

- [4] J.-C. P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11139–11143.
- [5] P. Davidson, J.-C. Gabriel, A.-M. Levelut, P. Batail, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 665–668.
- [6] Übersichtsartikel: P. Davidson, P. Batail, J.-C. P. Gabriel, J. Livage, C. Sanchez, C. Bourgaux, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 913–936.
- [7] A. Meerschaut, J. Rouxel in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Hingham, MA, **1986**, S. 205–279.
- [8] W. Bronger, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1984**, *100*, 241–247.
- [9] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 229–243.
- [10] a) S. H. Elder, A. van der Lee, R. Brec, E. Canadell, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 107–112; b) S. H. Elder, A. van der Lee, R. Brec, E. Canadell, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 432; c) K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, J. Sayettat, S. Jobic, R. Brec, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5859–5868.
- [11] KMPS<sub>4</sub>-Verbindungen sind in DMF in allen Konzentrationen löslich. Hochviskose Gele, deren Viskosität an die von Modellierten erinnert, wurden bei Konzentrationen von 2.2 mol L<sup>-1</sup> (KMPS<sub>4</sub>·6DMF) erhalten.
- [12] Der Unterschied zwischen dem Kristall und der Lösung kann leicht dadurch festgestellt werden, daß die Polarisationsfilter parallel gestellt werden. Man erkennt einen Kristall, der von einer partikelfreien Phase umgeben ist, die fließt, wenn sie zusammengedrückt wird. Dies bestätigt, das eine Flüssigkeit vorliegt.
- [13] Die Relaxationszeiten liegen in der Größenordnung von 1 s bei 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> und von 15 min bei 1.2 mol L<sup>-1</sup> (KMPS<sub>4</sub>·11 DMF).
- [14] a) G. Champetier, L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris, **1969**, S. 351–365; b) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**, S. 69–71.
- [15] Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden an einem CM30T-Philips-Mikroskop (LaB<sub>6</sub>-Kathode) erhalten, das bei 300 kV betrieben wurden. Die sphärische Abberation betrug 2 mm und die Punktauflösung 2.3 Å.
- [16] Kristallstrukturanalyse von (PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ni<sub>3</sub>P<sub>3</sub>S<sub>12</sub>]: monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, *a* = 15.828(2), *b* = 10.099(1), *c* = 47.112(6) Å,  $\beta$  = 91.11(1) $^\circ$ , 6862 unabhängige Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ,  $R(F) = 0.0624$ ,  $R_w(F) = 0.0848$ , min./max. Restelektronendichte –0.61/0.76 e Å<sup>-3</sup>,  $S = 1.88$ . Die Daten wurden an einem Siemens-CCD-Einzeldiffraktometer mit automatisiertem Drei-Achsen-Goniometer erhalten. Es wurde Mo<sub>K,L2,3</sub>-Strahlung verwendet. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Daten wurden auf Nettointensitäten reduziert, und die geschätzten Standardabweichungen wurden anhand von Zählstatistiken berechnet. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen verwendet, und die Intensitäten symmetrieequivalenter Reflexe wurden gemittelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL; G. M. Sheldrick, SHELXTL-Version 5, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. Madison, WI) und mit JANA 98 verfeinert (V. Petříček, M. Dušek, JANA 98, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturdaten, Institut für Physik der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik, Prag, **1998**). Abschließende Verfeinerungen wurden gegen  $F_o$  mit anisotropen Versetzungsparametern für Ni-, P- und S- sowie mit isotropen für C-Atome durchgeführt. Die H-Atome wurden auf idealisierten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell mit denselben isotropen Versetzungsparametern in die Sturkturfaktorrechnung einbezogen wie die an sie gebundenen C-Atome. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101227“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] Da für die Kette nur ein Signal vorhanden war, nehmen wir an, daß entweder die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome in der Mitte und an den Enden der Kette nicht verschieden sind oder daß die Ketten so lang sind, daß die Intensitäten der Signale der Phosphoratome an den Enden relativ zu denen der Mitte vernachlässigbar gering sind. Diese Möglichkeit ist den elektronenmikroskopischen Ergebnissen zufolge wahrscheinlicher. Außer den Phosphorsignalen der Kette und der cyclischen Struktur wurden bei den In-situ-NMR-

