

- [4] J.-C. P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11 139–11 143.
- [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_4 -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^{-1} ($\text{KMPS}_4 \cdot 6 \text{ DMF}$) 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 partikel-freien 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 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ und von 15 min bei 1.2 mol L^{-1} ($\text{KMPS}_4 \cdot 11 \text{ DMF}$).
- [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 (LaB₆-Kathode) erhalten, das bei 300 kV betrieben wurden. Die sphärische Abberation betrug 2 mm und die Punktauflösung 2.3 Å .
- [16] Kristallstrukturanalyse von $(\text{PPh}_4)_3[\text{Ni}_3\text{P}_3\text{S}_{12}]$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.828(2)$, $b = 10.099(1)$, $c = 47.112(6) \text{ Å}$, $\beta = 91.11(1)^\circ$, 6862 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R(F) = 0.0624$, $R_w(F) = 0.0848$, min./max. Restelektronendichte $-0.61/0.76 \text{ e Å}^{-3}$, $S = 1.88$. Die Daten wurden an einem Siemens-CCD-Einzeldiffraktometer mit automatisiertem Drei-Achsen-Goniometer erhalten. Es wurde $\text{MoK}_{\alpha 1,2,3}$ -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 symmetrieäquivalenter 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 JANA98 verfeinert (V. Petříček, M. Dušek, JANA98, 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 Strukturformelrechnung einbezogen wie die an sie gebundenen C-Atome. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturformeln) 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 CB21EZ (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 Phosphoratom 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 Phosphoratom 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.

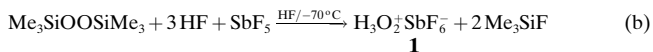
Die Kristallstrukturen von Peroxoniumhexafluoroantimonat $\text{H}_3\text{O}_2\text{SbF}_6$ und Bis(dihydrogenperoxo)hydrogenhexafluoroantimonat $\text{H}_5\text{O}_4\text{SbF}_6$

Rolf Minkwitz,* Claudia Hirsch und Hans Hartl

Die Herstellung von Peroxoniumsalzen durch direkte Protonierung von Wasserstoffperoxid ist bereits 1979 von Christe et al.^[1] 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^{-1} und im Raman-Spektrum eine bei 879 cm^{-1} vorhanden sind, wobei die weniger intensive IR-Bande bei 915 cm^{-1} 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 $\text{H}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ 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^{-1} bzw. 877 und 911 cm^{-1} aufweisen (Tabelle 1).



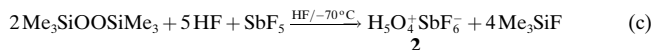
Eine sorgfältige Überprüfung des Produktes unter dem Mikroskop im kalten Stickstoffstrom ergab, daß neben Kristallen^[2] des erwarteten **1** noch einige mit geringfügig anderem Habitus vorhanden waren. Nachdem durch eine Strukturaufklärung dieser Kristalle^[3] die Zusammensetzung $\text{H}_5\text{O}_4^+\text{SbF}_6^-$ **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 bezogen auf SbF_5 gezielt hergestellt werden.



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

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

1		1 ^[a]		2		ν ^[a]
IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
$T = 223\text{ K}$	$T = 195\text{ K}$	$T = 77\text{ K}$	$T = 163\text{ K}$	$T = 223\text{ K}$	$T = 195\text{ K}$	
3453 mw	3462 (2)	3440 sh		3454 m	3459 (4)	$\nu(\text{OH}_2)$
3391 m	3397 (2)	3400–		3393 m		$\nu(\text{OH}_2)$
	3262 (1)	3150 vs				
		3230 vs				$\nu(\text{OH})$
				3201 m		$\nu(\text{OH})$
				3144 m		$\nu(\text{OH})$
				3049 m		$\nu(\text{OH})$
				2829 vw		
				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				$\tau(\text{OOH})$
	688 (3)		689 (5)			Anion
679 vs	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				
	561 (1)	571 ms	560 (2)	574 m	561 (1)	
525 sh		514 m		519 w		
453 sh			326 (1)			
		309 ms		303 m	290 (2)	
310 m	294 (2)		283 (5)	279 s		
280 m	284 (3)		263 (0.9)			
	266 (1)		226 (0.5)			
215 m			200 (1.5)		190 (1)	
193 m	201 (1)		174 (3.2)		165 (1)	
	172 (2)		126 (2.4)			
	124 (1)				107 (1)	

