

- [10] a) C. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *119*, 5862–5866; b) C. Gong, H. W. Gibson, *ibid.* **1996**, *119*, 8585–8591.
- [11] H. W. Gibson, D. S. Nagarkar, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1375–1384.
- [12] a) B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1058–1061; b) M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 302–310, zit. Lit.
- [13] Y. X. Shen, P. T. Engen, M. A. G. Berg, J. S. Merola, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2786–2788.
- [14] Nach der Benesi-Hildebrand-Methode<sup>[15]</sup> berechnet sich die Gleichgewichtskonstante  $K$  wie folgt: Bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Konzentration einer zugegebenen Komponente, z.B.  $[5]_0$ , wird die Konzentration einer anderen zugegebenen Komponente, z.B.  $[6]_0$ , verändert. Dann ist  $1/\Delta = 1/(\Delta_0 K [6]_0) + 1/\Delta_0$ , mit  $\Delta = \delta_t - \delta$ ,  $\Delta_0 = \delta_t - \delta_c$ ,  $K$  = Gleichgewichtskonstante,  $\delta$ ,  $\delta_c$  und  $\delta_t$  sind die zeitlich gemittelten chemischen Verschiebungen der teilweise komplexierten, der vollständig komplexierten bzw. der freien Form, z.B. die der Protonen  $H_a$  und  $H_b$  in **5**. Daher können aus der Auftragung von  $1/\Delta$  über  $1/[6]_0$  (Abb. 2) der  $K$ - und der  $\Delta_0$ -Wert sowie der  $m/n$ -Wert (Komplexierungsgrad =  $\Delta/\Delta_0$ ) berechnet werden (Tabelle 2).
- [15] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703–2710; H. Tsukube, H. Furuta, A. Odani, Y. Takeda, Y. Kudo, Y. Inone, Y. Liu, H. Sakamoto, K. Kimura, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Mac Nicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 425–482.
- [16]  $K$ -,  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte wurden ebenfalls nach der Benesi-Hildebrand-Methode bestimmt:<sup>[14, 15]</sup>  $K$ -Werte in  $[D_6]\text{Aceton}$ :  $135\text{ M}^{-1}$  bei  $21.8^\circ\text{C}$ ,  $98.1\text{ M}^{-1}$  bei  $30.0^\circ\text{C}$ ,  $65.6\text{ M}^{-1}$  bei  $38.0^\circ\text{C}$ ,  $46.1\text{ M}^{-1}$  bei  $46.0^\circ\text{C}$  und  $34.9\text{ M}^{-1}$  bei  $54.0^\circ\text{C}$  und  $\Delta H = -34.6 \times 10^4\text{ J mol}^{-1}$  sowie  $\Delta S = -76.2\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  (Abb. 3b).
- [17] Der Kristallstrukturanalyse von **3c** zufolge hat das Molekül eine Öffnung von etwa  $4.9 \times 7.8\text{ \AA}$ , deren Konformation sich geringfügig ändert, wenn mit Paraquat komplexiert wird.<sup>[12a]</sup> **3d** hat allerdings im festen Zustand eine teilweise stark zusammengedrückte Öffnung der ungefähren Abmessung  $0.75 \times 7.8\text{ \AA}$ , was vielleicht auf Packungseffekte im Kristall und nicht auf die Bevorzugung einer intrinsischen Konformation zurückzuführen ist: Y. Delaviz, J. S. Merola, M. A. G. Berg, H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 516–522.
- [18] Die  $m/n$ -Werte wurden nach der in Lit.<sup>[14]</sup> angegebenen Methode berechnet.
- [19] Die Acetonlösung aus **5** und **6** wurde langsam auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt und dann mit einem Aceton/Trockeneisbad eingefroren. Das Solvens wurde im Hochvakuum entfernt, und das orange Polypseudorotaxan **7** blieb in fester Form zurück. Der  $m/n$ -Wert wurde unter Verwendung des  $K$ -Wertes ( $4748\text{ M}^{-1}$ ) berechnet, der anhand der bestimmten  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte geschätzt wurde.

## Cyano-Gilman-Reagentien oder Cyanocuprate höherer Ordnung? $^{15}\text{N}$ -, $^6\text{Li}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{BuCu}(\text{CN})\text{Li}$ und $\text{Bu}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}^{**}$

Steven H. Bertz,\* Karolina Nilsson, Öjvind Davidsson und James P. Snyder\*

Die Ära der Organokupferchemie<sup>[1]</sup> wurde eingeläutet mit Experimenten, bei denen RLi und CuCN in stöchiometrischen Mengen zu Cyanocupraten  $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$  umgesetzt wurden.<sup>[2]</sup> Mit dem Nachweis von  $^2J$ - $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen über ein Kupferatom hinweg wurde belegt, daß der organische Rest R und die Cyanogruppe in diesen 1:1-Verbindungen an dasselbe Kupferatom gebunden sind.<sup>[3]</sup> 1981 beschrieben Lipshutz et al. eine neue Klasse hochreaktiver Reagentien, die nach Zugabe zweier Äquivalente RLi zu CuCN entstehen und bei denen es sich um neuartige Organokupfer(i)-Spezies handeln sollte, um „Cyanocuprate höherer Ordnung“.<sup>[4]</sup> Allerdings gab es dafür keine spektroskopischen Hinweise; NMR- und IR-Spektren wurden erst später beschrieben.<sup>[5]</sup>