Untersuchungen keine weiteren Signale beobachtet. Wenn man annimmt, daß die chemischen Verschiebungen von Atomen an den Enden und von solchen in der Mitte der Kette verschieden voneinander sind, so muß das Brechen der Ketten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Cyclisierung sein. Daher liegen die Kettenfragmente nie in einer für den Nachweis ausreichend hohen Konzentration vor.

- [18] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840–856.

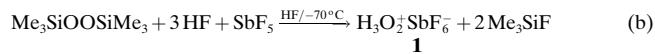
## Die Kristallstrukturen von Peroxoniumhexafluoroantimonat H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> und Bis(dihydrogenperoxy)hydrogenhexafluoroantimonat H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>SbF<sub>6</sub>

Rolf Minkwitz,\* Claudia Hirsch und Hans Hartl

Die Herstellung von Peroxoniumsalzen durch direkte Protonierung von Wasserstoffperoxid ist bereits 1979 von Christe et al.<sup>[1]</sup> nach Gleichung (a) durchgeführt worden. Die Verbindungen wurden IR-, Raman- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Auffallend ist, daß im IR-Spektrum des Peroxoniumhexafluoroantimonates zwei O-O-Valenzschwingungen bei 876 und 915 cm<sup>-1</sup> und im Raman-Spektrum eine bei 879 cm<sup>-1</sup> vorhanden sind, wobei die weniger intensive IR-Bande bei 915 cm<sup>-1</sup> bisher nicht zugeordnet werden konnte (Tabelle 1). Dies veranlaßte uns, weitere Untersuchungen mit diesem Salz durchzuführen.



Um die Explosionsgefahr beim Umgang mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid zu vermeiden und gleichzeitig die Bildung von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> durch Wasserreste auszuschließen, wurde zur Herstellung Bis(trimethylsilyl)peroxid verwendet [Gl. (b)]. Dabei wurde ein kristallines Reaktionsprodukt erhalten, dessen IR- und Raman-Spektren Schwingungsbanden bei 875 und 914 cm<sup>-1</sup> bzw. 877 und 911 cm<sup>-1</sup> aufweisen (Tabelle 1).



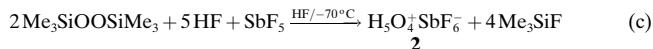
Eine sorgfältige Überprüfung des Produktes unter dem Mikroskop im kalten Stickstoffstrom ergab, daß neben Kristallen<sup>[2]</sup> des erwarteten **1** noch einige mit geringfügig anderem Habitus vorhanden waren. Nachdem durch eine Strukturaufklärung dieser Kristalle<sup>[3]</sup> die Zusammensetzung H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> **2** bestimmt worden war, konnte diese Verbindung durch die Umsetzung gemäß Gleichung (c) mit der gegenüber

[\*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. C. Hirsch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Otto-Hahn-Straße 6, D-44221 Dortmund  
Fax: (+49) 231-755-3797

Prof. Dr. H. Hartl  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert

Gleichung (b) verdoppelten Menge an Bis(trimethylsilyl)peroxid auf  $\text{SbF}_5$  gezielt hergestellt werden.



Das Raman-Spektrum von **2** enthält bei  $879\text{ cm}^{-1}$  keine Bande, wohl aber bei  $908\text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 1). Dagegen bleibt im IR-Spektrum die Schwingung bei  $874\text{ cm}^{-1}$  erhalten; weitere Schwingungsbanden sind in diesem Bereich nicht vorhanden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen der Peroxoniumsalze **1** und **2** [ $\text{cm}^{-1}$ ] bei unterschiedlichen Temperaturen.

