

Carboxybenzonnitril zeigen derart starke Abweichungen, dass sie nicht in die Regression einbezogen wurden. Dies ist wahrscheinlich auf Unsicherheiten in den Werten für die Störparameter der Heteroatome zurückzuführen, was sich vorwiegend in den 4-substituierten Verbindungen auswirkt.

Die starken Änderungen der  $\pi$ -Elektronendichte am Cyan-Stickstoffatom dürften sich aller Voraussicht nach auch in der entsprechenden Lage der Signale der Stickstoffresonanzen auswirken. Dies soll Gegenstand einer späteren Untersuchung sein.

**Experimentelles.** – Die Spektren wurden mit Hilfe eines PERKIN-ELMER R-10 Kernresonanzspektrometers bei 15,085 MHz und nicht rotierenden Proberöhrchen von 10 mm Durchmesser aufgenommen. Als interne Referenz diente jeweils ein Signal des entsprechenden Lösungsmittels, dessen chemische Verschiebung auf  $\text{CS}_2$  bezogen wurde. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war besser als  $\pm 0,5$  ppm.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5846 (1960); B. P. DAILEY, A. GAWER & W. C. NEIKAM, *Discuss. Faraday Soc.* **34**, 18 (1962); T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chemistry* **41**, 966 (1963); A. ZWEIG, J. E. LEHNSON, J. E. LANCASTER & M. T. NEGLIA, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3940 (1963); A. ZWEIG, J. E. LANCASTER, M. T. NEGLIA & W. H. JURA, *ibid.* **86**, 4130 (1964); E. J. VINCENT, R. PHAN-TAN-LUU & J. METZGER, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 3537; B. M. LYNCH & H. J. M. DON, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2627; M. L. MARTIN, J. P. DORIE & F. PARADEJORDI, *J. Chim. physique* **64**, 1193 (1967); J. E. DUBOIS & J. P. DOUCET, *ibid.* **64**, 1145 (1967).
- [2] F. W. WEHRLI, E. PRETSCH & W. SIMON, *Helv.* **50**, 2189 (1967).
- [3] H. SPIESECKE & W. G. SCHNEIDER, *Tetrahedron Letters* **1961**, 468; P. C. LAUTERBUR, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1838, 1946 (1961); *Tetrahedron Letters* **1961**, 274; *J. chem. Physics* **38**, 1415, 1943 (1963); T. F. PAGE, JR., T. ALGER & M. GRANT, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5333 (1965).
- [4] H. SPIESECKE & W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Phys.* **35**, 731 (1961); D. T. CLARK, *Chem. Commun.* **1966**, 390.
- [5] A. I. VOGEL, «A Textbook of Practical Organic Chemistry», p. 608, Longmans, London 1961.
- [6] A. STREITWIESER, JR., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1965.
- [7] O. E. POLANSKY & M. A. GRASSBERGER, *Monatsh.* **94**, 647 (1963).

## 10. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Kupferkomplexen mit verschiedenen Mikrostrukturen. I. Halogeno-Stickstoffbasen-Kupfer (II)-Komplexe.

von W. Ludwig und F. Gasser

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(2. XII. 68)

*Zusammenfassung.* Es wird über Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Kupfer(II)-Komplexen  $\text{CuL}_2\text{X}_2$  und  $\text{CuL}_4\text{X}_2$  mit grösstenteils unidentaten Stickstoffbasen berichtet. Durch Ausnützung der Einflüsse von Substituenten am Pyridin- bzw. Piperidinring der Liganden L wurden Komplexe verschiedener Stereometrie erhalten, an denen sich der Zusammenhang zwischen Mikrosymmetrie und Elektronenspektren studieren liess. Insbesondere konnte die Stauchung eines pseudotetraedrischen Teilchens über eine Reihe von Zwischenstufen bis zur planaren Anordnung der 4 Ligandatome anhand einer Anzahl von Verbindungen des Typs  $\text{CuL}_2\text{X}_2$  verfolgt werden. Die Arbeit befasst sich dabei im wesentlichen mit den Ligandenfeldspektren

(über die Elektronentransfer-Übergänge soll später berichtet werden). Der letzte Ligandenfeldübergang tritt bei den planaren Komplexen – offenbar wegen Abschirmung des Zentral-Ions vor Störungen längs der  $z$ -Achse – bei unerwartet hoher Energie auf.

**1. Einleitung.** – Die Interpretation der Elektronenspektren von Kupfer(II)-Komplexen bereitet unter anderem wegen ihrer recht komplizierten Stereometrie erhebliche Schwierigkeiten. Die Komplexe mit nur 4 Liganden sind im allgemeinen weder tetraedrisch noch planar. Exakte Tetraedersymmetrie ist auch dann nicht möglich, wenn alle Liganden gleich sind, da solche Teilchen einen entarteten Grundzustand ( ${}^2T_2$ ) hätten, was nach dem JAHN-TELLER-Theorem lediglich für lineare Molekeln erlaubt ist [1]. Die Anordnung mit 4 Liganden und dem Zentral-Ion in einer gemeinsamen Ebene wird andererseits gewöhnlich nur dann stabilisiert, wenn 2 zusätzliche Liganden mehr oder weniger stark an das Kupfer-Ion gebunden werden und dadurch eine Symmetrie resultiert, die man sich durch ein in Richtung einer Achse ( $z$ ) gestrecktes Oktaeder veranschaulichen kann. Derartige Gebilde lassen sich aber nicht mehr als näherungsweise planar betrachten, da die  $z$ -Axialstörung zu stark ist.

Als charakteristische Beispiele seien  $\text{CuCl}_4^{2-}$  und  $\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$  angeführt. Die Mikrosymmetrie des  $\text{CuCl}_4^{2-}$  im  $\{\text{Cs}_2\text{CuCl}_4\}$  ist gemäss Kristallstrukturbestimmung gestaucht tetraedrisch mit Cl-Cu-Cl-Winkeln von 104 bzw. 120° [2], und ein Vergleich der Elektronenspektren lässt erkennen, dass dieses Teilchen in einer Reihe von Lösungsmitteln ebenfalls die Symmetrie  $D_{3d}$  besitzt. Dichlorodipyridinkupfer(II) hat im Festkörper – was ebenfalls röntgenographisch ermittelt wurde [3] – die Mikrosymmetrie  $D_{2h}$ . Es liegt als Brückenkomplex vor, in welchem 2 Chlorid-Ionen, die 2 N-Ligandatome des Pyridins und das Kupfer-Ion in *einer* Ebene ( $xy$ ) liegen. Durch Stapelung dieser Baugruppen  $\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$  wird die *trans*-planare Anordnung durch 2 weiterentfernte Chlorid-Ionen auf der  $z$ -Achse zu einer gestreckt oktaedrischen ergänzt. Die beiden Cu-Cl-Abstände in der  $xy$ -Ebene und längs der  $z$ -Achse betragen 2,28 bzw. 3,05 Å. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln ist jedoch die Molekel  $[\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2]$  nicht mehr planar sondern verzerrt tetraedrisch.

Auf Grund früherer Untersuchungen von uns an Nickelkomplexen über sterische Effekte substituierter Pyridinbasen [4] erwarteten wir, mit diesen Liganden eine Reihe von Kupferkomplexen verschiedener Mikrosymmetrie herstellen zu können, ohne dass gleichzeitig Art und Stärke der Liganden in unerwünschtem Masse verändert würden. Wir hofften, dass eine spektroskopische Untersuchung einer solchen Komplexreihe einigen Aufschluss über Symmetrie, Ligandenfeld- und Elektronentransferspektren liefern würde.

