

# Monomere Kupfer(I)-Alkyle mit $\beta$ -Wasserstoffatomen und Kupfer(I)-Aryle mit kondensierten Aromaten; die Festkörperstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Cu}^n\text{C}_4\text{H}_9$

Thomas Stein, Heinrich Lang\*

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 15 Juli 2002; eingegangen in revidierter Form am 17 September 2002; akzeptiert am 17 September 2002

## Abstract

The synthesis of heterobimetallic titanium(IV)–copper(I) complexes of type  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuR}\}$  (**3a**,  $\text{R} = {}^i\text{C}_3\text{H}_7$ ; **3b**,  $\text{R} = {}^n\text{C}_4\text{H}_9$ ; **3c**,  $\text{R} = {}^c\text{C}_5\text{H}_9$ ; **3d**,  $\text{R} = 9\text{-C}_{13}\text{H}_9$ ; **5a**,  $\text{R} = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ; **5b**,  $\text{R} = 9\text{-C}_{14}\text{H}_9$ ;  $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ) in which monomeric low-valent copper(I) organyls (CuR) are stabilised by the chelating effect of the organometallic  $\pi$ -tweezer  $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$  are accessible by the reaction of  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$  (**1**) with equimolar amounts of ER (E = Li, BrMg). These species feature monomeric copper alkyls or aryls, bearing  $\beta$ -hydrogen atoms (complexes **3a–3c**) or condensed aromatic  $\pi$ -systems (complexes **5a** and **5b**). While **3a–3d**, **5a** and **5b** are stable at low temperature in the solid-state, it appeared that in solution **3a–3c** undergo  $\beta$ -hydride elimination, affording propene (**3a**), 1-butene (**3b**) or cyclopentene (**3c**). Next to these species,  $\text{HSiMe}_3$  (**8**) along with the dimeric titanium–copper acetylide  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CuC}\equiv\text{C})]_2$  (**6**) is also formed. In contrast, **5b** decomposes on heating (30 °C) to afford the tweezer molecule  $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**9**) and  $(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$  (**10**). Possible reaction mechanism for the latter reactions will be discussed. The solid-state structure of **3b** is reported. Complex **3b** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with cell parameters  $a = 13.659(2)$ ,  $b = 17.270(3)$ ,  $c = 18.106(4)$  Å,  $\alpha = 107.64(3)$ ,  $\beta = 100.11(3)$ ,  $\gamma = 108.51(3)^\circ$ ,  $Z = 4$  and  $V = 3681(1)$  Å<sup>3</sup>. The most striking structural feature of **3b**, which will be discussed, is that the  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$  moiety is orientated out of the  $\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSi})_2\text{Cu}$  plane.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## Zusammenfassung

Die Synthese der heterobimetalischen Titan(IV)–Kupfer(I)-Komplexe der Art  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuR}\}$  (**3a**,  $\text{R} = {}^i\text{C}_3\text{H}_7$ ; **3b**,  $\text{R} = {}^n\text{C}_4\text{H}_9$ ; **3c**,  $\text{R} = {}^c\text{C}_5\text{H}_9$ ; **3d**,  $\text{R} = 9\text{-C}_{13}\text{H}_9$ ; **5a**,  $\text{R} = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ; **5b**,  $\text{R} = 9\text{-C}_{14}\text{H}_9$ ;  $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ ), in denen monomere Kupfer(I)-Organyle (CuR) unter Ausnutzung des Chelateffekts der metallorganischen  $\pi$ -Pinzette  $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$  stabilisiert werden, sind durch die Umsetzung von  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$  (**1**) mit äquimolaren Mengen an ER (E = Li, BrMg) zugänglich. In diesen Komplexen liegen monomere Kupfer(I)-Alkyle bzw. -Aryle vor, die  $\beta$ -Wasserstoffatome (Komplexe **3a–3c**) oder kondensierte Aromaten (Komplexe **5a** und **5b**) aufweisen. Während **3a–3d**, **5a** und **5b** bei tiefen Temperaturen im Festkörper beständig sind, hat es sich gezeigt, daß **3a–3c** in Lösung eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung unter Freisetzung von Propen (**3a**), 1-Buten (**3b**) bzw. Cyclopenten (**3c**) eingehen. Bei dieser Reaktion werden zudem  $\text{HSiMe}_3$  (**8**) und das dimere Titan-Kupfer-Acetylid  $\{[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CuC}\equiv\text{C})]_2$  (**6**) gebildet. Im Gegensatz dazu zersetzt sich **5b** beim Erwärmen auf 30 °C zu  $[\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**9**) und  $(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$  (**10**). Denkbare Reaktionsmechanismen werden vorgestellt. Die Festkörperstruktur von **3b** wird beschrieben. Der Komplex **3b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 13.659(2)$ ,  $b = 17.270(3)$ ,  $c = 18.106(4)$  Å,  $\alpha = 107.64(3)$ ,  $\beta = 100.11(3)$ ,  $\gamma = 108.51(3)^\circ$ ,  $Z = 4$  und  $V = 3681(1)$  Å<sup>3</sup>. Die auffälligste strukturelle Gegebenheit von **3b** ist, dass der  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ -Rest außerhalb der  $\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSi})_2\text{Cu}$ -Ebene liegt; Gründe dafür werden genannt.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Schlüsselwörter:** Copper(I); Alkyl; Aryl; Alkynyl; Titanium; Organometallic  $\pi$ -tweezer;  $\beta$ -Hydride transfer; X-ray structure

\* Corresponding author. Tel.: +49-371-5311200; fax: +49-371-5311833

E-mail address: [heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de](mailto:heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de) (H. Lang).



