

Heindirk tom Dieck und Hans-Peter Brehm

Vierkernige Komplexe mit trigonal-bipyramidal koordiniertem Kupfer(II), II¹⁾

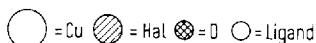
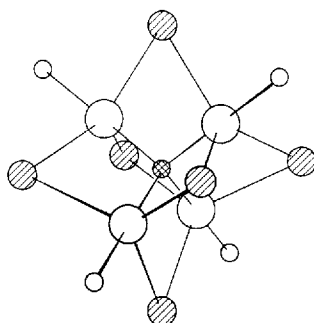
Synthese und Substitution an der axialen Position

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München*)

(Eingegangen am 8. Mai 1969)

Aus Kupfer(II)-chlorid und -bromid lassen sich unter speziellen Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute vierkernige Kupfer(II)-Komplexe $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten, in denen die Kupferatome trigonal-bipyramidal koordiniert sind. L kann sowohl gegen fast alle Typen einzähniger Neutralliganden als auch gegen anionische Liganden ausgetauscht werden. Die unsymmetrische Valenzschwingung (T_2) des Cu_4O -Tetraeders im Bereich von 588 – 518/cm ist zur Kennzeichnung des Komplexstyps gut geeignet.

Vierkernige Kupfer(II)-Komplexe vom Typ 1 mit zentralem Sauerstoffatom lassen sich bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen praktisch quantitativ aus Kupfer(II)-chlorid oder -bromid gewinnen.



C 105/69.1

Abbild. 1. Idealisierte Struktur der Kupfer-Komplexe vom Typ 1, $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$

Bisher waren solche Komplexe mehrfach als zufällige Reaktionsprodukte von uns¹⁾ und anderen Autoren^{2,3)} aufgefunden worden. Zwei unabhängige Röntgenstruktur-

*) Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main.

¹⁾ II. Mitteil. über vierkernige Kupfer(II)-Komplexe; I. Mitteil.: H. Bock, H. tom Dieck, H. Pytlík und M. Schnöller, Z. anorg. allg. Chem. 357, 54 (1968).

²⁾ J. A. Bertrand und J. A. Kelley, J. Amer. chem. Soc. 88, 4746 (1966).

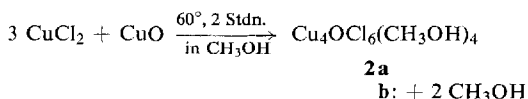
³⁾ C. M. Harris und E. Sinn, Inorg. nucl. Chem. Letters 5, 125 (1969); die hier ebenso wie in Nachr. Chem. Techn. 17, 89 (1969) angegebene Struktur für $\text{Cu}_4\text{OBr}_6\text{py}_4$ ist falsch; das Produkt ist mit dem von uns früher beschriebenen¹⁾ identisch.

analysen^{4,5)} ergaben die in Abbild. 1 schematisch angegebene Struktur: Ein Sauerstoffatom bildet das Zentrum eines Tetraeders aus vier Kupferatomen. Sechs Halogenatome stehen als Brückenliganden über den Tetraederkanten. Ein Donatorligand L vervollständigt für jedes Kupferatom trigonal-bipyramidale Koordination.

Fünffach koordinierte Übergangsmetall-Ionen sind zwar nicht selten⁶⁾, doch stabilisiert das Ligandenfeld die quadratische Pyramide meist besser als die trigonale Bipyramide⁷⁾. Die Kupferkomplexe **1** bieten nun die Möglichkeit, bei Variation von L den Einfluß eines axialen, bei Variation von X den Einfluß der äquatorialen Liganden auf trigonal-bipyridal koordiniertes Kupfer(II) zu studieren.

