

Heindirk tom Dieck und Ingo W. Renk

Kupfer(I)-diazabutadien-halogenide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt

(Eingegangen am 22. Mai 1970)

1,4-Diaza-butadiene-(1.3) bilden mit Kupfer(I)-halogeniden stark farbige, monomere 1:1-Komplexe **2–11**, **16–20**, **24**, **25** mit dreifach koordiniertem Kupfer. Diese Koordination bestimmt das elektronenspektroskopische Verhalten. Während in Diazabutadien-Komplexen anderer Metalle in niedrigen Oxydationsstufen die längstwellige Absorption sehr starken Metall-Ligand-charge-transfer-Charakter hat, fehlt hier bei etwa gleich starker Beteiligung von Metalltermen im Grundzustand und angeregten Zustand die typische Solvatochromie und die extrem hohe Intensität des farbgebenden Übergangs.

Copper(I)-diazabutadiene Halides

1,4-Diazabuta-1,3-dienes react with cuprous halides to form strongly coloured, monomeric 1:1 adducts **2–11**, **16–20**, **24**, **25**, containing copper with threefold coordination. This coordination number determines the spectroscopic behaviour. While diazabutadiene complexes of other metals in low oxidation states show a long-wavelength absorption with strong metal-to-ligand CT character, in the copper complexes **2–11**, **16–20**, **24**, **25** the metal terms are about equally important in the ground and excited state without showing the typical solvatochromism and the extremely high intensity of the chromogenic transition.

Kupfer(I)-1,4-diaza-butadien-(1.3)-halogenide

Metalle in niedrigen Oxydationsstufen bilden mit Diazabutadienen¹⁾ Komplexe mit energiearmen, intensiven charge transfer-Absorptionen.

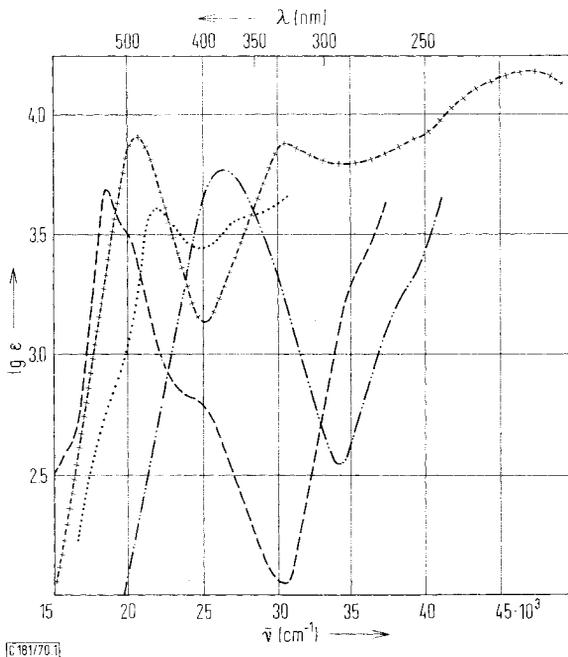
1,4-Diaza-butadiene-(1.3) besitzen ein energetisch verhältnismäßig tief liegendes antibindendes Molekülorbital Ψ_3 , welches nach σ -Koordination des Liganden an ein Zentralmetall als symmetriegerechter Akzeptor für Metall-d-Elektronen wirken kann. Betrachtet man die Energie des Ψ_3 -Molekülorbitals eines Standard-Diazabutadiens zunächst als konstant, vernachlässigt man also Metall-Liganden- π -Überlappung, so ist der Akzeptor des intramolekularen charge transfer-Übergangs bei allen Zentralmetallen der gleiche. Die Elektronenanregungsenergie Metall-d \rightarrow Ligand- Ψ_3 -Orbital wäre danach eine Funktion der Energie der d-Elektronen des Metalls. Diese Hypothese sollte für Komplexe gleicher Koordinationszahl und Symmetrie den CT-Übergang in erster Linie als Funktion der Zentralladung des Metalls erwarten lassen. Es müßte also eine Abstufung der CT-Anregungsenergien E_{CT} in folgender Reihe zu beobachten sein:

$$E_{CT}(\text{Ni}^0) < E_{CT}(\text{Cu}^I) < E_{CT}(\text{Zn}^{II})$$

¹⁾ H. Bock und H. tom Dieck, Angew. Chem. 78, 549 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 520 (1966).

Unser Interesse an den Kupfer(I)-Verbindungen mit diesen Liganden wurde dadurch geweckt, daß eben diese Erwartung nicht zutrifft.

Die Abbild. 1 zeigt die Elektronenspektren von 1.4-Diaza-butadien-(1.3)(DAB)-Komplexen des nullwertigen Nickels, des einwertigen Kupfers und des zweiwertigen Zinks.



Abbild. 1. Elektronenspektren von Diazabutadien-Komplexen des Nickels(0), des Kupfers(I) und des Zinks(II)

- — — [Diacetyl-bis(benzylimin)]-chloro-kupfer(I) (25)
- + - + [Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-dicarbonyl-nickel(0)
- • • • [Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-chloro-kupfer(I)
- . . - [Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-dichloro-zink(II)

Weiterhin wird bei DAB-Komplexen des Nickels und Zinks, besonders stark auch bei Molybdän(0), eine starke Solvatochromie der CT-Bande beobachtet. Polare Lösungsmittel vergrößern die Anregungsenergie²⁾. Hier zeigen die Kupfer(I)-Komplexe praktisch keine Abhängigkeit. Auch diese spektroskopischen Besonderheiten veranlaßten uns zu einem genaueren Studium der Verbindungsklasse.

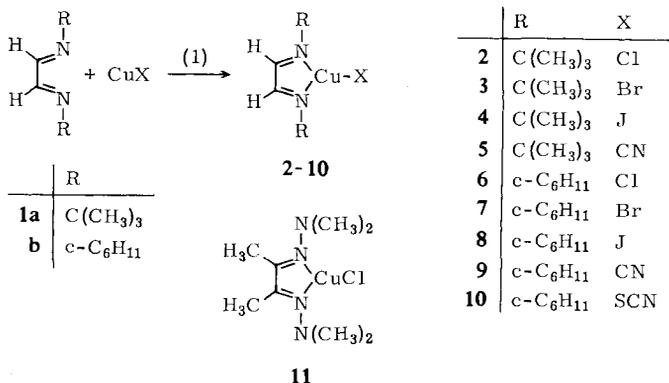
I. Darstellung der Kupfer(I)-diazabutadien-Komplexe

Alle einfachen 1.4-Dialkyl- oder 1.2.3.4-Tetraalkyl-1.4-diaza-butadiene-(1.3) reagieren mit Kupfer(I)-chlorid in organischen Lösungsmitteln so schnell zu roten bis violetten Lösungen der Komplexverbindungen, daß die Reaktion als qualitative Probe auf diese Verbindungsklasse verwendet werden kann.

²⁾ H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber. 100, 228 (1967); H. tom Dieck und I. W. Renk, Angew. Chem. 82, 805 (1970).

