

Länge 3.424(1) bzw. 3.444(1) Å zwischen den schichtförmig aufgebauten Anionen und den Te<sub>8</sub>-Ringen auf. An der Koordination des Cs(2)-Atoms sind die Ringatome Te(1) ( $4 \times 4.096(1)$  Å,  $4 \times 4.330(1)$  Å) und Te(2) ( $4 \times 4.152(1)$  Å) und die Atome Te(3) der Te-Schicht ( $4 \times 4.129(1)$  Å) beteiligt (Abb. 1).

Im Kristallgitter von Cs<sub>3</sub>Te<sub>22</sub> sind somit zwei Teilstrukturen, die entgegengesetzte Aspekte der Tellurchemie verkörpern, durch eine Kationenstabilisierung vereint. Die kronenartigen Te<sub>8</sub>-Ringe erinnern an die Elementstrukturen der leichteren Homologen S und Se, die anionischen Schichten  $^2\text{[Te}_6^{3-}]$  können dagegen von der  $\alpha$ -Po-Struktur des schwereren Homologen abgeleitet werden<sup>[1, 18]</sup>.

## Experimentelles

0.157 g (0.48 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0.518 g (0.97 mmol) As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> werden in 0.5 mL Methanol in einer geschlossenen Glasampulle unter Argon auf 195 °C erhitzt (Heizrate 10 °C h<sup>-1</sup>). Nach 2 d wird die Ampulle mit einer Rate von 3 °C h<sup>-1</sup> auf Raumtemperatur gekühlt. Aus dem Bodenkörper wachsen grauswarz, metallisch glänzende Kristalle von Cs<sub>3</sub>Te<sub>22</sub> in 70% Ausbeute. Röntgenographische Pulverdiagramme lassen sich widerspruchsfrei für Cs<sub>3</sub>Te<sub>22</sub> indizieren.

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7331]

**Stichworte:** Alkalimetallverbindungen · Festkörperstrukturen · Tellurverbindungen

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [2] P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, *70*, 263; B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 684; D. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *615*, 489.
- [3] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 670; C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *ibid. Sect. C* **1989**, *45*, 941.
- [4] P. Böttcher, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *542*, 144.
- [5] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145.
- [6] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 81.
- [7] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39.
- [8] K. A. Chuntonov, A. N. Kuznetsov, V. M. Federov, S. P. Yatsenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1982**, *18*, 1108; M. G. Adamson, J. E. Leighty, *Nucl. Mater.* **1983**, *114*, 327; G. Prins, E. H. P. Cordfunke, *J. Less-Common Met.* **1984**, *104*, L1.
- [9] J. W. Hobbs, R. J. Pulham, *J. Chem. Res. Synop.* **1994**, 68; *ibid.* **1994**, 156.
- [10] W. S. Sheldrick, B. Schaa, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 993.
- [11] Kristallstrukturanalyse von Cs<sub>3</sub>Te<sub>22</sub>: tetragonal, *14/m*,  $a = b = 9.586(1)$ ,  $c = 20.537(4)$  Å,  $V = 1887.2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 5.64$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2618$ . 1421 unabhängige Reflexe wurden bei  $T = 295$  K auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung gemessen ( $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scans). Nach Lösung der Struktur durch Direkte Methoden [19] wurde die Struktur mit SHELXL-93 [19] gegen  $|F|^2$  zu  $R = 0.051$  für 1146 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  bzw.  $wR2 = 0.128$  für 35 Parameter verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344, Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58655 angefordert werden.
- [12] R. S. Laitinen, P. Peikon, R. J. Suontamo, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 1.
- [13] S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 2260.
- [14] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 313.
- [15] B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1414.
- [16] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 293; J. Beck, *ibid.* **1994**, *106*, 172 bzw. **1994**, *33*, 163.
- [17] T. Chivers, R. S. Laitinen, K. J. Schmidt, J. Taavitsainen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 337.
- [18] R. J. Desardo, R. C. Lange, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 1837.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. A Program for Structure Determination, Göttingen, 1986; SHELXL-93, A Program for Structure Refinement, Göttingen, 1993.

