

Stichwörter: Alkylierungen · Carbonylkomplexe · C-C-Aktivierung · Insertionen · Ruthenium

- [1] Synthesegasreaktionen und C₁-Chemie: a) B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 151–161, zit. Lit.; b) J. Knifton in *Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 6* (Hrsg.: R. Ugo), Reidel, Dordrecht, **1988**, S. 1–58, zit. Lit.; c) G. Braca, G. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich, G. Gregorio, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6238–6240; d) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2837–2842; e) G. Süss-Fink, J.-M. Soulié, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, Y. Sazaki, *Organometallics* **1996**, *15*, 3416–3422.
- [2] Reduktion von Nitroarenen zu Carbamaten: S. Cenini, C. Crotti, M. Pizzotti, F. Porta, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1243–1250.
- [3] Olefin-Hydroveresterungen: a) M. Hidai, Y. Koyasu, K. Chikanari, Y. Uchida *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 243–254; b) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit (Atochem), EP-B 449693A, **1991**; c) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1173–1174; d) G. Lavigne, N. Lughan, P. Kalck, J.-M. Soulié, O. Lerouge, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10669–10670; e) N. Lughan, G. Lavigne, J.-M. Soulié, P. Kalck, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Organometallics* **1995**, *14*, 1713–1731.
- [4] Reaktionen mit Alkinen: a) N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104–9105; b) N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049–6050.
- [5] a) M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1238–1241; b) W. Manchot, J. Konig, *Chem. Ber.* **1924**, *57*, 2130; c) J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3466–3475; d) J. Halpern, B. R. James, L. W. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5142–5147; e) G. Braca, G. Sbrana, P. Pino, E. Benedetti, *Chim. Ind. (Milan)* **1967**, *49*, 1381–1383; f) F. Calderazzo, F. L'Eplattenier, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1220–1225; g) B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 792–797; h) G. Sbrana, G. Braca, E. Benedetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 754–761.
- [6] S. Fabre, P. Kalck, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1167–1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1092–1095.
- [7] P. C. Ford, A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 139–217
- [8] Das Hydroxycarbonyladdukt kann ebenso in situ aus jeder der Vorstufen **1–3** und in einem Lösungsmittel wie einem Alkohol, THF oder DMF hergestellt werden. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln (Dichlormethan) kann es durch Bildung von Hydroxycarbonylbrücken dimerisieren. Ein verwandter Komplex mit Methoxycarbonylbrücken ist bekannt.^[1e]
- [9] Die Reaktion kann mit der gleichen Effizienz in einem geschlossenen Reaktor unter einem Ethylendruck von 20 atm und ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt werden.
- [10] Ähnliche Alkylkomplexe werden mit Methylacrylat, Styrol und Propylen gebildet (G. Lavigne, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [11] Kristallographische Daten für **[PPN]-5**: (CH₃)₂CO: orthorhombisch, Raumgruppe *P2₁2₁2₁*, *a* = 10.346(1), *b* = 22.277(2), *c* = 27.519(3) Å, *V* = 6343(2) Å³, *R* = 0.021, *Rw* = 0.027. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-103293, -103294, and -112413“ (**[PPN]-5**, **[PPN]-7** bzw. **[PPN]-4c**) 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).
- [12] D. Huang, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7035–7040.
- [13] Falls KOH in weniger als stöchiometrischer Menge eingesetzt wird, zeigt das IR-Spektrum die charakteristischen Banden von K[Ru(CO)₃Cl₃] (**K-3**), das durch Addition von KCl an das neutrale Fragment „[Ru(CO)₃Cl₂]“ entsteht. Selbst in diesem Fall kann die Reaktion nach Zugabe von weiterem KOH vervollständigt werden.
- [14] A. Mantovani, S. Cenini, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 46–47.
- [15] Siehe beispielsweise: a) T. Ohta, Y. Tonomura, K. Nozaki, H. Takaya, K. Mashima, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1521–1523; b) D. R. Fogg, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2557–2561.
- [16] M. L. Berch, A. Davison, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3763–3767.
- [17] Kristallographische Daten von **[PPN]-7**: triklin, Raumgruppe *P1*, *a* = 10.019(2), *b* = 14.773(2), *c* = 14.862(3) Å, *α* = 78.51(2), *β* = 96.917(6), *γ* = 74.96(2)°, *V* = 2054(2) Å³, *R* = 0.031, *Rw* = 0.036.^[11b]
- [18] a) D. Touchard, S. Guesmi, M. Bouchaib, P. Haquette, A. Daridor, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1996**, *15*, 2579–2581; b) Übersicht: M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.
- [19] a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471–1483; b) C. Bianchini, J. A. Casares, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4585–4594, zit. Lit.; c) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, E. Onate, *Organometallics* **1997**, *16*, 3169–3177.
- [20] Diese Spezies wurde ursprünglich in einer nicht trennbaren Mischung von Komplexen aus einem metallvermittelten Abbau von Methylformiat nachgewiesen.^[6]
- [21] Kristallographische Daten von **[PPN]-4c**: monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, *a* = 29.322(4), *b* = 15.558(2), *c* = 9.656(2) Å, *β* = 92.77(2), *V* = 4400(2) Å³, *R* = 0.046, *Rw* = 0.050.^[11b]
- [22] a) R. M. Bullock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 165–167.
- [23] Über von einfachen Carbonylchlororuthenium(II)-Komplexen abgeleitete Carbenoidspezies als Zwischenprodukte beim Aufbau von polycyclischen Ringsystemen aus Eninen wurde kürzlich von Murai berichtet.^[4a]

