2291	2429	2234	3364
Verfeinerte	136	180	175	175	173
Parameter					
R-Werte (I >2σ _I)	R1 = 0.037 wR2 = 0.105	R1 = 0.030 wR2 = 0.072	R1 = 0.047 wR2 = 0.124	R1 = 0.029 wR2 = 0.066	R1 = 0.038 wR2 = 0.090
R-Werte (alle	R1 = 0.038	R1 = 0.033	R1 = 0.066	R1 = 0.038	R1 = 0.047
Reflexe)	wR2 = 0.106	wR2 = 0.075	wR2 = 0.138	wR2 = 0.073	wR2 = 0.094
Restelektronen-lichte (e/Å ³)	0.69/−0.50	0.27/−0.31	0.44/−0.25	0.32/−0.33	1.37/−1.52

gegenüber dem Dimethylsulfid-Liganden bemerkbar. Dadurch ist das Kupferatom des Komplex **5f** elektronenreicher und kann nun den Cycloalkinliganden, der ein guter π-Akzeptor ist, fester binden als das Cu-Atom in Komplex **4**.

Tabelle 3

Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²×10⁻¹) für **5a**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Cu(1)	1850(1)	5774(1)	1123(1)	19(1)
S(1)	−2594(1)	6943(1)	3409(1)	29(1)
Cl(1)	3254(1)	4504(1)	1244(1)	28(1)
N(1)	2064(3)	6066(1)	−267(1)	25(1)
C(10)	849(3)	6031(1)	2371(1)	20(1)
C(11)	332(3)	6612(1)	1799(1)	20(1)
C(12)	−976(4)	7387(1)	1618(2)	23(1)
C(13)	−3260(4)	7205(2)	975(2)	32(1)
C(14)	325(5)	8047(1)	1143(2)	33(1)
C(15)	−1352(4)	7684(1)	2651(2)	28(1)
C(16)	−158(4)	6339(1)	3961(2)	26(1)
C(17)	636(4)	5645(1)	3326(2)	21(1)
C(18)	−1113(4)	4951(1)	3159(2)	28(1)
C(19)	2911(4)	5312(2)	3851(2)	29(1)

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{*ij*}-Tensors.

4. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Ausgangskomplexe **2** erfolgte nach [4]. Alle Arbeiten wurden unter Argon-oder Stick-

Tabelle 4

Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²×10⁻¹) für Sc

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Cu(1)	493(1)	6417(1)	134(1)	28(1)
Cl(1)	368(1)	6319(1)	2430(1)	45(1)
S(1)	−3260(1)	5681(1)	−4575(1)	42(1)
C(10)	−1320(3)	6004(1)	−1336(3)	26(1)
C(11)	−460(3)	6208(1)	−2013(3)	26(1)
C(12)	−164(3)	6240(1)	−3471(3)	28(1)
C(13)	1575(3)	6105(2)	−3264(3)	42(1)
C(14)	−666(3)	6894(1)	−4230(3)	34(1)
C(15)	−1191(3)	5696(2)	−4445(3)	34(1)
C(16)	−3181(3)	5239(2)	−2882(3)	39(1)
C(17)	−2760(3)	5632(1)	−1407(3)	30(1)
C(18)	−4098(4)	6090(2)	−1434(4)	49(1)
C(19)	−2436(4)	5171(2)	−71(3)	41(1)
N(1)	2607(3)	6830(1)	617(2)	30(1)
C(1)	3854(3)	6555(2)	1669(3)	37(1)
C(2)	5360(4)	6803(2)	2090(3)	45(1)
C(3)	5600(4)	7365(2)	1451(4)	48(1)
C(4)	4339(4)	7652(2)	383(4)	45(1)
C(5)	2863(4)	7373(2)	−22(3)	35(1)

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{*ij*}-Tensors.

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **5d**

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	2244(1)	7893(1)	3021(1)	45(1)
Cl(1)	709(1)	7245(1)	2830(1)	57(1)
S(1)	3313(1)	9576(1)	5033(1)	72(1)
N(1)	3074(2)	7366(2)	2236(2)	49(1)
C(1)	2726(3)	7747(3)	1573(2)	57(1)
C(2)	2716(3)	8810(3)	1563(2)	64(1)
C(3)	3071(3)	6314(3)	2242(2)	58(1)
C(4)	3478(3)	5934(3)	2899(2)	64(1)
C(10)	2180(3)	8617(3)	3855(2)	47(1)
C(11)	3057(3)	8726(3)	3614(2)	46(1)
C(12)	4102(3)	9133(3)	3712(2)	50(1)
C(13)	4556(3)	9570(3)	3071(2)	60(1)
C(14)	4824(3)	8359(3)	3986(2)	59(1)
C(15)	3937(3)	9921(3)	4239(2)	62(1)
C(16)	1948(3)	9643(4)	4825(2)	68(1)
C(17)	1486(3)	8789(3)	4444(2)	57(1)
C(18)	1478(4)	7902(4)	4881(3)	77(1)
C(19)	379(3)	9030(4)	4221(3)	72(1)

