

Polyol-Metall-Komplexe, II^[1]**Kupfer(II)-Komplexe mit mehrfach deprotoniertem Ethylenglycol, Anhydro-erythrit oder Methyl- α -D-mannopyranosid als Liganden**

Norbert Habermann, Gisela Jung, Markus Klaassen und Peter Klüfers*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Gebäude 30.45, W-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 26. Oktober 1991

Key Words: Copper complexes / Polyolate metal complexes / Ethylenediolate complexes / Oxolandiolate complexes / Mannosidate complexes**Polyol Metal Complexes, II^[1]. – Copper(II) Complexes with Multiply Deprotonated Ethylene Glycol, Anhydro-erythritol, or Methyl α -D-Mannopyranoside as Ligands**

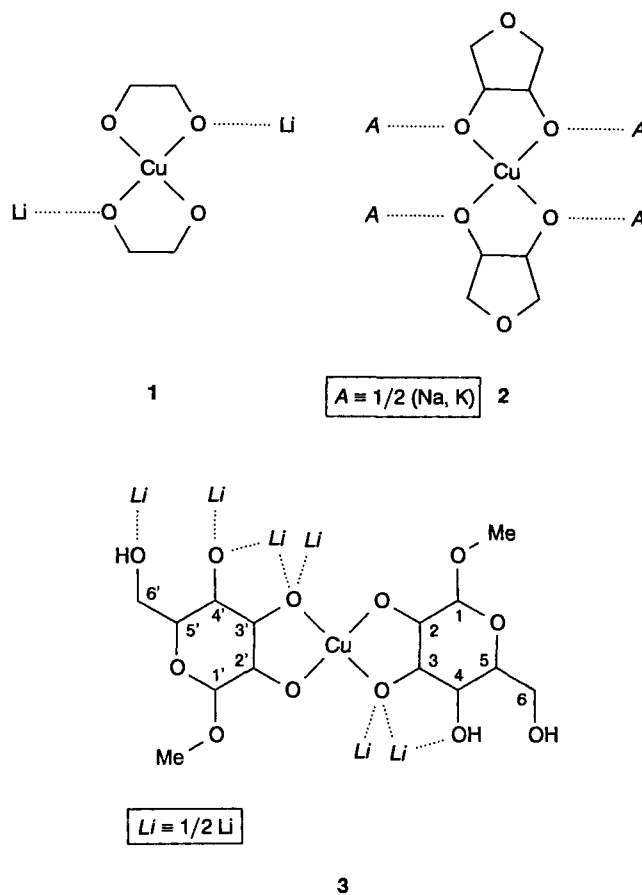
Violet to blue crystals of the polyolate cuprates $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{eth}^{2-})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{A}_2[\text{Cu}(\text{eryAn}^{2-})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{A} = \text{Na}$ (**2a**), K (**2b**), and $\text{Li}_3[\text{Cu}(\text{Me-}\alpha\text{-manpH}_2^{2,3,2-})(\text{Me-}\alpha\text{-manpH}^{2,3,4,3-})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**3**) with anionic ligands derived from ethylene glycol (ethH_2), anhydro-erythritol (eryAnH_2), or methyl α -D-mannopyranoside ($\text{Me-}\alpha\text{-manpH}_4$), resp., are formed by the reaction of alkali metal hydroxide with cupric hydroxide and the proper polyol in aqueous solution. X-ray crystal structure determinations were carried out on all new compounds. In **1–3** deprotonated

polyols form chelate complexes with copper ions; additionally, the polyolate ligands bind to alkali metal ions and/or they act as acceptors in asymmetric hydrogen bonds. In **3** one of the two O-2,O-3-mannosidato ligands is present as a trianion: O-4 is deprotonated, too, but instead of copper, the O-4-alkoxide group binds two lithium ions. The new compounds are discussed with respect to copper complexes of cellulose in alkaline media.

In den lange bekannten tiefblauen, viskosen Lösungen von Cellulose in Cuoxam [Kupfer(II)-hydroxid in wässrigem Ammoniak, „Schweizers Reagenz“] oder Cuen [Kupfer(II)-hydroxid in wässrigem Ethylendiamin] ist wahrscheinlich jede Anhydroglucose-Einheit der Cellulose an O-2 und O-3 deprotoniert und als Diolat(2–)-Ligand chelatartig an Kupfer(II) gebunden; das Zentralmetall ist außerdem noch von stickstoffhaltigen Liganden koordiniert^[1].

Stickstofffreie Kupferkomplexe mit Polyolatliganden werden in alkalischem Medium gebildet, und zwar sowohl mit einfachen Polyolen wie Ethylenglycol^[2] und Glycerin^[3], aber auch mit einem Zucker wie Saccharose, wo die Bildung solcher Komplexe für die regioselektive Derivatisierung ausgenutzt wird^[4]. Schließlich werden stickstofffreie Polyolat-Kupfer-Komplexe auch mit Cellulose formuliert, nämlich bei der Normanschen Verbindung, die bei der Fällung von Cuoxam/Cellulose in wässriger NaOH entsteht, wie auch bei „Cupricellulosat“, das als Zwischenstufe im Kupferseideprozeß formuliert wird^[5]. Der Aufbau solcher Verbindungen ist auch heute noch unklar. So ist der Deprotonierungsgrad des Polyols ebenso Gegenstand der Diskussion wie die Bedeutung von (mehrkernigen) Hydroxokupfer-Ionen^[6].

