

tren sind auszugsweise wiedergegeben. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren – zum Teil auch durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren – charakterisiert.

- [8] N. M. Yoon, C. S. Pak, H. C. Brown, S. Krishnamurthy, T. P. Stocky, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2786.  
 [9] a) E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 188; b) E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908.  
 [10] N. A. Nelson, R. C. Kelly, R. A. Johnson, *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 33, S. 30.  
 [11] Vgl. dazu: I. Tömösközi, L. Gruber, G. Kovacs, I. Szekely, V. Simonidesz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4639; S. Iguchi, H. Nakai, M. Hayashi, H. Yamamoto, K. Maruoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3033.

## $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$ – ein Polyanion mit trigonal-prismatischer Anordnung von sechs Metallatomen\*\*

Von Farbod Mahdjour-Hassan-Abadi, Hans Hartl\* und Joachim Fuchs

Durch Umsetzung von Cu mit  $\text{I}_2$  in Gegenwart organischer Iodide RI in polaren organischen Lösungsmitteln konnten wir eine Reihe von Verbindungen mit ungewöhnlichen Iodocuprat(1)-Ionen herstellen<sup>[1]</sup>. Mit  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$  als Gegenion gelang es kürzlich, neben  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Cu}_2\text{I}_3]^{1-}$  auch eine monoklin und eine hexagonal kristallisierende Verbindung der Bruttozusammensetzung  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CuI}_2$  zu isolieren<sup>[2]</sup>. Die Schwingungsspektren lassen in der monoklinen Phase die planare zweikernige Einheit  $\text{Cu}_2\text{I}_4^{2-} = [\text{Cu}(\mu\text{-I})_2\text{Cu}]^{2-}$  erwarten, die schon in Verbindungen mit  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ ,  $[\text{Pr}_4\text{N}]^+$  oder  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$  gefunden wur-

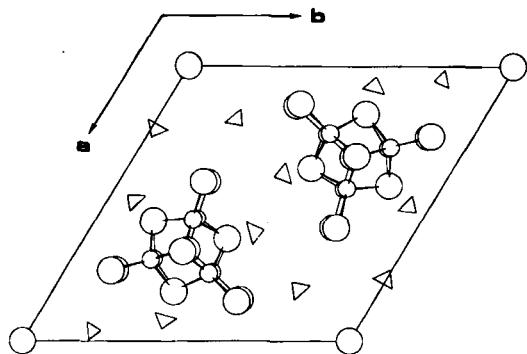


Abb. 1. Kristallstruktur von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Cu}_6\text{I}_{11}]$ , Blickrichtung  $[001]$ : 1: große Kreise, Cu: kleine Kreise,  $\text{Et}_4\text{N}$ : Dreiecke. Hexagonal,  $\text{P}6_3/\text{m}$  (Nr. 176),  $a = 1947.4(2)$ ,  $b = 1212.9(3)$  pm,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.24$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.051$  ( $\text{MoK}\alpha$ , Zr-Filter, 2723 Reflexe, davon 2153 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Absorptions- und Extinktionskorrektur,  $\mu = 63.6$   $\text{cm}^{-1}$ , anisotrope Temperaturfaktoren für Cu, I, C, N; 127 verfeinerte Parameter, H-Atomlagen nicht verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50871, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

de<sup>[3]</sup>. Die hexagonale Phase, aus deren Schmelze beim Erstarren die monokline Phase entsteht, entspricht – wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt – der Formel

[\*] Prof. Dr. H. Hartl, Dipl.-Chem. F. Mahdjour-Hassan-Abadi, Prof. Dr. J. Fuchs  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
 der Freien Universität  
 Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Synthese und Strukturuntersuchung von Iodocupraten(1), 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [1c].

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cu}_6\text{I}_{11}]\text{I}$ ; im Kristall liegen also isolierte Anionen  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  und  $\text{I}^-$  im Verhältnis 1:1 vor (Abb. 1). Das Polyanion  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  mit der Symmetrie  $\frac{3}{2} 2 \text{ m}$  ( $\text{D}_{3h}$ ) besteht aus einem trigonalen Prisma von sechs Cu-Atomen, an dessen fünf Flächen und sechs Ecken insgesamt elf I-Atome gebunden sind (Abb. 2). Die Cu-Atome erreichen dadurch Tetraederkoordination, und die sechs  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder sind über jeweils drei gemeinsame Kanten zum Di- $\mu_3$ -iodo-tri- $\mu_4$ -iodo-hexakis(iodocuprat(1))  $[\text{Cu}_{1/1/1}\text{I}_{1/3}\text{I}_{2/4}\text{I}_6]^{5-} = \text{Cu}_6\text{I}_{11}^{5-}$  kondensiert.

