

## Kristallstruktur des Kupfer(I)-*tert*-butoxids, $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$

Thomas Greiser und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 10. Februar 1976

Die aus wasserfreiem CuCl und  $(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$  in THF dargestellte Titelverbindung kristallisiert triklin (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ). Die Struktur wurde röntgenographisch bestimmt und bis  $R = 0.071$  verfeinert. Vier Formeleinheiten bilden einen planaren Ring, in dem alternierend vier Kupfer- und vier Sauerstoff-Atome miteinander verbunden sind. Auch im Gaszustand liegen nach dem Massenspektrum tetramere Einheiten vor.

### Crystal Structure of Copper(I) *tert*-Butoxide, $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$

The title compound, prepared from anhydrous CuCl and  $(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$  in THF, forms triclinic crystals (space group  $P\bar{1}$ ). The structure has been determined by X-ray analysis and refined to  $R = 0.071$ . Four formula units form a planar ring containing four copper atoms and four oxygen atoms. According to the mass spectrum the compound forms tetrameric units also in the vapour phase.

### Röntgenstrukturuntersuchung

$[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$  kristallisiert aus n-Hexan oder Benzol in Form von Prismen. Vermessen wurde ein Einkristall von  $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$  auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Hilger und Watts). Kupfer-*tert*-butoxid kristallisiert triklin (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) und enthält acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter und ihre Standardabweichungen betragen:

$$a = 11.890 (11) \text{ \AA}; b = 11.284 (12) \text{ \AA}; c = 10.047 (9) \text{ \AA};$$

$$\alpha = 90.54 (3)^\circ; \beta = 106.39 (5)^\circ; \gamma = 113.86 (4)^\circ$$

$$V = 1171 (5) \text{ \AA}^3; Z = 8; \rho_{\text{röntg.}} = 1.55.$$

Zur Strukturaufklärung wurden 2151 symmetrieunabhängige Intensitätsdaten ( $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung) herangezogen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ( $\mu_r = 0.5$ ). Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst. Mittels dreidimensionaler Patterson- und Fourier-Synthesen konnten die Lagen aller Atome (mit Ausnahme der H-Atome) bestimmt werden. Verfeinerungsrechnungen mit dem LSQ-Programm von Busing, Martin und Levy<sup>1)</sup> ergaben bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren einen  $R$ -Wert von 0.112. Die endgültige Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren lieferte einen  $R$ -Wert von 0.071 (ungewichtet, bezogen auf 2151  $F$ -Werte). – Die Atomparameter, ihre thermischen Schwingungsparameter sowie die Atomabstände und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., 1962.

Tab. 1. Atomparameter u. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von  $[(CH_3)_3COCu]_4$   
(Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \times 10^{-4}$ )