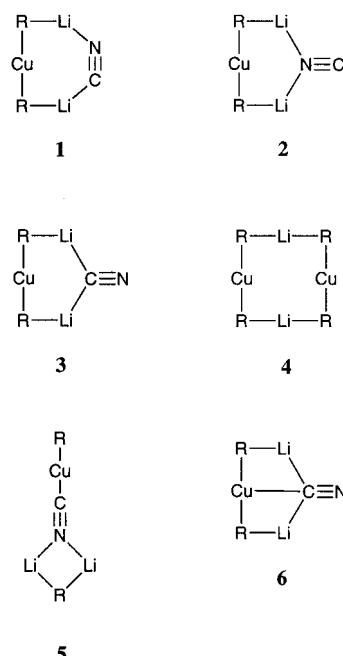
Bertz berichtete, daß die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome von Cupraten, die aus zwei Äquivalenten RLi und CuCN oder CuI hergestellt wurden, identisch waren und daß die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der Cyanogruppe unabhängig von den elektronischen Eigenschaften des Restes R war.<sup>[6]</sup> Im Gegensatz dazu sind die chemischen Verschiebungen der CN-Kohlenstoffatome in den Cyanocupraten „niedriger Ordnung“,  $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$ , abhängig vom Rest R.<sup>[3, 6]</sup> Diese Ergebnisse sowie das Fehlen der  $^2J$ -Kopplung in den 2:1-Verbindungen sprechen gegen die Formulierung als  $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ .<sup>[4, 7]</sup> Extended-x-ray-absorption-fine-structure(EXAFS)-Untersuchungen von Penner-Hahn, Knochel, Frenking et al.<sup>[8, 9]</sup> sowie IR-spektroskopische Untersuchungen von Penner-Hahn, Snyder et al.<sup>[10]</sup> stützen die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Theoretische Untersuchungen von Snyder et al.<sup>[11]</sup> sowie Penner-Hahn, Knochel, Frenking et al.<sup>[9]</sup> ergaben, daß die Energien der Strukturen von Cyanocupraten höherer Ord-

[\*] Dr. S. H. Bertz  
Complexity Study Center  
Mendham, NJ 07945 (USA)  
E-mail: sbertz@ispcorp.com  
  
Dr. J. P. Snyder  
Department of Chemistry  
Emory University  
Atlanta, GA 30322 (USA)  
E-mail: snyder@euch4e.chem.emory.edu  
  
Dr. K. Nilsson  
Department of Organic Chemistry  
Chalmers University of Technology (Schweden)  
  
Dr. Ö. Davidsson  
Department of Organic Chemistry  
Göteborg University (Schweden)

[\*\*] New Copper Chemistry, 28. Mitteilung. Die Autoren danken Lars Baltzer und Thomas Andersson für technische Hilfestellung und dem Swedish Natural Science Research Council für die Unterstützung dieser Arbeit. SHB dankt Christina Ullénus für die Vermittlung dieser Zusammenarbeit und Mikael Häkansson für hilfreiche Diskussionen. JPS dankt Dennis Liotta für seine Gastfreundschaft. – 27. Mitteilung: S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10906–10907.

nung um 20–30 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegen als die der Analoga niedriger Ordnung.

Die Strukturen **1–3** und **5** wurden für die 2:1-Verbindungen niedriger Ordnung vorgeschlagen. Sie leiten sich auf drei Arten vom Gilman-Dimer **4** durch Austausch von CN<sup>-</sup> gegen R<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> ab: 1) Ein Lithiumatom ist an ein Stickstoff-, das



andere an ein Kohlenstoffatom gebunden, 2) beide Lithiumatome sind an Stickstoffatome gebunden oder 3) beide Lithiumatome sind an Kohlenstoffatome gebunden. Nach früheren theoretischen Untersuchungen sollten zwar die Varianten **1–3** bevorzugt sein,<sup>[11]</sup> doch sind nach heutigen Erkenntnissen die Energien dieser Cyano-Gilman-Reagentien sehr ähnlich, so daß sie alle in Betracht gezogen werden müssen. Wir haben jetzt die 1:1- und 2:1-Verbindungen BuCu(C<sup>15</sup>N)<sup>6</sup>Li bzw. Bu<sub>2</sub>Cu<sup>6</sup>Li·<sup>6</sup>LiC<sup>15</sup>N sowie Verbindungen intermediärer Stöchiometrie aus Bu<sup>6</sup>Li und CuC<sup>15</sup>N hergestellt.<sup>[12]</sup> Den Ergebnissen unserer <sup>15</sup>N-NMR-Untersuchungen sowie Dichtefunktionalrechnungen nach ist die Struktur **1** gegenüber den anderen bevorzugt.

