

Die Komplexbildung von Kupfer(II)-salzen mit Veresterungsprodukten der Äthanolamine

Von E. UHLIG und J. BERNER

Professor Dr. Leopold Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Ester des β -Hydroxy-äthylamins und des Bis-(β -hydroxy-äthyl)-amins bilden mit Kupfer(II)-halogeniden kristalline 1,2-Komplexe, während sich ihre Hydrochloride mit CuCl_2 zu Tetrachlorocupraten(II) umsetzen. Aus Lösungen, die Tris-(β -phenyl-carboxy-äthyl)-amin (TPÄ) und Kupfer(II)-halogenide enthalten, kristallisieren Tri- bzw. Tetrahalogenocuprate(II). Die erforderlichen Protonen werden in einer Nebenreaktion von Redoxcharakter geliefert. Partielle Veresterungsprodukte des Tris-(β -hydroxy-äthyl)-amins setzen sich mit Kupfer(II)-salzen zu Koordinationsverbindungen von z. T. innerkomplexem Charakter um. Die Strukturen der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

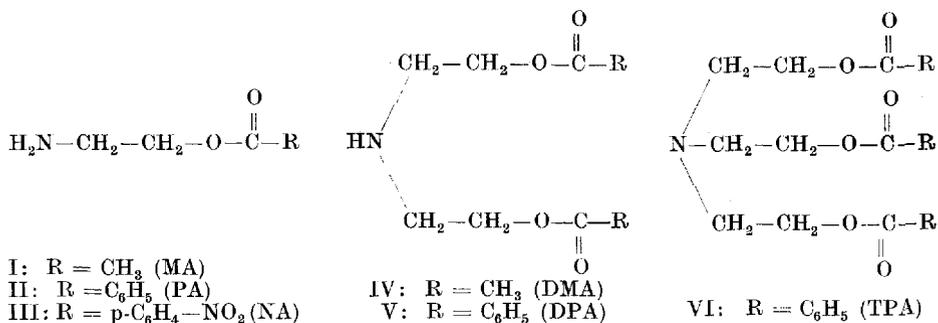
Kupfer(II)-halogenide bilden mit Ammoniak wohldefinierte 1,6-, 1,4- und 1,2-Komplexe¹). Dagegen lagern sie unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen nicht mehr als 4 Mol organischer Monamine an²), und auch diese 1,4-Addukte sind relativ instabil und neigen zum Übergang in 1,2-Komplexe³). Untersuchungen von A. SIMON und Mitarbeitern⁴) geben weiterhin einen eindeutigen Hinweis darauf, daß die Bindefestigkeit der Methylamine in Kupferhalogenidkomplexen in der Reihenfolge $\text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N}$ abnimmt. Nun beschränken sich die bisherigen Arbeiten im wesentlichen auf einfache und relativ leichtflüchtige Amine. Uns interessierte daher die Frage nach dem Verhalten von unter normalen Bedingungen festen Aminen gegenüber Kupfer(II)-halogeniden. Wir wählten dafür Veresterungsprodukte der Äthanolamine (I bis VI, im folgenden allgemein mit Am abgekürzt) aus.

¹) J. SMITH u. W. WENDLANDT, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 1157 (1965).

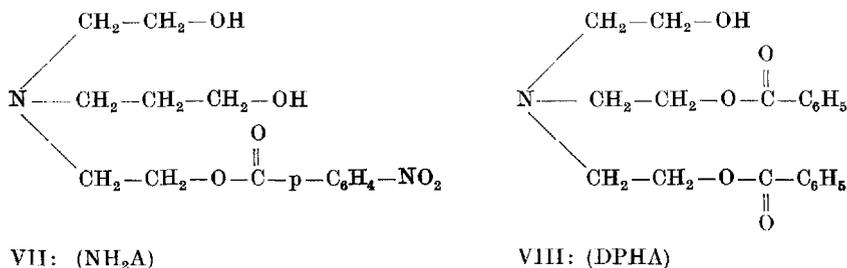
²) F. EPHRAIM u. E. LINN, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 3747 (1913). E. UHLIG, D. DIEHLMANN u. P. SCHÜLER, Z. anorg. allg. Chem. **335**, 156 (1965).

³) M. PORAI-KOSCHITZ, Ж. СТРУКТ. ХИМИИ (J. Strukturchem.) **4**, 584 (1963).

⁴) A. SIMON, H. HAMANN u. F. ARNOLD, Rev. Chim. **7**, 531 (1962).