	<b>1</b>		<b>1<sup>[1]</sup></b>		<b>2</b>		$\nu^{[a]}$
	IR $T=223\text{ K}$	Ra $T=195\text{ K}$	IR $T=77\text{ K}$	Ra $T=163\text{ K}$	IR $T=223\text{ K}$	Ra $T=195\text{ K}$	
3453 mw	3462 (2)	3440 sh			3454 m	3459 (4)	$\nu(\text{OH}_2)$
3391 m	3397 (2)	3400 –	3150 vs		3393 m		$\nu(\text{OH}_2)$
		3262 (1)	3230 vs				$\nu(\text{OH})$
				3201 m			$\nu(\text{OH})$
				3144 m			$\nu(\text{OH})$
				3049 m			$\nu(\text{OH})$
				2829 vw			$\nu(\text{OH})$
					2360 w		
1549 w							$\delta_s(\text{OH}_2)^{[b]}$
1427 m		1421 mw			1422 s	1429 (1)	$\delta(\text{OOH})$
						1409 (1)	$\delta(\text{OOH})$
1267 vw		1280 w			1272 w		$\tau(\text{OH}_2)$
1155 m		1126 mw			1135 s		$\delta_B(\text{OH}_2)^{[b]}$
		1065 sh					$\rho(\text{OH}_2)$
		965 sh					
914 vw	911 (2)	915 w				908 (4)	$\nu(\text{OO})$
875 m	877 (8)	876 mw	879 (8.6)	874 ms			$\nu(\text{OO})$
							$\gamma(\text{OH}_2)$
373 w		375 mw					$\tau(\text{OOH})$
679 vs	688 (3)		689 (5)				
	675 (10)		677 (10)		670 (3)		
	663 (5)	666 vs			668 vs	660 (10)	
646 sh	643 (5)				642 (7)	643 m	638 (1)
		615 s					
525 sh	561 (1)	571 ms	560 (2)		574 m	561 (1)	
453 sh		514 m			519 w		
				326 (1)			
310 m	294 (2)	309 ms			303 m	290 (2)	
280 m	284 (3)		283 (5)		279 s		
	266 (1)		263 (0.9)				
215 m			226 (0.5)				
193 m	201 (1)		200 (1.5)			190 (1)	
	172 (2)		174 (3.2)			165 (1)	
	124 (1)		126 (2.4)				
						107 (1)	

[a] Angegeben sind die postulierten Zuordnungen. [b]  $\delta_s$  und  $\delta_B$  sind Deformationsscheren- bzw. -biegeschwingungen. vs = sehr stark, s = stark, ms = mittelstark, m = mittel, w = schwach, mw = mittelschwach, sh = Schulter.

Die in der Kristallstruktur von **1** vorliegenden Kationen  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  und Anionen  $\text{SbF}_6^-$  sind Donoren bzw. Aczeptoren für zwei kurze ( $\text{O}1-\text{H} \cdots \text{F}2$  252.1(8),  $\text{O}1-\text{H} \cdots \text{F}4$  252.3(8) pm) und eine längere Wasserstoffbrückenbindung ( $\text{O}2-\text{H} \cdots \text{F}3$  270.8(8) pm). Dadurch werden die Kationen und Anionen unter Bildung zentrosymmetrischer Zehnringe zu gewellten Bändern parallel zur ac-Ebene vernetzt (Abb. 1). Ähnliche