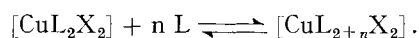
Aus diesen Gründen versuchten wir auch, Komplexe des gleichen Typs, jedoch mit sekundären Amin- an Stelle der Pyridinbasenliganden, herzustellen. Es interessierten uns besonders Piperidinbasenkomplexe, da sie kein ligandinternes  $\pi$ -System besitzen und deshalb übersichtlichere UV.-Spektren erwarten lassen. Ausserdem vermuteten wir, bei ihnen ähnliche sterische Einflüsse auf die Mikrosymmetrie wie bei den Pyridinbasenkomplexen feststellen zu können.

**2. Resultate.** – A) *Stöchiometrie der Komplexverbindungen:* Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-bromid reagieren in einer Reihe von Lösungsmitteln wie Alkoholen, Aceton und Tetrahydrofuran mit Pyridin und dessen ein- oder mehrfach methyl- oder halogensubstituierten Derivaten. Aus solchen Reaktionsmischungen mit überschüssi-

gem Komplexbildner erhält man im Falle der Pyridinbasen mit wenigstens einem  $\alpha$ -Substituenten bei Feuchtigkeitsausschluss stets Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ . Von Pyridinbasen ohne  $\alpha$ -Substituenten lassen sich auch Kristallisate mit mehr als 2 Stickstoffbasen pro Kupfer-Ion erhalten. Diese geben jedoch bereits an der Luft und ebenso bei Umkristallisation in nichtwässrigen Lösungsmitteln leicht Pyridinbase unter Bildung der  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Komplexe ab. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht bildet nlediglich die Chloro- und Bromokomplexe mit  $\beta, \gamma$ -Lutidin. Aus Lösungen mit Konzentrationen ab 0,1M an überschüssigem  $\beta, \gamma$ -Lutidin erhält man nämlich Kristallisate der definierten Zusammensetzung  $\text{CuL}_4\text{X}_2$ , die selbst im Vakuumexsiccator stabil sind.

Die geringe Tendenz der Kupferhalogenide, Verbindungen mit mehr als 2  $\alpha$ -substituierten Pyridinbasen pro Kupfer-Ion zu bilden, ist aus sterischen Gründen begründlich. Überraschend ist aber, dass von allen Picolinen und Lutidinen nur  $\beta, \gamma$ -Lutidin stabile  $\text{CuL}_4\text{X}_2$ -Verbindungen zu bilden vermag. Da der rein elektronische Einfluss von Methylsubstituenten auf die Koordinationsfähigkeit des Stickstoffatoms nur unbedeutend ist, müssen auch hier sterische Gründe ausschlaggebend sein, die vor allem im Festkörper wirksam sind. Die Löslichkeit der  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Komplexe in Pyridinbase/Methylenchlorid-Mischung ist daher auch in den Systemen mit  $\beta, \gamma$ -Lutidin sehr viel geringer. Über eine auffallende Sonderstellung dieser Pyridinbase bei Nickelkomplexen haben wir schon früher berichtet: Von den  $\text{NiL}_4\text{J}_2$ -Verbindungen ist der Tetra-( $\beta, \gamma$ -Lutidin)-Komplex als einziger diamagnetisch [4]. Ein Unterschied besteht auch dort nur in den Festkörpereigenschaften und hat vermutlich die gleichen Gründe.

In Methylenchlorid lösen sich die  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Verbindungen als Komplextelchen  $[\text{CuL}_2\text{X}_2]$ . Keine der untersuchten Substanzen bildet dabei in spektrophotometrisch nachweisbarer Menge Komplex-Ionen, insbesondere keine Ionenassoziate vom Typ  $\{[\text{CuL}_{2+n}\text{X}_{2-n}][\text{CuL}_{2-n}\text{X}_{2+n}]\}$ . Ein Überschuss an Pyridinbase führt zu Gleichgewichten der Art:



In solchen Lösungen liegen jedoch, ausser den  $[\text{CuL}_2\text{X}_2]$ -, mehr als eine Art  $[\text{CuL}_{2+n}\text{X}_2]$ -Teilchen vor. Diese Systeme sind sehr kompliziert. Teilchen der einfachen Symmetrie  $D_{4h}$  liegen in keinem Falle vor, obwohl die Zusammensetzung u. a. sehr wohl  $\text{CuL}_4\text{X}_2$  sein kann. Für diese Gleichgewichte ist es von geringer Bedeutung, ob die Halogenidliganden Chlorid- oder Bromid-Ionen sind. Die Komplexe von doppelt  $\alpha$ -substituierten Pyridinbasen sind deutlich weniger solvatationsempfindlich als die übrigen.

Von den  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogenpyridinbasen liessen sich gar keine Komplexe definierter Stöchiometrie herstellen.

Mit Piperidinbasen reagieren Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-bromid in Tetrahydrofuran oder Alkohol im allgemeinen in recht unübersichtlicher Weise. Unmittelbar nach Zusatz eines Überschusses der Base bilden sich mit  $\text{CuCl}_2$  tiefblaue Lösungen, die vermutlich im wesentlichen die Teilchen  $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$  enthalten. Diese Lösungen sind, auch wenn mit den üblichen Methoden für Feuchtigkeitsausschluss gesorgt wird, sehr instabil und scheiden bereits nach kurzer Zeit Hydrochlorid der Piperidinbase in farblosen, gut ausgebildeten Kriställchen ab. Aus den zurückbleibenden Lösungen, die ein sehr kompliziertes Elektronenspektrum haben, konnten wir keine definierten

Komplexverbindungen isolieren. Man erhält nach Eindunsten des Lösungsmittels eine nichtkristalline, glasige blaue oder grüne Masse. Sinngemäss völlig analog reagiert auch  $\text{CuBr}_2$ .

Eine auffallende Ausnahme von diesem Reaktionsverhalten stellten wir lediglich beim doppelt  $\alpha$ -substituierten  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpiperidin fest. Dieses reagiert mit  $\text{CuCl}_2$  in sorgfältig getrocknetem Tetrahydrofuran unter Bildung einer tiefvioletten stabilen Lösung, aus der man ein gleichgefärbtes Kristallisat von  $\{\text{CuL}_2\text{Cl}_2\}$  erhalten kann. Diese Substanz löst sich unzerstört in trockenem Methylchlorid und liegt dann in Form der Komplexe  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  vor. Eine weitere Reaktion mit überschüssigem  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpiperidin tritt nicht ein; wie bei den doppelt  $\alpha$ -substituierten Pyridinbasen existieren hiervon ebenfalls keine  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ -Komplexe. Das einfach  $\alpha$ -substituierte Methylpiperidin bildet mit  $\text{CuCl}_2$  auch violette Lösungen, die offenbar ebenfalls Teilchen  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  enthalten, doch sind diese Lösungen instabil. Es tritt Zersetzung ein, die derjenigen in den Reaktionsmischungen der Piperidinbasen ohne  $\alpha$ -Substituenten ähnlich ist. Das oben beschriebene abweichende Verhalten des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpiperidins bezieht sich nur auf die Reaktion mit  $\text{CuCl}_2$  und ist sicher auf sterische Gründe zurückzuführen. Kupferbromid reagiert dagegen auch mit dieser Base unter Abscheidung von Hydrobromid.