Nach einer Arbeit über kristalline Polyolato(2–)-ethylen-diamin-kupfer(II)-Chelate^[1] berichten wir nun über die Kristallisation und Strukturaufklärung von homoleptischen Polyolatocupraten. Mit dem einfachsten Polyol, Ethylenglycol (ethH_2), haben wir $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{eth}^{2-})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**1**) erhalten, mit Anhydro-erythrit (eryAnH_2) gelang die Herstellung der (Oxolandiolato)cuprate $\text{A}_2[\text{Cu}(\text{eryAn}^{2-})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit



A = Na (**2a**) und K (**2b**), und mit Methyl- α -D-mannopyranosid (Me- α -manpH₄) schließlich haben wir mit Li₃[Cu(Me- α -manpH₂^{[2,3]2-})(Me- α -manpH^{[2,3,4]3-})] · 5 H₂O (**3**) eine Komplexverbindung mit einem deprotonierten Zuckerderivat hergestellt. Neben einem Polyolato(2-)- enthält **3** auch einen dreifach deprotonierten Polyolato-O-2,O-3-Liganden, bei dem auch O-4 deprotoniert ist, ohne jedoch Ligatoratom an Kupfer zu sein. Die Formeln **1** bis **3** zeigen den Aufbau der Cuprat-Ionen mit den jeweiligen Kationbindungsstellen im Kristall.

Bereits die einfach aufgebaute Verbindung **1** zeigt die typischen Strukturmerkmale der hier vorgestellten Komplexe (Abb. 1). Ein Kupfer(II)-Ion ist von zwei doppelt deprotonierten Polyolatoliganden chelatartig koordiniert, so wie von Pfeiffer für K₂[Cu(eth²⁻)₂] · 6 H₂O formuliert^[2]. Die Konformation der Diolatgruppe ist durch die Bildung eines Fünfringes mit Kupfer aus der gestaffelten Anordnung heraus zu einem kleineren Torsionswinkel O—C—C—O hin verzerrt. Die Umgebung des Zentralmetalls ist quadratisch planar; eine Erweiterung zu einem Koordinationspolyeder ist nicht gegeben — weitere mögliche Sauerstoff-Ligatoratome sind weit entfernt (> 420 pm).

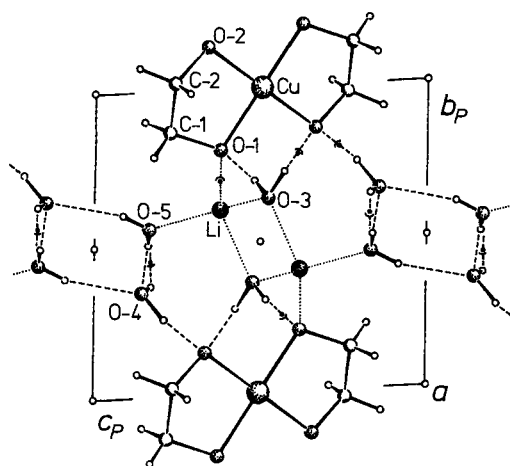


Abb. 1. Li₂[Cu(eth²⁻)₂] · 6 H₂O (**1**). Elementarzelle mit Symmetrieelementen, Projektion entlang [100]. *b_p* und *c_p* sind die Projektionen der Achsen *b* und *c*. O—H...O-Brücken sind gestrichelt eingezeichnet, H-Brücken zu Atomen der darüber- oder darunterliegenden Zelle sind durch das Zeichen (●) unterbrochen. Abstände in pm und Winkel in Grad (Standardabweichung der letzten Dezimalstelle in Klammern): Cu—O-1 194.08(16), Cu—O-2 192.09(16), O-1—C-1 142.4(3), O-2—C-2 142.2(3), C-1—C-2 151.1 (3), O-3...O-2 263.3(2), O-3...O-1 267.5(2), O-4...O-2 262.8(3), Li—O-1 191.9(4); O-1—Cu—O-2 87.21(6), O-1—C-1—C-2—O-2 —48.4(2)

Die Diolat-O-Atome binden außer an Kupferatome entweder an Lithiumatome oder sie sind Akzeptoren in unverzweigten, unsymmetrischen H-Bindungen mit H₂O-Molekülen als Donorgruppen. Alle Li- und O-Atome liegen in tetraedrischer Umgebung vor, die in Abb. 1 im einzelnen wiedergegeben ist. Die LiO₄-Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante aus zwei O-3-Atomen zu Doppeltetraedern verknüpft. Die Wassermoleküle mit O-4 und O-5 haben keine direkte Verbindung mit O-3, sie bilden vielmehr über vernetzende H-Brücken eine eindimensional-unendliche Faltblattstruktur auf dem Stab *x*, 1/2, 0.

Die vierfache Koordination aller Li- und O-Atome geht mit einer ausgeglichenen Donor-Akzeptor-Bilanz im Wasserstoff-Bindungssystem einher. Eine naive Rechnung (Zahl der Akzeptorstellen = *N_A* = Zahl der freien Elektronenpaare an den Akzeptoratómen; Zahl der Donorstellen = *N_D* = Zahl der an O gebundenen H-Atome + übliche Koordinationszahl der Kationen) ergibt *N_A* = 2 · 4 (olat) + 6 2 (H₂O) = *N_D* = 6 · 2 (H₂O) + 2 · 4 (Li) = 20.