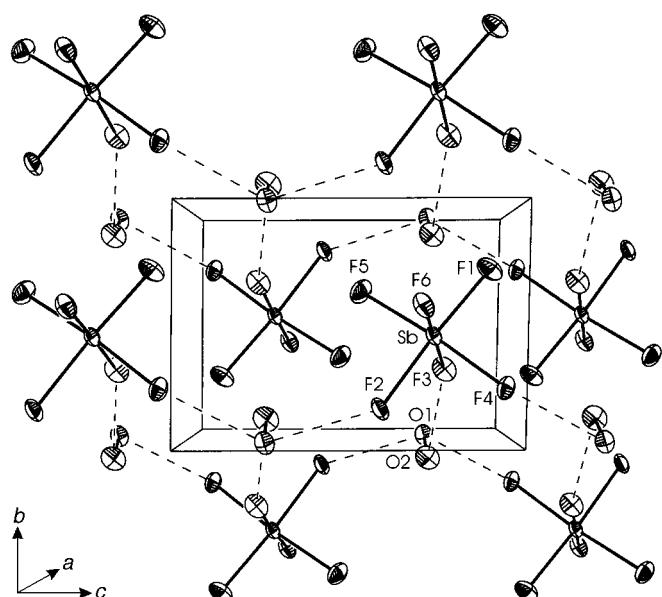


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** (die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben, und die H-Atome sind nicht eingezeichnet). Abstände [pm]: O1-O2 144.3(9), O1-F2 252.1(8), O1-F4 252.3(8), O2-F3 270.8(9).

Verknüpfungen sind z.B. in der Tieftemperaturstruktur des Oxoniumhexafluoroarsenats<sup>[4]</sup> und in der Struktur des Oxoiumtetrafluoroborats vorhanden.<sup>[5]</sup> Keiner der anderen interionischen Abstände ist kleiner als die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien. Wie zu erwarten, sind im stark verzerrt oktaedrischen  $\text{SbF}_6^-$ -Ion die Sb-F-Abstände der an den kurzen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Fluoratome signifikant größer (191.3(5) und 191.2(5) pm) als die übrigen Sb-F-Abstände (185.5(5)–187.3(5) pm). Alle drei Wasserstoffatome des  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ -Ions sind an Wasserstoffbrückenbindungen zum  $\text{SbF}_6^-$ -Ion beteiligt. Nimmt man an, daß die Wasserstoffatome, von denen nur eines direkt in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden konnte, etwa auf der O-F-Verbindungsleitung liegen, so weist das Kation eine antiperiplanare Konformation auf. Die O-O-Bindungslänge beträgt 144.3(9) pm und ist damit etwas kleiner als in freiem Wasserstoffperoxid, in dem sie Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen zufolge 146.1(3) bzw. 145.8(4) pm lang ist.<sup>[6]</sup> Dies deutet darauf hin, daß die in Wasserstoffperoxid durch gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare geschwächte O-O-Bindung durch Überführung eines freien Elektronenpaares in ein bindendes gestärkt wird.

Die trikline, zentrosymmetrische Elementarzelle von **2** enthält neben zwei kristallographisch äquivalenten  $\text{SbF}_6^-$ -Ionen zwei kristallographisch unabhängige, über schwache Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{O}1-\text{H} \cdots \text{O}3$  287.0(5) pm) zu Ketten verbundene Bis(dihydrogenperoxy)hydrogenkationen  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  mit der raumgruppenbedingten Symmetrie  $C_i$ . Bei der Strukturbestimmung von **2** konnten alle Wasserstoffatome direkt in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Da die Lageparameter und damit die O-H-Bindungslängen nur mit geringer Genauigkeit ermittelt werden konnten, werden wie bei **1** zur Beurteilung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen die zugehörigen O-O- und O-F-Abstände herangezogen.

Für das Brückenwasserstoffatom wurden Splitatomlagen gefunden (Abb. 2). Die beiden  $\text{H}_5\text{O}_4^+$ -Ionen, die analog zum Diaquohydrogenkation  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  aufgebaut sind, bilden zentrosymmetrische Einheiten mit je einer unsymmetrischen, fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindung ( $\text{O}1-\text{H}\cdots\text{O}1\text{a}$  240.8(5),  $\text{O}4-\text{H}\cdots\text{O}4\text{b}$  244.6(6) pm). Ähnliche Fehlordnungen liegen auch in der Kristallstruktur des Tetrahydrats der

Trifluoressigsäure vor.<sup>[7]</sup> Die O-O-Bindungslängen betragen 145.0(7) und 145.7(5) pm und sind damit etwas länger als in **1**, aber immer noch geringfügig kürzer als in Wasserstoffperoxid.<sup>[6]</sup>

Das Kation ist sowohl Wasserstoffbrückenbindungs-Donor als auch -Acceptor, wobei sich über das Kation verbrückte Zehnringe bilden (Abb. 3), die über die schwächere O-H $\cdots$ O-Brücke dreidimensional vernetzt sind (Abb. 4).