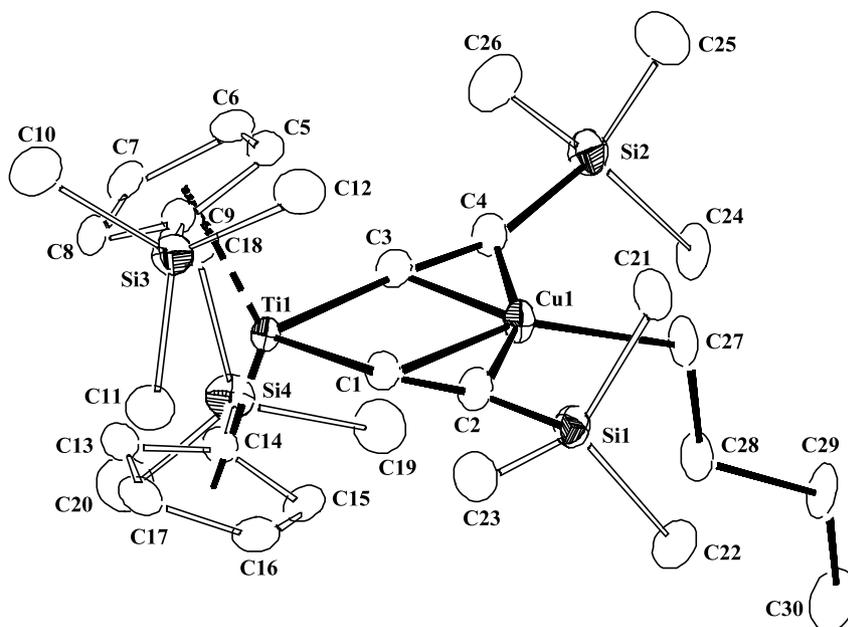
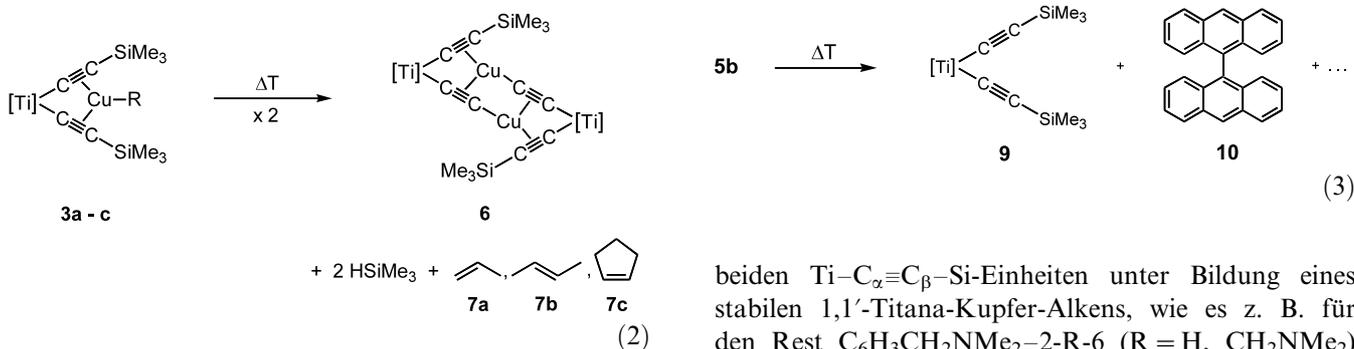


Abb. 1. ZORTEP-Zeichnung (30% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) von **3b** mit molekularer Geometrie und Atomnummerierung. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti(1)··Cu(1), 2.947(2); Ti(1)–C(1), 2.088(5); Ti(1)–C(3), 2.077(5); Cu(1)–C(27), 1.981(6); C(1)–C(2), 1.242(7); C(3)–C(4), 1.247(7); C(1)–Ti(1)–C(3), 88.7(2); Ti(1)–C(1)–C(2), 163.1(5); Ti(1)–C(3)–C(4), 164.0(4); C(1)–C(2)–Si(1), 157.3(5); C(3)–C(4)–Si(2), 155.5(5); Cu(1)–C(27)–C(28), 105.0(4); C(27)–C(28)–C(29), 114.0(5); C(28)–C(29)–C(30), 112.8(6); D(1)–Ti(1)–D(2), 134.30; D(1), D(2) = Zentroide der Cyclopentadienylliganden.



