

Metallorganische Verbindungen des Kupfers
XVI. Synthese und Struktur von
Alkin-Halogeno-Kupfer(I)-Komplexen des Typs
 $[\text{CuX}(\eta^2\text{-Cycloalkin})]_n$ (X = Cl, Br, I;
Cycloalkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin-1,1,-dioxid
und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin)[☆]

Petra Schulte, Gunther Gröger, Ulrich Behrens *

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

Eingegangen am 28 September 1998; eingegangen in revidierter Form am 1 Februar 1999

Abstract

3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacyclohept-4-yn-1,1-dioxide, abbr. SO_2 -alkyne (**2**), reacts with the copper(I) halides CuCl, CuBr, CuI to form the dinuclear complexes $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-alkyne})]_2$ **3a**, **3b**, and **3c**, respectively. X-ray diffraction studies on all three compounds **3** exhibit a decrease in strength of the copper–alkyne bond when going from X = Cl (Cu–C 194.7 pm) to X = Br (Cu–C 196.7 pm) and X = I (Cu–C 198.6 pm). The structures of the known complexes $[\text{CuX}(\text{S-alkyne})]$ (**4**: X = Cl, **5**: X = Br, **6**: X = I, S-alkyne = 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-cyclohept-4-yn-1,1-dioxide (**1**)) have also been determined by X-ray crystallography (single-crystal and powder methods). The complexes $[\text{CuCl}(\text{S-alkyne})]$ (**4**) and $[\text{CuBr}(\text{S-alkyne})]$ (**5**) form a simple polymeric chain in the solid state when crystallized from dimethylsulfide/*n*-hexane. The compound $[\text{CuI}(\text{S-alkyne})]$ (**6**) forms another more complex polymer (**6a**) when crystallized from tetrahydrofuran/cyclopentane.

Zusammenfassung

3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin-1,1-dioxid, Abk. SO_2 -Alkin (**2**), reagiert mit den Kupfer(I)-halogeniden CuCl, CuBr, CuI zu den zweikernigen Komplexen $[\text{CuX}(\text{SO}_2[\text{Alkin}])_2]$ **3a**, **3b** bzw. **3c**. Röntgenstrukturanalysen von allen drei Komplexen **3** zeigen, daß die Stärke der Kupfer–Alkin-Bindung abnimmt, wenn man von X = Cl (Cu–C 194.7 pm) über X = Br (Cu–C 196.7 pm) nach X = I (Cu–C 198.6 pm) geht. Die Strukturen der bekannten Komplexe $[\text{CuX}(\text{S-Alkin})]$ (**4**: X = Cl, **5**: X = Br, **6**: X = I, S-Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (**1**)) wurden ebenfalls röntgenographisch bestimmt (Einkristall- und Pulvermethoden). Die Komplexe $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]$ (**4**) und $[\text{CuBr}(\text{S-Alkin})]$ (**5**) bilden im festen Zustand eine einfache polymere Kette, wenn man aus Dimethylsulfid/*n*-Hexan kristallisiert. Die Verbindung $[\text{CuI}(\text{S-Alkin})]$ (**6**) bildet ein anderes komplexeres Polymer (**6a**), wenn sie aus Tetrahydrofuran/Cyclopentan kristallisiert wird. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

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

1. Einleitung

Über die Koordination des cyclischen Alkins 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (Abk.: S-Alkin, **1**) an Kupfer(I) wurde von uns schon mehrfach berichtet [2]. Der Ligand besitzt als potentielle Koordinationsstellen

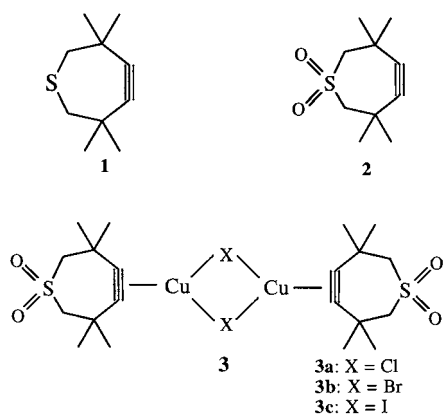
[☆] XV. Mitteilung siehe Literaturtitel [1].

* Corresponding author. Tel.: +49-40-412838-2894; fax: +49-40-412838-2893.

E-mail address: behrens@xray.chemie.uni-hamburg.de (U. Behrens)

ein durch die Ringspannung aktiviertes Alkylsystem und ein Schwefelatom [3]. Bei der Umsetzung des S-Alkyls **1** mit Kupfer(I)-Verbindungen können dadurch auch Komplexe mit verbrückendem Alkin-Liganden gebildet werden, indem sowohl die C≡C-Dreifachbindung als auch das S-Atom eine Koordination zum Kupfer(I)-ion eingehen.

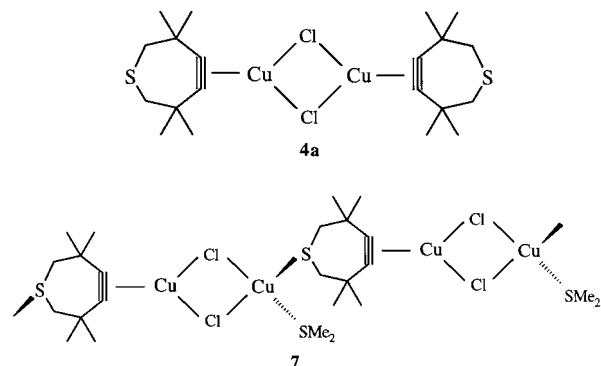
Damit das gespannte Cycloheptin nur noch über die aktivierte C≡C-Dreifachbindung eine Metallkoordination eingehen kann, mußte die S-Koordinationsstelle im S-Alkin **1** wirkungsvoll blockiert werden. Dieses wurde durch die Oxidation der Thioetherfunktion zum Sulfon realisiert und damit das SO₂-Alkin **2** erhalten. Wir synthetisierten nun den Kupfer(I)-chlorid-, den Kupfer(I)-bromid- und den Kupfer(I)-iodid-Komplex (**3a**, **3b** und **3c**) des SO₂-Alkyls und bestimmten die Festkörperstrukturen röntgenographisch, die zeigten, daß alle drei Komplexe **3** isotyp kristallisieren. Damit bot sich die Möglichkeit, den Einfluß des Halogen-Liganden auf die Stärke der Alkin-Kupfer-Bindung genau zu untersuchen.



(S-Alkin = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin, **1**)

Weiterhin bestimmten wir die Festkörperstrukturen von allen Kupfer(I)-halogenid-Komplexen [CuX(S-Alkin)] [X = Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)] des S-Alkyls **1**, von denen wir hier die polymeren Kristallstrukturen vorstellen. Wir waren bisher davon ausgegangen, daß alle Kupfer(I)-halogenid-Komplexe [CuX(S-Alkin)] [X = Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)] des S-Alkyls **1** sowohl im festen Zustand als auch in schlecht koordinierenden Lösungsmitteln (wie z.B. Chloroform) in Form von dimeren Molekülen vorliegen. Zu dieser Annahme kamen wir, da exemplarisch der Komplex [CuCl(S-Alkin)]₂ (**4a**), kristallisiert aus Chloroform, als dimeres Molekül vorliegt (Kristallstrukturanalyse) und für den Iodo-Komplex **6** osmometrisch in Chloroform die doppelte molare Masse gefunden wurde [4]. Als

einziges Beispiel für eine polymere Verbindung mit Kupfer(I)-chlorid war uns bisher der Komplex [Cu₂Cl₂(S-Alkin)(SMe₂)] (**7**) bekannt [4].