Atom	x	y	z	Atom	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$	$\sigma_{12}$	$\sigma_{13}$	$\sigma_{23}$
Cu(1)	0,3046(2)	0,3195(2)	0,0320(2)	Cu(1)	101(2)	141(3)	169(3)	58(2)	42(2)	69(2)
Cu(2)	0,3048(1)	0,2766(2)	0,2105(2)	Cu(2)	75(2)	94(2)	137(3)	42(2)	32(2)	52(2)
Cu(3)	0,6569(2)	0,3840(2)	0,0359(2)	Cu(3)	100(2)	146(3)	155(3)	59(2)	38(2)	68(2)
Cu(4)	0,4352(1)	0,4130(1)	-0,1384(2)	Cu(4)	61(2)	86(2)	96(2)	32(1)	19(1)	26(2)
O(1)	0,3357(8)	0,2468(8)	0,1415(11)	O(1)	81(6)	93(10)	215(17)	45(9)	39(10)	84(11)
O(2)	0,6711(7)	0,3092(7)	0,2198(11)	O(2)	87(10)	101(11)	221(17)	61(9)	36(10)	91(11)
O(3)	0,6266(7)	0,4414(8)	-0,1171(8)	O(3)	77(9)	94(10)	90(11)	37(8)	15(8)	30(9)
O(4)	0,2860(7)	0,3772(8)	-0,1446(9)	O(4)	65(9)	107(11)	139(13)	37(8)	14(8)	39(9)
C(1)	0,2470(12)	0,1307(12)	0,2232(14)	C(1)	89(14)	83(15)	144(20)	21(12)	37(14)	33(14)
C(2)	0,7299(12)	0,2222(12)	0,2555(15)	C(2)	81(14)	92(15)	159(21)	34(12)	41(13)	29(14)
C(3)	0,6572(12)	0,3958(12)	-0,2312(15)	C(3)	90(14)	91(15)	109(17)	38(12)	39(12)	22(13)
C(4)	0,1772(12)	0,3041(13)	-0,2045(15)	C(4)	85(14)	104(16)	89(16)	32(12)	64(12)	23(13)
C(11)	0,1245(13)	0,2045(23)	0,2045(23)	C(11)	103(19)	143(23)	348(42)	35(17)	113(23)	81(25)
C(12)	0,3118(19)	0,1135(20)	0,3760(20)	C(12)	210(20)	227(31)	185(29)	75(25)	85(24)	128(25)
C(13)	0,2506(18)	0,0173(16)	0,1146(21)	C(13)	165(24)	117(21)	247(34)	31(18)	56(23)	113(21)
C(21)	0,4614(18)	0,2719(22)	0,2418(27)	C(21)	147(24)	275(36)	440(54)	148(26)	128(30)	214(37)
C(22)	0,6356(20)	0,0936(18)	0,1627(21)	C(22)	225(30)	168(26)	237(33)	134(24)	76(26)	50(25)
C(23)	0,7470(24)	0,2130(25)	0,4123(18)	C(23)	343(41)	326(40)	114(23)	245(36)	77(25)	124(25)
C(31)	0,6061(16)	0,4457(16)	-0,3625(16)	C(31)	173(22)	156(22)	123(21)	71(18)	36(18)	37(17)
C(32)	0,6001(20)	0,2456(17)	-0,2495(19)	C(32)	271(35)	133(22)	196(29)	103(22)	122(26)	53(20)
C(33)	0,8088(16)	0,4522(21)	-0,1838(22)	C(33)	30(18)	269(34)	270(37)	71(20)	47(21)	64(28)
C(41)	0,1739(18)	0,1655(16)	-0,2853(20)	C(41)	134(25)	99(19)	230(32)	48(18)	67(23)	63(19)
C(42)	0,1963(16)	0,3733(15)	-0,3888(15)	C(42)	166(21)	135(20)	116(20)	59(17)	36(17)	48(16)
C(43)	0,0570(14)	0,3025(21)	-0,2337(18)	C(43)	69(16)	271(32)	170(26)	38(18)	90(16)	95(23)