## 2.2. Thermischer Abbau der Kupfer(I)-Aryle **5a** und **5b**

Im Gegensatz zu den Kupfer(I)-Alkylen **3a–3c**, in denen die  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung den Schlüsselschritt in der thermischen Zersetzung darstellt, zeigen die Komplexe **5a** bzw. **5b** ein anderes thermisches Verhalten. So findet man z. B. für Diethyletherlösungen von **5b** die Bildung einer Palette unterschiedlicher Produkte, von denen nur die metallorganische  $\pi$ -Pinzette [Ti](C $\equiv$ CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**9**) sowie das 9,9'-Kupplungsprodukt von Anthracen (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**10**) eindeutig aus dem Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnten (Reaktion 3). Für Komplex **5a** wird ein entsprechendes Verhalten in Lösung gefunden.

Die für alkinstabilisierte Kupfer(I)-Aryl-Systeme beim Erwärmen typische intramolekulare Addition des Organylrestes R an das C $\beta$ -Kohlenstoffatom einer der

beiden Ti–C $\alpha$ ≡C $\beta$ –Si-Einheiten unter Bildung eines stabilen 1,1'-Titana-Kupfer-Alkens, wie es z. B. für den Rest C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>–2-R-6 (R = H, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>) typisch ist, wird für die Systeme **5a** und **5b** nicht gefunden [4i,10]. Der Nachweis von **9** und **10** bei der Thermolyse von **5b** deutet auf einen radikalischen Zerfall unter homolytischer Spaltung der Kupfer-Anthracyl- $\sigma$ -Bindung hin.

Obleich die neu dargestellten Komplexe **3a–3d**, **5a** und **5b** in Lösung bei 20 °C Zersetzungserscheinungen aufweisen, ist deren thermische Stabilität, verglichen mit derjenigen der entsprechenden freien oligo- oder polymeren Analoga, soweit sie synthetisch in freier Form zugänglich sind [4,5], deutlich erhöht. Dies ermöglicht erstmals Kupfer(I)-Alkylen, die  $\beta$ -Wasserstoffatome aufweisen, spektroskopisch und strukturanalytisch zu charakterisieren. Exemplarisch ist die Festkörperstrukturanalyse von **3b** in Abb. 1 veranschaulicht. In der Legende von Abb. 1 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgeführt; die Strukturparameter von **3b** sind Tabelle 3 (Abschnitt 3) zu entnehmen.

Heterobimetallisches **3b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und weist zwei unabhängige Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit auf. Die interatomaren Abstände und Winkel beider Moleküle unterscheiden sich nicht nennenswert, weshalb nachfolgend nur ein Molekül detailliert diskutiert wird. Die strukturellen Eigenschaften des Bis(alkinyl)-Titanocen-Kupfer-Grundgerüsts  $\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSi})_2\text{Cu}$  entsprechen denen bekannter Systeme, in denen eine metallorganische  $\pi$ -Pinzette einen niedervalenten, monomeren Übergangsmetallbaustein stabilisiert [1]. Das Titan(IV)-Zentrum Ti(1) in **3b** weist dabei eine pseudotetraedrische Umgebung auf, während das Kupferatom Cu(1) trigonal-planar koordiniert ist (Abb. 1). Die beiden Übergangsmetalle Titan und Kupfer sind über die  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebundenen Alkinyl-Einheiten  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$  miteinander verknüpft. Während sich der Chelateffekt des Bis(alkinyl)-Titanocen-Fragmentes gegenüber dem Kupfer(I)- ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ -Baustein in bekannter Weise darin widerspiegelt, dass im Vergleich zu  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ , (i) die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungs-längen C(1)–C(2) und C(3)–C(4) mit 1.242(7) bzw. 1.247(7) Å durch deren  $\eta^2$ -Koordination an Cu(1) aufgeweitet sind [zum Vergleich  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ : 1.214(6) bzw. 1.203(9) Å] [11], (ii) eine *trans*-Abwinkelung der Ti–C $\equiv$ C–Si-Einheiten und (iii) eine Verkleinerung des  $\text{C}\equiv\text{C}$ –Ti–C $\equiv\text{C}$ -Öffnungswinkels C(1)–Ti(1)–C(3) von 102.8° in  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  [11] auf 88.7(2)° in **3b** infolge des Pinzetteneffektes auftritt [1a,1b,1c,1d], findet man in **3b** für die Orientierung des an Cu(1)  $\sigma$ -gebundenen  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ -Restes und der beiden an das Kupferatom  $\eta^2$ -koordinierenden  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Einheiten eine für diesen Verbindungstyp ungewöhnliche Ausrichtung. Dies kommt u. a. durch die in Bezug auf die Ebene Ti(1), C(1)–C(4), Cu(1) (max. Abweichung von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene: Cu(1), 0.05 Å) exoplanare Anordnung der alkinylischen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen [Si(1), 0.11 Å; Si(2), 0.33 Å] und des  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ -Restes [C(27), 0.54 Å] zum Ausdruck (Abb. 2). Gewöhnlich sind die  $\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSi})_2\text{CuX}$ -Bausteine (X = einbindiger organischer oder anorganischer Rest) in einer Ebene angeordnet [1].