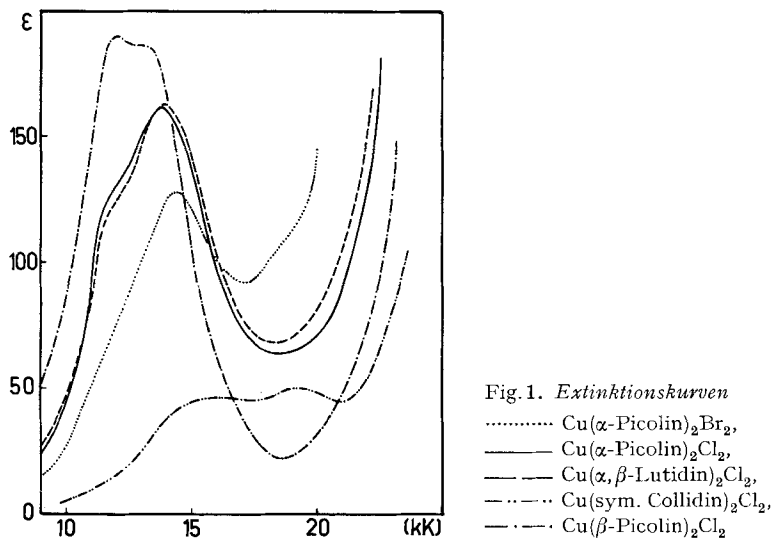
B) *Ligandenfeldspektren und Mikrosymmetrie*: In Methylchloridlösung haben die  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Komplexe mit ein- und mehrfach methylsubstituierten Liganden verschiedene Spektren. Diese unterscheiden sich sowohl durch die Bandenlage wie auch in der Form der Absorptionskurve sehr stark. Alle Lösungsspektren lassen sich jedoch streng in 3 Reihen einteilen, und zwar wird die Zugehörigkeit eines Komplexes zu einer dieser Reihen allein durch die Anzahl  $\alpha$ -Methylgruppen  $n = 0, 1$  oder  $2$  im Liganden  $L$  bestimmt.

Die Komplexe ohne  $\alpha$ -Substituenten (Reihe I) haben ein Ligandenfeldspektrum, das aus zwei sich stark überlappenden Banden ähnlicher Intensität im nahen IR. besteht. Es hat bei den Chloro- und Bromokomplexen die gleiche Form. Das etwas stärkere mittlere Ligandenfeld (LF) der ersteren wirkt sich lediglich in einer kleinen Verschiebung der beiden Banden um einige  $100 \text{ K} (\text{cm}^{-1})$  aus. Man vergleiche die spektrophotometrischen Daten in Tab. 1. Als charakteristisches Beispiel für die Spektren dieser Reihe ist dasjenige des Dichlorodi-( $\beta$ -picolin)-kupfers (II) in Fig. 1 wiedergegeben.

Die Komplexe von Pyridinbasen mit einer  $\alpha$ -Methylgruppe (Reihe II) haben ein LF-Spektrum, dessen Hauptbande ganz nahe der langwelligen Grenze des Sichtbaren liegt und auf der Seite kleinerer Wellenzahlen eine Schulter bzw. eine deutliche Asymmetrie hat. Chlorid- und Bromidkomplexe sind in dieser Beziehung wieder ähnlich. Spektren der Reihe II sind in Fig. 1 dargestellt. Die Daten aller untersuchten Lösungsspektren enthält die Tab. 1.

Bei den Komplexen von doppelt  $\alpha$ -substituierten Lutidinen und sym. Collidinen (Reihe III) bestehen die LF-Spektren, wenn die Halogenidliganden Chlorid-Ionen sind, aus 3 ganz im sichtbaren Spektralbereich liegenden Banden. Die Bromokomplexe lassen nur 2 LF-Banden erkennen, die aber den ersten beiden Banden der Chlorokomplexe völlig entsprechen. Dort, wo die 3. Bande zu erwarten ist, wird die Absorption infolge des 1. erlaubten Elektronentransferüberganges zu gross, um eine schwa-

che LF-Bande noch identifizieren zu können. Man vergleiche die spektrophotometrischen Daten in Tab. 1 und die Spektren der Reihe III in den Fig. 1 und 2.



Die Absorptionskurven der 3 Reihen lassen zunächst erkennen, dass die Substitution von Methylgruppen in die  $\alpha$ -Stellungen des Liganden L eine deutliche Verschiebung der LF-Banden in zwei Schritten nach höheren Wellenzahlen zur Folge hat. Die Wirkung von Methylsubstituenten an  $\beta$ - und  $\gamma$ -C-Atomen ist andererseits kaum merklich und besteht nur in einer winzigen Erhöhung des Ligandenfeldes, so dass der Einfluss der  $\alpha$ -Methylgruppen nahezu rein sterischer Art sein muss. Eine Verschiebung nach grösseren Wellenzahlen ist dann aber nur denkbar, wenn die Teilchen von Reihe I bis Reihe III zunehmend stark von der pseudotetraedrischen Anordnung abweichen:

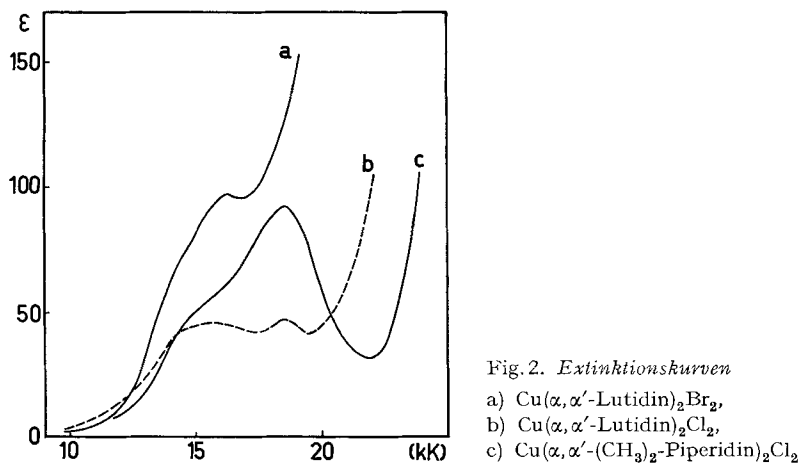


Tabelle 1. Spektrophotometrische Daten der Komplexe in Methylencchloridlösung

Komplex	LF-Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup>	Komplex	LF-Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]
Cu(Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11 800	Cu(α-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13 850 (130) 12 050 <i>Sch</i>
Cu(β-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12 000 (190)	Cu(α,β-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13 900 (162)
Cu(γ-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12 050 (195)	Cu(α-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14 400 (255)
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12 300 (190)	Cu(α-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14 600 (224)
Cu(Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	11 700 (470)	Cu(α,β-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14 550 (232)
Cu(β-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	12 000 (330)	Cu(α,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14 300 (320)
Cu(γ-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	11 750 (456)	Cu(α,β'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14 750 (217)
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	11 950 (415)	Cu(α,α'-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15 800 (46)
Cu(β,β'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	11 900 (360)	Cu(sym. Collidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16 150 (46)
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (in 0,1M β,γ-Lutidin)	~9 850 <i>Sch</i> (100)	Cu(α,α'-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Piperidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14 800 (44)
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (in 0,1M β,γ-Lutidin)	~10 000 <i>Sch</i> (130)	Cu(α,α'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14 600 <i>Sch</i> (70)
		Cu(sym. Collidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16 200 (97)
			14 600 <i>Sch</i> (66)
			18 500 (86)

a) Molare Extinktionskoeffizienten in runden Klammern

b) *Sch* = Schulter~18 200 *Sch*  
(204)