Reaktion von RGeBr₃ (R = iPr₂C₆H₃NSiMe₃) mit Ammoniak zu (RGe)₂(NH₂)₄(NH), das terminale NH₂-Gruppen aufweist**

Karsten Wraage, Lutz Lameyer, Dietmar Stalke und Herbert W. Roesky*

In memoriam Jean Rouxel

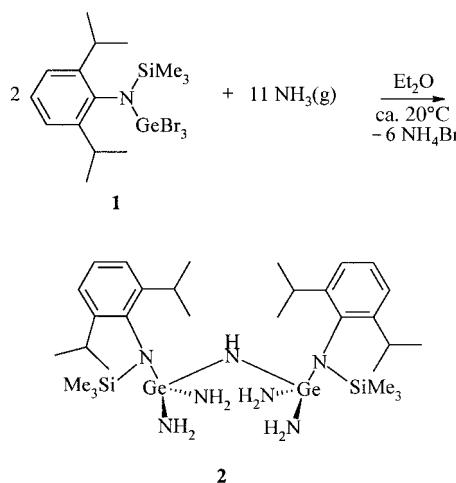
In den letzten Jahren haben Power et al.,^[1] Schnick et al.^[2] und andere^[3, 4] gezeigt, daß Amino- und Iminoderivate von Silicium interessante Reaktionen eingehen. In dieser Hinsicht ähneln sie den Sauerstoffderivaten zum Teil, zum Teil unterscheiden sie sich aber von diesen deutlich.^[5] RSi(NH₂)₃-Verbindungen reagieren beispielsweise mit AlMe₃ und [Cp^{*}TiMe₃] (Cp^{*} = C₅Me₅) unter Methaneliminierung und Bildung interessanter, neuer, löslicher Heterocyclen. Wir interessierten uns dafür, ob es eine derartige Folgechemie auch bei Germaniumderivaten gibt. Wir konnten schnell feststellen, daß die bevorzugte Ausgangsverbindung für die Reaktion mit Ammoniak, RGeCl₃ (R = iPr₂C₆H₃NSiMe₃), nicht in reiner Form zugänglich war. Ansonsten war lediglich eine kondensationsstabile Monoaminogermaniumverbindung der Zusammensetzung Mes₃GeNH₂ (Mes = Me₃C₆H₂) bekannt.^[6] Hier berichten wir über die Herstellung und Struktur einer Amino-Imino-Germaniumverbindung mit freien, nicht-kondensierten Aminogruppen.

[*] Prof. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. K. Wraage
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-393-373
E-mail: hroesky@gwdg.de

Dipl.-Chem. L. Lameyer, Prof. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Um einen geeigneten Reaktanten zur Synthese eines Aminoderivats zu erhalten, stellten wir Tribromgermaniumverbindungen des Typs RGeBr_3 her. Die Verbindung $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{GeBr}_3$ **1** wird durch Umsetzen von $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{Li}$ mit GeBr_4 in Diethylether bei -78°C erhalten, wobei LiBr abgespalten wird. Die analog zu Synthesen von $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$ -Derivaten^[1, 3] durchgeführte Umsetzung von **1** in flüssigem Ammoniak verlief nicht erfolgreich, da wegen Kondensationsreaktionen kein definiertes isolierbares Produkt erhalten wurde. Löst man jedoch **1** bei Raumtemperatur in Diethylether und leitet Ammoniak durch die Reaktionslösung, erhält man $(\text{RGe})_2(\text{NH}_2)_4(\text{NH})$ **2** in guter Ausbeute (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **2** aus **1**.