Die Amine I bis VI enthalten in den Sauerstoffatomen der C=O-Gruppierungen weitere potentielle Haftatome⁵⁾. Obwohl diese eine ungünstige Lage einnehmen — bei einer Chelatbildung unter gleichzeitiger Beteiligung der Aminfunktion müßten Siebenringe entstehen —, kann die Möglichkeit einer koordinativen Wechselwirkung mit dem Kupfer(II) nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Wir bezogen schließlich noch partielle Vereste-

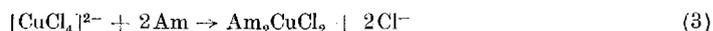
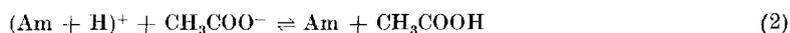
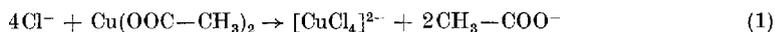


rungsprodukte des Tris-(β -hydroxy-äthyl)-amins (VII und VIII) in unsere Untersuchungen ein, und interessierten uns vor allem dafür, ob diese Liganden in ihrem komplexchemischen Verhalten N,N-dialkylierten β -Hydroxy-äthyl-aminen bzw. N-alkylierten Bis-(β -hydroxy-äthyl)-aminen zu vergleichen sind oder ob durch die voluminösen Substituenten am Stickstoff Veränderungen induziert werden.

Heiße äthanolische Lösungen der Hydrochloride von I, II, III und IV nehmen bei Zugabe von Kupfer(II)-acetat eine grüne Färbung an. Diese schlägt jedoch beim Abkühlen nach Blau um, und nach einiger Zeit scheiden sich tiefblaue Kristalle der Zusammensetzung Am_2CuCl_2 ab. Bei ungenügender Verdünnung kristallisieren bereits aus den heißen Lösungen Tetrachlor-

⁵⁾ P. SPRINGER u. C. CURRAN, *Inorg. Chem.* [Washington] **2**, 1270 (1963). E. UHLIG u. D. KEIL, *Z. anorg. allg. Chem.* **332**, 69 (1964). E. HOYER u. L. BEYER, *Z. Chem.* **5**, 27 (1965).

ocuprate(II) $(Am + H)_2[CuCl_4]$ aus, auf die später noch eingegangen wird. Dieser Befund legt den Gedanken an eine Bildung der Komplexe des Typs Am_2CuCl_2 nach folgendem Mechanismus nahe: In den heißen alkoholischen Lösungen reagieren die durch die Hydrochloride $(Am + H)Cl$ in das Reaktionsmedium gebrachten Chloridionen mit dem Kupfer(II)-acetat gemäß (1). Dabei entstehen Acetationen, die nach (2) mit den Aminen Am um die Pro-



tonen konkurrieren. Bei tieferen Temperaturen liegt (2) offensichtlich so weit auf der rechten Seite, daß die Aminkonzentration ausreicht, um die Chloridionen gemäß (3) partiell aus der Koordinationssphäre des Kupfer(II) zu verdrängen.

1,2-Komplexe des Kupfer(II)-chlorids bzw. -bromids mit dem Amin DPA (V) kristallisieren aus äthanolischen Lösungen, die Metallhalogenid und Aminligand in stöchiometrischem Verhältnis aufweisen. Die Umsetzung des Hydrochlorids $(DPA + H)Cl$ mit Kupfer(II)-acetat nach (1) bis (3) führt dagegen nicht zu dem Komplex $(DPA)_2CuCl_2$. Es fällt vielmehr in diesem Fall aus der äthanolischen Lösung eine blaue, kristalline Verbindung mit einem Verhältnis von DPA:Kupfer:Chlor = 5:2:5 aus. Das magnetische Moment pro Kupferatom (μ_{eff} 19°) beträgt 1,80 B. M. Daraus ergibt sich, daß das Zentralatom ausschließlich in der Oxydationsstufe 2 vorliegt. Da weiterhin Farbgleichheit mit $(DPA)_2CuCl_2$ besteht, ist es naheliegend, an eine Gitterverbindung der Zusammensetzung $2[(DPA)_2CuCl_2] \cdot (DPA + H)Cl$ zu denken.

Um Aussagen über die Struktur der Komplexe Am_2CuX_2 ($X = Cl$ oder Br) machen zu können, nahmen wir zunächst die IR-Spektren auf und verglichen sie mit denen der freien Liganden. In keinem Fall konnte eine signifikante Verschiebung der asymmetrischen C=O-Valenzschwingung beobachtet werden (Tab. 1).