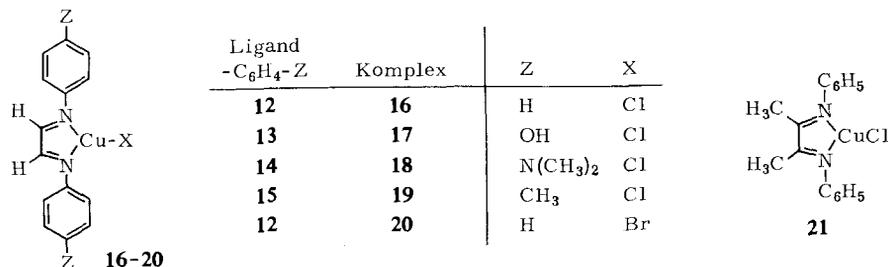
Das von uns erstmals aus wäßriger Glyoxallösung und tert.-Butylamin dargestellte 1.4-Di-tert.-butyl-diazabutadien **1a** (eine leicht sublimierende Verbindung) reagiert schon beim trockenen Mischen mit Kupfer(I)-halogeniden unter kräftiger Dunkelrotfärbung.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit werden DAB-Kupfer(I)-Komplexe am besten in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln hergestellt. Gut eignen sich Aceton und auch Chloroform, in denen bei mäßigem Sieden die Komponenten einige Stunden gerührt werden:



Bei gut löslichen Komplexen (**2-4**, **6**, **7**) wird mit einem Überschuß an Kupfer(I)-Salz gearbeitet, von dem nach der Umsetzung noch heiß abfiltriert wird. Bei der Darstellung schwerer löslicher Verbindungen wird ein Ligandenüberschuß eingesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Soxhlet-Extraktion.

Diacetyl-bis(dimethylhydrazone) reagiert mit CuCl nach (1) zu einem gut löslichen Komplex **11**; gleichfalls reagieren 1.4-Diaryl-1.4-diaza-butadiene-(1.3), Kondensationsprodukte aus Glyoxal und Anilinen, zu roten bis violetten Komplexen (**16-20**).



Die meisten Verbindungen **2-10**, **16-20** können auch direkt aus Kupfersalz, Diketon und Aminokomponente erhalten werden. Während die Glyoxal-bis(arylimine) **13-15** wohlcharakterisierte Verbindungen darstellen, enthält **12** wechselnde Mengen Wasser (evtl. kein Kondensationsprodukt, sondern Additionsprodukt von Anilin an Glyoxal³⁾), reagiert aber ausgezeichnet mit Metallverbindungen.

³⁾ Vgl. hierzu *V. C. Barry und P. W. D. Mitchell*, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 3610; *L. A. Cort und N. R. Francis*, ebenda **1964**, 2799.

Zu Vergleichszwecken wurde schließlich auch der **16** analoge Komplex Diacetyldianil-kupfer(I)-chlorid (**21**) dargestellt.

Chloro-Komplexe können mit Cyanid oder Rhodanid in die entsprechenden Cyano- und Thiocyanato-Verbindungen umgewandelt werden.

Kupfer(I)-oxid und -sulfat reagieren mit **1a** oder Glyoxal-bis(cyclohexylimin)³⁾ (**1b**) zwar zu roten Lösungen, kristalline Produkte konnten aber nicht isoliert werden. Silberhalogenide reagieren mit Diazabutadienen unter den angegebenen Bedingungen nicht zu entsprechenden Komplexen.

Die meisten Cu^I-Komplexe sind in Substanz an der Luft stabil, zerfallen jedoch in Lösung ziemlich rasch; polarere Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Acetonitril verdrängen das DAB.

II. Koordination in DAB-Kupfer(I)-Komplexen

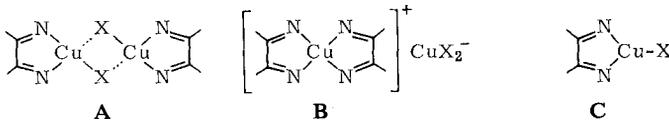
So wie schon früher *Krumholz* sowie *Busch et al.*⁴⁾ bei DAB-Komplexen von Eisen(II) fanden, liegen auch beim Kupfer(I) die farbgebenden Absorptionen von Bipyridyl-Komplexen bei höheren Wellenzahlen als bei einfachen DAB-Komplexen, obgleich beide formal das cisoide N=C-C=N-Gerüst besitzen. Bipyridyl-Cu^I-Komplexe sind längst bekannt^{5,6)} und wurden in einem Fall ohne klaren Beweis⁶⁾ als halogen-verbrückte Dimere mit tetraedrisch koordiniertem Kupfer angegeben. Wenn eine solche Annahme auch für DAB-Komplexe zutreffen sollte, dann müßten nach dem eingangs erwähnten Argument die langstwelligen CT-Absorptionen der Cu^I-Komplexe zwischen denen der vierfach koordinierten Ni⁰- und Zn^{II}-Verbindungen liegen, was aber nicht beobachtet wird.

Es lag nahe, den Koordinationstyp der Verbindungen mit der analytischen Zusammensetzung DAB-Cu^I-Hal durch Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen zu untersuchen.

Weil mit thermischer Labilität und Oxydierbarkeit zu Cu^{II}-Komplexen gerechnet wurde, erfolgten die Mol.-Gew.-Bestimmungen kryoskopisch in stickstoffgesättigtem Nitrobenzol. In einigen Fällen wurde die untersuchte Lösung einen Tag später erneut vermessen. Die weitgehende Übereinstimmung des dann gefundenen Wertes mit dem des Vortages zeigt, daß Fehler durch Zersetzung während des Meßvorganges nicht auftreten.

Für die Verbindungen **2**, **3**, **4**, **6**, **11**, **20** und dipyCuCl (**22**) wurden ausnahmslos Molekulargewichte gefunden, die der einfachen Formel DAB-CuX entsprechen. Damit scheidet **A** von den möglichen Strukturen **A** bis **C** mit Sicherheit aus.

dipyCuCl **22**



⁴⁾ *P. Krumholz*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2163 (1953); *D. H. Busch* und *J. C. Bailar*, ebenda **78**, 1137 (1956).

⁵⁾ *D. Cooper* und *R. A. Plane*, *Inorg. Chem.* **5**, 2209 (1966).

⁶⁾ *F. G. Mann*, *D. Purdie* und *A. F. Wells*, *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 1503.

Falls zwischen **A** und **C** ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht besteht, muß dieses praktisch vollständig auf der Seite des Monomeren **C** liegen. Die Werte, die zum Teil etwas größer sind als für die monomere Form berechnet, mögen zwar ein solches Gleichgewicht nahelegen, doch befinden sie sich erstens alle innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$ des Mol.-Gewichtes, und zweitens zeigt sich weder bei Konzentrationsänderungen noch bei einem Wechsel des Halogens irgendein Gang der gefundenen Molekulargewichte. Konzentrationserhöhung müßte nach dem MWG die Dimerenbildung fördern; auch die Neigung der Halogenide zur Verbrückung wäre bei Chlorid und Bromid weit besser als bei Jodid (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Molekulargewichtsbestimmung von DAB-Cu^I-Komplexen kryoskopisch in Nitrobenzol

	Verbindung	Ber.	Gef.	
2	[Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-kupfer(I)-chlorid	267.3	280 ^{a)}	290 ^{b)}
3	[Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-kupfer(I)-bromid	311.7	330 ^{a)}	
4	[Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-kupfer(I)-jodid	358.7	378 ^{a)}	
6	[Glyoxal-bis(cyclohexylimin)]-kupfer(I)-chlorid	319.4	310 ^{a)}	310 ^{b)}
11	[Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-kupfer(I)-chlorid	269.3	260 ^{a)}	
20	Glyoxaldianil-kupfer(I)-bromid	351.7	310 ^{a)}	
22	2.2'-Bipyridyl-kupfer(I)-chlorid	255.2	275 ^{b)}	270 ^{c)}

^{a)} 0.02 *m* Lösung. ^{b)} 0.03 *m* Lösung ^{c)} 0.04 *m* Lösung.