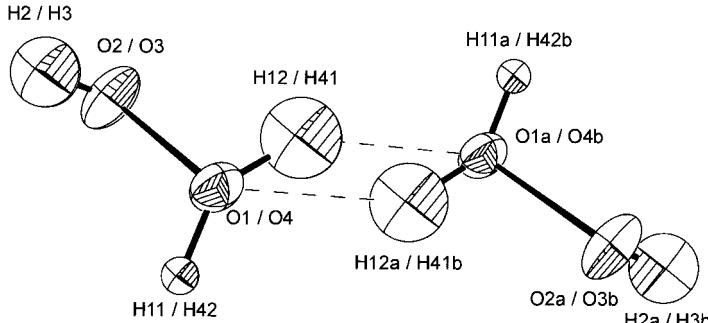


Abb. 2. Struktur des  $\text{H}_5\text{O}_4^+$ -Ions (die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome sind für 50%, die der Wasserstoffatome für 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; die doppelte Atombezeichnung bezieht sich auf die beiden kristallographisch unabhängigen  $\text{H}_5\text{O}_4^+$ -Ionen; die Lagen der Wasserstoffatome  $\text{H}12/\text{H}41$  und  $\text{H}12\text{a}/\text{H}41\text{b}$  sind jeweils zur Hälfte besetzt). Abstände [pm]:  $\text{O}1-\text{O}2$  145.0(7),  $\text{O}3-\text{O}4$  145.7(5); Torsionswinkel [ $^\circ$ ]:  $\text{H}2-\text{O}2-\text{O}1-\text{H}12$  138(15),  $\text{H}3-\text{O}3-\text{O}4-\text{H}41$  90(15),  $\text{H}2-\text{O}2-\text{O}1-\text{H}11$  –80(13),  $\text{H}3-\text{O}3-\text{O}4-\text{H}42$  –109(8); symmetrieerzeugte Atome: a:  $-x + 1, -y, -z + 1$ , b:  $-x, -y, -z$ .

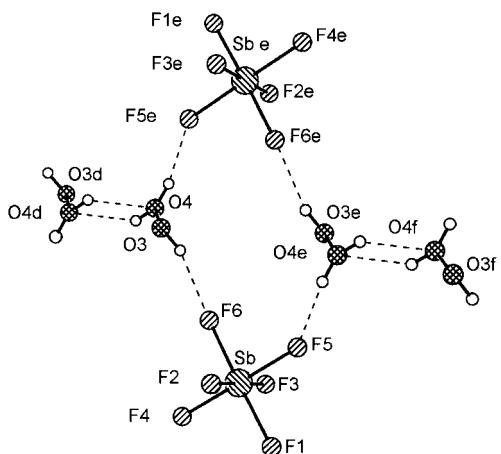
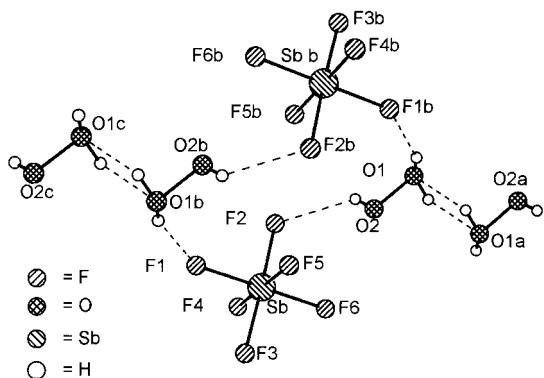