Daraus ergibt sich, daß die Estergruppen der Liganden I bis V keine koordinativen Beziehungen zu den Zentralatomen eingehen, und die Verbindungen Am_2CuX_2 sollten daher Verbindungen wie $Cu(C_5H_5N)_2Cl_2$ und $Cu(NH_3)_2Br_2$ zu vergleichen sein. $Cu(C_5H_5N)_2Cl_2$ stellt nach DUNITZ⁶⁾ ein Koordinationspolymeres mit verzerrt oktaedrischer Anordnung von vier Chlorbrücken- und zwei Pyridinliganden an jedem Zentralatom dar. IR-

⁶⁾ J. DUNITZ, Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 307 (1957).

Tabelle 1
Eigenschaften von Kupfer(II)-Komplexen der Verbindungen I bis VIII

	Farbe	$\nu_{\text{as C=O}}$	μ_{eff} (B. M.)	Löslich in
(MA) ₂ CuCl ₂	blau	1755 cm ⁻¹	1,78 (19 °C)	wl. A, M, Ac; l. An (grün)
(PA) ₂ CuCl ₂	tiefblau	1730 cm ⁻¹	1,80 (20 °C)	
(NA) ₂ CuCl ₂	blau	1730 cm ⁻¹	—	
(DMA) ₂ CuCl ₂	blau	1750 cm ⁻¹	1,78 (19 °C)	
(DPA) ₂ CuCl ₂	blau	1725 cm ⁻¹	—	
(DPA) ₂ CuBr ₂	hellblau	1730 cm ⁻¹	—	—
(TPA + H)[CuCl ₃]	braun	—	2,15 (19 °C)*	l. A, M, Ac
(TPA + H) ₂ [CuCl ₄]	grün	—	1,88	l. Ac; M u. A (heiß)
(TPA + H) ₂ [CuBr ₄]	violett	—	—	l. Ac u. Ch (grün)
(MA + H) ₂ [CuCl ₄]	braungelb	—	—	l. An, Ac, M
(PA + H) ₂ [CuCl ₄]	gelbgrün	—	—	l. An, Ac, M
(PA + H) ₂ [CuBr ₄]	tiefviolett	—	—	l. Ac (Zers.), M (Zers.)
(NA + H) ₂ [CuCl ₄]	gelb	—	—	l. An
(NA + H) ₂ [CuBr ₄]	tiefviolett	—	—	l. Ac (Zers.), M (Zers.)
(DPHA - H)CuBr	grün	1730 cm ⁻¹	0,63 (17 °C)	—
(NH ₂ A - H)CuBr	grün	1730 cm ⁻¹	1,79 (17 °C)	—
(NH ₂ A)Cu(NO ₃) ₂	blau	1735 cm ⁻¹	1,66 (18 °C)	—
(NH ₂ A)CuCl ₂	hellgrün	1725 cm ⁻¹	1,78 (19 °C)	—
IX	gelb	—	—	wl. A

A: Äthanol, M: Methanol, Ac: Aceton, An: Acetonitril, Ch: Chloroform; l.: gut löslich, wl.: wenig löslich; Zers.: Zersetzung; *) siehe experimenteller Teil.

$\nu_{\text{as C=O}}$ (Liganden): (NA + H)Cl 1730 cm⁻¹, (PA + H)Cl 1740 cm⁻¹, (MA + H)Cl 1750 cm⁻¹, (DMA + H)Cl 1750 cm⁻¹, (DMA + H)Cl 1750 cm⁻¹, (DPA + H)Cl 1735 cm⁻¹, NH₂A 1725 cm⁻¹, DPHA 1720 u. 1730 cm⁻¹.

spektroskopische Untersuchungen⁷⁾ liefern jedoch einen Hinweis darauf, daß nicht alle Verbindungen des Typs L₂CuCl₂ (L einzähliger Aminligand) eine polymere Struktur besitzen. So dürften Verbindungen wie Cu(α -Picolin)₂Cl₂ planar-quadratisch gebaut sein; die Polymerisierung entfällt dabei offensichtlich wegen der Sperrigkeit des α -Picolins. Es erscheint nun durchaus möglich, daß voluminöse Liganden wie IV und V einen ähnlichen Effekt ausüben.