Der ionische Koordinationstyp **B**, der für gewisse Arsin-Kupfer(I)-Komplexe bewiesen wurde^{7,8,9)}, läßt sich hier mittels Leitfähigkeitsmessungen ausschließen. In Nitrobenzol als polarem Lösungsmittel liegen die molaren Leitfähigkeiten in der für Nichtelektrolyte typischen Größenordnung (vgl. exper. Teil).

Die Meßwerte beider Methoden führen also zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß in DAB-Kupfer(I)-halogeniden das Kupfer in monomeren Komplexen dreifach koordiniert vorliegt, ein verhältnismäßig seltener Koordinationstyp^{5,10)}.

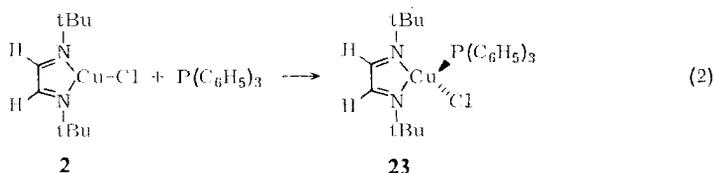
Ein weiterer Beweis für diese Koordination läßt sich auch durch eine Variante der Molekulargewichtsbestimmung führen: Setzt man einer Lösung von [Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-kupfer(I)-chlorid (**2**) in Nitrobenzol genau die äquimolare Menge Triphenylphosphin zu, so wird die kryoskopisch gefundene Depression nicht verändert, da gemäß Gl. (2) der Zusatz von Phosphin zum vierfach koordinierten Komplex-Typ **23** führt. Dieser wurde früher schon durch Spaltung der tetrameren Phosphin-

⁷⁾ A. Kabesh und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1951**, 38.

⁸⁾ B. Chiswell und S. E. Livingstone, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2931.

⁹⁾ A. R. Burkin, J. chem. Soc. [London] **1956**, 538.

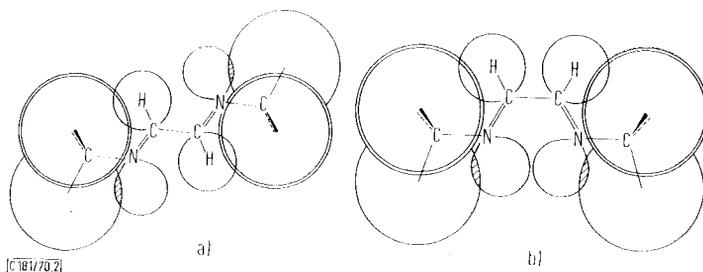
¹⁰⁾ R. C. Cass, G. E. Coates und R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4007 (dreifach koordiniertes Ag⁺); W. Beck, persönliche Mitteilung, (R₃P)₂CuX.



Cu^{I} -jodide mit α,α' -Bipyridyl erhalten⁶⁾. In ähnlicher Weise scheinen auch andere Liganden mit guten Akzeptoreigenschaften zu reagieren; Kohlenoxid gibt mit **2** stabile orangefarbene Lösungen. Ein Überschuß an Phosphin oder Cyanid führt zur Ligandenverdrängung.

III. Infrarotspektren

1,2-Dicarbonylverbindungen liegen, solange nicht Ringschluß eine *cis*-Stellung erzwingt, in der *s-trans*-Konformation vor. Für Diacetyl bzw. Glyoxal ist dies UV-spektroskopisch¹¹⁾ oder IR-spektroskopisch¹²⁾ leicht zu zeigen. Auch 1,4-di- oder 1,2,3,4-tetrasubstituierte 1,4-Diaza-butadiene sollten aus energetischen und sterischen Gründen die *s-trans*-Konformation mit *anti*-Stellung der *N*-Substituenten bevorzugen²⁾. In Abbild. 2 sind die *anti-(s)-trans*- und die *anti-(s)-cis*-Konformation des Glyoxal-bis(tert.-butylimin), dessen Dipolmoment zu <0.6 D bestimmt wurde¹³⁾, als Wirkungsradienmodell dargestellt.



Abbild. 2. Wirkungsradienmodelle von Glyoxal-bis(tert.-butylimin) (**1a**)
a) *anti-(s)-trans*; b) *anti-(s)-cis*

Der Vergleich mit entsprechenden Modellen von Diacetyl-Derivaten²⁾ — hier ist die *N,N'*-Di-tert.-butyl-Verbindung aus sterischen Gründen schon nicht mehr darstellbar — zeigt, daß sich im Falle des Glyoxals die beiden Konformeren energetisch weniger unterscheiden sollten, was einer geringeren inneren Energie des *cis*-komplexierten Liganden gleichkommt.

¹¹⁾ J. N. Murrell, The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen & Co. Ltd., London 1963.

¹²⁾ A. R. H. Cole und H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **200**, 16 (1949); H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **36**, 988 (1940).

¹³⁾ H. Bock und M. Beez, unveröffentlicht.

IR-Spektroskopisch findet man für **1a** bei Raumtemperatur nur eine intensive $C\equiv N$ -Absorption bei $1631/cm$; eine zweite Absorption tritt auch im Lösungsspektrum bis 70° nicht auf; hingegen findet man erwartungsgemäß die symm. $C\equiv N$ -Frequenz bei $1660/cm$ im Raman-Spektrum.

Das IR-Spektrum des freien Liganden **1a** zeigt wegen der Symmetrie C_{2h} erwartungsgemäß weniger Absorptionen als das des am Kupfer komplexierten Liganden. Eliminiert man durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen die Absorptionen des tert.-Butyl-Substituenten¹⁴⁾, so bleiben für das System $N=CH-CH=N$ 12 Normalschwingungen, die sich je nach Punktgruppe auf die in Tab. 2 angegebenen irreduziblen Darstellungen verteilen. Danach sind in C_{2h} 6, in C_{2v} dagegen 10 Schwingungen IR-aktiv. Die in A_u bzw. A_2 und in B_g bzw. B_1 auftretenden nichtebenen Schwingungen haben teilweise zu niedrige Frequenzen, um im normalen IR-Bereich beobachtbar zu sein — unabhängig von eventuellen Verboten. Außerdem sind die in A_g/B_u bzw. A_1/B_2 auftretenden $C-H$ -Valenzabsorptionen — soweit aktiv — unter denen der tert.-Butylgruppen nicht auszumachen. Insgesamt erwartet man im Meßbereich von $2000-670/cm$ also in C_{2h} 3–4 und in C_{2v} 6–8 IR-aktive Schwingungen des $N=CH-CH=N$ -Gerüsts.

In Tab. 2 sind die Rassen der Normalschwingungen des $N=CH-CH=N$ -Gerüsts und ihre Beobachtbarkeit angegeben.

