

## Kristallstrukturen von Chloro- und $\gamma$ -Bromo-(2-dibutylaminoäthanolato)kupfer(II)

VON R. MERGEHENN UND W. HAASE

*Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt, 61 Darmstadt, Petersenstrasse 15, Deutschland (BRD)*

UND R. ALLMANN

*Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg, 355 Marburg, Lahnberge, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 18. November 1974; angenommen am 30. Januar 1975)

The crystal structures of halogeno-(2-dibutylaminoethanolato)copper(II)  $[(C_{10}H_{22}NOCuX)_4]$ , X = (I) chlorine, (II) bromine] have been determined by single-crystal X-ray diffractometer methods using 4331 (I) and 3915 (II) independent reflexions from three-dimensional diffractometer data (Mo  $K\alpha$  radiation). The isomorphous compounds belong to the space group  $P\bar{1}$  with unit cells of dimensions (I)  $a = 15.563$  (10),  $b = 16.280$  (11),  $c = 11.659$  (8) Å,  $\alpha = 93.49$  (10),  $\beta = 100.32$  (10),  $\gamma = 112.51$  (10)° and (II)  $a = 15.539$  (10),  $b = 16.452$  (11),  $c = 11.766$  (8) Å,  $\alpha = 94.58$  (10),  $\beta = 100.65$  (10),  $\gamma = 111.67$  (10)°. The structures have been refined by least-squares methods to final residuals of 0.084 and 0.071 respectively. The tetrameric clusters of cubane-type molecular structures have mean Cu–Cu separations of 3.240 (3) and 3.268 (3) Å. The copper coordination is distorted square pyramidal with copper bonded to three oxygens, nitrogen and halogen. The distance to the apical oxygen is longer than to the other two oxygens. The averaged bond lengths are: Cu–O 1.977 (8) and 1.963 (10) Å (short Cu–O separations), Cu–O 2.424 (8) and 2.480 (10) Å (long Cu–O separations), Cu–N 2.054 (11) and 2.066 (13) Å, Cu–hal 2.234 (4) and 2.382 (3) Å.

### Einleitung

Hein & Beerstecher (1955) berichteten über die Verbindungsklasse der Halogeno-(2-dialkylaminoäthanolato)kupfer(II)-Komplexe. Uhlig & Staiger (1966, 1968) zogen bei diesen Komplexen als Ergebnis ihrer Gleichgewichtsmessungen in Lösung mittels spektroskopischer Untersuchungen an den Elektronenbanden und ihrer magnetischen Messungen sowohl dimere, tetramere als auch oligomere Molekülstrukturen in Betracht. Bei den oligomeren Strukturen könnten danach tetramere Moleküleinheiten, über Halogen verbrückt, mit anderen Tetrameren kettenförmige Anordnungen ausbilden.

Wir haben mit der Kristallstrukturbearbeitung dieser Verbindungen begonnen, und es konnten sowohl dimere [Haase (1970, 1973), siehe auch Pajunen & Lehtonen (1971), Mergehenn & Haase (1975)] als auch tetramere, kubanähnliche Strukturtypen (Haase, 1970, 1973) nachgewiesen werden. Eine weitere Struktur dieser Verbindungsklasse, bei der dimere Moleküleinheiten über Brombrücken verbunden zu einer 'polymeren' Anordnung zusammentreten, wurde von Mergehenn, Merz & Haase (1975) mitgeteilt.

Für die hier zu beschreibenden Kristallstrukturen wurde von Uhlig & Staiger eine oligomere Anordnung erwartet. Neben der hellgrünen Modifikation von Bromo-(2-dibutylaminoäthanolato)kupfer(II), von uns als  $\gamma$ -CuBuBr bezeichnet, existiert nach Uhlig & Staiger noch eine dunkelgrüne Form ( $\alpha$ -CuBuBr), für die eine dimere Molekülstruktur mit antiferromagnetischer Spinkopplung erwartet (Uhlig & Staiger)

wurde. Dieser Strukturvorschlag konnte von uns (Mergehenn & Haase, 1975) bestätigt werden. Chloro-(2-dibutylaminoäthanolato)kupfer(II) wird in der Folge als CuBuCl bezeichnet.

### Experimentelles

Die nach Hein & Beerstecher hergestellten Substanzen wurden aus absolutem Äthanol umkristallisiert. Bei CuBuCl entstanden nur hellgrüne Kristalle mit der Prismenachse parallel [001]. Bei der Bromverbindung fielen beide Modifikationen an. Die hellgrüne Form besitzt den Kristallhabitus des CuBuCl. Beide Kristallformen des CuBuBr wurden durch sorgfältige Auslese unter dem Mikroskop getrennt.

Die Gitterparameter (im Abstract) wurden an einem Philips-Vierkreis-Diffraktometer PW 1100 durch Verfeinerung der Orientierungsmatrizen aus zugehörigen Daten von je 20 starken Reflexen erhalten. Die Dichten wurden nach der Verdrängungsmethode in Wasser bestimmt (CuBuCl:  $D_m = 1,34$  (3) g cm<sup>-3</sup>,  $D_c = 1,37$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$ : 1144, Volumen der Elementarzelle: 2657 Å<sup>3</sup>;  $\gamma$ -CuBuBr:  $D_m = 1,53$  (3) g cm<sup>-3</sup>,  $D_c = 1,55$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$ : 1288,  $V = 2711$  Å<sup>3</sup>). In der Elementarzelle sind jeweils 8 Formeleinheiten  $C_{10}H_{22}NOCuX$  enthalten.

Für die Strukturanalyse wurden alle unabhängigen Reflexe im Messbereich  $2^\circ \leq \theta \leq 21^\circ$  vermessen (Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan-Verfahren, Messzeit pro Reflex: 40 s, Messzeit pro Untergrund:  $2 \times 10$  s). Für die Rechnungen wurden nur die 4331 bzw. 3915 Reflexe mit  $I \geq 1\sigma(I)$  verwendet. Aus den

Tabelle 1. Orts- und Temperaturparameter ( $\times 10^3$ )

Jeweils erste Zeile: (I), jeweils zweite Zeile: (II).

