

# Metallorganische Verbindungen des Kupfers und Silbers XV<sup>1</sup>. Synthese und Struktur von Alkin-Silber(I)-Komplexen des Typs [AgX( $\eta^2$ -Cycloalkin)] (X = NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, BF<sub>4</sub>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO, CF<sub>3</sub>COO, Hexafluoracetylacetonat; Cycloalkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin-1,1-dioxid)

Petra Schulte, Ulrich Behrens \*

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

Eingegangen am 10 März 1998

## Abstract

The strained cycloheptynes **1** (S-alkyne) and **2** (SO<sub>2</sub>-alkyne) react with the silver salts AgNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>2</sub>, AgCN, AgBF<sub>4</sub>, AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, AgCH<sub>3</sub>COO, AgCF<sub>3</sub>COO and Ag(hfac) (hfac = hexafluoroacetylacetonate) to form the complexes [Ag(NO<sub>3</sub>)(S-alkyne)] (**3**), [Ag(NO<sub>2</sub>)(S-alkyne)] (**4**), [Ag(CN)(S-alkyne)] (**5**), [Ag(BF<sub>4</sub>)(S-alkyne)] (**6**), [Ag(BF<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(S-alkyne)] (**7**), [Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(S-alkyne)] (**8**), [Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(S-alkyne)]·CH<sub>3</sub>CN (**9**), [Ag(CH<sub>3</sub>COO)(S-alkyne)]·1/2 CH<sub>3</sub>CN (**10**), [Ag(CF<sub>3</sub>COO)(S-alkyne)] (**11**), [Ag(hfac)(S-alkyne)] (**12**), [Ag(hfac)(SO<sub>2</sub>-alkyne)] (hfac = Hexafluoracetylacetonat) (**13**), and [Ag(hfac)(dms)(SO<sub>2</sub>-alkyne)] (dms = dimethylsulfide) (**14**). The structures of the silver(I) compounds **5**, **7**, **9**, **10**, **12**, and **13** were determined by X-ray diffraction. In addition the copper(I) complex [Cu(BF<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(S-alkyne)] (**15**) was characterized by crystal structure analysis. The compounds **5**, **7**, **9**, **12**, and **15** produce polymeric chains in the solid state. Compound **10** crystallizes in form of a polymeric network whereas complex **13** consists of monomeric units. The results of our investigation clearly demonstrate that the interaction between the silver(I) ion and the C≡C bond is much weaker than the corresponding copper(I)-alkyne interaction.

## Zusammenfassung

Die gespannten Cycloheptine **1** (S-Alkin) und **2** (SO<sub>2</sub>-Alkin) reagieren mit den Silbersalzen AgNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>2</sub>, AgCN, AgBF<sub>4</sub>, AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, AgCH<sub>3</sub>COO, AgCF<sub>3</sub>COO, und Ag(hfac) (hfac = Hexafluoracetylacetonat) zu den Komplexen [Ag(NO<sub>3</sub>)(S-Alkin)] (**3**), [Ag(NO<sub>2</sub>)(S-Alkin)] (**4**), [Ag(CN)(S-Alkin)] (**5**), [Ag(BF<sub>4</sub>)(S-Alkin)] (**6**), [Ag(BF<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(S-Alkin)] (**7**), [Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(S-Alkin)] (**8**), [Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(S-Alkin)]·CH<sub>3</sub>CN (**9**), [Ag(CH<sub>3</sub>COO)(S-Alkin)]·1/2 CH<sub>3</sub>CN (**10**), [Ag(CF<sub>3</sub>COO)(S-Alkin)] (**11**), [Ag(hfac)(S-Alkin)] (**12**), [Ag(hfac)(SO<sub>2</sub>-Alkin)] (hfac = Hexafluoracetylacetonat) (**13**) und [Ag(hfac)(dms)(SO<sub>2</sub>-Alkin)] (dms = Dimethylsulfid) (**14**). Die Strukturen der Silber(I)-Verbindungen **5**, **7**, **9**, **10**, **12** und **13** wurden röntgenographisch bestimmt. Zudem wurde der Kupfer(I)-Komplex [Cu(BF<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(S-Alkin)] (**15**) durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Verbindungen **5**, **7**, **9**, **12** und **15** bilden im festen Zustand polymere Ketten aus. Verbindung **10** kristallisiert in Form eines polymeren Netzwerks während Komplex **13** aus monomeren Einheiten aufgebaut ist. Unsere Untersuchungen zeigen eindeutig,

\* Corresponding author. Fax: +40 41232893.

<sup>1</sup> XIV. Mitteilung siehe Literaturzitat [1].

daß die Bindung zwischen dem Silber(I)Ion und der C≡C-Gruppe viel schwächer ist als die entsprechende Kupfer(I)-Alkin-Bindung. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

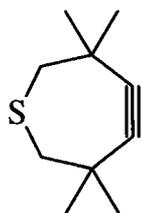
**Schlüsselwörter:** Silver(I); Copper(I); Cycloalkynes; Alkyne complexes; X-ray structure

## 1. Einleitung

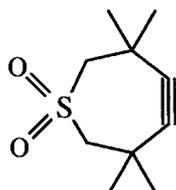
Über die Koordination von cyclischen Alkinen an Kupfer(I)-Verbindungen wurde von uns schon mehrfach berichtet [1,2,26]. Hiernach können die gespannten und damit aktivierten Cycloheptine **1** (Abk.: S-Alkin) und **2** (Abk.: SO<sub>2</sub>-Alkin) mit Kupfer(I)-Verbindungen besonders stabile Alkin-Komplexe bilden. Da mit dem S-Alkin **1** sowohl eine  $\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ - als auch eine S-Koordination des Alkin-Liganden möglich ist, können hierbei auch Verbindungen mit verbrückendem Alkin entstehen. Durch die Oxidation der Thioetherfunktion zum Sulfoxid ist beim SO<sub>2</sub>-Alkin **2** dagegen die S-Koordination wirkungsvoll blockiert.

Es gibt nur wenige gut charakterisierte Alkin-Silber(I)-Komplexe. Von folgenden sechs Alkin-Silber(I)-Verbindungen liegen Kristallstrukturanalysen vor: Von dem Salz  $[\text{Ag}(\text{TBC})_2]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (TBC = 1,2:5,6:9,10-Tribenzocyclododeca-1,5,9-trien-3,7,11-triin) [3], von drei polymer gebauten Verbindungen  $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{Diiin})]_n$  (Diiin = 1,6-Cyclododecadiin, 1,7-Cyclododecadiin und 1,8-Cyclotetradecadiin) [4], von dem vierkernigen Komplex  $[\text{Ag}_4(\text{hfac})_4(4\text{-Octin})_2]$  (hfac = Hexafluoracetylacetonat) [5] sowie der einkernigen Verbindung  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]$  [5]. Ferner existiert noch die Klasse der Bis(alkinyl)-metallato-silber(I)Komplexe [6]. Hier handelt es sich aber nicht um echte Alkin-Silber(I)-Koordinationsverbindungen, sondern um heterometallische Komplexe mit Alkinyl-Liganden.

Weiterführend berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der ersten CycloheptinKomplexe des Silber(I)-Ions.



**1**



**2**

## 2. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Die Darstellung der  $[\text{AgX}(\text{Cycloalkin})]$ -Komplexe erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Silber(I)-Salze (AgX) mit dem Cycloalkin im Verhältnis 1:1. Als Lösungsmittel dienten Diethylether, Acetonitril bzw. Tetrahydrofuran. Folgende Komplexe konnten analysenrein gewonnen werden:  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{S-Alkin})]$  (**3**),  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)(\text{S-Alkin})]$  (**4**),  $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{S-Alkin})]$  (**5**),  $[\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{S-Alkin})]$  (**6**),  $[\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]$  (**7**),  $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{S-Alkin})]$  (**8**),  $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]$  (**9**),  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{S-Alkin})] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$  (**10**),  $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{S-Alkin})]$  (**11**),  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{S-Alkin})]$  (**12**),  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{SO}_2\text{Alkin})]$  (hfac = Hexafluoracetylacetonat) (**13**) und  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{dms})(\text{SO}_2\text{-Alkin})]$  (dms = Dimethylsulfid) (**14**). Mit Silberchlorid und dem Cycloalkin trat keine Reaktion ein. Zur Darstellung des Silbernitrat-Komplexes **3** und der Hexafluoracetylacetonat-Komplexe **12** und **14** wurde zunächst der Dimethylsulfid-Silber(I)-Komplex  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{dms})]$  bzw.  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{dms})]$  hergestellt und mit den Alkinen **1** bzw. **2** umgesetzt. Die Verbindungen **7** und **9** entstehen beim Umkristallisieren der Substanzen **6** bzw. **8** aus Acetonitril. Komplex **13** bildet sich beim Kristallisieren von **14** aus Diethylether/Cyclopentan.

Die festen, farblosen Substanzen sind lichtempfindlich, aber stabil in Gegenwart von Luftsauerstoff. Wegen ihres polymeren Baus sind die Komplexe **3** bis **11** nur in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dimethylsulfid gut löslich. In Lösung zersetzen sich die Verbindungen langsam unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Für Vergleichszwecke wurden drei Kupfer(I)-Komplexe,  $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]$  (**15**),  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{S-Alkin})]$  (**16**) und  $[\text{Cu}(\text{hfac})(\text{S-Alkin})]$  (hfac = Hexafluoracetylacetonat) (**17**) hergestellt. Die Kupfer-Verbindungen **15** und **16** wurden nach [7] aus  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  bzw.  $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$  und dem S-Alkin synthetisiert, Verbindung **17** wurde durch Umsetzung von  $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]$  und  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{dms})]$  gewonnen (siehe auch [8]).

Die genaue Zusammensetzung aller Komplexe wurde elementaranalytisch und <sup>1</sup>H-NMRspektroskopisch bestimmt. Die charakteristischen IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **3** bis **17** sind in Tabelle 1 mit den Werten der freien Cycloalkine **1** und **2** verglichen. Danach erfolgt für die Silber(I)-Komplexe **3** bis **14** eine

Änderung der Valenzschwingung der Dreifachbindung um 82 bis  $115\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen, was die Koordination der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit an das  $\text{Ag(I)}$ -Ion belegt. Bei der Koordination von Silber(I)-triflat an 1,6-Cyclodecadiin wurde eine etwas kleinere Änderung der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung von 52 bzw.  $64\text{ cm}^{-1}$  gefunden [4]. Im Vergleich zu den Kupfer(I)-Komplexen **15** bis **17**, bei denen eine Verschiebung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung von 174 bis  $184\text{ cm}^{-1}$  erfolgt, wird für die  $\text{Ag(I)}$ -Komplexe **3** bis **14** eine deutlich geringere Koordinationsverschiebung beobachtet. Die Bindung des Silber(I)-Ions an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung ist somit schwächer als die des Kupfer(I)-Ions. Für das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der acetylenischen Kohlenstoffatome beobachtet man bei der Komplexierung mit dem Silberion eine geringe Hochfeldverschiebung von 3.7 bis 6.1 ppm. Eine ähnliche Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen (0.1 bis 5.9 ppm) wurde kürzlich auch für einige Alkin-hexafluoracetylacetonato-silber(I)-Komplexe gefunden [5]. Für die Kupfer(I)-Komplexe **15** bis **17** wird praktisch keine Änderung der Resonanz der Alkin-C-Atome bei der Komplexierung beobachtet.