Tab. 2. Rassen der Normalschwingungen des $N=CH-CH=N$ -Gerüsts

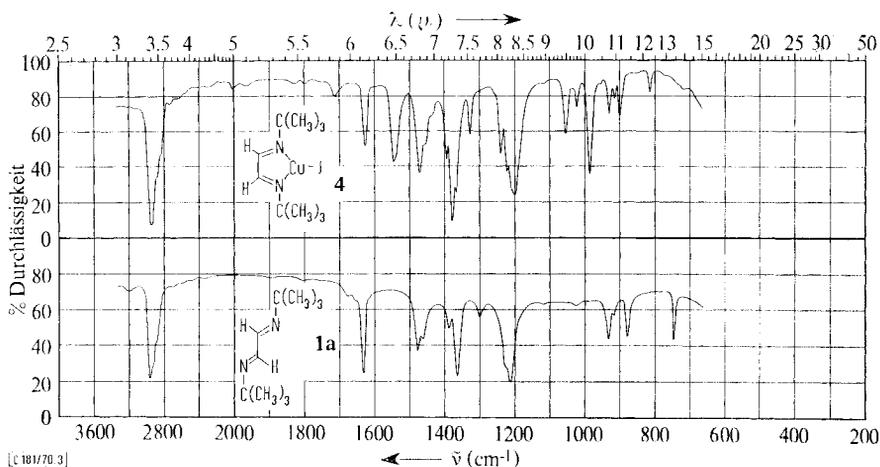
<i>trans</i> (C_{2h})	Anzahl	Aktivität	<i>cis</i> (C_{2v})	Anzahl	Aktivität
A_g	5	Ra	A_1	5	IR, Ra
A_u	2	IR	A_2	2	Ra
B_g	1	Ra	B_1	1	IR, Ra
B_u	4	IR	B_2	4	IR, Ra

Obleich durch den Wechsel von C_{2h} zu C_{2v} bei Komplexierung des Liganden auch aus den tert.-Butylgruppen jeweils die doppelte Anzahl aktiver Schwingungen auftreten, sollten hier die Paare symmetrischer und antisymmetrischer Schwingungen wegen der geringen Koppelung nur wenig aufspalten.

In Abbild. 3 sind die Schwingungsspektren von Glyoxal-bis(tert.-butylimin) (**1a**) und seinem CuJ-Komplex **4** einander gegenübergestellt. Zunächst erkennt man, daß die Schwingungen der tert.-Butylgruppe bei $1389/1362$ sowie bei $1222/1214/cm$ im Komplex nochmals aufspalten (vgl. Tab. 3).

Eindeutig schließlich sprechen für einen Fortfall des Inversionszentrums im komplexierten Liganden die Verdoppelung der $C=N$ -Valenz- und der $C-H$ -Deformationsschwingungen. Außerdem zeigen die Spektren deutlich das Auftreten von drei neuen Absorptionen im 10μ -Bereich. Eine vorläufige Zuordnung ist in Tab. 3 angegeben.

14) N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. **46**, 527 (1950).



[C 181/70.3]

Abbild. 3. Schwingungsspektren von [Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-kupfer(I)-jodid (**4**) und dem freien Liganden **1a**

Tatsächlich können über den Nachweis der verminderten Symmetrie des Liganden hinaus noch weitere Schlüsse gezogen werden. Wie noch im Kapitel „Elektronenspektren“ zu zeigen ist, hat man in den Kupferkomplexen mit einer erheblichen „back donation“ zu rechnen, d. h. mit kovalenter Wechselwirkung von d_{Cu} - und π_{Lig}^* -Orbitalen.

Die beiden C=N-Frequenzen in **1a** liegen bei 1660 und 1631/cm, in **4** bei 1623 und 1541/cm. Erwartet man durch Komplexierung im wesentlichen eine Positivierung des Donatorstickstoffs und damit eine formale Erhöhung der Elektronegativität (in Richtung Sauerstoff), wäre eine Frequenzverschiebung zu den Werten von Glyoxal¹²⁾ ($\nu_{C=O}$ 1730/cm) zu erwarten.

Zum Verständnis der entgegengesetzten Verschiebung können zwei Beiträge geltend gemacht werden. Einmal ist der Ligand nicht nur *cis*-konfiguriert, sondern Teil eines Fünfringes, mit allerdings ziemlich schwachen Cu-N-Bindungen. Immerhin werden dadurch aber alle Valenzschwingungen mehr und mehr zu Ringpulsationen bzw. -verformungen. Das führt wegen Mischens mit Deformationsschwingungen zu niedrigeren Frequenzen.

Zweitens wird jede „back donation“ über Orbitale vom π -Typ Elektronen in das niedrigste antibindende Orbital Ψ_3 des Liganden einbringen, wodurch die Bindungen 1-2 und 3-4 geschwächt, die Bindung 2-3 gestärkt werden. Eine Zuordnung einer Absorption ν_{C-C} , die der Valenzschwingung 2-3 entspricht, kann nicht sicher durchgeführt werden. Die C=N-Frequenzen der anderen Komplexe liegen ähnlich, für Cyclohexyl-Verbindungen bei geringfügig höheren Wellenzahlen. Die größere Aufspaltung der beiden CN-Frequenzen im Komplex ist auch ein Indiz für eine größere Wechselwirkungskraft-Konstante, was einer Stärkung der 2-3-Bindung entspricht.

Tab. 3. IR- und Raman-Frequenzen von Glyoxal-bis(tert.-butylimin) (1a) und IR-Frequenzen des CuJ-Komplexes (4) (in cm^{-1})

$\text{C}_{2\text{h}}$ Ligand Ra	IR	Zuordnung	$\text{C}_{2\text{v}}$ Komplex IR
2973	2967		2970
2950		νCH	
2928	2800		2933
2907			2870
	1678 vw	932 + 746	
1660 vs	1631 s	$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{N}$	1623
	1477 s	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}$	1541
	1462 ms		1468
1446 br			1464
	1389 m	$\delta_{\text{as}}^{\text{s}}\text{CH}_3$	1393
1365 w	1362 s		1377
1338 mw			1368
	1297 m	$\delta\text{C}-\text{H}$	
1242 w			1241
1223	1222 sh	CH_3	1221
	1214 ss		1205
			1198
1162 m			1154
	1027 w		1092
1026 vw		$\nu\text{C}-\text{C}$	
982 vvw			985
	932 m		929
918 m	917 w	$\nu\text{C}=\text{N}$	913
			899
	877 m		
778 vs			814
	746 m		
522 w			
364 w			

IV. Elektronenspektren der Kupfer(I)-diazabutadien-Komplexe

Zweifellos haben die einfachen 1,4-Diaza-butadiene-(1,3) anfangs das Interesse der Komplexchemiker wegen ihrer leicht zugänglichen, äußerst intensiv farbigen Eisen(II)-Komplexe gefunden⁴⁾. Dennoch ist es erstaunlich, wie wenige der einfachen, alkylierten Diazabutadiene bis zum Beginn unserer Arbeiten bekannt waren^{3,15)}.