Abb. 3. Ansicht zweier Zehnringe von **2**. Abstände [pm]:  $\text{O}1\text{b}-\text{F}1$  266.7(6),  $\text{O}2-\text{F}2$  270.7(6),  $\text{O}3-\text{F}6$  278.5(5),  $\text{O}4\text{e}-\text{F}5$  270.5(6); symmetrieerzeugte Atome: a:  $-x + 1, -y, -z + 1$ , b:  $-x + 1, -y + 1, -z + 2$ , c:  $x, y + 1, z + 1$ , d:  $-x, -y, -z$ , e:  $-x, -y, -z + 1$ , f:  $x, y, z + 1$ .

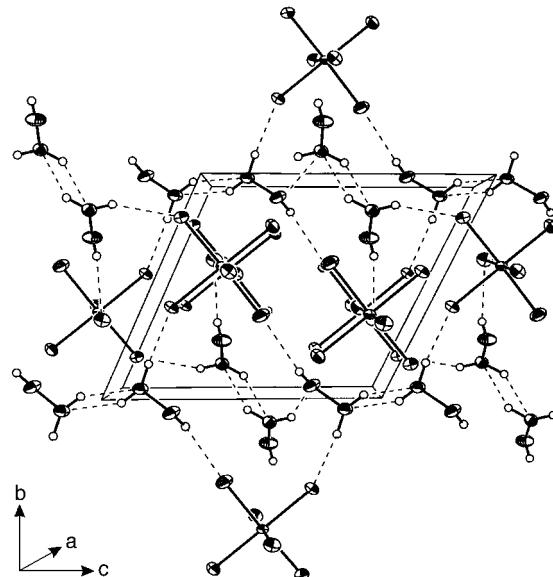


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** (die Schwingungsellipsoide sind für alle Atome außer für die Wasserstoffatome für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben).

Die ebenfalls vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen O-H $\cdots$ F mit O-F-Abständen von 266.7(6) bis 296.8(6) pm führen zu einer komplexen Vernetzung der Kationen und Anionen. Das  $\text{SbF}_6^-$ -Ion bildet ein leicht verzerrtes Oktaeder. Der Abstand zwischen dem Antimonatom und dem Fluoratom, das an der kürzesten Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist, ist mit 189.9(3) pm nur geringfügig länger als die übrigen Sb-F-Abstände (186.4(3)–188.0(3) pm).

## Experimentelles

Bis(trimethylsilyl)peroxid wurde aus Hexamethylentetramin, Wasserstoffperoxid und Trimethylchlorsilan hergestellt.<sup>[8]</sup>  $\text{SbF}_5$  wurde mehrfach destilliert und HF mit  $\text{F}_2$  getrocknet.

**1:** In einem mit  $\text{F}_2$  getrockneten 30-mL-KEL-F-Reaktor wird 1 mmol  $\text{SbF}_5$  in 2 g HF gelöst. Nach Einkondensieren von 1 mmol Bis(trimethylsilyl)peroxid bei 77 K wird das Reaktionsgemisch langsam auf 203 K erwärmt. Das Peroxoniumsalz fällt als farbloser Feststoff an. Das entstandene Trimethylfluorsilan und überschüssiges HF werden bei 195 K im dynamischen Vakuum entfernt.

**2** wurde so wie **1** hergestellt, anstelle von 1 mmol wurden aber 2 mmol Bis(trimethylsilyl)peroxid eingesetzt.

Verwendete Geräte: Raman: Jobin-Yvon-T64000, Ar $^+$ -Laser ( $\lambda = 514.5$  nm) Spectra Physics; IR: Bruker-IFS-113v.