In **2** (Abb. 2 und 3) ist der einfache Ethandiolato-Ligand durch den Oxolandiolo-Liganden ersetzt, der sich durch zweifache Deprotonierung aus Anhydro-erythrit bildet. Der furanoide Fünfring liegt in den beiden isotypen Verbindungen **2a** (Na) und **2b** (K) in Briefumschlag-Konformation vor^[7]. In Anhydro-erythrit liegen beide O-Atome in *cis*-Stellung auf einer Seite des Fünfrings, erwartungsgemäß ist daher in **2** der Torsionswinkel O—C—C—O mit 34.5(3)° kleiner als in **1** [vgl. 41.0(12)° in eryAnH₂ · NaClO₄ mit nicht-deprotoniertem Anhydro-erythrit^[8]]. Die Umgebung von Kupfer entspricht der in **1**, auch sind die Diolat-O- und die Wasser-O-Atome wie in **1** vierfach koordiniert. Alkali-Diolat-Kontakte bestehen in **2** zwischen allen Alkoholatgruppen und Alkali-Ionen. Auch in **2** ist das Polyol trotz der Anwesenheit der Brønsted-Säure Wasser zweifach deprotoniert, und die Diolat-O-Atome sind Akzeptoren in unverzweigten, unsymmetrischen H-Bindungen. Die H-Bilanz ist nach der angegebenen Rechenweise ausgeglichen (*N_A* = *N_D* = 24), der O-1...H-O52—O-5-Kontakt ist jedoch recht lang [330.8(4) bzw. 330.0(5) pm]. Im Gegensatz zu **1** sind in **2** die von jeweils zwei Alkoxid-O-Atomen und von vier Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch koordinierten Alkali-Ionen Teil einer eindimensional-unendlichen Polyederkette. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu einer unendlichen Kette auf dem Stab *x*, 1/2, 1/2 verknüpft. Die Oktaederketten haben keinen Kontakt miteinander, sondern sie sind in eine Anionmatrix eingebettet (Abb. 3).

Bei dem Versuch, als komplexere Polyole Zuckerderivate einzusetzen, werden dunkelblaue Lösungen erhalten, wenn Kupfer(II)-hydroxid mit der jeweils doppeltmolaren Menge Alkali-hydroxid und Saccharid umgesetzt wird. Mit Methyl- α -D-mannopyranosid bilden sich nach wochenlangen Kristallisationsversuchen wenige Kristalle von **3**, für die die Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung Li₃[Cu(Me- α -manpH₂^{[2,3]2-})(Me- α -manpH^{[2,3,4]3-})] · 5 H₂O ergibt (Abb. 4). Neben dem erwarteten Polyolato(2-)-Ligand liegt auch

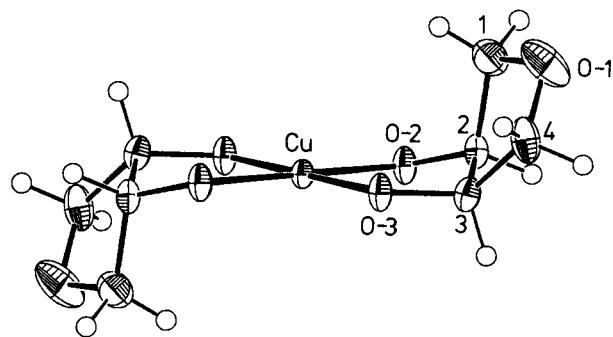


Abb. 2. Na₂[Cu(eryAn²⁻)₂] · 4 H₂O (**2a**). Aufbau des Cuprat-Anions (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

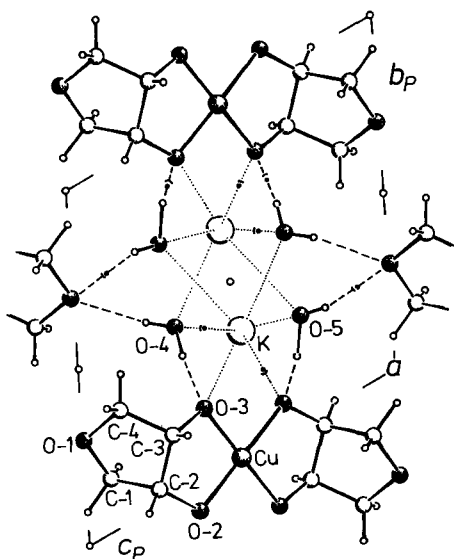


Abb. 3. $K_2[Cu(eryAn^{2-})] \cdot 4 H_2O$ (2b). Elementarzelle mit Symmetrieelementen, Projektion entlang $[100]$, weitere Angaben siehe Abb. 1. Abstände und Winkel in 2a und 2b: Cu–O-2 193.8(2), 192.5(2), Cu–O-3 193.8(3), 191.9(2), O-1–C-1 143.1(5), 142.6(6), O-1–C-4 144.2(5), 141.7(5), O-2–C-2 140.1(3), 139.6(4), O-3–C-3 141.3(4), 139.7(4), C-1–C-2 151.1(5), 151.2(6), C-2–C-3 153.4(5), 152.7(5), C-3–C-4 151.6(4), 151.3(5), O-4···O-3 268.5(4), 264.4(4), O-5···O-2 262.9(4), 262.2(5), A–O-2 243.4(3), 276.4(3), A–O-3 247.6(3), 275.3(3); O-2–Cu–O-3 86.98(10), 87.14(10), C-1–C-2–C-3 101.5(3), 101.2(3), C-2–C-3–C-4 102.8(2), 103.0(3); O-2–C-2–C-3–O-3 34.5(3), 35.4(4)

ein Polyolato(3–)-Ligand vor, bei dem die Hydroxylgruppen mit O-2, O-3 und O-4 deprotoniert sind. Im Einklang mit dieser Zusammensetzung läßt sich kristallisiertes 3 schneller und in besserer Ausbeute aus Lösungen gewinnen, die anstelle der doppeltmolaren die dreifach-molare Menge LiOH enthalten. Eine noch höhere LiOH-Konzentration führte bisher nicht zur Kristallisation eines Cuprats mit zwei Mannosidat(3–)-Liganden.