Tabelle 1  
Ausgewählte spektroskopische Daten der Liganden **1** und **2** sowie der Komplexe **3** bis **17**

Substanz	IR (KBr; $\text{cm}^{-1}$ )	$^{13}\text{C}$ -NMR (ppm)
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$
<b>Liganden</b>		
<b>1</b>	2188, 2161 <sup>c</sup>	108.5 <sup>c</sup>
<b>2</b>	2177 <sup>d</sup>	101.7 <sup>d</sup>
<b>Ag-Komplexe</b>		
<b>3</b>	2071	–
<b>4</b>	2068	–
<b>5</b>	2068	–
<b>6</b>	2079	103.7
<b>7</b>	2069	103.1
<b>8</b>	2084	103.1
<b>9</b>	2075	–
<b>10</b>	2060	103.6
<b>11</b>	2071	–
<b>12</b>	2082	102.4
<b>13</b>	2082	97.1
<b>14</b>	2093	98.0
<b>Cu-Komplexe</b>		
<b>15</b>	2008, 1987	107.1 <sup>a</sup>
<b>16</b>	2008, 1984 <sup>a</sup>	108.2 <sup>a</sup>
<b>17</b>	2004, 1979	107.5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Werte aus [7].

<sup>b</sup> Wert aus [8].

<sup>c</sup> Siehe auch [9].

<sup>d</sup> Werte aus [10].

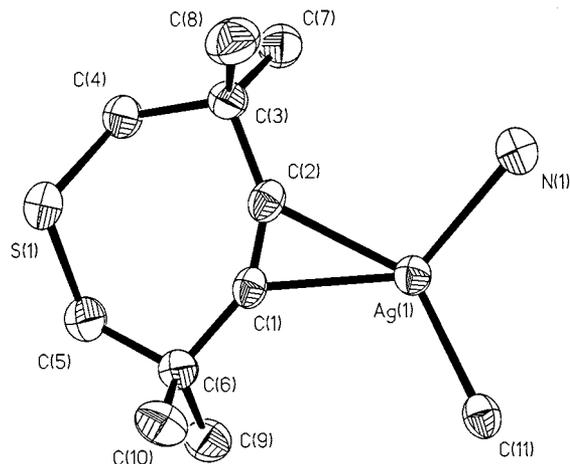


Abb. 1. Asymmetrische Einget von  $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{S-Alkin})]_n$  (**5**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome).

Die vollständigen spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

### 3. Röntgenographische Untersuchungen [11]

Die Strukturen der Komplexe **5**, **7**, **9**, **10**, **12**, **13** (zwei Modifikationen) und **15** wurden röntgenographisch bestimmt. Die Einkristalle der Substanzen **7**, **9**, **10** und **15** wurden durch Abkühlen von gesättigten Acetonitril/Diethylether-Lösungen erhalten. Einkristalle von **12** und **13** wurden aus Diethylether/Cyclopentan gewonnen, **5** wurde aus Acetonitril/Cyclopentan kristallisiert. Die Kristalldaten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das Phasenproblem wurde in allen Fällen mittels *Direkter Methoden* gelöst (Programm SHELXS-86 [12]). Die Ver-

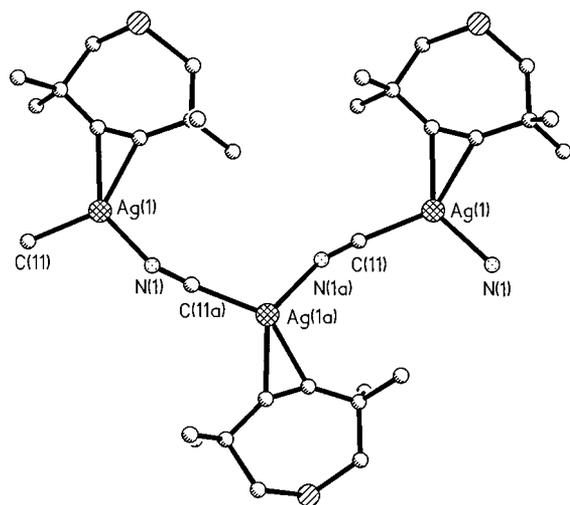


Abb. 2. Darstellung des polymeren, kettenförmigen Baus von  $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{S-Alkin})]_n$  (**5**).

Tabelle 2  
Kristallographische Daten für 5, 7 und 15

	5	7	15	9	10	12	13'	13''
Summenformel	$C_{11}H_{16}AgNS$	$C_{12}H_{19}AgBF_4NS$	$C_{12}H_{19}BCuF_4NS$	$C_{15}H_{22}AgF_3N_2O_3S$	$C_{26}H_{41}Ag_2NO_4S_2$	$C_{15}H_{17}AgF_6O_4S$	$C_{15}H_{17}AgF_6O_4S$	$C_{15}H_{17}AgF_6O_4S$
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	302.2	404.0	359.7	507.3	711.5	483.2	515.2	515.2
Meltemperatur (K)	173	153	153	153	153	173	173	173
Strahlung	Cu-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>						
Kristallgröße	0.15 × 0.15 × 0.11	0.6 × 0.3 × 0.2	0.6 × 0.35 × 0.15	0.3 × 0.2 × 0.1	1.0 × 0.36 × 0.5	0.8 × 0.5 × 0.5	0.7 × 0.5 × 0.4	0.7 × 0.6 × 0.5
Kristallklasse	rhombisch	rhombisch	rhombisch	rhombisch	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	Pbca	Pbca	Pbca	$P2_1/m$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$
a (pm)	889.6(2)	1348.0(4)	1273.0(3)	1348.9(2)	931.3(3)	1022.9(2)	1168.3(5)	2430.7(3)
b (pm)	1152.8(4)	1404.5(4)	1399.7(5)	1384.9(3)	1712.1(9)	1630.6(3)	1192.5(2)	670.0(1)
c (pm)	1251.3(3)	1722.9(4)	1727.1(7)	2212.1(8)	1050.2(4)	1129.2(2)	1349.8(3)	2387.3(3)
α (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	107.03(2)	100.70(3)	95.68(3)	95.96(1)
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1283.2(6)	3262(2)	3077(2)	4132(2)	1601(1)	1850.7(6)	1871.3(10)	3866.9(9)
Formeleinheiten	Z = 4	Z = 8	Z = 8	Z = 8	Z = 2	Z = 4	Z = 4	Z = 8
d(ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	1.564	1.645	1.553	1.631	1.476	1.734	1.829	1.770
μ (mm <sup>-1</sup> )	13.8 <sup>a</sup>	1.39	1.58	1.22	1.38	1.26	1.26	1.22
Beugungswinkel (2θ <sub>max</sub> )	153°	55°	55°	60°	50°	55°	55°	55°
Indexbereich h; k; l	0/11; 0/14; 0/15	-2/17; -18/18; -	0/16; 0/18; 0/22	-2/19; -2/19; -	-2/11; -2/20; -	-6/13; -4/21; -	-15/11; -15/15; -	-31/1; -1/8; -
Unabhängige Reflexe	1559	3779	3545	6059	12/12	14/14	17/17	30/31
Signifikante Reflexe	1442 (> 2σI)	3156 (> 2σI)	2624 (> 2σI)	3968 (> 2σI)	3681 (> 2σI)	3476 (> 2σI)	3407 (> 2σI)	3306 (> 2σI)
Verfeinerte Parameter	134	189	189	245	184	233	342	279
R-Werte (I > 2σI)	R <sub>1</sub> = 0.027 wR <sub>2</sub> = 0.066	R <sub>1</sub> = 0.031 wR <sub>2</sub> = 0.073	R <sub>1</sub> = 0.040 wR <sub>2</sub> = 0.089	R <sub>1</sub> = 0.060 wR <sub>2</sub> = 0.136	R <sub>1</sub> = 0.032 wR <sub>2</sub> = 0.078	R <sub>1</sub> = 0.042 wR <sub>2</sub> = 0.101	R <sub>1</sub> = 0.039 wR <sub>2</sub> = 0.097	R <sub>1</sub> = 0.030 wR <sub>2</sub> = 0.077
R-Werte (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.032 wR <sub>2</sub> = 0.068	R <sub>1</sub> = 0.041 wR <sub>2</sub> = 0.078	R <sub>1</sub> = 0.063 wR <sub>2</sub> = 0.099	R <sub>1</sub> = 0.101 wR <sub>2</sub> = 0.161	R <sub>1</sub> = 0.035 wR <sub>2</sub> = 0.081	R <sub>1</sub> = 0.051 wR <sub>2</sub> = 0.104	R <sub>1</sub> = 0.054 wR <sub>2</sub> = 0.105	R <sub>1</sub> = 0.037 wR <sub>2</sub> = 0.081
Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	0.50/-0.51	0.96/-0.62	0.51/-1.07	1.82/-2.18	1.07/-0.97	0.97/-2.09	0.69/-0.65	0.58/-1.01

<sup>a</sup> Absorptionskorrektur durchgeführt [14].

Tabelle 3  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **5**

Bindungslängen			
Ag(1)–C(1)	223.7(5)	Ag(1)–C(2)	225.1(5)
Ag(1)–N(1)	221.5(5)	Ag(1)–C(11)	214.0(6)
C(1)–C(2)	121.3(8)	C(11)–N(1a)	115.1(7)
Ag(1)⋯S(1b)	309.1(2)		
Bindungswinkel			
N(1)–Ag(1)–C(11)	113.9(2)	C(1)–Ag(1)–C(11)	111.3(2)
N(1)–Ag(1)–C(2)	101.0(2)	C(1)–Ag(1)–C(2)	31.4(2)
S(1b)–Ag(1)–C(11)	99.7(2)	S(1b)–Ag(1)–N(1)	91.8(2)
S(1b)–Ag(1)–C(1)	97.1(2)	S(1b)–Ag(1)–C(2)	92.4(2)
Ag(1)–C(11)–N(1)	168.0(5)	Ag(1)–N(1)–C(11)	154.3(5)
C(2)–C(1)–C(6)	149.9(5)	C(1)–C(2)–C(3)	148.2(5)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: N(1a)  $-0.5+x, 1.5-y, 2.0-z$ ; S(1b)  $0.5-x, 1.0-y, 0.5+z$ .

feinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHELXL-93 bzw. SHELXL-97 vorgenommen [13]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Für die H-Atome wurde das übliche Reitermodell verwendet.

