

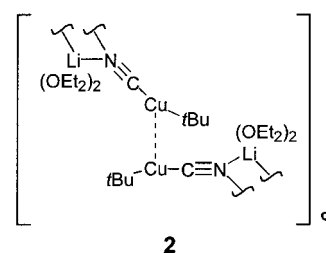
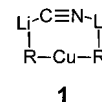
- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2578.
 [2] Kristallstrukturanalyse von **1** bei 123 K: $M_r = 270.76$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 503.6(1)$, $b = 702.1(2)$, $c = 790.3(2)$ pm, $\alpha = 90.37(2)$, $\beta = 96.22(2)$, $\gamma = 90.72(2)^\circ$, $V = 0.27776(12)$ 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.
 [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: $[\text{tBuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ und $[\text{tBuCu}^*\text{Bu}\{\text{Li}(\text{thf})(\text{pmdeta})_2\text{CN}\}]^{**}$

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



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

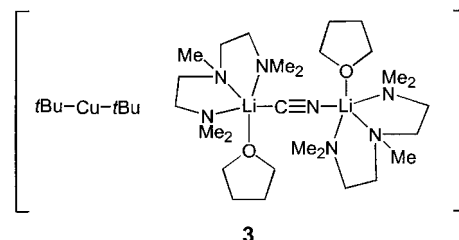


Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**.^[10a] Die tBu -Gruppe (Cu1-C2 196.9(7) pm) und das Cyanidion (Cu1-C1 187.8(8) pm) sind an das Cu-Atom gebunden. Das N1-Atom der Cyanidgruppe (C1-N1 115.9(9) pm) ist an zwei Li-Kationen (Li1 und Li1A) koordiniert, die jeweils von zwei 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.

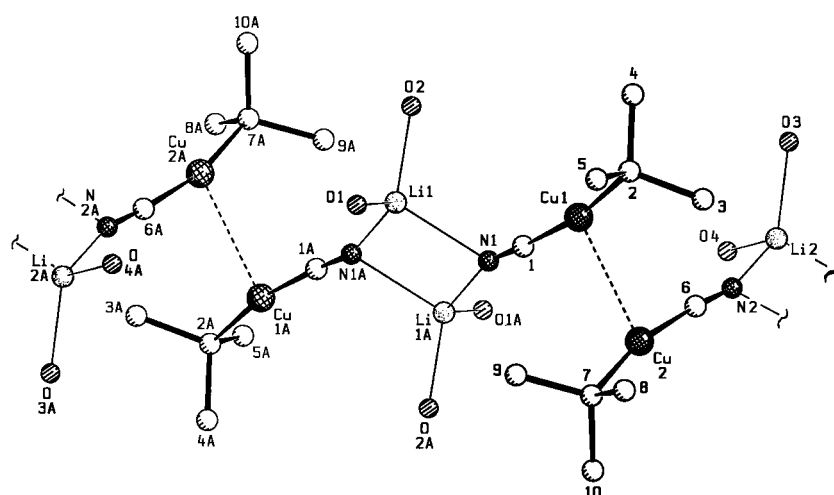


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**. Die Ethylgruppen der Diethylethermoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

zueinander hingebogen. Der Cu1-Cu2-Abstand beträgt 271.3(1) pm. Damit stellt sich die Frage, ob bei **2** eine Cu(d¹⁰)-Cu(d¹⁰)-Bindung in einem freien Dimer vorliegt, also nicht in einem Komplex, in dem die Cu-Atome durch Komplexliganden auf einen kurzen Abstand gebracht werden. Nach frühen quantenchemischen Untersuchungen von Hoffmann et al.^[11] haben Ahlrichs et al.^[12] und vor kurzem Pyykkö et al.^[13] ausführliche Studien über schwach bindende d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen bei Cu-Verbindungen vorgelegt, wobei Pyykkö diese mit solchen von Ag- und Au-Verbindungen verglichen hat. Als Modelle dienten freie Metall-Metall-Dimere des Typs (ClCu(Ag,Au)PH₃)₂ mit senkrechter Anordnung der Komponenten, die bei Goldverbindungen experimentell nachgewiesen wurden.^[14] Dabei zeigte sich, daß die Cu-Cu-Bindungen (Cu-Cu 313.7 pm) gegenüber den bekannteren Au-Au-Wechselwirkungen^[15] zwar energetisch um 48 % ungünstiger, für die Dimerbildung aber ausreichend sind. Diese Modellrechnungen sprechen somit dafür, daß die Struktur von **2** mit der senkrechten Anordnung der beiden Lithium-Cyanocuprat-Moleküle der erste experimentelle Nachweis einer Cu(d¹⁰)-Cu(d¹⁰)-Bindung in einem freien Dimer ist.^[16, 17]

