

190. Komplexe von Kupfer(I) mit Glyoxal-bis-N-*t*-butylimin
 von Halim Ayranci, Claude Daul, Markus Zobrist und Alex von Zelewsky¹⁾
 Institut für anorganische Chemie der Universität, 1700 Freiburg, Schweiz

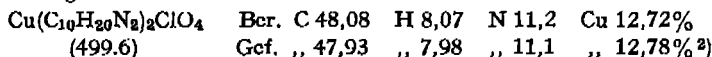
(14. VII. 75)

Summary. Formation of strongly colored complexes of Cu⁺ with glyoxal-bis-(N-*t*-butylimin) (GLI) is observed in acetonitrile. Optical measurements reveal two complexes, Cu(GLI)⁺ ($\tilde{\nu}_{\max} = 26.0$ kK, $\epsilon = 2800$) and Cu(GLI)₂⁺ ($\tilde{\nu}_{\max} = 19.3$ kK, $\epsilon = 8530$). The equilibrium constants (0.1M tetraethylammoniumperchlorate) are $\log K_1 = 3.9$ and $\log K_2 = 2.5$. The equilibrium data are confirmed by potentiometric measurements with a copper electrode. In O-donor solvents, only the 1:2 complex is observed. Cu(GLI)₂ClO₄ can be crystallized as a dark red solid which is stable towards atmospheric oxygen.

Einleitung. Gefärbte Kupfer(I)-Komplexe von Liganden die eine cisoiden -N=C-C=N- Gruppierung enthalten, sind verschiedentlich beobachtet worden [1]. Eine ausführliche Mitteilung ist kürzlich erschienen [2]. Im Zusammenhang mit der von uns kürzlich durchgeführten systematischen Untersuchung in der Reihe von Komplexen [3], die *t*-Butyl-N-C-C=N-*t*-butyl(GLI) als anionische Radikalliganden (GLIR) enthalten, interessierten wir uns auch für die Natur der in Lösung vorliegenden Komplexe zwischen Cu⁺ und GLI.

Im folgenden werden die Resultate von Gleichgewichtsmessungen mitgeteilt und die Herstellung eines Komplexes Cu(GLI)₂ClO₄ beschrieben. Die Resultate zeigen, dass die in [2] postulierten Komplexe Cu(GLI)X mit Koordinationszahl 3 nicht existieren.

Experimenteller Teil. – a) *Substanzen.* Cu(AN)₄ClO₄ [4] und GLI [3] wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. N(Et)₄ClO₄ wurde aus N(Et)₄OH und HClO₄ in wässriger Lösung gefällt, aus EtOH/H₂O umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Acetonitril (AN), konnte als käufliches Produkt (*Fluka puriss.*) verwendet werden, da eine mit gereinigtem Lösungsmittel durchgeführte Versuchsreihe identische Resultate ergab. Cu(GLI)₂ClO₄ kann aus einer alkoholischen Lösung von GLI durch Zugabe von etwas weniger als der stöchiometrischen Menge Cu(AN)₄ClO₄ erhalten werden. Umkristallisieren aus EtOH unter Anwesenheit eines kleinen Überschusses von GLI ergibt dunkelrote Nadelchen.



b) *Methoden.* Absorptionsspektren wurden in Ar-gesättigten Lösungen mit einem Spektrometer Zeiss DMR 21 wellenzahllinear registriert. Eine Kontrolle der Zeitabhängigkeit der Spektren ergab eine sehr rasche Gleichgewichtseinstellung. Das Festkörperspektrum von Cu(GLI)₂ClO₄ konnte in Transmission in einer KBr-Pille (ca. 0.5 Gew. % Cu(GLI)₂ClO₄) gemessen werden. Potentiometrische Messungen wurden mit Hilfe eines Metrohm Titrierautomaten durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Kalomelektrode in Acetonitril [5]. Messelektrode war ein frisch gereinigter Draht aus Reinstkupfer (*Merc&*). Eine Titration wurde in O₂-freier Lösung während jeweils ca. 30 Min. durchgeführt. Langsamer durchgeführte Titrations ergaben identische Resultate.