### 3.1. Struktur von $[Ag(CN)(S-Alkin)]_n$ (**5**)

In der Tabelle 3 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt. Die asymmetrische Einheit von **5** wird von einem Silber(I)-Kation, einem Cyanid-Anion und einem S-Alkin-Liganden gebildet und ist in Abb. 1 dargestellt. Im festen Zustand liegt  $[Ag(CN)(S-Alkin)]$  (**5**) als geknicktes, kettenförmiges Polymer aus AgCN-Bausteinen vor (Abb. 2). Die AgCN-Kette liegt dabei parallel zur kristallographischen x-Achse. Es besteht eine gewisse Verwandtschaft zur Struktur des festen Silbercyanids, in dem bekanntlich lineare AgCN-Ketten vorhanden sind [15]. In **5** ist das AgCN-Polymer allerdings sowohl am Ag(I)-Ion als auch am C- und N-Atom gewinkelt (siehe Tabelle 3). Am Silber(I)-Ion sind also zwei Cyano-Liganden koordiniert. Die Ag–C-Bindung ist fester (214.0(6) pm) als die Ag–N-Bindung (221.5(5) pm). Eine bei verbrückenden  $CN^-$ -Liganden häufig auftretende Fehlordnung von C- und N-Atom wird bei Verbindung **5** nicht beobachtet. Am Silber(I)-Ion ist weiterhin der S-Alkin-Ligand über seine  $C\equiv C$ -Dreifachbindung koordiniert, wodurch das Ag(I)-Ion im Polymer **5** die Koordinationszahl 3 erhält. Die Bindungslängen Ag–C(Alkin) betragen 223.7(5) bzw. 225.1(5) pm. Addiert man den Metallradius des Silbers (144.5 pm [16]) und den kovalenten Bindungsradius eines sp-hybridisierten C-Atoms (70.4 pm [17]), kommt man auf einen berechneten Wert der Ag–C-Bindungslänge von 214.9 pm. Das Alkin bei **5** ist also nur schwach gebunden. Bei dem tetramer aufgebauten Kupfer(I)-Komplex  $[Cu(CN)(S-Alkin)]$  [18], wo das

Cu(I)-Ion ebenfalls trigonal planar von zwei Cyano-Liganden und dem S-Alkin koordiniert ist, führt eine analoge Betrachtung zu einem Cu–C-Erwartungswert von 198.2 pm (Metallradius Cu 127.8 pm [16]). Gefunden wird hier ein Cu–C-Abstand von 195.4(3) pm [18]. Das Kupfer(I)-Ion vermag somit das S-Alkin sehr viel fester zu binden als das Silber(I)-Ion.

Die Länge der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung des am Ag(I)-Ion koordinierten S-Alkins beträgt 121.3(8) pm. Damit wird im Vergleich zum freien S-Alkin ( $C\equiv C$ -Länge 120.9 pm [19]) nur eine geringfügige Aufweitung der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung von 0.4 pm durch die Metall-Koordination beobachtet. Auch dieser Befund belegt die nur schwache Wechselwirkung der  $C\equiv C$ -Einheit mit dem Ag(I)-Ion. Für den analog zusammengesetzten, tetramer aufgebauten Kupferkomplex  $[Cu(CN)(S-Alkin)]$  [18] wird eine  $C\equiv C$ -Bindungslänge von 122.7(3) pm beobachtet. Die Aufweitung der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung durch die Koordination des Cu(I)-Ions beträgt hier 1.8 pm.

Zwischen den Ketten aus den  $[Ag(CN)(S-Alkin)]$ -Einheiten bestehen schwache Wechselwirkungen, die aus Kontakten herrühren, die das Ag(I)-Ion zu Schwefelatomen benachbarter S-Alkin-Liganden ausbildet ( $Ag(1)\cdots S(1')$  309.1(2) pm). Wegen dieser schwachen Ag–S-Bindung befindet sich das Ag(I)-Ion auch nicht exakt in der trigonalen Ebene, die die koordinierten Atome C1, C2, C11 und N1 definieren, sondern liegt 21.3 pm oberhalb dieser Ebene in Richtung des Schwefelatoms S(1') verschoben.

### 3.2. Struktur von $[Ag(BF_4)(CH_3CN)(S-Alkin)]_n$ (**7**) und $[Cu(BF_4)(CH_3CN)(S-Alkin)]_n$ (**15**)

In der Tabelle 4 sind ausgewählte Abstände und

Tabelle 4  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **7** und **15**

<b>7</b>		<b>15</b>	
Bindungslängen			
Ag(1)–N(1)	218.7(3)	Cu(1)–N(1)	193.1(2)
Ag(1)–C(1)	222.5(3)	Cu(1)–C(1)	196.9(2)
Ag(1)–C(2)	220.9(3)	Cu(1)–C(2)	196.4(3)
Ag(1)–S(1a)	251.3(1)	Cu(1)–S(1a)	229.1(1)
C(1)–C(2)	122.2(4)	C(1)–C(2)	123.2(4)
Ag(1)⋯F(4)	276.8(2)	Cu(1)⋯F(4)	268.8(2)
Bindungswinkel			
N(1)–Ag(1)–S(1a)	104.1(1)	N(1)–Cu(1)–S(1a)	104.1(1)
N(1)–Ag(1)–C(1)	111.2(1)	N(1)–Cu(1)–C(1)	109.7(1)
S(1a)–Ag(1)–C(2)	109.3(1)	S(1a)–Cu(1)–C(2)	107.5(1)
C(1)–Ag(1)–C(2)	32.0(1)	C(1)–Cu(1)–C(2)	36.5(1)
Ag(1)–N(1)–C(11)	168.9(3)	Cu(1)–N(1)–C(11)	171.5(2)
N(1)–C(11)–C(12)	178.9(4)	N(1)–C(11)–C(12)	178.3(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: S(1a)  $0.5+x, y, 0.5-z$ .

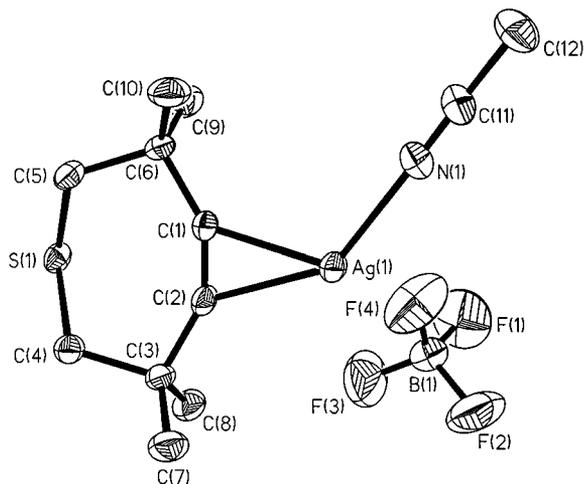


Abb. 3. Asymmetrische Einget von  $[\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]_n$  (**7**).

Winkel aufgeführt. Die Komplexe **7** und **15** kristallisieren isotyp, die Elementarzellen haben ähnliche Gitterkonstanten (Tabelle 2). Während bei den b- und c-Achsen kaum Unterschiede festzustellen sind, wird bei der Silber-Verbindung eine um 75.0 pm längere a-Achse gefunden. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem  $[\text{M}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]$ -Fragment, das für die Silber(I)-Verbindung in Abb. 3 dargestellt ist. Beide Komplexe bilden eine lineare Kettenstruktur dadurch aus, daß der S-Alkin-Ligand über seine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung und sein S-Atom zwei Metallatome verbrückt (siehe Abb. 4). Die Metall(I)-Ionen sind trigonal-planar von der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkins, der Thioether-Funktion des nächsten Alkins und dem Stickstoff-Donor eines koordinierten Acetonitril-Lösungsmittelmolekuls umgeben. Das Tetrafluoroborat-Ion ist nicht an das Metallzentrum gebunden. Das Fluoratom F(4), das dem Metall am nächsten gelegen ist, ist bei der Cu-Verbindung 268.8(2) pm und bei der Ag-Verbindung 276.8(2) pm entfernt. Zum Vergleich

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für **9** (Zum Vergleich sind auch einige Werte für **16** [7] mit aufgeführt)

<b>9</b>		<b>16</b>	
Bindungslängen			
Ag(1)–N(1)	224.6(5)	Cu(1)–O(1)	198.9(4)
Ag(1)–O(1)	257.2(4)	Cu(1)–C(1)	197.0(4)
Ag(1)–C(1)	225.6(5)	Cu(1)–C(2)	196.2(4)
Ag(1)–C(2)	223.3(5)	Cu(1)–S(1a)	229.9(2)
Ag(1)–S(1a)	251.4(1)	C(1)–C(2)	123.3(7)
C(1)–C(2)	122.7(7)		
Bindungswinkel			
N(1)–Ag(1)–O(1)	92.0(2)		
N(1)–Ag(1)–C(1)	105.0(2)		
N(1)–Ag(1)–C(2)	136.6(2)		
N(1)–Ag(1)–S(1a)	111.5(1)		
O(1)–Ag(1)–C(1)	108.2(2)		
O(1)–Ag(1)–C(2)	104.2(2)		
O(1)–Ag(1)–S(1a)	93.0(1)		
C(1)–Ag(1)–C(2)	31.7(2)		
C(1)–Ag(1)–S(1a)	136.8(1)		
C(2)–Ag(1)–S(1a)	107.6(1)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: S(1a)  $0.5+x$ ,  $y$ ,  $0.5-z$ .

wird für ein koordiniertes Tetrafluorborat-Ion in einem kürzlich publizierten Bis(alkinyl)titanocen-Ag-Komplex ein Ag–F-Abstand von 247 pm gefunden [20]. Als Resultat der  $\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Koordination des Alkins an das Metallatom ergibt sich eine geringfügige Verlängerung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, die beim Kupfer-Komplex (123.2(4) pm) etwas stärker aufgeweitet ist als beim Silber-Komplex (122.2(4) pm).

Die Metallradien von Kupfer (127.8 pm) und Silber (144.5 pm [16]) unterscheiden sich um 16.7 pm. Sofern das Alkin von beiden Metallen gleich stark an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gebunden wird, wäre für den Ag–C-Abstand eine um 16.7 pm längere Bindung zu erwarten [21]. Die Röntgenstrukturdaten belegen aber, daß die Differenzen fast 26 pm betragen. Daraus muß geschlossen werden, daß das Silber viel schwächer an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gebunden ist als Kupfer. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den bereits dargelegten IR-spektroskopischen Befunden. Die Differenz der beiden Metall-Schwefel-Abstände beträgt 22.2 pm, die Differenz in den zwei Metall-Stickstoff-Abständen 25.6 pm.

### 3.3. Struktur von $\{[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})] \cdot \text{CH}_n\text{CN}\}_n$ (**9**) und Vergleich mit $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{S-Alkin})]_n$ (**16**)

Im Gegensatz zur Substanz  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{S-Alkin})]_n$  (**16**), von der solvatfreie Einkristalle aus Tetrahydrofuran gezüchtet werden konnten [7], ist die analog

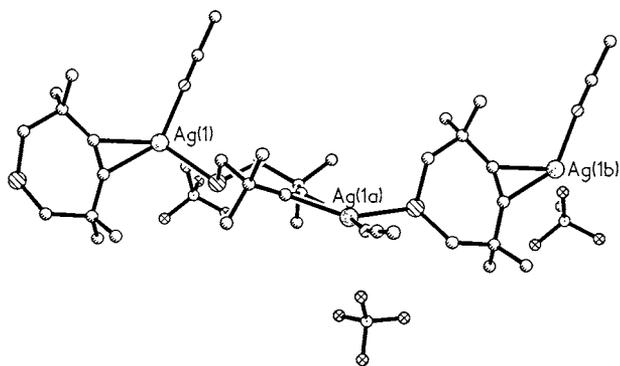


Abb. 4. Darstellung des polymeren, kettenförmigen Baus von  $[\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]_n$  (**7**).