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

stoffschutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: PE 1720x FT-JR (Perkin-Elmer); ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: AC 250 P (Bruker), AM 360 (Bruker) und WM 400 (Bruker); Röntgenmessungen: CAD4 (Enraf-Nonius, Cu-Strahlung), P4 (Siemens, Mo-Strahlung) und CCD-Smart-System (Siemens, Mo-Strahlung).

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **5e**

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7718(1)	2088(1)	3057(1)	51(1)
Br(1)	9301(1)	2767(1)	2886(1)	79(1)
S(1)	6689(1)	414(1)	5056(1)	120(1)
N(1)	6932(2)	2601(2)	2273(2)	60(1)
C(10)	7781(2)	1353(2)	3883(2)	58(1)
C(11)	6931(2)	1274(2)	3647(2)	52(1)
C(12)	5912(2)	880(2)	3754(2)	61(1)
C(13)	5224(3)	1640(3)	4029(2)	90(1)
C(14)	5457(3)	473(3)	3105(2)	81(1)
C(15)	6063(3)	99(3)	4275(2)	87(1)
C(16)	8005(3)	337(4)	4835(2)	110(2)
C(17)	8471(3)	1171(3)	4463(2)	83(1)
C(18)	8494(4)	2037(5)	4907(3)	134(2)
C(19)	9532(3)	910(4)	4230(3)	122(2)
C(1)	6933(3)	3638(3)	2264(3)	89(1)
C(2)	6555(4)	4018(3)	2915(3)	105(2)
C(3)	7270(3)	2230(4)	1615(2)	89(1)
C(4)	7253(4)	1206(4)	1593(3)	106(2)

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 7

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10$) für **5f**

	x	y	z	U(eq)
I(1)	9539(1)	9412(1)	2046(1)	40(1)
Cu(1)	11991(1)	9704(1)	2089(1)	21(1)
S(1)	15218(1)	7391(1)	1335(1)	38(1)
N(1)	12105(2)	10930(2)	2868(2)	25(1)
C(1)	11503(4)	10923(3)	3947(3)	37(1)
C(2)	12065(5)	10149(4)	4645(3)	52(1)
C(3)	11550(4)	11700(2)	2188(3)	35(1)
C(4)	12256(4)	11785(3)	1132(3)	47(1)
C(10)	12849(3)	8668(2)	1373(2)	21(1)
C(11)	13716(3)	9183(2)	1745(2)	22(1)
C(12)	15153(3)	9306(2)	1973(3)	26(1)
C(13)	15468(4)	9125(4)	3171(3)	45(1)
C(14)	15657(3)	10267(2)	1649(3)	36(1)
C(15)	15833(3)	8572(2)	1258(3)	28(1)
C(16)	13810(3)	7394(2)	402(3)	33(1)
C(17)	12505(3)	7762(2)	853(3)	26(1)
C(18)	11985(4)	7102(3)	1699(3)	38(1)
C(19)	11502(4)	7882(3)	-92(3)	41(1)

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

4.1. Synthese von $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{NH}_3)]$ (**5a**)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ (**2a**) in 40 ml THF wird bei -78°C eine Lösung aus 0.20 ml (4.0 mmol) getrocknetem Ammoniak in 10 ml THF getropft. Man entfernt das Kältebad und rührt ca. 1 h, wobei die Lösung aufklart. Es wird wieder auf -40°C gekühlt, mit weiteren 0.20 ml (4.0 mmol) Ammoniak versetzt und noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird i. Vak. auf wenige Milliliter eingengt und mit 20 ml Cyclopentan überschichtet. Über Nacht kristallisieren 0.50 g (94%) **5a** in Form farbloser Nadeln aus. Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in n-Hexan und Cyclopentan. Fp., 240°C (Zers.). IR (Nujol): ν 3337, 3287, 3245, 3212 (NH); 1998, 1972 (C=C); 1615, 1403, 1363, 1357, 1278, 1262, 1235, 846, 836 cm^{-1} ; Elementaranal. Gef.: C, 42.7; H, 6.6; N, 4.1. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClCuNS}$ (284.3) ber.: C, 42.2; H, 6.7; N, 4.9%. ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 1.20 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.20 (s, 3H, NH_3); 2.77 (s, 4H, SCH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 62 MHz): δ 26.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 51.6 (SCH_2); 110.1 (C=C) ppm.