Staucht man eine Molekel  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ , deren Ligandatome sich zunächst in den Ecken eines Tetraeders befinden, bezüglich seiner Hauptachse ( $C_2$ ) bis schliesslich eine planare Anordnung erreicht ist, dann hätte das Teilchen in diskreten Stadien des gedachten Prozesses LF-Spektren, die den der tatsächlich beobachteten entsprechen. Zuerst würde man dabei das Spektrum der Reihe I und zuletzt dasjenige der Reihe III erhalten. Bemerkenswert ist auch, dass symbath mit der Verschiebung des Spektrums nach höheren Wellenzahlen eine Abnahme der Intensität der LF-Banden einhergeht. Denn da die planare Anordnung mit der Symmetrie  $D_{2h}$  im Unterschied zu den  $C_{2v}$ -Teilchen ein Inversionszentrum besitzt, sollte bei ihr das Übergangsverbot  $g \rightarrow g$  strenger gelten.

Im Festkörper ist die Stereometrie dieser Komplexe gewöhnlich nicht die gleiche wie in Lösung. Man kann anhand der Reflexionskurven feststellen, dass die  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Einheiten im Kristallverband ganz allgemein der planaren Anordnung näher kommen als in Lösung, sofern nicht bereits dort  $D_{2h}$ -Symmetrie vorliegt.

Die Komplexe ohne  $\alpha$ -Substituenten bilden in bezug auf ihre Reflexionsspektren wieder eine gemeinsame Reihe (IV). Ihre Festkörper-LF-Spektren sind demjenigen des  $\{\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2\}$  sehr ähnlich, dessen Mikrosymmetrie  $D_{2h}$  mit 6 Liganden um das Zentral-Ion – wie schon eingangs beschrieben – durch Brückenkomplexbildung zustandekommt. Sie bestehen aus einer einzigen breiten Bande mit einer Asymmetrie auf der Seite kleinerer Wellenzahlen, wie es für diese Stereometrie zu erwarten ist. Die Lage des LF-Spektrums zwischen denjenigen der verzerrt planaren und verzerrt tetraedrischen lässt darauf schliessen, dass bei allen Komplexen dieser Reihe IV eine starke Beeinflussung des Feldes durch Liganden auf der z-Achse vorliegt. Diese ist erwartungsgemäss bei den Bromidkomplexen geringer. Eine verzerrt tetraedrische

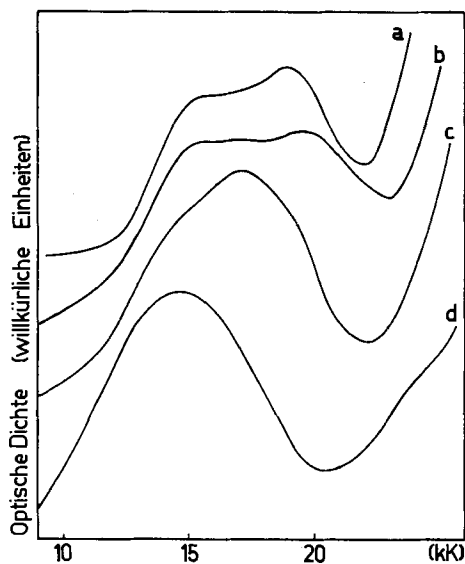


Fig. 3. Reflexionskurven

a)  $\text{Cu}(\alpha, \alpha'-(\text{CH}_3)_2\text{-Piperidin})_2\text{Cl}_2$ , b)  $\text{Cu}(\alpha, \beta\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$ , c)  $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2$ , d)  $\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$

Tabelle 2. Daten der Festkörperspektren bei diffuser Reflexion

Komplex	LF-Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]	Komplex	LF-Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]
Cu(Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14600	Cu(α-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16550
Cu(β-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14800	Cu(α-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16750
Cu(γ-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14950	Cu(α,β-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16600
Cu(β,γ-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15050	Cu(α,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16450
Cu(β-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14600	Cu(α,β'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16950
Cu(β-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14700	Cu(Chinolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16350
Cu(Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14600	Cu(α-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	15750
Cu(β-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14700	Cu(α-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	15850
Cu(γ-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14950	Cu(α,α'-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15400 Sch
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14800	Cu(sym. Collidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16550
Cu(β,β'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14700	Cu(α,α'-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Piperidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15450 Sch
Cu(β-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14300	Cu(α,α'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16200
Cu(β-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14450	Cu(sym. Collidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	16250
Cu(β,β'-Cl <sub>2</sub> -Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14400	Cu(α-Methoxypyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	~12000 Sch
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	~11500 Sch	Cu(α-Methoxypyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	13400 Sch
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	~11450 Sch	Cu(α-Picolinsäure-äthylester) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14300
Cu(α-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	~16000 Sch	Cu(α-Picolinsäure-äthylester) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	14450
Cu(α,β-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15500 Sch		
Cu(α-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14200		
Cu(α-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15250 <sup>a)</sup>		
			~19050 Sch
			~19600 Sch

a) Bei den Reflexionsspektren der planaren Komplexe ist die Lage der ersten I.F.-Bande gelegentlich nur recht ungenau durch Kurvenanalyse zu ermitteln.



Stereometrie hat keine dieser Festsubstanzen. Fig. 3 enthält als typisches Beispiel die Reflexionskurve des  $\{\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2\}$ .

Die Festsubstanzen der Komplexe mit einem  $\alpha$ -Substituenten pro L haben nicht alle die gleiche Stereometrie, ihre LF-Spektren gehören jedoch jeweils einem der bereits beschriebenen Typen an. Sie sind entweder planar, wie beispielsweise  $\{\text{Cu}(\alpha, \beta\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2\}$ , oder schwach verzerrt planar, wie etwa  $\{\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2\}$ . Die Einordnung ist mit Hilfe der Reflexionsspektren im allgemeinen leicht möglich. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass auf den Grad der Verzerrung bei der zweiten Gruppe nicht ganz eindeutig geschlossen werden kann, da auch eine eventuelle zusätzliche  $z$ -Axialstörung eine Bandenverschiebung zur Folge hätte. Bei diesen Festkörpern wäre es sogar denkbar, dass in einem Extremfall Dimere über Halogenbrücken gebildet würden, so dass die Mikrosymmetrie ungefähr quadratisch-pyramidal wäre. Ein solches Teilchen könnte dann ein ähnliches Spektrum haben wie ein einfaches mit entsprechend stärkerer Verzerrung nach  $C_{2v}$ .

Bei den Komplexen von doppelt  $\alpha$ -substituierten Stickstoffbasen – und nur bei diesen – besteht schliesslich zwischen den Teilchen in Lösung und im Festkörper kein Unterschied in der Stereometrie. Lösungs- und Reflexionsspektren sind völlig analog. Eine nennenswerte  $z$ -Axialstörung ist hier offensichtlich nicht mehr möglich. Zu dieser Reihe gehört auch der Komplex des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpiperidins, dessen Mikrosymmetrie gegenüber Störungen durch die Umgebung ebenso unempfindlich ist.