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	0,2668 (1)	0,0629 (1)	0,4134 (1)	45 (1)	32 (1)	49 (1)	6 (1)	18 (1)	13 (1)
	0,2620 (1)	0,0666 (1)	0,4022 (2)	48 (1)	33 (1)	44 (1)	11 (1)	24 (1)	9 (1)
Cu(2)	0,3909 (1)	0,2068 (1)	-0,3317 (1)	49 (1)	45 (1)	42 (1)	7 (1)	11 (1)	22 (1)
	0,3877 (1)	0,2098 (1)	-0,3356 (2)	53 (1)	46 (1)	38 (1)	13 (1)	20 (1)	18 (1)
Cu(3)	0,4288 (1)	0,2546 (1)	0,4165 (2)	45 (1)	43 (1)	47 (1)	12 (1)	10 (1)	5 (1)
	0,4273 (1)	0,2547 (1)	0,4149 (2)	48 (1)	44 (1)	42 (1)	17 (1)	20 (1)	4 (1)
Cu(4)	0,2211 (1)	0,2263 (1)	0,4907 (2)	42 (1)	33 (1)	58 (1)	4 (1)	5 (1)	16 (1)
	0,2161 (1)	0,2287 (1)	0,4855 (2)	46 (1)	36 (1)	56 (1)	11 (1)	18 (1)	12 (1)
Cl(1)	0,3295 (3)	0,0094 (2)	0,2847 (3)	63 (3)	50 (2)	61 (2)	5 (2)	26 (2)	26 (2)
Br(1)	0,3319 (1)	0,0108 (1)	0,2687 (2)	73 (1)	57 (1)	59 (1)	13 (1)	37 (1)	26 (1)
Cl(2)	0,3507 (3)	0,2480 (3)	-0,1695 (3)	108 (4)	84 (3)	47 (3)	10 (2)	26 (2)	58 (3)
Br(2)	0,3391 (2)	0,2500 (1)	-0,1655 (2)	107 (2)	88 (2)	51 (1)	19 (1)	38 (1)	49 (1)
Cl(3)	-0,4279 (3)	0,3582 (3)	-0,4912 (4)	52 (3)	56 (3)	77 (3)	11 (2)	4 (2)	-5 (2)
Br(3)	-0,4218 (1)	0,3652 (1)	-0,4813 (2)	58 (1)	63 (1)	71 (1)	20 (1)	20 (1)	-8 (1)
Cl(4)	0,0738 (3)	0,1542 (3)	0,3823 (4)	44 (2)	61 (3)	81 (3)	12 (2)	0 (2)	18 (2)
Br(4)	0,0622 (1)	0,1539 (1)	0,3615 (2)	49 (1)	64 (1)	84 (2)	18 (1)	13 (1)	12 (1)
O(1)	0,2354 (6)	0,1159 (5)	-0,4561 (7)	49 (6)	34 (5)	50 (6)	6 (4)	19 (5)	13 (4)
	0,2315 (7)	0,1198 (6)	-0,4663 (8)	57 (7)	35 (6)	50 (7)	7 (5)	21 (6)	15 (6)
O(2)	0,4217 (6)	0,1655 (6)	-0,4747 (7)	44 (6)	49 (6)	46 (6)	10 (5)	9 (5)	18 (5)
	0,4220 (7)	0,1699 (7)	-0,4746 (9)	53 (7)	47 (7)	48 (7)	17 (6)	23 (6)	21 (6)
O(3)	0,2945 (6)	0,1821 (6)	0,3518 (7)	45 (6)	43 (6)	43 (6)	8 (4)	4 (4)	14 (5)
	0,2932 (7)	0,1836 (6)	0,3491 (8)	62 (8)	46 (7)	28 (6)	14 (5)	17 (6)	23 (6)
O(4)	0,3537 (6)	0,2898 (6)	-0,4264 (7)	53 (6)	36 (6)	52 (6)	3 (4)	10 (5)	14 (5)
	0,3476 (7)	0,2901 (7)	-0,4280 (9)	57 (8)	43 (7)	55 (7)	16 (6)	27 (6)	16 (6)
N(1)	0,1723 (7)	-0,0577 (6)	0,4463 (9)	54 (7)	27 (6)	49 (7)	3 (5)	5 (6)	17 (5)
	0,1717 (9)	-0,0528 (8)	0,4365 (12)	52 (9)	28 (8)	74 (11)	18 (7)	30 (8)	15 (7)
N(2)	0,4818 (8)	0,1541 (8)	-0,2451 (10)	67 (9)	48 (8)	52 (8)	8 (6)	8 (6)	27 (7)
	0,4776 (10)	0,1558 (9)	-0,2509 (12)	61 (10)	53 (10)	68 (11)	18 (9)	18 (9)	19 (8)
N(3)	0,4301 (8)	0,2915 (8)	0,2549 (10)	57 (8)	51 (8)	63 (8)	3 (7)	24 (7)	6 (7)
	0,4270 (10)	0,2956 (9)	0,2541 (11)	62 (10)	51 (10)	54 (10)	23 (8)	29 (8)	9 (8)
N(4)	0,2119 (9)	0,3482 (7)	-0,4710 (11)	63 (9)	36 (7)	85 (10)	7 (7)	14 (7)	24 (7)
	0,2053 (10)	0,3489 (9)	-0,4770 (13)	63 (11)	51 (10)	84 (12)	24 (9)	26 (9)	25 (9)
C(111)	0,0745 (9)	-0,0782 (9)	0,3708 (11)	41 (9)	45 (9)	47 (9)	-4 (7)	-9 (7)	14 (7)
	0,0733 (10)	-0,0773 (11)	0,3611 (14)	28 (10)	67 (12)	44 (11)	2 (9)	5 (8)	8 (9)
C(112)	0,0705 (11)	-0,0984 (11)	0,2367 (13)	73 (12)	88 (13)	46 (10)	-6 (9)	-2 (8)	34 (10)
	0,0700 (14)	-0,1004 (13)	0,2281 (18)	72 (15)	83 (16)	87 (16)	-13 (13)	-8 (13)	22 (12)
C(113)	-0,0280 (13)	-0,1051 (15)	0,1707 (16)	76 (13)	165 (21)	83 (14)	-12 (13)	-20 (11)	67 (14)
	-0,0321 (15)	-0,1123 (17)	0,1592 (19)	83 (17)	166 (24)	73 (16)	-19 (16)	-8 (13)	52 (17)
C(114)	-0,0408 (17)	-0,1341 (20)	0,0358 (16)	132 (20)	267 (32)	50 (13)	-14 (16)	-32 (12)	95 (21)
	-0,0490 (20)	-0,1459 (21)	0,0339 (21)	149 (26)	234 (34)	72 (18)	14 (20)	-20 (18)	85 (25)
C(121)	0,2041 (11)	-0,1351 (9)	0,4325 (13)	74 (11)	34 (9)	71 (10)	9 (7)	19 (8)	26 (8)
	0,2078 (12)	-0,1260 (11)	0,4287 (16)	60 (12)	50 (12)	87 (14)	28 (10)	34 (11)	26 (10)
C(122)	0,1358 (11)	-0,2229 (9)	0,4667 (14)	69 (11)	38 (9)	88 (12)	18 (8)	18 (9)	9 (8)
	0,1419 (14)	-0,2130 (11)	0,4616 (18)	86 (15)	38 (12)	122 (18)	34 (12)	41 (13)	8 (11)
C(123)	0,1818 (15)	-0,2919 (11)	0,4490 (17)	152 (18)	45 (11)	115 (15)	25 (10)	39 (13)	58 (12)
	0,1907 (15)	-0,2806 (12)	0,4530 (18)	110 (18)	59 (14)	110 (17)	35 (12)	38 (14)	50 (13)
C(124)	0,1177 (18)	-0,3830 (12)	0,4845 (22)	178 (23)	33 (11)	190 (24)	15 (13)	30 (19)	36 (13)
	0,1279 (19)	-0,3717 (13)	0,4843 (24)	173 (25)	41 (14)	198 (27)	43 (16)	63 (21)	44 (16)
C(11)	0,1678 (10)	-0,0378 (8)	-0,4292 (11)	59 (9)	30 (8)	50 (9)	1 (7)	11 (7)	15 (7)
	0,1692 (12)	-0,0312 (10)	-0,4369 (13)	73 (13)	41 (11)	37 (10)	16 (8)	35 (9)	2 (9)
C(12)	0,1607 (10)	0,0518 (8)	-0,4072 (11)	65 (10)	26 (8)	49 (9)	11 (6)	23 (7)	12 (7)
	0,1562 (12)	0,0560 (11)	-0,4210 (14)	82 (14)	46 (12)	65 (12)	31 (10)	62 (11)	14 (11)
C(211)	-0,4262 (10)	0,2388 (10)	-0,2087 (13)	51 (10)	52 (10)	67 (11)	-10 (8)	-5 (8)	18 (8)
	-0,4302 (12)	0,2395 (10)	-0,2065 (14)	62 (13)	39 (11)	51 (12)	5 (9)	13 (10)	7 (10)
C(212)	-0,3354 (11)	0,2224 (12)	-0,1666 (16)	49 (11)	85 (13)	91 (13)	-19 (11)	-8 (9)	24 (10)
	-0,3404 (14)	0,2219 (14)	-0,1641 (17)	62 (14)	101 (18)	81 (15)	1 (13)	-7 (12)	50 (14)
C(213)	-0,2518 (12)	0,3113 (13)	-0,1347 (17)	49 (11)	90 (14)	112 (16)	-13 (12)	12 (10)	16 (11)
	-0,2579 (14)	0,3106 (13)	-0,1301 (19)	54 (14)	79 (16)	100 (17)	-13 (13)	1 (13)	9 (13)
C(214)	-0,1567 (15)	0,2992 (17)	-0,0955 (19)	83 (16)	154 (22)	111 (17)	-15 (15)	-12 (13)	47 (15)
	-0,1653 (17)	0,2989 (19)	-0,0966 (21)	73 (18)	181 (28)	107 (21)	6 (19)	-3 (16)	26 (18)
C(221)	0,4610 (11)	0,1100 (10)	-0,1334 (13)	74 (12)	64 (11)	52 (10)	14 (8)	2 (9)	28 (10)
	0,4564 (14)	0,1089 (11)	-0,1449 (15)	97 (16)	52 (12)	52 (12)	23 (10)	31 (11)	26 (12)
C(222)	0,3563 (12)	0,0359 (11)	-0,1619 (14)	83 (13)	64 (11)	60 (11)	29 (9)	16 (9)	24 (10)
	0,3533 (14)	0,0369 (12)	-0,1735 (16)	85 (16)	63 (14)	55 (13)	25 (11)	28 (11)	7 (12)
C(223)	0,3294 (15)	0,0107 (13)	-0,0457 (15)	121 (18)	94 (15)	61 (12)	16 (11)	17 (12)	18 (13)
	0,3292 (19)	0,0130 (15)	-0,0597 (18)	152 (24)	94 (18)	65 (15)	37 (13)	41 (16)	11 (17)
C(224)	0,2270 (16)	-0,0538 (16)	-0,0607 (19)	100 (17)	136 (20)	112 (18)	34 (15)	45 (14)	24 (15)
	0,2194 (19)	-0,0519 (18)	-0,0879 (23)	129 (24)	134 (24)	138 (24)	70 (20)	46 (20)	-12 (19)
C(21)	0,4847 (11)	0,0866 (10)	-0,3379 (12)	68 (11)	56 (10)	50 (10)	3 (8)	0 (8)	31 (9)
	0,4793 (13)	0,0916 (12)	-0,3470 (15)	91 (15)	62 (13)	45 (12)	10 (10)	19 (11)	40 (12)