[a] Angegeben sind die postulierten Zuordnungen. [b] δ_s und δ_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 H_3O_2^+ und Anionen SbF_6^- sind Donoren bzw. Acceptoren für zwei kurze ($\text{O1-H}\cdots\text{F2}$ 252.1(8), $\text{O1-H}\cdots\text{F4}$ 252.3(8) pm) und eine längere Wasserstoffbrückenbindung ($\text{O2-H}\cdots\text{F3}$ 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

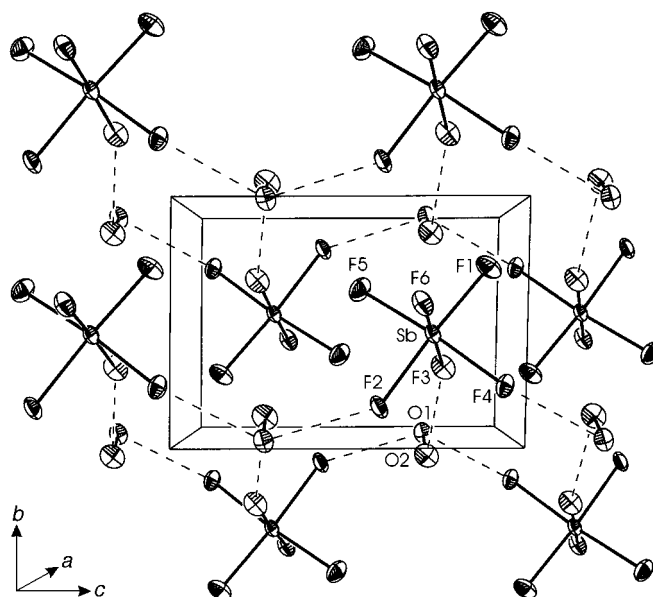


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** (die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben, und die H-Atome sind nicht eingezeichnet). Abstände [pm]: O1-O2 144.3(9), O1-F2 252.1(8), O1-F4 252.3(8), O2-F3 270.8(9).

Verknüpfungen sind z. B. in der Tieftemperaturstruktur des Oxoniumhexafluoroarsenats^[4] und in der Struktur des Oxoniumtetrafluoroborats vorhanden.^[5] Keiner der anderen interionischen Abstände ist kleiner als die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien. Wie zu erwarten, sind im stark verzerrt oktaedrischen 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 H_3O_2^+ -Ions sind an Wasserstoffbrückenbindungen zum 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-Verbindungsline 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.^[6] 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 SbF_6^- -Ionen zwei kristallographisch unabhängige, über schwache Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O1-H}\cdots\text{O3}$ 287.0(5) pm) zu Ketten verbundene Bis(dihydrogenperoxo)hydrogenkationen H_5O_4^+ 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 H_5O_4^+ -Ionen, die analog zum Diaquohydrogenkation H_5O_2^+ aufgebaut sind, bilden zentrosymmetrische Einheiten mit je einer unsymmetrischen, fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindung ($\text{O1-H}\cdots\text{O1a}$ 240.8(5), $\text{O4-H}\cdots\text{O4b}$ 244.6(6) pm). Ähnliche Fehlordnungen liegen auch in der Kristallstruktur des Tetrahydrats der