2. Die Kupfer(I)-chlorid-, -bromid- und -iodid-Komplexe des SO₂-Alkyls. Synthese der Komplexe [CuX(SO₂-Alkin)] (**3**) und spektroskopische Untersuchungen

Die Darstellung der drei neuen Kupfer(I)-halogenid-Komplexe [CuX(SO₂-Alkin)] (**3**) erfolgte durch Umsetzung des SO₂-Alkyls **2** mit den Kupfer(I)-halogenid-Dimethylsulfid-Komplexen in THF. Die farblosen, dimeren Verbindungen **3** entstanden dabei in Ausbeuten zwischen 78 und 97%. Osmometrische Molmassenbestimmungen in Acetonitril zeigen, daß die Komplexe **3** in diesem Lösungsmittel monomer vorliegen [5]. Die Halogenbrücken der im festen Zustand dimer aufgebauten Komplexe **3** werden also durch das gut koordinierende Acetonitril gespalten. In Chloroform wird dagegen die doppelte molare Masse gefunden [6]. Hier liegt wie im kristallinen Zustand ein dimeres Molekül vor.

In der Tabelle 1 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten aufgelistet. Zu Vergleichszwecken sind ferner entsprechende Daten für die S-Alkin-Komplexe **4-6** [4] und für die Bis(trimethyl)silylacetylen-Komplexe **8** [7] zusammen mit den Werten für die freien Liganden aufgeführt. Im Vergleich zum freien SO₂-Alkin **2** sind die Wellenzahlen der ν(C≡C)-Strettschwingung bei den Komplexen **3** um ca. 170 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben, welches die starke Koordination des Alkyls belegt. Eine ähnliche Koordinationsverschiebung wurde für die S-Alkin-Komplexe **4-6** (ca. 180 cm⁻¹ [4]) und für die Bis(trimethyl)silylacetylen-Komplexe **8** (ca. 160 cm⁻¹ [7]) gefunden (siehe Tabelle 1). Ein Einfluß des Halogen-Liganden auf die Koordinationsverschiebung der Komplexe **3** ist nicht festzustellen, obwohl die Stärke der Cu-η²(C≡C)-Bindung vom Chloro- über den Bromo- zum Iodo-Komplex hin abnimmt, wie die

Tabelle 1

Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **3**, **4**, **5**, **6** und **8** sowie der freien Liganden **2**, **1** und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$

Verbindung	IR (cm^{-1}) (KBr)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm) (CDCl_3)	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$
SO_2 -Alkin 2	2177		101.7	
3a : X = Cl	2016, 1994		104.9	
3b : X = Br	2019, 1995		105.3	
3c : X = I	2020, 1994		107.6	
S-Alkin 1	2188, 2161 ^a		108.5	
4 : X = Cl	2007, 1981		109.1	
5 : X = Br	2005, 1981		110.3	
6 : X = I	2015, 1980		112.2	
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$	2110 ^b		113.0	
8a : X = Cl	1949 ^b		115.2 ^b	
8b : X = Br	1949 ^b		115.2 ^b	
8c : X = I	1953 ^b		116.4 ^b	

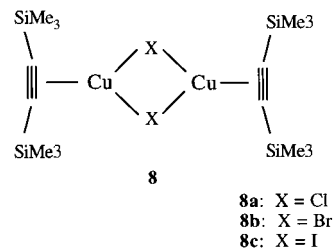
^a Film.

^b Werte aus [7].

Röntgenstrukturanalysen der drei Komplexe belegen (siehe das folgende Kap. 3).

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung erfahren durch die Komplexbildung eine geringfügige Tiefverschiebung, die vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin etwas zunimmt. Auch bei den S-Alkin-Komplexen **4–6** und den Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexen **8** sind die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome im

Vergleich zu den freien Liganden kaum verschoben (siehe Tabelle 1).



3. Röntgenstrukturanalyse der SO_2 -Alkin-Komplexe **3**

Farblose Einkristalle der Komplexe $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$ (**3a**: X = Cl, **3b**: X = Br, **3c**: X = I) wurden durch langsame Diffusion von Cyclopentan in eine nahezu gesättigte THF-Lösung bei Raumtemperatur nach zwei Wochen erhalten. Die drei Substanzen kristallisieren isotyp. Die Kristalldaten der Komplexe sind in Tabelle 2 aufgeführt [8]. Die Elementarzellen der Verbindungen haben ähnliche Gitterparameter, die a- und b-Achsen verlängern sich mit Zunahme der Größe des Halogeno-Liganden, der monokline Winkel β verkleinert sich. Die c-Achse ist beim Chloro-Komplex **3a** am längsten. Das Phasenproblem konnte jeweils

Tabelle 2

Kristallographische Daten für **3a**, **3b** und **3c**

	3a (X = Cl)	3b (X = Br)	3c (X = I)
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{O}_4\text{S}_2$
Molare Masse (g mol^{-1})	598.6	687.5	781.5
Meßtemperatur (K)	173	173	173
Strahlung	Cu-K_α	Mo-K_α	Mo-K_α
Kristallgröße	$0.6 \times 0.3 \times 0.2$	$0.6 \times 0.4 \times 0.15$	$0.5 \times 0.5 \times 0.1$
Kristallklasse	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (pm)	885.2(2)	896.4(2)	908.2(2)
b (pm)	2869.4(4)	2894.6(7)	2918.5(3)
c (pm)	1034.6(2)	1024.9(2)	1024.1(2)
β ($^\circ$)	107.95(2)	106.58(2)	104.63(2)
Zellvolumen (Å^3)	2500(1)	2549(1)	2626(1)
Formeleinheiten	Z = 4	Z = 4	Z = 4
$D_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	1.590	1.792	1.976
μ (mm^{-1})	5.82 ^a	4.99 ^a	4.15 ^b
Beugungswinkel ($2\theta_{\text{max}}$) ($^\circ$)	153	55	55
Indexbereich h; k; l	–11/0; 0/36; –12/13	–11/1; –37/1; –13/10	0/11; –37/37; –13/13
Unabhängige Reflexe	5248	5272	6021
Signifikante Reflexe	4882 ($> 2\sigma_1$)	3656 ($> 2\sigma_1$)	4947 ($> 2\sigma_1$)
Verfeinerte Parameter	282	281	281
R-Werte ($I > 2\sigma_1$)	$R_1 = 0.034$ $wR_2 = 0.093$	$R_1 = 0.052$ $wR_2 = 0.118$	$R_1 = 0.037$ $wR_2 = 0.083$
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.037$ $wR_2 = 0.097$	$R_1 = 0.093$ $wR_2 = 0.138$	$R_1 = 0.051$ $wR_2 = 0.089$
Restelektronendichte (e Å^{-3})	0.55/–0.43	0.84/–0.99	0.85/–0.90

^a Absorptionskorrektur durchgeführt [27].

^b Absorptionskorrektur mit ψ -Scans.