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [tBuCuBuLi(thf)(pmdeta)]₂CN] **3**^[10b] ist in Abbildung 2 wiedergege-

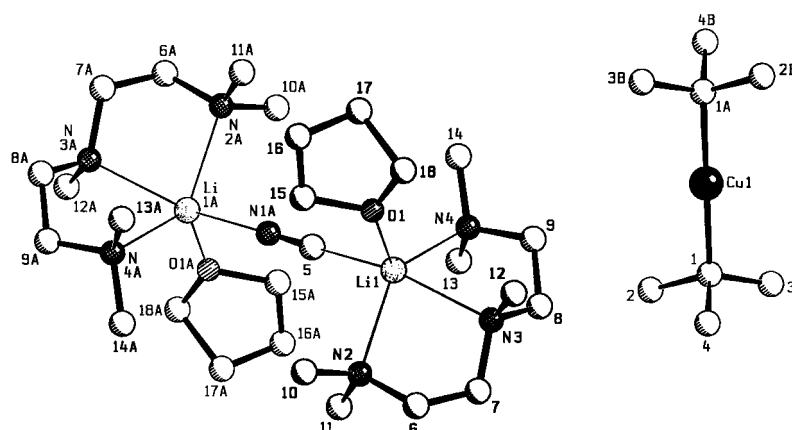


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3**.

ben. Der wesentliche Unterschied zwischen den Strukturen von **2** und **3** liegt darin, daß in **3** das tBuCuBu-Anion vom LiCNLi-Kation völlig getrennt vorliegt (Cu1-Li1 747.4, Cu1-Li1A 1062.3 pm) und damit auch die Cyanidgruppe keinen Kontakt zum Cu1-Atom aufweist (C5 und N1A können röntgenographisch nicht unterschieden werden^[10b]). Im linearen Cuprat-anion (C1-Cu1-C1A 180.0°) sind die C-Cu-Bindungen 195.7(4) pm lang. Die Li-Atome Li1 und Li1A sind jeweils von drei N-Atomen des pmdeta-Liganden und vom O-Atom eines THF-Moleküls umgeben, und sie sind an die Atome C5 und N1A gebunden (210.5(7) pm). Die Anordnung der Cyanidgruppe und der beiden Li-Ionen ist nahezu linear

(C5b-N1-Li1 178.3(6)°). Die wesentlichen Strukturmerkmale von **3** ähneln damit denen, die kürzlich bei einer Verbindung des Typs [Ar₂Cu(CN)Li₂(thf)₄]_∞ (Ar = C₆H₄-2-CH₂NMe₂) nachgewiesen wurden.^[18a] Auch bei dieser Verbindung liegt im Kristall ein Gilman-Cuprat-Anion R₂Cu⁻ neben einem solvatisierten LiCNLi-Kation vor.^[18b] Auch in Lösungen von R₂Cu(CN)Li₂-Cupraten gibt es ja den meisten Ergebnissen zufolge keine Cu-CN-Bindungen.^[3-6]

Higher-order-Cyanocuprate R₂Cu(CN)Li₂, oder besser: Cyano-Gilman-Cuprate,^[19] scheinen somit gegenüber normalen Gilman-Cupraten R₂CuLi zumindest im Anionenteil keine besonderen Bindungsverhältnisse aufzuweisen. Es ist darauf hinzuweisen, daß in Festkörperstrukturen von Gilman-Cupraten Li⁺ an R-Cu-R⁻ gebunden ist, es sei denn, Li⁺ wird durch Kronenether komplexiert.^[1e] Gewisse Reaktivitäts- und Selektivitätsunterschiede zwischen diesen Cupraten könnten somit auf die unterschiedliche Anion-Kation-Wechselwirkung oder die Komplexbildung des Kations durch Cyanid, verschiedene Lösungsmittel und/oder Liganden zurückzuführen sein. Aus der Struktur von **3** ist auch zu erkennen, daß enantioselective Synthesen mit chiralen Cyanocupraten nur dann mit hoher Induktion verlaufen, wenn der die chirale Information enthaltende Molekülteil X* an das Cu-Atom gebunden ist und bleibt. Bei Komplexbildung