Tabelle 1 (Fort.)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
C(22)	0,4978 (10)	0,1311 (10)	-0,4505 (12)	62 (10)	68 (10)	48 (9)	20 (8)	11 (8)	45 (9)
	0,4939 (12)	0,1357 (11)	-0,4533 (14)	54 (12)	64 (12)	49 (11)	28 (10)	28 (9)	37 (10)
C(311)	-0,4772 (12)	0,3115 (13)	0,2161 (16)	70 (12)	109 (15)	97 (14)	41 (12)	52 (11)	49 (12)
	-0,4809 (15)	0,3115 (14)	0,2146 (17)	76 (15)	94 (17)	79 (15)	32 (13)	48 (12)	26 (13)
C(312)	-0,4454 (14)	0,2341 (15)	0,2331 (20)	94 (16)	142 (20)	146 (19)	54 (16)	68 (14)	84 (15)
	-0,4450 (16)	0,2367 (17)	0,2341 (24)	93 (19)	121 (21)	194 (28)	51 (20)	94 (19)	64 (17)
C(313)	-0,3507 (12)	0,2559 (12)	0,1899 (15)	87 (13)	88 (13)	89 (13)	19 (10)	23 (10)	45 (11)
	-0,3522 (14)	0,2588 (13)	0,1865 (17)	90 (16)	88 (16)	87 (15)	21 (12)	25 (12)	44 (13)
C(314)	-0,3203 (12)	0,1770 (12)	0,2034 (15)	87 (13)	98 (13)	87 (13)	15 (10)	21 (10)	42 (11)
	-0,3164 (14)	0,1842 (13)	0,2015 (17)	89 (15)	97 (16)	88 (15)	14 (12)	24 (12)	39 (13)
C(321)	0,4061 (13)	0,3734 (10)	0,2531 (14)	104 (14)	53 (10)	73 (12)	31 (9)	27 (10)	48 (10)
	0,4061 (14)	0,3764 (11)	0,2601 (15)	109 (17)	39 (12)	62 (13)	29 (10)	34 (12)	28 (11)
C(322)	0,4020 (17)	0,4077 (15)	0,1339 (16)	181 (23)	141 (19)	74 (13)	61 (13)	64 (14)	110 (18)
	0,4010 (21)	0,4120 (16)	0,1406 (18)	244 (32)	107 (19)	68 (16)	52 (14)	69 (18)	115 (22)
C(323)	0,3770 (14)	0,4889 (12)	0,1348 (16)	113 (16)	79 (14)	89 (14)	24 (11)	20 (12)	50 (12)
	0,3794 (19)	0,4866 (15)	0,1405 (19)	194 (28)	95 (19)	84 (17)	43 (15)	44 (17)	95 (19)
C(324)	0,3792 (14)	-0,4727 (13)	0,0220 (17)	118 (17)	94 (15)	96 (15)	59 (12)	25 (12)	50 (13)
	0,3783 (16)	-0,4759 (15)	0,0260 (20)	119 (20)	99 (18)	106 (19)	59 (15)	44 (16)	48 (16)
C(31)	0,3498 (10)	0,2125 (11)	0,1719 (12)	41 (9)	76 (12)	49 (10)	4 (8)	9 (8)	5 (8)
	0,3508 (12)	0,2184 (11)	0,1747 (15)	56 (13)	50 (12)	64 (13)	12 (10)	20 (11)	-1 (10)
C(32)	0,2633 (11)	0,1819 (10)	0,2287 (12)	71 (11)	60 (10)	35 (9)	17 (7)	1 (8)	27 (9)
	0,2635 (11)	0,1885 (11)	0,2284 (15)	42 (11)	54 (12)	52 (12)	17 (9)	7 (9)	2 (9)
C(411)	0,1750 (11)	0,3338 (10)	-0,3562 (13)	70 (11)	51 (10)	63 (10)	5 (8)	24 (9)	25 (9)
	0,1678 (13)	0,3332 (12)	-0,3645 (16)	86 (15)	63 (14)	67 (13)	14 (11)	40 (12)	28 (12)
C(412)	0,1728 (13)	0,4154 (12)	-0,2927 (16)	87 (13)	87 (14)	85 (13)	3 (11)	37 (11)	36 (11)
	0,1669 (16)	0,4182 (14)	-0,3006 (20)	100 (18)	87 (17)	107 (18)	9 (14)	57 (15)	35 (14)
C(413)	0,1254 (14)	0,3886 (13)	-0,1908 (18)	101 (16)	94 (16)	113 (17)	-29 (13)	37 (13)	21 (13)
	0,1175 (19)	0,3917 (17)	-0,1994 (25)	151 (26)	112 (22)	163 (27)	-32 (20)	91 (22)	33 (19)
C(414)	0,1066 (18)	0,4656 (19)	-0,1303 (24)	134 (22)	173 (26)	170 (25)	-77 (21)	43 (18)	48 (19)
	0,1074 (21)	0,4683 (21)	-0,1328 (26)	166 (29)	186 (31)	163 (28)	-49 (24)	65 (23)	68 (25)
C(421)	0,1453 (12)	0,3732 (10)	0,4425 (15)	87 (13)	64 (11)	82 (12)	19 (9)	16 (10)	50 (10)
	0,1418 (15)	0,3768 (13)	0,4386 (17)	105 (17)	87 (16)	58 (14)	22 (12)	21 (13)	63 (14)
C(422)	0,1714 (14)	0,3768 (13)	0,3180 (15)	115 (16)	121 (17)	70 (13)	44 (12)	10 (11)	76 (14)
	0,1682 (17)	0,3838 (15)	0,3233 (20)	120 (20)	109 (19)	99 (19)	49 (15)	10 (16)	73 (16)
C(423)	0,0945 (12)	0,4002 (12)	0,2343 (15)	98 (14)	105 (14)	70 (12)	17 (10)	17 (10)	46 (11)
	0,0925 (15)	0,4077 (13)	0,2377 (17)	106 (17)	104 (17)	69 (15)	22 (13)	28 (13)	45 (14)
C(424)	0,1194 (13)	0,4062 (13)	0,1114 (16)	99 (14)	106 (14)	99 (14)	13 (11)	15 (11)	41 (12)
	0,1190 (15)	0,4153 (14)	0,1180 (19)	107 (18)	110 (17)	98 (17)	19 (14)	18 (14)	45 (14)
C(41)	0,3125 (10)	0,4153 (9)	-0,4513 (14)	55 (10)	28 (8)	99 (13)	9 (8)	8 (9)	14 (8)
	0,3057 (13)	0,4146 (10)	-0,4541 (17)	63 (13)	32 (11)	106 (16)	23 (11)	40 (12)	19 (10)
C(42)	0,3792 (11)	0,3808 (9)	-0,3785 (14)	76 (11)	30 (9)	80 (12)	-7 (8)	5 (9)	18 (8)
	0,3739 (12)	0,3818 (10)	-0,3742 (16)	64 (13)	25 (11)	90 (14)	4 (10)	20 (11)	11 (9)