Tabelle 3

Ausgewählte, gemittelte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für die SO₂-Komplexe **3** und für die verwandten Komplexe **4a**, **8a** und **8b**

Bindung	3a (X = Cl)	3b (X = Br)	3c (X = I)	4a (X = Cl) [11]	8a (X = Cl) [12]	8b (X = Br) [13]
Cu···Cu	294.9(1)	299.9(1)	308.4(1)	301.7(1)	303.2(1)	313.0(1)
Cu–X	226.6(1)	239.2(1)	256.3(1)	226.5(1)	228.0(1)	240.7(1)
Cu–C	194.7(2)	196.7(6)	198.6(4)	194.9(2)	201.8(3)	204.4(7)
C≡C	122.5(3)	122.7(8)	123.0(6)	123.5(3)	122.7(5)	123.9(9)
C–S	179.5(2)	179.3(7)	179.2(4)	181.8(2)	–	–
X–Cu–X	97.8(1)	100.9(1)	104.4(1)	96.5(1)	96.6(1)	98.9(1)
Cu–X–Cu	81.2(1)	77.6(1)	74.0(1)	83.5(1)	83.4(1)	81.1(1)
C≡C–C	148.8(2)	149.1(6)	148.9(5)	147.3(2)	165.3(3)	164.0(8)
C–S–C	108.9(1)	109.2(3)	108.5(2)	104.1(1)	–	–

mittels Direkter Methoden gelöst werden (Programm SHELXS-86 [9]). Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHELXL-93 vorgenommen [10]. Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Für die H-Atome wurde das übliche Reitermodell angewendet. Die asymmetrische Einheit wird jeweils von einem ganzen dimeren [CuX(SO₂-Alkin)]₂-Molekül gebildet. Da die drei Komplexe **3** isotyp kristallisieren, ist in Abb. 1 beispielhaft nur die Molekülstruktur des Iodo-Komplexes gezeigt.

Die Kupfer(I)-Ionen sind trigonal-planar von der C≡C-Dreifachbindung des Alkins und von zwei verbrückenden Halogeno-Liganden umgeben. In der Tabelle 3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt. Zum direkten Vergleich sind entsprechende Daten für den S-Alkin-Komplex **4a** [11] und für die Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexe **8a** [12] und **8b** [13] aufgeführt. Diese drei Verbindungen besitzen die gleiche Molekülstruktur wie die hier beschriebenen Komplexe **3**. Der Cu···Cu-Abstand für **3** wird vom Chlorid zum Iodid größer, ebenso nehmen naturgemäß die Cu–X-Bindungslängen zu. Die Geometrie des im wesentlichen planaren Cu(μ-X)₂Cu-Vierlings weist Unterschiede auf. In der Halogenidreihe wird der X–Cu–X-Winkel vom Chloro- zum Iodo-Liganden hin größer; entsprechend nimmt der Cu–X–Cu-Winkel ab. Beim Vergleich der gemessenen Cu–X-Abstände mit berechneten Werten für eine kovalente Cu–X-Einfachbindung [14,24–26] zeigt sich, daß für den Chloro-Komplex eine um 8 pm, für den Bromo-Komplex eine um 5 pm und für den Iodo-Komplex eine um 3 pm zu große Bindungslänge gefunden wird. Dies kann damit erklärt werden, daß erwartungsgemäß der kovalente Bindungsanteil der Cu–X-Bindung vom Chloro- zum Iodo-Komplex hin anwächst. Die Cu–η²(C≡C)-Bindungen sind 194.7 pm (**3a**), 196.7 pm (**3b**) bzw. 198.6 pm (**3c**) lang. Damit zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Halogeno-Liganden auf die Stärke der Cu–Alkin-Bindung, die also zum Iodo-Komplex hin wesentlich schwächer wird. Die C≡C-Bindungslängen und die C≡C–C-Bindungswinkel sind bei allen drei

Komplexen **3** innerhalb der Standardabweichungen gleich. Die Röntgenstrukturanalyse ergab für das freie SO₂-Alkin einen C≡C–C-Bindungswinkel von 149.5° [15]. Dieser Winkel ändert sich durch die Koordination an das Kupfer(I)-Ion nicht.

Für die Verbindung [CuCl(S-Alkin)]₂ (**4a**) [11] werden im wesentlichen die gleichen Bindungslängen und -winkel wie für den Chloro-Komplex **3a** beobachtet, da sich die zugrunde liegenden cyclischen Alkine **1** und **2** nur wenig in ihrer Ringspannung und damit Koordinationsstärke der C≡C-Dreifachbindung unterscheiden. Dagegen findet man bei den Komplexen des Bis(trimethylsilyl)acetylen **8a** und **8b** für die Cu–C-Bindungen deutlich größere Werte (um 7.1 bzw. 7.7 pm) [12,13]. Hier zeigt sich die Überlegenheit eines gespannten, cyclischen Alkins im Vergleich zu einem linearen Alkin hinsichtlich der Koordinationsstärke der C≡C-Dreifachbindung.

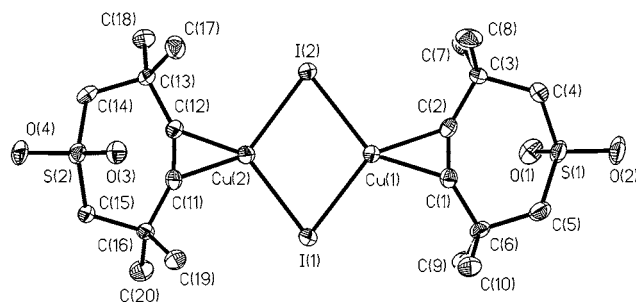


Abb. 1. Molekülstruktur von [CuI(SO₂-Alkin)]₂ (**3c**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome) [Chloro- und Bromo-Komplex (**3a** und **3b**) haben die gleiche Molekülstruktur].

4. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von catena-[CuBr(S-Alkin)] (**5**) [8] und röntgenographische Pulveruntersuchungen an [CuCl(S-Alkin)] (**4**), [CuBr(S-Alkin)] (**5**) und [CuI(S-Alkin)] (**6**)

Einkristalle vom Bromo-S-Alkin-Komplex **5** konnten durch langsames Eindunsten einer Acetonitril-Lösung erhalten werden. Die Kristalldaten für **5** [8] sind in der

Tabelle 4
Kristallographische Daten für **5**, **6a** und **4b**

	5	6a	4b
Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ BrCuS	C ₃₅ H ₅₈ Cu ₃ I ₃ S ₃	C ₆₅ H ₁₀₆ Cl ₆ Cu ₆ S ₆
Molare Masse (g mol ⁻¹)	311.7	1146.4	1673.9
Meßtemperatur (K)	173	153	173
Strahlung	Cu–K _α	Mo–K _α	Mo–K _α
Kristallgröße	0.5 × 0.3 × 0.2	0.6 × 0.5 × 0.3	0.6 × 0.3 × 0.3
Kristallklasse	Rhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> (pm)	1296.4(3)	1276.2(8)	926.2(2)
<i>b</i> (pm)	1137.6(4)	1321.7(8)	1347.5(3)
<i>c</i> (pm)	1617.8(5)	2781.4(22)	1863.1(3)
α (°)	90.00	90.00	72.63(1)
β (°)	90.00	94.87(8)	81.32(1)
γ (°)	90.00	90.00	68.70(1)
Zellvolumen (Å ³)	2386(1)	4675(6)	1912(1)
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 8	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 1
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.736	1.629	1.454
μ (mm ⁻¹)	7.76 ^a	3.49 ^a	2.05
Beugungswinkel (2 Θ _{max}) (°)	153	50	50
Indexbereich <i>h</i> ; <i>k</i> ; <i>l</i>	0/16; 0/14; 0/20	-2/15; -2/15; -33/33	-1/10; -13/14; -22/22
Unabhängige Reflexe	2506	8283	6655
Signifikante Reflexe	2382 (> 2 σ_1)	6225 (> 2 σ_1)	4399 (> 2 σ_1)
Verfeinerte Parameter	125	431	412
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ_1)	<i>R</i> ₁ = 0.037 <i>wR</i> ₂ = 0.099	<i>R</i> ₁ = 0.041 <i>wR</i> ₂ = 0.093	<i>R</i> ₁ = 0.055 <i>wR</i> ₂ = 0.121
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.039 <i>wR</i> ₂ = 0.101	<i>R</i> ₁ = 0.064 <i>wR</i> ₂ = 0.104	<i>R</i> ₁ = 0.099 <i>wR</i> ₂ = 0.137
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1.34/–1.52	1.04/–1.45	0.97/–0.66

^a Absorptionskorrektur durchgeführt [27].

