

Die Kristallstruktur des tetrameren Cu(II)-Komplexes mit 7-Hydroxy-4-methyl-5-azahept-4-en-2-on in β -(C₇H₁₁NO₂Cu)₄·2C₆H₆ [β -(CuEIA)₄·2C₆H₆]

VON R. MERGEHENN, L. MERZ UND W. HAASE

*Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt, 6100 Darmstadt, Petersenstr. 15,
Deutschland (BRD)*

UND R. ALLMANN

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg, 3550 Marburg, Lahnberge, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 24. Februar 1975; angenommen am 26. Juni 1975)

C₇H₁₁NO₂Cu (CuEIA) forms two cubane-like tetramers: α -(CuEIA)₄ [Bertrand & Kelley, *Inorg. Chim. Acta* (1970). **4**, 203–209; *S*₄ symmetry in space group *P*4̄₂*c*] and β -(CuEIA)₄ (this paper, pseudo-symmetry *S*₄) which differ in the arrangement of the short and long Cu–O bonds within the Cu₄O₄ framework (Cu–O = 1.99 and 2.32 Å in the α form and about 1.96 and 2.33–2.50 Å in the β form). The β form crystallizes with two benzene molecules per tetramer in space group *P*1̄: *a* = 16.72 (2), *b* = 12.19 (1), *c* = 11.68 (1) Å, α = 95.3 (1), β = 95.0 (1), γ = 107.6 (1)°, *D*_m = 1.45 (1) g cm⁻³, *D*_x = 1.46 g cm⁻³ for *Z* = 2. With 7277 reflexions, the structure was refined to a final *R* of 0.091. Whereas the α form can be interpreted as formally built up from two dimeric moieties (all four long Cu–O bonds parallel), the β form may be considered to be derived from an eight-membered Cu₄O₄ ring, folded in a boat-like conformation, which forms the cubane-like molecule through two pairs of long, mutually perpendicular Cu–O bonds. Furthermore, form β , in contrast to form α , exhibits ferromagnetic spin coupling in the ground state. Apart from these differences, most of the averaged bond lengths and angles for β -(CuEIA)₄·2C₆H₆ are in good agreement with those reported for α -(CuEIA)₄. The Cu–Cu separations are in the range 3.064 (2) to 3.311 (2) Å. The benzene molecules only act as solvating molecules.

Einleitung

Bertrand & Kelley (1970) beschrieben die Kristallstruktur der (benzolfreien) Titelsubstanz, die erstmals von Jäger (1966) dargestellt wurde. Dieser Cu(II)-Komplex mit der Schiffischen Base aus 2-Aminoäthanol und Acetylaceton (CuEIA) interessierte uns im Zusammenhang mit unseren optischen, magnetischen und strukturellen Untersuchungen an spingekoppelten Cu(II)-Systemen. Bei der Züchtung von CuEIA-Kristallen aus Lösung beobachteten wir, dass aus verschiedenen Lösungsmitteln Präparate gebildet werden, die nicht mit der von Bertrand & Kelley (1970) beschriebenen Form [in der Folge als α -(CuEIA)₄ bezeichnet] identisch sind. Einige dieser Präparate zeigen gegenüber α -(CuEIA)₄ einen prinzipiell anderen Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität (Merz, Haase & Keller, 1975a). Wir kennzeichnen Moleküle, deren Struktur und deren magnetisches Verhalten im Prinzip dem (CuEIA)₄-Molekül des kristallinen (CuEIA)₄·2C₆H₆ entspricht, als β -(CuEIA)₄.

Präparation

Die Darstellung von CuEIA erfolgte nach Jäger (1966) und ergab ein feinkristallines blaues Pulver, dessen Debye–Scherrer-Aufnahmen nicht mit denen von α -(CuEIA)₄ identisch sind. Eine C, H, N-Elementar-

analyse bestätigte, dass es sich um die Verbindung C₇H₁₁NO₂Cu handelt. Dieses blaue Pulver liefert bei der Umkristallisation aus methanolischer Lösung die bekannten Kristalle des α -(CuEIA)₄ als blaugrüne Nadeln, während bei der Umkristallisation aus benzolischer Lösung blaue Kristalle mit anderem Kristallhabitus entstehen. Diese verwitern an Luft unter Abgabe von Benzol, wobei wieder die blaue Ausgangssubstanz entsteht, wie aus Debye–Scherrer-Aufnahmen ersichtlich ist. Es gelang nicht, solvathaltige Einkristalle des blauen Pulvers herzustellen.