Die Verbindung **2** wurde NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und strukturanalytisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die charakteristischen Signale der NH - und NH_2 -Protonen als breite Singulets ($\delta = 0.65$ für $(\text{RGe})_2(\text{NH}_2)_4(\text{NH})$ und $\delta = 0.75$ für $(\text{RGe})_2(\text{NH}_2)_4\text{NH}$) zu erkennen. Das IR-Spektrum weist drei N-H-Banden im Bereich der Valenzschwingungen auf (3325 bis 3402 cm^{-1}), und die NH_2 -Deformationsschwingungen werden unter Vorbehalt den Banden bei 1540 und 1578 cm^{-1} zugeordnet.

Einkristalle von **2** erhält man durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan. **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$.^[11] In Abbildung 1a sind die beiden über eine NH-Gruppe kondensierten $\text{RGe}(\text{NH}_2)_2$ -Fragmente in der asymmetrischen Einheit gezeigt. Die beiden *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N*-(trimethylsilyl)amino-Gruppen befinden sich trotz ihres recht großen Raumbedarfs auf derselben Seite des Moleküls und die vier NH_2 -Gruppen auf der gegenüberliegenden. Diese cisoide Anordnung ist das Resultat eines Netzwerks von Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 1b): Das zentrosymmetrische Dimer weist vier schwache $\text{N} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Brücken auf.^[7] Die $\text{N} \cdots \text{H}$ -Abstände betragen 250.5 pm ($\text{H21} \cdots \text{N5A}$, $\text{H21A} \cdots \text{N5}$, Abbildung 1b) sowie 267.8 pm ($\text{H31} \cdots \text{N2A}$, $\text{H31A} \cdots \text{N2}$, Abbildung 1b). Alle Ge-N-Bindungslängen zu den wasserstoffsubstituierten Stickstoffatomen $\text{N}1$, $\text{N}2$, $\text{N}3$, $\text{N}5$ und $\text{N}6$ liegen im Bereich von $181.1(2)$ bis $182.4(2)\text{ pm}$, die Bindungen zu den arylsubstituierten Stickstoffatomen $\text{N}4$ und $\text{N}7$ sind dagegen mit jeweils $184.2(2)\text{ pm}$ etwa 3 pm länger.

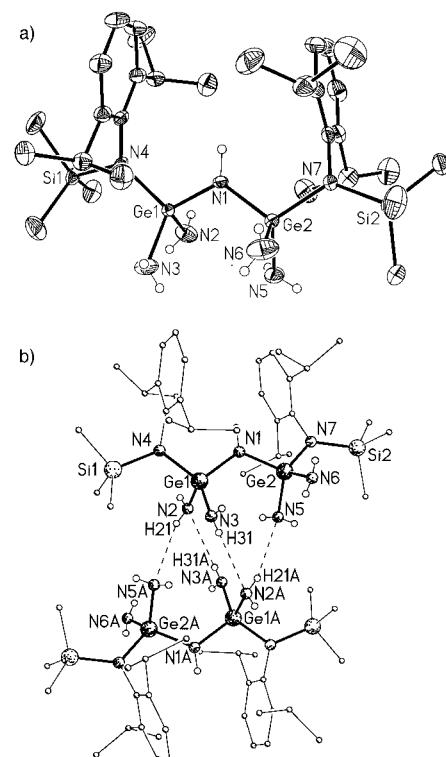


Abbildung 1. a) Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ge1-N1 $181.8(2)$, Ge1-N2 $181.8(2)$, Ge1-N3 $181.5(2)$, Ge1-N4 $184.2(2)$, Ge2-N1 $181.1(2)$, Ge2-N5 $182.4(2)$, Ge2-N6 $181.4(2)$, Ge2-N7 $184.2(2)$; Ge1-N1-Ge2 $120.89(9)$, N1-Ge1-N4 $108.61(8)$, N2-Ge1-N3 $101.80(10)$, N1-Ge2-N7 $109.55(8)$, N5-Ge2-N6 $104.54(11)$. b) Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen **2**. Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] (die Wasserstoffpositionen wurden durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und frei verfeinert): $\text{H21} \cdots \text{N5A}$ 250.5 , $\text{H31} \cdots \text{N2A}$ 267.8 ; $\text{N2-H21} \cdots \text{N5A}$ 164.28 , $\text{N3-H31} \cdots \text{N2A}$ 174.08 .