Tabelle 4 aufgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurde, wie in Kap. 3 beschrieben, vorgenommen. In der Tabelle 5 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet. Abb. 2 zeigt die polymere Kettenstruktur, die der Bromo-Komplex **5** im festen Zustand bildet [16]. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer [CuBr(S-Alkin)]-Baugruppe (Abb. 3). Die Verknüpfung der [CuBr(S-Alkin)]-Einheiten zum polymeren Strang geschieht über S–Cu-Bindungen.

Das Kupfer(I)-ion Cu(1) ist trigonal-planar von dem Bromo-Liganden Br(1), dem Schwefelatom S(1a) des benachbarten S-Alkins und der C=C-Dreifachbindung [C(10), C(11)] des Alkinliganden umgeben. Die C=C-Dreifachbindung liegt dabei in der Ebene, die die Atome Cu(1), Br(1) und S(1a) bilden. Wir finden eine sehr kurze Cu(1)–Br(1)-Bindung von 231.9(1) pm. Für den einkernigen Komplex [CuBr(NHEt₂)(S-Alkin)] (**9**), bei dem das Kupferatom ebenfalls trigonal-planar koordiniert ist, fanden wir eine deutlich längere Cu–Br-Bindung von 235.1(1) pm [2]. Die hohe Basizität des N-Donorliganden sorgt bei **9** für ein elektronenreiches Cu(I)-Ion, so daß der Bromo-Ligand hier nicht zusätzlich als π -Donor wirken muß, was bei **5** die Cu–Br-Bindung verkürzt. Im Gegensatz dazu wird ein recht langer Cu(1)–S(1a)-Abstand von 230.3(1) pm beobachtet. Beim einkernigen Iodo-Komplex [CuI-

(SMe₂)(S-Alkin)] (**10**), der mit Ausnahme des unterschiedlichen Halogens dieselbe Koordination am Kupfer wie **5** besitzt, fanden wir eine Cu–S-Bindungslänge von lediglich 227.8(2) pm [17]. Die Cu– η^2 (C=C)-Bindungslängen (195.8(3) und 197.6(3) pm) liegen im erwarteten Bereich. Für die Komplexe **9** und **10** werden Cu–C-Längen zwischen 194.2(4) und 197.5(6) pm beobachtet [2,17]. Die Länge der koordinierten C=C-Dreifachbindung beträgt 123.2(5) pm. Damit wird derselbe Wert wie im zweikernigen Chloro-Komple **4a** (123.5(3) pm [11]) und einkernigen Bromo-Komplex **9** (123.0(4) pm [2]) gefunden. In einer ähnlichen Polymerkette, wie sie der Komplex **5** bildet,

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für [CuBr(S-Alkin)] (**5**)^a

Bindungslängen (pm)			
Cu(1)–Br(1)	231.9(1)	Cu(1)–S(1a)	230.3(1)
Cu(1)–C(10)	195.8(3)	Cu(1)–C(11)	197.6(3)
C(10)–C(11)	123.2(5)		
Bindungswinkel (°)			
Br(1)–Cu(1)–S(1a)	107.5(1)	Br(1)–Cu(1)–C(10)	107.0(1)
S(1a)–Cu(1)–C(11)	109.1(1)	C(10)–Cu(1)–C(11)	36.5(1)
C(11)–C(10)–C(17)	149.1(3)	C(10)–C(11)–C(12)	145.6(3)

^a Symmetrietransformation für das äquivalente Atom: S(1a) *x* – 0.5, *y*, *z* + 1.5.

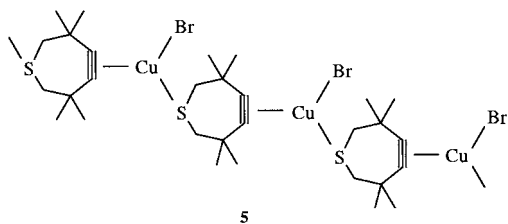
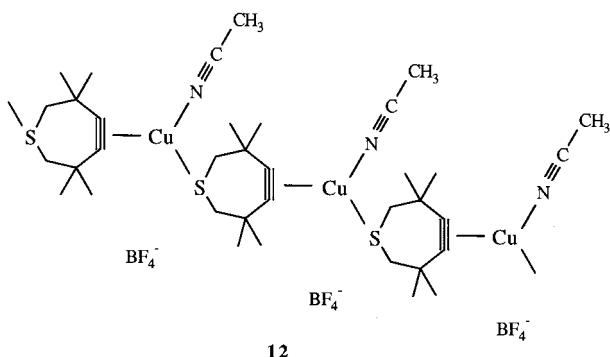
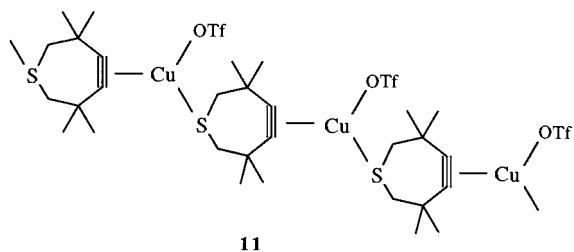
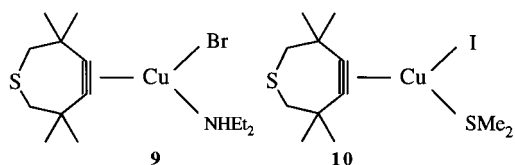


Abb. 2. Ausschnitt aus der Polymerkette von *catena*-[CuBr(S-Alkin)] (5).

treten auch die S-Alkin-Kupfer(I)-triflat und -tetrafluorborat-Komplexe **11** und **12** im festen Zustand auf [18,1]. Für **11** und **12** beobachteten wir Cu–C-Bindungslängen zwischen 196.2(4) und 197.0(4) pm, Cu–S-Längen von 229.9(2) (**11**) bzw. 229.1(1) pm (**12**) und C≡C-Bindungslängen von 123.3(7) (**11**) bzw. 123.2(4) (**12**) pm.