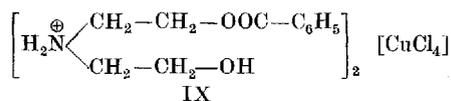
Umsetzungen von Kupfer(II)-halogeniden mit TPA (VI) werden wegen der Löslichkeitsverhältnisse zweckmäßigerweise in Äthanol-Benzol-Gemischen durchgeführt. Als Reaktionsprodukte entstehen jedoch nicht 1,2-Komplexe des Typs Am₂CuX₂, sondern Tri- bzw. Tetrahalogenocuprate(II) (TPA + H)[CuX₃] bzw. (TPA + H)₂[CuX₄]. Da die Ausgangsmaterialien

⁷⁾ M. GOLDSTEIN, E. MOONEY, A. ANDERSON u. H. GEBBIE, Spectrochim. Acta **21**, 105 (1965).

keine disponiblen Protonen enthalten, die für die Bildung der Kationen $(\text{TPA} + \text{H})^+$ erforderlich sind, muß in den Reaktionsgemischen nebenher eine protonenliefernde Reaktion ablaufen. Einen Hinweis geben die Untersuchungen von WEISS, TOLLIN und YOKE⁸⁾ am System Kupfer(II)-chlorid-Triäthylamin. Danach erfolgt in diesem Fall eine Redoxreaktion, die zur Bildung von Protonen, Kupfer(I)-chlorid und einem tertiären Vinylamin führt. Das letztere kann entweder zu einem dunklen Teer polymerisieren oder aber durch Wasser in Diäthylamin und Acetaldehyd gespalten werden.

Wir konnten nun bei der Umsetzung von Kupfer(II)-bromid mit TPA neben $(\text{TPA} + \text{H})_2[\text{CuBr}_4]$ Kupfer(I)-bromid als Reaktionsprodukt identifizieren. Dadurch wird der Gedanke an eine oxydative Zersetzung eines Teiles des eingesetzten tertiären Amins VI unter Protonenabspaltung nahegelegt. Dagegen gelang es im Falle der Reaktion von TPA mit Kupfer(II)-chlorid nicht, die Bildung von Kupfer(I) nachzuweisen. Unsere Umsetzungen wurden jedoch nicht unter Luftausschluß vorgenommen, so daß eine Reoxydation von intermediär gebildetem Kupfer(I) durch den Luftsauerstoff im Bereich des Möglichen liegt. Andererseits kann aber in diesem Fall eine Protonenbildung über einen Hydrolysenmechanismus vorläufig nicht ausgeschlossen werden.

Die Feststellung, daß von dem Kation $(\text{TPA} + \text{H})^+$ sowohl ein wenn auch unreines Trichloro- als auch ein Tetrachlorocuprat(II) darstellbar ist, veranlaßte uns, die Umsetzungsprodukte der Hydrochloride der Amine I, II, III und V mit Kupfer(II)-chlorid näher zu untersuchen. Wir beobachteten dabei stets die Bildung von Tetrachlorocupraten(II) $(\text{Am} + \text{H})_2[\text{CuCl}_4]$. Das Hydrochlorid von V macht insofern eine gewisse Ausnahme, als das zugehörige Kation im Verlauf der Reaktion partiell verseift wird. Aus der äthanolischen Lösung kristallisiert daher die Verbindung IX. Unter Berücksichtigung



der Ergebnisse von YOKE und MCPHERSON⁹⁾ drängt sich somit der Gedanke auf, daß in Kombination mit voluminösen Kationen die Trichlorocuprate(II) merklich begünstigt sind, während kleinere Kationen durchweg die Anionen $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ bei der Salzbildung bevorzugen.

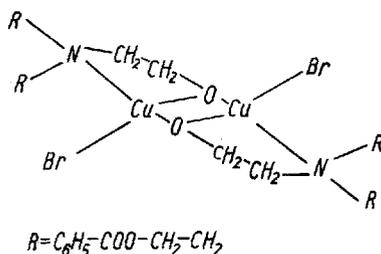
In diesem Zusammenhang ist noch die Farbe der dargestellten Komplexsalze von Interesse. Die Tetrachlorocuprate(II) der von den Verbindungen I

⁸⁾ J. WEISS, G. TOLLIN u. J. YOKE, *Inorg. Chem.* [Washington] **3**, 1344 (1964).

⁹⁾ J. YOKE u. G. MCPHERSON, *J. inorg. nuclear Chem.* **26**, 655 (1964).

bis III abgeleiteten quaternären Ammoniumionen sind alle gelb bis gelbgrün gefärbt und schließen sich damit den meisten der bisher bekannt gewordenen Salze dieses Typs an¹⁰). Die Verbindung $[\text{TPA} + \text{H}]_2[\text{CuCl}_4]$ kristallisiert dagegen in gut ausgebildeten grünen Nadeln. WILLETT¹¹) beobachtete bei der Abkühlung der normalerweise gelben Verbindungen $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ auf Temperaturen unter -30°C eine Farbänderung nach grün. Dieser Befund beweist die Existenz zweier Formen des Anions $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, die energetisch nur wenig verschieden sind. In Salzen mit einem großvolumigen Kation wie $(\text{TPA} + \text{H})^+$ begünstigen Gittereffekte offensichtlich die grüne Form so weit, daß sie bereits bei normaler Temperatur stabil wird.