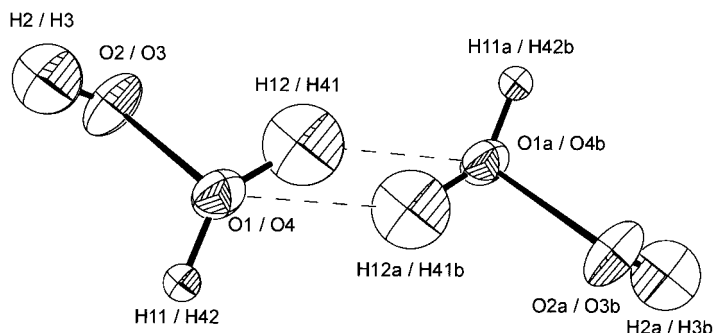


Abb. 2. Struktur des H_5O_4^+ -Ions (die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome sind für 50 %, die der Wasserstoffatome für 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; die doppelte Atombezeichnung bezieht sich auf die beiden kristallographisch unabhängigen H_5O_4^+ -Ionen; die Lagen der Wasserstoffatome H12/H41 und H12a/H41b sind jeweils zur Hälfte besetzt). Abstände [pm]: O1-O2 145.0(7), O3-O4 145.7(5); Torsionswinkel $^\circ$: H2-O2-O1-H12 138(15), H3-O3-O4-H41 90(15), H2-O2-O1-H11 – 80(13), H3-O3-O4-H42 – 109(8); symmetrierzeugte Atome: a: $-x+1, -y, -z+1$, b: $-x, -y, -z$.

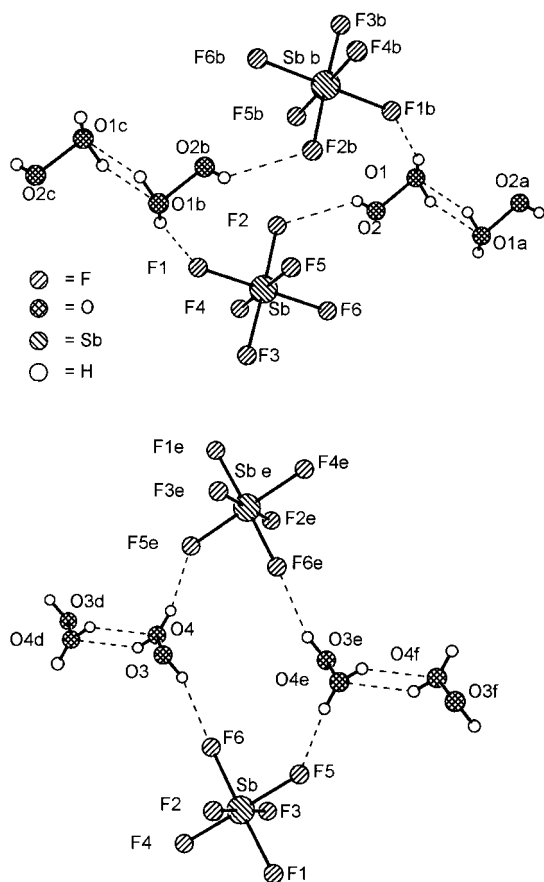


Abb. 3. Ansicht zweier Zehnringe von **2**. Abstände [pm]: O1b-F1 266.7(6), O2-F2 270.7(6), O3-F6 278.5(5), O4e-F5 270.5(6); symmetrierzeugte Atome: a: $-x+1, -y, -z+1$, b: $-x+1, -y+1, -z+2$, c: $x, y+1, z+1$, d: $-x, -y, -z$, e: $-x, -y, -z+1$, f: $x, y, z+1$.

Trifluoressigsäure vor.^[7] 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.^[6]

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).