Eingegangen am 12. Januar 1998 [Z11362]

**Stichwörter:** IR-Spektroskopie • Peroxide • Raman-Spektroskopie • Strukturaufklärung • Supersaure Systeme

- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2578.  
[2] Kristallstrukturanalyse von **1** bei 123 K:  $M_r = 270.76$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 503.6(1)$ ,  $b = 702.1(2)$ ,  $c = 790.3(2)$  pm,  $\alpha = 90.37(2)$ ,  $\beta = 96.22(2)$ ,  $\gamma = 90.72(2)^\circ$ ,  $V = 0.27776(12)$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.232$  Mg m $^{-3}$ , Absorptionskoeffizient 5.037 nm $^{-1}$ ,  $F(000) = 247$ , Kristallabmessungen  $0.8 \times 0.22 \times 0.08$  mm $^3$ , 3402 gemessene Reflexe, davon waren 1593 kristallographisch unabhängig und 1406 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ,  $R_1 = 0.058$  (alle Reflexe: 0.0661),  $wR_2 = 0.1704$ ,  $S = 1.276$ .<sup>[3b]</sup>  
[3] a) Kristallstrukturanalyse von **2** bei 125 K.  $M_r = 304.79$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 658.0(2)$ ,  $b = 781.3(85)$ ,  $c = 821.6(3)$  pm,  $\alpha = 110.51(4)$ ,  $\beta = 95.04(3)$ ,  $\gamma = 113.90(4)^\circ$ ,  $V = 0.34842$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.905$  Mg m $^{-3}$ , Kristallabmessungen  $0.67 \times 0.3 \times 0.1$  mm $^3$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.054$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 284$ , 2246 gemessene Reflexe, davon waren 2107 kristallographisch unabhängig und 2046 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ,  $R_1 = 0.0397$  (alle Reflexe: 0.0415),  $wR_2 = 0.1222$ ,  $S = 0.892$ .  
b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-40855 (**1**) und CSD-40854 (**2**) angefordert werden.  
[5] D. Mootz, M. Steffen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 193.  
[6] J.-M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1298.  
[7] D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 298.  
[8] P. Babin, B. Bennetau, J. Dunoguès, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2849.

## Die Kristallstrukturen eines Lower-order- und eines „Higher-order“-Cyanocuprates: **[tBuCu(CN)Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>** und **[tBuCu<sup>t</sup>Bu{Li(thf)(pmdata)}<sub>2</sub>CN]<sub>∞</sub>**\*\*

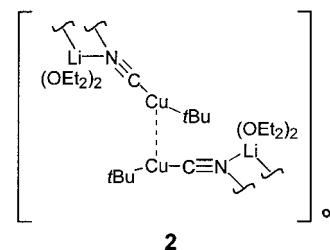
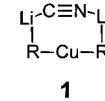
Gernot Boche,\* Ferdinand Bosold, Michael Marsch und Klaus Harms

Cyanocuprate sind eine wichtige Gruppe der Cuprate, denen in der organischen Synthese große Bedeutung kommt.<sup>[1]</sup> Aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung und Reaktivität wurden sie in zwei Gruppen eingeteilt:<sup>[2]</sup> „Lower-order“-Cyanocuprate des Typs RCu(CN)Li, in denen RLi- und CuCN-Einheiten im Verhältnis 1:1 vorliegen, und „Higher-order“-Cyanocuprate vom R<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub>-Typ, bei denen zwei RLi-Einheiten auf eine CuCN-Einheit kommen. Die Struktur der R<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub>-Cuprate war in den letzten Jahren Anlaß für viele Untersuchungen und kontroverse Diskussionen:<sup>[3]</sup> Haben diese Verbindungen etwa aufgrund eines Bis-Anionen-Charakters eine besondere Reaktivität? EXAFS-,<sup>[4]</sup> NMR-<sup>[5]</sup> und IR-spektroskopische Untersuchungen<sup>[6]</sup> ergaben, daß der größte Teil der Cu-Atome (>90 %)

[\*] Prof. Dr. G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, Dr. K. Harms  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-35032 Marburg  
Fax: (+49) 6421-288917  
E-mail: boche@ps1515.chemie.uni-marburg.de