In Abbildung 1 sind die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren gezeigt, die nach der Zugabe von a) 1.0, b) 1.3 und c) 2.0 Äquiv. Bu<sup>6</sup>Li zu CuC<sup>15</sup>N in [D<sub>8</sub>]THF bei –80 °C aufgenommen wurden.<sup>[12]</sup> Die 1:1-Verbindung BuCu(C<sup>15</sup>N)<sup>6</sup>Li zeichnet sich durch ein Singulett bei δ = –129.3 aus (Halbwertsbreite  $b_{1/2}$  = 6 Hz; Standard: reines Nitromethan: δ = 0, Trimethylsilylcyanid (TMSCN): δ = –77.7).<sup>[13]</sup> Das Spektrum der 2:1-Verbindung Bu<sub>2</sub>Cu<sup>6</sup>Li·<sup>6</sup>LiC<sup>15</sup>N enthält unter gleichen Bedingungen ein Singulett bei δ = –117.5 ( $b_{1/2}$  = 10 Hz), während bei einer Mischung dazwischen liegender Zusammensetzung (Abb. 1 b) beide Signale der einzelnen Verbindungen im erwarteten Intensitätsverhältnis auftreten. In keinem der Spektren tritt ein Signal für „freies“ <sup>6</sup>LiC<sup>15</sup>N auf.

Aus Abbildung 2 a ist ersichtlich, daß das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum der 1:1-Verbindung in [D<sub>10</sub>]Diethylether bei –80 °C ebenfalls nur ein Singulett enthält (δ = –130.5,  $b_{1/2}$  = 6 Hz).

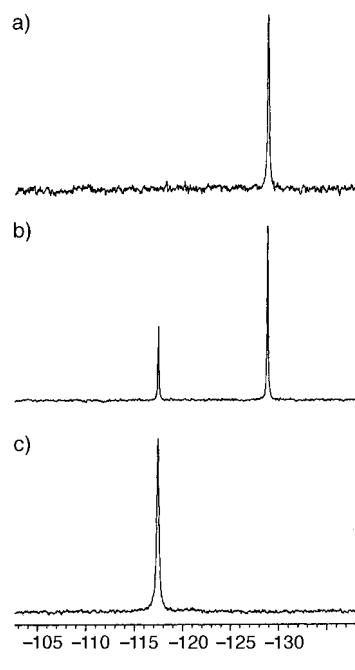


Abb. 1. <sup>15</sup>N-NMR-Spektren (50.65 MHz) der Cuprate in [D<sub>8</sub>]THF bei –80 °C. Verhältnis Bu<sup>6</sup>Li:CuC<sup>15</sup>N: a) 1.0:1, b) 1.3:1 und c) 2.0:1.

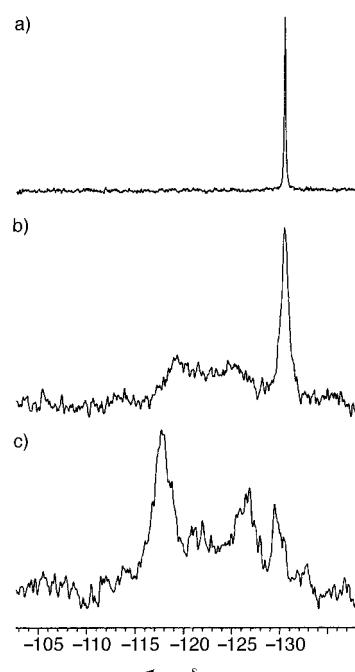


Abb. 2. <sup>15</sup>N-NMR-Spektren (50.65 MHz) der Cuprate in [D<sub>10</sub>]Diethylether bei –80 °C. Verhältnis Bu<sup>6</sup>Li:CuC<sup>15</sup>N: a) 1.0:1, b) 1.4:1 und c) 2.0:1.

Entscheidend für die Aufnahme eines derart sauberen Spektrums von BuCu(CN)Li ist, daß BuLi langsam und unter Ultraschallbehandlung zugegeben wird. Im Unterschied dazu ist das Spektrum der 2:1-Verbindung (Abb. 2 c) in [D<sub>10</sub>]Diethylether drastisch verändert: Bei δ = –118.0 tritt ein breites Signal auf ( $b_{1/2}$  = 120 Hz), aber außerdem noch eine Vielzahl von Signalen zwischen denen der 2:1- und der 1:1-Verbindung. Diese Signale sind auf Aggregate zurückzuführen

(siehe unten). Beim Erwärmen auf  $-50^{\circ}\text{C}$  koaleszieren alle Signale des Spektrums zu einem einzigen, breiten Signal ( $\delta = -121.5$ ,  $b_{1/2} = 55$  Hz).

Beim Verhältnis 1.4:1 ist im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum in  $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether (Abb. 2b) nur wenig von der 2:1-Verbindung ( $\delta = -118$ , 5 %) zu erkennen. Deutlich ist hingegen das Signal der 1:1-Verbindung ( $\delta = -130.5$ ,  $b_{1/2} = 50$  Hz, 35 %), und es treten wiederum Signale von Spezies intermediärer Stöchiometrie auf. Wenn das Verhältnis der Reaktanten auf 1.3:1 verringert wird, steigt das Signal bei  $\delta = -118$  auf 15 % der Gesamtfläche an, während die intermediären Signale auf 25 % der Gesamtfläche abnehmen. Nach einer Temperaturerniedrigung von  $-80$  auf  $-100^{\circ}\text{C}$  erfolgt eine weitere Zunahme von 15 auf 25 % bzw. eine weitere Abnahme von 25 auf 10 %. Bei Zugabe von THF zur  $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether-Lösung gehen die intermediären Signale in die Signale bei  $\delta = -118$  und  $-130$  über. Die Einflüsse von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur ähneln denen, die für Alkylolithiumverbindungen beschrieben wurden.<sup>[14]</sup> Daraus kann man folgern, daß die intermediären Signale Aggregaten entsprechen, die sich von beiden Cupraten ableiten.<sup>[15]</sup>

