

## GERHARD N. SCHRAUZER und SIEGFRIED EICHLER

Zur Kenntnis von Bis-acrylnitril-nickel(0), VI<sup>1)</sup>**Über Komplexe von Kupfer(I)-halogeniden mit ungesättigten Nitrilen und einigen Olefinen. Modellversuche zum Bindungsproblem in Bis-acrylnitril-nickel(0)**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

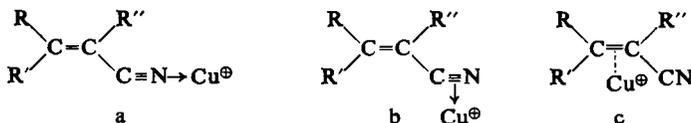
(Eingegangen am 12. Juli 1961)

Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des CuCl und CuBr mit einigen arylsubstituierten Derivaten des 1.1-Dicyan-äthylens werden mitgeteilt. Ähnlich wie beim Bis-acrylnitril-nickel(0) handelt es sich bei diesen Verbindungen um  $\pi$ -Komplexe, in denen das Cu<sup>I</sup>-Ion mit der olefinischen Doppelbindung des ungesättigten Nitrils in Wechselwirkung tritt. Weiterhin wird über Komplexe des CuCl und CuBr mit Norbornadien, Dicyclopentadien, Cyclooctadien-(1.5) und Cyclooctatetraen berichtet.

Chemische<sup>2)</sup> und IR-spektroskopische<sup>3)</sup> Befunde an Bis-acrylnitril-nickel(0) und analogen Komplexverbindungen<sup>4)</sup> sprechen dafür, daß die Liganden in diesen Verbindungen ähnlich wie in Metall-Olefin- $\pi$ -Komplexen über die olefinische Doppelbindung an das Nickelatom gebunden sind. In bezug auf dieses Bindungsproblem interessierte uns das Verhalten ungesättigter Nitrile gegenüber Cu<sup>I</sup>-Halogeniden. Hier sollten sich Analogien zu den Ni<sup>0</sup>-Komplexen ergeben, da das Cu<sup>I</sup>-Ion mit dem Ni<sup>0</sup> isoelektronisch ist und seine Neigung zur Bildung von Olefinkomplexen schon lange bekannt ist. In einem anderen Zusammenhang<sup>5)</sup> wurde die Darstellung von Acrylnitril-Komplexen des CuCl und CuBr mitgeteilt und auf die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse im Vergleich zum Bis-acrylnitril-nickel(0) hingewiesen. Zur weiteren Stützung unserer Strukturvorstellungen schien es angebracht, nach anderen Beispielen zu suchen. In der vorliegenden Veröffentlichung berichten wir über die Darstellung und Konstitution einer Anzahl von Komplexen des CuCl und CuBr mit Derivaten des 1.1-Dicyan-äthylens. Daneben werden auch einige Olefinkomplexe der Kupfer(I)-halogenide beschrieben, die wir zu Vergleichszwecken darstellten.

## A. ÜBER KOMPLEXE VON CuCl UND CuBr MIT DERIVATEN DES 1.1-DICYAN-ÄTHYLENS

Für die Wechselwirkung von ungesättigten Nitrilen mit dem Cu<sup>I</sup>-Ion gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten:



1) V. Mittell.: G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 1403 [1961].

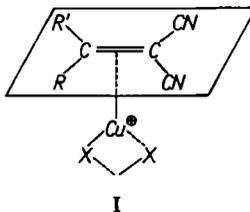
2) G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5310 [1959].

3) H. P. FRITZ und G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 650 [1961].

4) G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 642 [1961].

5) G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 1891 [1961].

Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen a, b und c ermöglicht die IR-Analyse. So müßte beim Vorliegen einer Struktur a eine Erhöhung der CN-Frequenz bei praktisch unveränderter Lage der C=C-Bande zu beobachten sein. Beispiele für diesen Komplextyp sind die Acrylnitril-Addukte des  $\text{PdCl}_2^{2,3)}$  und  $\text{CuCl}_2^{5)}$ , in denen die genannten Kriterien voll erfüllt werden und bei denen außerdem noch kaum Änderungen im Bereich der C-H-Deformationsschwingungen auftreten. Für die Existenz einer Verbindung mit der Struktur b liegen bisher noch keine Anhaltspunkte vor, obwohl diese Art der Bindung grundsätzlich möglich wäre<sup>6)</sup>. Man darf annehmen, daß auch in diesem Fall keine wesentlichen Änderungen der C=C-Schwingungen auftreten dürften. In Analogie zu dem Verhalten der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung in Alkinkomplexen der Platinhalogenide<sup>7)</sup> wäre hier für die CN-Bande eine Verschiebung nach längeren Wellen zu erwarten. Außerdem ist bei den Strukturen a und b eine Änderung der Feinstruktur der CN-Bande wahrscheinlich, wenn der an das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion gebundene Ligand mehr als eine CN-Gruppe enthält. Für den Fall des Vorliegens von Struktur c darf man mit Sicherheit annehmen, daß eine Erniedrigung der C=C-Frequenz bei praktisch gleichbleibender Lage, Intensität und Feinstruktur der CN-Bande zu beobachten sein müßte. Die IR-Analyse an den von uns dargestellten Komplexen erlaubte eine eindeutige Entscheidung zugunsten von Struktur c. So verschob sich jeweils eine Bande im C=C-Bereich um bis zu 35/cm nach niederen Frequenzen, während sich die CN-Bande weder in ihrer Lage, noch in ihrer Feinstruktur und Intensität wesentlich änderte, obwohl alle Komplexliganden zwei CN-Gruppen am 1-Kohlenstoffatom trugen. Es ist daher die Struktur I vorzuschlagen.



Im einzelnen wurden dargestellt:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2\text{CuCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2\text{CuBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2(\text{CuCl})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2(\text{CuBr})_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{C}(\text{CN})_2\text{CuCl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{C}(\text{CN})_2\text{CuBr}^{8)}$ .

Zur Beschreibung der Wechselwirkung des  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ions mit den  $\pi$ -Elektronen der C=C-Bindung kann in Analogie zum Bis-acrylnitril-nickel(0)<sup>4)</sup> angenommen werden, daß die totalsymmetrischen Zustände der Liganden mit einer unbesetzten  $4p_z$ - $4s$ -Mischfunktion des  $\text{Cu}^{\text{I}}$  überlappen. Diese Art der Wechselwirkung ist mit einem Ladungsübergang zum Metallion verbunden, der durch Elektronen-Rückgabebindung einer  $3d$ - $4p$ -Zwitterfunktion des  $\text{Cu}^{\text{I}}$  mit einem niedrigliegenden, unbesetzten

<sup>6)</sup> Vgl. L. E. ORGEL, An Introduction to Transition Metal Chemistry, S. 135, Methuen & Co, London 1960.

<sup>7)</sup> J. CHATT, L. A. DUNCANSON und R. G. GUY, Chem. and Ind. 1959, 430.

<sup>8)</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{C}(\text{CN})_2 = \alpha,\alpha$ -Diphenylen- $\beta,\beta$ -dicyan-äthylen.

Molekülzustand des Liganden wieder ausgeglichen werden kann. Die Bindung  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ligand besitzt wegen der positiven Ladung am Metallion auch einen elektrostatischen Anteil; durch den Vergleich der Elektronegativitäten ergibt sich, daß die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ligand-Bindung stärker polar sein muß als z. B. in den Olefinkomplexen der Halogenide der Platinmetalle. Dementsprechend konnten im langwelligen IR auch keine eindeutig den Metall-Ligand-Valenzschwingungen zuzuordnende Banden aufgefunden werden<sup>9)</sup>, und die Komplexe sind in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Die Unlöslichkeit deutet auch auf das Vorliegen von Gitterstrukturen hin, in denen Kupfer-Halogen-Kupfer-Brückenordnungen auftreten. So enthält die Elementarzelle des  $\text{CuCl}$ -Butin-(2)-Komplexes zwei  $(\text{CuCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_6)_4$ -Einheiten, in denen die Kupfer- und Chloratome einen gewellten Achtring bilden<sup>10)</sup>. Derartige Strukturbildungen sind für die Metall-Ligand- $\pi$ -Bindung jedoch nicht von entscheidender Bedeutung.