## Rechnungen sprechen für die Existenz von Cu<sup>III</sup>-Zwischenstufen in Additions- und Substitutionsreaktionen mit Dialkylcupraten\*\*

Andrea E. Dorigo, Jutta Wanner und Paul von Ragué Schleyer\*

Dialkylcupraten werden in der organischen Synthesechemie als nucleophile Reagenzien intensiv genutzt. Es wurde ausführlich darüber diskutiert, ob diese Spezies als Elektronenübertragungsreagenzien<sup>[1]</sup> oder als Nucleophile<sup>[2]</sup> fungieren; der Mechanismus ist jedoch noch immer ungeklärt. Ein nucleophiles Verhalten wurde von Corey und Boaz<sup>[2]</sup> für die Addition an ungesättigte Bindungen und von Goering et al.<sup>[3]</sup> sowie Kreft<sup>[4]</sup> für Substitutionsreaktionen vorgeschlagen. Ein Schwachpunkt scheint in beiden Fällen die Beteiligung einer Cu<sup>III</sup>-Zwischenstufe zu sein<sup>[5]</sup>. Einen experimentellen Hinweis auf die Existenz von Trialkylkupferverbindungen gibt es bislang nicht. Im folgenden zeigen wir durch Rechnungen, daß Trimethylkupfer Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tatsächlich einem Energieminimum entspricht, wenn das Kupferzentrum durch Donoren wie Wasser oder Ammoniak stabilisiert wird. Auf einigen der verwendeten Theorieiniveaus entspricht Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> schon ohne derartige Donoren einem Minimum. Dies stützt die Annahme, daß in Gegenwart von Ether als Solvens und/oder stickstoffhaltigen Liganden, wie sie im allgemeinen in Dialkylcuprat-Reaktionen eingesetzt werden, intermediär Trialkylkupferverbindungen auftreten. Wir zeigen weiterhin, daß Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und das anorganische Molekül CuF<sub>3</sub><sup>[6]</sup> ähnliche Geometrien haben, mit dem Unterschied jedoch, daß das Kupferatom in ersterem eine viel kleinere „natürliche“ Ladung (natural charge) trägt. Sie entspricht vielmehr der in organischen Cu<sup>II</sup>-Spezies wie [CuCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Quantenmechanische ab-initio-Rechnungen<sup>[7, 8]</sup> wurden für Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und seine Komplexe mit H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> sowie zum Vergleich für CuH<sub>3</sub> und die entsprechenden Komplexe durchgeführt. Für die MP2-Optimierungen der Strukturen **1–10** (Abb. 1) wurde zunächst ein Split-valence-Basisatz<sup>[9]</sup> (Basisatz A) verwendet. Der zweite, größere Basisatz (als APOL bezeichnet), der aus dem Basisatz A und zusätzlichen Polarisationsfunktionen<sup>[10, 11]</sup> für Kupfer und alle direkt daran gebundenen Atome bestand, wurde für alle Strukturen außer 7 eingesetzt. Die mit den beiden Basisätzen optimierten Geometrien sind für alle Systeme ähnlich. EnergierECHNUNGEN auf dem QCISD/APOL-Niveau wurden für die MP2/APOL-Geometrien der Strukturen **5, 8** und **9** (Ethan) durchgeführt. Die Natur eines jeden stationären Punktes (d. h., ob es sich um ein Minimum oder um einen Sattelpunkt handelt) wurde durch analytische Frequenzrechnungen auf dem MP2/A- und dem MP2/APOL-Niveau geklärt. Weiterhin wurden für **5** Geometrien und Frequenzen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des nichtlokalen Austauschfunktional von Becke et al.<sup>[12]</sup> und des Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr<sup>[13]</sup> berechnet. Dieser Formalismus wird im folgenden mit BLYP bezeichnet. Hierbei wurde der APOL-Basisatz eingesetzt. Um den Einfluß des Ethermediums nachzuahmen, wurde die Solvatisierung der Struktur **5** mit der SCRF-Methode unter-

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. E. Dorigo, Dipl.-Chem. J. Wanner  
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg  
D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. +9131/859-132

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Corporation und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Professor Kisch (Universität Erlangen-Nürnberg) für hilfreiche Diskussionen.