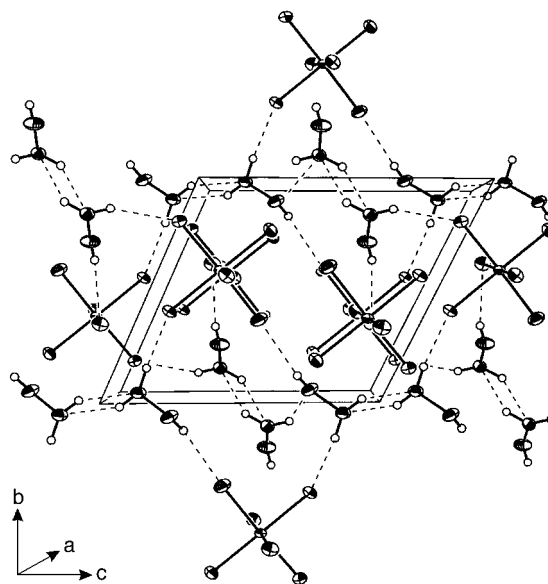


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** (die Schwingungsellipsoide sind für alle Atome außer für die Wasserstoffatome für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben).

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 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 Hexamethyltetramin, Wasserstoffperoxid und Trimethylchlorsilan hergestellt.^[8] SbF_5 wurde mehrfach destilliert und HF mit F_2 getrocknet.

1: In einem mit F_2 getrockneten 30-mL-KEL-F-Reaktor wird 1 mmol 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

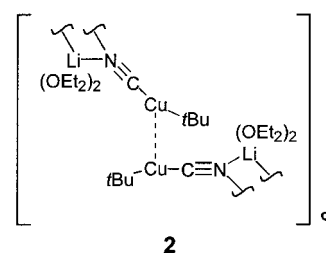
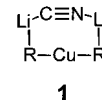
- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2578.
 [2] Kristallstrukturanalyse von **1** bei 123 K: $M_r = 270.76$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 503.6(1)$, $b = 702.1(2)$, $c = 790.3(2)$ pm, $\alpha = 90.37(2)$, $\beta = 96.22(2)$, $\gamma = 90.72(2)^\circ$, $V = 0.27776(12)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 3.232$ Mg m⁻³, Absorptionskoeffizient 5.037 nm⁻¹, $F(000) = 247$, Kristallabmessungen $0.8 \times 0.22 \times 0.08$ mm³, 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), $wR_2 = 0.1704$, $S = 1.276$.^[3b]
 [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, $\alpha = 110.51(4)$, $\beta = 95.04(3)$, $\gamma = 113.90(4)^\circ$, $V = 0.34842$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.905$ Mg m⁻³, Kristallabmessungen $0.67 \times 0.3 \times 0.1$ mm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.054$ 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.
 [4] 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: $[\text{tBuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ und $[\text{tBuCu}^+\text{tBu}\{\text{Li}(\text{thf})(\text{pmdeta})_2\text{CN}\}]^{**}$

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

Cyanocuprate sind eine wichtige Gruppe der Cuprate, denen in der organischen Synthese große Bedeutung zukommt.^[1] Aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung und Reaktivität wurden sie in zwei Gruppen eingeteilt:^[2] „Lower-order“-Cyanocuprate des Typs $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$, in denen RLi - und CuCN -Einheiten im Verhältnis 1:1 vorliegen, und „Higher-order“-Cyanocuprate vom $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ -Typ, bei denen zwei RLi -Einheiten auf eine CuCN -Einheit kommen. Die Struktur der $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ -Cuprate war in den letzten Jahren Anlaß für viele Untersuchungen und kontroverse Diskussionen:^[3] Haben diese Verbindungen etwa aufgrund eines Bis-Anionen-Charakters eine besondere Reaktivität? EXAFS-,^[4] NMR-^[5] und IR-spektroskopische Untersuchungen^[6] ergaben, daß der größte Teil der Cu-Atome (> 90 %) nicht an das Cyanidion gebunden ist und somit eher „ $\text{RCuRLi} + \text{LiCN}$ “ als eine Verbindung mit dreifach koordiniertem Cu-Atom vorliegt. Quantenchemische Rechnungen, denen zufolge **1** die stabilste Struktur aufweist, bestätigten dies.^[4c, 7] Jüngste kryoskopische Untersuchungen in Tetrahydrofuran bei -108°C ergaben, daß Lower-order-Cyanocuprate monomer ($\text{tBuCu}(\text{CN})\text{Li}$) oder dimer $[(\text{PhCu}(\text{CN})\text{Li})_2]$ und Higher-order-Cyanocuprate $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ als Monomere ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) vorliegen; bei $\text{R} = \text{tBu}$ liegt möglicherweise ein schnelles Gleichgewicht zwischen einem Higher-order- und einem Lower-order-Cyanocuprat vor.^[8] Während es nur wenige Festkörperstrukturen von Gilman-Cupraten mit dem freien Strukturelement R_2Cu^- gibt,^[9] sind Festkörperstrukturen von Cyanocupraten bislang nicht beschrieben worden. Wir berichten hier über die Kristallstrukturen des Lower-order-Cyanocuprates $[\text{tBuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ **2** und des Cuprates