Die  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektren liefern weitere wichtige Informationen:<sup>[12b]</sup> In  $[\text{D}_8]$ -THF treten bei  $-80^{\circ}\text{C}$  für die 1:1- und 2:1-Verbindungen Signale bei  $\delta = -1.40$  ( $b_{1/2} = 1$  Hz) bzw.  $-1.18$  ( $b_{1/2} = 5$  Hz) auf.<sup>[16]</sup> Bei der Probe der 1.3:1-Mischung gibt es in  $[\text{D}_8]$ -THF nur ein einziges Signal bei  $\delta = -1.25$  ( $b_{1/2} = 1$  Hz) und nicht zwei Signale wie im entsprechenden  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1b). Offensichtlich werden die Lithiumionen durch einen Austauschprozeß äquivalent, die Stickstoffatome aber nicht. Das  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum von  $\text{BuCu}(\text{C}^{15}\text{N})^6\text{Li}$  in  $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether weist ein einziges Signal bei  $\delta = -0.87$  ( $b_{1/2} = 2$  Hz) auf. Das Hauptsignal der 2:1-Verbindung in  $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether tritt hingegen bei  $\delta = -0.66$  ( $b_{1/2} = 20$  Hz) auf, wobei das Spektrum auch kleinere Signale bei  $\delta = 1.03$  und  $1.90$  enthält (10.8 % bzw. 10.6 % der Gesamtfläche). Diese Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden,<sup>[17]</sup> doch ist aus den  $^{15}\text{N}$ - und  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektren ersichtlich, daß das Verhalten der Verbindungen in Diethylether viel komplizierter ist als ursprünglich angenommen.

Selbst bei  $-110^{\circ}\text{C}$  in  $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether konnten weder für die 1:1- noch für die 2:1-Verbindung  $^6\text{Li}$ - $^{15}\text{N}$ -Kopplungen nachgewiesen werden.<sup>[18]</sup> Dies war durchaus zu erwarten, denn auch bei den Organocupraten  $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI}$ ,  $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  und  $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , Et, Bu, Ph) wurden keine  $^6\text{Li}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen registriert,<sup>[3, 6]</sup> obwohl sie bei den entsprechenden Organolithiumverbindungen  $\text{RLi}$  nachweisbar sind.<sup>[14]</sup> Vor dem Hintergrund der oben beschriebenen  $^6\text{Li}$ -NMR-Untersuchungen ist anzunehmen, daß ein schneller Lithiumaustausch der Grund für das Fehlen von Kopplungen ist. Lediglich bei dem Dublett der Cyanogruppe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{BuCu}(\text{C}^{15}\text{N})^6\text{Li}$  in  $[\text{D}_8]$ -THF bei  $\delta = 149.35$  ( $b_{1/2} = 7$  und 9 Hz) ist eine  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ -Kopplung deutlich erkennbar ( $J = 11.7$  Hz). Wegen der Breite des CN-Signals konnte in diesem Lösungsmittel die Kopplungskonstante ( $\delta = 158.82$ ,  $b_{1/2} = 35$  Hz) für  $\text{Bu}_2\text{Cu}^6\text{Li} \cdot ^6\text{LiC}^{15}\text{N}$  nicht ermittelt werden. In  $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether tritt für  $\text{BuCu}(\text{C}^{15}\text{N})^6\text{Li}$  ein breites Signal bei  $\delta = 150.96$  ( $b_{1/2} = 80$  Hz) und für  $\text{Bu}_2\text{Cu}^6\text{Li} \cdot ^6\text{LiC}^{15}\text{N}$  eines bei  $\delta = 159.55$  ( $b_{1/2} = 80$  Hz) auf.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 152$

und 163 wurden zuvor auf Spezies „höherer Ordnung“ zurückgeführt.<sup>[5b]</sup>

Auf der Grundlage von Chesnuts Konzept der lokalen Dichte wurden die relativen chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome der 2:1-Organocuprate berechnet.<sup>[19]</sup> Die Berechnungen (Becke3LYP/6-311G\*/GIAO)<sup>[20]</sup> wurden an den üblichen Modellverbindungen<sup>[9, 11]</sup> **1a–6a** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) durchgeführt, wobei zur Modellierung eines Diethylether-Solvansmoleküls an jedem Lithiumatom ein koordiniertes Wassermolekül einbezogen wurde. Die Berechnungen wurden auch an  $\text{CN}^-$  und  $\text{TMSCN}$  durchgeführt, und alle berechneten chemischen Verschiebungen wurden auf den Literaturwert von  $\text{TMSCN}$  ( $\delta = -77.7$ ) bezogen.<sup>[13, 21]</sup> Die chemische Verschiebung des Stickstoffatoms beim „nackten“  $\text{CN}^-$  wurde zu  $\delta = -125.8$  berechnet. Dieser Wert stimmt gut mit den gemessenen Werten für wäßriges  $\text{KCN}$  ( $\delta = -104$ – $-106$ ) überein,<sup>[21]</sup> zumal wenn die Auswirkung der Solvatisierung berücksichtigt wird. Die berechneten chemischen Verschiebungen für **1a–3a** sowie **5a** betragen  $\delta = -113.9$ ,  $-161.9$ ,  $-81.1$  bzw.  $-185.5$  und für die Verbindung höherer Ordnung **6a**  $-81.2$ . Nur bei **1a** ist die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ( $\delta = \text{ca. } -118$ ) für die 2:1-Spezies gut.