Nach den Beobachtungen an den Liganden I bis VI war nicht zu erwarten, daß die Estergruppen der Verbindung VIII (DPHA) Haftgruppenfunktionen gegenüber Kupfer(II) ausüben. DPHA sollte daher den N,N-dialkylierten β -Aminoäthanolen vergleichbar sein. HEIN und BEERSTECHE¹²) fanden bei Liganden dieser Art die bevorzugte Bildung von Innerkomplexen mit einem Verhältnis von Kupfer(II):Aminoalkohol:Halogen gleich 1:1:1. Wir konnten zeigen, daß diese Innerkomplexe in zwei Strukturformen existieren, von denen die eine reduzierten Paramagnetismus aufweist¹³). VIII reagiert nun mit Kupfer(II)-bromid in Äthanol unter Bildung grüner Kristalle mit der erwarteten Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{DPHA}-\text{H})\text{Br}$. Das magnetische Moment μ_{eff} 20° liegt bei 0,63 B. M. Damit ist ein deutlicher Hinweis auf eine dimere Struktur (X) mit verzerrt tetraedrischer Anordnung der Liganden an beiden Zentralatomen gegeben¹³).



Auch der Ester VII (NH_2A) reagiert mit Kupfer(II)-bromid unter Bromwasserstoffabspaltung und Bildung eines Innerkomplexes der Summenformel $(\text{NH}_2\text{A}-\text{H})\text{CuBr}$. BRINTZINGER und HESSE¹⁴) erhielten eine vergleich-

¹⁰) H. REMY u. G. LAVES, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 401 (1933).

¹¹) R. WILLETT, J. chem. Physics **41**, 2243 (1964).

¹²) F. HEIN u. W. BEERSTECHE, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 92 (1955).

¹³) E. UHLIG u. K. STAIGER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹⁴) H. BRINTZINGER u. B. HESSE, Z. anorg. allg. Chem. **252** 293 (1944).

bare Verbindung $[\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]\text{CuCl}$ bei der Umsetzung von *N,N*-Bis-(β -hydroxy-äthyl)-äthylamin mit Kupfer(II)-chlorid. Über die Struktur von Komplexen dieser Art ist bisher nichts bekannt. $(\text{NH}_2\text{A}-\text{H})\text{CuBr}$ löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum. Das legt den Gedanken an eine polymere Struktur nahe, wobei die Äthanol- bzw. die Bromoliganden als Brückenbildner fungieren sollten. Die Zentralatome müßten dann die Koordinationszahl 5 oder 6 betätigen. Das magnetische Moment (Tab. 1), das in der für normale Kupfer(II)-Komplexe bekannten Größenordnung liegt, kann als Hinweis dafür angesehen werden.

NH_2A vermag aber auch normale 1,1-Komplexe mit Kupfer(II)-salzen, z. B. $(\text{NH}_2\text{A})\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_2\text{A})\text{CuCl}_2$, zu bilden. Es schließt sich damit in gewisser Hinsicht dem unsubstituierten Bis-(β -Hydroxyäthyl)-amin an¹⁵). Die Tatsache, daß $(\text{NH}_2\text{A})\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ im Gegensatz zu $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, geht dabei wohl im wesentlichen auf die Anwesenheit der *p*-Nitrobenzoesäuregruppierung zurück. Der Farbunterschied zwischen $(\text{NH}_2\text{A})\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_2\text{A})\text{CuCl}_2$ weist auf die koordinative Fixierung der Anionen hin; genauere Aussagen über die Struktur sind jedoch erst beim Vorliegen weiterer Daten möglich.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, daß die Ester und Halbestere der Äthanolamine (I bis VIII) in ihrem komplexchemischen Verhalten gegenüber Kupfer(II) keine Sonderstellung einnehmen. VII und VIII schließen sich vielmehr strukturell vergleichbaren Aminoalkoholen, I bis VI voluminösen Aminen an.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Liganden VI¹⁶), VII¹⁷) und VIII¹⁷) sowie der Hydrochloride von I¹⁸), II¹⁹), III²⁰) und IV¹⁸) erfolgte in Anlehnung an Literaturangaben Bis-(β -phenyl-carboxy-äthyl)-ammoniumchlorid: 4 g Natrium werden in 200 ml absolutem Äthanol gelöst, 15 Minuten mit 14 g Benzoesäure erhitzt und danach mit 10 g Bis-(β -chlor-äthyl)-ammoniumchlorid versetzt. Dann erhitzt man 90 Minuten zum Sieden, filtriert anschließend die abgekühlte Reaktionsmischung und destilliert die Hauptmenge an Äthanol im Vakuum ab. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein braunes Öl ab. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge werden mit