Als  $\alpha$ -Substituenten haben Cl, Br,  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  prinzipiell die gleiche sterische Wirkung, wenn sie auch dem Grade nach verschieden ist. Eine  $\alpha$ -Methoxygruppe hat jedoch einen anderen Einfluss, denn  $\text{Cu}(\alpha\text{-Methoxypyridin})_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Cu}(\alpha\text{-Methoxypyridin})_2\text{Br}_2$  sind die einzigen der hier untersuchten Festkörper, deren Mikrosymmetrie nicht wenigstens näherungsweise  $D_{2h}$  zugeordnet werden kann. Das Reflexionsspektrum des Bromidkomplexes entspricht ganz den Lösungsspektren der oben beschriebenen Reihe I, so dass eine verzerrt tetraedrische Anordnung anzunehmen ist. Der Chloridkomplex ist nach den Reflexionsspektren beurteilt stärker gestaucht und sollte zwischen Reihe I und Reihe II eingeordnet werden. Während ein direkter Einfluss des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe auf das Zentralion nicht merklich ist, scheint das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des Picolinsäureester-Liganden eine erhebliche  $z$ -Axialstörung hervorzurufen. Die LF-Bande im Festkörperspektrum der Komplexe  $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolinsäure-äthylester})_2\text{X}_2$  liegt nämlich im selben Bereich wie diejenige der Brückenkomplexe von Reihe IV, obwohl hier schon wegen des grossen  $\alpha$ -Substituenten mit Halogenidbrücken nicht zu rechnen ist. Auch sind die Spektren des Chlorid- und des Bromidkomplexes gleich. Die effektive Mikrosymmetrie ist bei beiden  $D_{2h}$ .

In Fig. 4 ist die Extinktionskurve einer Lösung von  $\text{Cu}(\beta\text{-}\gamma\text{-Lutidin})_4\text{Cl}_2$  in Methylchlorid mit überschüssigem Komplexbildner wiedergegeben. Bei einer Überschusskonzentration von etwa 0,1M an  $\beta, \gamma$ -Lutidin sind offenbar Teilchen der Zusammensetzung  $\text{CuL}_2\text{X}_2$  kaum mehr vorhanden. Zweifellos ist hier eine Koordination von mehr als 2 Stickstoffbasen pro Kupfer-Ion eingetreten, und man hat mit der Anwesenheit von  $[\text{CuL}_4\text{X}_2]$  und eventuell auch noch  $[\text{CuL}_3\text{X}_2]$  zu rechnen. Das einfachste denkbare Teilchen mit 4 gleichberechtigten Stickstoffatomen in einer gemeinsamen Ebene und den beiden Halogenid-Ionen oberhalb und unterhalb dieser Ebene kann aber nicht in grösserer Konzentration vorhanden sein, da dessen LF-Hauptabsorption

bei einer viel höheren Energie liegen würde. Für eine Anwendung der JOB'schen Methode ist das System zu kompliziert, denn ausser der Komplexbildung bis zu maximal 6 auf der inneren Koordinationssphäre scheinen zusätzliche Solvatationseffekte die äusserst empfindliche Stereometrie stark zu beeinflussen. Die existierenden Teilchen dürften sehr niedrige Symmetrie, jedenfalls aber kein Inversionszentrum besitzen, was schon der relativ hohe molare Extinktionskoeffizient der Hauptbande andeutet.

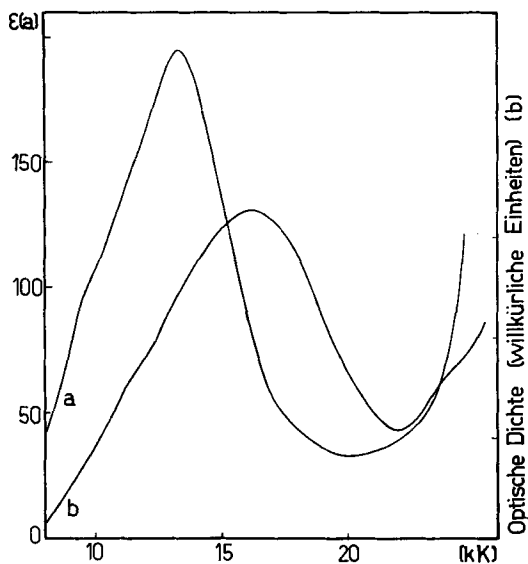


Fig. 4.  $(\text{Cu}(\beta,\gamma\text{-Lutidin})_4\text{Cl}_2$

a) Extinktionskurve (Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0,1 Mol/l  $\beta,\gamma\text{-Lutidin}$ ); b) Reflexionskurve

Bei den übrigen Systemen mit Pyridinbasen ohne  $\alpha$ -Substituenten sind die Verhältnisse in Lösung ganz analog. Die Stabilitätskonstanten der gelösten Teilchen mit mehr als 2 L sind jedoch etwas geringer. Eine Extinktionskurve, die sich mit derjenigen in Fig. 4 deckt, erhält man, wenn beispielsweise gewöhnliches Pyridin als Komplexbildner verwendet wird, erst bei einer etwa 10mal grösseren Überschusskonzentration.

Bei den einzigen aus solchen Lösungen kristallisierbaren Festsubstanzen definierter Zusammensetzung,  $\text{CuL}_4\text{X}_2$  mit  $\text{L} = \beta,\gamma\text{-Lutidin}$ , ist die Stereometrie einfacher. Es handelt sich sicher um von 6 Liganden umgebenes Kupfer. Die Komplexeilchen dürften hier die für  $\text{Cu}^{\text{II}}$  als charakteristisch geltende und in den Lösungen nicht anzutreffende Symmetrie  $D_{4h}$  in guter Näherung erreichen. Dementsprechend liegt die LF-Hauptbande des Reflexionsspektrums bei bedeutend höherer Wellenzahl. Sie liegt im zu erwartenden Bereich, nämlich zwischen der Bande des  $\{\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2\}$  mit ebenfalls 6-fach koordiniertem  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und der energiereichsten Bande der planaren Teilchen von Reihe III.

Die Komplexe  $[\text{CuL}_2\text{X}_2]$  von einfach  $\alpha$ -substituierten Pyridinbasen reagieren in Lösung ebenfalls mit überschüssigem L, aber es ist auch hier wie bei der Reihe I eine strenge Unterscheidung zwischen Solvatationseffekten, die die Stereometrie verändern, und echter Koordination schwerlich möglich. Anders sind zunächst die Verhält-

nisse bei  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridin-Komplexen, die als einzige bis zu Konzentrationen von 0,1–0,2 M an freier Pyridinbase ihre Spektren nicht nennenswert ändern, bei noch höheren Konzentrationen an freiem L aber schliesslich auch Teilchen niedriger Symmetrie bilden.