Es gibt keinen Hinweis darauf, daß eine der Nebenkomponenten, die in Lösungen der 2:1-Verbindung vorkommen, ein Cuprat höherer Ordnung ist, was auf jeden Fall energetisch ungünstig wäre.<sup>[11]</sup> Aus unseren Ergebnissen läßt sich nicht darauf schließen, wie fest die  $\text{R}_2\text{Cu}^-$ -Gruppe in **1** an die  $\text{LiCNLi}^+$ -Einheit gebunden ist; auch können geringe Mengen anderer Spezies wie **2** oder **3** nicht ausgeschlossen werden.

Die berechneten IR-Frequenzen der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen in den Methylcupraten **1a** und **3a** (2101 bzw. 2099  $\text{cm}^{-1}$ ) stimmen mit dem für  $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  in THF gemessenen Wert überein (2115  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[10]</sup> Berger et al. folgerten kürzlich aus einer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchung, daß der „Dimethylcupratkern“ in  $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  der gleiche ist wie im „halogenidfreien“  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ ,<sup>[22a]</sup> was auf **1–3** zutrifft, aber nicht auf **5**. Kryoskopische Messungen haben ergeben, daß  $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  in THF vorwiegend monomer vorliegt,<sup>[22b]</sup> was sowohl auf **1–3** als auch auf **5** zutrifft, wenngleich eine geringfügige Dissoziation nicht ausgeschlossen werden konnte.  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie ist die erste Methode, mit der alle vorgeschlagenen Strukturen für die Hauptkomponente der 2:1-Verbindung bis auf Struktur **1** ausgeschlossen werden könnten. Diese Struktur ist sowohl mit den  $^{15}\text{N}$ -NMR- als auch den IR-Messungen in Einklang.

Unserer Meinung nach ist die Position der CN-Gruppe dreifach belegt, zum einen durch zwei unabhängige experimentelle Techniken und zum anderen durch theoretische Berechnungen. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die sehr nützlichen Organokupferverbindungen,<sup>[23, 24]</sup> die aus zwei Äquivalenten  $\text{RLi}$  und einem Äquivalent  $\text{CuCN}$  hergestellt werden können, Cyanid-modifizierte Gilman-Reagentien sind und nicht Cyanocuprate höherer Ordnung. Folglich sollten sie auch als *Cyano-Gilman-Reagentien* bezeichnet und als  $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  formuliert werden – in Analogie zu anderen Gilman-Reagentien, die auf linearen  $\text{Cu(i)}$ -Struktur-einheiten ( $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI}$ ,  $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiBr} \cdot \text{DMS}$ ,  $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiOTf}$  etc.<sup>[23]</sup> beruhen (DMS = Dimethylsulfid). NMR-Messungen riefen erste Zweifel an der Existenz von Cyanocupraten

höherer Ordnung<sup>[3, 6, 25]</sup> hervor, und auf der Grundlage von NMR-Messungen kann die Kontroverse, die darauf folgte, nun als beendet angesehen werden.<sup>[24]</sup>

## Experimentelles

Alle NMR-Spektren wurden auf einem Varian-Unity-500-Spektrometer aufgenommen (<sup>15</sup>N: 50.65, <sup>13</sup>C: 125.7, <sup>6</sup>Li: 73.6 MHz). Alle chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome wurden nach der Konvention berechnet, nach der niedrige Frequenzen positiven  $\delta$ -Werten entsprechen.<sup>[13b]</sup> Für <sup>6</sup>Li-NMR-Spektren wurde 0.3 M <sup>6</sup>LiCl in [D<sub>4</sub>]Methanol als externer Standard ( $\delta = 0$ ) verwendet. Als Standard für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dienten die Lösungsmittelsignale (Diethylether:  $\delta = 14.60$ , THF:  $\delta = 25.37$ ) als Standard, für die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren bei  $-80^{\circ}\text{C}$  das Signal einer 4 M TMSCN-Lösung in [D<sub>8</sub>]THF ( $\delta = -81.7$ ).<sup>[13c]</sup>