Die Form der thermischen Ellipsoide ist  $q(h, k, l) = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^* + \dots)]$ .

Reflexintensitäten und den Gitterparametern folgte, dass beide Verbindungen isomorph sind. Die Intensitätsstatistiken führten auf die Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

Die Strukturbestimmung wurde hauptsächlich mit einem Programmsystem von G. Sheldrick (Cambridge) und E. Oeser (Darmstadt) an den Rechnern TR 440, GMD Darmstadt, und IBM 370/168 der TH Darmstadt ausgeführt. Einige Berechnungen erfolgten am IBM-Rechner 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften der Universität Marburg nach einem Block-Diagonalmatrix-Programm. Als Formfaktoren wurden die bei Cromer & Waber (1965) verwendet. Durch Vergleich der beiden dreidimensionalen Pattersondiagramme konnten die Cu- und Cl- bzw. Br-Lagen bestimmt werden, die weiteren Atomlagen wurden durch Fourier-, Differenz-Fourier- und Kleinste-Quadrate-Berechnungen, getrennt für beide Verbindungen ausgeführt, erhalten. Zur Begrenzung der Rechenzeit wurde eine Blockbildung vorgenommen, indem bei den Berechnungen mit anisotropen Temperaturparametern

pro Zyklus nur je  $\frac{1}{4}$  der zu variierenden 505 Parameter freigegeben wurden (ohne H-Atome). Die abschließenden Orts- und Temperaturparameter bei einem  $R$ -Wert von 0,084 bzw. 0,071 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.\* Einige Temperaturparameter, insbesondere bei den endständigen C-Atomen der Butylkette, sind extrem hoch. Beide Strukturbestimmungen führten zu nahezu übereinstimmenden Werten (vergl. Tabellen 1-6).

### Diskussion

Je vier Formeleinheiten  $C_{10}H_{22}NOCuX$  bilden ein Molekül (Fig. 1) mit  $Cu_4O_4$ -Grundgerüst aus, das zur Reihe der Cluster-Strukturen vom Kubantyp zu zählen ist. Die Kubanstruktur ist jedoch stark verzerrt. Das tetramere Molekül weist im Kristall keine

\* Die Liste der Strukturformfaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30921: 13 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Begrenzungsebenen des  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Clusters und Abstände in Å der Atome von diesen Ebenen; 1. Angabe: (I), 2. Angabe: (II)