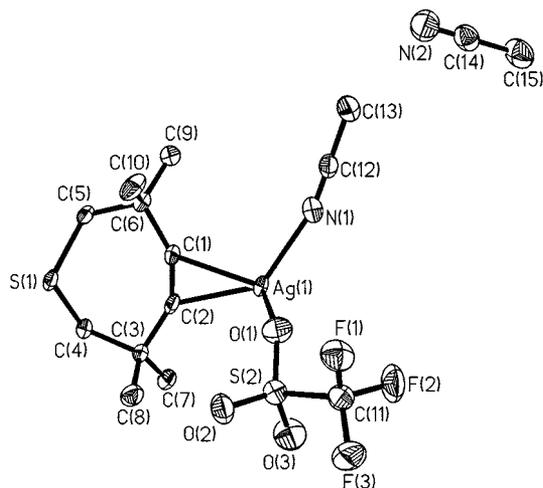


Abb. 5. Asymmetrische Einheit von  $\{[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$  (**9**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome).

zusammengesetzte Silberverbindung  $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{S-Alkin})]_n$  (**8**) in THF unlöslich. Deshalb wurde **8** in Acetonitril gelöst und mit dem gleichen Volumen Diethylether überschichtet. Nach mehreren Wochen bei  $-30^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle gezüchtet werden, die allerdings Acetonitril als Kristallsolvens enthalten und die Zusammensetzung  $\{[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$  (**9**) besitzen. Damit resultieren für die Kupfer- und Silberkomplexe unterschiedliche Kristallstrukturen. In der Tabelle 5 sind ausgewählte Abstände und Winkel von **9** und **16** aufgeführt. Abb. 5 zeigt die asymmetrische Einheit von **9**. Beide Verbindungen **9** und **16** liegen im Kristall als lineare polymere Ketten vor, wobei die Metallzentren über die S- und  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Funktion des thiacyclischen Alkins verbrückt werden (siehe Abb. 6 und 7). Auffällig ist die unterschiedliche Taktizität der Trifluormethansulfonat-Reste. Im Silberpolymer sind sie isotaktisch (vorne/hinten auf der selben Seite) und bei dem Kupferpolymer

syndiotaktisch angeordnet. Die parallelen, polymeren Ketten werden bei der Silberverbindung durch eine Acetonitril-Lösungsmittelschicht voneinander getrennt. In dem solvatfreien Cu-Komplex **16** ist das Kupfer trigonal-planar umgeben. Das größere Silberatom bildet eine verzerrt-tetraedrische Geometrie aus, da zusätzlich der N-Donor des koordinierten Acetonitrils gebunden ist. Ein deutlicher Unterschied der Koordinationsfähigkeit von Acetonitril und dem Trifluormethansulfonat-Anion zeigt sich in der Differenz von 32.6 pm, um welche der Ag–N- gegenüber dem Ag–O-Abstand verkurzt ist (siehe Tabelle 5). Die Längendifferenz der Metall-C(Alkin)-Bindung zwischen dem Silber- und Kupferkomplex **9** und **16** beträgt ca. 28 pm. Damit wird Silber wiederum viel schwächer an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gebunden als Kupfer, denn bei gleich starker Koordination wäre aufgrund der unterschiedlichen Metallradien von Kupfer und Silber lediglich eine Bindungslängendifferenz von 16.7 pm zu erwarten (vergl. hierzu auch die Diskussion im Abschnitt 3.2). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den IR-spektroskopischen Befunden. Die Differenz der beiden Metall-Schwefel-Abstände (**9** versus **16**) beträgt 21.5 pm, die Differenz in den beiden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen 0.6 pm.

#### 3.4. Struktur von $\{[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{S-Alkin})] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (**10**)

In der Tabelle 6 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt. Die asymmetrische Einheit von **10** besteht aus einem  $\text{Ag}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{S-Alkin})$ -Fragment sowie einem halben Acetonitril-Molekül. Das Kristallsolvens Acetonitril liegt auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe und ist fehlgeordnet. Die Struktur besteht aus dimeren Untereinheiten  $\text{Ag}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{S-Alkin})_2$ , die auf einer Spiegelebene der Raumgruppe  $P2_1/m$  liegen und in Abb. 8 dargestellt sind. Hier verbrücken die Acetato-Liganden über die

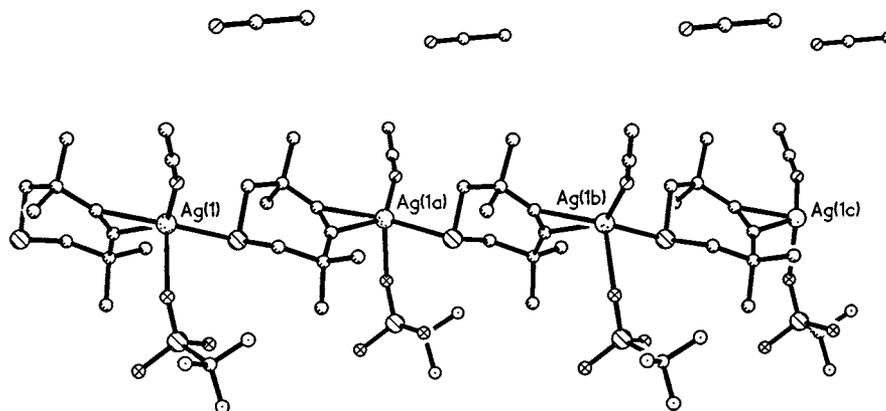
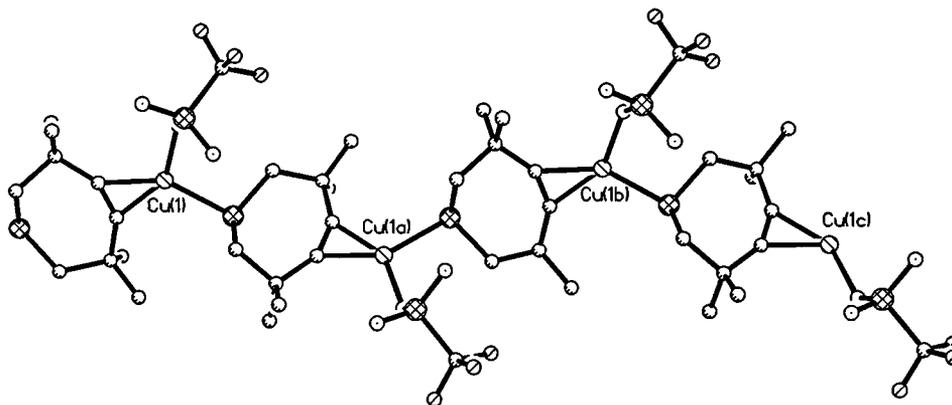


Abb. 6. Darstellung des polymeren, kettenförmigen Baus von  $\{[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$  (**9**).

Abb. 7. Darstellung des polymeren, kettenförmigen Baus von  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{S-Alkin})]_n$  (**16**).

beiden Sauerstoffatome die Metallzentren und bilden einen achtgliedrigen Ring aus. Diese Art der Verbrückung wird häufig bei Carboxylat-Komplexen beobachtet. Über S–Ag(I)-Bindungen sind die dimeren Untereinheiten zu einem polymeren Netzwerk verknüpft. Das Acetonitril ist in den gebildeten Hohlräumen eingeschlossen (siehe Abb. 9). Es liegen zwei unterschiedlich koordinierte Silber(I)-Ionen vor. Das Silberion Ag(1) ist verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen, der C≡C-Dreifachbindung des Alkins und dem Schwefelatom eines benachbarten S-Alkins umgeben. Demgegenüber beobachten wir am Silberion Ag(2) eine trigonal-planare Koordination von zwei Sauerstoffatomen und der C≡C-Dreifachbindung des zweiten Alkins (vergl. Abb. 9). Zum tetraedrisch koordinierten Ag-Ion werden deutlich längere Ag–O- und Ag–C-Bindungslängen gefunden. Die Differenz für die Ag–O-Abstände beträgt 10,4 pm, für die Ag–C-Längen 8,4 pm.

Wegen der schwächeren Koordination der Dreifachbindung C(11)≡C(11a) ist hier der CC-Abstand kürzer

(120,4(6) pm) als bei der C(21)≡C(21a)-Dreifachbindung (122,1(6) pm). Die beiden benachbarten Silber(I)-Ionen sind 304,4(1) pm von einander entfernt. In der Literatur werden für dimere Silber-Carboxylat-Verbindungen des Typs  $[\text{Ag}(\mu\text{-RCOO})_2]$  ähnliche Abstände angegeben [22].

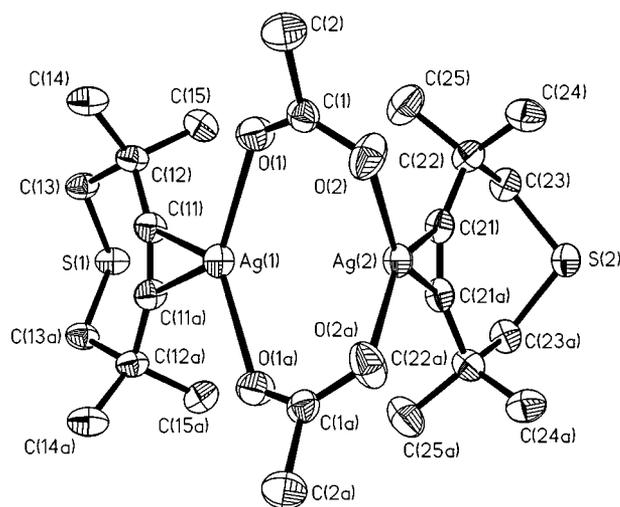
### 3.5. Struktur von $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{S-Alkin})]_n$ (**12**) und $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{SO}_2\text{-Alkin})]$ (**13**) (hfac = Hexafluoracetylacetonat)

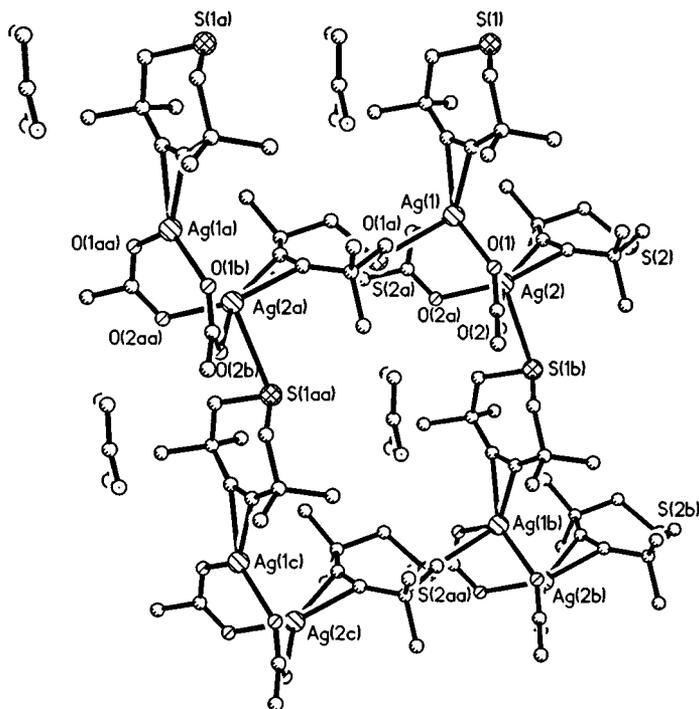
Vom Komplex  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{SO}_2\text{-Alkin})]$  (**13**) konnten zwei verschiedene Kristallmodifikationen erhalten werden (im folgenden als **13'** und **13''** bezeichnet). In der Tabelle 7 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt. Die asymmetrischen Einheiten von **12** und **13'** sind in Abb. 10 und 11 dargestellt. Die Verbindung mit dem S-Alkin (**12**) liegt im Kristall als lineare polymere Kette vor, wobei die Silberatome über die S- und C≡C-Funktion des S-Alkinliganden verbrückt werden (siehe Abb.