C 52/76, Tab. 1

Tab. 2. Atomabstände und Valenzwinkel in  $[(CH_3)_3COCu]_4$ 

Atome	Abstand Å	Atome	Abstand Å	Atome	Winkel°	Atome	Winkel°
Cu(1) - Cu(2)	2,723(3)	O(1) - C(1)	1,407(12)	Cu(1)-C(1)-Cu(2)	95,5(5)	Cu(1)-Cu(2)-Cu(4)	90,9(1)
Cu(1) - Cu(4)	2,687(2)	O(2) - C(2)	1,415(9)	Cu(1)-O(1)-Cu(4)	92,3(4)	Cu(2)-Cu(1)-Cu(3)	89,9(1)
Cu(2) - Cu(3)	2,646(2)	O(3) - C(3)	1,444(12)	Cu(2)-O(2)-Cu(3)	91,7(5)	Cu(1)-Cu(4)-Cu(3)	88,8(1)
Cu(3) - Cu(4)	2,771(3)	O(4) - C(4)	1,434(12)	Cu(3)-O(3)-Cu(4)	95,9(4)	Cu(2)-Cu(3)-Cu(4)	89,9(1)
Cu(1) - O(1)	1,813(10)	C(1) - C(11)	1,501(22)	O(1)-Cu(1)-O(4)	172,1(5)	O(1)-C(1)-C(11)	106,9(12)
Cu(1) - O(4)	1,882(9)	C(1) - C(12)	1,558(21)	O(1)-Cu(2)-O(2)	176,8(5)	O(1)-C(1)-C(12)	108,2(13)
Cu(2) - O(1)	1,852(10)	C(1) - C(13)	1,576(25)	O(2)-Cu(2)-O(3)	173,5(5)	O(1)-C(1)-C(13)	105,6(13)
Cu(2) - O(2)	1,833(10)	C(2) - C(21)	1,509(24)	Cu(1)-O(1)-C(1)	127,3(9)	O(2)-C(2)-C(22)	108,1(14)
Cu(3) - O(2)	1,854(11)	C(2) - C(22)	1,501(21)	Cu(1)-O(4)-C(4)	122,6(8)	O(2)-C(2)-C(23)	106,9(15)
Cu(3) - O(3)	1,852(8)	C(2) - C(23)	1,542(23)	Cu(2)-O(2)-C(2)	125,8(9)	O(3)-C(3)-C(31)	109,6(12)
Cu(4) - O(4)	1,855(10)	C(3) - C(31)	1,505(16)	Cu(2)-O(1)-C(2)	121,7(9)	O(3)-C(3)-C(32)	109,0(13)
Cu(4) - O(3)	1,878(9)	C(3) - C(32)	1,536(21)	Cu(3)-O(3)-C(3)	125,3(9)	O(3)-C(3)-C(33)	105,5(13)
		C(3) - C(33)	1,568(21)	Cu(3)-O(1)-C(2)	122,0(8)	O(4)-C(4)-C(41)	106,7(12)
		C(4) - C(41)	1,561(23)	Cu(4)-O(4)-C(4)	122,5(8)	O(4)-C(4)-C(42)	108,0(12)
		C(4) - C(42)	1,502(20)	Cu(4)-O(3)-C(3)	119,8(8)	O(4)-C(4)-C(43)	107,2(13)
		C(4) - C(43)	1,538(21)				

C 52/76, Tab. 2

Tab. 3. Abweichung (Å) der Atome von der LSQ-Ebene  
(definiert durch die Gleichung:  $0,1773x - 0,8523y - 0,4921z + 0,2286 = 0$ )

Atome	Abweichung Å	Atome	Abweichung Å
Cu(1)	-0,08059	O(3)	0,02089
Cu(2)	0,02209	O(4)	0,03228
Cu(3)	-0,06384	C(1)	0,80188
Cu(4)	0,01817	C(2)	0,81963
O(1)	0,02850	C(3)	0,96307
O(2)	0,02250	C(4)	0,95395

## Diskussion der Struktur

Frühere Untersuchungen an *tert*-Butoxiden sowie Trimethylsilanolaten der Alkali-metalle  $[(\text{CH}_3)_3\text{COM}, \text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}]^2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOM}, \text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}]^3$  hatten ergeben, daß diese Verbindungen im festen Zustand Tetramere mit Kuban-Strukturen bilden. Es war somit zu vermuten, daß entsprechende Strukturen auch im Falle der *tert*-Butoxide und Trimethylsilanolate des einwertigen Kupfers auftreten, zumal für  $(\text{CH}_3)_3\text{COCu}$  in Benzol kryoskopisch die vierfache Mol.-Masse gefunden wurde<sup>4</sup>.