An allen drei Komplexen [CuCl(S-Alkin)] (**4**), [CuBr(S-Alkin)] (**5**) und [CuI(S-Alkin)] (**6**) wurden röntgenographische Pulveruntersuchungen vorgenommen (Pulverdiffraktometer, Messungen bei 20°C). Die drei Substanzen **4**, **5** und **6** wurden dabei, wie in [4] beschrieben, aus Dimethylsulfid/*n*-Hexan kristallisiert. Sie fallen hierbei solvatfrei als feine Kristallpulver an. Wir fanden, daß das gemessene Pulverdiagramm von **5** mit dem aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm praktisch identisch ist. Einkristalle

und Kristallpulver von **5** besitzen somit dieselbe Struktur (Abb. 2). Die Pulverdiagramme von **4** und **5** sind sehr ähnlich. Damit besitzt **4** eine zu **5** analoge polymere Kristallstruktur. Wird **4** aber aus Chloroform kristallisiert, so entsteht eine andere Festkörpermodifikation (**4a**), die sich aus dimeren Molekülen [Cu₂(μ-Cl)₂(S-Alkin)₂] aufbaut [4,11]. Das Pulverdiagramm von **6** unterscheidet sich deutlich von den Diagrammen, die mit **4** und **5** erhalten wurden. Auch ähnelt es nicht dem Diffraktogramm, das aus den Einkristalldaten von **4a** (dimeres Molekül) berechnet wurde. Damit konnte die Kristallstruktur von **6** bislang nicht bestimmt werden, da bisher keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten (vergl. hierzu auch das nächste Kapitel 5).

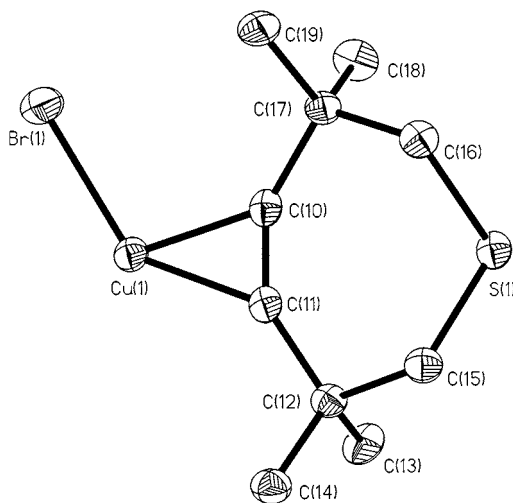


Abb. 3. Asymmetrische Einheit von *catena*-[CuBr(S-Alkin)] (**5**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome).

5. Röntgenstrukturanalyse von *catena*-[CuI(S-Alkin)]₃·C₅H₁₀ (**6a**)

Wird der Chloro-Komplex **4** aus warmem Chloroform auskristallisiert, so erhält man Einkristalle, die als Bausteine dimere Moleküle **4a** besitzen [4,11]. Versuche, auch Einkristalle des Iodo-Komplexes **6** aus Chloroform zu züchten, schlugen fehl. Es konnten aber farblose, gut ausgebildete Kristalle der Iodo-Verbindung aus einer gesättigten THF/Cyclopentan-Lösung (1:5) beim Abkühlen auf 5°C erhalten werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Verbindung mit Cyclopentan [19] als Kristallsolvens kristallisiert und die analytische Zusammensetzung [CuI(S-Alkin)]₃·C₅H₁₀ (**6a**) besitzt. Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden, wie in Kap. 3 beschrieben, vorgenommen [8]. Die Kristalldaten für **6a** sind in Tabelle 4 aufgeführt; in Tabelle 6 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet. Abbildung 4 zeigt die Struktur von **6a** (ohne fehlgeordnete Cyclopentan-Kristallsolvensmoleküle).

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für [CuI(S-Alkin)]₃·C₅H₁₀ (**6a**)^a

Bindungslängen (pm)

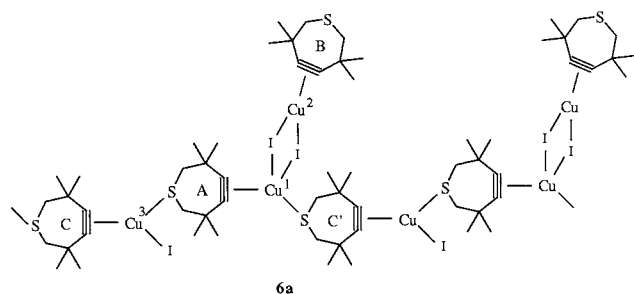
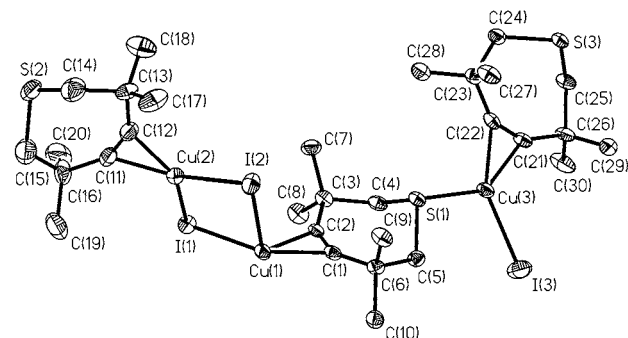
Cu(1)–I(1)	259.1(2)	Cu(1)–I(2)	301.6(2)
Cu(2)–I(1)	259.6(2)	Cu(2)–I(2)	254.4(2)
Cu(3)–I(3)	251.5(2)	Cu(1)–S(3a)	233.3(2)
Cu(3)–S(1)	230.4(2)	Cu(1)–C(1)	202.2(6)
Cu(1)–C(2)	201.3(5)	Cu(2)–C(11)	199.3(7)
Cu(2)–C(12)	200.3(7)	Cu(3)–C(21)	197.4(6)
Cu(3)–C(22)	199.4(6)	C(1)–C(2)	122.2(8)
C(11)–C(12)	121.9(9)	C(21)–C(22)	123.6(9)

Bindungswinkel (°)

Cu(1)–I(1)–Cu(2)	83.0(1)	Cu(1)–I(2)–Cu(2)	75.8(1)
I(1)–Cu(1)–I(2)	94.0(1)	I(1)–Cu(2)–I(2)	106.2(1)
I(1)–Cu(1)–S(3a)	106.4(1)	I(2)–Cu(1)–S(3a)	96.5(1)
I(3)–Cu(3)–S(1)	109.5(1)		

^a Symmetrietransformation für das äquivalente Atom: S(3a) $x-1, y, z$.

Der Iodo-Komplex **6a** liegt im festen Zustand als lineares, verzweigtes Polymer vor (Abb. 4). Eine geringfügige Fehlordnung des Schwefelatoms S(2) wurde durch die Eingabe einer zweiten Atomlage [S(21)] mit einer Gewichtung von 10% berücksichtigt. Die asymmetrische Einheit besteht aus drei [CuI(S-Alkin)]-Komplexfragmenten (Abb. 5). Pro asymmetrischer Einheit kristallisiert als Kristallsolvens ein fehlgeordnetes Molekül Cyclopentan [19] mit aus. Die auftretende Fehlordnung des Cyclopentan-Solvensmoleküls wurde durch die prozentuale Gewichtung von drei Atomlagen (40:40:20) berücksichtigt. Die Verbindung zeigt einen Strukturtyp mit drei unterschiedlich koordinierten Cu(I)-Ionen: Das Kupferzentrum Cu(1) ist verzerrt tetraedrisch von zwei Iodo-Liganden und von zwei verbrückenden S-Alkinen koordiniert (siehe Abb. 4). Vom S-Alkin A wird dabei die C=C-Dreifachbindung (Cu(1)–C(1/2) 202.2(6) bzw. 201.3(5) pm) und vom S-Alkin C' das Schwefelatom (Cu(1)–S(3a) 233.3(2) pm) koordiniert. Da die Bindungslänge Cu(1)–I(2) mit 301.6(2) pm sehr lang ist, kann man auch von einer 3 + 1-Koordination am Cu(I)-Ion sprechen. Das Cu(2)-Ion ist trigonal planar von der C=C-Dreifachbindung des S-Alkins B (Cu(2)–C(11/12) 199.3(7) bzw. 200.3(7) pm) und zwei Iodo-Liganden umgeben (Cu(2)–I(1/2)

Abb. 4. Ausschnitt aus der verzweigten polymeren Kette von **6a**.Abb. 5. Asymmetrische Einheit von [CuI(S-Alkin)]₃·C₅H₁₀ (**6a**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome und fehlgeordnete Cyclopentan-Kristallsolvensmoleküle).