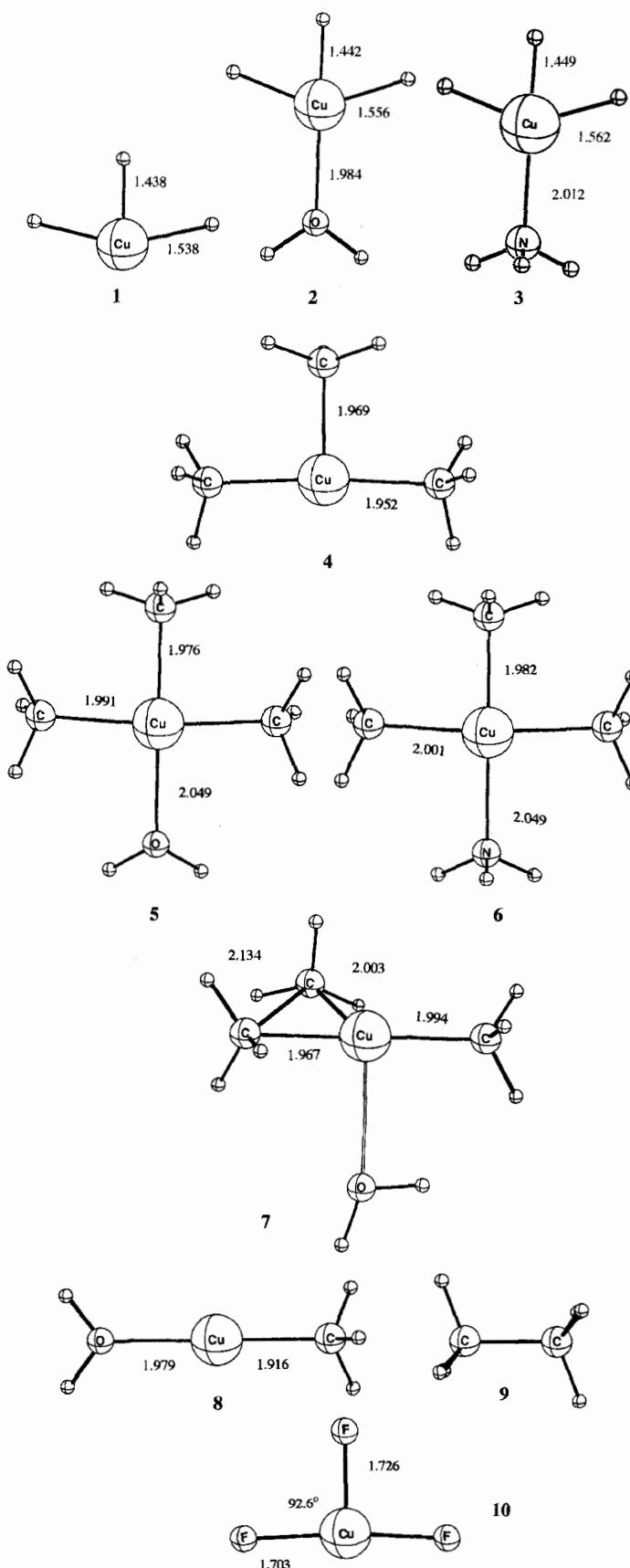


Abb. 1. Die auf dem MP2/APOL-Niveau optimierten Geometrien von **1–6** und **8–10** und die auf dem MP2/A-Niveau optimierte Geometrie von **7** (Abstände in Å, Winkel in °).