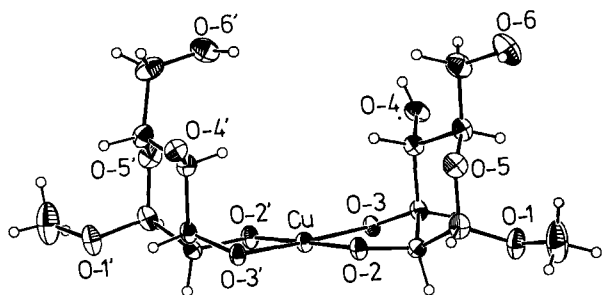


Abb. 4. $Li_3[Cu(Me-\alpha-manpH_2^{2,3})_2-(Me-\alpha-manpH_2^{2,3,4})_3] \cdot 5 H_2O$ (3). Aufbau des Cuprat-Anions (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die beiden Pyranose-Gerüste der Zuckerliganden in 3 liegen in 4C_1 -Konformation vor. Der dreifach deprotonierte Sechsering ist im Vergleich zum zweifach deprotonierten Ring eingeebnet; der Mittelwert der Torsionswinkel im Sechsering beträgt 55.3° für den doppelt, aber nur 51.6° für den dreifach geladenen Ligand [vgl. 55.9° für den Man-

nosidato(2–)-Liganden in $[(en)Cu(Me-\alpha-manpH_2^{2,3})_2] \cdot 2 H_2O^{(1)}$. Die an Kupfer gebundenen Alkoxid-O-Atome (O-2, O-3, O-2', O-3') sind vierfach koordiniert, indem neben den Bindungen an Kupfer und Kohlenstoff entweder zwei Li-Atome (O-3, O-3') gebunden werden oder indem sie Akzeptoren in jeweils zwei H-Bindungen (O-2, O-2') sind. Das fünfte Alkoxid-O-Atom (O-4') ist nicht an Kupfer, das auch in 3 quadratisch-planar koordiniert vorliegt, gebunden. O-4' bindet vielmehr zwei Li-Atome, so daß der Mannosidat(3–)-Ligand doppelt so viele Kationkontakte aufweist wie der Mannosidat(2–)-Rest (Formel 3).

Das Wasserstoffbindungsgerüst in 3 ist durch Akzeptorüberschuß geprägt (25 Donor- und 35 Akzeptorstellen pro Formeleinheit nach der oben beschriebenen Zählweise). So bleiben sowohl an einem der Wassermoleküle (O-W2) wie auch an alkoholischen und an Acetal-O-Atomen Akzeptorstellen frei (Abb. 5). Bei den Acetal-O-Atomen sind es überhaupt nur die O-Atome des dreifach deprotonierten Ringes (O-1' und O-5'), die Akzeptoren in H-Bindungen sind.

Angesichts des Donormangels ist eine Einzelheit des H-Bindungssystems bemerkenswert: senkrecht über der CuO_4 -Ebene, in einem Abstand von 409 pm zum Kupferatom, befindet sich O-W4. Bei der Konstruktion des H-Bindungsgerüsts ergibt sich, daß von O-4 aus nicht etwa ein freies Elektronenpaar auf Kupfer weist, sondern ein H-Atom ist

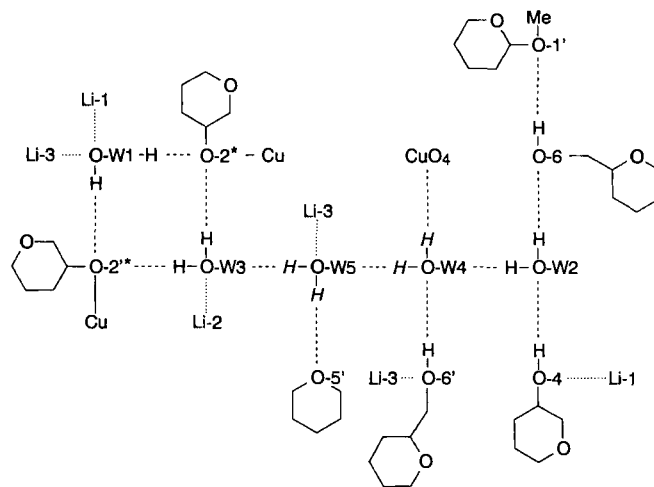


Abb. 5. $Li_3[Cu(me-\alpha-manpH_2^{2,3})_2-(Me-\alpha-manpH_2^{2,3,4})_3] \cdot 5 H_2O$ (3). Wasserstoffbindungsstruktur; deprotonierte O-Atome sind mit einem * markiert. Die experimentell nicht lokalisierten H-Atome an O-W4 und O-W5 sind kursiv eingezeichnet, die Pyranoseringe der Mannopyranosidat-Liganden sind ohne Ringsubstituenten angegeben. Abstände und Winkel: Cu–O-2 192.35(16), Cu–O-2' 192.91(16), Cu–O-3 193.27(16), Cu–O-3' 192.85(16), O-1–C-1 139.8(4), O-1'–C-1' 141.2(3), O-1–C-7 142.4(5), O-1'–C-7' 142.7(5), O-2–C-2 140.4(3), O-2'–C-2' 141.7(3), O-3–C-3 142.1(3), O-3'–C-3' 141.0(3), O-4–C-4 144.3(3), O-4'–C-4' 141.4(3), O-5–C-1 141.7(4), O-5'–C-1' 141.2(4), O-5–C-5 143.5(3), O-5'–C-5' 145.4(3), O-6–C-6 142.6(4), O-6'–C-6' 142.6(4), C-1–C-2 152.4(4), C-1'–C-2' 151.3(4), C-2–C-3 152.4(3), C-2'–C-3' 152.6(3), C-3–C-4 151.7(3), C-3'–C-4' 153.3(3), C-4–C-5 152.5(3), C-4'–C-5' 152.3(4), C-5–C-6 151.0(4), C-5'–C-6' 152.0(4), O-W1···O-2' 275.4(3), O-W1···O-2 260.5(3), O-W3···O-2 269.3(2), O-W3···O-2' 264.2(3), Li-1–O-3 196.8(4), Li-1–O-3' 187.4(4), Li-2–O-3 193.8(5), Li-2–O-3' 218.6(5), Li-2–O-4' 197.6(6), Li-3–O-4' 188.9(5), O-2–Cu–O-3 87.18(7), O-2'–Cu–O-3' 87.47(7), O-2–C-2–C-3–O-3 –47.5(2), O-2'–C-2'–C-3'–O-3' –47.8(2), O-3–C-3–C-4–O-4 –60.7(2), O-3'–C-3'–C-4'–O-4' –66.4(2)