Resultate und Diskussion. – In Lösungen, die einen grossen Überschuss von Cu⁺ enthalten, wird nur eine Absorptionsbande bei 26,0 kK beobachtet (Fig. 1, Kurve 1), die wir dem Komplex Cu(GLI)⁺ zuordnen. Aus der Extinktion kann der Extinktions-

¹⁾ Anfragen sind an den letztgenannten Autor zu richten.

²⁾ Die Verbrennungsanalysen wurden im Laboratorium von Dr. K. Eder, Genf, die Cu-Bestimmung von uns komplexometrisch nach Auflösen der Substanz in HNO₃, ausgeführt.

koeffizient abgeschätzt werden, wenn man $[\text{Cu}(\text{GLI})^+] = [\text{GLI}]_{\text{total}}$ setzt. Auf ähnliche Art und Weise erhält man einen Schätzwert für den Extinktionskoeffizienten von $\text{Cu}(\text{GLI})_2^+$ aus dem Spektrum einer Lösung mit $[\text{GLI}]_{\text{total}} \gg [\text{Cu}^+]_{\text{total}}$, das ein Absorptionsmaximum bei 19,3 kK mit einer Schulter bei 20,5 kK zeigt (Fig. 1, Kurve 2). Der Festkörper $\text{Cu}(\text{GLI})_2\text{ClO}_4$ zeigt ein sehr ähnliches Spektrum wie der

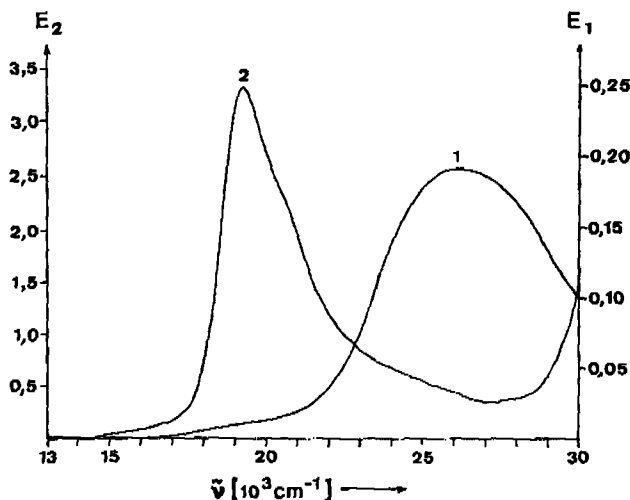


Fig. 1. Spektren von $\text{Cu}(\text{GLI})^+$ (1) und $\text{Cu}(\text{GLI})_2^+$ (2). (1): $[\text{Cu}^+]_{\text{total}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $[\text{GLI}]_{\text{total}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (2): $[\text{Cu}^+]_{\text{total}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $[\text{GLI}]_{\text{total}} = 8 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Die Extinktionen sind auf 1-cm-Schichtdicke normiert

1:2 Komplex in Lösung. Die Konzentrationsabhängigkeit der Spektren (Fig. 2) lässt den eindeutigen Schluss auf das Vorliegen der beiden Komplexe $\text{Cu}(\text{GLI})^+$ und $\text{Cu}(\text{GLI})_2^+$ zu. Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate

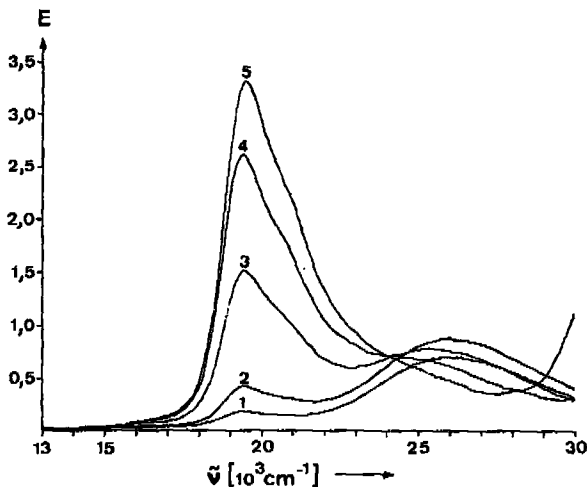
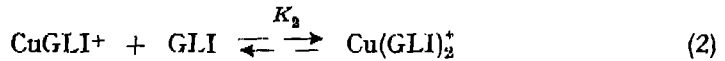
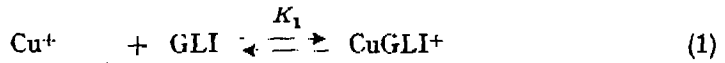