sucht (SCRF = self consistent reaction field<sup>[14]</sup>; es wurde die Dielektrizitätskonstante von Ether, 4.197, verwendet). In Tabelle 1 sind die absoluten Energien und die Zahl der negativen Eigenwerte der Heßischen-Matrix für folgende Verbindungen aufgeführt: die CuH<sub>3</sub>-Systeme **1–3**, die Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Systeme **4–6**<sup>[15]</sup> sowie die Übergangsstruktur **7** für die Spaltung von **5** in (H<sub>2</sub>O)CuCH<sub>3</sub> **8**<sup>[15]</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> **9**. In Abbildung 1 sind die optimierten Geometrien von **1–10** dargestellt und ausgewählte Geometrieparameter aufgeführt. CuH<sub>3</sub> wurde in C<sub>2v</sub>-, seine Komplexe mit NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O in C<sub>s</sub>-Symmetrie optimiert. Alle drei Spezies entsprechen sowohl auf dem MP2/A- als auch auf dem MP2/APOL-Niveau Übergangszuständen (Tabelle 1). Die folgende Diskussion bezieht sich auf die MP2/APOL-Ergebnisse. Der negative Eigenwert ist groß (er reicht von –791 cm<sup>–1</sup> bis –981 cm<sup>–1</sup>) und entspricht der Bildung eines H<sub>2</sub>-Moleküls. Die Reaktion **1** → CuH + H<sub>2</sub> ist mit 127.7 kcal mol<sup>–1</sup> exotherm. Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **4** (C<sub>s</sub>) entspricht ebenfalls einem Übergangszustand (der negative Eigenwert, –208 cm<sup>–1</sup>, steht für die Ethanbildung). Im Gegensatz dazu sind sowohl **5** als auch **6** Minimumsstrukturen; die Frequenzen der Schwingungen, die zur Ethanbildung führen, sind jedoch klein (99 bzw. 108 cm<sup>–1</sup>), d. h. diese Fragmentierung sollte leicht ablaufen. In allen Fällen ist das Alkylkupferfragment T-förmig, wie es von Hoffmann und Kochi theoretisch vorhergesagt wurde<sup>[16]</sup>.

Um die kinetische Stabilität von **5** gegenüber C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Verlust zu ermitteln<sup>[17]</sup>, haben wir die Übergangsstruktur **7** berechnet, die auf dem MP2/A-Niveau 13.9 kcal mol<sup>–1</sup> energiereicher als **5** ist. Die Produkte der Fragmentierungsreaktion von **5**, Ethan **9** und der Komplex aus CuCH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O (**8**), sind auf dem QCISD/APOL//MP2/APOL-Niveau 52.3 kcal mol<sup>–1</sup> energetisch günstiger als **5**. Die Struktur **5** ist folglich kinetisch stabil, thermodynamisch aber erheblich ungünstiger als die Reaktionsprodukte. Wir haben nicht versucht, einen analogen Übergangszustand für die Fragmentierung von **6** zu finden; es ist aber zu erwarten, daß dessen kinetische Stabilität vergleichbar mit der von **5** ist, da

Tabelle 1. Absolute Energien in –Hartree auf folgenden Niveaus berechnet: MP2/A (**1–10**), MP2/APOL (**1–6, 8–10**), QCISD/APOL (**5, 8, 9**), SCRF/APOL (**5**) und BLYP/APOL (**4, 5**). Die Werte in runden Klammern (in cm<sup>–1</sup>) geben die Zahl der negativen Eigenwerte der Heßischen Matrix sowie die kleinste positive Schwingungsfrequenz (für Minima) oder die negative Schwingungsfrequenz (für Sattelpunkte) an. Die Werte in eckigen Klammern geben die relativen Energien von **5**, **7** und [**8** + **9**] in kcal mol<sup>–1</sup> an.

Struktur	MP2/A	MP2/APOL	QCISD/APOL //MP2/APOL [a]
CuH <sub>3</sub> <b>1</b>	1640.48090 (1; –1004)	1640.62239 (1; –981)	
(H <sub>2</sub> O)CuH <sub>3</sub> <b>2</b>	1716.67041 (1; –622)	1716.88432 (1; –812)	
(H <sub>3</sub> N)CuH <sub>3</sub> <b>3</b>	1696.84017 (1; –555)	1697.04999 (1; –791)	
Cu(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>4</b>	1758.05203 (1; –206)	1758.14294 (1; –208)	1759.95043 [b] (0; +59)
(H <sub>2</sub> O)CuCH <sub>3</sub> <b>5</b>	1834.05801 (0; +99)	1834.39035 (0; +99)	1834.39567 [0.0]
		[0.0]	
			1836.38907 [b] (0; +88)
			1833.43853 [c] (0; +84)
(H <sub>3</sub> N)Cu(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>6</b>	1814.22388 (0; +107)	1814.55204 (0; +108)	
	1834.03589 [+13.9]		
(H <sub>2</sub> O)CuCH <sub>3</sub> <b>8</b>	1754.73266 [-36.1]	1754.86429 [-21.1]	1754.95191 [-52.3]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <b>9</b>	79.38289	79.49241	79.52715
CuF <sub>3</sub> <b>10</b>	1937.39054	1937.66913	(0; +203)

[a] Sofern nichts anderes angegeben. [b] BLYP/APOL. [c] SCRF/APOL.

die kleinsten berechneten Frequenzen ähnlich sind (siehe Tabelle 1).