Die Einführung von elektronenanziehenden Substituenten in Olefine schwächt die Donorstärke der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und erhöht deren Elektronenaffinität. Dementsprechend führte die Umsetzung von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Halogeniden mit Tetracyanäthylen nicht mehr zur Bildung eines  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplexes, sondern zur Oxydation des  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ions. Auch beim Phenyl-tricyan-äthylen gelang es uns nicht mehr, Komplexe mit  $\text{CuCl}$  oder  $\text{CuBr}$  zu erhalten. Bei dem in schwarzen Kristallen anfallenden Komplex des  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta,\beta$ -dicyan-äthylens mit  $\text{CuCl}$  lag es nahe anzunehmen, daß hier bereits ein Elektronenübergang vom  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in den Liganden stattgefunden hat, der möglicherweise zur Bildung eines Komplexes des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  mit einem Radikal-Anion  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \dot{=} \text{C}(\text{CN})_2^{\ominus}$  hätte führen können. Die Substanz ist jedoch diamagnetisch. Im Elektronenspinresonanzspektrum<sup>11)</sup> konnte außer einem durch geringste Verunreinigungen an  $\text{Cu}^{\text{II}}$  hervorgerufenem schwachen Signal kein Effekt nachgewiesen werden. Dasselbe wurde auch bei den anderen Komplexen beobachtet. Die hier beschriebenen Komplexe sind somit Komplexe des einwertigen Kupfers.

#### B. ÜBER KOMPLEXE DES $\text{CuCl}$ UND $\text{CuBr}$ MIT CHELATISIERENDEN OLEFINEN

$\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$ , nicht aber  $\text{CuI}$  oder  $\text{CuCN}$ , bilden mit vielen Olefinen Komplexe, die wegen deren geringen Beständigkeit bisher nur wenig untersucht wurden. Uns interessierte in diesem Zusammenhang die Frage, ob das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion  $\pi$ -Komplexe bevorzugt mit einer  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung bildet, oder ob es auch mit zwei oder mit mehreren  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen gleichzeitig in Wechselwirkung zu treten vermag. Aus diesem Grunde stellten wir Komplexe des  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  mit einigen typischen „chelatisierenden“ Olefinen dar.

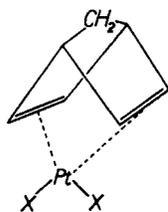
*Norbornadien*: Norbornadien (Bicyclo-[2.2.1]-heptadien) bildet mit einigen Übergangsmetallen Komplexe, in denen das Metallatom bzw. -Ion in „endo“-Stellung mit

<sup>9)</sup> Auch bei Olefinkomplexen des  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ions konnten bisher keine der Metall-Ligand-Valenzschwingung entsprechenden Banden im langwelligen IR aufgefunden werden (Privatmitteilung von Herrn Dr. H. P. FRITZ).

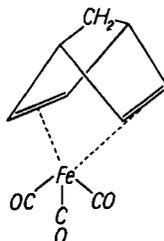
<sup>10)</sup> F. L. CARTER und E. W. HUGHES, Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 801 [1957].

<sup>11)</sup> Die Spinresonanzmessungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. J. VOITLÄNDER und Herrn cand. phys. H. HANTSCHÉ durchgeführt.

den beiden Doppelbindungen des Liganden verbunden ist (vgl. Formeln II<sup>12)</sup> und III<sup>13)</sup>):

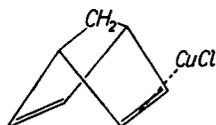


II

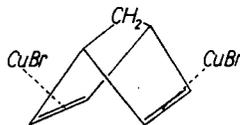


III

Mit CuCl erhielten wir eine kristalline Verbindung  $C_7H_8CuCl$ , und mit CuBr den bereits von G. WILKINSON und Mitarbb.<sup>14)</sup> beschriebenen 1:2-Komplex,  $C_7H_8(CuBr)_2$ . Aus der IR-Analyse des CuCl-Komplexes folgt, daß das  $Cu^I$ -Ion nur mit *einer* C=C-Bindung in Wechselwirkung steht, da im Spektrum eine im Vergleich zum freien Norbornadien nur wenig veränderte C=C-Frequenz bei 1563/cm auftritt. Diese Bande fehlt beim CuBr-Komplex. Die den metallgebundenen C=C-Bindungen entsprechenden Banden finden sich beim CuCl-Komplex bei 1473/cm und beim CuBr-Komplex bei 1456/cm (diese Bande zeigt eine Schulter bei 1477/cm).



IV



V

In beiden Komplexen muß das  $Cu^I$ -Ion in der „*exo*“-Stellung an das Ringsystem des Norbornadiens gebunden sein. Mit Silbernitrat bildet Norbornadien ebenfalls 1:1-<sup>15)</sup> und 1:2<sup>14)</sup>-Addukte mit wahrscheinlich analoger Struktur (vgl. Formeln IV und V).