Solvathaltige blaue Kristalle werden auch bei der Umkristallisation aus den Lösungsmitteln Cyclohexan und Chloroform erhalten. Das Verwitern an Luft erfolgt hier noch schneller als bei den Kristallen mit Benzoleinschluss. Für die röntgenographische Untersuchung von β -(CuEIA)₄·2C₆H₆ wurden Einkristalle in Glaskapillaren unter Einschluss von etwas Lösung zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Benzol-Dampfdruckes abgefüllt.

Gang der Strukturanalyse

Die Gitterparameter und 7277 unabhängige Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$ wurden auf dem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 des Fachbereichs Geowissenschaften der Universität Marburg bestimmt. Weitere 456 'unbeobachtbare' Reflexe mit $I < \sigma(I)$ wurden bei den fol-

genden Rechnungen nicht verwendet. Für die Datensammlung galten die Spezifikationen: Messbereich $2^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$, Mo K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan-Verfahren, Messzeit pro Reflex: 40 s, Messzeit pro Untergrund: 2×10 s. Die Berechnungen erfolgten am IBM-Rechner 370/168 der TH Darmstadt nach dem Programmsystem von Sheldrick (Cam-

bridge) und Oeser (Darmstadt). Der Gang der Strukturanalyse führte über die Festlegung der Cu-Lagen aus Pattersondiagrammen zur Festlegung aller Nichtwasserstofflagen mittels Fouriermethoden. Die Verfeinerung erfolgte mit Kleinste-Quadrate-Zyklen. Zur Begrenzung der Rechenzeit (56 Atomlagen = 505 freie Parameter bei 7277 Reflexen) wurde die anisotrope