Ein ähnliches Verhalten wird ansonsten nur in den heterobimetallischen Ti(IV)–Pd(II)-Systemen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}')_2\}\text{Pd}(\text{PPh}_3)$  [ $\text{R}' = \text{Fc}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ ;  $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ] gefunden und dort, wie in **3b**, auf sterische Zwänge durch den an das Palladiumatom koordinativ gebundenen  $\text{PPh}_3$ -Liganden, welcher eine räumlich anspruchsvolle Gruppe darstellt, zurückge-

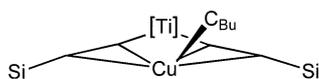


Abb. 2. Schematische Ansicht des Fragments  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C-Si})_2\text{CuCH}_2(\text{Bu})$  von **3b**.

führt [12]. Ähnliches trifft auf **3b** mit dem  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ -Baustein zu.

Die Kupfer-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindung Cu(1)–C(27) des einkernigen  $\text{Cu}{}^n\text{C}_4\text{H}_9$ -Fragmentes liegt mit 1.981(6) Å im Bereich von den kürzlich von Frenking und Mitarbeitern veröffentlichten Werten und entspricht dem Wert, der für  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuMe}$  [1.966(2) Å] [2] experimentell ermittelt worden ist [13].

Bemerkenswert ist zudem die starke *trans*-Abwinkelung der Ti–C $\equiv$ C–Si-Einheiten Ti(1)–C(1)–C(2)–Si(1) und Ti(1)–C(3)–C(4)–Si(2) in **3b** [Ti(1)–C(1)–C(2), 163.1(5); C(1)–C(2)–Si(1), 157.3(5); Ti(1)–C(3)–C(4), 164.0(4); C(3)–C(4)–Si(2), 155.3(5)°] (Abb. 1). Im Gegensatz zu anderen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$ -Systemen (X = anorganischer oder organischer Rest) beträgt die Abweichung von der Linearität in **3b** bis zu 25° vom Idealwert, wobei die C $\equiv$ C–Si-Einheiten stärker abgewinkelt sind als die entsprechenden Ti–C $\equiv$ C-Bausteine (Abb. 1). Dieser Befund bestätigt die proportionale Abhängigkeit des Ausmaßes der *trans*-Abwinkelung in den Bausteinen Ti–C $\equiv$ C–Si von der  $\sigma$ -Donorstärke des Kupfer-gebundenen Fragmentes X [1]. Weiterhin läßt sich diese Beobachtung mit den experimentell gefundenen C $\equiv$ C-Dreifachbindungs-längen C(1)–C(2) und C(3)–C(4) (s. o.) in Einklang bringen und bestätigt auch die IR-spektroskopisch nachgewiesene kurzwellige Verschiebung der  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingungsbanden, welche für **3b** bei 1851  $\text{cm}^{-1}$  in Erscheinung tritt und im Vergleich zu anderen ( $\eta^2$ -Alkinyl) $_2$ Kupfer(I)-Organylen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}')_2\}\text{CuR}$  zusammen mit **3d** ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ , 1843  $\text{cm}^{-1}$ ) die kleinsten Wellenzahlen aufweist [z. B.  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): R =  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 1930 [2]; R =  ${}^i\text{C}_3\text{H}_7$  (**3a**), 1908; R = Me, 1867 [2]; R =  ${}^c\text{C}_5\text{H}_9$  (**3c**), 1863] (Tabelle 2).

Die C $\equiv$ C-Streckschwingungsbanden der Kupfer(I)-Aryl-Komplexe **5a** und **5b** werden bei 1859 (**5a**) bzw. 1860 (**5b**) gefunden. Insgesamt werden die  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Absorptionen der Bis(alkinyl)-Titanocen-Kupfer(I)-Organyl-Komplexe bei deutlich kleineren Wellenzahlen beobachtet, als die entsprechenden Schwingungen in  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}')_2\}\text{CuX}$  mit anorganischen Resten X [1a,1b,1c,1d]. Dies belegt, dass die organischen Liganden R, im Vergleich zu den anorganischen Resten X, stärkere  $\sigma$ -Donoren sind.

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse bezüglich der C $\equiv$ C-Dreifachbindungen spiegeln sich auch sehr anschaulich in den chemischen Verschiebungswerten der  $\text{C}_\alpha$ - und  $\text{C}_\beta$ -Kohlenstoffatome der Ti–C $\equiv$ C– $\text{C}_\beta$ -Bausteine in den  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Aufnahmen wider. Wie für diese Verbindungsklasse typisch, findet man, dass in Bezug auf die metallorganische  $\pi$ -Pinzette **9** ( $\text{C}_\alpha$ , 172.5,  $\text{C}_\beta$  135.4 ppm) [14] die  $\text{C}_\alpha$ -Atome nach tieferem Feld (188.0–205.4 ppm) und die  $\text{C}_\beta$ -Atome nach höheren Feld (125.4–129.6 ppm) verschoben sind (Tabelle 2) [1]. Erwartungsgemäß findet man für die an die jeweiligen Kupfer(I)-Zentren  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoffatome

Tabelle 2  
Ausgewählte IR- und NMR-Spektroskopische Daten von **3a–3d** sowie **5a** und **5b**