**3. Diskussion.** – Wählt man das orthogonale Koordinatensystem für  $C_{2v}$  so, dass die Symmetrieebene  $\sigma_v$  mit den Halogenidliganden und  $\sigma_v'$  mit den Stickstoffatomen die Hauptebenen  $xz$  und  $yz$  bilden, dann lässt sich der kontinuierliche Übergang zur transplanaren Anordnung am anschaulichsten beschreiben. Es ist nun zu erwarten, dass bereits bei relativ geringer Stauchung längs der  $z$ -Achse  $II a_1 (x^2 - y^2)$  das höchste Orbital des Zentral-Ions wird. Die energetische Reihenfolge der Einelektronenorbitale ist dann anzunehmen als

$$II a_1 (x^2 - y^2) > b_2 (y z) \approx b_1 (x z) > a_2 (x y) > I a_1 \left( z^2 - \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} y^2 \right).$$

Bei weiterer Stauchung wird nun vor allem der antibindende Charakter des  $II a_1$  stark erhöht. Auch die Energie von  $a_2$  wächst, während  $b_2$  und  $b_1$  sowie in geringerem Masse  $I a_1$  fallen, so dass es schliesslich zur Überschneidung von  $b_1$  und  $b_2$  einerseits mit  $a_2$  andererseits kommt. In der Nähe dieser Überschneidung, wenn die Terme  ${}^2B_1$ ,  ${}^2B_2$  und  ${}^2A_2$  eng benachbart sind, ist das Spektrum der Reihe I zu erwarten. Das Maximum bei höherer Wellenzahl dürfte etwa die Energie des in  $C_{2v}$  formal erlaubten Überganges  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2A_1$  angeben, während man die Bande bei kleinerer Energie wohl vorwiegend den Übergängen nach  ${}^2B_1$  bzw.  ${}^2B_2$  zuzuschreiben hat, da  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2A_2$  symmetrieverboten ist und deshalb schwächer sein sollte.

Schon ehe die planare Anordnung erreicht ist, macht sich der Einfluss des entstehenden Symmetriezentrums in einer Intensitätsverminderung der  $d-d$ -Übergänge bemerkbar. Es ist jedoch zu vermuten, dass  $I a_1$  nicht in gleichem Masse davon betroffen wird, denn solange die Symmetrie noch nicht  $D_{2h}$  ist, besteht für dieses die Möglichkeit zur Mischung mit dem Orbital inherenter  $u$ -Parität  $a_1(z)$ . Ausserdem dürften bei einer solchen Stereometrie  $b_1$  und  $b_2$  schon nahe bei  $I a_1$  liegen, während  $a_2$  das höchste Donatororbital ist. Das Spektrum der Reihe II aus einer Hauptbande mit Schulter bzw. Asymmetrie auf der Seite kleinerer Wellenzahlen ist daher das für verzerrt planare Teilchen zu erwartende. Man beachte besonders auch die kleine, aber doch signifikante Veränderung innerhalb der Reihe II, bei Ersatz von Chlorid durch Bromid.

Wenn schliesslich  $D_{2h}$ -Symmetrie erreicht wird, vergrössern sich wieder die Energiedifferenzen der unteren Donatororbitale, und es wird vor allem der Übergang grösster Energie nochmals sehr stark blauverschoben. Das Spektrum der Reihe III ist nur mit einer recht streng planaren Anordnung von Ligandatomen und Zentral-Ion zu vereinbaren, schon allein deshalb, weil bei keiner anderen Stereometrie ein Ligandenfeldübergang von so hoher Energie wie 19 kK denkbar ist. Wir hatten anfangs Zweifel, ob der 19-kK-Bande auch wirklich ein Übergang innerhalb des Zentral-Ions zugrunde liegt, da bei bisher untersuchten, für planar geltenden Kupfer (II)-Komplexen mit Liganden vergleichbarer Stärke noch keine « $d-d$ »-Bande bei so hoher Wellenzahl identifiziert worden ist. Die nächstliegende Befürchtung war, dass eine kleine Menge  $Cu^I$  die Absorption an dieser Stelle hervorrufen könnte. Obwohl eine mehrfache Reinigung zu keiner Änderung des Spektrums führte, untersuchten wir noch  $CuX/Pyridin-$

basen-Systeme. Die hier sich bildenden Komplexe haben jedoch gar keine Absorptionsbande im Sichtbaren und sind bei Abwesenheit von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  farblos. Auch ein verbotener ET-Übergang<sup>1)</sup> kommt bei den Chlorokomplexen von Reihe III in der Gegend von 19 kK nicht in Frage, da die schwach verzerrt planaren Chlorokomplexe, deren Elektronentransferspektren denjenigen der planaren ganz ähnlich sind, dort keine Absorptionsbande besitzen. Der erste verbotene ET-Übergang tritt erst bei 25 kK auf und ist von viel geringerer Intensität als die LF-Übergänge. Nur bei den schwach verzerrt planaren Bromidkomplexen ist die analoge ET-Bande entsprechend der geringeren optischen Elektronegativität des Br-Liganden schon bei 19 kK zu identifizieren. Es kann daher kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass die 3. Bande der planaren Chlorokomplexe einem LF-Übergang entspricht, der bei  $C_{2v}$ -Verzerrung stark rotverschoben wird.

Da  $b_1$  und  $b_2$  offenbar schon bei den verzerrt planaren Komplexen nahe an  $1a_1$  herangerückt sind, könnte man annehmen, dass bei weiterer Annäherung an die planare Anordnung, die ja zum Schluss zu einer stärkeren Spreizung dieser Orbitale führt,  $b_1$  und  $b_2$  schliesslich stabiler als  $1a_1$  werden. Wenn  $D_{2h}$ -Symmetrie vollständig erreicht ist, wäre dann ein  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  der Übergang mit der höchsten Anregungsenergie. Für quadratisch ebene  $d^8$ -Komplexe von Nickel, Palladium und Platin ist eine dementsprechende Orbitalreihenfolge auch von manchen Autoren [5] angegeben worden. Neuere Messungen von Einkristallspektren in polarisiertem Licht, besonders diejenigen von DAY *et al.* und MARTIN *et al.* (1965), scheinen jedoch eher für die Reihenfolge

$$x^2 - y^2 \gg xy > (xz, yz) > z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2$$

zu sprechen [6], die schon ursprünglich CHATT, GAMLÉN & ORGEL (1958) auf Grund ihrer spektroskopischen Untersuchungen an zahlreichen Platin(II)-Komplexen vorgeschlagen haben [7]. Zu demselben Resultat führen auch die kürzlich von BASCH & GRAY (1967) publizierten MO-Berechnungen [8].

Bei den von uns untersuchten planaren Kupferkomplexen mit 3 LF-Banden liegen offenbar ähnliche Verhältnisse vor. Mit einer starken Aufspaltung von  ${}^2E_g$  in die Komponenten  ${}^2B_{2g}$  und  ${}^2B_{3g}$  infolge der Symmetrierniedrigung von  $D_{4h}$  nach  $D_{2h}$  ist nicht zu rechnen, denn auch bei einer Reihe von *trans*-planaren Palladiumkomplexen vom Typ Pd(Pyridin)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> konnten wir im Vergleich zu den  $D_{4h}$ -Komplexen PdX<sub>4</sub><sup>2-</sup> nicht feststellen<sup>2)</sup>. Der antibindende Effekt auf die beiden Orbitale  $b_{2g}$  und  $b_{3g}$  (von  $xz, yz$  bzw. deren Linearkombinationen) ist also von ähnlicher Stärke. Die Indizierung  ${}^2B_{1g}, ({}^2B_{2g}, {}^2B_{3g}), {}^2A_g$  der angeregten Zustände, die den 3 aufeinanderfolgenden LF-Banden der Komplexe von Reihe III zugrunde liegen, steht mit allen unseren Beobachtungen völlig in Einklang, doch lässt sich die energetische Reihenfolge  ${}^2A_g < ({}^2B_{2g}, {}^2B_{3g})$  nicht mit Sicherheit ausschliessen.