Ebene 1: Cu(1), Cu(2), O(1), O(2)			
$-4,44x + 14,44y - 5,98z - 6,70 = 0$ ; $-4,15x + 14,72y - 6,05z - 7,00 = 0$			
Cu(1):	0,062,	0,056;	Cu(2): 0,061, 0,056
O(1):	-0,062,	-0,057;	O(2): -0,061, -0,055
Ebene 2: Cu(1), Cu(4), O(1), O(3)			
$11,40x + 1,36y + 4,13z - 11,93 = 0$ ; $11,33x + 1,13y + 4,35z - 11,87 = 0$			
Cu(1):	0,124,	0,142;	Cu(4): 0,104, 0,117
O(1):	-0,129,	-0,146;	O(3): -0,100, -0,113
Ebene 3: Cu(3), Cu(4), O(3), O(4)			
$-4,10x + 14,49y - 5,93z - 5,06 = 0$ ; $-3,86x + 14,72y - 6,07z - 5,28 = 0$			
Cu(3):	-0,057,	-0,063;	Cu(4): -0,059, -0,066
O(3):	0,060,	0,067;	O(4): 0,056, 0,062
Ebene 4: Cu(2), Cu(3), O(2), O(4)			
$10,37x + 4,94y + 2,58z - 11,21 = 0$ ; $10,01x + 5,47y + 2,67z - 11,46 = 0$			
Cu(2):	-0,124,	-0,120;	Cu(3): -0,102, -0,096
O(2):	0,130,	0,126;	O(4): 0,096, 0,089
Ebene 5: Cu(1), Cu(3), O(2), O(3)			
$-10,66x + 8,75y + 8,50z - 5,27 = 0$ ; $-10,84x + 8,81y + 8,39z - 5,13 = 0$			
Cu(1):	0,099,	0,107;	Cu(3): 0,123, 0,135
O(2):	-0,098,	-0,102;	O(3): -0,124, -0,140
Ebene 6: Cu(2), Cu(4), O(1), O(4)			
$-9,92x + 4,92y + 9,95z - 1,23 = 0$ ; $-10,06x + 4,44y + 10,03z - 0,79 = 0$			
Cu(2):	-0,073,	-0,073;	Cu(4): -0,087, -0,088
O(1):	0,069,	0,068;	O(4): 0,092, 0,093

Eigensymmetrie auf. Am  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Grundgerüst wird eine  $S_4$ -Pseudosymmetrie grob angenähert (Fig. 2).

Die besten Ebenen, die den  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Cluster begrenzen, enthält Tabelle 2. Die Winkel zwischen den Ebenennormalen liegen zwischen  $80$  und  $89^\circ$  bzw.  $163$  und  $179^\circ$ . Die Sauerstoffatome liegen alle um  $0,06$ – $0,14$  Å innerhalb, die Cu-Atome um etwa den gleichen Betrag ausserhalb des von den Ebenen begrenzten Clusters.

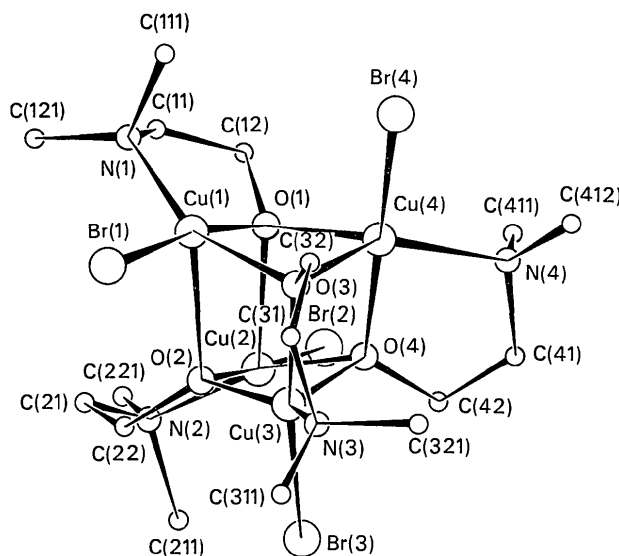
Die Kupferatome bilden im Molekül ein verzerrtes Tetraeder mit vier kurzen (Mittelwerte  $3,164$  (2) bzw.  $3,179$  (3) Å) und zwei langen Abständen (Mittelwerte  $3,391$  (2) bzw.  $3,447$  (3) Å) (Tabelle 3) aus. Von den Winkeln an den Tetraederecken sind jeweils zwei kleiner als  $60^\circ$  (Mittelwerte  $57,6$  bzw.  $57,2^\circ$ ) und je einer grösser (Mittelwerte  $64,8$  bzw.  $65,7^\circ$ ). Das  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder – und damit das ganze Molekül – ist bei  $\gamma$ -CuBuBr etwas stärker verzerrt als bei CuBuCl. Während die vier kurzen Cu–Cu-Abstände beider Moleküle im Mittel nahezu übereinstimmen (Differenz  $0,015$  Å), unterscheiden sich die beiden langen Abstände im Mittel um  $0,056$  Å.

Interessant ist der Vergleich mit der ebenfalls tetrameren, kubanähnlichen Molekülstruktur des Chloro-(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II), in der Folge als CuEtCl abgekürzt (Haase, 1970, 1973), bei der zwei kurze Cu–Cu-Abstände (Mittel  $2,937$  (2) Å) und  $2 \times 2$  lange Cu–Cu-Abstände (Mittel  $3,443$  (2) Å) nachgewiesen wurden.

Nach Haase (1970, 1973) bzw. Fig. 2 und Tabelle 4 enthalten die  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Grundgerüste beider Strukturen je acht kurze (Mittelwerte: CuEtCl  $1,971$  (7) Å, CuBuCl

Tabelle 3. Cu–Cu-Abstände in Å

	(I)	(II)
Cu(1)–Cu(2)	3,417 (2)	3,477 (3)
–Cu(3)	3,166 (2)	3,179 (3)
–Cu(4)	3,128 (2)	3,134 (3)
Cu(2)–Cu(3)	3,181 (2)	3,196 (3)
–Cu(4)	3,183 (2)	3,206 (3)
Cu(3)–Cu(4)	3,365 (2)	3,416 (3)

Fig. 1. Molekülstruktur von  $\gamma$ -Bromo-(2-dibutylaminoäthanolato)kupfer(II) (von den Butylketten ist jeweils nur das erste C-Atom gezeichnet).

1,977 (8) Å,  $\gamma$ -CuBuBr 1,963 (10) Å) und je vier lange Cu–O–Abstände (Mittelwerte: CuEtCl 2,463 (7) Å, CuBuCl 2,428 (8) Å,  $\gamma$ -CuBuBr 2,480 (10) Å), die entsprechend der (Pseudo-)Symmetrie der Moleküle unterschiedlich verteilt sind. Das Gesamtmittel der Cu–Cu–Abstände ist bei allen Strukturen nahezu gleich (CuEtCl 3,274 (2), CuBuCl 3,240 (2),  $\gamma$ -CuBuBr 3,268 (3) Å). Die Unterschiede zwischen beiden Strukturtypen können zu Hinweisen über Art und

Weise der Molekülbildung aus den Lösungen führen. Über diese Probleme wird derzeit von uns gearbeitet.