Komplexe	IR (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (ppm) <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (ppm) <sup>a</sup>		
	$\nu_{C=C}$	Cu–CH	Cu–C	Ti–C <sub>α</sub> –C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub> –C <sub>β</sub> –Si
<b>3a</b>	1908	3.03 (1.3)	116.6 (16.3)	188.0	128.3
<b>3b</b>	1851	1.9–2.2 (0.9)	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>
<b>3c</b>	1863	2.72 (1.5)	66.4 (25.8)	195.9	129.6
<b>3d</b>	1843	4.74 (3.8)	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>
<b>5a</b>	1859	–	190.4 (128.0)	205.4	126.9
<b>5b</b>	1860	–	188.7 (126.2)	196.6	125.4

<sup>a</sup> Alle Messungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (s. Abschnitt 3). Werte in Klammern beziehen sich auf die freien (protonierten) organischen Verbindungen.

<sup>b</sup> Aufgrund der geringen Stabilität konnte kein <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

(Cu–C) der organischen Reste R in **3** und **5** sowie der H<sub>α</sub>-Protonen (Cu–CH) in **3** eine im Vergleich zu den freien Alkyl- bzw. Arylverbindungen [15] signifikante Hochfeldverschiebung (Tabelle 2).

Im Vergleich zu anderen entsprechenden metallorganischen Spezies zeigen die zum Kupfer(I)-Zentrum  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale [z. B. **3b**: Cu–CH, 1.9–2.2 ppm (m); CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>Li: Li–CH, –1.11 ppm (t)] [16,17]. Bezüglich der C<sub>α</sub>-Kohlenstoffatome in Cu–C<sub>α</sub> dagegen zeigt sich, verglichen mit anderen metallorganischen Verbindungen, für die chemische Verschiebung im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum keine signifikanten Unterschiede. So wird für TMEDA-komplexiertes 1-Lithiumnaphtalen (TMEDA = Tetramethylethylendiamin) das C<sub>α</sub>-Kohlenstoffatom (Li–C<sub>α</sub>) bei 195.0 ppm gefunden [17], während das entsprechende Resonanzsignal des Kupfergebundenen C<sub>α</sub>-Kerns in **5a** bei 190.4 ppm zu beobachten ist.

Die weiteren organischen Bausteine Me<sub>3</sub>Si, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>, ... der Komplexe **3a–3d**, **5a** und **5b** treten in für diese Gruppen typischen chemischen Verschiebungsfenstern mit den erwarteten Kopplungsmustern in Resonanz.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysator der BASF AG) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N<sub>2</sub>) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet [Tetrahydrofuran, Diethylether, Petrolether (Siedebereich 40–60 °C): Natrium/Benzophenon; *n*-Pentan, Methylenchlorid: CaH<sub>2</sub>]. Zur Chromatographie wurde Kieselgur (gereinigt und gegläht, Erg. B. 6, Fa. Riedel de Häen) bzw. Kieselgel [Korngröße 230–400 mesh (ASTM), Fa. Baker Chemikals] verwendet. IR (KBr):

Perkin–Elmer, Modell 893G. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: Bruker AC 200; <sup>1</sup>H-NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  = 7.27); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  = 77.0). Die jeweiligen NMR-Messungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei 263 K durchgeführt. EI- bzw. FD-MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8400. C,H-Elementaranalysen: C,H-Analysator der Fa. Carlo Erba, Institut für Organische Chemie, Universität Heidelberg. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

#### 3.1. Allgemeine Bemerkungen

[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CuSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-2 wurde nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert [8]. Alle weiteren Edukte sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Von den Komplexen **3a–3d** sowie **5a** und **5b** konnten infolge ihrer bei Raumtemperatur hohen Zersetzlichkeit keine übereinstimmenden Elementaranalysen erhalten werden.

#### 3.2. Synthese von [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Cu<sup>I</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**3a**)

Zu einer Lösung von 400 mg (0.54 mmol) **1** in 30 ml Diethylether werden bei –50 °C 80 mg (0.54 mmol) BrMg<sup>t</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, suspendiert in 10 ml Diethylether, addiert, wobei eine Violettfärbung der Reaktionslösung eintritt. Nach 90 Min Rühren bei dieser Temperatur wird schnell durch Kieselgur filtriert und die flüchtigen Bestandteile bei –30 °C im Ölpumpenvakuum entfernt. Man nimmt in einem auf –30 °C gekühltem Lösungsmittelgemisch von Methylenchlorid/Petrolether im Mischungsverhältnis von 1:5 auf und filtriert erneut durch Kieselgur. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhält man **3a** in Form eines dunkelvioletten Feststoffes (310 mg, 0.5 mmol, 94% bezogen auf eingesetztes **1**). Beim Aufwär-

men auf Temperaturen oberhalb von  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  beginnt sich **3a** in Lösung zu zersetzen.