Tabelle 6  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **10**

Bindungslängen			
Ag(1)···Ag(2)	304.4(1)		
Ag(1)–O(1)	231.9(2)	Ag(2)–O(2)	221.5(2)
Ag(1)–C(11)	227.2(3)	Ag(2)–C(21)	218.8(3)
Ag(1)–S(2a)	278.6(1)		
C(11)–C(11a)	120.4(6)	C(21)–C(21a)	122.1(6)
Bindungswinkel			
O(1)–Ag(1)–O(1a)	127.9(1)	O(2)–Ag(2)–O(2a)	94.9(1)
O(1)–Ag(1)–C(11)	100.7(1)	O(2)–Ag(2)–C(21)	116.3(1)
O(1)–Ag(1)–C(11a)	131.4(1)	O(2)–Ag(2)–C(21a)	148.7(1)
O(1)–Ag(1)–S(2a)	81.1(1)		
C(11)–Ag(1)–C(11a)	30.7(2)	C(21)–Ag(2)–C(21a)	32.4(2)
C(11)–Ag(1)–S(2a)	111.6(1)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: S(2a)  $x-1, y, z$ ; C(11a), C(21a), O(1a), O(2a)  $x, 0.5-y, z$ .

Abb. 8. Dimere Untereinheit von  $\{[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{S-Alkin})] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}\}_n$  (**10**).

Abb. 9. Ausschnitt aus der polymeren Netzstruktur von  $\{[Ag(CH_3COO)(S\text{-Alkin}) \cdot 1/2 CH_3CN]_n\}$  (**10**).

12). Die Hexafluoracetylacetonato-Liganden sind im Polymer syndiotaktisch angeordnet. Das Silber in  $[Ag(hfac)(S\text{-Alkin})]_n$  (**12**) ist verzerrt tetraedrisch von den zwei Sauerstoff-Donoren des hfac<sup>-</sup>-Liganden, der C≡C-Dreifachbindung des Alkins und dem S-Atom

eines zweiten S-Alkinliganden umgeben. Am Silberatom werden deutlich unterschiedliche Abstände zu den O-Donoratomen des Acetylacetonats gefunden: 232.6 und 244.9 pm, Differenz 12.3 pm. Es wird ein sehr kleiner O–Ag–O-Biwinkel von 75.3° beobachtet, der aber charakteristisch für β-Diketonato-Silber-Komplexe ist [23].

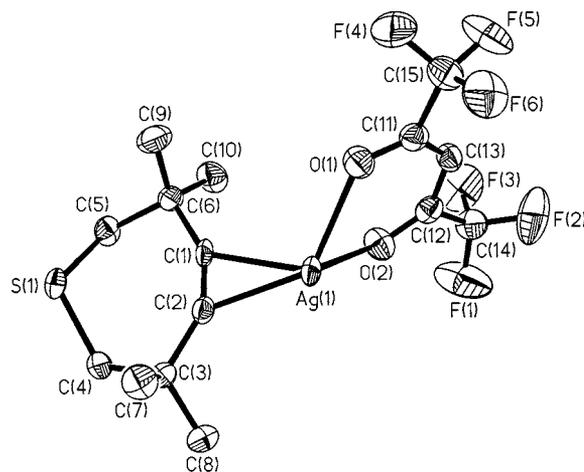
Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **12**, **13'** und **13''**

	<b>12</b>	<b>13'</b>	<b>13''</b>
<b>Bindungslängen</b>			
Ag(1)–O(1)	232.6(2)	Ag(1)–O(3)	221.9(2)
Ag(1)–O(2)	244.9(3)	Ag(1)–O(4)	222.3(3)
Ag(1)–C(1)	221.9(3)	Ag(1)–C(1)	218.5(3)
Ag(1)–C(2)	222.7(3)	Ag(1)–C(2)	218.1(3)
Ag(1)–S(1a)	251.1(1)	Ag(1)–O(2a/1a)	284.4(3)
C(1)–C(2)	121.5(4)	C(1)–C(2)	122.0(5)
<b>Bindungswinkel</b>			
O(1)–Ag(1)–O(2)	75.3(1)	O(3)–Ag(1)–O(4)	84.4(1)
O(1)–Ag(1)–C(1)	106.7(1)	O(3)–Ag(1)–C(1)	125.6(1)
O(1)–Ag(1)–C(2)	133.1(1)	O(3)–Ag(1)–C(2)	157.7(1)
O(1)–Ag(1)–S(1a)	107.2(1)		
O(2)–Ag(1)–C(1)	106.7(1)	O(4)–Ag(1)–C(1)	149.9(1)
O(2)–Ag(1)–C(2)	124.6(1)	O(4)–Ag(1)–C(2)	117.4(1)
O(2)–Ag(1)–S(1a)	93.9(1)		
C(1)–Ag(1)–C(2)	31.7(1)	C(1)–Ag(1)–C(2)	32.5(1)
C(1)–Ag(1)–S(1a)	143.8(1)		
C(2)–Ag(1)–S(1a)	112.3(1)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: S(1a)  $-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$ ; O(2a)  $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$  (gilt für **13'**); O(1a)  $x, 1-y, z$  (gilt für **13''**).

In beiden Festkörpermodifikationen des monomer aufgebauten Komplexes  $[Ag(hfac)(SO_2\text{-Alkin})]$  (**13**) wird eine trigonal-planare Geometrie am Silber beobachtet. Das Silber wird von den zwei Sauerstoff-Donoren des hfac<sup>-</sup>-Liganden und der C≡C-Dreifach-

Abb. 10. Asymmetrische Einheit von  $[Ag(hfac)(S\text{-Alkin})]_n$  (**12**).

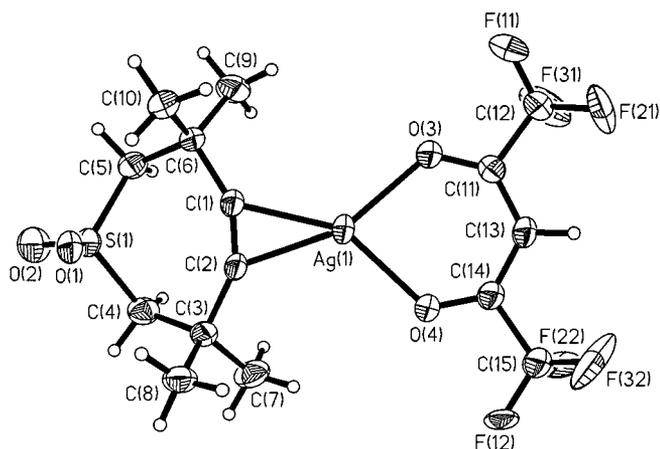


Abb. 11. Asymmetrische Einheit von  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_n$  (**13**).

bindung des  $\text{SO}_2$ -Alkins umgeben. Durch die Oxidation des S-Alkins zum Sulfon ist die Thioether-Funktion blockiert, somit wird die Ausbildung einer polymeren Kette verhindert. Es kommt aber zu einer schwachen intermolekularen Wechselwirkung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe mit einem benachbarten Silberatom, die in Abb. 13 für die Modifikation **13'** dargestellt ist ( $\text{Ag}\cdots\text{O}$  284.4(3) pm; für Modifikation **13''** ist  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  272.2(2) pm). Für die  $\text{Ag}-\text{C}$ -Abstände zur Dreifachbindung werden 218.3(2) pm [24] gefunden, die damit um 4.0 pm kürzer sind als im S-Alkin-Komplex **12**. Wir führen diesen Effekt auf die unterschiedliche Koordinationszahl ( $KZ = 4$  für **12**,  $KZ = 3$  für **13**) der Silber(I)-Ionen zurück und nicht auf unterschiedlich stark gebundene Alkinliganden, weil beide Verbindungen **12** und **13** im IR-Spektrum (KBr) die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei  $2082\text{ cm}^{-1}$  zeigen. Im Vergleich zu **12** werden für **13** auch deutlich kürzere  $\text{Ag}-\text{O}$ -Abstände zu den O-Donoren des Acetylacetonato-Liganden beobachtet (Differenz 11 bis 23 pm).

Die Verbindungen **12** und **13** sind nicht die ersten

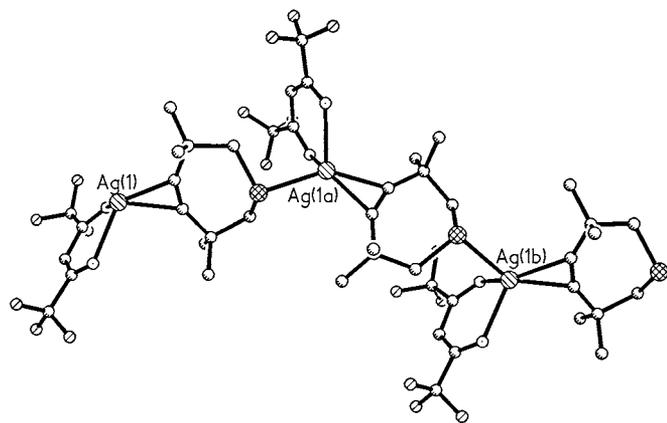


Abb. 12. Darstellung des polymeren, kettenförmigen Baus von  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{S-Alkin})]_n$  (**12**).