Die Struktur **5** entspricht sogar auf anderen Theorieniveaus einem Minimum (siehe Tabelle 1): Die SCRF-Optimierung ( $\epsilon = 4.197$ ) ergab eine Geometrie, die in Abwesenheit eines elektrischen Feldes berechnet ähnlich ist. Die kleinste Schwingungsfrequenz ( $84 \text{ cm}^{-1}$ ) ist nur geringfügig kleiner als der Wert ( $99 \text{ cm}^{-1}$ ), der zuvor berechnet worden war. Selbst BLYP/APOL-Optimierung und Frequenzrechnung ergaben, daß **5** einem Minimum entspricht (kleinste Schwingungsfrequenz  $88 \text{ cm}^{-1}$ ).

Während Trialkylkupferverbindungen experimentell nicht isoliert werden konnten, sind doch einige anorganische, allerdings tetrakoordiniertes Cu enthaltende Cu<sup>III</sup>-Systeme bekannt<sup>[6]</sup>. In all diesen Systemen ist Kupfer an stark elektronegative Atome gebunden. Wir haben daher CuF<sub>3</sub> **10** als ein Modellsystem berechnet, um die strukturellen und elektronischen Merkmale dieser Spezies mit denen seiner metallorganischen Pendants **4–6** zu vergleichen. Die C<sub>2v</sub>-symmetrische CuF<sub>3</sub>-Minimumsstruktur ist auf dem MP2/APOL-Niveau ebenso wie die Trialkylkupferfragmente in **4–6** T-förmig<sup>[16]</sup>. Die besetzten Valenzorbitale sind in beiden Fällen ähnlich und entsprechen einer d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration der Kupferatome, wie es von Hoffmann und Kochi postuliert wurde<sup>[16]</sup>. Eine „natürliche Populationsanalyse“ (natural population analysis, NPA) zeigt jedoch signifikante Unterschiede in den elektronischen Ladungen auf den Kupferzentren in **4–6** und in **10**. Für die Minimumsstrukturen **5** und **10** sind folgende Details wichtig (alle Ergebnisse beziehen sich auf den APOL-Basisatz): Die NPA-Ladung<sup>[17]</sup> von Kupfer in **10** ist 1.96. Sie ist damit erwartungsgemäß größer als in CuF<sub>2</sub> (1.71). Im Gegensatz dazu beträgt sie in **5** nur 1.16, was durch starke Rückdonation aus den Methylgruppen auf das (formal) dreifach positiv geladene Kupferzentrum bewirkt wird. Diese Kupferladung von 1.16 ist wesentlich kleiner als die in Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.46) und nur geringfügig größer als im Kation [CuCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (1.05). Beide Moleküle sind Cu<sup>II</sup>-Spezies. Es ist also irreführend, **5** als Cu<sup>III</sup>-Molekül zu beschreiben. Die Ladungen auf den CH<sub>3</sub>-Gruppen *trans* und *cis* zum Wasserfragment in **5** werden zu  $-0.12$  bzw.  $-0.52$  berechnet. **5** wird also am zutreffendsten als ein donorstabilisierter Komplex aus [CuCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und dem Ethan-Radikal angesehen.

Unsere Rechnungen deuten darauf hin, daß Trialkylkupfer-Spezies, die durch Stickstoff- oder Sauerstoffhaltige Nucleophile stabilisiert werden, lokalen Energieminima und somit existenzfähigen Zwischenstufen entsprechen. Es ist bekannt, daß Au<sup>III</sup> im Gegensatz zu Cu<sup>III</sup>-Verbindungen ziemlich stabil sind. Die Ursachen dieser Stabilitätsunterschiede sollen als nächstes untersucht werden.