Die Ge-N-Bindungslängen liegen durchweg im erwarteten Bereich. Ähnliche Amide, etwa das von Veith et al. beschriebene NH -verbrückte Imid $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{iBu})_2\text{Ge}(\text{iBu})]\text{NH}-[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ge}(\text{N}(\text{iBu})_2\text{SiMe}_3)]$ und das von George et al. beschriebene Cyclotris(dithiolato)germaniumimid $[(\text{iBuS})_2\text{Ge}(\text{NH})_3]$ weisen ähnliche Ge-N-Bindungslängen wie **2** auf.^[8, 9] Im *N**t*Bu-verbrückten Amid $[\{\text{iBuN}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{iBu})\}(\text{Me})\text{Si}](\text{iBu})[\text{Ge}\{\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}(\text{OSiMe}_3)\{\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}]$, das sterisch anspruchsvollere Substituenten am Stickstoffatom enthält, ist die Ge-N-Bindung 184.2 pm lang und liegt damit in derselben Größenordnung wie die Ge-*NAr*(*SiMe*₃)-Bindungslängen in **2** (Ge1-N4 , Ge2-N7).^[10] Die Dimere liegen im Festkörper jedoch als isolierte Moleküle vor. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen existieren hier nicht.

Mit der Synthese von **2** konnte gezeigt werden, daß ausgehend von einer RGeBr_3 -Verbindung über eine Ammonolyse stabile Amino-Iminogeranium-Derivate herstellbar sind. Die Verbindung **2** enthält reaktive Wasserstoffatome, die für Synthesen von germaniumhaltigen Heterocyclen prädestiniert sein sollten. Bei der Reaktion von **2** mit Trimethylaluminium entstehen ein sechsgliedriger (GeN)₃-Heterocyclus und Methan. An den Germaniumatomen des Rings befinden sich jeweils terminale NH_2 -Gruppen. Weiterhin sollte der hohe Wasserstoffgehalt die Eliminierung des organischen Restes in **2** begünstigen, so daß neue Ge-N-Phasen zugänglich werden.

Experimentelles

1: 5.2 g (16.6 mmol) GeBr_4 werden in Diethylether (100 mL) gelöst. Dann gibt man 3.8 g (14.9 mmol, 0.9 Äquiv.) in 80 mL Diethylether gelöstes $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{Li}$ langsam bei -78°C zur GeBr_4 -Lösung. Nach langsamem Erwärmen und ca. 12 h Röhren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (70 mL) aufgenommen. Man filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab. Anschließend wird aus *n*-Hexan (5 mL) umkristallisiert. Ausbeute 7.5 g (80%) **1**. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Br}_3\text{GeNSi}$ ($M = 560.8 \text{ g mol}^{-1}$); Sublimation bei $150-160^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , TMS_{ext}): $\delta = 0.32$ (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.45 (sept, 2 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.05 (m, 3 H; H_{arom}); $^{29}\text{Si-NMR}$ (49 MHz, C_6D_6 , TMS_{ext}): $\delta = 13.1$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 560.9 (100) [M^+], 545.8 (90) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; korrekte Elementaranalyse.

2: 0.56 g (1 mmol) $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{GeBr}_3$ werden in Diethylether (10 mL) gelöst. Unter Röhren wird Ammoniak (120 mL min^{-1}) bei Raumtemperatur eingeleitet. Nach 1 min ist die anfangs orangefarbene Lösung farblos, und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach der Reaktion wird 0.5 h gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und aus *n*-Hexan (5 mL) umkristallisiert. Ausbeute 0.3 g (81%) **2**. $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ ($M = 721.3 \text{ g mol}^{-1}$); Schmp. 139°C ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS_{ext}): $\delta = 0.07$ (s, 18 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.65 (s, 1 H; $(\text{H}_2\text{N})_2\text{GeNHGe}(\text{NH}_2)_2$), 0.75 (s, 8 H; $(\text{H}_2\text{N})_2\text{GeNH-Ge}(\text{NH}_2)_2$), 1.15 (dd, 24 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.45 (sept, 4 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.05 (m, 6 H; H_{arom}); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , TMS_{ext}): $\delta = 4.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1540, 1578, 3325, 3389, 3402 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 705 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 473 (100) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3$]; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 28. September 1998 [Z12457]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 522–523