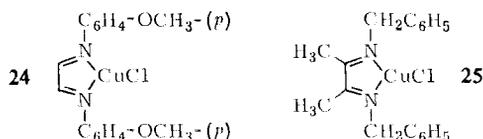
Die formal ähnlichen Komplexe mit 2,2'-Bipyridyl und *o*-Phenanthrolin sind bei weit mehr Metallen genau untersucht worden; doch haben sie trotz ihrer präparativen Eigenschaften den entscheidenden Nachteil, theoretisch schlechter beschreibbar zu sein. In aromatischen, biphenyl-analogen Systemen ist eine Ausgliederung eines $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ -Chromophors nicht zu rechtfertigen, während in Alkyl-diazabutadienen die Stickstoffatome als Störung im Butadiensystem zu erfassen sind¹⁶⁾. Auch aroma-

¹⁵⁾ H. C. Barany, E. A. Braude und M. Pianka, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1898.

¹⁶⁾ H. tom Dieck und I. W. Renk, in Vorbereitung.

Tab. 4. Absorptionsmaxima (cm⁻¹) und Extinktionen (l/cm Mol)

Komplex						Lösungsmittel
6	19530 (3700)	20800 sh	25400 sh	33000 sh		Aceton
7	19600 (3260)	20800 sh	25000 sh	33000 sh		Aceton
8	19600 (2740)	20800 sh	25300 (1320)			Aceton
2	19230 (3450)	20500 sh	26000 sh	33000 sh	46200 (9300)	Methanol
3	19350 (3350)	20600 sh	27000 sh			Methanol
4	19350 (3340)	20400 sh	25600 sh			Methanol
9	19600 (n. b.)	20900 sh				Aceton
11	21850 (4220)	27700 sh	31200 (4780)			Methanol
21	19120	20000 sh	26300 sh			Aceton
16	17180 (2520)	18200 sh	22700 sh	28600 sh	34800	Aceton
20	17160 (2700)	18000 sh	23000 sh	28600 (2000)		Aceton
19	16950 (2650)	18180 sh		27390 (20800)		Aceton
17	16950 (3100)	17860 sh	25000 (40000)			Aceton
24	16950 (2300)	18020 sh	24880 (16500)			Aceton
18	18100 (11650)		22880 (22400)			Aceton
25	18650 (3700)	20350 sh	25000 sh			Aceton

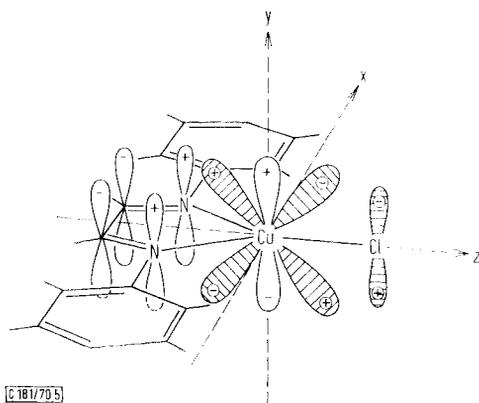


In Abbild. 6 sind die Elektronenspektren von [Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-kupfer(I)-chlorid, -bromid und -jodid (**2–4**), von Glyoxaldianil-kupfer(I)-chlorid (**16**) und von [Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-kupfer(I)-chlorid (**11**) wiedergegeben.

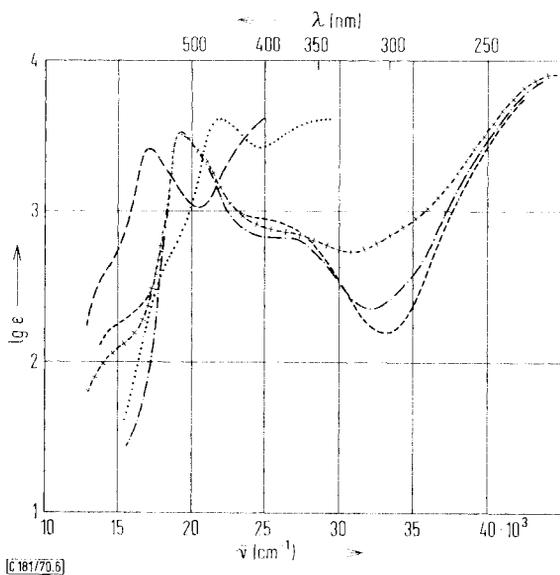
Die Hauptbande der alkylierten Verbindungen **2–4** liegt bei 19300/cm, die der 1.4-diarylierten bei 17000/cm, 1.4-Diaryl-2.3-dimethyl-1.4-diaza-butadien-Komplexe absorbieren (s. Tab. 4) ebenfalls um 19000/cm und das [Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-Derivat **11** schließlich bei 21850/cm.

Dieses Verhalten der längstwelligsten, intensiven Absorption in Abhängigkeit von den Substituenten in den Positionen 1–4 finden wir, mit Ausnahme von **11**, qualitativ

auch bei Molybdän(0)-Komplexen mit diesen Liganden^{2,16}). Gerade die sehr kurzweilige Lage bei **11** bestätigt indes die Annahme von nur dreifach koordiniertem Kupfer (s. u.).



Abbild. 5. Molekül eines 1,4-Diaza-butadien-(1,3)-kupfer(I)-Komplexes mit eingezeichneten Orbitalen der Rasse B_2 in C_{2v}



Abbild. 6. Elektronenspektren von Diazabutadien-kupfer(I)-halogeniden

- — — — Glyoxaldianil-chloro-kupfer(I)
- + - + [Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-chloro-kupfer(I)
- - • - [Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-bromo-kupfer(I)
- [Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-jodo-kupfer(I)
- [Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-chloro-kupfer(I)

In Tab. 5 ist zunächst das Symmetrieverhalten der Metall- und Ligandenorbitale unter C_{2v} angegeben. Die Wechselwirkung symmetriegleicher Orbitale führt zu dem in Abbild. 4 angegebenen MO-Schema. Die interessanteste Gruppe symmetriegleicher Orbitale transformiert nach B_2 .

Tab. 5. Orbitaltransformationen unter C_{2v}

Irreduzible Darst.	Metall- Orbitale	Liganden- Orbitale	am	Ligand
A_1	$3d_{z^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_4)$		DAB
	$3d_{x^2-y^2}$	σ_z		Hal
	$4s$ $4p_z$			
A_2	$3d_{xy}$		π_2 π_4	DAB DAB
	B_1	$3d_{xz}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$	DAB
	$4p_x$	p_x		Hal
B_2	$3d_{yz}$		π_1	DAB
	$4p_y$		π_3	DAB
		p_y		Hal

Während in allen bisher von uns untersuchten DAB-Komplexen der erste anti-bindende Ligandenterm nur mit einem Metall-d-Orbital symmetriegleich war, findet sich beim dreifach koordinierten Kupfer noch ein (unbesetztes) p-Orbital in dieser Rasse. Das niedrigste antibindende Niveau $4b_2$ ist also nicht wie in den anderen DAB-Komplexen niederwertiger Metalle überwiegend ein Liganden- π^* -Zustand, sondern wird starke Anteile von Kupfer- p_y (und auch $Cu-d_{yz}$) haben.