Da die früher von uns mit aromatischen Stickstoffbasen (L = Pyridin, Chinolin, Isochinolin) erhaltenen Komplexe¹⁾ für Austauschreaktionen zu stabil sind, außerdem nur in geringen Ausbeuten erhalten wurden, untersuchten wir systematischer die Bildung solcher Komplexe.

a) Wasserfreies Kupfer(II)-chlorid reagiert in konzentrierten methanolischen Lösungen mit der äquivalenten Menge Kupfer(II)-oxid (oder auch KOH) praktisch quantitativ zu μ_4 -Oxo-hexa- μ -chloro-tetrakis(methanol-kupfer(II)) (**2a**)⁸⁾.



Der Methanolkomplex **2a** enthält zunächst noch 2 Mol Kristallmethanol (**2b**), das bei 40° im Vakuum entfernt wird. **2b** ist sehr reaktiv und läßt sich in Äther, Äther/Aceton oder auch direkt mit flüssigen Liganden zu neuen Verbindungen Cu₄OCl₆L₄ umsetzen (**2c**—**2w**, s. Tab. 1). Ist der entstehende Komplex gegen Methanol stabil und genügend schwerlöslich, kann man auch direkt die filtrierte methanolische Reaktionslösung von CuCl₂ mit CuO einsetzen.

b) Das aus konzentriert bromwasserstoffsäuren Lösungen unterhalb 25° kristallisierende „wasserfreie“ Kupfer(II)-bromid enthält genügend Wasser als Oxo-Donator⁹⁾, um in konzentrierten nitrobenzolischen Lösungen mit überschüssigem Diisopropylcarbodiimid (CD) mit über 75% Ausbeute den entsprechenden CD-Komplex μ_4 -Oxo-hexa- μ -bromo-tetrakis(diisopropylcarbodiimid-kupfer(II)) (**3a**) zu bilden. Das Carbodiimid ist in **3a** unsymmetrisch über einen Stickstoff an das Kupfer koordiniert, wie man den ¹H-NMR-Spektren entnehmen kann. Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol beweisen das Vorliegen undissoziierter, vierkerniger Komplexe auch in Lösung (Messung an **2f**, **3a**).

In den Komplexen **2a** und **3a** sind die axialen Liganden L hinreichend reaktiv, um die gezielte Synthese anderer vierkerniger Kupfer-Cluster vom Typ **1** zu ermöglichen.

⁴⁾ B. T. Kilbourn und J. D. Dunitz, *Inorgan. chim. Acta* **1**, 209 (1967).

⁵⁾ J. A. Bertrand, *Inorg. Chem.* **6**, 495 (1967).

⁶⁾ L. Sacconi, *Pure appl. Chem.* **17**, 95 (1968).

⁷⁾ R. J. Gillespie, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 4679.

⁸⁾ Der Hexa- μ -bromo-Komplex läßt sich auf gleiche Weise darstellen, die Ausbeute der Reaktion ist aber noch nicht bestimmt worden.

⁹⁾ Völlig wasserfreie Halogenide, etwa im HCl-Strom bei 150° getrocknetes CuCl₂, geben natürlich keinen Clusterkomplex. Dipl.-Arbeit H.-P. Brehm, Univ. München 1967.

So erhält man aus dem Hexa- μ -chloro-Komplex **2a** neue Neutralkomplexe mit Dialkylcyanamiden (**2c**, **2d**, **2e**), Dialkylcarbodiimid (**2f**), Nitrilen (**2g**, **2h**), Säureamiden (**2i**, **2k**), Pyridin und allen Picolinen (**2l**, **2m**, **2n**, **2o**), Pyridin-*N*-oxid (**2p**), Dimethylnitrosamin (**2q**), Dimethylsulfoxid (**2r**) oder Triphenylphosphin (**2s**). Den deutlichen Einfluß trigonal-bipyramidaler Koordination auf die Stabilität von Kupferkomplexen zeigt z. B. die Existenz des Phosphinkomplexes **2s**. Kupfer(II)-Phosphin-Komplexe sind im allgemeinen redox-instabil¹⁰. Auch **2s** geht schon bei ca. 60° in einen farblosen Kupfer(I)-Komplex über.