Die relativ geringe Empfindlichkeit der Komplexe von Reihe III gegenüber einer Solvation und ähnlichen Einflüssen im Festkörper ist sicher auf eine abschirmende Wirkung der doppelt  $\alpha$ -substituierten Liganden im wesentlichen vor Störungen längs der  $z$ -Achse zurückzuführen. Die Lutidinliganden dürften daher hier praktisch in

<sup>1)</sup> Elektronentransfer-Übergang  $g \rightarrow g$  vom Typ  $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}$ .

<sup>2)</sup> Wir werden demnächst über diese Komplexe berichten.

Tabelle 3. Darstellungsmethoden, Festkörperfarben und Elementaranalysen

Komplex	Farbe	Darstellung	C	H	N	Cu
Cu(Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	hellgrün	1.3	31,59 (31,48)	2,65 (2,64)	7,99 (7,34)	16,55 (16,65)
Cu(β-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelgrün	1.2	34,80 (35,18)	3,35 (3,45)	6,81 (6,84)	14,91 (15,51)
Cu(γ-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelgrün	1.2	35,46 (35,18)	3,08 (3,45)	6,35 (6,84)	16,06 (15,51)
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	grün	3	37,94 (38,42)	4,42 (4,14)	6,13 (6,40)	14,63 (14,52)
Cu(β,β'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	grün	1.2	38,09 (38,42)	4,07 (4,14)	6,72 (6,40)	14,75 (14,52)
Cu(β-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	gelbgrün	1.4	22,33 (22,27)	1,66 (1,49)	5,05 (5,19)	11,45 (11,78)
Cu(β-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	grün	1.2	27,00 (26,67)	2,01 (1,79)	6,29 (6,22)	13,90 (14,11)
Cu(β,β'-Cl <sub>2</sub> -Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	olivgelb	1.2	22,78 (23,13)	1,30 (1,16)		
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	blau	2	51,10 (51,60)	5,39 (5,57)	8,81 (8,59)	10,03 ( 9,75)
Cu(α-Picolin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelbraun	1.1	34,92 (35,18)	3,56 (3,45)	6,70 (6,87)	14,89 (15,51)
Cu(α-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelbraun	1.2	38,50 (38,42)	4,34 (4,14)	6,33 (6,40)	14,41 (14,52)
Cu(α,β-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	olivbraun	1.2	38,38 (38,42)	4,46 (4,14)	6,56 (6,40)	14,80 (14,52)
Cu(α,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	schwarz	1.2	38,53 (38,42)	4,32 (4,14)	6,64 (6,40)	
Cu(α,β'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelbraun	1.2	38,93 (38,42)	4,32 (4,14)	6,75 (6,40)	13,94 (14,52)
Cu(α,α'-Lutidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelbraun	1.1	38,76 (38,42)	4,32 (4,14)	6,27 (6,40)	14,15 (14,52)
Cu(sym. Collidin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelbraun	1.4	41,12 (41,26)	5,54 (4,76)	5,88 (6,01)	13,45 (13,64)
Cu(α-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelbraun	1.4	22,74 (22,27)	1,64 (1,49)	4,67 (5,19)	11,91 (11,78)
Cu(α-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	dunkelbraun	1.1	27,08 (26,67)	1,76 (1,79)	6,17 (6,22)	13,76 (14,11)
Cu(α-CH <sub>3</sub> O-Pyridin) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	grün	1.1	33,08 (32,67)	3,46 (3,20)	6,42 (6,34)	14,42 (14,39)
Cu(α-Picolinsäureäthylester) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	grün	1.1	36,49 (36,56)	3,62 (3,45)	5,09 (5,33)	12,61 (12,09)
Cu(Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	grünblau	1.4	41,07 (41,04)	4,20 (3,44)	9,49 (9,57)	22,40 (21,71)
Cu(β-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	1.1	45,14 (44,94)	4,53 (4,40)	8,76 (8,73)	
Cu(γ-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	1.1	44,92 (44,94)	4,51 (4,40)	8,85 (8,73)	
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	3	49,84 (48,22)	4,47 (5,20)		
Cu(β-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	1.4	26,93 (26,66)	1,83 (1,79)	7,05 (7,22)	
Cu(β-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	1.4	33,54 (33,23)	1,98 (2,23)	7,20 (7,75)	
Cu(β,γ-Lutidin) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	blau	2	60,18 (59,72)	6,07 (6,44)	10,09 (9,95)	11,77 (11,28)
Cu(α-Picolin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dunkelblau	1.2	45,06 (44,94)	4,45 (4,40)	9,33 (8,73)	20,10 (19,81)
Cu(α,β-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dunkelblau	1.2	48,19 (48,22)	5,31 (5,20)	8,13 (8,03)	17,89 (18,22)
Cu(α,α'-Lutidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	violett	1.2	48,28 (48,22)	5,60 (5,20)	8,31 (8,03)	17,95 (18,22)
Cu(sym. Collidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	violett	1.2	51,11 (51,00)	6,21 (5,88)	7,01 (7,43)	16,55 (16,86)
Cu(α-Br-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	blaugrau	1.4	27,30 (26,66)	2,14 (1,79)	6,12 (6,22)	14,02 (14,11)
Cu(α-Cl-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	1.1	33,49 (33,23)	2,48 (2,23)	7,85 (7,75)	18,02 (17,58)
Cu(α-CH <sub>3</sub> O-Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	1.5	40,89 (40,86)	3,82 (4,00)	8,18 (7,94)	18,55 (18,01)
Cu(α-Picolinsäureäthylester) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	hellblau	1.5	44,46 (44,00)	4,23 (4,15)	6,40 (6,41)	14,20 (14,55)
Cu(α,α'-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Piperidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	violett	1.5	46,85 (47,39)	6,49 (6,81)	7,93 (7,90)	17,20 (17,91)

einer Ebene ( $y z$ ) liegen, die senkrecht auf der Komplexebene ( $x y$ ) steht, wobei durch die symmetrische Wechselwirkung der Methylgruppen mit den Halogenid-Ionen die Ligandatome in dieser Ebene gehalten werden. Ist dieser sterische Effekt unsymmetrisch wie bei einfach  $\alpha$ -substituierten Liganden, dann wird bei der freien Molekel verständlicherweise eine verzerrt planare Anordnung stabiler sein, und fehlt schliesslich der Einfluss der  $\alpha$ -Substituenten ganz, dann liegt die normale, verzerrt tetraedrische Stereometrie vor.

Am stärksten abgeschirmt gegen äussere Störungen ist das Zentral-Ion erwartungsgemäss bei den Bromidkomplexen der Reihe III. Diese lassen sich auch in Acetonitril unzersetzt und ohne Änderung der Mikrosymmetrie lösen. Das Spektrum unterscheidet sich jedoch von demjenigen der Methylenchloridlösung darin, dass die ersten beiden Banden praktisch zu einer einzigen zusammenfallen, die kaum mehr eine Asymmetrie aufweist. Die Erklärung dafür ist wohl darin zu suchen, dass Solvatation auf die in der  $x y$ -Ebene liegenden Orbitale von geringerem Einfluss ist als auf diejenigen, die weit aus der Komplexebene herausragen und daher die Energiedifferenz zwischen  ${}^2B_{1g}$  und ( ${}^2B_{2g}$ ,  ${}^2B_{3g}$ ) – oder anderenfalls zwischen  ${}^2B_{1g}$  und  ${}^2A_g$  – abnimmt. Der Einfluss auf die 3. LF-Bande kann jedoch nicht untersucht werden, da sich die Chloridkomplexe infolge Solvolyse zersetzen und man dann ein Spektrum erhält, das demjenigen von  $\text{CuCl}_2$  in Acetonitril gleicht.