$\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{CuSi}_4\text{Ti}$  (623.45). IR (NaCl):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$   $1908\text{ cm}^{-1}$  (w).  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.25 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.39 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.03 (d, 6 H,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz), 3.03 (h, 1 H,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz), 5.28 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz), 5.65 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.9 ( $\text{SiMe}_3$ ), 1.0 ( $\text{SiMe}_3$ ), 29.3 ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ), 109.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 112.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 114.6 ( $^i\text{C}_5\text{H}_4$ ), 116.6 ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ), 128.3 ( $\text{C}\equiv\text{CSi}$ ), 188.0 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ).

### 3.3. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{-Cu}^n\text{C}_4\text{H}_9$ (**3b**)

Reaktion und Aufarbeitung erfolgen wie unter 3.1 beschrieben. Es werden 440 mg (0.58 mmol) **1** und 0.36 ml (0.58 mmol) einer 1.6 M  $^n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ /Hexan-Lösung in 30 ml Diethylether eingesetzt. Man erhält **3b** in Form eines weinroten Feststoffes (320 mg, 0.5 mmol, 87% bezogen auf eingesetztes **1**). Erwärmt man Lösungen von **3b**, so beobachtet man, daß bei Temperaturen um  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  Zersetzung von **3b** erfolgt.

$\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{CuSi}_4\text{Ti}$  (637.53). IR (KBr):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$   $1851\text{ cm}^{-1}$  (w).  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.25 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.39 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.17 (t, 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 1.6–1.8 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.9–2.2 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.19 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz), 5.69 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz).

#### 3.3.1. Röntgenstrukturanalyse von **3b** [18]

Die Kristall- und Meßdaten von **3b** sind Tabelle 3 zu entnehmen; ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der Legende von Abbildung 1 aufgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (G.M. Sheldrick, Programmsystem: SHELX-93, Universität Göttingen; Göttingen, 1997). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur wurde mit dem Programm ZORTEP (L. Zsolnai, G. Huttner, Universität Heidelberg, 1994) angefertigt.

### 3.4. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{-Cu}^c\text{C}_5\text{H}_9$ (**3c**)

Reaktion und Aufarbeitung erfolgen wie unter 3.1 beschrieben. Es werden 300 mg (0.40 mmol) **1** und 100 ml (0.40 mmol)  $\text{BrMg}^c\text{C}_5\text{H}_9$  in 20 ml Diethylether umgesetzt. Man erhält **3b** in Form eines weinroten Feststoffes (250 mg, 0.38 mmol, 96% bezogen auf eingesetztes **1**). Beim Aufwärmen von Lösungen auf oberhalb  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfolgt Zersetzung von **3c**.

$\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{CuSi}_4\text{Ti}$  (649.53). IR (NaCl):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$   $1863\text{ cm}^{-1}$  (w).  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{D}_8\text{-Toluol}$  (193 K) [ $\delta$ ]: 0.25 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.52 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.5 (m, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 2.3

Tabelle 3  
Kristalldaten für **3b**

Empirische Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{CuSi}_4\text{Ti}$
Molekulare Masse	637.52
Temperatur (K)	193(2)
Strahlung ( $\lambda$ , Å)	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	13.659(3)
<i>b</i> (Å)	17.270(3)
<i>c</i> (Å)	18.106(4)
$\alpha$ ( $^{\circ}$ )	107.64(3)
$\beta$ ( $^{\circ}$ )	100.11(3)
$\gamma$ ( $^{\circ}$ )	108.51(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3681(1)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.150
<i>F</i> (000)	1360
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	$0.8 \times 0.7 \times 0.5$
Diffraktometer Modell	Siemens-Stoe AED2
Absorptionskoeffizient ( $\mu$ , mm <sup>-1</sup> )	0.941
Scan-Methode	$\omega$ -Scan
Scan-Bereich ( $^{\circ}$ )	$1.65 \leq \theta \leq 25.00$
Index Bereiche	$-16 \leq h \leq 15$ , $-20 \leq k \leq 19$ , $-0 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	12963
Unabhängige Reflexe	12963
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	12945
Verfeinerte Parameter	676
$R_1$ , $wR_2$ <sup>a</sup> [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.062, 0.152 <sup>b</sup>
$R_1$ , $wR_2$ <sup>a</sup> (Alle Daten)	0.127, 0.181 <sup>b</sup>
$R_{\text{int}}$ , <i>S</i>	0.000, 1.062
Max, min peak in final Fourier map	0.797, -0.740
(e Å <sup>-3</sup> )	

<sup>a</sup>  $R_1 = [\sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|]$ ;  $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^4)]^{1/2}$ ;  
 $P = [F_o^2 + 2F_c^2] / 3c$ ;  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)^{1/2}$ ; *n* = Anzahl Reflexe,  
*p* = Verwendete Parameter.

<sup>b</sup>  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1033P)^2 + 0.3468P]$ .

(m, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 2.7 (m, 1 H,  $\text{CuCH}$ ), 4.96 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz), 5.68 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in  $\text{D}_8\text{-Toluol}$  (233 K): [ $\delta$ ]: 0.8 ( $\text{SiMe}_3$ ), 2.0 ( $\text{SiMe}_3$ ), 26.7 ( $^c\text{C}_5\text{H}_9$ ; C3, C4), 37.7 ( $^c\text{C}_5\text{H}_9$ ; C2, C5), 66.4 ( $\text{CuC}$ ), 110.2 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 113.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 115.4 ( $^i\text{C}_5\text{H}_4$ ), 129.6 ( $\text{C}\equiv\text{CSi}$ ), 195.9 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ).