¹⁵) W. HIEBER u. E. LEVY, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 225 (1934).

¹⁶) M. NIESE, Diplomarbeit, Leipzig 1951.

¹⁷) E. UHLIG u. J. BERNER, Z. Chem. **4**, 235 (1964).

¹⁸) C. CRANE u. H. RYDON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 527.

¹⁹) C. MANNICH, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsh. pharm. Ges. **272**, 323 (1934).

²⁰) R. HILL u. G. POWELL, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1462 (1945).

dem Öl vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Ätherphase fällt das Hydrochlorid aus. Umkristallisation aus Äthanol; Fp. 156 bis 158°C.

$C_{18}H_{20}ClNO_4$ (349,9) ber.: C 61,79; H 5,76; N 4,00;
gef.: C 62,07; H 6,14; N 4,14.

Bis-[(β -phenylcarboxy-äthyl)-amin]-dichloro-kupfer(II) $(PA)_2CuCl_2$: 2,5 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat werden durch Erhitzen in 130 ml Äthanol gelöst, noch heiß filtriert, mit einer Lösung von 4 g (β -Phenyl-carboxy-äthyl)-ammoniumchlorid in 40 ml Äthanol versetzt und 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen verändert die Reaktionsmischung ihre Farbe von grün nach blau. Über Nacht kristallisiert die Verbindung in Form tiefblauer Würfel aus. Sie wird mit Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

$C_{18}H_{22}Cl_2CuN_2O_4$ (464,8) ber.: C 46,51; H 4,77; Cl 15,25; Cu 13,67; N 6,02;
gef.: C 46,56; H 4,72; Cl 15,09; Cu 13,70; N 5,86.

Analog werden dargestellt:

Bis-[(β -acetoxy-äthyl)-amin]-dichloro-kupfer(II) $(MA)_2CuCl_2$:

$C_8H_{18}Cl_2CuN_2O_4$ (340,6) ber.: C 28,21; H 5,33; Cl 20,83; Cu 18,65; N 8,23;
gef.: C 27,88; H 5,49; Cl 20,65; Cu 18,55; N 7,99.

Bis-[(β -p-nitrophenyl-carboxy-äthyl)-amin]-dichloro-kupfer(II) $(NA)_2CuCl_2$:

$C_{18}H_{20}Cl_2CuN_4O_8$ (554,8) ber.: C 38,96; H 3,63; Cl 12,78; Cu 11,45; N 10,10;
gef.: C 39,16; H 3,89; Cl 12,50; Cu 11,35; N 10,36.

Bis-[bis-(β -acetoxy-äthyl)-amin]-dichloro-kupfer(II) $(DMA)_2CuCl_2$:

$C_{16}H_{30}Cl_2CuN_2O_8$ (512,8) ber.: C 37,46; H 5,90; Cl 13,82; Cu 12,39; N 5,46;
gef.: C 37,42; H 6,03; Cl 13,50; Cu 12,19; N 5,82.

Bis-[bis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-amin]-dichloro-kupfer(II) $(DPA)_2CuCl_2$: 8 g Bis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumchlorid werden in 100 ml Äthanol gelöst und mit 0,9 g gepulvertem Natriumhydroxid versetzt. Dann wird kurz erwärmt und von ausgefallenem Natriumchlorid abfiltriert. In die heiße Lösung, die etwa 7 g V enthält, trägt man unter Umschütteln 1 g Kupfer(II)-chlorid ein und kocht anschließend 20 Minuten am Rückfluß. Bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank kristallisiert der Komplex in Form silbrig glänzender blauer Würfel. Sie werden mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

$C_{36}H_{38}Cl_2CuN_2O_8$ (761,1) ber.: C 56,80; H 5,03; Cl 9,32; Cu 8,35; N 3,68;
gef.: C 56,63; H 4,91; Cl 9,40; Cu 8,48; N 3,50.