CuEtCl und CuBuCl bzw.  $\gamma$ -CuBuBr verhalten sich auch magnetisch unterschiedlich, wie Suszeptibilitätsmessungen  $\chi = \chi(T)$  bis zu 3 K ergaben (Merz, Haase & Keller, 1975a). Während CuEtCl im Grundzustand antiferromagnetisch zwischen den paramagnetischen Zentren koppelt, koppeln CuBuCl und  $\gamma$ -CuBuBr im Grundzustand ferromagnetisch.

Tabelle 4. Cu–Ligand–Abstände (Å) und Winkel (°) an den Cu-Atomen (I): CuBuCl, (II):  $\gamma$ -CuBuBr (X=Cl bzw. Br)

Cu(1)	(I)	(II)	Cu(3)	(I)	(II)
Cu(1)–X(1)	2,231 (4)	2,372 (3)	Cu(3)–X(3)	2,240 (4)	2,395 (3)
–O(1)	1,931 (8)	1,934 (10)	–O(3)	1,940 (8)	1,940 (10)
–O(2)	2,414 (8)	2,515 (10)	–O(4)	2,490 (9)	2,550 (10)
–O(3)	2,027 (8)	1,987 (9)	–O(2)	1,970 (8)	1,971 (10)
–N(1)	2,062 (10)	2,072 (12)	–N(3)	2,013 (11)	2,058 (12)
X(1)–Cu(1)–O(1)	169,4 (3)	167,7 (3)	X(3)–Cu(3)–O(3)	167,7 (3)	166,2 (3)
–O(2)	92,6 (2)	92,1 (2)	–O(4)	91,4 (2)	91,0 (2)
–O(3)	95,0 (3)	94,9 (3)	–O(2)	97,0 (3)	95,8 (3)
–N(1)	98,5 (3)	98,7 (3)	–N(3)	97,5 (3)	97,5 (4)
O(1)–Cu(1)–O(2)	77,6 (3)	76,3 (4)	O(3)–Cu(3)–O(4)	78,1 (3)	76,9 (4)
–O(3)	86,0 (3)	85,9 (4)	–O(2)	86,1 (3)	86,9 (4)
–N(1)	85,4 (4)	85,3 (4)	–N(3)	84,9 (4)	85,1 (4)
O(2)–Cu(1)–O(3)	73,3 (3)	72,3 (3)	O(4)–Cu(3)–O(2)	73,2 (3)	72,1 (4)
–N(1)	131,2 (3)	127,8 (4)	–N(3)	130,7 (4)	128,1 (4)
O(3)–Cu(1)–N(1)	151,0 (4)	154,8 (4)	O(2)–Cu(3)–N(3)	151,5 (4)	155,4 (5)
Cu(2)			Cu(4)		
Cu(2)–X(2)	2,238 (4)	2,393 (3)	Cu(4)–X(4)	2,225 (4)	2,369 (3)
–O(2)	1,964 (9)	1,949 (10)	–O(4)	1,948 (8)	1,943 (10)
–O(1)	2,426 (8)	2,460 (10)	–O(3)	2,367 (8)	2,395 (10)
–O(4)	1,983 (8)	1,975 (10)	–O(1)	2,014 (8)	2,005 (10)
–N(2)	2,070 (11)	2,068 (13)	–N(4)	2,072 (11)	2,065 (13)
X(2)–Cu(2)–O(2)	177,5 (3)	176,6 (3)	X(4)–Cu(4)–O(4)	175,2 (3)	173,9 (3)
–O(1)	101,3 (2)	100,2 (2)	–O(3)	94,6 (2)	93,6 (2)
–O(4)	95,0 (3)	94,7 (3)	–O(1)	95,8 (3)	96,2 (3)
–N(2)	95,3 (3)	96,1 (4)	–N(4)	96,9 (3)	96,8 (4)
O(2)–Cu(2)–O(1)	76,7 (3)	77,5 (4)	O(4)–Cu(4)–O(3)	81,1 (3)	80,8 (4)
–O(4)	86,0 (3)	87,0 (4)	–O(1)	85,1 (3)	84,7 (4)
–N(2)	84,6 (4)	83,3 (5)	–N(4)	84,4 (4)	85,1 (5)
O(1)–Cu(2)–O(4)	74,1 (3)	72,8 (4)	O(3)–Cu(4)–O(1)	75,7 (3)	74,1 (4)
–N(2)	123,8 (4)	123,2 (4)	–N(4)	129,8 (4)	129,8 (5)
O(4)–Cu(2)–N(2)	156,8 (4)	158,5 (5)	O(1)–Cu(4)–N(4)	150,1 (4)	151,7 (5)

Tabelle 5. Beste Ebenen berechnet aus Cu(n), X(n), O(n), N(n), O(m) und Abstände der Atome in Å von diesen Ebenen; 1. Angabe: (I), 2. Angabe: (II)

Ebene 1: Cu(1), X(1), O(1), N(1), O(3)					
$11,41x - 3,50y + 6,03z - 8,74 = 0; 11,23x - 3,58y + 6,19z - 8,72 = 0$					
Cu(1):	–0,113,	–0,066;	X(1):	–0,238,	–0,224;
N(1):	0,346,	0,308;	O(3):	0,360,	0,331;
			O(1):	–0,355,	–0,348
			O(2):	–2,196,	–2,256
Ebene 2: Cu(2), X(2), O(2), N(2), O(4)					
$8,84x + 8,39y - 0,01z - 11,91 = 0; 8,60x + 8,74y + 0,28z - 12,15 = 0$					
Cu(2):	0,129,	0,109;	X(2):	0,140,	0,129;
N(2):	–0,232,	–0,216;	O(4):	–0,240,	–0,222;
			O(2):	0,203,	0,201
			O(1):	2,266,	2,275
Ebene 3: Cu(3), X(3), O(3), N(3), O(2)					
$-11,48x + 12,53y + 5,46z - 6,06 = 0; -11,61x + 12,40y + 5,47z - 5,85 = 0$					
Cu(3):	–0,088,	–0,051;	X(3):	–0,246,	–0,237;
N(3):	0,347,	0,319;	O(2):	0,353,	0,334;
			O(3):	–0,366,	–0,366
			O(4):	–2,249,	–2,276
Ebene 4: Cu(4), X(4), O(4), N(4), O(1)					
$-7,76x - 0,13y + 10,93z + 0,74 = 0; -8,20x - 0,49y + 10,89z + 1,33 = 0$					
Cu(4):	0,158,	0,135;	X(4):	0,192,	0,187;
N(4):	–0,315,	–0,304;	O(1):	–0,326,	–0,317;
			O(4):	0,291,	0,299
			O(3):	2,241,	2,231

Tabelle 6. Bindungsabstände in (Å) und -winkel in (°) zwischen bzw. an den Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatomen

O(1)	(I)	(II)	O(3)	(I)	(II)
O(1)—C(12)	1,47 (1)	1,47 (2)	O(3)—C(32)	1,43 (2)	1,43 (2)
Cu(1)—O(1)—Cu(2)	102,7 (3)	104,0 (4)	Cu(3)—O(3)—Cu(4)	102,3 (3)	103,5 (4)
—Cu(4)	104,9 (4)	105,4 (5)	—Cu(1)	105,9 (4)	108,1 (4)
—C(12)	114 (1)	113 (1)	—C(32)	115 (1)	113 (1)
Cu(2)—O(1)—Cu(4)	91,1 (3)	91,2 (3)	Cu(1)—O(3)—Cu(4)	90,5 (3)	90,8 (4)
—C(12)	121 (1)	120 (1)	—C(32)	119 (1)	120 (1)
Cu(4)—O(1)—C(12)	120 (1)	119 (1)	Cu(4)—O(3)—C(32)	121 (1)	118 (1)
O(2)			O(4)		
O(2)—C(22)	1,48 (2)	1,42 (2)	O(4)—C(42)	1,43 (2)	1,46 (2)
Cu(2)—O(2)—Cu(1)	102,1 (3)	101,6 (4)	Cu(4)—O(4)—Cu(3)	97,9 (3)	98,1 (4)
—Cu(3)	108,0 (4)	109,2 (5)	—Cu(2)	108,2 (4)	109,8 (5)
—C(22)	114 (1)	116 (1)	—C(42)	115 (1)	116 (1)
Cu(1)—O(2)—Cu(3)	91,9 (3)	89,4 (4)	Cu(2)—O(4)—Cu(3)	89,9 (3)	88,9 (4)
—C(22)	118 (1)	117 (1)	—C(42)	121 (1)	119 (1)
Cu(3)—O(2)—C(22)	120 (1)	120 (1)	Cu(3)—O(4)—C(42)	120 (1)	121 (1)
N(1)			N(3)		
N(1)—C(111)	1,52 (2)	1,51 (2)	N(3)—C(311)	1,51 (2)	1,52 (2)
—C(121)	1,53 (2)	1,51 (2)	—C(321)	1,52 (2)	1,48 (2)
—C(11)	1,49 (2)	1,52 (2)	—C(31)	1,53 (2)	1,48 (2)
Cu(1)—N(1)—C(111)	109 (1)	109 (1)	Cu(3)—N(3)—C(311)	115 (1)	114 (1)
—C(121)	114 (1)	114 (1)	—C(321)	108 (1)	108 (1)
—C(11)	103 (1)	103 (1)	—C(31)	105 (1)	102 (1)
C(111)—N(1)—C(121)	113 (1)	114 (1)	C(311)—N(3)—C(321)	110 (1)	111 (1)
—C(11)	107 (1)	108 (1)	—C(31)	110 (1)	108 (1)
C(121)—N(1)—C(11)	110 (1)	108 (1)	C(321)—N(3)—C(31)	109 (1)	114 (1)
N(2)			N(4)		
N(2)—C(211)	1,53 (2)	1,54 (2)	N(4)—C(411)	1,55 (2)	1,55 (2)
—C(221)	1,55 (2)	1,54 (2)	—C(421)	1,50 (2)	1,49 (2)
—C(21)	1,51 (2)	1,50 (2)	—C(41)	1,49 (2)	1,49 (2)
Cu(2)—N(2)—C(211)	100 (1)	101 (1)	Cu(4)—N(4)—C(411)	100 (1)	99 (1)
—C(221)	120 (1)	121 (1)	—C(421)	118 (1)	121 (1)
—C(21)	105 (1)	103 (1)	—C(41)	104 (1)	104 (1)
C(211)—N(2)—C(221)	108 (1)	107 (1)	C(411)—N(4)—C(421)	109 (1)	110 (1)
—C(21)	114 (1)	116 (1)	—C(41)	113 (1)	113 (1)
C(221)—N(2)—C(21)	110 (1)	109 (1)	C(421)—N(4)—C(41)	112 (1)	110 (1)
C(11)—C(12)	1,51 (2)	1,52 (2)	C(31)—C(32)	1,53 (2)	1,53 (2)
O(1)—C(12)—C(11)	106 (1)	106 (1)	O(3)—C(32)—C(31)	109 (1)	109 (1)
N(1)—C(11)—C(12)	111 (1)	108 (1)	N(3)—C(31)—C(32)	108 (1)	109 (1)
C(21)—C(22)	1,55 (2)	1,51 (2)	C(41)—C(42)	1,52 (2)	1,56 (2)
O(2)—C(22)—C(21)	105 (1)	105 (1)	O(4)—C(42)—C(41)	108 (1)	105 (1)
N(2)—C(21)—C(22)	108 (1)	109 (1)	N(4)—C(41)—C(42)	110 (1)	111 (1)
C(111)—C(112)	1,56 (2)	1,57 (2)	C(311)—C(312)	1,53 (2)	1,54 (3)
C(112)—C(113)	1,55 (2)	1,58 (3)	C(312)—C(313)	1,56 (2)	1,57 (3)
C(113)—C(114)	1,57 (3)	1,47 (3)*	C(313)—C(314)	1,54 (2)	1,53 (3)
C(121)—C(122)	1,55 (2)	1,55 (2)	C(321)—C(322)	1,53 (2)	1,57 (3)
C(122)—C(123)	1,57 (2)	1,57 (2)	C(322)—C(323)	1,51 (2)	1,39 (3)*
C(123)—C(124)	1,57 (3)	1,57 (3)	C(323)—C(324)	1,49 (2)	1,53 (3)
N(1)—C(111)—C(112)	112 (1)	112 (1)	N(3)—C(311)—C(312)	110 (1)	113 (2)
C(111)—C(112)—C(113)	106 (1)	106 (2)	C(311)—C(312)—C(313)	109 (2)	108 (2)
C(112)—C(113)—C(114)	109 (2)	111 (2)	C(312)—C(313)—C(314)	109 (1)	109 (2)
N(1)—C(121)—C(122)	113 (1)	113 (1)	N(3)—C(321)—C(322)	114 (1)	112 (2)
C(121)—C(122)—C(123)	105 (1)	107 (2)	C(321)—C(322)—C(323)	112 (2)	115 (2)
C(122)—C(123)—C(124)	108 (2)	110 (2)	C(322)—C(323)—C(324)	113 (2)	115 (2)
C(211)—C(212)	1,54 (2)	1,53 (2)	C(411)—C(412)	1,50 (2)	1,54 (3)
C(212)—C(213)	1,50 (2)	1,51 (3)	C(412)—C(413)	1,51 (2)	1,54 (3)
C(213)—C(214)	1,56 (3)	1,51 (3)	C(413)—C(414)	1,55 (3)	1,50 (3)
C(221)—C(222)	1,57 (2)	1,56 (2)	C(421)—C(422)	1,57 (2)	1,49 (3)
C(222)—C(223)	1,52 (2)	1,50 (3)	C(422)—C(423)	1,58 (2)	1,59 (3)
C(223)—C(224)	1,51 (3)	1,60 (3)	C(423)—C(424)	1,55 (2)	1,54 (3)
N(2)—C(211)—C(212)	115 (1)	115 (1)	N(4)—C(411)—C(412)	115 (1)	112 (2)
C(211)—C(212)—C(213)	109 (1)	107 (2)	C(411)—C(412)—C(413)	109 (2)	107 (2)
C(212)—C(213)—C(214)	111 (2)	111 (2)	C(412)—C(413)—C(414)	113 (2)	113 (3)
N(2)—C(221)—C(222)	109 (1)	111 (1)	N(4)—C(421)—C(422)	112 (1)	113 (2)
C(221)—C(222)—C(223)	108 (1)	108 (2)	C(421)—C(422)—C(423)	107 (1)	109 (2)
C(222)—C(223)—C(224)	113 (2)	108 (2)	C(422)—C(423)—C(424)	108 (1)	109 (2)