259.6(2) bzw. 254.4(2) pm). Das S-Atom des Alkin-Liganden B dient nicht als Koordinationsstelle, bleibt also frei. Das Kupferzentrum Cu(3) ist trigonal-planar von einem endständigen Iodo- (Cu(3)–I(3) 251.5(2) pm) und von zwei verbrückenden Alkin-Liganden koordiniert (S-Koordination des Alkins A (Cu(3)–S(1) 230.4(2) pm) und C≡C-Koordination des Alkins C (Cu(3)–C(21/22) 197.4(6) bzw. 199.4(6) pm). Insgesamt erfolgt die Ausbildung einer isotaktischen polymeren Kette durch eine Bindung zwischen dem Cu(I)-Ion Cu(1) und dem S-Atom S(3a) eines symmetrie-verwandten Alkin-Liganden. Die Cu(μ-I)₂Cu-Einheit ist stark unsymmetrisch gebaut. Die Cu–I-Abstände sind sehr unterschiedlich. Es werden Differenzen von über 50 pm beobachtet (siehe Tabelle 6). Die Alkin-Kupfer-Bindungen zu den trigonal-planar koordinierten Cu(I)-Ionen Cu(2) und Cu(3) sind im Mittel 199 pm lang. Bei dem verzerrt-tetraedrisch koordinierten Cu(I)-Ion Cu(1) beobachtet man geringfügig längere Cu–C-Bindungen (202 pm). Die Cu–S-Abstände (Cu(1)–S(3a) 233.3(2) und Cu(3)–S(1) 230.4(2) pm) unterscheiden sich um 3 pm.

Im Gegensatz zum dimeren Chloro-Komplex **4a** und polymeren Bromo-Komplex **5** kristallisiert also der hier untersuchte Iodo-Komplex **6a** als kompliziertes linear-verzweigtes Polymer, indem zwei der drei symmetrie-unabhängigen S-Alkin-Liganden zusätzlich zur Alkinfunktion auch ihr Schwefelatom als Koordinationsstelle nutzen.

6. Röntgenstrukturanalyse von [CuCl(S-Alkin)]₆·C₅H₁₀ (**4b**)

Vom Chloro-Komplex [CuCl(S-Alkin)] (**4**) konnte nach **4a** (dimere Moleküle) eine weitere Festkörpermodifikation **4b** erhalten werden. Beim Umkristallisieren des S-Alkin-Chloro-Komplexes **4** aus warmem Cyclopentan beobachteten wir mehrfach die Bildung eines Cyclopentan-Solvates mit der Stöchiometrie

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**4b**)^a

Bindungslängen (pm)

Cu(1)–Cl(1)	227.9(2)	Cu(1)–Cl(1a)	234.5(2)
Cu(2)–Cl(2)	271.8(2)	Cu(2)–Cl(3)	229.0(2)
Cu(3)–Cl(2)	221.8(2)	Cu(3)–Cl(3)	228.2(2)
Cu(1)–S(2a)	276.6(2)	Cu(2)–S(1)	230.6(2)
Cu(1)–C(10)	196.2(6)	Cu(1)–C(11)	199.9(6)
Cu(2)–C(20)	199.1(6)	Cu(2)–C(21)	199.5(5)
Cu(3)–C(30)	194.5(6)	Cu(3)–C(31)	196.1(6)
C(10)–C(11)	122.7(8)	C(20)–C(21)	118.9(8)
C(30)–C(31)	122.0(9)		

Bindungswinkel (°)

Cu(1)–Cl(1)–Cu(1a)	84.1(1)	Cu(2)–Cl(2)–Cu(3)	76.6(1)
Cu(2)–Cl(3)–Cu(3)	84.8(1)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(1a)	95.9(1)
Cl(2)–Cu(2)–Cl(3)	86.5(1)	Cl(2)–Cu(3)–Cl(3)	99.9(1)
Cl(1)–Cu(1)–S(2a)	102.1(1)	Cl(1a)–Cu(1)–S(2a)	94.0(1)
Cl(2)–Cu(2)–S(1)	101.3(1)	Cl(3)–Cu(2)–S(1)	104.9(1)

^a Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: Cl(1a), Cu(1a) $1-x, 3-y, 1-z$; S(2a) $x, 1+y, z$.

$\{[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\}$ [20]. Die röntgenographische Strukturbestimmung der Verbindung erbrachte überraschend, daß sich eine hexamere Modifikation **4b** der Ausgangsverbindung **4** gebildet hat. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur wurden, wie in Kap. 3 beschrieben, vorgenommen [8]. In Tabelle 4 sind die kristallographischen Daten, in Tabelle 7 ausgewählte Abstände und Winkel aufgelistet. Abb. 6 zeigt die asymmetrische Einheit mit Angabe der Atomnumerierung. Pro Hexamer kristallisiert ein fehlgeordnetes Molekül Cyclopentan als Kristallsolvens mit aus.

Die Festkörperstruktur von **4b** wird von zentrosymmetrischen, hexameren $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]_6$ -Einheiten aufgebaut (siehe Abb. 7). Man findet in dem Hexamer drei dimere Untereinheiten $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]_2$, wie sie als getrennte Moleküle in der Festkörpermodifikation **4a** vorliegen. Die zentrale $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]_2$ -Untereinheit

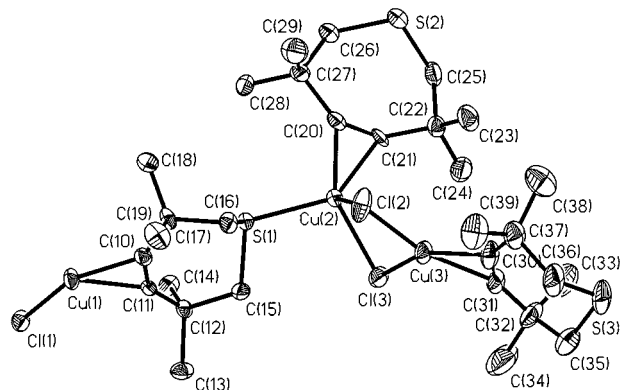


Abb. 6. Asymmetrische Einheit des Komplexes $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]_6$ (**4b**) (50% Ellipsoide, ohne H-Atome und fehlgeordnetes Cyclopentan-Kristallsolvensmolekül).