Bis-[bis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-amin]-dibromo-kupfer(II) $(DPA)_2CuBr_2$: Analog dem $(DPA)_2CuCl_2$.

$C_{36}H_{38}Br_2CuN_2O_8$ (850,0) ber.: C 50,86; H 4,51; Br 18,80; Cu 7,48; N 3,30;
gef.: C 50,61; H 4,38; Br 18,70; Cu 7,50; N 3,19.

Bis-[tris-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-tetrachlorocuprat(II) $(TPA + H)_2[CuCl_4]$: Lösungen von 2 g TPA in 100 ml Äthanol-Benzol-Gemisch (5:1) und 2 g Kupfer(II)-chlorid in 50 ml des gleichen Lösungsmittels werden vereinigt und 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Konglomerat brauner und grüner

Kristalle ab. Sie werden in heißem Äthanol gelöst. Aus der erkalteten Lösung kristallisiert das Tetrachlorocuprat in grünen Würfeln. Sie werden mit Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

$C_{34}H_{56}Cl_4CuN_2O_{12}$ (1130,4) ber.: C 57,37; H 4,99; Cl 12,55; Cu 5,62; N 2,47;
gef.: C 57,79; H 4,88; Cl 12,61; Cu 5,60; N 2,51.

[Tris-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-trichlorocuprat(II)
(TPA + H)[CuCl₃]: 4 g Kupfer(II)-chlorid in 100 ml und 2 g TPA in 75 ml Äthanol—Benzol-Gemisch (5:1) werden wie vorstehend behandelt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich braune Kristalle ab, die nach der Filtration mit wenig Äthanol gewaschen werden. Das Trichlorocuprat konnte nicht völlig frei von Kupfer(II)-chlorid erhalten werden (siehe Analysendaten). Deshalb ist das in Tab. 1 angegebene magnetische Moment mit Vorsicht zu betrachten.

$C_{27}H_{28}Cl_3CuNO_6$ (632,4) ber.: Cl 16,81; Cu 10,04;
gef.: Cl 17,68; Cu 11,45.

Bis-[tris-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-tetrabromocuprat(II)
(TPA + H)₂[CuBr₄]: 2 g TPA werden in 100 ml Benzol—Äthanol-Gemisch (1:5) gelöst und mit 1 g Kupfer(II)-bromid in 50 ml des gleichen Gemisches durch Erhitzen umgesetzt. Aus dem Gemisch fällt nach längerem Stehen ein grauschwarzer Niederschlag aus. Er wird mit Chloroform extrahiert. Aus der Lösung kristallisieren violette Nadeln, die mit Chloroform gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

$C_{34}H_{56}Br_4CuN_2O_{12}$ (1308,2) ber.: C 49,56; H 4,32; Br 24,44; Cu 4,86; N 2,14;
gef.: C 49,10; H 4,05; Br 25,00; Cu 4,83; N 1,89.

Bis-[(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-tetrachlorocuprat(II)
(PA + H)₂[CuCl₄]: 2 g Kupfer(II)-chlorid in 50 ml Äthanol werden mit einer Lösung von 1 g (PA + H)Cl in 60 ml Äthanol in der Hitze umgesetzt. Dabei tritt eine Farbvertiefung nach Dunkelgrün ein. Nach 20 Minuten wird abgekühlt. Es scheiden sich gelbgrüne Kristalle ab, die mit Äthanol und Äther gewaschen werden.

$C_{18}H_{24}Cl_4CuN_2O_4$ (537,7) ber.: Cl 26,39; Cu 11,81; N 5,21;
gef.: Cl 26,01; Cu 11,80; N 5,26.

Analog werden dargestellt:

Bis-[(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-tetrabromocuprat(II)
(PA + H)₂[CuBr₄]:

$C_{18}H_{24}Br_4CuN_2O_4$ (715,6) ber.: Br 44,67; Cu 8,88; N 3,93;
gef.: Br 44,49; Cu 8,90; N 4,01.

Bis-[(β -(p-nitro-phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-tetrachlorocuprat(II)
(NA + H)₂[CuCl₄]:

$C_{18}H_{22}Cl_4CuN_4O_8$ (627,7) ber.: Cl 22,59; Cu 10,12; N 8,92;
gef.: Cl 22,58; Cu 10,08; N 8,85.

Bis-[(β -(p-nitro-phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-tetrabromocuprat(II)
(NA + H)₂[CuBr₄]:

$C_{18}H_{22}Br_4CuN_4O_8$ (805,6) ber.: Br 39,68; Cu 7,89; N 6,96;
gef.: Br 39,53; Cu 7,97; N 6,78.