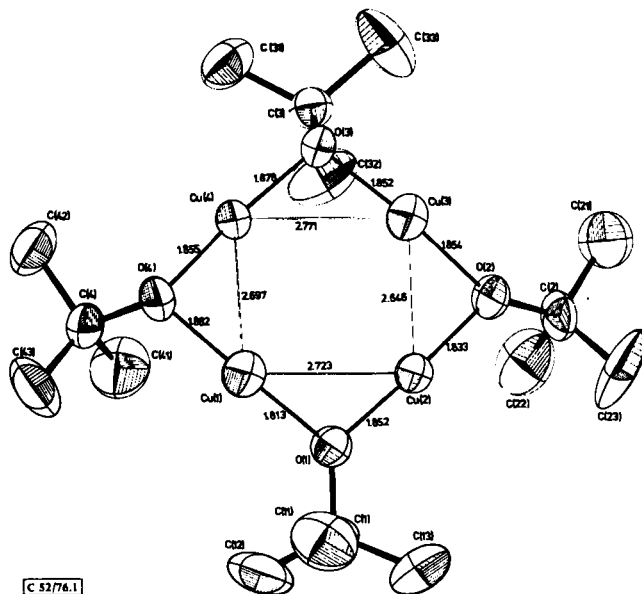


Abb. 1. Projektion von  $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$  (Abstände in Å)

Unsere röntgenographischen Untersuchungen an  $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$  zeigen jedoch, daß in tetrameren Assoziaten 8-atomige Ringe des Grundgerüsts  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  vorliegen. Die Projektion eines derartigen Ringes auf seine Ebene ist in Abb. 1 dargestellt. Sie läßt erkennen, daß sowohl die vier Cu-Atome als auch die vier O-Atome nur wenig verzerrte Quadrate bilden und alle acht Atome in einer Ebene liegen. Die Abweichungen von der besten Ebene sind sehr gering und betragen maximal 0,081 Å für die Cu-Atome und 0,032 Å für die O-Atome (vgl. Tab. 3). Die an die O-Atome gebundenen C-Atome der *tert*-Butylgruppen C(1) bis C(4) sind alle in gleicher Richtung aus dieser Ringebene herausgeklappt; die Abweichungen von der Ebene betragen 0,802 bis 0,963 Å.

Eine entsprechende Struktur mit einem planaren Achtring wurde beim tetrameren (Trimethylsilylmethyl)kupfer(I),  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cu}]_4$ , gefunden<sup>5</sup>.

<sup>2</sup>) E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühn, *Angew. Chem.* **79**, 816 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 801 (1967); E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühn und H.-F. Grützmaier, *Chem. Ber.* **101**, 3777 (1968).

<sup>3</sup>) E. Weiss, K. Hoffmann und H.-F. Grützmaier, *Chem. Ber.* **103**, 1190 (1970).

<sup>4</sup>) H. Schmidbauer, J. Adlkofer und A. Shiotani, *Chem. Ber.* **105**, 3389 (1972).

<sup>5</sup>) M. F. Lappert und R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 24; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce und M. F. Lappert, ebenda **1973**, 475.

Die Abstände benachbarter Cu-Atome in  $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$  betragen 2.646 bis 2.771 Å; es liegen also keine Cu–Cu-Bindungen vor. Die O–Cu–O-Winkel von  $172.1$ – $176.8^\circ$  liegen nahe bei  $180^\circ$ , was einer  $sp$ -Hybridisierung der Cu-Atome entspricht.

Überhaupt kann die hier beobachtete planare Ringstruktur auf die ausgeprägte Tendenz des einwertigen Kupfers zur Ausbildung von  $sp$ -Hybridorbitalen zurückgeführt werden. Auffallend sind ferner die sehr kurzen Cu–O-Abstände von  $1.813$ – $1.878$  Å. Sie lassen auf einen deutlichen kovalenten Bindungscharakter schließen. Bei Annahme ionischer Bindungsverhältnisse wäre ein beträchtlich größerer Abstand zu erwarten ( $2.36$  Å bei Annahme von  $\text{Cu}^+$  und  $\text{O}^{2-}$  unter Benutzung von Ionenradien nach Pauling).

Die räumliche Anordnung der beiden planaren Achtringe in der Elementarzelle ist in Abb. 2 gezeigt.