Auf entsprechende Weise erhält man aus dem CD-Komplex **3a** Neutralkomplexe $\text{Cu}_4\text{OBr}_6\text{L}_4$ mit Cyanamiden (**3b**, **3c**), Pyridin und Picolinen (**3d**, **3e**, **3f**, **3g**) oder Triphenylphosphin (**3h**) als Axialliganden.

Neben Neutralliganden können aber auch Anionen, am besten in Form ihrer Tetramethylammoniumsalze, mit **2a** oder **3a** umgesetzt werden. Tetramethylammoniumchlorid und Kaliumchlorid ergeben mit **2a** leuchtend rote bis weinrote Verbindungen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}_4\text{O}^\mu\text{Cl}_6^\circ\text{Cl}_4]$ (**2t**) und $\text{K}_4[\text{Cu}_4\text{O}^\mu\text{Cl}_6^\circ\text{Cl}_4]$ (**2u**); die entsprechende Bromid-Verbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}_4\text{O}^\mu\text{Cl}_6^\circ\text{Br}_4]$ (**2v**) ist braunrot. Während sich die Neutralkomplexe je nach Ligand zwischen ca. 100 und 300° thermisch zersetzen oder schmelzen, zeigt erwartungsgemäß das Kaliumsalz **2u** keinen Schmelzpunkt bis 350°, ist aber wie alle anderen Verbindungen hydrolyseempfindlich. Trotz der sauren Natur von Ammoniumchlorid läßt sich auch ein dem Salz **2t** analoges NH_4 -Salz **2w** darstellen.

Das Kaliumsalz **2u** ist, da es keine kovalenten Bindungen zwischen leichteren Atomen enthält, für die Zuordnung der IR-aktiven Schwingungen des Cu_4OX_6 -Systems von besonderem Nutzen. Von den 39 Schwingungen des tetraedrischen Anions $[\text{Cu}_4\text{O}^\mu\text{Cl}_6^\circ\text{Cl}_4]^{4-}$ sind drei aus A_1 , keine aus A_2 , drei aus E , drei aus T_1 und sieben aus der Darstellung T_2 . Nur diese sieben dreifach entarteten Schwingungen sind IR-aktiv. Von diesen muß die unsymmetrische Cu_4O -„Valenzschwingung“ jedenfalls schon aus Gründen der beteiligten Massen die höchstfrequente sein. Absorptionen der $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Gruppen werden weder für die endständigen ($^\circ\text{Cl}$) noch für die brückenständigen ($^\mu\text{Cl}$) Chloratome oberhalb 300/cm erwartet, da auch in den Anionen $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ und $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ mit ausschließlich terminalen Chloratomen $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Valenzfrequenzen erst unter diesem Wert auftreten¹¹).

Das Kaliumsalz **2u** zeigt im Bereich von 4000–300/cm nur eine Absorption, eine Doppelbande bei 562/546/cm (Intensität 1:2), die damit zweifelsfrei der Kupfer-Sauerstoff- T_2 -Schwingung zuzuordnen ist. Eine solche Aufspaltung, wahrscheinlich infolge elektrostatischer Verzerrung des großen Anions, tritt mit den großen Tetramethylammonium-Ionen in **2t** und **2v** nicht mehr auf (s. Abbild. 2), wohl aber durch sterische Wechselwirkung beim Neutralkomplex mit α -Picolin (**2m**)¹². Die intensiven Cu_4O -Valenzabsorptionen verändern mit verschiedenen neutralen Liganden ihre Lage

¹⁰ A. Kabesh und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1951**, 38, und Lit. dort.