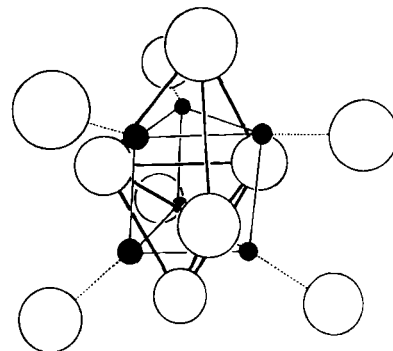


Abb. 2. Struktur des Anions  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$ . Die schwach bzw. stark durchgezogene Verbindungsline markieren das trigonale  $\text{Cu}_6$ -Prisma bzw. die trigonale  $\text{I}_5$ -Bipyramide. Wichtigste Abstände: Cu–I 256.7(3), Cu– $\mu_3\text{I}$  270.7(2), Cu– $\mu_4\text{I}$  273.1(2) oder 274.9(2), Cu–Cu 296.1(3) (Prismenkante) bzw. 341.1(5) pm (Dreiecksseite).

Eine trigonal-prismatische Anordnung von sechs Metallatomen ohne Besetzung der Polyederlücke mit einem weiteren Atom<sup>[4]</sup> ist selten<sup>[5]</sup>; in Kupferverbindungen sind  $\text{Cu}_6$ -Oktaeder die Regel<sup>[6]</sup>. Die trigonal-prismatische Anordnung in  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  ist nicht auf bindende Cu–Cu-Wechselwirkungen zurückzuführen, strukturbestimmend ist vielmehr die dichte Packung der I-Atome. Fünf I-Atome bilden eine trigonale Bipyramide, über deren sechs Dreiecksflächen sechs  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder aufgebaut sind. Die beiden Tetraederlücken der trigonalen  $\text{I}_5$ -Bipyramide bleiben dabei unbesetzt. Die Abstände Cu–Cu sind mit 296.1(3) und 341.1(5) pm deutlich länger als z. B. im Anion  $[\text{Cu}_2\text{I}_7]^{2-}$ <sup>[1c]</sup>. Das zusätzliche einfache Anion  $\text{I}^-$  ist durch die Kationen  $\text{Et}_4\text{N}^+$  vom Anion  $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5-}$  getrennt.

Eingegangen am 22. März 1984 [Z 772]

- [1] a) H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* 93 (1981) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 772; b) Z. *Naturforsch. B* 39 (1984) 149; c) *Angew. Chem.* 96 (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 378.  
 [2] Arbeitsvorschrift: 2.57 g (0.01 mol) Tetraethylammoniumiodid und 2.54 g (0.04 mol) Kupferpulver werden in 100 mL Aceton erhitzt. Nach Zugabe von 2.54 g (0.01 mol) Iod wird das Gemisch bis zur schwachen Gelbfärbung erhitzt ( $\text{N}_2$ -Strom) und heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach einigen Tagen weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cu}_2\text{I}_3$  aus,  $\text{Fp} = 175\text{--}178^\circ\text{C}$ . Bei langsamem Zutropfen von Ether scheiden sich aus dem Filtrat weiße, nadelförmige Kristalle von  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CuI}_2\text{-A}$  (monoklin) ab,  $\text{Fp} = 122\text{--}124^\circ\text{C}$ . Durch Fällung mit Benzol aus dem kalten Filtrat (ca.  $5^\circ\text{C}$ ) werden weiße, nadelförmige Kristalle von  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CuI}_2\text{-B}$  (hexagonal) gebildet,  $\text{Fp} = 122\text{--}124^\circ\text{C}$ . Fällung mit Benzol bei Raumtemperatur ergibt eine Mischung von A und B.  
 [3] a) F. Mahdjour-Hassan-Abadi, H. Hartl, unveröffentlicht; b) M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta Chem. Scand. A* 36 (1982) 751.  
 [4] Vgl. z. B. V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 651.  
 [5] Vgl. S. C. Crichtlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5715.  
 [6] H. Dietrich, W. Storck, G. Manecke, *Makromol. Chem.* 182 (1981) 2371.