dieses Molekülteils an Li⁺-Ionen (oder bei der Umwandlung von Heterocupraten RCuX*Li in Homocuprate RCuLi und X*CuX*Li) ist die Entfernung zwischen X* und dem Reaktionsgeschehen sehr groß.^[20] Bei den R₂Cu(CN)Li₂-Cyanocupraten wurden kryoskopisch und im Festkörper keine Dimere nachgewiesen,^[8] was auf die geringere Tendenz der R₂Cu-Anionen zur Bildung von Cu-Cu-Bindungen zurückgeführt werden könnte.^[16] Die deutlich verschiedenen Reaktivitäten und Selektivitäten von Verbindungen des Typs RCu(CN)Li und R₂Cu(CN)Li₂ sind mit den völlig verschiedenen Cupratstrukturen von **2** und **3** in guter Übereinstimmung.

Experimentelles

2: 45 mg (0.50 mmol) CuCN wurden im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon mit 2.2 mL Diethylether überschichtet. Dazu wurden bei 203 K 0.32 mL (0.50 mmol) einer 1.6 M *t*BuLi-Lösung in *n*-Pentan gegeben und bei dieser Temperatur solange kräftig geschüttelt, bis das CuCN vollständig gelöst war. Nach 24 h bei 195 K hatten sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gebildet. Ausbeute: 83 mg (79%).

3: 45 mg (0.50 mmol) CuCN wurden im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon mit 1 mL THF überschichtet. Bei 233 K wurden dann 0.63 mL (1.00 mmol) einer 1.6 M *t*BuLi-Lösung in *n*-Pentan zugegeben und bei dieser Temperatur solange kräftig geschüttelt, bis das CuCN vollständig gelöst war. Anschließend wurde bei 273 K 0.1 mL (172 mg, 1.00 mmol) pmdeta zugegeben. Nach 6 d bei 195 K hatten sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gebildet. Ausbeute: 290 mg (41%).

Eingegangen am 12. Februar 1998 [Z 11467]