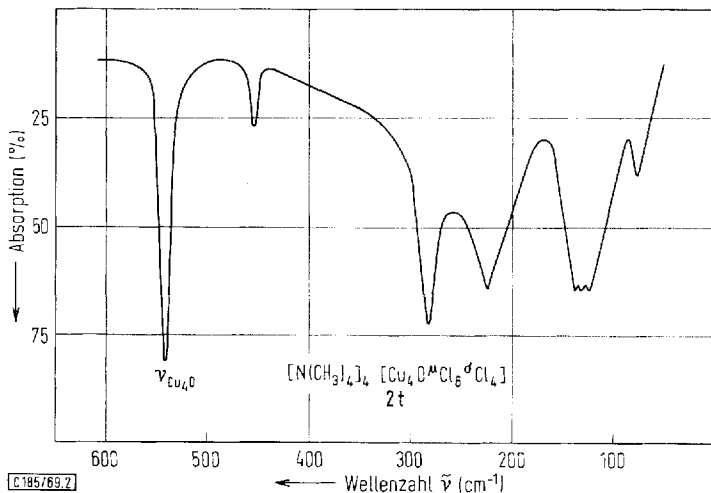
¹¹ D. M. Adams und P. J. Lock, J. chem. Soc. [London] **A 1967**, 620.

¹² Schon der Komplex **2l** mit $L=\text{Pyridin}$ zeigt keine ideale T_d -Symmetrie des Cu_4OCl_6 -Gerüsts⁴), während der entsprechende Triphenylphosphinoxid-Komplex⁵) streng tetraedrisch ist, da hier die für T_d erforderliche C_3 -Symmetrie des Liganden in Bindungsrichtung zum Cu vorliegt. Für unsymmetrische Liganden L werden verschiedentlich Schultern oder Verbreiterungen der Cu_4O -Valenzabsorption beobachtet.

Tab. 1. Eigenschaften und Cu_4O -Valenzfrequenzen der Komplexe vom Typ $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$

Verbindung	X	$\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$ Axialligand L	$\nu_{\text{Cu}_4\text{O}}$ (cm^{-1})	Farbe	Schmp.
2a	Cl	Methanol	597	hellgelb	a)
2b	Cl	Methanol (+2 CH_3OH)	594/580	ockergelb	$\sim 40^\circ$ a)
2c	Cl	<i>N</i> -Cyan-pyrrolidin	581	orangebraun	150°
2d	Cl	<i>N</i> -Cyan-piperidin	580	orange	170°
2e	Cl	Dicyclohexylcyanamid	578	orange	209°
2f	Cl	Diisopropylcarbodiimid	572	orangerot	135°
2g	Cl	Acetonitril	580	rotbraun	a)
2h	Cl	Benzyleyanid	578	rotbraun	125°
2i	Cl	Dimethylformamid	580	gelb	183°
2k	Cl	Dimethylacetamid	574	orange	195°
2l	Cl	Pyridin	576	goldbraun	275°
2m	Cl	α -Picolin	595/571	olivgrün	223°
2n	Cl	β -Picolin	574	ocker	265°
2o	Cl	γ -Picolin	576	ocker	197°
2p	Cl	Pyridin- <i>N</i> -oxid	583	ocker	198°
2q	Cl	Dimethylnitrosamin	588	gelb	a)
2r	Cl	Dimethylsulfid	583	braun	246°
2s	Cl	Triphenylphosphin	535	schwarzviolett	$\sim 60^\circ$ b)
2t	Cl	Chlorid $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	540	weinrot	295°
2u	Cl	Chlorid K^+	562/546	ziegelrot	c)
2v	Cl	Bromid $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	530	kastanienbraun	284°
2w	Cl	Chlorid NH_4^+	549	weinrot	d)
3a	Br	Diisopropylcarbodiimid	532	schwarzviolett	138°
3b	Br	<i>N</i> -Cyan-pyrrolidin	540	rotbraun	d)
3c	Br	<i>N</i> -Cyan-piperidin	542	rotbraun	d)
3d	Br	Pyridin	537	braun	235°
3e	Br	α -Picolin	559/529	olivbraun	163°
3f	Br	β -Picolin	537	rotbraun	241°
3g	Br	γ -Picolin	526	dunkelviolett	144°
3h	Br	Triphenylphosphin	518	schwarz	$\sim 50^\circ$ b)

a) Zers. ohne Bildung einer flüssigen Phase. b) Zers. unter Reduktion. c) Keine Zers. beobachtbar bis 350°. d) Nicht bestimmt.