Alkin-Acetylacetonato-Silber(I)-Komplexe. Kürzlich berichteten Chi und Mitarbeiter über die Synthese und Strukturbestimmung eines 4-Octin- und eines Diphenylacetylen-Silber(I)-Komplexes [25]. Der Octin-Komplex besitzt eine komplizierte vierkernige Struktur mit verzerrt-tetraedrisch koordinierten Silberatomen. Der Diphenylacetylen-Komplex dagegen ist wie unser Komplex **13** aufgebaut (monomer). Das Silber ist ebenfalls trigonal-planar koordiniert. Es werden fast die gleichen  $\text{Ag}-\text{O}$ -Abstände gefunden, aber deutlich größere  $\text{Ag}-\text{C}$ -Bindungslängen (226.2(4) pm [25]). Damit sind die  $\text{Ag}-\text{C}$ -Abstände in unserem Komplex **13'** um 7.9 pm kürzer als im Diphenylacetylen-Komplex. Hier zeigen sich zum wiederholten Male die guten Koordinationsfähigkeiten eines gespannten Cycloheptins im Vergleich zu einem offenkettigen Alkin [26].

#### 4. Strukturvergleich von Cycloheptin-Silber(I)- und -Kupfer(I)-Komplexen

Kupfer tritt durch den kleineren Metallradius (Differenz  $\text{Ag}/\text{Cu}$ : 16.7 pm [16]; siehe auch [21]) in den Cycloheptin-Komplexen ausschließlich in der Koordinationszahl drei auf (trigonal-planare Koordination) [2]. Beim größeren Silberatom beobachten wir sowohl die Koordinationszahl vier (verzerrt-tetraedrische Koordination) als auch die Koordinationszahl drei, wobei wir dann ähnlich gebaute Komplexe wie beim Kupfer erhalten. Die größere Thiophilie des Silbers im Vergleich zu Kupfer bewirkt ferner, daß mit dem S-Alkin **1** Silberkomplexe mit einem verbrückenden S-Alkin-Liganden gebildet werden (Koordination der  $\text{C}\equiv\text{C}$ - und S-Funktion). Dadurch kommt es stets zu polymer aufgebauten Silber(I)-Verbindungen. Die zusätzliche Koordination des S-Alkins über das Schwefelatom ist bei den Kupferkomplexen eher selten, sie tritt aber z.B. bei Komplex **15** und **16** auf.

Eine Ausnahme bildet der S-Alkin- $\text{AgCN}$ -Komplex **5**, der keine  $\text{S}-\text{Ag}$ -Bindung aufweist (vergl. Kap. 3.1). Hier wird der S-Alkinligand vom  $\text{Ag}(\text{I})$ -Ion nur endständig über die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gebunden. Die  $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Koordination ist also für den S-Alkinliganden **1** wichtiger als die  $\text{Ag}-\text{S}$ -Bindung. Für einen  $\text{Ag}(\text{I})$ -Komplex des 1,4,7-Trithiacycloundecins wurde dagegen kürzlich gezeigt, daß die Koordination der S-Atome an das  $\text{Ag}(\text{I})$ -Ion bedeutender ist als die Wechselwirkung mit der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung [27]. Allerdings liegt hier auch keine gespannte und damit aktivierte Cycloalkin vor.

Einen wesentlichen Unterschied zwischen den Silber- und Kupfer-Komplexen beobachtet man für die Stärke der Metall-Alkin-Bindung. Bei gleich stark gebundenem Alkin sollte die  $\text{Ag}-\text{C}$ -Bindung um 16.7 pm (Differenz der Metallradien  $\text{Cu}/\text{Ag}$ ) länger sein als die  $\text{Cu}-\text{C}$ -Bindung. Bei gleich oder ähnlich gebauten  $\text{Ag}$ - bzw.

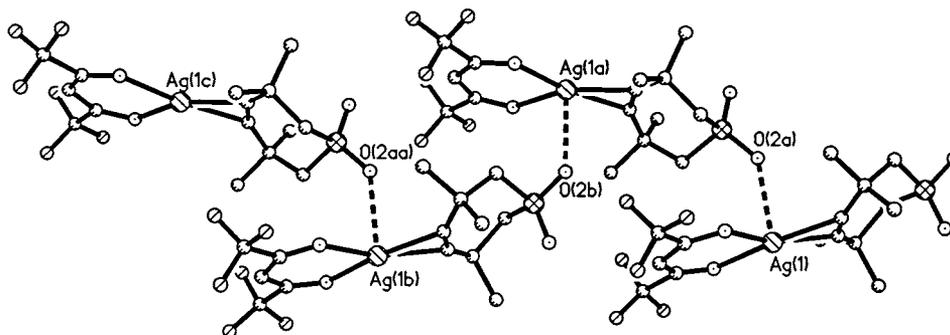


Abb. 13. Darstellung der schwachen intermolekularen Ag–O-Wechselwirkung im Komplex  $[Ag(hfac)(SO_2\text{-Alkin})]$  (**13'**).

Cu-Komplexen werden aber Differenzen in den Metall-Kohlenstoff-Abständen von 25 bis 29 pm gefunden [28]. Das Kupfer(I)-Ion vermag somit das Alkin sehr viel fester zu binden als das Silber(I)-Ion. Dieser Effekt müßte sich auch in der Länge der koordinierten C≡C-Dreifachbindung wiederfinden, die umso stärker aufgeweitet sein sollte, je fester die Metallkoordination ist. Wir beobachten für die Silberkomplexe **5**, **7** und **13** mit der Koordinationszahl drei eine mittlere C≡C-Bindungslänge von 121.8 pm, für die gleichartig bzw. ähnlich gebauten Kupferkomplexe eine mittlere C≡C-Länge von 123.3 pm [8,18]. In freien Cycloheptinen wird eine C≡C-Bindungslänge von 120.3 [29] bzw. 120.9 pm [19] gefunden.

## 5. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Alkinliganden **1** und **2** erfolgte nach [9] und [10].  $[Ag(NO_3)(dms)]$  und  $[Ag(hfac)(dms)]$  wurden nach [30] und [23],  $[Cu(BF_4)(CH_3CN)(S\text{-Alkin})]$  (**15**) und  $[Cu(CF_3SO_3)(S\text{-Alkin})]$  (**16**) nach [7] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter Argon- oder Stickstoffschutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und  $N_2$ -gesättigt. IR-Spektren: PE  $1720 \times$  FT-IR (Perkin–Elmer);  $^1H$ -NMR-Spektren: Gemini 200 (Varian) bzw. AM 360 (Bruker);  $^{19}F$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektren: Gemini 200 (Varian); Röntgenmessungen: CAD4 (Enraf-Nonius, Cu-Strahlung), P4 (Siemens, Mo-Strahlung), Y290 (Hilger&Watts, Mo-Strahlung).

### 5.1. Synthese von $[Ag(NO_3)(S\text{-Alkin})]$ (**3**)

Zu einer Suspension aus 0.69 g (2.97 mmol)  $[Ag(NO_3)(dms)]$  in 40 ml Diethylether werden 0.76 g (4.52 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin hinzugegeben und bei 20°C unter Lichtausschluß einen Tag gerührt. Der hellbraune Nd. wird unter Lichtausschluß über eine Glasfritte (G3) filtriert, zweimal mit je

10 ml Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.00 g (2.96 mmol, quantitativ). Die Verbindung ist in Acetonitril und Dimethylsulfid nur mäßig löslich. Schlecht löslich ist die Verbindung in THF, Dichlormethan, Chloroform, Aceton und Cyclopentan. Anmerkung: Die direkte Reaktion von  $AgNO_3$  mit dem S-Alkin tritt nicht ein, es muß  $[Ag(NO_3)(dms)]$  eingesetzt werden. F.p. 164°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2970, 2929, 2869, 2434, 2340, 2307; 2071 (C≡C); 1749, 1734; 1467, 1453, 1427, 1408, 1395, 1384, 1378, 1364, 1311, 1290, 1181, 1132, 1041, 1031, 958, 894; 844, 817, 726, 701, 669, 567, 532  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Acetonitril- $d_3$ , 200 MHz):  $\delta$  1.22 (s, 12 H,  $CH_3$ ); 2.94 (s, 4 H, S- $CH_2$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Acetonitril- $d_3$ , 50.3 MHz):  $\delta$  26.45 ( $CH_3$ ); 35.98 ( $C_q$ ); 51.27 (S- $CH_2$ ) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 35.35; H, 4.84; N, 3.84.  $C_{10}H_{16}SNO_3Ag$  (338.18) ber.: C, 35.52, H 4.77, N 4.14%.

### 5.2. Synthese von $[Ag(NO_2)(S\text{-Alkin})]$ (**4**)

Zu einer Lösung von 518.29 mg (3.37 mmol) Silbernitrit in 25 ml Acetonitril werden 609.6  $\mu$ l (567.0 mg; 3.37 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin hinzugegeben und bei 20°C unter Lichtausschluß über Nacht gerührt. Der hellbraune Nd. wird unter Lichtausschluß über eine Glasfritte (G3) filtriert, dreimal mit je 5 ml Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.88 g (2.73 mmol, 81%). Die Verbindung ist in Acetonitril und Dimethylsulfid nur mäßig löslich. Schlecht löslich ist die Verbindung in THF, Dichlormethan, Chloroform, Aceton und Cyclopentan. IR (KBr):  $\nu$  2972, 2961, 2929, 2868; 2068 (C≡C); 1468, 1456, 1447, 1409; 1384, 1380, 1365, 1272, 1260, 1216, 1127, 1096, 1017, 1000, 954, 896; 838, 726, 695, 664, 568, 541  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Acetonitril- $d_3$ , 200 MHz):  $\delta$  1.17 (s, 12 H,  $CH_3$ ); 2.90 (s, 4 H, S- $CH_2$ ) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 37.10; H, 5.02; N, 4.47.  $C_{10}H_{16}AgNO_2S$  (322.18) ber.: C, 37.28; H, 5.01; N, 4.35%.

### 5.3. Synthese von $[Ag(CN)(S-Alkin)]$ (**5**)

Zu einer Suspension aus 337.96 mg (2.52 mmol) Silbercyanid in 30 ml Acetonitril werden 456.8  $\mu$ l (424.82 mg; 2.52 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin hinzugegeben und bei 20°C unter Lichtausschluß über Nacht gerührt. Der farblose Nd. wird unter Lichtausschluß über eine Glasfritte (G3) filtriert, zweimal mit je 8 ml Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.68 g (2.25 mmol, 89%). Anm.: Die Verbindung ist mit AgCN leicht verunreinigt. Die Verbindung ist schlecht löslich in Acetonitril, Aceton und Cyclopentan. IR (KBr):  $\nu$  2963, 2927, 2896, 2865; 2147 (C $\equiv$ N); 2068 (C $\equiv$ C); 1462, 1406, 1377, 1363, 1272, 1259, 1249, 1170, 1128, 1100, 1012, 997, 955, 892, 841, 827, 711, 664, 572, 500  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Acetonitril- $d_3$ , 200 MHz):  $\delta$  1.18 (s, 12 H, CH $_3$ ); 2.83 (s, 4 H, S-CH $_2$ ) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 41.66; H, 5.10; N, 5.12; Ag, 37.35. C $_{11}$ H $_{16}$ AgNS (302.19) ber.: C, 43.72; H, 5.34; N, 4.64; Ag, 35.70%.