CuC<sup>15</sup>N (12.7 mg, 0.14 mmol, Fa. MSD) wurde unter Argon in ein NMR-Röhrchen ( $\varnothing$  5 mm) gegeben, das mit einem Gummiseptum und einem Teflonband verschlossen wurde. Frisch destillierter [D<sub>10</sub>]Diethylether (0.5 mL) wurde über eine Spritze zugegeben und die Mischung vor dem Kühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  (Trockeneis/Aceton) mit Ultraschall behandelt. 30  $\mu\text{L}$  2 M Bu<sup>6</sup>Li in Pentan (0.06 mmol, genauer Titer durch Gilman-Doppeltitration bestimmt<sup>[12a]</sup>) wurden zugegeben, und die Mischung wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  1 min ins Ultraschallbad gestellt. Danach wurde die Lösung 3 min auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dies wurde zweimal wiederholt, danach wurde das Röhrchen in den auf  $-80^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten NMR-Probenhalter gegeben. Nachdem die Identität des Produkts <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bestätigt worden war,<sup>[3, 6]</sup> wurden die <sup>15</sup>N- und <sup>6</sup>Li-NMR-Spektren aufgenommen.

Nach Zugabe von weiteren 30  $\mu\text{L}$  2 M Bu<sup>6</sup>Li wurde die Prozedur wiederholt, und es wurden Spektren hoher Qualität von 0.2 M BuCu(C<sup>15</sup>N)<sup>6</sup>Li erhalten. Eine geringe Menge an CuC<sup>15</sup>N verblieb am Boden des Röhrchens und stellte sicher, daß kein 2:1-Cuprat zugegen war. (Dies wurde auch nicht <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N- oder <sup>6</sup>Li-NMR-spektroskopisch detektiert.) Wenn Bu<sup>6</sup>Li in einer Portion zu CuC<sup>15</sup>N in [D<sub>10</sub>]Diethylether gegeben wurde, konnte das in Abbildung 2b gezeigte Spektrum erhalten werden.

Zugabe einer dritten 30  $\mu\text{L}$ -Portion lieferte eine Mischung der 1:1- und 2:1-Cuprate, die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht wurde, um das Verhältnis der Cyano-Kohlenstoffatome zu bestimmen und daraus wiederum den effektiven Titer der Bu<sup>6</sup>Li-Lösung. Der Verhältnis der Cuprate wurde außerdem durch Integration der <sup>15</sup>N-NMR-Signale bestimmt. Die letzte Probe der 2:1-Verbindung enthielt 1.90 Äquiv. Bu<sup>6</sup>Li, was aus dem effektiven Titer berechnet wurde.

Eingegangen am 22. August 1997 [Z10844]