### 3.5. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{-CuC}_{13}\text{H}_9$ (**3d**)

Reaktion und Aufarbeitung erfolgen wie unter 3.1 beschrieben. Es werden 400 mg (0.54 mmol) **1** und 92 mg (0.53 mmol) 9-Lithiumfluorenid in 25 ml Diethylether eingesetzt. Man erhält **3d** in Form eines weinroten Feststoffes (390 mg, 0.52 mmol, 97% bezogen auf eingesetztes **1**). Lösungen von **3d** beginnen sich bei einer Temperatur oberhalb von  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu zersetzen.

$\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{CuSi}_4\text{Ti}$  (745.62). IR (NaCl):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$   $1843\text{ cm}^{-1}$  (w).  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.38 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.58 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 4.74 (s, 1 H,  $\text{CuCH}$ ), 5.29 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz), 5.79 (pt, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,

$J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz), 7.2–7.3 (m, 4 H,  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ ; H an C2, C3, C6, C7), 7.4–7.5 (m, 2 H,  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ ; H an C1, C8), 7.7–7.8 (m, 2 H,  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ ; H an C4, C5).

### 3.6. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{-CuC}_{10}\text{H}_7\text{-1}$ (**5a**)

Reaktion und Aufarbeitung erfolgen wie unter 3.1 beschrieben. Es werden 400 mg (0.54 mmol) **1** und 125 mg (0.54 mmol) 1-BrMgC<sub>10</sub>H<sub>7</sub> in 25 ml Diethylether umgesetzt. Man erhält **5a** in Form eines roten Feststoffes (370 mg, 0.52 mmol, 95% bezogen auf eingesetztes **1**). Lösungen von **5a** beginnen sich beim Erwärmen auf 5 °C zu zersetzen.

$\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{CuSi}_4\text{Ti}$  (707.57). IR (KBr):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  1859  $\text{cm}^{-1}$  (w).  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.29 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.31 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 5.37 (pt, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz), 5.80 (pt, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>,  $J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz), 7.2–8.0 (m, 7 H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.5 (SiMe<sub>3</sub>), 110.7 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 111.2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 115.2 ( $^i\text{C}$ , C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 123.0–138.7 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>; C2–C8), 126.9 (C≡CSi), 132.3 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>; C9), 134.8 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>; C10), 190.4 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, CuC), 205.4 (TiC≡C).

### 3.7. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{-CuC}_{14}\text{H}_9\text{-9}$ (**5b**)

Reaktion und Aufarbeitung erfolgen wie unter 3.1 beschrieben. Es werden 400 mg (0.54 mmol) **1** und 155 mg (0.54 mmol) 9-BrMgC<sub>14</sub>H<sub>9</sub> in 25 ml Diethylether zur Reaktion gebracht. Nach zu 3.1 analoger Aufarbeitung erhält man **5a** in Form eines roten Feststoffes (310 mg, 0.50 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **1**).

$\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{CuSi}_4\text{Ti}$  (757.63). Smp: 10 °C (Zers.). IR (KBr):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  1860  $\text{cm}^{-1}$  (w).  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.27 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.49 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 5.15 (s, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.69 (s, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.3–8.6 (m, 9 H, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  (263 K) [ $\delta$ ]: 0.6 (SiMe<sub>3</sub>), 1.2 (SiMe<sub>3</sub>), 110.1 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 113.6 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 116.4 ( $^i\text{C}$ , C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 125.0–129.0 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>; C1–C8, C10), 125.4 (C≡CSi), 129.2 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>; C11, C12), 136.4 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>; C13, C14), 188.7 (CuC), 196.6 (TiC≡C). FAB-MS  $m/z$  (rel. Intensität): [ $\text{M}^+$ ] 757(7), [ $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_9$ ] 578(13).

## Anerkennung

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

## Literatur

[1] Übersichtsartikel: (a) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* 206–207 (2000) 101;