Abbild. 2. Infrarotspektrum von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}]$ (2t) (Die Absorption bei 456/ cm^{-1} stammt aus dem Tetramethylammonium-Kation)

nur wenig und sind daher das sicherste Hilfsmittel, auch in Reaktionsgemischen die Anwesenheit des Cu_4OX_6 -Clusters zu erkennen. Lage und Zuordnung der anderen IR-aktiven Schwingungen des $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{Y}_4$ -Systems werden an anderer Stelle ausführlicher behandelt¹³⁾.

Ein besonderes Problem stellen die Elektronenspektren trigonal-bipyramidaler Kupfer(II)-Komplexe dar. Das ebenfalls trigonale CuCl_5^{3-} -Anion¹⁴⁾ ist mehrfach elektronenspektroskopisch und MO-theoretisch behandelt worden. Die hier wie bei unseren Verbindungen im nahen Infrarot auftretenden beiden stark überlappenden Banden annähernd gleicher Intensität sind verschiedentlich den beiden ${}^2A'_1 \leftarrow {}^2E'$ - bzw. ${}^2A'_1 \leftarrow {}^2E''$ -Ligandenfeldübergängen zugeordnet worden^{1, 15, 16, 17)}, obgleich in D_{3h} der letztere verboten sein sollte. Daher wurde u. a. eine Aufspaltung des erlaubten Übergangs durch Spin-Bahn-Kopplung und einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt^{15, 17, 18)}, eine Intensitätserhöhung des verbotenen Übergangs durch vibronische Kopplung mit CT-Zuständen¹⁶⁾ bzw. eine Zuordnung zu einem LF- und einem CT-Übergang¹⁹⁾ diskutiert.

Da trigonal-bipyramidale Cu^{II} -Komplexe bisher meist nur mit speziellen mehrzähligen Liganden erhalten wurden, wir hingegen sowohl äquatoriale als insbesondere auch axiale Liganden variieren können, hoffen wir, dieses Problem in Kürze experimentell zu lösen¹³⁾. Alle bisherigen Absorptionsmessungen zeigen so geringe Änderungen in Lage und Abstand der beiden Banden ($\Delta\nu \sim 2000/\text{cm}$), daß eine Zuordnung zu den in C_{3v} erlaubten beiden Ligandenfeldübergängen nicht mehr zwingend erscheint.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Wiberg für seine wohlwollende Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für ihre finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. H. Bock, Frankfurt, für sein Interesse an unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden in absoluten Lösungsmitteln unter einer Schutzatmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff vorgenommen, da die meisten der beschriebenen Kupfer-Komplexe hydrolyseempfindlich sind. Die Liganden L wurden nach üblichen Literaturvorschriften dargestellt oder direkt als käufliche Präparate eingesetzt. Wasserfreies Kupfer(II)-bromid wurde mit konz. Bromwasserstoffsäure aus Kupfercarbonat erhalten und im Exsiccator getrocknet.

μ_4 -Oxo-hexa- μ -chloro-tetrakis(methanol-kupfer(II)) (2a): 54 g (0.4 Mol) Kupfer(II)-chlorid und 11 g (0.14 Mol) Kupfer(II)-oxid werden in 100 ccm wasserfreiem Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; dann wird heiß filtriert und so lange bei 50° in schwachem Vakuum

13) H. tom Dieck und H.-P. Brehm, in Vorbereitung.

14) M. Mori, Bull. chem. Soc. Japan 34, 295 (1961); I. Bernal, N. Elliot, R. A. Lalancette und T. Brennan, 11th ICCS, Haifa, Sept. 1968, Proc. S. 518.

15) W. E. Hatfield und T. S. Piper, Inorg. Chem. 3, 841 (1964).