**Stichwörter:** Aggregate • Dichtefunktionalrechnungen • Kupfer • Lithium • NMR-Spektroskopie

- [1] Frühere Verwendung von CuCN in der Organokupferchemie: a) N. V. Kondyрева, D. A. Fomina, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va, Chast Khim.* **1915**, 47, 190–198; b) H. Gilman, J. M. Straley, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, 55, 821–834.
- [2] J.-P. Gorlier, L. Hamon, J. Levisalles, J. Wagnon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 88.
- [3] S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5470–5471.
- [4] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, D. M. Floyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7672–7674.
- [5] a) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, R. S. Wilhelm, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3943–3949; b) siehe auch: B. H. Lipshutz, S. Sharma, E. L. Ellsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4032–4034.
- [6] S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4031–4032.
- [7] a) B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron* **1984**, 40, 5005–5038: „These species are differentiated from ‘lower order’ or Gilman-like cuprates, R<sub>2</sub>CuLi, in that the Cu-cluster contains an additional ligand (originally negatively charged). Hence, they are formally Cu<sup>1</sup> dianionic salts.“ b) Siehe auch: B. H. Lipshutz, B. James, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7585–7587.
- [8] a) T. Stemmler, J. E. Penner-Hahn, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 348–350; b) T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4310–4311; c) T. M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, *Physica B* **1995**, 208/209, 709–710.
- [9] T. L. Stemmler, T. M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12489–12497.
- [10] H. Huang, K. Alvarez, Q. Lui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8808–8816.
- [11] a) J. P. Snyder, S. H. Bertz, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4312–4313; b) J. P. Snyder, D. P. Spangler, J. R. Behling, B. E. Rossiter, *ibid.* **1994**, 59, 2665–2667; c) J. P. Snyder, G. E. Tipsword, D. P. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1507–1510.
- [12] a) Bu<sup>6</sup>Li wurde in Pentan hergestellt nach: G. Hilmersson, Ö. Davidsson, *Organometallics* **1995**, 14, 912–918. b) Die NMR-Proben wurden vorbereitet nach: S. H. Bertz, A. S. Vellekoop, R. A. J. Smith, J. P. Snyder, *ibid.* **1995**, 14, 1213–1220 (allerdings verwenden wir hier ein 5-mm- statt eines 10-mm-Röhrchens; siehe *Experimentelles*).
- [13] a) B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 923–926; b) D. E. J. Arnold, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1349–1351. c) In Lit.<sup>[13a]</sup> wird für TMSCN  $\delta = -77.7$  angegeben (Standard Nitromethan) und in Lit.<sup>[13b]</sup>  $\delta = 254.7$  (Standard Tetramethylammoniumiodid; beides mit ca. 10% [D<sub>6</sub>]Benzol zum locken). Der letztere Wert entspricht  $\delta = -82.6$  vs. Nitromethan. Wir haben  $\delta = -79.7$  in Nitromethan gemessen, was nahe am Mittelwert früherer Messungen liegt ( $\delta = -80.1$ ). Da Nitromethan bei  $-29^{\circ}\text{C}$  erstarrt, sind wir der Ansicht, daß ein besserer primärer Standard gefunden werden sollte. Wir gehen bei der chemischen Verschiebung von TMSCN vorerst von  $\delta = -77.7$  aus.<sup>[21]</sup> Für 4 M TMSCN in [D<sub>8</sub>]THF haben wir auf dieser Skala  $\delta = -81.7$  gemessen. Die berechneten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf den gleichen Standard wie die experimentell bestimmten, so daß unsere Schlußfolgerungen unabhängig vom Standard sind.
- [14] a) G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, M. J. Geckle, F. Schloss, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4745–4747; b) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 308–337; c) eine Übersicht bietet: *Lithium Chemistry – A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Saspe, P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, 1995.
- [15] Ähnliches wurde bei PhCu und Ph<sub>2</sub>CuLi festgestellt: S. H. Bertz, G. Dabbagh, X. He, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11640–11641.
- [16] Es treten kleinere Signale im <sup>6</sup>Li-NMR-Spektrum der 2:1-Verbindung bei  $\delta = 0.56$  und 1.26 auf (jeweils ca. 5% der Gesamtfläche), die cyanofreien Cupraten zugeordnet werden können, vermutlich ähnlich wie bei den „halogenidfreien“ Cupraten: E. C. Ashby, J. J. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5312–5317; siehe auch Lit.<sup>[25a]</sup>
- [17] Diese Nebensignale können von <sup>6</sup>LiC<sup>15</sup>N und Bu<sup>6</sup>Li stammen, möglicherweise in Form eines 1:1-Komplexes „LiCN“ konnten in den <sup>15</sup>N-NMR-Spektren dieser Proben wegen der geringen Konzentration und des breiten Signals nicht nachgewiesen werden. Eine Probe enthielt ca. 20% des vermuteten <sup>6</sup>LiC<sup>15</sup>N·Bu<sup>6</sup>Li (<sup>6</sup>Li-NMR-Signale bei  $\delta = 0.95$  und 1.83; <sup>15</sup>N-NMR-Signal bei  $\delta = -67.5$ ,  $b_{1/2} = 95$  Hz). Das Signal bei  $\delta = 1.83$  könnten wir Bu<sup>6</sup>Li zuordnen.
- [18] Die Proben froren bei  $-120^{\circ}\text{C}$  aus, auch bei Verwendung von THF-[D<sub>10</sub>]Diethylether-Pentan-Gemischen.
- [19] a) D. B. Chesnut, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, 8, 245–297; b) *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1994**, 29, 71–122; c) D. B. Chesnut, B. E. Rusiloski, K. D. Moore, D. A. Egolf, *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1364–1375; d) D. B. Chesnut, K. D. Moore, *ibid.* **1989**, 10, 648–659.
- [20] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; b) P. J. Stevens, F. F. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627.
- [21] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, 25, 214–219. Diese Autoren verwenden eine Konvention für chemische Verschiebungen von <sup>15</sup>N, die der aus Lit.<sup>[13]</sup> entgegengesetzt ist, d.h. TMSCN-Signal bei  $\delta = 77.7$ .
- [22] a) T. A. Mobley, F. Müller, S. Berger, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b) A. Gerold, J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg, N. Krause, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 778–780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 755–757.

- [23] a) S. H. Bertz, E. H. Fairchild in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: L. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 1312–1315 (CuBr), S. 1341–1343 (CuCN), S. 1346–1349 (CuI); b) S. H. Bertz, G. Dabbagh, L. M. Williams, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4414–4415 (CuOTf).
- [24] B. H. Lipshutz in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI Press, Greenwich, CT, **1995**, S. 1–64.
- [25] Zwei Klassen von echten Cupraten höherer Ordnung, die keine CN-Gruppen enthalten, sind bekannt: a) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3668–3670 (Aryl); b) F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1136–1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1077–1079 (Alkinyl).

## Analyse der Symmetrie von Kristallpackungskräften unter Nutzung des Tunnelns von Methylprotonen: eine Methode zum eindeutigen Nachweis des magnetischen Jahn-Teller-Effekts in Molekülen\*\*

Upali A. Jayasooriya,\* Roderick D. Cannon, Christopher E. Anson, Elisha Karu, Ahmed K. Saad, John P. Bourke, Gordon J. Kearley und Ross P. White

Jüngere Arbeiten über mehrkernige Komplexe von Metallionen mit ungepaarten Elektronen scheinen eine vor einiger Zeit formulierte Hypothese zu bestätigen, nach der solche Komplexe zu struktureller Verzerrung neigen, die zu geringerer Symmetrie führt und auf Spinfrustration oder den magnetischen Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen ist.<sup>[1]</sup> So kristallisiert der Komplex  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPPh}_3)_4]$  nach Röntgenbeugungsexperimenten in einem kubischen Gitter, in dem sich die Moleküle an Positionen mit Tetraedersymmetrie befinden, während neuere FTIR-Messungen eine geringere Symmetrie ergaben, die an der Aufspaltung der Schwingungsfrequenz des zentralen Sauerstoffatoms zu erkennen ist.<sup>[2]</sup> Andere Systeme bilden trigonale Cluster, für die aus Messungen der inelastischen Neutronenstreuung folgt, daß sie bei tiefen Temperaturen nicht als gleichseitige Dreiecke vorliegen.<sup>[3]</sup> Bevor man jedoch versucht, strukturelle Anomalien auf Kräfte innerhalb des Metallatomclusters zurückzuführen, sollte man klären, in welchem Maße sie von äußeren Einflüssen bestimmt sein könnten, die mit den elektronischen Kräften im Zentrum in keinem Zusammenhang stehen, wie Kristallpackungskräften oder sterischen Wechselwirkungen zwischen peripheren Ligandengruppen.