### 5.4. Synthese von $[Ag(BF_4)(S-Alkin)]$ (**6**) und $[Ag(BF_4)(CH_3CN)(S-Alkin)]$ (**7**)

In 45 ml Diethylether werden 661.0 mg (3.395 mmol) Silber(I)-tetrafluoroborat gelöst und mit 750  $\mu$ l (697.5 mg, 4.144 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin versetzt. Bereits nach der Zugabe der ersten 100  $\mu$ l des Alkins fiel ein farbloser Nd. aus der Reaktionslösung aus. Der Ansatz wird unter Lichtausschluß bei 20°C über Nacht gerührt. Der farblose, voluminöse Nd. wird über eine Glasfritte (G3) filtriert, zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum vier Stunden getrocknet. Anschließend wird das Produkt weitere fünf Stunden bei 90°C im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) getrocknet. Ausbeute: 1.23 g (3.39 mmol, quantitativ). F.p. 198°C Zers.). IR (KBr):  $\nu$  3578, 3474, 2973, 2936, 2874, 2125; 2079 (C $\equiv$ C); 1630, 1471, 1412, 1388, 1370, 1269, 1172, 1060, 957, 895, 841, 763, 699, 666, 557, 534, 522  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (CD $_3$ CN, 200 MHz):  $\delta$  1.24 (s, 12 H, CH $_3$ ); 3.00 (s, 4 H, S-CH $_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (CD $_3$ CN, 50.3 MHz):  $\delta$  26.34 (C-CH $_3$ ); 36.06 (C $_q$ ); 51.84 (S-CH $_2$ ); 103.70 (C $\equiv$ C) ppm.  $^{19}F$ -NMR (CD $_3$ CN, 188.2 MHz):  $\delta$  -150.38 (BF $_4$ ) ppm.

Wird die Verbindung  $[Ag(BF_4)(S-Alkin)]$  (**6**) in wenig Acetonitril gelöst und mit Diethylether wieder ausgefällt, so entsteht quantitativ der Acetonitril-Komplex  $[Ag(BF_4)(CH_3CN)(S-Alkin)]$  (**7**). Die Verbindung ist nur in stark koordinierenden Lösungsmittel wie z.B. Acetonitril und Dimethylsulfid löslich. Schlecht löslich ist die Verbindung in Aceton, THF, Diethylether, Dichlormethan, Chloroform, Benzol und Cyclopentan. F.p. 184°C. IR (KBr):  $\nu$  3504, 2983, 2971, 2940, 2876, 2319, 2289 (CH $_3$ CN); 2069 (C $\equiv$ C); 1630, 1472, 1455,

1417, 1389, 1371, 1277, 1264, 1181, 1100, 1064, 959, 942, 897, 843, 763, 701, 665, 562, 543, 534, 522  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (CD $_3$ CN, 360.1 MHz):  $\delta$  1.33 (s, 12 H, CH $_3$ ); 2.97 (s, 4 H, S-CH $_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (CD $_3$ CN, 50.3 MHz):  $\delta$  26.45 (C-CH $_3$ ); 36.04 (C $_q$ ); 51.42 (S-CH $_2$ ); 103.14 (C $\equiv$ C) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 35.56; H, 4.77; N, 3.68. C $_{12}$ H $_{19}$ AgBF $_4$ NS (404.03) ber.: C, 35.67; H, 4.74; N, 3.47%.

### 5.5. Synthese von $[Ag(CF_3SO_3)(S-Alkin)]$ (**8**) und $[Ag(CF_3SO_3)(CH_3CN)(S-Alkin)]$ CH $_3$ CN (**9**)

Zu einer Suspension aus 0.70 g (2.72 mmol) Silbertrifluormethansulfonat in 45 ml THF werden 0.50 g (2.97 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin gegeben. Der Reaktionsansatz wird mit Aluminiumfolie umwickelt und über Nacht bei 20°C weitergerührt. Der farblose Nd. wird unter Lichtausschluß über eine Glasfritte (G3) filtriert, zweimal mit je 10 ml Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.95 g (2.23 mmol, 82%). Die Verbindung ist mäßig löslich in Acetonitril. Schlecht löslich ist die Verbindung in Aceton, THF, Dichlormethan, Chloroform und Cyclopentan. F.p. 145°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2982, 2975, 2939, 2929, 2874, 2320, 2256, 2242, 2186; 2084 (C $\equiv$ C); 1980, 1915; 1466, 1442, 1413, 1407, 1394, 1383, 1369, 1287, 1222, 1165, 1131, 1052, 1028, 957, 903, 896, 841, 759; 727, 698, 662, 641, 577, 571, 559, 536, 518  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (CD $_3$ CN, 200 MHz): 1.22 (s, 12 H, CH $_3$ ); 2.93 (s, 4 H, S-CH $_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (CD $_3$ CN, 50.3 MHz):  $\delta$  27.43 (CH $_3$ ); 35.98 (C $_q$ ); 51.34 (S-CH $_2$ ); 103.09 (C $\equiv$ C); 118.22 (CF $_3$ ) ppm. Das CF $_3$ -Quartett wird vom Lösungsmittelsignal überdeckt, die Signalintensität ist zu gering, um Kopplungskonstanten bestimmen zu können.  $^{19}F$ -NMR (CD $_3$ CN, 188.2 MHz):  $\delta$  -78.10 ppm (CF $_3$ ). Elementaranal. Gef.: C, 30.23; H, 3.86. C $_{11}$ H $_{16}$ S $_2$ F $_3$ O $_3$ Ag (425.24) ber.: C, 31.07; H, 3.79%.

Einkristalle der Verbindung  $[Ag(CF_3SO_3)(CH_3CN)(S-Alkin)] \cdot CH_3CN$  (**9**) wurden durch Abkühlen (auf -30°C) einer gesättigten Acetonitril/Diethylether-Lösung (1:1) von **8** erhalten. IR (KBr):  $\nu$  2974, 2936, 2875, 2291, 2263; 2115 (CH $_3$ CN); 2075 (C $\equiv$ C); 1903; 1628, 1471, 1414, 1388, 1370, 1281, 1249, 1224, 1158, 1030, 958, 896, 843, 755, 702, 638, 573, 559, 537, 518  $cm^{-1}$ .

### 5.6. Synthese von $[Ag(CH_3COO)(S-Alkin)] \cdot 1/2 CH_3CN$ (**10**)

Zu einer Suspension von 673.40 g (4.03 mmol) Silberacetat in einem Acetonitril/Diethylether-Lösungsmittelgemisch (3:1) werden 810.2  $\mu$ l (753.49 mg; 4.48 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin gegeben. Nach der Zugabe des des Alkins klarte der

Reaktionsansatz auf, kurz danach bildete sich ein gräulicher Niederschlag. Der Ansatz wird kurz mit einem Fön bis zum Sieden erwärmt, unter Lichtausschluß 2 Stunden gerührt und anschließend im Kühlschrank bei +5°C aufbewahrt. An der Glaswand hatten sich in der Kälte über Nacht große, farblose Kristalle abgeschieden, das Lösungsmittel wurde dekantiert und die Kristalle mit 10 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Dekantat, welches geringe Mengen eines dunkelbraunen Niederschlags enthält, wird über eine Glasfritte (G3) filtriert. Aus dem Filtrat kann durch Abkühlen auf –25°C weiteres Produkt isoliert werden. Gesamtausbeute: 1.11 g (0.80 mmol, 80%). Die Verbindung ist gut löslich in Acetonitril und nur mäßig löslich in Aceton. Schlecht löslich ist die Verbindung in THF, Dichlormethan, Chloroform und Cyclopentan. Beim Trocknen im Vakuum verliert die Verbindung ca. die Hälfte vom Acetonitril-Kristallsolvens. IR (KBr):  $\nu$  3391, 2967, 2930, 2901, 2868; 2060 (C≡C); 1565, 1466, 1406, 1382, 1364, 1337, 1272, 1259, 1179, 1128, 1098, 1045, 1015, 955, 916, 892, 840, 827, 711, 659, 645, 617, 572, 532  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Acetonitril- $d_3$ , 200 MHz):  $\delta$  1.21 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.88 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -Acetat); 2.90 (s, 4 H, S- $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (Acetonitril- $d_3$ , 50.3 MHz):  $\delta$  23.67 ( $\text{CH}_3$ -Acetat); 26.77 ( $\text{CH}_3$ ); 35.90 ( $\text{C}_q$ ); 51.33 (S- $\text{CH}_2$ ); 103.63 (C≡C); 178.26 (COO) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 43.18; H, 5.76; N, 1.05.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20.5}\text{AgN}_{0.5}\text{O}_2\text{S}$  (355.74) ber.: C, 43.89; H, 5.81; N, 1.97%.

### 5.7. Synthese von $[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{S-Alkin})]$ (**11**)

Zu einer Lösung von 0.83 g (3.76 mmol) Silbertrifluoracetat in 20 ml Diethylether werden 0.83 g (4.93 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin gegeben. Bereits bei Zugabe des ersten Tropfen des Alkins bildet sich ein farbloser Niederschlag. Der Reaktionsansatz wird unter Lichtausschluß über Nacht weitergerührt. Der farblose Nd. wird über eine Glasfritte (G3) filtriert und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.25 g (3.21 mmol, 85%). Die Verbindung ist in Acetonitril gut, in Aceton mäßig löslich. Schlecht löslich ist die Verbindung in THF, Dichlormethan, Chloroform und Cyclopentan. F.p. 255°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  3080, 2977, 2938, 2874; 2071 (C≡C); 1677, 1586, 1560, 1473, 1454, 1420, 1387, 1369, 1273, 1258, 1246, 1204, 1172, 1127, 1021, 957, 893, 833, 807, 794, 721, 702, 663, 598, 559, 537, 519  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  1.29 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.03 (s, 4 H, S- $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 188.15 MHz):  $\delta$  –73.25 ppm. Elementaranal. Gef.: C, 36.81; H, 3.99.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{SF}_3\text{O}_2\text{Ag}$  (389.19) ber.: C, 37.03; H, 4.14%.