Das MO-Schema der Abbild. 4 vermag nun das elektronenspektroskopische Verhalten der Kupferkomplexe bestens zu erklären. Man erwartet eine Gruppe energiearmer Übergänge aus den besetzten d-Orbitalen nach $4b_2$. Nur $3b_1 - 4b_2$ ist verboten. $3b_2 - 4b_2$ ist z-polarisiert, d. h. in Richtung der Symmetrieachse und Achse höchster Elektronenbeweglichkeit und zugleich überlappungserlaubt, da das an $4b_2$ stark beteiligte π^* -Orbital an den 1,4-Zentren große Koeffizienten aufweist. $3b_2 - 4b_2$ ist dem intensivsten der energiearmen Übergänge zuzuordnen, im Falle von Abbild. 6 bei ca. 19000/cm. Auch die gegenüber Nickel(0), Molybdän(0) u. ä. geringere Intensität versteht sich durch die Mischung von $Cu-4p_y$ in $4b_2$, was zum Teil einem Übergang von $3d_{yz} - 4p_y$ am Kupfer entspricht.

Dieser Übergang könnte wegen der geringen Größe des Übergangsmomentvektors allein kaum sehr intensiv sein. Beiderseits dieses Übergangs finden sich andere „d“ $\rightarrow 4b_2$ -Übergänge von geringerer Intensität, die insbesondere zur kurzwelligen Seite gut sichtbar sind. Die in alkylierten Komplexen bei 33000/cm auftretende schwache Schulter könnte sowohl einem $d \rightarrow \sigma^*$ ($\rightarrow 5a_1$) als auch einem $d - \pi^*$ ($\rightarrow 3a_2$)-Übergang zugeordnet werden. Schließlich steigt zum Vakuum-Ultraviolett die Absorption nochmals stark an. Das Maximum bei etwa 46000/cm dürfte einem ligandenspezifischen $\pi - \pi^*$ -Übergang zuzuordnen sein. Dieser tritt im freien Liganden bei 48000/cm auf (ϵ_m ca. 28000).

Während sich 1.4-Dialkyl-1.4-diaza-butadien-(1.3)-kupfer-halogenide untereinander elektronenspektroskopisch gleichen und auch 1.2.3.4-tetraalkylierte Systeme kaum andere Spektren haben (Abbild. 1 zeigt das Elektronenspektrum von 2.3-Dimethyl-1.4-dibenzyl-1.4-diaza-butadien-(1.3)-kupferchlorid (**25**)), scheinen einige DAB-Kupferkomplexe mit anderen Substituenten am Stickstoff aus dem Rahmen zu fallen. Dazu gehören die Glyoxaldianil-kupfer-Komplexe **16** und **20**, deren im Phenylring *p* substituierte Derivate und [Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)]-kupferchlorid (**11**). Die Anilderivate absorbieren längerwellig, das Hydrazonderivat kürzerwellig als die Komplexe alkylierter Diazabutadiene (vgl. Tab. 4).

Auch dieses Verhalten läßt sich zwanglos deuten: Phenylsubstituenten in 1.4-Position senken ν_3 ab, Dialkylaminosubstituenten heben es stark an, solange die NR_2 -Gruppe coplanar zum Chelatring steht. Das ist sterisch am dreifach koordinierten Kupfer(I) möglich, nicht aber am sechsfach koordinierten Molybdän(0); dort kann nur eine NH_2 -Gruppe planar stehen: diese zeigt dann auch am Mo^0 eine entsprechende hypsochrome Verschiebung. Die Substituenteneffekte werden für Molybdänkomplexe an anderer Stelle genauer diskutiert ¹⁶⁾.

Eingangs war nicht nur auf die relativ langwellige Lage der „charge transfer“-Absorption der Cu^I -Komplexe im Vergleich zu Nickel(0) hingewiesen worden, sondern auch auf die fehlende Solvatochromie, die für Ni^0 - und Mo^0 -Komplexe dieser Liganden meist 2000–3000/cm von ganz unpolaren bis zu sehr polaren Lösungsmitteln beträgt¹⁶⁾.

Tab. 6. Vergleichende Solvatochromieuntersuchungen an [Glyoxal-bis(tert.-butylimin)]-kupfer(I)-chlorid (**2**) und Glyoxal-bis(tert.-butylimin)-tetracarboxyl-molybdän(0)

Lösungsmittel	LCuCl ν_{max}	$\Delta\nu_{\text{max}}$	$\text{LMo}(\text{CO})_4$ ν_{max}	$\Delta\nu_{\text{max}}$
DMSO	19 160		21 100	
DMF	19 230		20 880	
Aceton	19 230	70	20 300	1830
2-Nitro-propan	19 230		20 080	
CH_2Cl_2	19 160		19 270	

Wie wir aus dem Verhalten von Molybdänkomplexen wissen, nimmt die Solvatochromie mit abnehmendem CT-Charakter des Übergangs ab. Durch die erhebliche Beteiligung von Metall-d- und Ligand- π^* -Orbital am Grundzustand sowie Metall-p- und Ligand- π^* -Orbital am niedrigsten angeregten Zustand entfällt also bei Cu^I ein typischer CT-Charakter und damit die Solvatochromie.

Nach dem Gesagten sollten die dreifach koordinierten Diazabutadien-kupfer(I)-halogenide insgesamt eher mit den vierfach koordinierten, planaren Nickel(II)-Komplexen als mit den Nickel(0)-Verbindungen zu vergleichen sein.

Bemerkenswert und vielleicht auch ursächlich zusammenhängend mit dem Mischen von Metall- und Ligandenfunktionen im Komplex-Grundzustand mag sein, daß in allen bisher vermessenen entsprechenden Komplexen des Kupfers die Glyoxal-Protonen im ^1H -Kernresonanzspektrum auch bei genauester Mittelung der Nulllinie

nicht aufgefunden wurden. Ob es sich um einen ungewöhnlichen Kontaktshift oder um Änderungen der Sättigungs- bzw. Relaxationsmechanismen handelt, wird noch untersucht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Bock für die nachhaltige Unterstützung unserer Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen. Herrn Dipl.-Chem. W. Kalb danken wir für seine Hilfe bei den experimentellen Arbeiten, die zum größten Teil noch im Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt wurden. Das Raman-Spektrum von **1** nahm freundlicherweise Herr Dipl.-Chem. K. Oetker im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Beck, München, auf.

I. W. Renk dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Luftempfindlichkeit vieler Komplexe wurde generell unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, absoluten Lösungsmitteln gearbeitet.

Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Nitrobenzol unter Stickstoff in einer Beckman-Apparatur.

Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden mit dem Leitfähigkeitsmesser vom Typ LBR, Wissenschaftl.-Techn.-Werkstätten, Weilheim, vorgenommen.

Elektronenspektren registrierte ein Cary 14N-Spectrophotometer. Als Lösungsmittel dienten hier Uvasolc der Firma Merck.

Glyoxal-bis(tert.-butylimin) (**1a**): 10 g 30proz. *Glyoxal*-Lösung (ca. 50 mMol), die mit Wasser weiter verdünnt worden waren, tropften unter Kühlung und Rühren in eine Mischung von 7.5 g *tert.-Butylamin* (ca. 100 mMol), 50 ccm Wasser und 50 ccm Aceton. Dabei schied sich ein farbloser Feststoff aus, der abgesaugt, getrocknet und sublimiert wurde. Schmp. 56°.