4.2. Synthese von $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$ (**5b**)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ (**2a**) in 40 ml THF wird eine Lösung aus 0.687 ml (7.52 mmol) getrocknetem, frisch destilliertem Anilin in 10 ml THF getropft und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 5 ml THF gelöst, die

Tabelle 8
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und-winkel (°) der Komplexe **5**

Bindung	5a	5c	5d	5e	5f
Cu–X	223.3(1)	221.8(1)	222.3(1)	235.1(1)	253.1(1)
Cu–N	198.7(2)	199.3(2)	202.3(3)	200.8(3)	200.8(3)
Cu–C(10)	193.9(2)	194.0(3)	193.2(4)	194.2(4)	194.8(3)
Cu–C(11)	194.9(2)	195.6(2)	196.0(4)	195.6(3)	196.5(3)
C(10)≡C(11)	124.1(3)	123.7(4)	124.4(5)	123.0(4)	123.2(4)
X–Cu–N	102.6(1)	100.6(1)	101.4(1)	101.8(1)	101.6(1)
X–Cu–C(10)	107.2(1)	110.1(1)	108.7(1)	107.9(1)	108.5(1)
X–Cu–C(11)	144.3(1)	147.0(1)	145.9(1)	144.7(1)	145.0(1)
N–Cu–C(11)	112.8(1)	112.0(1)	112.7(1)	113.4(1)	113.3(1)
N–Cu–C(10)	150.0(1)	148.9(1)	149.8(1)	150.2(1)	150.0(1)
C(11)≡C(10)–C	147.3(2)	147.7(3)	146.3(4)	147.4(3)	147.6(3)
C(10)≡C(11)–C	146.3(2)	146.7(3)	146.6(4)	145.4(3)	146.2(3)

X = Halogen

Lösung filtriert und mit 70 ml Cyclopentan überschichtet. Bei 7°C kristallisieren über Nacht 0.64 g (94%) **5b** in Form von farblosen Nadeln aus. Löslichkeit: gut in THF, Chloroform und Toluol, schlecht in n-Hexan und Cyclopentan. Fp., 244°C (Zers.). IR (Nujol): ν 3248, 3213, 3132 (NH); 1992, 1966 (C=C); 1605, 1496, 1363, 1360, 1274, 1248, 1235, 1083, 753 cm^{-1} . Elementaranal. Gef.: C, 53.2; H, 6.5; N, 3.7. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClCuNS}$ (360.4) ber.: C, 53.3; H, 6.4; N, 3.9%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ 1.21 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.80 (s, 4H, SCH_2); 6.70–7.15 (m, 5H, Ph) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): δ 26.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 35.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 51.5 (SCH_2); 109.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 115.5 (p- C_6H_5); 119.0 (o- C_6H_5); 129.3 (m- C_6H_5) ppm.

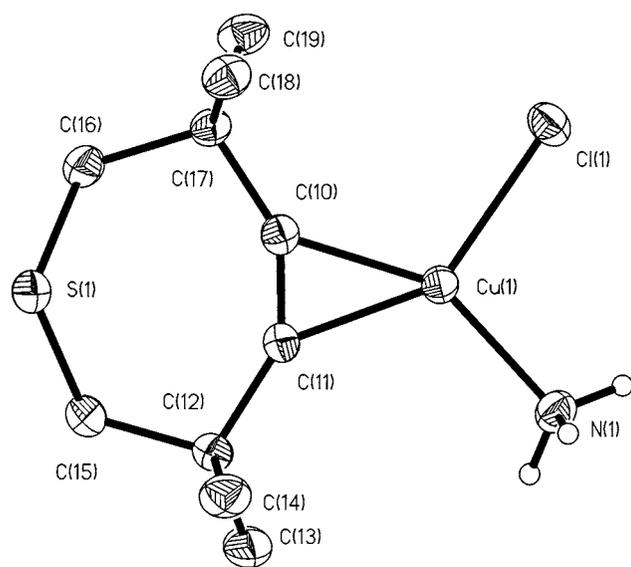


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{NH}_3)]$ (**5a**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome am Cycloheptin)