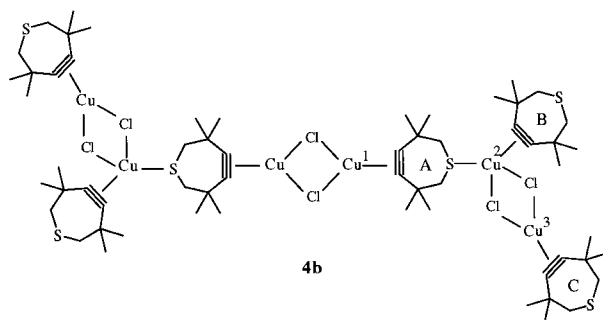


Abb. 7. Hexamere Einheiten von **4b** (das Molekül ist zentrosymmetrisch gebaut).

besitzt dabei einen völlig ebenen $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Vierring (kristallographisches Symmetriezentrum im Ring; Cu(1)–Cl(1)-Bindungslängen 227.9(2) und 234.5(2) pm), während die beiden anderen $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Vierringe entlang der Cl···Cl-Achse deutlich gefaltet (140.7°) und sehr unsymmetrisch gebaut sind (Cu(2)–Cl(2/3) 271.8(2) bzw. 229.0(2) pm; Cu(3)–Cl(2/3) 221.8(2) bzw. 228.2(2) pm). Das Kupferzentrum Cu(1) ist trigonal-planar von den beiden Chloro-Liganden und der C≡C-Dreifachbindung des Alkin-Liganden A umgeben (Cu–C(10/11) 196.2(6) bzw. 199.9(6) pm). Das Kupferion Cu(2) dagegen ist verzerrt-tetraedrisch von der C≡C-Dreifachbindung des Alkin-Liganden B (Cu(2)–C(20/21) 199.1(6) bzw. 199.5(5) pm), dem S-Atom S(1) des Alkins A (Cu(2)–S(1) 230.6(2) pm) und den beiden Chloro-Liganden Cl(2) und Cl(3) umgeben. Da der Cu(2)–Cl(2)-Abstand mit 271.8(2) pm sehr groß ist, kann man am Cu(2)-Ion auch von einer 3+1-Koordination sprechen. Das Kupferzentrum Cu(3) ist trigonal-planar von der C≡C-Dreifachbindung des Alkin-Liganden C (Cu(3)–C(30/31) 194.5(6) bzw. 196.1(6) pm) und den beiden Chloro-Liganden Cl(2) und Cl(3) koordiniert. Die Ausbildung des Hexamers aus den drei dimeren $[\text{CuCl}(\text{S-Alkin})]_2$ -Untereinheiten erfolgt über zwei Cu–S-Bindungen (Cu(2)–S(1) und die hierzu symmetrieverwandte Bindung). Zwischen den hexameren Einheiten existieren noch schwache Wechselwirkungen, und zwar zeigt das Schwefelatom S(2) eine schwache Koordination zu dem Kupferion Cu(1) eines benachbarten symmetrie-verwandten Hexamers (S(2)–Cu(1a) 276.6(2) pm). Somit tritt auch am Kupferzentrum Cu(1) eine 3+1-Koordination auf. Die kürzesten Cu– $\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen (194.5(6) und 196.1(6) pm) findet man erwartungsgemäß beim rein trigonal-planar koordinierten Kupferatom Cu(3). Bei der Festkörpermodifikation **4a** (ebenfalls Cu mit KZ = 3) wurden hier ähnliche Abstände von 194.6(2) und 195.3(2) pm [11] beobachtet. Zu den verzerrt-tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Ionen Cu(1) und Cu(2) (KZ = 3+1) werden geringfügig längere Cu–C(Alkin)-Bindungslängen gefunden (Cu(1)–C(10/11) 196.2(6) bzw. 199.9(6) pm; Cu(2)–C(20/21) 199.1(6)

bzw. 199.5(5) pm). Auch beim Iodo-Komplex **6a** sind die Cu–C(Alkin)-Bindungen zu den Kupferionen mit der Koordinationszahl 3 etwas kürzer (199 pm) als zum Kupferion mit der Koordinationszahl 4 (genauer: KZ = 3 + 1; 202 pm).

7. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte nach folgenden Literaturvorschriften: [CuX(S-Alkin)] (**4**, **5**, **6**) [4], [CuCl(dms)] [21], [CuBr(dms)] [21], [CuI(dms)_{0.8}] [22] (dms = Dimethylsulfid), C₁₀H₁₆SO₂ (3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin-1,1-dioxid, SO₂-Alkin) [23]. Alle Arbeiten wurden unter Argon- oder Stickstoffschutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. IR Spektren: PE 1720x FT-IR (Perkin-Elmer); ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Gemini 200 (Varian); Röntgenmessungen: CAD4 (Enraf–Nonius, Cu-Strahlung), P4 (Siemens, Mo-Strahlung).

7.1. Synthese von [CuCl(C₁₀H₁₆SO₂)₂] (**3a**)

Zu einer Suspension aus 0.20 g (1.24 mmol) [CuCl(dms)] in 20 ml THF wird eine Lösung von 0.27 g (1.35 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-cycloheptin-1,1-dioxid in 10 ml THF langsam zugegeben. Die Suspension klärt bei der Zugabe des Alkins rasch auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz über Nacht gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 1.0 ml Dimethylsulfid gelöst, 5.0 ml THF zugegeben und vorsichtig mit 5.0 ml Cyclopentan überschichtet. Es wird ein farbloses Kristallpulver von **3a** erhalten. Ausbeute: 0.36 g (0.60 mmol, 97%). Die Verbindung ist gut löslich in THF, sowie in THF/DMS- bzw. Dichlormethan/DMS-Gemischen, mäßig löslich in Chloroform und Dichlormethan, schlecht löslich in Cyclopentan. Fp., 345°C (Zers.). IR (KBr): ν 2973, 2927, 2911, 2873; 2016, 1994 (C≡C); 1646, 1465, 1402, 1390, 1380, 1370, 1364, 1314, 1305, 1275, 1251, 1178, 1139, 1133, 1100, 1023, 951, 931, 899, 862, 847, 805, 754, 711, 703, 622, 547, 483, 470, 448, 422 cm⁻¹. Elementaranal. Gef.: C, 39.97; H, 5.43. C₂₀H₃₂Cl₂Cu₂O₄S₂ (598.6) ber.: C, 40.13; H, 5.39%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 1.43 (s, 12H, CH₃); 3.24 (s, 4H, SCH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ 27.3 (C(CH₃)₂); 33.6 (C(CH₃)₂); 67.9 (SCH); 104.9 (C≡C) ppm.

7.2. Synthese von [CuBr(C₁₀H₁₆SO₂)₂] (**3b**)

Zu einer Suspension aus 0.53 g (2.58 mmol) [CuBr(dms)] in 20 ml THF wird eine Lösung von 0.56 g (2.80 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-cycloheptin-1,1-dioxid in 10 ml THF langsam zugegeben. Die Suspen-

sion klärt sofort nach der Zugabe des Alkins auf. Nach 30 Minuten Rühren bei 20°C fällt ein feinkristalliner farbloser Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird auf 5 ml eingengt, der Ansatz mit 20 ml Cyclopentan versetzt und über Nacht bei 5°C gelagert. Der farblose Niederschlag wird zweimal mit je 8 ml Cyclopentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.80 g (1.16 mmol, 90%). Die Verbindung ist gut löslich in THF/DMS- und Dichlormethan/DMS-Gemischen, mäßig löslich in THF, Chloroform und Dichlormethan, schlecht löslich in Cyclopentan. Fp., 356°C (Zers.). IR (KBr): ν 2973, 2925, 2873; 2019, 1995 (C≡C); 1470, 1464, 1402, 1390, 1380, 1369, 1364, 1313, 1305, 1275, 1250, 1179, 1139, 1133, 1100, 1024, 951, 931, 899, 861, 847, 804, 754, 700, 617, 547, 483, 469, 446, 425 cm⁻¹. Elementaranal. Gef.: C, 35.02, H, 4.78. C₂₀H₃₂Br₂Cu₂O₄S₂ (687.5) ber.: C, 34.94; H, 4.69%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 1.41 (s, 12H, CH₃); 3.22 (s, 4H, SCH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ 27.1 (C(CH₃)₂); 34.1 (C(CH₃)₂); 68.3 (SCH₂); 105.3 (C≡C) ppm.