$C_{10}H_{20}N_2$ (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65

Gef. C 71.3 H 12.0 N 16.2 Mol.-Gew. 169 (osmometr. in $CHCl_3$)

*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*³⁾ (**1b**): Zu der Mischung von 20 g *Cyclohexylamin* in 100 ccm Wasser wurden unter Rühren und Eiskühlung langsam 20 g 30proz. *Glyoxal*-Lösung (berechnete Menge), verdünnt mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Methanol, gegeben. Es schied sich ein farbloser Feststoff feinverteilt ab, der nach kurzer Zeit abgesaugt und ohne vorherige Trocknung aus Methanol umkristallisiert wurde. Die farblosen Blättchen sind hydrolyse- und luftstabil. Schmp. 146–147° (Lit.³⁾: 149–150°).

$C_{14}H_{24}N_2$ (220.4) Ber. C 76.31 H 10.98 N 12.71 Gef. C 76.24 H 10.82 N 12.24

Glyoxaldianil (**12**)³⁾: 10 g *Anilin* wurden mit 100 ccm Wasser und 50 ccm Aceton gemischt. Unter Rühren und guter Kühlung (Eis/Salz) tropften dazu 10 g 30proz. *Glyoxal*-Lösung (etwa die berechnete Menge), verdünnt mit 50 ccm Wasser. Dabei schied sich ein hellgelber Feststoff ab, der abgesaugt und zunächst an Luft und dann mehrere Wochen über P_2O_5 (wiederholt gewechselt) getrocknet wurde.

Dieses Produkt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich. Es scheidet sich aber selbst bei starkem Abkühlen nicht mehr aus. Daher konnte es nicht umkristallisiert werden. Schmp. ohne nennenswerte Zersetzung bei 105–107°.

$C_{14}H_{12}N_2$ (208.3) Ber. C 80.66 H 5.81 N 13.45

Gef. C 72.83 H 6.70 N 12.53

·2H₂O Ber. C 68.82 H 6.60 N 11.47

·H₂O Ber. C 74.30 H 6.24 N 12.37

*Diacetyl-bis(dimethylhydrizon)*¹⁸⁾ wurde aus *Diacetyl* und *1,1-Dimethyl-hydrazin* in Äthanol dargestellt. Sdp.₁₈ 90–92° (Lit.¹⁸⁾; Sdp.₁₂ 79–80°).

Glyoxal-bis(4-hydroxy-anil) (**13**): 8.7 ccm 33proz. *Glyoxal*-Lösung (50 mMol) und die doppelte Molmenge *p-Amino-phenol* wurden in 76 ccm Methanol 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Es hatten sich 10.4 g (87%) des *Anils* mit Schmp. 185° gebildet, das in langen braungelben Nadeln mit bläulichem Oberflächenglanz kristallisiert.

C₁₄H₁₂N₂O₂ (240.3) Ber. C 70.0 H 5.0 N 11.7 Gef. C 70.0 H 4.9 N 11.4

Glyoxal-bis(4-dimethylamino-anil) (**14**): 50 mMol *Glyoxal* in wäßriger Lösung (8.7 ccm, 33proz.) und 13.6 g (100 mMol) *4-Dimethylamino-anilin* wurden in 100 ccm Methanol unter Rückfluß erhitzt. Aus Chloroform/Petroläther Ausb. 13.4 g (91%) braune, goldglänzende Blättchen mit Schmp. 261° (Zers.), deren gelbe Lösungen in organ. Lösungsmitteln bei Zusatz von Lewis-Säuren violett werden.

C₁₈H₂₂N₄ (294.3) Ber. C 73.5 H 7.5 N 19.1

Gef. C 73.4 H 7.4 N 19.0 Mol.-Gew. 293 (osmometr. in CHCl₃)

Glyoxal-bis(4-methyl-anil) (**15**): Wie bei **13** wurden wäßrige *Glyoxal*-Lösung und *p-Toluidin* im Molverhältnis 1 : 2 bei Raumtemp. in Methanol einige Stdn. gerührt. Das in gelben Prismen kristallisierende Produkt (Ausb. 40% ohne, 90% mit Verarbeitung der methanolischen Mutterlaugen) verfärbt sich ab 100° nach Orangerot, Schmp. 160–162°.

C₁₆H₁₆N₂ (236.3) Ber. C 81.3 H 6.8 N 11.9 Gef. C 81.3 H 6.8 N 11.5

[*Glyoxal-bis(tert.-butylimin)*]-chloro-kupfer(I) (**2**): Aus 1.5 g *CuCl* (15 mMol) und 1.7 g **1a** (10 mMol) in 40 ccm Aceton wurden nach 3 Stdn. Kochen, Filtrieren und Einengen auf 20 ccm violette, grünschillernde Nadeln (1.9 g, 40%) mit Schmp. 187–190° erhalten; löslich in Methanol, Aceton, schwerlöslich in Benzol, Äther, Wasser. Molare Leitfähigkeit: 11.9 [cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹] in Nitrobenzol.

C₁₀H₂₀ClCuN₂ (267.3) Ber. C 44.90 H 7.56 Cu 23.80 N 10.48

Gef. C 43.28 H 7.26 Cu 23.58 N 9.51

Mol.-Gew. 262, 280, 290 (kryoskop. in Nitrobenzol)

[*Glyoxal-bis(tert.-butylimin)*]-bromo-kupfer(I) (**3**): 3.6 g *Kupfer(I)-bromid* (25 mMol) und 2.10 g Ligand **1a** (12.45 mMol) reagierten in 50 ccm Aceton innerhalb von 3 Stdn. wie bei **2**. Die entstandenen dunkelvioletten Kristalle vom Schmp. 194–198° zeigen Löslichkeiten wie bei **2**. Zugabe von Benzol zur Mutterlauge erhöht die Ausb. an reinem Produkt auf 60%. Molare Leitfähigkeit: 10.7 [cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹] in Nitrobenzol.

C₁₀H₂₀BrCuN₂ (311.7) Ber. C 38.58 H 6.48 Cu 20.38 N 8.99

Gef. C 38.45 H 6.38 Cu 20.38 N 8.16

Mol.-Gew. 330 (kryoskop. in Nitrobenzol)

[*Glyoxal-bis(tert.-butylimin)*]-jodo-kupfer(I) (**4**): Aus 340 mg (1.8 mMol) *CuI* und 370 mg (2.2 mMol) **1a** in 40 ccm Aceton entstand durch 2stdg. Erhitzen eine rote Lösung, aus der nach Einengen und Kühlen auf –30° feine, rote Kristalle vom Schmp. 155–157° erhalten wurden. Die Löslichkeit ist geringer als bei **2** und **3**. Ausb. 60%.

C₁₀H₂₀CuIN₂ (358.7) Ber. C 33.45 H 5.61 Cu 17.71 N 7.80

Gef. C 33.40 H 6.50 Cu 17.13 N 8.76

Mol.-Gew. 378 (Nitrobenzol, kryoskop.)

¹⁸⁾ N. A. Domnin, V. I. Dyurnbaum und V. A. Cherkasova, Zhur. Obschei Khim **28**, 1469 (1958), C. A. **53**, 1313a (1959).

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-chloro-kupfer(I) (**6**): Wie bei **2** wurden 2.0 g *CuCl* (20 mMol), 1.58 g Ligand **1b** (7 mMol) und 50 ccm Aceton (oder Benzol) 3.5 Stdn. gerührt. Die feinen dunkelroten Nadeln (0.58 g = 25%), löslich in Aceton, Methanol und Benzol, schmelzen bei 168–170°.