**Dicyclopentadien:** Dicyclopentadien gibt stabile Komplexe mit Platinhalogeniden, für die von H. B. JONASSEN und J. R. DOYLE<sup>16)</sup> die Struktur VI vorgeschlagen wurde. Es treten nämlich im IR-Spektrum keine Banden im C=C-Bereich auf, woraus folgt, daß beide Doppelbindungen des Liganden an der Bindung zum Metallion teilnehmen.

Wir konnten 1:1-Addukte des Dicyclopentadiens mit CuCl und CuBr isolieren. Beide Komplexe weisen ein sehr ähnliches IR-Spektrum auf. Im C=C-Bereich findet

12) N. C. BAENZIGER, R. A. ALEXANDER, C. CARPENTER und J. R. DOYLE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 535 [1960].

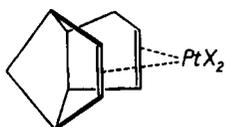
13) R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1266 [1959].

14) G. WILKINSON, M. A. BENNETT und E. W. ABEL, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3178.

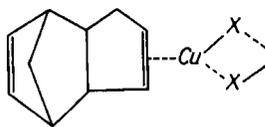
15) J. G. TRAYNHAM und J. R. OLECHOWSKY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 571 [1959].

16) J. Amer. chem. Soc. **78**, 3965 [1956].

sich eine Bande bei 1624/cm, die einer freien C=C-Bindung entspricht. Die der  $\pi$ -gebundenen C=C-Bindung entsprechende Bande liegt in beiden Fällen um 1458/cm.



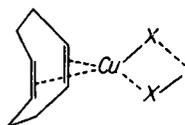
VI



VII

Das Cu<sup>I</sup>-Ion ist daher auch hier nur mit einer Doppelbindung verbunden (Struktur VII).

*Cyclooctadien-(1.5)*: Dieses Dien gehört zu den am stärksten chelatisierenden Olefinen und bildet mit einer Reihe von Übergangsmetallionen Komplexe. Versetzt man trockenes und feingepulvertes CuCl mit überschüssigem Cyclooctadien-(1.5), so wandelt sich das CuCl innerhalb von wenigen Tagen vollständig in die seidenglänzenden Nadeln eines 1:1-Adduktes um. Im IR-Spektrum konnten keine Banden aufgefunden werden, die sich mit Sicherheit Schwingungen der freien oder metallgebundenen C=C-Gruppen hätten zuordnen lassen. Wir nehmen daher an, daß das Molekül weitgehend symmetrisch gebaut sein muß und das Cu<sup>I</sup>-Ion im Komplex mit beiden C=C-Bindungen des Diens in Wechselwirkung tritt (Formel VIII). CuBr bildet einen ähnlichen Komplex, für den eine analoge Struktur vorzuschlagen ist.



VIII

*Cyclooctatetraen*: CuCl bildet auch mit überschüssigem C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> einen Komplex der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Im IR-Spektrum<sup>17)</sup> lassen sich zwei breite, verhältnismäßig schwache Banden bei 1613 und 1525/cm mit Vorbehalt freien und metallgebundenen C=C-Schwingungen zuordnen. CuBr bildet mit C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> einen Komplex C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>CuBr. Auch hier findet man im IR-Spektrum zwei breite Banden von geringer Intensität bei 1625 und 1525/cm, die möglicherweise durch die Anwesenheit von freien und metallgebundenen C=C-Bindungen verursacht werden. Die Unlöslichkeit der Komplexe läßt jedoch weder Aufnahmen von IR-Lösungsspektren, noch Messungen durch magnet. Kernresonanz zu. Weitere Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen sind daher vorerst noch nicht möglich.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, daß das Cu<sup>I</sup>-Ion in den meisten Fällen nur jeweils mit *einer* C=C-Bindung des olefinischen Liganden eine komplexe Bindung eingeht. Nur bei sterisch besonders günstig gebauten Dienen, wie z. B. Cyclooctadien-(1.5), besteht eine Wechselwirkung mit zwei C=C-Bindungen. Weshalb mit einem Olefin sowohl 1:1- als auch 1:2-Komplexe mit CuCl oder CuBr entstehen, dürfte in erster Linie von den Reaktionsbedingungen<sup>14)</sup> sowie von Löslichkeitsverhältnissen abhängen. Die Stabilität der Olefinkomplexe der Kupfer(I)-halogenide ist nicht groß; sie zersetzen sich an der Luft langsam unter Olefin-Abspaltung (Geruch!), sowie durch Oxydation des Cu<sup>I</sup>-Ions. Auch beim Erhitzen wird das Olefin

<sup>17)</sup> Privatmittel. von Herrn Dr. H. P. FRITZ.

leicht wieder abgegeben. In Tab. 1 sind die ungefähren Zersetzungstemperaturen der von uns dargestellten Komplexe mit denen von bereits bekannten Verbindungen anderer Metallchloride und des Silbernitrats angegeben.