### 5.8. Synthese von $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{S-Alkin})]$ (**12**)

(hfac = Hexafluoracetylacetonat)

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.78 mmol)  $[\text{Ag}$ -

(hfac)(dms)] in 35 ml Diethylether werden 1.15 g (6.83 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin gegeben. Nach 30 fMin. Rühren bei 20°C wird die farblose Lösung zur Hälfte eingengt, wobei sich eine milchige Trübung des Ansatzes zeigt. Nachdem über Nacht weitergerührt wurde, wird das Lösungsmittel fast vollständig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Cyclopentan versetzt. Der farblose Nd. wird über eine Glasfritte (G3) filtriert, zweimal mit je 10 ml kaltem Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Filtrat wird in das Gefrierfach (–30°C) gelegt und gut ausgebildete Einkristalle konnten erhalten werden. Ausbeute: 1.40 g (2.90 mmol, 73%). Die Verbindung ist nur in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril, Dimethylsulfid und warmem Aceton gut löslich. Schlecht löslich ist die Verbindung in THF, Dichlormethan, Chloroform, Benzol und Cyclopentan. F.p. 203°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  3305, 2974, 2936, 2873; 2082 (C≡C); 1664, 1652, 1602, 1520, 1510 (s), 1468, 1407, 1388, 1370, 1327, 1310, 1277, 1260, 1193, 1147, 1081, 957, 940, 893, 840, 826, 798, 787, 751, 736, 699, 662, 576, 567, 538, 524  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  1.34 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.21 (s, 4 H, S- $\text{CH}_2$ ); 5.78 (s, 1 H, CH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 50.3 MHz): 26.60 (s, C- $\text{CH}_3$ ); 36.14 (s,  $\text{C}_q$ ); 51.84 (s, S- $\text{CH}_2$ ); 86.87 (s, C-H); 102.36 (s, C≡C); 118.69 (q,  $1\text{JcF} = 288.66$  Hz, CF3); 177.23 (q,  $2\text{JCF} = 31.80$  Hz, CCF3) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 37.09; H, 3.59.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{SF}_6\text{O}_2\text{Ag}$  (483.23) ber.: C, 37.28; H, 3.55%.

### 5.9. Synthese von $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{SO}_2\text{-Alkin})]$ (**13**) und $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{dms})(\text{SO}_2\text{-Alkin})]$ (**14**) (dms = Dimethylsulfid)

Zu einer Lösung von 0.83 g (2.20 mmol)  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{dms})]$  in 20 ml Diethylether werden 0.47 g (2.35 mmol, gelöst in 15 ml Diethylether) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin-1,1-dioxid gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei 20°C wird die farblose Lösung zur Hälfte eingengt, wobei sich eine milchige Trübung des Ansatzes zeigt. Der Ansatz wird mit 30 ml Cyclopentan überschichtet und im Kühlschrank bei +5°C aufbewahrt. Nach 2 Tagen hat sich ein farbloser, feinkristalliner Nd. gebildet, der über eine Glasfritte (G4) filtriert, zweimal mit je 4 ml kaltem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das auf diese Weise erhaltene Produkt konnte als  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{dms})(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{SO}_2)]$ -Komplex (**14**) charakterisiert werden. Ausbeute: 0.88 g (1.52 mmol, 69%). Die Verbindung ist gut löslich in Acetonitril und warmen Aceton; mäßig löslich in Diethylether. Schlecht löslich ist die Verbindung in THF, Dichlormethan, Chloroform, Benzol und Cyclopentan. F.p. 116°C. IR (KBr):  $\nu$  3125, 2980, 2934, 2922, 2879; 2093 (C≡C); 1662, 1603, 1526, 1510, 1473, 1458, 1435, 1389, 1372, 1313, 1307, 1279, 1255, 1205, 1189, 1139, 1101, 1078, 1041, 992, 956, 940, 925, 898, 864, 799, 755, 737, 687, 663, 576, 549, 525  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  1.42 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ );

2.28 (s, 6 H, S-CH<sub>3</sub>); 3.50 (s, 4 H, S-CH<sub>2</sub>); 5.76 (s, 1H, CH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 50.3 MHz): δ 19.13 (s, S-CH<sub>3</sub>); 27.53 (s, C-CH<sub>3</sub>); 34.79 (s, C<sub>q</sub>); 67.14 (s, S-CH<sub>2</sub>); 86.77 (s, C-H); 97.97 (s, C≡C) ppm. Die Signalintensität der CF<sub>3</sub>-Resonanzen war zu gering, um die chem. Verschiebung bestimmen zu können. Elementaranal. Gef.: C, 35.33; H, 4.06. C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>S<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ag (577.36) ber.: C, 35.37; H, 4.02%.

Durch Umkristallisation aus Diethylether und anschließender Zugabe von Cyclopentan läßt sich die Dimethylsulfid-freie Verbindung **13** erhalten. Ebenfalls kann durch Sublimation von **14** bei 140°C im Ölpumpenvakuum Verbindung **13** rein isoliert werden, wobei sich allerdings die Substanz unter Abscheidung eines Silberspiegels teilweise zersetzt. Die Verbindung **13** ist gut löslich in Acetonitril und Aceton; mäßig löslich in Diethylether; schlecht löslich in Cyclopentan. IR (KBr): ν 3120, 2979, 2941, 2880; 2082 (C≡C); 1652, 1601, 1551, 1526, 1507, 1472, 1459, 1400, 1377, 1317, 1280, 1262, 1204, 1142, 1100, 863, 858, 802, 792, 753, 741, 688, 671, 587, 546 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 200 MHz): δ 1.44 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>); 3.52 (s, 4 H, S-CH<sub>2</sub>); 5.78 (s, 1H, CH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 50.3 MHz): δ 27.58 (s, C-CH<sub>3</sub>); 34.79 (s, C<sub>q</sub>); 66.84 (s, S-CH<sub>2</sub>); 87.13 (s, C-H); 97.09 (s, C≡C); 118.66 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 288.04 Hz, CF<sub>3</sub>); 177.44 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.36 Hz, CCF<sub>3</sub>) ppm. Elementaranal. Gef.: C, 32.97; H, 3.65%. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>SF<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ag (515.225) ber.: C, 34.97; H, 3.33%.

### 5.10. Synthese von [Cu(hfac)(S-Alkin)] (**17**) (hfac = Hexafluoracetylacetonat)

Zu einer Suspension von 0.60 g (2.25 mmol) [CuCl(S-Alkin)] [**31**] in 20 ml Diethylether werden 0.85 g (2.25 mmol, gelöst in 10 ml Diethylether) [Ag(hfac)(dms)] gegeben. Der milchig-trübe Ansatz wird unter Lichtausschluß über Nacht gerührt. Der farblose Nd. (320.0 mg AgCl) wird über eine Glasfritte (G4) filtriert, zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, wobei das blaß-gelbe Produkt **17** erhalten und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 830 mg (1.89 mmol, 84%). Die Verbindung ist gut löslich in Diethylether, THF, Aceton, Cyclopentan, Dichlormethan, Chloroform. In einer komplizierteren, zweistufigen Synthese läßt sich **17** auch nach [8] erhalten. IR (KBr): ν 3269, 3124, 2977, 2940, 2898, 2874; 2004, 1979 (C≡C); 1642, 1594, 1553, 1524, 1482, 1468, 1459, 1404, 1384, 1366, 1346, 1333, 1264, 1213, 1203, 1153, 1099, 956, 895, 844, 797, 768, 745, 696, 674, 615, 587, 530 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 1.28 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>); 2.81 (s, 4 H, S-CH<sub>2</sub>); 6.16 (s, 1 H, CH) ppm.

## Anerkennung

Wir danken den Herren Dr. E. Lork und Peter Brackmann (Universität Bremen) für die Erstellung mehrerer röntgenographischer Datensätze und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Bibliographie

- [1] P. Schulte, U. Behrens, J. Organomet. Chem. (im druck).
- [2] Siehe [1, 26] und dort zitierte Literatur.
- [3] J.D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs, W.J. Youngs, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 647.
- [4] R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, M.L. Ziegler, B. Nuber, Chem. Ber. 123 (1990) 1461.
- [5] K.-M. Chi, C.-T. Lin, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Organometallics 15 (1996) 2660.
- [6] (a) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, Coord. Chem. Rev. 143 (1995) 113. (b) M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, Inorg. Chem. 35 (1996) 2476. (c) M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 4817 und dort zitierte Literatur.
- [7] Y. Brussaard, F. Olbrich, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 519 (1996) 115.
- [8] G. Schmidt, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 509 (1996) 49.
- [9] A. Krebs, H. Kimling, Tetrahedron Lett. (1970) 761; Liebigs Ann. Chem., (1974) 2074.
- [10] U. Höpfner, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1976.
- [11] Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nr. CCDC-101491 hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: + 44 1223 336033; e-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [12] G.M. Sheldrick, SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, Germany, 1986.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXL-93 und SHELXL-97: Program for the Refining of Crystal Structures, Göttingen, Germany, 1993 und 1997.
- [14] N. Walker, D. Stuart, DIFABS, An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, Acta Crystallogr. A39 (1983) 158.
- [15] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber, Teil B3, 8. Auflage, Seite 299, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [16] Berechnet aus den M···M-Abständen im Metall. Silber und Kupfer kristallisieren in kubisch-dichtester Packung.
- [17] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1987) S1.
- [18] F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 456 (1993) 293.
- [19] J. Haase, A. Krebs, Z. Naturforsch. 27a (1972) 624.
- [20] H. Lang, K. Köhler, B. Schiemenz, J. Organomet. Chem. 495 (1995) 135.
- [21] Für zwei völlig gleichartig gebaute Cu(I)- und Ag(I)-Mesityl-Komplexe mit der Koordinationszahl 3 am Metall wurde kürzlich eine Differenz in der M-C-Einfachbindung von 15.2 pm gefunden (M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 4817), dagegen unterscheiden sich die Kationen

- $[(\text{Mes}_3\text{P})_2\text{M}]^+$  (M = Cu, Ag; Koordinationszahl 2 am Metall) um 19.9 pm in der M-P- Einfachbindung (A. Bayler, A. Schier, G.A. Bowmaker, H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 7006).
- [22] D.R. Whitcomb, R.D. Rogers, J. Chem. Crystallogr. 25 (1995) 137 und dort zitierte Literatur.
- [23] C. Xu, T.S. Corbitt, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kostas, E.N. Duesler, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 2841.
- [24] Dieser Ag–C-Abstand gilt für die Modifikation **13'**. Für die andere Festkörpermodifikation **13''** beobachtet man zwei deutlich unterschiedliche Ag–C-Bindungslängen von 216.3(3) und 221.4(2) pm; Mittelwert: 218.8 pm.
- [25] K.-M. Chi, C.-T. Lin, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Organometallics 15 (1996) 2660.
- [26] P. Schulte, G. Schmidt, C.-P. Kramer, A. Krebs, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 530 (1997) 95.
- [27] F.M. Kerton, G.F. Mohmand, J.D. Webb, M.J. Went, Polyhedron 16 (1996) 1529.
- [28] Verglichen wurden hier folgende Komplexpaare:  $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{S-Alkin})]/[\text{Cu}(\text{CN})(\text{S-Alkin})]$  (Differenz M-C: 29.0 pm [18],  $[\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]/[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S-Alkin})]$  (Differenz M-C: 25.1 pm) und  $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{SO}_2\text{-Alkin})]/[\text{Cu}(\text{acac})(\text{S-Alkin})]$  (Differenz M-C: 26.1 pm [8]; die Koordinationszahl am Metall ist jeweils drei ( $KZ = 3$ )).
- [29] R. Boese, pers. Mitteilung (Einkristallstrukturanalyse von 1,1,3,3,6,6-Hexamethyl-1-sila-4-cycloheptin).
- [30] (a) P.C. Ray, N. Adhikari, H. Ray, J. Indian Chem. Soc. 8 (1931) 689. (b) M. Kubota, D.L. Johnston, I. Matsubara, Inorg. Chem. 5 (1966) 386.
- [31] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 418 (1991) 421.