auf die CuO_4 -Gruppe ausgerichtet (Abb. 5). Die zweifach negative Ladung des CuO_4 -Fragments führt also zur Ausrichtung eines H—O-Dipols auf die negative Ladungsdichte der Polyolat-Metall-Einheit^[9] (man beachte aber die Unsicherheit der Aussage — die H-Lagen an O-4 und O-5 sind nicht experimentell bestimmt!). Im Einklang mit dieser Betrachtung steht das offensichtliche Unvermögen von Kupfer, ein fünftes Alkoxid-O-Atom zu binden — die negative Beladung der CuO_4 -Einheit scheint die Annäherung weiterer negativer Ladungsdichte zu verhindern. Polyolatliganden unterscheiden sich in dieser Beziehung von Carboxylat- und ähnlichen Liganden, bei denen die negative Ladung delokalisiert ist, so daß hier die Kupferatome üblicherweise die Koordinationszahlen $4 + 1$ oder $4 + 2$ aufweisen.

Die Li-Atome sind verzerrt tetraedrisch von O-Atomen koordiniert. Die mittlere Abweichung der Bindungswinkel um Li von 109.5° ist für die einzelnen Li-Atome verschieden groß: Li-1 9.2° , Li-2 15.1° , Li-3 8.9° . Das Koordinationspolyeder um Li-2 weicht nicht nur in den Winkeln am stärksten vom Tetraeder ab; eines der vier O-Atome (O-3') ist merklich weiter (218.6 pm) von Li entfernt als es dem Mittelwert der Abstände zwischen Li und den übrigen deprotonierten O-Atomen entspricht (192.9 pm), dafür ergänzt ein noch weiter entferntes (252.6 pm) O-6'-Atom die Umgebung von Li-2 zu einer $4 + 1$ -Koordination.

Die verzerrten Tetraeder um Li sind untereinander zu einer unendlichen Kette entlang $[100]$ verknüpft. Zwischen Li-1 und Li-2 liegt Kantenverknüpfung vor, während die Li-

Tab. 1. Kristallographische Daten für 1, 2a, 2b und 3

	1	2a	2b	3
Formel	$\text{C}_4\text{H}_{20}\text{CuLi}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{CuNa}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{CuK}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{CuLi}_3\text{O}_{17}$
Formelmasse (g mol^{-1})	305.624	385.766	417.982	557.774
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
a (pm)	484.9(2)	521.8(3)	517.6(4)	822.21(13)
b (pm)	790.7(4)	839.5(5)	945.1(7)	1211.2(2)
c (pm)	864.3(4)	911.2(5)	937.2(6)	2285.5(3)
α ($^\circ$)	92.02(3)	108.77(4)	110.53(5)	90
β ($^\circ$)	99.23(2)	98.86(4)	103.85(3)	90
γ ($^\circ$)	103.35(2)	106.56(4)	104.40(2)	90
V (10^6 pm^3)	317.4(3)	348.7(4)	388.0(5)	2276.0(6)
Z	1	1	1	4
$\rho_{\text{berechnet}}$	1.5992(15)	1.837(2)	1.789(4)	1.6278(4)
Kristall (10^{-6} mm^3)	$45 \times 25 \times 18$	$50 \times 40 \times 18$	$33 \times 15 \times 10$	$55 \times 38 \times 24$
N_{hkl} (Metrik)	15	15	20	22
$\vartheta_{\text{min}} - \vartheta_{\text{max}}$ (I_{hkl})	$4^\circ - 54^\circ$	$4^\circ - 54^\circ$	$3^\circ - 50^\circ$	$3^\circ - 54^\circ$
N_{hkl} (gemessen)	1485	1519	1802	11895
Teil der Ausbr.-Kugel	1/2	1/2	1/2	1/2
N_{hkl} (asymm., $I > 0$)	1377	1508	1348	4962
R_{merg}	—	—	—	0.014
Absorptionskorr.	Ψ -scans	—	Ψ -scans	Ψ -scans
N_{hkl} (Ψ -scans)	3	—	4	10
μ (cm^{-1})	16.8	16.7	19.0	9.76
Trans. (min)	0.4034	—	0.5859	0.6278
Trans. (max)	0.6625	—	0.6689	0.7205
g	0.0259(12)	0.0076(11)	0.0082(6)	0.00026(2)
$N_{\text{Parameter}}$	120	138	138	434
R	0.021	0.029	0.031	0.030
R_w	0.022	0.035	0.028	0.022
$\Delta F: (e/10^6 \text{ pm}^3)_{\text{max}}$	0.195	0.658	0.465	0.672
$\Delta F: (e/10^6 \text{ pm}^3)_{\text{min}}$	−0.213	−0.442	−0.533	−0.604
(shift/error) _{max}	0.001	0.001	0.003	0.001

1- und Li-3- sowie die Li-2- und Li-3-Tetraeder eckenverknüpft sind. Die Wassermoleküle außer demjenigen mit O-W4 bilden zusammen mit der Li-Kette ein polares Band entlang [100], an das die Cuprat-Anionen mit ihren polaren Gruppen angeheftet sind. Es liegt so ein analoger Aufbau wie in der Kristallstruktur von **2** vor.