Klassisch geht man dabei so vor, daß man die Strukturen zweier Verbindungen vergleicht, die sich abgesehen von der

[\*] Dr. U. A. Jayasooriya, Dr. R. D. Cannon, Dr. C. E. Anson, Dr. E. Karu, Dr. A. K. Saad, J. P. Bourke, Dr. G. J. Kearley, Dr. R. P. White  
School of Chemical Sciences, University of East Anglia  
Norwich, NR4 7TJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 1603/259396  
E-mail: u.jayasooriya@uea.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Science and Engineering Research Council, Großbritannien, gefördert. UAJ dankt dem Institut Laue-Langevin in Grenoble für die Gastfreundschaft. Dank gebührt auch Dr. Paul Wood für kristallographische Berechnungen.

Asymmetrie der Elektronenkonfiguration chemisch soweit wie möglich ähneln. Dieses Vorgehen hat bei Untersuchungen des Jahn-Teller-Effekts in einkernigen Systemen zu guten Ergebnissen geführt, beispielsweise beim Vergleich der Strukturen von Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexen mit identischen Liganden und Gegenionen.<sup>[4]</sup> Ein ähnliches Herangehen an das Phänomen der Spinfrustration oder des magnetischen Jahn-Teller-Effekts würde isostrukturelle Paare magnetischer und nichtmagnetischer mehrkerniger Komplexe erfordern, aber dafür geeignete Verbindungen sind bislang nicht bekannt. Eine weitere Möglichkeit ist die Einbettung des Clusters mit ungepaarten Elektronen in das Zentrum einer ausgedehnten Umgebung aus „weichen“ Liganden, wobei das Zentrum selbst auf einen Kristallgitterpunkt plaziert wird, der der idealisierten hohen Symmetrie nahekommt. Eine solche Methode erfordert eine Technik, die strukturelle Anomalien an der Peripherie eines Komplexes erkennen kann. Wenn solche Anomalien nicht gefunden werden, sich der zentrale Cluster aber dennoch als verzerrt darstellt, so ist dies eine starke Stütze für die Annahme, daß die Verzerrung ein intrinsisches Merkmal des Clusters ist.

Hier zeigen wir an einer Testsubstanz, deren Struktur und Spektren gut erforscht sind, daß das Rotationstunneln von Protonen in Einheiten wie Methylgruppen als empfindliches Instrument für das Aufspüren struktureller Verzerrungen im Außenbereich eines Clusters dienen kann. Es ergab sich, daß im eingesetzten Cluster sechs periphere Methylgruppen in mindestens drei Strukturtypen eingeteilt werden können, die durch geringfügige Unterschiede in ihren lokalen Umgebungen gekennzeichnet sind.

Erste Untersuchungen zum Protonentunneln in Salzen des Komplex-Ions  $[\text{CrO}_3(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  anhand von inelastischer Neutronenstreuung ergaben wenigstens zwei Banden für das Chlorid, eine breite, überlappende Bande für das Perchlorat und keine im Falle des Nitrats.<sup>[5]</sup> Wir haben nun das Tunneln im Chlorid mit höherer Auflösung wieder untersucht und das normale Salz mit einer Probe verglichen, die eine statistische Mischung von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CD}_3$ -Gruppen enthielt. Das letztgenannte Experiment diente dem Auffinden eventueller Kopplungen zwischen benachbarten Methylrotoren, denn die verhältnismäßig großen Unterschiede in den Tunnelfrequenzen von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CD}_3$ -Gruppen werden zu einer Entkopplung dieser Rotoren führen. Eine detaillierte Einführung in die Anwendung der inelastischen Neutronenstreuung einschließlich des Rotationstunnels findet sich in einer Sonderausgabe der Zeitschrift *Spectrochimica Acta*.<sup>[6]</sup>

$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde nach Literaturvorschrift<sup>[7]</sup> synthetisiert, und das markierte Analogon wurde mit einer äquimolaren Mischung aus Essigsäure und perdeuterierter Essigsäure hergestellt. Die Spektren der inelastischen Neutronenstreuung (INS-Spektren) wurden an fein gepulverten Proben in Aluminiumgefäßen aufgenommen, deren Dicke so berechnet war, daß sie ca. 10% Gesamtstreuung ergab. Die Detektoren wurden anhand des Vanadiummetallspektrums kalibriert. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit den Standardprogrammen PRIME und CROSSX, die am Institut Laue-Langevin vorhanden sind.