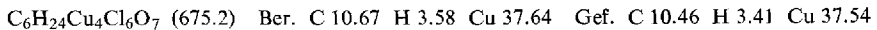
16) G. C. Allen und N. S. Hush, Inorg. Chem. 6, 4 (1967).

17) R. C. Slade, A. A. G. Tomlinson, B. J. Hathaway und D. E. Billing, J. chem. Soc. [London] A 1968, 61.

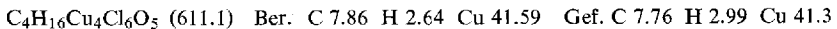
18) J. S. Wood, Inorg. Chem. 7, 852 (1968).

19) W. E. Hatfield, H. D. Bedon und S. M. Horner, Inorg. Chem. 7, 1181 (1965).

eingengt, bis sich erste Kristalle zeigen. Nach 15 Stdn. bei 0° ist der Kolbeninhalt durchkristallisiert. Vorsichtiges Abziehen restlichen Methanols unterhalb 20° liefert das analysenreine **2b**, das gegenüber **2a** noch zwei Moleküle „Kristallmethanol“ enthält, je nach Größe als goldbraune bis schwarzbraune Kristalle mit 85% Ausb.



Wird **2b** in Diäthyläther oder Methylenchlorid suspendiert und gerührt oder im festen Zustand i. Vak. 5 Stdn. bei 40° gehalten, verliert es 2 Moleküle Methanol und geht quantitativ in **2a** über.



Tab. 2. Analysenwerte der Kupferkomplexe $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$

Verbindung	Verfahren	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysenwerte				
				C	H	N	Cu	
2c	A	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_8\text{O}$	867.4	Ber.	27.69	3.72	12.92	29.30
				Gef.	26.08	3.71	12.80	28.9
2d	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_8\text{O}$	925.6	Ber.	31.21	4.36	12.13	27.52
				Gef.	31.44	4.34	11.97	27.2
2e	A	$\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_8\text{O}$	1308.3	Ber.	47.74	6.78	8.56	19.43
				Gef.	47.58	7.19	8.48	19.7
2f	A	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_8\text{O}$	987.8	Ber.	34.05	5.71	11.34	25.73
				Gef.	33.93	5.79	11.19	25.0
2g	B	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}$	647.1	Ber.	14.85	1.87	8.66	39.23
				Gef.	15.20	1.92	8.72	39.4
2h	B	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}$	951.5	Ber.	40.39	2.99	5.89	26.71
				Gef.	39.37	2.97	5.88	26.8
2i	A	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_5$	775.3	Ber.	18.59	3.64	7.23	32.78
				Gef.	18.88	3.84	6.99	32.7
2k	A	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_5$	831.4	Ber.	23.11	4.36	6.74	30.57
				Gef.	23.23	4.57	5.73	30.4
2l	A	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}$	799.3	Ber.	30.05	2.52	7.01	31.80
				Gef.	30.29	2.66	6.68	30.9
2m	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}$	855.4	Ber.	33.70	3.30	6.55	29.71
				Gef.	33.78	3.10	5.77	29.6
2n	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}$	855.4	Ber.			6.55	29.71
				Gef.			6.01	29.5
2o	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}$	855.4	Ber.	33.70	3.30	6.55	29.71
				Gef.	33.56	3.25	6.34	29.71
2p	A	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_5$	863.3	Ber.	27.83	2.34	6.49	29.44
				Gef.	27.85	2.38	6.38	29.7
2q	A	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_8\text{O}_5$	779.3	Ber.				32.62
				Gef.				32.3
2r	C	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}_5\text{S}_4$	795.5	Ber.	12.08	3.04		31.95
				Gef.	12.12	3.03		31.5
2s	A	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{OP}_4$	1532.1	Ber.	56.45	3.95		16.59
				Gef.	56.42	4.19		15.6
2t	C	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{Cl}_{10}\text{N}_4\text{O}$	921.3	Ber.	20.86	5.25	6.08	27.59
				Gef.	20.65	5.08	5.70	27.7
2u	C	$\text{Cu}_4\text{Cl}_{10}\text{K}_4\text{O}$	781.1	Ber.				32.54
				Gef.				32.37
2v	C	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}$	1099.2	Ber.	17.48	4.40	5.10	23.12
				Gef.	17.68	4.51	5.03	23.2
2w	C	$\text{H}_{16}\text{Cu}_4\text{Cl}_{10}\text{N}_4\text{O}$	696.9	Ber.		2.31	8.04	36.47
				Gef.		2.54	8.13	36.3
3b	A	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}$	1134.2	Ber.	21.18	2.84	9.88	22.41
				Gef.	20.90	2.97	9.65	22.4
3c	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cu}_4\text{Br}_6\text{N}_8\text{O}$	1190.3	Ber.	24.22	3.39		21.35
				Gef.	23.71	3.33		21.0
3d	A	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}$	1066.0	Ber.	22.53	1.89	5.26	23.84
				Gef.	22.70	1.86	5.08	23.96
3e	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}$	1122.2	Ber.	25.69	2.52	4.99	22.65
				Gef.	26.18	2.70	4.72	22.2
3f	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}$	1122.2	Ber.	25.69	2.52	4.99	22.65
				Gef.	26.28	2.72	4.85	22.8
3g	A	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}$	1122.2	Ber.	25.69	2.52	4.99	22.65
				Gef.	25.61	2.73	4.74	22.2
3h	A	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{OP}_4$	1798.8	Ber.				
				Gef.				