Bis-[(β -acetoxy-äthyl)-ammonium]-tetrachlorocuprat(II)
(MA + H)₂[CuCl₄]:

C₈H₂₀Cl₄CuN₂O₄ (413,6) ber.: Cl 34,28; Cu 15,36; N 6,77;
gef.: Cl 34,20; Cu 15,29; N 6,78.

Bis-[N-(β -hydroxy-äthyl)-N-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammonium]-
tetrachlorocuprat(II) (IX): 6 g (DPA + H)Cl werden in 100 ml heißem Äthanol gelöst
und mit 2 g Kupfer(II)-chlorid in 50 ml Äthanol umgesetzt. Nach einigen Minuten Kochen
am Rückfluß scheiden sich gelbe Kristalle ab. Sie werden zur Reinigung kurz mit Äthanol
erhitzt und mit Äthanol und Äther gewaschen.

C₂₂H₃₂Cl₄CuN₂O₆ (625,8) ber.: C 42,22; H 5,15; Cl 22,65; Cu 10,15; N 4,48;
gef.: C 42,05; H 4,81; Cl 22,82; Cu 10,28; N 4,70.

Gitterverbindung aus Bis-[bis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-amin]-dichloro-
kupfer(II) und Bis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumchlorid: Zu einer heiß
filtrierten Lösung von 2 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat in 100 ml Äthanol werden 1,5 g
Bis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-ammoniumchlorid in 50 ml Äthanol gegeben und 20 Minuten
erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung in blauen Kristallblättchen aus. Sie
werden mit Äthanol gewaschen und trocken gesaugt.

2C₃₆H₃₈Cl₂CuN₂O₈ · C₁₈H₂₀ClNO₄ (1872,1)
ber.: C 57,73; H 5,17; Cl 9,47; Cu 6,79; N 3,73;
gef.: C 57,55; H 5,46; Cl 9,29; Cu 6,75; N 3,94.

[N,N-Bis-(β -phenylcarboxy-äthyl)-N-(β -hydroxylo-äthyl)-amin]-bromo-
kupfer(II) (DPHA — H)CuBr(X): Eine erwärmte Lösung von 1 g Kupfer(II)-bromid in
100 ml Äthanol wird mit 4 g DPHA (VIII) versetzt und anschließend 20 Minuten unter
Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich grüne Kristalle ab, die mit Alkohol und
Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

C₂₀H₂₂BrCuNO₅ (499,8) ber.: C 48,02; H 4,44; Br 15,98; Cu 12,72; N 2,80;
gef.: C 48,23; H 4,52; Br 16,06; Cu 12,35; N 3,05.

{N,N-Bis-(β -hydroxy-äthyl)-N-[β -(p-nitro-phenyl-carboxy)-äthyl]-
amin}-dichloro-kupfer(II) (NH₂A)CuCl₂: Lösungen von 1 g Kupfer(II)-chlorid in
50 ml Äthanol und von 3,5 g NH₂A in 150 ml Äthanol werden vermischt und erhitzt. Dabei
fällt die hellgrüne Komplexverbindung aus. Sie wird mit heißem Äthanol gewaschen und an
der Luft getrocknet.

C₁₃H₁₈Cl₂CuN₂O₆ (432,6) ber.: Cl 16,40; Cu 14,69; N 6,48;
gef.: Cl 16,35; Cu 14,26; N 6,38.

{N,N-Bis-(β -hydroxy-äthyl)-N-[β -(p-nitro-phenylcarboxy)-äthyl]-amin}-
dinitrato-kupfer(II) (NH₂A)Cu(NO₃)₂: Analog (NH₂A)CuCl₂.

C₁₃H₁₈CuN₄O₁₂ (485,7) ber.: Cu 13,09; NO₃⁻ 25,54;
gef.: Cu 13,00; NO₃⁻ 25,15.

{N-(β -hydroxy-äthyl)-N-(β -hydroxylo-äthyl)-N-[β -(p-nitro-phenylcarb-
oxy)-äthyl]-amin}-bromo-kupfer(II) (NH₂A — H)CuBr: Analog (NH₂A)CuCl₂.

C₁₃H₁₇BrCuN₂O₆ (440,6) ber.: Br 18,14; Cu 14,42; N 6,36;
gef.: Br 17,88; Cu 14,25; N 6,01.

Herrn Dr. W. SEIDEL danken wir für die Ausführung der magnetischen Messungen.

Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten sei auf die Dissertation von J. BERNER, Jena 1965, verwiesen.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1965.