Die hier beschriebenen Verbindungen tragen zur Kenntnis der seit langem bekannten Cuprate bei, die sich im Verlauf der alkalischen Variante des Kupferseideprozesses bei der Umsetzung von Celluloselösungen in Cuoxam mit überschüssigem Alkalihydroxid bilden^[5]. Die Natriumverbindung – Normannsche Verbindung – ist mehrfach mit verschiedenem Ergebnis analytisch charakterisiert worden. In Lit.^[5] wird dieser Verbindung bei Anwesenheit hinreichend konzentrierter Natronlauge (≥ 2 M) die Formel $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{glc}^3-)_2]$ ($\text{glc}_6\text{H}_3 = \beta$ -1,4-Anhydroglucoserest aus dem Ketteninneren der Cellulose) zugewiesen, es wird also völlige Deprotonierung der Anhydroglucosereste der Cellulose angenommen. Der Aufbau von **3** zeigt, daß diese Formulierung auch in wäßrigem Medium und auch unter der Annahme von nicht an Kupfer gebundenem Alkoxid (O-6 bei Cellulose) nicht abwegig ist.

Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie finanziert (Schwerpunkt Nachwachsende Rohstoffe, Vorhaben 19368A). Für die Unterstützung vorbereitender Arbeiten danken wir der Akzo AG, Geschäftsbereich Membrana, Wuppertal.

Experimenteller Teil

Lithium-bis[1,2-ethandiolato(2-)]cuprat-hexahydrat, $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{eth}^{2-})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**1**): 1.19 g (49.7 mmol) LiOH und 4.76 g (76.7 mmol) Ethylenglycol werden in 20 ml H_2O gelöst. Nach Zugabe von 1.74 g (17.8 mmol) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wird 2 h gerührt, von ungelöstem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (≈ 0.03 g) abfiltriert und mit 10 ml EtOH überschichtet. Man läßt bei Raumtemp. Ethanoldämpfe in die Lösung eindiffundieren; nach 1 d hat sich **1** in Form blauer Kristalle abgeschieden; Ausb. 2.06 g [38%, bezogen auf gelöstes $\text{Cu}(\text{OH})_2$].

Tab. 2. $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{eth}^{2-})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**1**). Lageparameter $\cdot 10^4$ ($\cdot 10^3$ bei H-Atomen) und U_{eq} in pm^2 (U_{iso} in 10 pm^2 bei H-Atomen; in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu	0	10000	5000	194 (1)
O-1	283 (3)	8001.5 (15)	6202.4 (15)	239 (4)
O-2	2921 (3)	11376.1 (15)	6617.3 (15)	271 (4)
O-3	3566 (3)	6377.3 (17)	4780.7 (17)	266 (4)
O-4	1284 (4)	3438 (3)	8550 (2)	424 (6)
O-5	6685 (4)	5502 (2)	8323 (2)	418 (6)
C-1	1858 (5)	8637 (3)	7728 (3)	304 (6)
C-2	4182 (5)	10239 (3)	7583 (3)	324 (7)
Li	7097 (7)	6040 (4)	6195 (4)	278 (7)
H-O31	457 (6)	722 (3)	428 (3)	59 (8)
H-O32	251 (6)	697 (4)	519 (4)	78 (10)
H-O41	12 (5)	360 (3)	828 (3)	34 (9)
H-O42	148 (6)	252 (4)	787 (4)	94 (11)
H-O51	515 (6)	497 (3)	837 (3)	49 (8)
H-O52	738 (7)	600 (4)	913 (4)	88 (12)

Natrium-bis[oxolan-cis-3,4-diolato(2-)]cuprat-tetrahydrat, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{eryAn}^{2-})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2a**): 0.97 g (10 mmol) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2.08 g (20 mmol) Anhydro-erythrit und 1.30 g (32.5 mmol) NaOH werden unter Erwärmen in 8 ml H_2O gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 10 ml EtOH zugegeben; nach einigen Stunden fallen blaue Kristallnadeln aus; Ausb. 1.64 g [42%, bezogen auf $\text{Cu}(\text{OH})_2$].

Kalium-bis[oxolan-cis-3,4-diolato(2-)]cuprat-tetrahydrat, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{eryAn}^{2-})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2b**): Eine Lösung von 0.97 g (10 mmol) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2.08 g (20 mmol) Anhydro-erythrit und 1.30 g (20 mmol) KOH (85proz.) in 7 ml H_2O wird im Exsikkator über Phosphor-pentoxid eingedampft (Raumtemp., Wasserstrahlvakuum). Aus dem Rückstand wurden für die Strukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen. Ausbeute und Elementaranalyse werden aufgrund der Präparationsmethode nicht angegeben.