4.3. Synthese von $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{py})]$ (**5c**)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ (**2a**) in 40 ml THF wird bei -19°C eine Lösung aus 0.22 ml (2.8 mmol) getrocknetem Pyridin in 10 ml THF getropft und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene klare, leicht gelbe Lösung wird bis auf ca. 6 ml Volumen eingeeengt und mit 20 ml Cyclopentan überschichtet. Über Nacht kristallisieren 0.49 g (75%) leicht gelbliche Würfel von **5c** aus. Löslichkeit: wie bei **5b**. Fp. 222°C (Zers.). IR (Nujol): ν 1994, 1968 (C=C); 1604, 1484, 1444, 1415, 1360, 1279, 1264, 1254, 1065, 847, 757 cm^{-1} . Elementaranal. Gef.: C, 52.1; H, 6.1; N, 4.2. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClCuNS}$ (346.4) ber.: C, 52.0; H, 6.1; N, 4.0%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 360 MHz): δ 1.22 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.79 (s, 4H, SCH_2); 7.50 (m, 2H, py), 7.90 (m, 1H, py), 8.77 (m, 2H, py) ppm.

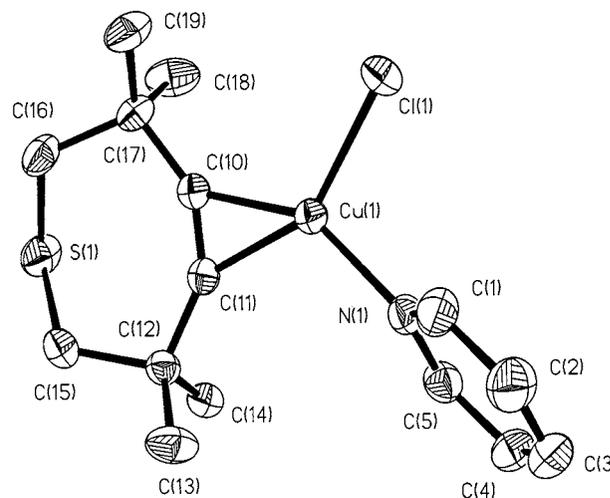


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})(\text{py})]$ (**5c**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome)

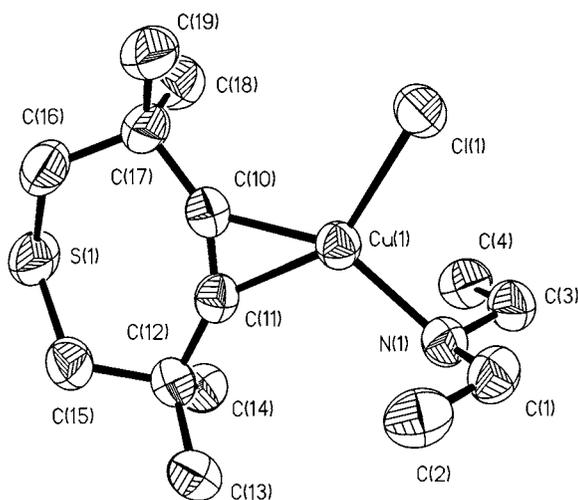


Abb. 3. Molekülstruktur von $[\text{CuI}(\text{tmth})(\text{NHEt}_2)]$ (**5d**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome) (Die Molekülstrukturen von **5e** und **5f** sehen genauso aus.)

4.4. Synthese von $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{NHEt}_2)]$ (**5d**)

Die Darstellung von **5d** geschieht wie unter 4.3 beschrieben aus 0.50 g (0.94 mmol) $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ (**2a**) und 0.39 ml (3.8 mmol) getrocknetem Diethylamin. Man erhält 0.54 g (84%) farblose Nadeln von **5d**. Löslichkeit: wie bei **5b**. Fp., 291°C (Zers.). IR (Nujol): ν 3230 (NH); 1992, 1965 (C=C); 1366, 1358, 1328, 1273, 1259, 1247, 1152, 1081, 1029, 844, 826 cm^{-1} . Elementaranal. Gef.: C, 49.3; H, 8.1; N, 3.8. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ClCuNS}$ (340.4) ber.: C, 49.4; H, 8.0; N, 4.1%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 1.26 (s, 12H, CH_3); 1.36 (t, 6H, NCH_2CH_3); 2.78 (s, 4H, SCH_2); 2.91 (q, 4H, NCH_2CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): δ 15.5 (NCH_2CH_3); 26.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 46.0 (NCH_2CH_3); 51.5 (SCH_2); 106.8 (C=C) ppm.