7.3. Synthese von {CuI(C₁₀H₁₆SO₂)₂} (**3c**)

Zu 0.67 g (2.79 mmol) [CuI(dms)_{0.8}] in 30 ml THF werden 577 mg (2.88 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-cycloheptin-1,1-dioxid in einer Portion gegeben. Die Suspension klärt sofort bei Zugabe des Alkins auf. Nach einiger Zeit trübt sich der Reaktionsansatz zunehmend und wird zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt. Man engt im Vakuum auf die Hälfte ein. Der feinkristalline farblose Niederschlag wird über eine Glasfritte abfiltriert, mit je 4 ml THF und Cyclopentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.85 g (1.09 mmol, 78%). Die Verbindung ist gut löslich in THF/DMS- und Dichlormethan/DMS-Gemischen, mäßig löslich in THF, Chloroform und Dichlormethan, schlecht löslich in Cyclopentan. Fp., 335°C (Zers.). IR (KBr): ν 2976, 2931, 2914, 2873; 2020, 1994 (C≡C); 1629, 1470, 1455, 1400, 1389, 1367, 1312, 1305, 1275, 1249, 1179, 1138, 1133, 1100, 1024, 950, 929, 900, 860, 846, 802, 754, 694, 610, 547, 483, 468, 446, 435, 420 cm⁻¹. Elementaranal. Gef.: C, 30.73; H, 4.15. C₂₀H₃₂Cu₂I₂O₄S₂ (781.5) ber.: C, 30.74; H, 4.13%. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 1.45 (s, 12H, CH₃); 3.28 (s, 4H, SCH₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ 27.0 (C(CH₃)₂); 35.1 (C(CH₃)₂); 68.5 (SCH₂); 107.6 (C≡C) ppm.

Anerkennung

Herrn Dr W. Raffay aus dem Arbeitskreis von Prof. Krebs (Hamburg) danken wir besonders für die Hilfe bei der Synthese des SO₂-Alkins. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds

der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] P. Schulte, U. Behrens, *J. Organomet.* 563 (1998) 235.
- [2] G. Gröger, F. Olbrich, P. Schulte, U. Behrens, *J. Organomet.* 557 (1998) 251 und dort zitierte Literatur.
- [3] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189.
- [4] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 418 (1991) 421.
- [5] In Acetonitril wurden osmometrisch folgende Werte bestimmt: **3a**: $M = 310$ (monomer, ber. 299.3); **3b**: $M = 344$ (monomer, ber. 343.8); **3c**: $M = 420$ (monomer ber. 390.7).
- [6] In Chloroform wurden osmometrisch folgende Werte bestimmt: **3a**: $M = 619$ (dimer, ber. 598.6); **3b**: $M = 668$ (dimer, ber. 687.5); **3c**: $M = 741$ (dimer, ber. 781.5).
- [7] H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 85.
- [8] Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nr. CCDC-118687–118692 hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: +44-1223-336-033, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*: Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, Deutschland, 1986.
- [10] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*: Program for the Refining of Crystal Structures, Göttingen, Deutschland, 1993.
- [11] P. Schulte, G. Schmidt, C.-P. Kramer, A. Krebs, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 530 (1997) 95.
- [12] G.G. Aleksandrov, I.D. Gol'ding, S.R. Sterling, A.M. Sladkov, Yu. T. Struchkov, I.A. Garbuzova, V.T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 29 (1980) 2679.
- [13] G. Maier, M. Hoppe, H.P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 1061.
- [14] Der kovalente Radius für ein sp^2 -hybridisiertes Cu(I)-Ion (120 pm) wurde aus den CuR-Bindungslängen der Komplexe $[(C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2]CuR$, R = Methyl, Mesityl [24], $C\equiv CSiMe_3$ [25] berechnet: Der Cu–C(Methyl)-Abstand beträgt 196.6 pm (minus 76.5 pm für den Radius des sp^3 -C-Atoms ergibt einen Cu-Radius von 120.1 pm); der Cu–C(Mesityl)-Abstand beträgt 194.7 pm (minus 74.2 pm für den Radius des sp^2 -C-Atoms ergibt einen Cu-Radius von 120.5 pm); der Cu– $C\equiv CSiMe_3$ -Abstand beträgt 189.8 pm (minus 70.4 pm für den Radius des sp -C-Atoms ergibt einen Cu-Radius von 119.4 pm). Die Kovalenzradien der entsprechend hybridisierten C-Atome wurden [26] entnommen. Für die Kovalenzradien der Halogene (Cl: 99 pm, Br: 114 pm, I: 133 pm) wurde die Hälfte des Halogen-Halogen-Abstandes im gasförmigen Molekül verwendet.
- [15] H.H. Bartsch, H. Colberg, A. Krebs, *Z. Kristallogr.* 156 (1981) 10. Anm.: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle mit unterschiedlicher Ringspannung ($C\equiv C$ -Bindungswinkel: Molekül I 151.8 und 151.7°; Molekül II 146.0 und 148.5°).
- [16] Die Komplexe $[CuX(S-Alkin)]$ (**4**–**6**) liegen in Acetonitril monomer vor. Bestimmt wurden folgende Werte: **4**: $M = 274$ (monomer, ber. 267.3); **5**: $M = 308$ (monomer, ber. 311.7); **6**: $M = 369$ (monomer ber. 358.7). In Chloroform wurden osmometrisch folgende Werte bestimmt: **4**: $M = 620$ (im wesentlichen dimer, ber. 534.6); **5**: $M = 959$ (trimer, ber. 935.3); **6**: $M = 700$ (dimer, ber. 717.5). In THF wurden folgende Werte gemessen: **4**: $M = 435$ (im wesentlichen dimer, ber. 534.6); **5**: $M = 857$ (trimer, ber. 935.3); **6**: $M = 696$ (dimer, ber. 717.5).
- [17] F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 456 (1993) 293.
- [18] Y. Brussaard, F. Olbrich, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 519 (1996) 115.
- [19] Cyclopentan wurde NMR-spektroskopisch von Tetrahydrofuran unterschieden.
- [20] Die verschiedenen Festkörpermodifikationen **4a** und **4b** lassen sich leicht durch ihre IR-Spektren (KBr oder Nujol) unterscheiden. Während **4a** $\nu(C\equiv C)$ -Streckschwingungen bei 2007 und 1981 cm^{-1} aufweist, liegen die entsprechenden Banden für **4b** bei 2019 und 1977 cm^{-1} .
- [21] H.O. House, C.-Y. Chu, J.M. Wilkins, M.J. Umen, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1460.
- [22] J.S. Filippo Jr., L.E. Zyontz, J. Potenza, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1667.
- [23] U. Höpfner, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg, Deutschland, 1976.
- [24] (a) M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.J. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4817. (b) M.D. Janssen, M. Herres, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 925.
- [25] M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D.M. Grove, A.L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* 14 (1995) 1098.
- [26] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1987) S1.
- [27] (a) A.L. Spek, DIFABS, Teil des Programmsystems PLATON95, *Acta Crystallogr.* A46 (1990) C34. (b) N. Walker, D. Stuart, DIFABS, An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, *Acta Crystallogr.* A39 (1983) 158.