Tab. 3. $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{eryAn}^{2-})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2a**). Lageparameter $\cdot 10^4$ ($\cdot 10^3$ bei H-Atomen) und U_{eq} in pm^2 (U_{iso} in 10 pm^2 bei H-Atomen; in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu	0	0	5000	168 (2)
Na	6873 (2)	3630.6 (15)	5067.1 (14)	261 (4)
O-1	4900 (6)	2584 (3)	9935 (3)	529 (9)
O-2	1453 (4)	-1241 (2)	6188 (2)	226 (6)
O-3	3396 (4)	2060 (3)	6182 (2)	229 (6)
O-4	1386 (5)	4744 (3)	6800 (3)	322 (7)
O-5	2806 (5)	3306 (3)	3257 (3)	305 (8)
C-1	2688 (7)	0910 (5)	8969 (4)	348 (11)
C-2	3625 (6)	0035 (4)	7528 (3)	219 (8)
C-3	5231 (6)	1678 (4)	7215 (3)	243 (9)
C-4	6445 (7)	3143 (5)	8892 (4)	344 (10)
H-O41	211 (9)	542 (6)	762 (5)	64 (15)
H-O42	235 (9)	382 (6)	675 (5)	91 (16)
H-O51	127 (9)	261 (5)	336 (5)	62 (13)
H-O52	289 (8)	311 (5)	241 (5)	58 (15)

Tab. 4. $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{eryAn}^{2-})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**2b**). Lageparameter $\cdot 10^4$ ($\cdot 10^3$ bei H-Atomen) und U_{eq} in pm^2 (U_{iso} in 10 pm^2 bei H-Atomen; in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu	0	0	5000	260 (2)
K	6628.3 (16)	3450.0 (8)	4759.2 (9)	416 (3)
O-1	6228 (7)	2953 (3)	9938 (3)	881 (12)
O-2	1785 (5)	-811 (2)	6426 (2)	353 (7)
O-3	3403 (4)	1917 (2)	6109 (2)	318 (6)
O-4	2179 (6)	4578 (3)	6820 (3)	469 (9)
O-5	1268 (7)	2927 (4)	2843 (4)	595 (11)
C-1	3832 (10)	1463 (5)	9176 (5)	535 (14)
C-2	4258 (7)	426 (3)	7670 (3)	331 (10)
C-3	5558 (7)	1701 (4)	7138 (4)	345 (10)
C-4	7282 (9)	3191 (4)	8744 (4)	523 (14)
H-O41	277 (8)	516 (4)	772 (4)	52 (12)
H-O42	266 (8)	367 (4)	665 (4)	76 (14)
H-O51	-28 (12)	186 (6)	304 (6)	180 (20)
H-O52	48 (9)	275 (5)	206 (4)	67 (17)

Tab. 5. $\text{Li}_3[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3). Lageparameter und U_{eq} in pm^2 (U_{iso} in 10 pm^2 bei H-Atomen; in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cu	0.49526 (4)	0.61156 (2)	0.25157 (1)	175 (1)
O-W1	0.7429 (3)	0.8638 (2)	0.26569 (10)	301 (7)
O-W2	0.9928 (3)	0.8159 (2)	0.11838 (11)	442 (8)
O-W3	0.3548 (2)	0.86336 (19)	0.32551 (9)	259 (6)
O-W4	0.9427 (3)	0.6218 (2)	0.17354 (9)	497 (8)
O-W5	0.9572 (3)	0.4022 (2)	0.14498 (12)	526 (9)
O-1	0.2334 (3)	0.59213 (16)	0.04941 (8)	334 (7)
O-2	0.4214 (2)	0.52413 (13)	0.18653 (7)	202 (5)
O-3	0.4387 (2)	0.74026 (12)	0.20591 (7)	173 (5)
O-4	0.6582 (3)	0.80939 (16)	0.12087 (9)	254 (6)
O-5	0.5088 (3)	0.54624 (13)	0.05885 (7)	272 (5)
O-6	0.7224 (4)	0.61191 (18)	-0.03348 (9)	401 (8)
O-1'	0.7588 (3)	0.62341 (15)	0.45379 (7)	311 (6)
O-2'	0.5642 (2)	0.69850 (13)	0.31780 (7)	205 (5)
O-3'	0.5585 (2)	0.48246 (12)	0.29540 (7)	190 (5)
O-4'	0.8985 (2)	0.42946 (13)	0.29149 (7)	230 (5)
O-5'	0.8875 (2)	0.69616 (13)	0.37127 (7)	251 (6)
O-6'	1.0807 (3)	0.70883 (16)	0.27065 (9)	354 (7)
C-1	0.3516 (4)	0.5413 (2)	0.08414 (12)	250 (8)
C-2	0.3439 (3)	0.5918 (2)	0.14517 (11)	190 (7)
C-3	0.4242 (3)	0.70518 (19)	0.14679 (10)	173 (7)
C-4	0.5910 (3)	0.6994 (2)	0.11863 (11)	194 (7)
C-5	0.5762 (3)	0.6554 (2)	0.05634 (10)	233 (8)
C-6	0.7389 (4)	0.6442 (3)	0.02623 (13)	342 (9)
C-7	0.1942 (7)	0.5317 (4)	-0.00215 (19)	587 (18)
C-1'	0.7386 (4)	0.6832 (2)	0.40128 (11)	233 (8)
C-2'	0.6104 (3)	0.6274 (2)	0.36412 (10)	192 (7)
C-3'	0.6707 (3)	0.51906 (19)	0.33784 (10)	187 (7)
C-4'	0.8379 (3)	0.5335 (2)	0.30916 (11)	210 (8)
C-5'	0.9576 (3)	0.5948 (2)	0.34829 (11)	241 (8)
C-6'	1.1106 (3)	0.6315 (3)	0.31647 (13)	333 (9)
C-7'	0.8476 (7)	0.6817 (3)	0.49767 (18)	561 (16)
Li-1	0.5893 (5)	0.8655 (3)	0.19726 (18)	243 (11)
Li-2	0.2918 (7)	0.8484 (4)	0.2393 (2)	383 (17)
Li-3	0.9749 (7)	0.8663 (5)	0.2688 (2)	540 (20)
H-O4	0.749 (4)	0.811 (3)	0.1201 (14)	44 (11)
H-O6	0.714 (4)	0.560 (2)	-0.0359 (13)	16 (9)
H-O6'	1.045 (7)	0.676 (4)	0.2368 (19)	17 (20)
H-W11	0.707 (5)	0.796 (3)	0.2910 (17)	102 (15)
H-W12	0.716 (5)	0.907 (3)	0.2727 (15)	46 (14)
H-W21	1.058 (4)	0.828 (2)	0.0923 (12)	36 (10)
H-W22	0.985 (6)	0.749 (3)	0.1282 (17)	89 (15)
H-W31	0.433 (5)	0.937 (3)	0.3219 (15)	82 (13)
H-W32	0.407 (4)	0.829 (3)	0.3310 (15)	38 (12)
H-W51	0.851 (8)	0.367 (6)	0.138 (3)	290 (40)
H-W52	0.936 (2)	0.411 (2)	0.1120 (8)	1 (5)