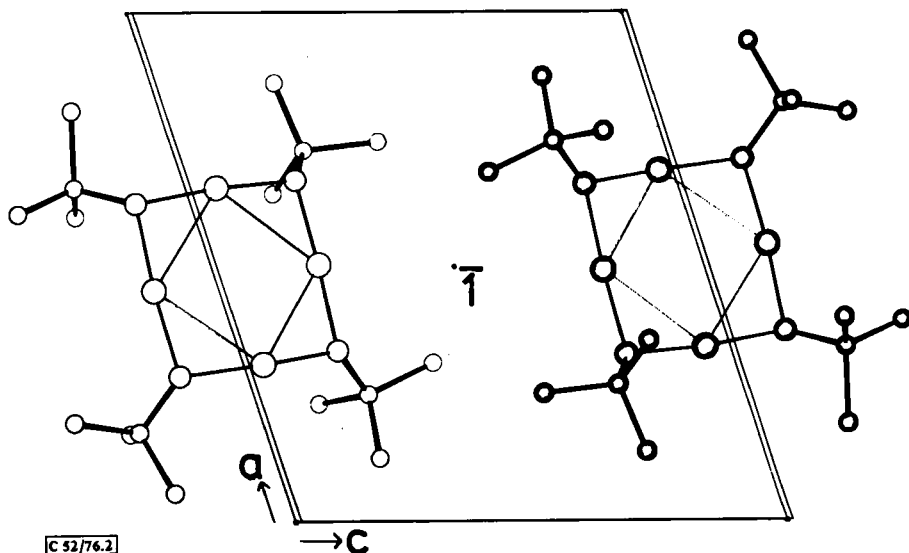


Abb. 2. Elementarzelle von  $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$  (Projektion parallel zur  $b$ -Achse)

Wie das in Tab. 4 aufgeführte  $70\text{ eV}$ -Massenspektrum zeigt, liegt  $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$  auch in der Gasphase als tetramere Einheit vor. Bemerkenswert ist weiterhin das Auftreten des stabilen 7-atomigen Fragments  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  ( $m/e = 300$ ).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Für die Aufnahmen der Massenspektren danken wir Herrn Prof. Dr. *W. König*, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg.

## Experimenteller Teil

Kupfer(I)-*tert*-butoxid,  $[(CH_3)_3COCu]_4$ : Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von wasserfreiem CuCl mit  $(CH_3)_3COLi$  in THF<sup>6)</sup>. Da die in der Literatur beschriebene Reinigung durch Sublimation mit erheblichen Verlusten verbunden ist, empfiehlt sich folgende Aufarbeitung: Die filtrierte, luftempfindliche, dunkelbraune Reaktionslösung wird i. Vak. zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in Hexan (ca. 50 ml für 1 g Kupfer-*tert*-butoxid) aufgenommen und abermals filtriert. Auf diese Weise werden letzte Reste von LiCl entfernt. Durch Einengen und Abkühlen des Filtrats erhält man gelbe Kristalle vom Schmp. 260°C (Zers.), Ausb. ca. 95%. Sämtliche Operationen müssen bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Tab. 4. Isotopenbereinigtes 70 eV-Massenspektrum von  $[(CH_3)_3COCu]_4$  (Basispeak bei  $m/e = 59$ )

$m/e$	Intensität (%)	Fragment	$m/e$	Intensität (%)	Fragment
544	11.1	$[(CH_3)_3COCu]_4$	59	100.0	$(CH_3)_2CHO$
529	10.0	$-(CH_3)$	58	2.8	$(CH_3)_2CO$
471	9.5	$-(CH_3)_2CO$	57	27.5	$(CH_3)_3C$
414	1.0	$-C(CH_3)_3$	43	30.3	$CH_3CO$
399	2.8	$-CH_3$	42	7.0	$(CH_3)_2C$
357	5.9	$-(CH_3)_2C$	31	74.7	$CH_3O$
300	2.8	$-(CH_3)_3C$	28	8.8	CO
60	6.2	$(CH_3)_2CHOH$	27	25.7	$CH_3C$

<sup>6)</sup> T. Tsuda, T. Hashimoto und T. Saegusa, J. Amer. Chem. Soc. 94, 658 (1972).