$C_{14}H_{24}ClCuN_2$ (319.4) Ber. C 52.63 H 7.57 Cu 19.90 N 8.76
Gef. C 52.16 H 7.44 Cu 20.10 N 8.26
Mol.-Gew. 310 (kryoskop. in $C_6H_5NO_2$)

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-bromo-kupfer(I) (**7**): Da **7** deutlich schwerer löslich ist als **6**, läßt man wie oben reagieren, engt ein und extrahiert den festen *CuBr*-haltigen Rückstand mit Aceton. Dunkelviolette Kristalle mit Schmp. 194–196°.

$C_{14}H_{24}BrCuN_2$ (363.8) Ber. C 46.20 H 6.65 Cu 17.46 N 7.68
Gef. C 46.16 H 6.68 Cu 17.5 N 7.48

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-jodo-kupfer(I) (**8**): Aus 0.67 g *Kupferjodid* (3.5 mMol) und Überschuß **1b** bildeten sich in 4 Stdn. in 50 ccm Aceton rotbraune, mäßig lösliche Kristalle (1.1 g, 77%) mit Zers.-P. 220°.

$C_{14}H_{24}CuIN_2$ (410.8) Ber. C 40.95 H 5.89 Cu 15.45 N 6.81
Gef. C 39.56 H 5.71 Cu 15.23 N 7.19

Die Kupfer(I)-cyanid-Komplexe **5** und **9** sind sehr wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und bleiben auch bei längerer Reaktionsdauer mit *CuCN* verunreinigt.

[*Glyoxal-bis(cyclohexylimin)*]-thiocyanato-kupfer(I) (**10**): Wie **6–8** aus *CuSCN* mit **1b**. Wegen der geringeren Löslichkeit von **10** ist es aber einfacher, **6** in Aceton mit *Kalium-* oder *Ammoniumrhodanid* bei Raumtemp. 2 Stdn. zu rühren. **10** fällt quantitativ in Form rotbrauner Kriställchen mit Schmp. 213–214° an.

$C_{15}H_{24}CuN_3S$ (342.0) Ber. C 52.70 H 7.08 Cu 18.58 N 12.28
Gef. C 52.09 H 7.10 Cu 19.22 N 12.30

[*Diacetyl-bis(dimethylhydrazon)*]-chloro-kupfer(I) (**11**): Je 10 mMol *CuCl* (1.0 g) und *Hydrazon* (1.7 g) wurden in 25 ccm Benzol zunächst 2 Stdn. bei Siedetemperatur, dann 24 Stdn. bei Raumtemp. umgesetzt. Es kristallisierten 1.6 g (60%) im Durchlicht rote, zum Teil dicke Nadeln mit metallisch-grünem Oberflächenglanz und Schmp. 118°.

$C_8H_{18}ClCuN_4$ (269.3) Ber. C 35.7 H 6.7 Cu 23.6 N 20.8
Gef. C 34.8 H 6.7 Cu 23.4 N 20.0
Mol.-Gew. 260 (kryoskop. in Nitrobenzol)

Glyoxaldianil-chloro-kupfer(I) (**16**): Zu 20 mMol *CuCl* (2.0 g) und 3.5 ccm einer 33proz. wäßrigen *Glyoxal*-Lösung in 50 ccm Aceton wurden bei Raumtemp. unter Rühren in 15 Min. ca. 4 ccm *Anilin* (40 mMol) getropft. Nach weiteren 2 Stdn. wurden die dunkelvioletten, schuppigen Kristalle abfiltriert und mehrfach mit Aceton gewaschen. Ausb. 5.8 g (40%) mit Schmp. 241–244°. **16** läßt sich ähnlich auch aus *CuCl* und **12** herstellen.

$C_{14}H_{12}ClCuN_2$ (307.3) Ber. C 54.8 H 3.9 Cu 20.7 N 9.1
Gef. C 54.8 H 4.1 Cu 20.4 N 9.4

[*Glyoxal-bis(4-hydroxy-anil)*]-chloro-kupfer(I) (**17**): 1.0 g (10 mMol) *CuCl* und 2.4 g (10 mMol) *Glyoxal-bis(4-hydroxy-anil)* (**13**) wurden bei Raumtemp. in 60 ccm Aceton gerührt. Nach 20 Stdn. wurde die grüne, im durchscheinenden Licht rote Lösung von nicht umgesetztem *CuCl* befreit und auf 30 ccm eingeeengt. Durch Zusatz von 30 ccm Äther wurde die Kristallisation vervollständigt. 2.65 g (78%) metallisch grün glitzernde Kristalle (keine Veränderung bis 360°).

$C_{14}H_{12}ClCuN_2O_2$ (339.2) Ber. C 49.6 H 3.5 N 8.3 Gef. C 49.8 H 3.5 N 8.3

[*Glyoxal-bis(4-dimethylamino-anil)*]-chloro-kupfer(I) (**18**): 1.0 g *CuCl* (10 mMol) und 2.95 g (10 mMol) *Anil 14* wurden in 40 ccm Aceton bei Raumtemp. 12 Std. gerührt. Aus der blauvioletten Lösung fielen 3.1 g (80%) des rohen Komplexes, der mit Methylenchlorid extrahiert wurde. Beim Einengen dieser Lösung fielen prächtig metallisch gelbgrün glänzende Kristalle aus. Schmp. 230° (ab 195° Verfärbung).

$C_{18}H_{22}ClCuN_4$ (393.4) Ber. C 55.0 H 5.6 N 14.2 Gef. C 55.1 H 5.6 N 14.0

[*Glyoxal-bis(4-methyl-anil)*]-chloro-kupfer(I) (**19**): 1.0 g *CuCl* (10 mMol), 1.75 ccm 33proz. *Glyoxal*-Lösung (wäbrig) (ca. 10 mMol) und 2.15 g (20 mMol) *p-Toluidin* wurden in 80 ccm Methanol gekocht. Nach 2 Std. schieden sich glitzernde Kristalle ab, daneben entstand mit zunehmender Reaktionsdauer ein unlösliches Zersetzungsprodukt. Die Feststoffe wurden abgetrennt und mit Methanol extrahiert. Aus der Lösung kristallisierten 1.45 g (44%) metallisch glänzendes **19** vom Schmp. 206° (Zers.).

$C_{16}H_{16}ClCuN_2$ (335.3) Ber. C 57.3 H 4.8 N 8.4 Gef. C 57.7 H 4.8 N 8.2

Glyoxaldianil-bromo-kupfer(I) (**20**): Aus **12** und *Kupferbromid* entstand ein dunkler Kristallbrei, der mit Aceton im Soxhlet extrahiert wurde. Beim Erkalten der Extraktionsflüssigkeit erhielt man in Ausbeuten unter 30% violette Kristalle mit Schmp. 244–246°.

$C_{14}H_{12}ClCuN_2$ (351.7) Ber. C 47.8 H 3.4 Cu 18.1 N 8.0

Gef. C 47.8 H 3.5 Cu 17.8 N 8.0

Mol.-Gew. 310 (kryoskop. in Nitrobenzol)

Die Verbindungen **21**, **22**, **24** und **25** wurden analog **17** durch Umsetzen der entsprechenden Liganden mit Kupfer(I)-chlorid als spektroskopische Vergleichssubstanzen dargestellt.

[181/70]