nicht an das Cyanidion gebunden ist und somit eher „ $\text{RCuRLi} + \text{LiCN}$ “ als eine Verbindung mit dreifach koordiniertem Cu-Atom vorliegt. Quantenchemische Rechnungen, denen zufolge **1** die stabilste Struktur aufweist, bestätigten dies.^[4c, 7] Jüngste kryoskopische Untersuchungen in Tetrahydrofuran bei -108°C ergaben, daß Lower-order-Cyanocuprate monomer ($\text{tBuCu}(\text{CN})\text{Li}$) oder dimer $[(\text{PhCu}(\text{CN})\text{Li})_2]$ und Higher-order-Cyanocuprate $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ als Monomere ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) vorliegen; bei $\text{R} = \text{tBu}$ liegt möglicherweise ein schnelles Gleichgewicht zwischen einem Higher-order- und einem Lower-order-Cyanocuprat vor.^[8] Während es nur wenige Festkörperstrukturen von Gilman-Cupraten mit dem freien Strukturelement R_2Cu^- gibt,^[9] sind Festkörperstrukturen von Cyanocupraten bislang nicht beschrieben worden. Wir berichten hier über die Kristallstrukturen des Lower-order-Cyanocuprates $[\text{tBuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ **2** und des Cuprates



$[\text{tBuCu}^+\text{tBu}\{\text{Li}(\text{thf})(\text{pmdeta})_2\text{CN}\}]$ **3** (pmdeta = Pentamethyldiethylentriamin), einer Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$.

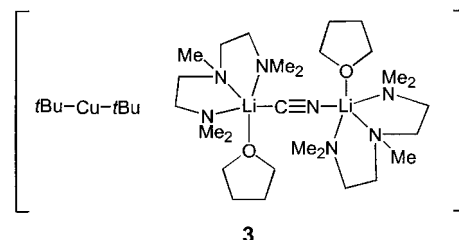


Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**.^[10a] Die tBu -Gruppe (Cu1-C2 196.9(7) pm) und das Cyanidion (Cu1-C1 187.8(8) pm) sind an das Cu-Atom gebunden. Das N1-Atom der Cyanidgruppe (C1-N1 115.9(9) pm) ist an zwei Li-Kationen (Li1 und Li1A) koordiniert, die jeweils von zwei 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. $168.0(3)^\circ$ kleiner als 180° , während die Diederwinkel C1-Cu1-Cu2-C6 und C1-Cu1-Cu2-C7 mit $84.8(3)$ bzw. $-94.9(3)^\circ$ eine nahezu senkrechte Anordnung der beiden Cyanocuprate zueinander erkennen lassen. Der Winkel C1-Cu1-Cu2 [C6-Cu2-Cu1] beträgt $86.5(2)^\circ$ [$88.4(2)^\circ$], während der zu den tBu -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

[*] 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 Reagentien 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.