Stichwörter: Amide • Brom • Germanium • Imide

- [1] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 425.
- [2] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2651.
- [3] K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2645.
- [4] C. Rennekamp, A. Gouzry, A. Klemp, H. W. Roesky, C. Brönneke, J. Kärcher, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 404.
- [5] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
- [6] M. Rivière-Baudet, A. Morère, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, C5.
- [7] a) J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91; b) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- [8] M. Veith, E. Werle, V. Huch, Z. Anorg. Allg. Chem. **1993**, *619*, 641.
- [9] C. George, A. P. Purdy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2489.
- [10] M. Veith, A. Rammo, Z. Anorg. Allg. Chem. **1997**, *623*, 861.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$, $M_r = 721.22$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 1035.0(2)$, $b = 1264.3(3)$, $c = 1556.7(3) \text{ pm}$, $\alpha = 101.59(3)$, $\beta = 90.86(3)$, $\gamma = 109.39(3)^\circ$, $V = 1.8749(6) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.278 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 764$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $T = 173(2) \text{ K}$, Absorptionskoeffizient 1.696 mm^{-1} . Kristallgröße: $0.40 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$, gemessener θ -Bereich 2.09 bis 25.99° , 26875 gemessene, davon 6810 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1052$), 62 Restraints, 408 verfeinerte Parameter, abschließende R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0741$, R -Werte (alle Daten): $R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0764$; Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0560P)^2]$ mit $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$; max./min. Restelektronendichte: $559/-734 \text{ e nm}^{-3}$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome an N2, N3, N5 und N6 (H21, H22, H31, H32, H51, H52, H61 und H62) wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und unter Verwendung von Abstands-Restraints frei verfeinert. Alle übrigen Wasserstoffatome

wurden geometrisch ideal positioniert und unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103202“ 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).

Ag₂Cu₂O₃: das erste Silberkupferoxid**

Pedro Gómez-Romero,* Eva M. Tejada-Rosales und M. Rosa Palacín

Unter den Cupratsupraleitern weisen Quecksilber-haltige Verbindungen die höchsten Sprungtemperaturen T_c auf.^[1-3] Diese komplexen Oxide sind auf Thallium basierenden Supraleitern überlegen, die ihrerseits besser als Bismuthaltige Supraleiter sind. Diese anscheinende Allgegenwart von Schwermetallen in Supraleitern ist wegen deren Toxizität unerwünscht,^[4] so daß immer wieder versucht wurde, Supraleiter mit hohen T_c -Werten zu entwerfen und zu synthetisieren, die diese Schwermetalle nicht enthalten. Eine der diesbezüglich vielversprechendsten Strategien ist der Ersatz von Quecksilber durch Silber. Verbindungen mit Ag^+ - und Hg^{II} -Ionen haben eine ähnliche Kristallchemie, die Ionen ähnliche Ionenradien sowie die Neigung, wie in den neuen Quecksilber-haltigen Supraleitern linear koordiniert vorzuliegen. Weltweit sind viele Versuche zur Herstellung von Schichtoxiden unternommen worden, die denen der Quecksilbergruppe ähneln, aber Silber-haltig sind. Dazu wurden wegen der geringen thermischen Stabilität von Silberoxiden^[5] normalerweise Feststoffreaktionen unter hohen Sauerstoffdrücken durchgeführt. Auf diese Weise ließen sich keine Silberkupferoxide isolieren, wohl aber einige Kupfer/Carbonat-Supraleiter herstellen.^[6, 7] Als einen ersten Schritt hin zu komplexen Silberkupferoxiden erachteten wir die Synthese und Charakterisierung einfacher ternärer Oxide. Mehrere Recherchen in Datenbanken ergaben keine Hinweise auf derartige natürliche oder synthetische Oxide.^[8] Daher entschieden wir uns, dieses Problem sowohl aus der Sicht der Grundlagenforschung als auch hinsichtlich potentieller Anwendbarkeit in der Cupratsupraleiter-Chemie anzugehen.

Als Alternative zur Synthese unter hohen Sauerstoffdrücken konzentrierten wir uns auf Niedertemperatursynthesen, um die zu erwartenden Zersetzung zu umgehen. Neben den

[*] Dr. P. Gómez-Romero, E. M. Tejada-Rosales, M. R. Palacín
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra, Barcelona (Spanien)
Fax: (+349) 93-5805729
E-mail: pedro.gomez@icmab.es

[**] Diese Arbeit wurde vom CICYT (MAT96-1057-C02-01 und MAT98-0807-C02-02) unterstützt. Wir danken dem spanischen Erziehungs- und Kulturministerium für ein Doktorandenstipendium für E.M.T.-R.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.