Fig. 2. Absorptionsspektren von Lösungen mit konstanter Cu^+ -Konzentration und variabler Ligandkonzentration. $[\text{Cu}^+]_{\text{total}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 0,1 M Tetraäthylammoniumperchlorat, (1), $[\text{GLI}]_{\text{total}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (2): $[\text{GLI}]_{\text{total}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$, (3): $[\text{GLI}]_{\text{total}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{M}$, (4): $[\text{GLI}]_{\text{total}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{M}$, (5): $[\text{GLI}]_{\text{total}} = 8 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Extinktionen sind auf 1-cm-Schichtdicke berechnet.

ergibt unter Annahme der beiden Gleichgewichte (1) und (2) die in Tabelle 1 angegebenen Extinktionswerte und Gleichgewichtskonstanten.



Die Tabelle 1 enthält ebenfalls die aus den potentiometrischen Messungen erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstanten. Für die Ausgleichsrechnung wurden 80 Werte von insgesamt 2 Titrationskurven benützt. Eine Titrationskurve ist in Fig. 3 dargestellt. Das *Nernst'sche* Verhalten der Cu-Elektrode in Acetonitril wurde mit Lösungen genau bekannter Cu^+ -Konzentrationen bestätigt.

Tabelle 1. Extinktionswerte und Stabilitätskonstanten der Cu(I)-Komplexe mit Glyoxal-bis-(*N*-t-butylimin)

Komplex	ϵ (19,3 kK)	ϵ (26,0 kK)	log K spektros- kopisch	log K potentio- metrisch
$\text{Cu}(\text{GLI})^+$	6 ± 50	2810 ± 210	$3,91 \pm 0,14$	$3,92 \pm 0,04$
$\text{Cu}(\text{GLI})_2^+$	8532 ± 88	1155 ± 72	$2,56 \pm 0,12$	$2,44 \pm 0,03$

Noch nicht vollständig abgeschlossene Untersuchungen in Lösungsmitteln mit O-Donator-Wirkung (DMF, Aceton) zeigen, dass der 1:1 Komplex nur in Acetonitril auftritt. In DMF und Aceton kann nur die Absorptionsbande bei 19,3 kK beobachtet werden, auch wenn weniger als 2 GLI pro Cu^+ zu einer Lösung zugegeben werden. Auch in [2] ist die Absorptionsbande bei 19,3 kK beschrieben, sie wurde dort aber