Tab. 1. Ungefähre Zersetzungstemperaturen von Olefinkomplexen des CuCl, AgNO<sub>3</sub> und einigen Übergangsmetallchloriden

Komplex mit	CuCl	AgNO <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	PtCl <sub>2</sub>	(RhCl) <sub>2</sub>
Norbornadien	142°	~100° <sup>15)</sup>	190—200° <sup>14)</sup>	230—280° <sup>14)</sup>	240° <sup>14)</sup>
Dicyclopentadien	115°		165—170° <sup>18)</sup>	218—221° <sup>19)</sup>	
Cyclooctadien-(1.5)	125°	<100° <sup>20)</sup>	205—210° <sup>18)</sup>	220—278° <sup>19)</sup>	

Inwieweit Olefinkomplexe der Kupfer(I)-halogenide zu chemischen Reaktionen befähigt sind, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### *Darstellung von Komplexen des CuCl und CuBr mit Aryl-1.1-dicyan-äthylen-Derivaten*

Zur Darstellung von Komplexen des CuCl und CuBr mit den ungesättigten Nitrilen machten wir uns die Löslichkeit der beiden Kupfersalze in Acrylnitril<sup>9)</sup> zunutze. Setzt man zu einer derartigen, unter Luftausschluß mit frisch destilliertem Acrylnitril bereiteten Lösung das ungesättigte Nitril zu, so bilden sich z. T. bereits bei Raumtemperatur, besonders aber in der Wärme und beim langsamen Abdestillieren des Acrylnitrils, die gewünschten Komplexverbindungen. Diese fallen kristallin an und sind je nach Art der Liganden mehr oder weniger intensiv farbig. Sie lassen sich auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren, so daß die Analysen zuweilen größere, aber noch tragbare Abweichungen von den theoretischen Werten aufweisen. Die Komplexe spalten die organische Komponente beim Erhitzen unverändert wieder ab. Als Liganden dienten 1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen (A),  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta,\beta$ -dicyan-äthylen (B) und 1.1-Dicyan-4-phenyl-butadien-(1.3) (C). Die Eigenschaften der mit diesen Nitrilen erhaltenen Komplexe des CuCl und CuBr zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Eigenschaften und Analysen der dargestellten Nitrilkomplexe

Ligand	Komplex	Mol.-Gew.	Farbe	Zers.-P. 21)	Ber.			Gef.		
					Cu	C	H	Cu	C	H
A	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> CuCl	253.2	rot	185°	25.1	47.5	2.4	24.8	46.0	2.4
A	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> CuBr	297.6	rot	183°	21.3	40.3	2.0	21.4	40.9	2.2
B	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> CuCl	327.3	schwarz	240°	19.3	58.7	2.4	19.4	59.2	2.8
B	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> CuBr	371.7	schwarz	290°	17.1	51.7	2.05	16.5	52.6	2.1
C	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (CuCl) <sub>2</sub>	378.3	rot	223°	33.6	37.6	2.1	35.7	35.7	2.2
C	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (CuBr) <sub>2</sub>	467.1	hellrot	235°	26.0	30.4	1.7	29.1	32.0	1.95

*IR-Spektren:* Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infrarot-Spektralphotometer, Modell 21, mit NaCl-Optik aufgenommen. Die Komplexe wurden in KBr vermessen. Die Spektren werden nicht vollständig angegeben, da lediglich der Bereich der CN- und der C=C-Schwingungen interessiert. Es wurden auch Aufnahmen im CsBr-Bereich gemacht, doch konnten keine eindeutig den Metall-Ligand-Valenzschwingungen zuzuordnende Banden aufgefunden werden.

18) J. CHATT, L. M. VALLARINO und M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1957, 3413.

19) J. CHATT, L. M. VALLARINO und M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1957, 2496.

20) W. O. JONES, J. chem. Soc. [London] 1954, 312.

21) Die Zersetzungspunkte wurden mit dem Koflerschen Schmelzpunkt-Mikroskop gemessen.