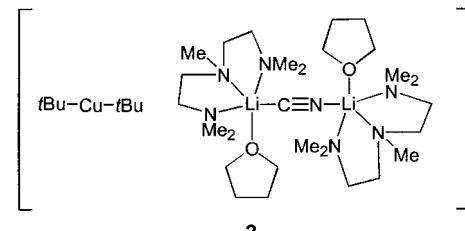
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB-260 „Metallorganische Verbindungen als selektive Reagenzien in der organischen Chemie“), vom Graduiertenkolleg „Metallorganische Chemie“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Professor G. van Koten für die Überlassung noch nicht publizierter Ergebnisse und Professor P. Pykkö für hilfreiche Diskussionen.

nicht an das Cyanidion gebunden ist und somit eher „RCuRLi + LiCN“ als eine Verbindung mit dreifach koordiniertem Cu-Atom vorliegt. Quantenchemische Rechnungen, denen zufolge **1** die stabilste Struktur aufweist, bestätigten dies.<sup>[4c, 7]</sup> Jüngste kryoskopische Untersuchungen in Tetrahydrofuran bei –108 °C ergaben, daß Lower-order-Cyanocuprate monomer (*t*BuCu(CN)Li) oder dimer [(PhCu(CN)Li)<sub>2</sub>] und Higher-order-Cyanocuprate R<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub> als Monomere (R = Me, Ph) vorliegen; bei R = *t*Bu liegt möglicherweise ein schnelles Gleichgewicht zwischen einem Higher-order- und einem Lower-order-Cyanocuprat vor.<sup>[8]</sup> Während es nur wenige Festkörperstrukturen von Gilman-Cupraten mit dem freien Strukturelement R<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> gibt,<sup>[9]</sup> sind Festkörperstrukturen von Cyanocupraten bislang nicht beschrieben worden. Wir berichten hier über die Kristallstrukturen des Lower-order-Cyanocuprates [tBuCu(CN)Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> **2** und des Cuprates



**2**

[tBuCu<sup>t</sup>Bu{Li(thf)(pmdata)}<sub>2</sub>CN]<sub>∞</sub> **3** (pmdata = Pentamethyl-diethylenetriamin), einer Verbindung mit der Zusammensetzung R<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub>.



**3**

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**.<sup>[10a]</sup> Die *t*Bu-Gruppe (Cu1-C2 196.9(7) pm) und das Cyanidion (Cu1-C1 187.8(8) pm) sind an das Cu-Atom gebunden. Das N1-Atom der Cyanidgruppe (C1-N1 115.9(9) pm) ist an zwei Li-Kationen (Li1 und Li1A) koordiniert, die jeweils von zwei Diethylethermolekülen komplexiert sind. Über den Vierring N1-Li1-N1A-Li1A wird ein weiteres Cyanocuprat-Molekül gebunden. Besondere Aufmerksamkeit verdient die gegenseitige Anordnung der beiden Cyanocuprateinheiten C2-Cu1-C1-N1 und C7-Cu2-C6-N2. So sind in beiden Cupraten die Winkel C1-Cu1-C2 und C6-Cu2-C7 mit 170.0(3) bzw. 168.0(3)° kleiner als 180°, während die Diederwinkel C1-Cu1-Cu2-C6 und C1-Cu1-Cu2-C7 mit 84.8(3) bzw. –94.9(3)° eine nahezu senkrechte Anordnung der beiden Cyanocuprate zueinander erkennen lassen. Der Winkel C1-Cu1-Cu2 [C6-Cu2-Cu1] beträgt 86.5(2)° [88.4(2)°], während der zu den *t*Bu-Gruppen (C7-Cu2-Cu1 103.5(2), C2-Cu1-Cu2 103.4(2)°) deutlich über 90° aufgeweitet ist. Die Cuprateinheiten sind somit an den Cu-Atomen