Lithium-[methyl- α -D-mannopyranosid-2,3-ato(2-)-O-2,O-3]-[methyl- α -D-mannopyranosid-2,3,4-ato(3-)-O-2,O-3]cuprat(II)-pentahydrat, $\text{Li}_3[\text{Cu}(\alpha\text{-Me-manpH}_2^{[2,3]2-})(\alpha\text{-Me-manpH}_2^{[2,3,4]3-})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3): 1.94 g (20 mmol) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 7.96 g (41 mmol) Methyl- α -D-mannopyranosid und 16 ml 5 M LiOH (80 mmol LiOH) werden 1 h gerührt. Die tiefblaue Lösung wird filtriert, dann läßt man unter Sauerstoffausschluß bei Raumtemp. Ethanoldämpfe eindiffundieren. Nach 2–3 d fallen blaue Kristalle aus; Ausb. 1.65 g [15%, bezogen auf $\text{Cu}(\text{OH})_2$]; Schmp. $\approx 180^\circ\text{C}$ (Zers.).

Elementaranalysen (Summenformeln und ber. Molmassen in Tab. 1)

		C	H	Cu	Li/Na	O
1	Ber.	15.72	6.60	20.79	4.54	52.35
	Gef.	15.90	6.41	20.61	4.57	52.71
2a	Ber.	24.91	5.23	16.47	11.92	41.47
	Gef.	25.00	5.21	16.44	11.76	41.48
3	Ber.	30.15	5.96	11.39	3.73	48.76
	Gef.	30.19	5.95	11.39	3.63	48.66

Röntgen-Strukturuntersuchungen^[10]: Für die kristallographischen Untersuchungen (Tab. 1) wurde ein automatisiertes Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe-AED 4 mit Mo-K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Gitterkonstantenbestimmung mit Reflexen $10^\circ < \theta < 25^\circ$, ω/θ -Abtastung, alle Messungen bei Raumtemperatur) verwendet. Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix verfeinert (alle Nicht-H-Atome anisotrop, H individuell isotrop, sekundäre Extinktion korrigiert). Bei 3 wurden die H-Atome eines H_2O -Moleküls (O-4) nicht lokalisiert; die Lage der H-Atome an O-5 wurde nicht zuverlässig bestimmt: H-O51 fügt sich in das Wasserstoffbindungsschema ein, verfeinert aber mit $U = 27 \cdot 10^2 \text{ pm}^2$, H-O52 fügt sich nicht in das H-Bindungsschema ein, und der Besetzungsfaktor mußte auf 1.2 angehoben werden, um eine Verschiebung von U zu negativen Werten zu verhindern. Die verfeinerte Lage von H-O52 wird daher als Baufehler des Kristalls und nicht als reale Atomlage betrachtet. Das H-Bindungsschema (Abb. 5) wurde daher ohne experimentell bestimmte Lagen für die H-Atome an O-4 und O-5 entwickelt.

Die verwendeten Rechenprogramme waren SHELXS, SHELX 76, ORTEP und SCHAKAL. Die angegebenen R -Werte sind definiert durch $R = \Sigma \Delta / \Sigma |F_o|$ mit $\Delta = |F_o| - |F_c|$ und $R_w = \{\Sigma (w \Delta^2) / \Sigma (w F_o^2)\}^{1/2}$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in Tab. 2–5 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

1: 139015-82-0 / 2a: 139015-83-1 / 2b: 139068-43-2 / 3: 139040-91-8

[1] N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

[2] P. Pfeiffer, H. Simons, E. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 256, 318–342; das von den Autoren beschriebene $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{eth}^{2-})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist ein Pentahydrat $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{eth}^{2-})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (G. Jung, P. Klüfers, unveröffentlicht).

[3] F. Bullnheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1453–1457.

[4] E. Avela, S. Aspelund, B. Holmbom, B. Melander, H. Jalonen, C. Peltonen in *Sucrochemistry* (ACS Symp. Ser. 41) (Hrsg.: J. L. Hickson), American Chemical Society, Washington, **1977**, S. 62–76.

[5] F. Hoelkeskamp, *Das Papier* **1964**, 18, 201–204.

[6] Vgl. die in Lit.^[1] zitierte Literatur.

[7] E_3 oder – wegen der Centrosymmetrie – 3E (Numerierung wie in Abb. 2, in Anlehnung an die bei Kohlenhydraten üblichen Bezeichnungen; bei gegenläufiger Zählweise ergäbe sich 2E bzw. E_2 . Wird die Zählweise von Oxolan abgeleitet, so ergibt sich 4E bzw. E_4 oder E_3 bzw. 3E).

[8] R. E. Ballard, A. H. Haines, E. K. Norris, A. G. Wells, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, 30, 1590–1593.

[9] Vgl. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**, S. 19.

[10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55982, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.