**4. Experimentelles.** – A) *Darstellung der Präparate.* Die untersuchten Komplexe wurden in einer kleinen Extraktionsapparatur dargestellt, in welcher das Kupferhalogenid zu einem Überschuss an Pyridinbase mit Äthanol, Aceton oder Tetrahydrofuran unter Rückfluss gelöst wurde.

$\text{Cu}(\beta, \gamma\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$  und  $\text{Cu}(\beta, \gamma\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$  wurden durch Thermolyse der entsprechenden  $\text{CuL}_4\text{X}_2$ -Komplexe gewonnen. Die Umkristallisation erfolgte aus Methylenchlorid, Tetrahydrofuran oder Aceton.

Im folgenden sind die Darstellungsmethoden zusammengefasst und numeriert, so dass aus Tabelle 3 die jeweiligen Darstellungsbedingungen entnommen werden können. Die gleiche Tabelle enthält auch Angaben über die Farbe des Festkörpers und die Ergebnisse der Elementaranalysen (in Klammern die berechneten Werte).

1.  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Komplexe. – 1.1. 0,01 Mol wasserfreies Kupferbromid (bzw. -chlorid) werden in einer Mischung aus 30 ml Äthanol absolut und 0,04 Mol Pyridinbase unter Rückfluss gelöst. Nach Stehen über Nacht wird der abgeschiedene Komplex abgesaugt, mit wenig Äthanol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Rohausbeuten liegen zwischen 85 und 95%. Zur Reinigung werden die Präparate zweimal aus trockenem Methylenchlorid in der Extraktionsapparatur umkristallisiert und sorgfältig über Phosphorpentoxid im Vakuumexsiccator getrocknet.

1.2. Wie 1.1., aber aus Tetrahydrofuran umkristallisiert.

1.3. Wie 1.1., aber aus Aceton umkristallisiert.

1.4. Sowohl zur Reaktion als auch zur Umkristallisation wird Tetrahydrofuran verwendet.

1.5. Umgesetzt in Tetrahydrofuran, umkristallisiert aus Methylenchlorid.

2.  $\text{CuL}_4\text{X}_2$ -Komplexe. 0,01 Mol Kupferhalogenid löst man in der Extraktionsapparatur mit einer Mischung aus 40 ml Äthanol absolut und 0,05 Mol  $\beta, \gamma$ -Lutidin. Schon während der Reaktion bilden sich feine, blaue Kristalle, die später abfiltriert, mit wenig Äthanol gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid werden die Kristalle über Phosphorpentoxid im Vakuumexsiccator getrocknet.

3.  $\text{Cu}(\beta, \gamma\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$  und  $\text{Cu}(\beta, \gamma\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$ . Man unterwirft den entsprechenden  $\text{CuL}_4\text{X}_2$ -Komplex einer Thermolyse. Ca. 2 g  $\text{CuL}_4\text{X}_2$ -Komplex werden in einer an die Hochvakuumapparatur angeschlossenen Glasampulle 2 Std. auf 100 bis 105° erhitzt. Die Ligandenabspaltung ist beendet, wenn der ursprüngliche blaue Komplex einheitlich grün gefärbt ist. Die Umkristallisation erfolgt aus Methylenchlorid.

B) *Spektrophotometrische Messungen*. Da die Komplexe mehr oder weniger wasserempfindlich sind, wurden die Lösungen unter Feuchtigkeitsausschluss mit Lösungsmitteln von spektralphotometrischer Reinheit der Firmen FISHER und MERCK hergestellt.

In völlig unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Cyclohexan, sind die Komplexe praktisch unlöslich. Ein geeignetes Lösungsmittel ist Methylenchlorid, das die Einstellung von Lösungen mit Konzentrationen bis  $10^{-2}$  M erlaubt.

Je nach Löslichkeit und Extinktion verwendeten wir Quarzküvetten von 5, 1 oder 0,1 cm Schichtdicke. Die Absorptionsspektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer (BECKMAN DK-2A) aufgenommen. Mit demselben Gerät und dem kommerziellen Reflexionsteil wurden die Festkörperspektren erhalten. Die Substanzen wurden dazu mit Bariumsulfat verdünnt und gegen Bariumsulfat als Weissstandard vermessen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. A. JAHN & E. TELLER, Proc. Roy. Soc. 161, 220 (1937).
- [2] L. HELMHOLTZ & R. F. KRUEH, J. Amer. chem. Soc. 74, 1176 (1952).
- [3] J. DUNITZ, Acta cryst. 10, 307 (1957).
- [4] W. LUDWIG & G. WITTMANN, Helv. 47, 1265 (1964).
- [5] R. F. FENSKE, D. S. MARTIN & K. RUEDENBERG, Inorg. Chemistry 7, 441 (1962); H. B. GRAY & C. J. BALLHAUSEN, J. Amer. chem. Soc. 85, 260 (1963); H. B. GRAY, «Electronic Structures of Square Planar Metal Complexes» in «Transition Metal Chemistry» herausgegeben von R. L. CARLIN, Marcel Dekker, Inc., New York 1965.
- [6] P. DAY, A. F. ORCHARD, A. J. THOMSON & R. J. P. WILLIAMS, J. chem. Physics 42, 1973 (1965); 43, 3763 (1965); D. S. MARTIN, M. A. TUCKER & A. J. KASSMAN, Inorg. Chemistry 4, 1682 (1965).
- [7] J. CHATT, G. A. GAMLÉN & L. E. ORGEL, J. chem. Soc. 1958, 486; 1959, 1047.
- [8] H. BASCH & H. B. GRAY, Inorg. Chemistry 6, 365 (1967).

## 11. Umwandlung von 3-Oxo-17-äthylendioxy-19-mesyloxy- $\Delta^{1,4}$ -androstadien in dreifach ungesättigte A-homo-19-norsteroiden

Über Steroide, 215. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **P. Wieland** und **G. Anner**

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika der  
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Schweiz

(3. XII. 68)

*Summary.* 4-oximino-17-ethylenedioxy- $\Delta^1$ -homo- $\Delta^{1(10),2,4a}$ -19-nor-androstatriene is formed by treatment of 3-oximino-17-ethylenedioxy-19-mesyloxy- $\Delta^{1,4}$ -androstadiene with sodium hydroxide. An analogous reaction occurs with the corresponding semicarbazone, but under the same conditions 3-hydrazino-17-ethylenedioxy-19-mesyloxy- $\Delta^{1,4}$ -androstadiene leads to 17-ethylenedioxy- $\Delta^1$ -homo- $\Delta^{2,4,5(10)}$ -19-norandrostatriene.

In der vorangehenden Arbeit [1] konnten wir zeigen, dass  $\Delta^{1,4}$ -3-Oxo-19-mesyloxy-Steroide und die entsprechenden 19-Chloride A unter der Einwirkung von Radikalanionen über Dianionen vom Typus B durch intramolekulare Alkylierung über die instabilen Zwischenprodukte C unter Valenzisomerisierung die Dihydrotroponderivate D liefern. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial A, dessen Kohlenstoffatom 1 eine

<sup>1)</sup> 214. Mitteilung [1].