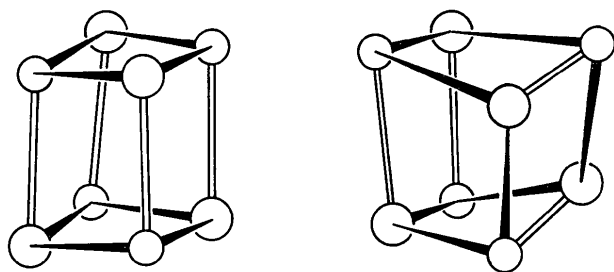


Fig. 2. Schematische Darstellung der  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Grundgerüste von  $\text{CuEtCl}$  (links) und  $\text{CuBuCl}$  bzw.  $\gamma\text{-CuBuBr}$  (rechts). Große Kreise: Cu; kleine Kreise: O. Voll ausgezeichnet: kurze Cu-O-Abstände; nicht ausgezeichnet: lange Cu-O-Abstände.

Eine gewisse Analogie dieser Strukturen besteht zu den Strukturen des  $\text{CuEIA}$  (Jäger, 1966). Bertrand & Kelley (1970) bestimmten die Kristallstruktur einer solvatfreien Modifikation. Hier liegen tetramere Moleküle mit  $S_4$ -Symmetrie und antiferromagnetischer Spinkopplung (Ginsberg, 1971; Merz, Haase & Keller, 1975b) zwischen den Zentren vor. Diese Struktur des  $\text{CuEIA}$  ist, bezogen auf das  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Grundgerüst, der Struktur des  $\text{CuEtCl}$  vergleichbar. Daneben existieren andere Strukturen, die ferromagnetische Spinkopplung (Merz, Haase & Keller, 1975b) zeigen. Für die Verbindung  $\text{CuEIA} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$  wurde ein im Prinzip dem  $\text{CuBuCl}$  bzw.  $\gamma\text{-CuBuBr}$  ähnliches  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Gerüst nachgewiesen (Merghehenn, Merz, Haase & Allmann, 1975). Die magnetischen Messungen an dieser Verbindung (während des Experiments verdunstete etwas Benzol, so dass nicht genau  $\text{CuEIA} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$  vermessen wurde) weisen ebenso auf ferromagnetische Spinkopplung wie bei einer weiteren Modifikation des  $\text{CuEIA}$ , die bisher nur als Pulver erhalten werden konnte (Merz, Haase & Keller, 1975b). Gemeinsames Merkmal der beiden antiferromagnetischen Strukturen ( $\text{CuEtCl}$ ,  $\text{CuEIA}$ ) ist, dass die Zusammenlagerung von zwei dimeren Molekülen zum tetrameren Cluster aus der tetrameren Molekülstruktur ableitbar ist, bei den ferromagnetischen Clustern dagegen mit der Molekülbildung eine grössere strukturelle und energetische Umlagerung verbunden sein muss.

In Tabelle 4 sind Cu-Ligand-Abstände und die Winkel an den Cu-Atomen zusammengestellt. Die Koordination am Kupfer ist fünffach, mit drei Sauerstoff-, einem Stickstoff- und einem Halogenliganden annähernd quadratisch-pyramidal. Die besten Ebenen die Pyramidengrundflächen unter Einschluss der jeweiligen Cu-Atome enthält Tabelle 5.

Die kurzen Cu-O-Abstände sind im Mittel *ca.* 0,05 Å länger als die der dimeren Strukturen (Haase, 1970, 1973; Pajunen & Lehtonen, 1971; Merghehenn, Merz & Haase, 1975; Merghehenn & Haase, 1975). Die Cu-N- und Cu-X-Abstände (Mittelwerte 2,054 (11) bzw. 2,066 (13) Å und 2,234 (4) bzw. 2,382 (3) Å) entsprechen den Erwartungswerten. Bemerkenswert ist, dass die Cu-Br-Abstände um *ca.* 0,03 Å grösser als die entsprechenden Abstände bei den dimeren Strukturen sind.

Alle weiteren Abstände und Winkel sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Sauerstoff ist vierfach koordiniert. Je ein Winkel am Sauerstoff ist nahe  $90^\circ$ , je zwei sind nahe  $120^\circ$ . In grober Annäherung kann man von einer  $sp^3$ -Hybridisierung sprechen. Die in Tabelle 6 mit \* gekennzeichneten C-C-Abstände bei  $\gamma\text{-CuBuBr}$  dürften – bedingt durch die hohen Temperaturbewegungen dieser Atome (s. Tabelle 1) – zu kurz berechnet sein. Die Butylkette C(121)–C(124) weist abweichend von den *anti*-Konformationen aller übrigen Butylketten einen C–C–C–C-Torsionswinkel von  $\sim 60^\circ$  auf (*gauche*-Konformation).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- BERTRAND, J. A. & KELLEY, J. A. (1970). *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 203–209.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GINSBERG, A. P. (1971). *Inorg. Chim. Acta Rev.* **5**, 45–68.
- HAASE, W. (1970). Habilitationsschrift, Univ. Marburg.
- HAASE, W. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3132–3148.
- HEIN, F. & BEERSTECHE, W. (1955). *Z. anorg. allgem. Chem.* **282**, 93–109.
- JÄGER, E. G. (1966). *Z. Chem.* **6**, 111–112.
- MERGEHENN, R. & HAASE, W. (1975). *Z. Naturforsch.* **306**, 155–158.
- MERGEHENN, R., MERZ, L. & HAASE, W. (1975). *Z. Naturforsch.* **306**, 14–18.
- MERGEHENN, R., MERZ, L., HAASE, W. & ALLMANN, R. (1975). In Vorbereitung.
- MERZ, L., HAASE, W. & KELLER, G. (1975a). In Vorbereitung.
- MERZ, L., HAASE, W. & KELLER, G. (1975b). In Vorbereitung.
- PAJUNEN, A. & LEHTONEN, M. (1971). *Suom. Kemistil.* **B44**, 200–206.
- UHLIG, E. & STAIGER, K. (1966). *Z. anorg. allgem. Chem.* **346**, 21–29.
- UHLIG, E. & STAIGER, K. (1968). *Z. anorg. allgem. Chem.* **360**, 39–49.