Eingegangen am 11. August 1994 [Z 7230]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Cuprate · Kupferverbindungen

- [1] H. O. House, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 59; siehe auch: H. O. House, W. F. Fischer, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 949.
- [2] E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6015.
- [3] H. L. Goering, S. S. Kantner, C. C. Tseng, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 715; H. L. Goering, V. D. Singleton, Jr., *ibid.* **1983**, *48*, 1531; C. C. Tseng, S. D. Paisley, H. L. Goering, *ibid.* **1986**, *51*, 2884.
- [4] A. Kreft, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1035.
- [5] Hinweise auf eine der nucleophilen Addition vorgelagerte Komplexbildung von Cupraten durch Doppelbindungssysteme lieferten <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen: S. H. Berty, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8276. Selbst diese Autoren schlagen das intermediäre Auftreten von Cu<sup>III</sup>-Spezies in der Reaktion

vor. Siehe auch: G. Hallnemo, T. Olsson, C. Ullénus, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 133.

- [6] Anorganische Cu<sup>III</sup>-Verbindungen, die allerdings alle tetrakoordinierte Kupferzentren enthalten, werden zum Beispiel vorgestellt in N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 1379; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 1522.
- [7] Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-92/DFT-Programm durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**. Natürliche Ladungen wurden nach der Prozedur von Reed und Weinhold berechnet: A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1919.
- [8] Es existieren bei allen Strukturen keine offenschaligen (UHF)-Wellenfunktionen mit niedrigerer Energie als die RHF-Wellenfunktionen, die hier berechnet wurden.
- [9] Für Kupfer wurde ein Ahlrichs-Basisatz verwendet: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. Für Atome der ersten Achterperiode und für Wasserstoff wurde der D95V-Basisatz verwendet.
- [10] Verwendete Polarisationsfunktionen: für Cu eine f-Funktion (Exponent 2.7 [11]), für F, O und N eine d-Funktion (Exponent 0.8) und für die H-Atome, die in 1–3 direkt an Kupfer gebunden sind, eine p-Funktion (Exponent 0.11).
- [11] Frenking et al. schlugen für Kupfer einen Exponenten von 3.525 vor: A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111. Optimierungen mit diesem Exponenten ergaben für **4** eine ähnliche Geometrie, aber sowohl auf dem MP2- als auch auf dem BLYP-Niveau eine höhere Energie.
- [12] T. Ziegler, V. Tschinke, A. Becke, *Polyhedron* **1987**, *6*, 685.
- [13] J. W. Labanowski, J. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, New York, **1991**; R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**; Gaussian-92/DF (New Methods and Features in Gaussian-92/DFT), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [14] M. W. Wong, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4776.
- [15] Zu verwandten Rechnungen an Lithiumdimethylcuprat siehe A. E. Dorigo, K. Morokuma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1884; siehe ebenso: J. P. Snyder, G. E. Tipsword, D. P. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1507; zu verwandten Rechnung an [Cu(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> siehe J. P. Snyder, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 80; zu Rechnungen an Methylkupfer auf hohem Niveau siehe M. Sodipe, C. W. Bauschlicher, T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 266.
- [16] Das Vorliegen von CuX<sub>3</sub>-Systemen in einer C<sub>2v</sub>-symmetrischen (T-förmigen) Struktur beruht auf einer Jahn-Teller-Verzerrung erster Ordnung der trigonal-planaren D<sub>3h</sub>-symmetrischen Struktur; siehe S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8840; K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1857; P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 327; S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255. In der letzten Arbeit sagen die Autoren für die Triplettzustände der CuX<sub>3</sub>-Spezies D<sub>3h</sub>-Symmetrie voraus. Geometrieeoptimierungen an <sup>3</sup>Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dem Triplettzustand von **4** auf dem BLYP/APOL-Niveau führt zu einer Struktur mit einem im wesentlichen trigonal-planar koordinierten Kupferatom, die jedoch auf diesem Theorie-Niveau 13.9 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als **4** ist.
- [17] Zu weiteren Beispielen einer reduktiven Eliminierung aus tetrakoordinierten d<sup>8</sup>-Systemen siehe J. J. Low, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6928, 8321; *ibid.* **1986**, *108*, 6115; *Organometallics* **1986**, *5*, 609.