Stichwörter: Cyanocuprate • Festkörperstrukturen • Kupfer • Reaktivität

- [1] a) B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7672–7674; Zusammenfassungen: b) G. H. Posner in *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, New York, **1980**; c) B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5005–5038; d) B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135–631; e) G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier, Oxford, **1995**, S. 57–133; f) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186–204.
- [2] B. H. Lipshutz, *Synthesis* **1987**, 325–341.
- [3] a) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4031–4032; b) B. H. Lipshutz, S. Sharma, E. L. Ellsworth, *ibid.* **1990**, *112*, 4032–4034; c) S. H. Bertz, *ibid.* **1991**, *113*, 5470–5471; d) R. D. Singer, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2192–2195; e) B. H. Lipshutz, B. James, *ibid.* **1994**, *59*, 7585–7587; f) J. A. Cabezas, A. C. Oehlschlager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3878–3886; g) T. A. Mobley, F. Müller, S. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1333–1334.
- [4] a) T. Stemmler, J. E. Penner-Hahn, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 348–350; b) T. M. Barnhart, H. Huang, J.-E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310–4311; c) T. L. Stemmler, T. M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12489–12497.
- [5] B. H. Lipshutz, B. James, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7585–7587.
- [6] H. Huang, K. Alvarez, Q. Lui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8808–8816.
- [7] a) J. P. Snyder, D. P. Spangler, J. R. Behling, B. E. Rossiter, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2665–2667; b) J. P. Snyder, S. H. Bertz, *ibid.* **1995**, *60*, 4312–4313; c) S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.* **1996**, 815–816.
- [8] A. Gerold, J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg, N. Krause, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 778–780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 755–757.
- [9] a) P. Leoni, M. Pasquali, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 240–241; b) H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Sandell, X. Xu *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4337–4338.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von **2** ($C_{26}H_{38}Cu_2Li_2N_2O_4$, $M_r = 603.7$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1208.7(1)$, $b = 1497.9(1)$, $c = 1941.8(2)$ pm, $\beta = 91.10(1)^\circ$, $V = 3515.1(5) \times 10^{-30}$ m³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.141$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 1.237$ mm⁻¹. Messung auf einem STOE-IPDS-Flächenzähler-System mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung bei $T = 120(2)$ K. 27 126 Reflexe wurden gemessen ($2 < \theta < 26^\circ$), davon waren 6427 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0803$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[10c] und gegen F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-97)^[10d] verfeinert, die Nichtwasserstoffatome anisotrop, die H-Atome auf berechneten Lagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Parameter des vom Programm berechneten Wichtungsschemas: 0.0449, 33.6513; $wR2 = 0.2052$, $R1 = 0.0756$ (4128 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $\text{GOF} = 1.073$; insgesamt 339 verfeinerte Parameter; b) Kristallstrukturanalyse von **3** ($C_{35}H_{80}Cu$, $\text{Li}_2\text{N}_7\text{O}_2$, $M_r = 708.48$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 916.9(1)$, $b = 1498.5(1)$, $c = 1661.8(2)$ pm, $\beta = 100.95(1)^\circ$, $V = 2241.8(3) \times 10^{-30}$ m³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.050$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 0.521$ mm⁻¹. Messung auf einem STOE-IPDS-Flächenzähler-System mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung bei $T = 190(2)$ K. 17 246 Reflexe wurden gemessen ($2 < \theta < 26^\circ$), davon waren 4324 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0443$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92)^[10e] und gegen F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-97)^[10d] verfeinert, die Nichtwasserstoffatome anisotrop, die H-Atome auf berechneten Lagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Parameter des vom Programm berechneten Wichtungsschemas: 0.1576, 0.4352; $wR2 = 0.2553$, $R1 = 0.0787$ (2804 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $\text{GOF} = 1.093$; insgesamt 242 verfeinerte Parameter. Die CN-Gruppe ist um das Symmetriezentrum fehlgeordnet. Die *t*Bu-Gruppe wurde in zwei Positionen im Verhältnis 62:38 fehlgeordnet verfeinert. Große Auslenkungsparameter der Atome in den Lösungsmittelmolekülen deuten auf nicht aufgelöste Fehlorderungen hin. Alle Berechnungen wurden auf DEC-Alpha-Stations unter VMS durchgeführt.^[10f-h] c) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; d) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; e) M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Viterbo, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 389–393; f) A. L. Spek, *Platon 94, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht, **1994**; g) E. Keller, *SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, **1988**; h) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101103“ 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).
- [11] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187–2189.
- [12] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5538–5542.
- [13] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendezabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457; b) P. Pyykkö, F. Mendezabal, *ibid.* **1997**, *3*, 1458–1465; c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [14] a) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigemann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 285–287; b) K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 371–376; c) E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1233–1234; d) D. Toronto, B. Weissbart, D. Tinti, A. Balch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2484–2489; e) V. W.-W. Yam, S. W. Choi, K. K. Cheung, *Organometallics* **1996**, *15*, 1734–1739.
- [15] Siehe dazu die in Lit.^[13] zitierte Literatur.
- [16] Erste quantenchemische Untersuchungen analog zu denen in Lit.^[13a] mit $(\text{CH}_3\text{CuCNLi})_2$ als Modell deuten auf eine schwache Cu-Cu-Bindung (ca. 1.7 kcal mol⁻¹) im abgelenkten (165°) Cupratdimer hin, während sich die beiden Anionen CH_3CuCN^- abstoßen. Holger Hermann, geplante Dissertation, Universität Marburg, **1998**.
- [17] Eventuell beruht der bei der Kryoskopie in THF^[8] erhaltene Befund von RCu(CN)Li -Dimeren auf demselben Phänomen. In THF, das Li^+ -Ionen weit besser solvatisiert als Diethylether, könnte besonders bei tiefer Temperatur (-108°C) der Li-N-Li-N-Vierring, wie er in **2** vorliegt, durch dreifache Koordination von THF an Li^+ gespalten werden, während die Cu-Cu-Bindung davon unberührt bleibt.
- [18] a) C. M. P. Kronenburg, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; b) A. L. Rheingold und M. B. Allen stellten fest, daß in Kristallen von Li mit DMF, wie in **3**, das CN-Anion sowohl am C- als auch am N-Atom ein Li-Kation aufweist (persönliche Mitteilung).
- [19] S. H. Bertz, J. P. Snyder, K. Nilsson, Ö. Davidson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 327–331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 314–317.
- [20] Für enantioselektive Synthesen mit chiralen Cupraten gibt es erst aus den letzten Jahren überzeugende Beispiele, siehe dazu Lit.^[14] sowie B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771–806; N. Krause, *Kontakte (Darmstadt)* **1993**, *1*, 3–13; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 295–297.