4.5. Synthese von $[\text{CuBr}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{NHEt}_2)]$ (**5e**)

Zu einer farblosen Suspension von 0.50 g (0.80 mmol) $[\text{CuBr}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ in 40 ml THF wird bei -19°C eine Lösung aus 0.32 ml (3.2 mmol) getrocknetem Diethylamin in 10 ml THF getropft. Die entstandene klare Lösung wird zur Trockene eingedunstet, das erhaltene farblose Pulver in 75 ml warmem Cyclopentan gelöst und die leicht trübe Lösung filtriert. Bei Raumtemp. fallen 0.21 g Edukt aus. Die überstehende Lösung wird auf -20°C abgekühlt, wobei 0.36 g (59%) farblose Nadeln von **5e** auskristallisieren. Fp., 248°C (Zers.). IR (Nujol): ν 3224 (NH); 1993, 1966 (C=C); 1365, 1361, 1323, 1272, 1260, 1246, 1149, 1076, 1024, 844, 822 cm^{-1} . Elementaranal. Gef.: C, 43.4; H, 6.9; N, 3.4. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BrCuNS}$ (384.9) ber.: C,

43.7; H, 7.1; N, 3.6%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ 1.28 (s, 12H, CH_3); 1.36 (t, 6H, NCH_2CH_3); 2.80 (s, 4H, SCH_2); 2.93 (q, 4H, NCH_2CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): δ 15.5 (NCH_2CH_3); 26.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 46.3 (NCH_2CH_3); 51.6 (SCH_2); 111.2 (C=C) ppm.

4.6. Synthese von $[\text{CuI}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{NHEt}_2)]$ (**5f**)

Zu einer gelblichen Suspension von 0.21 g (0.29 mmol) $[\text{CuI}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})]_2$ in 20 ml THF wird bei -19°C eine Lösung aus 0.12 ml (1.2 mmol) getrocknetem Diethylamin in 5 ml THF getropft. Die entstandene klare, gelbliche Lösung wird bis auf ca. 3 ml eingedunstet und mit 20 ml Cyclopentan überschichtet, wobei nach einiger Zeit 0.16 g (63%) farblose, tafelförmige Kristalle ausfallen. Fp., 280°C (Zers.). IR (Nujol): ν 3260 (NH); 1989, 1962 (C=C); 1369, 1361, 1323, 1274, 1260, 1248, 1150, 1074, 1008, 846, 827 cm^{-1} . Elementaranal. Gef.: C, 38.9; H, 6.2; N, 3.3. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{CuINS}$ (431.9) ber.: C, 38.9; H, 6.3; N, 3.2%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 1.29 (s, 12H, CH_3); 1.32 (t, 6H, NCH_2CH_3); 2.82 (s, 4H, SCH_2); 2.94 (q, 4H, NCH_2CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62 MHz): δ 15.2 (NCH_2CH_3); 27.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)$); 27.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 36.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 46.6 (NCH_2CH_3); 51.8 (SCH_2); 112.7 (C=C) ppm.

Anerkennung

Wir danken der Universität Bremen (Dr E. Lork) und der Fa. Siemens für die Erstellung von röntgenographischen Datensätzen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit

Bibliographie

- [1] P. Schulte, G. Schmidt, C.-P. Kramer, A. Krebs, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 530 (1997) 95.
- [2] F. Olbrich, U. Behrens, G. Schmidt, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 463 (1993) 249.
- [3] F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 456 (1993) 293.
- [4] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 418 (1991) 421.
- [5] J. Haase, A. Krebs, Z. Naturforsch. A27 (1972) 624.
- [6] G.G. Aleksandrov, I.R. Gol'ding, S.R. Sterlin, A.M. Sladkov, Yu.T. Struchkov, I.A. Garbuzova, V.T. Aleksanyan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 12 (1980) 2679 (Engl. Transl., p. 1857).
- [7] A. Krebs, H. Kimling, Tetrahedron Lett. (1970) 761; Liebigs Ann. Chem., (1974) 2074.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FACHINFORMATIONSZENTRUM KARLSRUHE, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH,

D-76344 Eggenstein- Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407994, CSD-407995, CSD-407996, CSD-407997 und CSD-407998 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] G.M. Sheldrick, SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, 1986.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXL-93: Program for the Refining of Crystal Structures, Göttingen, 1993.