Tab. 3. IR-Daten der Nitrilkomplexe

Ligand	Komplex mit	CN (cm <sup>-1</sup> )	Banden im C=C-Bereich (cm <sup>-1</sup> )		
A	—	2232	1595		1572
A	CuCl	2222	1592		1580
A	CuBr	2227	1582		1563
B	—	2216	1603	1582	1563
B	CuCl	2203	1597	1580	1538
B	CuBr	2206	1603	1580	1538
C	—	2222	1608	1572	1563
C	(CuCl) <sub>2</sub>	2222	1597	1592	1572
C	(CuBr) <sub>2</sub>	2222	1600	1592	1529

## Darstellung von Olefinkomplexen des CuCl und CuBr

Zur Darstellung von Olefinkomplexen kann man die Kupfer(I)-halogenide direkt mit dem Olefin umsetzen, eine Methode, die in vielen Fällen zum Erfolg führt. Der Verteilungsgrad des Kupferhalogenids ist dabei von großem Einfluß. Wir fanden, daß z. B. grobkristallines CuBr mit Norbornadien nicht reagiert. Verreibt man das CuBr mit Norbornadien in einer Reibschale, so erwärmt sich die Suspension unter Bildung von C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>(CuBr)<sub>2</sub>. Man kann aber auch Lösungen von CuCl und CuBr in Acrylnitril unter Luftausschluß mit überschüssigem Olefin versetzen. Die Komplexe scheiden sich aus derartigen Lösungen meist rasch in

Tab. 4. Eigenschaften der Olefinkomplexe

Ligand	Komplex	Mol.-Gew.	Zers.-P. <sup>21)</sup>	Ber.			Gef.		
				Cu	C	H	Cu	C	H
D	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> CuCl	191.2	142	33.2	44.0	4.2	34.8	42.5	3.9
D	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (CuBr) <sub>2</sub>	379.1	140	33.5			33.9		
E	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> CuCl	231.2	115	27.2	52.0	5.2	26.8	52.8	5.7
E	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> CuBr	275.7	105	23.1			23.4		
F	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> CuCl	207.2	125	30.8	46.6	5.8	29.9	45.0	5.8
F	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> CuBr	251.6	120	25.2	38.2	4.8	25.4	38.6	4.9
G	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> CuBr	247.6	150	25.4	39.0	3.2	25.2	37.8	2.8
G	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (CuCl) <sub>2</sub>	304.2	155	42.1	31.6	2.6	41.8	32.4	2.8

Tab. 5. IR-Daten der Olefinkomplexe

Ligand	Komplex mit	Absorptionen im Bereich der C=C-Banden (cm <sup>-1</sup> )		
D	—	1547		
D	CuCl	1563	1473	
D	(CuBr) <sub>2</sub>	1456	1477 (Schulter)	
E	—	1658	1634	1587
E	CuCl		1622	1473
E	CuBr		1622	1484
F	—	1661		
F	CuCl	1613 (schw., br.)		1543 (schw., br.)
F	CuBr		1625 (schw., br.)	
G	—	1635		
G	(CuCl) <sub>2</sub>	1613	1513	1543 (Schulter)
G	CuBr	1625 (schw., br.)		1524 (schw., br.)

kristalliner Form ab. Nitrile wirken häufig auf die Komplexbildungsgeschwindigkeit beschleunigend ein, da sie das Kupferhalogenid auflösen. Es empfiehlt sich daher auch bei der erstgenannten Methode, jeweils einige Tropfen von z. B. Benzonitril zu der Kupferhalogenid-Suspension in dem entsprechenden Olefin zuzusetzen.

Die auf diese Weise entstehenden Komplexe werden abgesaugt, mit der Olefinkomponente und gegebenenfalls mit etwas kaltem Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur vom überschüssigen Lösungsmittel befreit. Die Komplexe sind unlöslich und lassen sich nicht umkristallisieren. Sie spalten das Olefin bereits bei Raumtemperatur langsam ab, wie am Geruch erkannt werden kann. Aus diesen Gründen treten auch bei der Analyse etwas größere Abweichungen auf, die jedoch die Gültigkeit der Schlußfolgerungen nicht beeinflussen. Es wurden die Komplexe mit Norbornadien (D), Dicyclopentadien (E), Cyclooctadien-(1.5) (F) und Cyclooctatetraen (G) dargestellt.

*IR-Spektren:* Die IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen. Die Zuordnung der C=C-Schwingungen war meist ohne Schwierigkeiten möglich.

---