μ_4 -Oxo-hexa- μ -bromo-tetrakis(diisopropylcarbodiimid-kupfer(II)) (**3a**): 16.20 g (72.5 mMol) Kupfer(II)-bromid (s. o.) werden in 40 ccm Nitrobenzol unter Stickstoff auf 80° erwärmt; hierzu tropft man einen mäßigen Überschuß an Diisopropylcarbodiimid (15 ccm, 100 mMol) und rührt das Gemisch 1 Stde. Nach Heißfiltration kristallisieren 15.5 g (70%, bez. auf CuBr₂) fast schwarzes **3a**. Es kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Durch Aufarbeiten der nitrobenzolischen Mutterlaugen kann die Ausb. auf über 80% gesteigert werden.

C₂₈H₅₆Br₆Cu₄N₈O (1234.5) Ber. C 27.34 H 4.57 Cu 20.59 N 9.07

Gef. C 27.14 H 4.55 Cu 19.8 N 9.85

Mol.-Gew. 1202 (Kryoskop. in Nitrobenzol)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 2c - 2w bzw. 3b - 3h

A) Der Komplex **2b** (bzw. **3a**) wird in Diäthyläther bei Raumtemp. gelöst und ein geringer Überschuß des neuen Liganden L in soviel Aceton zuge tropft, daß die Kristallisation des neuen Komplexes möglichst langsam erfolgt. (Äther/Aceton-Verhältnis je nach L 10:1 bis 1:1.) Die dann erhaltenen Produkte sind praktisch alle analysenrein.

B) Der Komplex **2b** wird direkt im flüssigen Liganden umgesetzt. Nach 1 stdg. Rühren wird überschüss. Ligand i. Vak. abgezogen, das Produkt mit Äther gewaschen und getrocknet.

C) In einigen Fällen kann man sich die Isolierung von **2b** ersparen. Man setzt den Liganden direkt mit der filtrierten Lösung der Reaktion von Kupferchlorid und Kupferoxid in Methanol um. 1 ccm der Lösung (s. o.) enthält ca. 0.6 g **2b**.

C, H, N-Werte wurden mikroanalytisch durch Verbrennung, Cu-Werte durch Titration mit $n/100$ -Titriplex-Lösung bestimmt. Die Aufnahme der Infrarotspektren (Nujol) im langwelligen Bereich erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 (CsBr-Prisma) bzw. mit einem Beckman-Gitterspektrographen IR 11.