- (b) H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem.* 341 (1999) 1;  
 (c) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1;  
 (d) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113;  
 (e) H. Lang, T. Stein, *Abath Al-Yarmouk Journal* 10 (2001) 155.  
 [2] 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).  
 [3] Beispiele für Alkynyl-Kupfer-Verbindungen. Übersichts-artikel zu Metallalkynylen: (a) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 89;  $[\text{M}\equiv\text{CCF}_3]_n$  (M = Cu, Ag): (b) R.N. Hszeldine *J. Chem. Soc.* (1951) 588;  
 (c) E.C. Royer, M.C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 705;  
 $[\text{Cu}\equiv\text{C}^t\text{Bu}]_8$ : (d) G.E. Coates, C. Parkin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 22 (1961) 59;  
 $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)]$ : (e) P.W.R. Corfield, H.M.M. Shearer, *Acta Cryst.* 20 (1966) 502;  
 $[\text{Cu}_3(\text{SAr})_2\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}]_2$ : (f) D.M. Knotter, A.L. Spek, D.M. Grove, G. van Koten, *Organometallics* 11 (1992) 4083;  
 $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\mu^3\text{-Cl})(\text{dppm})_3]\text{PF}_6$ : (g) V.W.-W. Yam, W.-K. Lee, T.-F. Lai, *Organometallics* 12 (1993) 2383;  
 $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppm})_3]\text{BF}_4$  und  $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{dppm})_3](\text{BF}_4)_2$ : (h) J. Diez, M.P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, *Organometallics* 12 (1993) 2213;  
 Alkynyl-Kupfer-Phosphan-Komplexe: (i) K. Osakada, T. Takizawa, T. Yamamoto, *Organometallics* 14 (1995) 3531;  
 (j) S.M. Kuang, Z.Z. Zhang, Q.G. Wang, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 7 (1998) 1115;  
 Gruppe-11-Acetylid-Cluster: (k) O.M. Abu-Salah, *J. Organomet. Chem.* 565 (1998) 211.  
 [4] Beispiele für Aryl-Kupfer-Verbindungen.  $[\text{CuPh}]_\infty$ : (a) G. Costa, A. Camus, L. Gatti, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 568;  
 (b) A. Camus, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 441;  
 $\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2-Me-5})_4$ : (c) J.M. Guss, I. Sotofte, G. van Koten, J.G. Noltes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 446;  
 $[\text{Cu}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4}]_\infty$ : (d) G. van Koten, A.J. Leusink, J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) 105;  
 $\text{Cu}_8(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2})_8$ : (e) A. Camus, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 121;  
 $\text{Cu}_5(\text{Mes})_5$ : (f) T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 192;  
 (g) E.M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* 8 (1989) 1067;  
 $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuR}$ : (h) M.D. Janssen, M. Herres, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 925;  
 (i) M.D. Janssen, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 123;  
 Kupfer-Mesityl-Derivate: (j) M. Niemeyer, *Organometallics* 17 (1998) 2599;  
 (k) C.S. Hwang, M.M. Olmstead, X.M. He, P.P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 16 (1998) 2599.  
 [5] Beispiele für Alkyl-Kupfer-Verbindungen. CuMe und CuEt: (a) H. Gilman, R.G. Jones, L.A. Woods, *J. Org. Chem.* 17 (1952) 1630;  
 (b) G. Costa, G. DeAlti, L. Stefanie, G. Boscarato, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* 31 (1961) 267;  
 (c) K.H. Thiele, J. Köhler, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 225;  
 $\text{CuC}(\text{CF}_3)_3$ : (d) A. Cairncross, W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2186;  
 $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]_4$ : (e) J.A.J. Jarvis, R. Pearce, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1977) 999.  
 [6] (a) W. Frosch, S. Back, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 621 (2001) 143;

- (b) W. Frosch, S. Back, H. Müller, K. Köhler, A. Driess, B. Schiemenz, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 619 (2001) 99;
- (c) W. Frosch, S. Back, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 625 (2001) 140;
- (d) W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* 19 (2000) 4016;
- (e) W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Köhler, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *Organometallics* 19 (2000) 5769;
- (f) W. Frosch, S. Back, H. Lang, *Organometallics* 18 (1999) 5725;
- (g) H. Lang, K. Köhler, A. Driess, G. Rheinwald, *Organometallics* 18 (1999) 598;
- (h) S. Back, W. Frosch, I. del Río, G. van Koten, H. Lang, *Inorg. Chem. Commun.* 2 (1999) 584.
- [7] H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner und, J. Strähle, *Organometallics* 18 (1999) 598.
- [8] M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2476.
- [9] Siehe z.B. in: R.J Cross in *The Chemistry of the Metal–Carbon Bond*, F.R. Hartley, S. Patai (Eds.), Wiley, New York, 1985.
- [10] Vergleiche auch: D.S.A. George, R.W. Hiltz, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* 18 (1999) 5330.
- [11] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* 12 (1993) 5008.
- [12] (a) S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *Organometallics* 18 (1999) 4119;
- (b) S. Back, T. Stein, J. Kralik, C. Weber, G. Rheinwald, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* (2002) in press.
- [13] R. Schmid, W.A. Herrmann, G. Frenking, *Organometallics* 16 (1997) 701.
- [14] H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch. Teil. B* 45 (1990) 212.
- [15]  $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten aus: (a) *The Aldrich Library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT-NMR Spectra*, edn. 1, Charles J. Pouchert, Jacquelyn Behnke (Eds.), vols. 1 und 2, 1993;
- (b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, 4. Aufl., 1991.
- [16] NMR-Daten zu BuLi, BuNa: (a) J.F. McGarrity, C.A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1807;
- (b) C. Schade, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) C25;
- (c) J.F. McGarrity, C.A. Ogle, Z. Brich, H.-R. Loosli, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1810;
- (d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308.
- [17] W. Bauer, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 970.
- [18] Die Strukturdaten (ohne Strukturfaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-169832 unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int. Code +44(1223)336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].