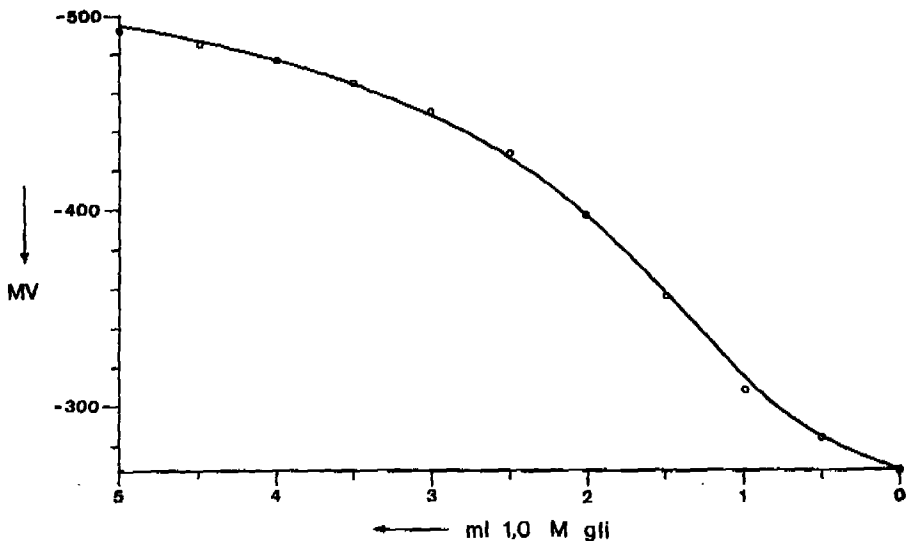


Fig. 3. Titrationskurve einer Cu^+ -Lösung mit GLI. Vorlage: 50 ml 0,02 M Cu^+ , 0,1 M TEAP. Experimentelle Werte: $\circ \circ$. Berechnete Kurve (200 Punkte) —

den dreifach koordinierten Komplexen $\text{Cu}(\text{Gli})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zugeordnet. Da die in [2] veröffentlichten Analysen der Präparate ein Verhältnis $\text{Cu}:\text{GLI}:\text{X} = 1:1:1$ ergeben, kann als wahrscheinlichste Erklärung angenommen werden, dass diese Komplexe als $[\text{Cu}(\text{GLI})_2]\text{CuX}_2$ vorliegen. Keinesfalls lässt sich aber das Postulat der Drei-Koordination aufrecht erhalten, was auch eine grundlegende Revision der in [2] angegebenen Interpretationen der Spektren und des MO-Schemas bedingt.

Die oben beschriebene potentiometrische Gleichgewichtsbestimmungsmethode mit einer Cu-Elektrode kann auch dann zur Aufklärung der Gleichgewichte in Acetonitril eingesetzt werden, wenn weitere Anionen mit Ligandeigenschaften wie etwa Halogenide vorliegen. Untersuchungen auf diesem Gebiet sind gegenwärtig im Gange.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Cooper & R. A. Plane, *Inorg. Chemistry* 5, 2209 (1966).
 [2] H. tom Dieck & I. W. Renk, *Chem. Ber.* 104, 92 (1971).
 [3] P. Clopath & A. von Zelewsky, *Helv.* 55, 52 (1972).
 [4] B. J. Hathaway, D. G. Holak & J. D. Postlethwaite, *J. chem. Soc.* 1967, 3215.
 [5] O. Bravo & R. T. Iwamoto, *J. electroanal. Chemistry* 23, 419 (1969).

191. Dérivés C-glycosyliques

XXVI¹⁾. Nouvelles voies d'accès à des C-nucléosides isoxazoliques et thiophéniquesCommunication préliminaire²⁾

par Jean M. J. Tronchet, Olivier Martin, Jean-Bernard Zumwald, Nghiep Le-Hong et Françoise Perret

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université
30, quai Ernest Ansermet, 1211-Genève 4

(23. VI. 75)

Summary. 3-O-benzyl (and 3-O-methyl)-1,2-O-isopropylidene- α -D-xylo-dialdo-1,4-furanoses treated with bromocyanomethylidene- or bromoacetyl methylidene-triphenylphosphoranes gave in good yields the corresponding olefinic sugars. These compounds, which bear three adjacent electrophilic carbon atoms (C(5), C(6), C(7)) constitute useful synthetic intermediates in carbohydrate chemistry. They represent, for example, good starting materials for the preparation of 3-glycosylisoxazoles, 5-glycosylisoxazoles and 2-glycosylthiophenes.

Nous avons antérieurement montré que la mise en œuvre de réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 permettait d'obtenir avec d'excellents rendements des glycosylisoxazoles: l'action d'un alcyne sur un aldononitrile-N-oxyde ou un aldurononitrile-N-oxyde fournit un glycosyl-3-isoxazole [2], tandis que la cycloaddition d'un

1) Pour la 25^e communication voir [1].

2) Une publication plus détaillée paraîtra ultérieurement.