Tabelle 1. Orts- und Temperaturparameter

Die U_{ik} [in 10^{-3} \AA^2 für Cu(1)–C(47) und in 10^{-2} \AA^2 für die beiden Benzolringe C(51)–C(66)] beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Für die sechs U_{ik} -Werte ist nur der Mittelwert der annähernd gleichen Standardabweichungen angegeben.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	$\bar{\sigma}$ (U)
Cu(1)	0,8169 (1)	0,2850 (1)	0,2389 (1)	39,9	33,6	38,4	7,0	3,7	10,8	0,8
Cu(2)	0,7771 (1)	0,0808 (1)	0,3958 (1)	45,8	39,9	37,2	12,1	10,8	13,1	0,8
Cu(3)	0,7034 (1)	0,0482 (1)	0,1181 (1)	35,9	40,5	38,8	1,9	3,9	12,0	0,8
Cu(4)	0,8899 (1)	0,0645 (1)	0,1961 (1)	43,6	45,9	42,0	11,4	9,9	22,4	0,8
O(1)	0,8686 (5)	0,2066 (6)	0,3503 (6)	46	44	46	6	4	16	5
O(2)	0,7858 (5)	-0,0156 (6)	0,2549 (7)	63	41	53	17	16	21	5
O(3)	0,7099 (5)	0,1666 (6)	0,2500 (7)	46	40	49	9	6	16	5
O(4)	0,8215 (4)	0,1356 (6)	0,1029 (6)	47	41	28	-4	-1	17	4
O(11)	0,7677 (5)	0,3633 (7)	0,1299 (7)	61	55	60	20	1	24	6
O(21)	0,7701 (5)	0,1718 (7)	0,5342 (7)	75	46	46	9	26	21	5
O(31)	0,6975 (5)	-0,0660 (8)	-0,0110 (7)	57	65	58	-11	10	22	6
O(41)	0,9568 (6)	-0,0045 (8)	0,2883 (8)	63	82	64	17	1	38	6
N(1)	0,9266 (6)	0,4018 (8)	0,2632 (8)	56	40	39	4	7	11	5
N(2)	0,6985 (6)	-0,0619 (9)	0,4311 (9)	57	47	58	6	6	8	6
N(3)	0,5853 (6)	-0,0054 (8)	0,1343 (9)	42	48	54	12	-2	14	6
N(4)	0,9763 (6)	0,1284 (8)	0,1008 (8)	48	47	52	-3	12	19	6
C(11)	0,9518 (8)	0,4887 (11)	0,1983 (11)	66	48	50	8	15	3	8
C(12)	0,8953 (9)	0,5119 (11)	0,1150 (13)	61	52	73	19	1	10	9
C(13)	0,8115 (9)	0,4518 (12)	0,0848 (12)	77	53	60	17	17	25	9
C(14)	1,0431 (9)	0,5658 (13)	0,2148 (14)	62	85	86	29	-2	-25	10
C(15)	0,7578 (10)	0,4825 (14)	-0,0145 (14)	92	98	95	57	-3	38	11
C(16)	0,9352 (8)	0,2911 (11)	0,4248 (11)	43	52	56	12	-13	-5	7
C(17)	0,9888 (8)	0,3748 (11)	0,3466 (11)	52	59	51	23	-13	4	7
C(21)	0,6552 (8)	-0,0695 (13)	0,5242 (11)	67	83	58	29	23	10	8
C(22)	0,6692 (9)	0,0236 (13)	0,6124 (12)	77	74	75	5	35	4	9
C(23)	0,7263 (8)	0,1348 (12)	0,6189 (11)	51	66	41	-3	10	4	8
C(24)	0,5878 (11)	-0,1850 (14)	0,5343 (15)	105	73	93	8	47	-27	11
C(25)	0,7350 (11)	0,2237 (13)	0,7197 (13)	103	74	61	-11	23	-2	10
C(26)	0,7614 (9)	-0,1387 (11)	0,2751 (12)	94	33	76	17	30	20	8
C(27)	0,6829 (9)	-0,1598 (11)	0,3379 (12)	88	45	54	6	25	9	8
C(31)	0,5282 (8)	-0,0995 (11)	0,0761 (11)	51	50	60	26	-3	16	8
C(32)	0,5498 (8)	-0,1683 (10)	-0,0153 (11)	60	44	60	12	-0	16	8
C(33)	0,6285 (9)	-0,1503 (11)	-0,0519 (12)	58	51	65	5	-10	15	8
C(34)	0,4382 (8)	-0,1405 (12)	0,1096 (13)	36	64	88	9	7	1	8
C(35)	0,6426 (10)	-0,2343 (13)	-0,1486 (13)	95	77	78	-39	12	24	11
C(36)	0,6284 (7)	0,1814 (10)	0,2542 (12)	30	52	86	14	18	17	8
C(37)	0,5618 (7)	0,0618 (11)	0,2329 (11)	46	59	51	-6	8	17	7
C(41)	1,0534 (7)	0,1175 (10)	0,1108 (12)	41	39	76	-18	10	10	8
C(42)	1,0809 (8)	0,0548 (12)	0,1932 (12)	50	58	60	-13	-5	25	8
C(43)	1,0335 (9)	0,0017 (12)	0,2734 (14)	51	66	90	-12	-8	37	9
C(44)	1,1150 (8)	0,1733 (12)	0,0314 (13)	56	65	87	11	36	24	9
C(45)	1,0717 (10)	-0,0603 (15)	0,3633 (14)	91	118	78	8	-8	73	11
C(46)	0,8546 (8)	0,1574 (12)	-0,0071 (11)	58	72	52	16	30	25	8
C(47)	0,9516 (8)	0,2020 (11)	0,0177 (11)	51	61	52	8	7	23	7
C(51)	0,805 (2)	0,539 (3)	0,435 (2)	16	17	9	-4	-0	12	2
C(52)	0,832 (1)	0,662 (3)	0,452 (3)	11	16	14	9	1	7	2
C(53)	0,815 (2)	0,712 (2)	0,558 (4)	14	9	19	-2	-6	5	2
C(54)	0,783 (3)	0,648 (4)	0,636 (3)	24	19	11	-0	3	15	3
C(55)	0,758 (2)	0,533 (4)	0,624 (4)	16	20	19	8	7	10	3
C(56)	0,771 (2)	0,479 (2)	0,522 (4)	11	10	20	1	-2	3	2
C(61)	0,602 (1)	0,499 (2)	0,235 (3)	11	10	13	-1	-0	4	2
C(62)	0,572 (2)	0,556 (2)	0,151 (2)	15	9	11	2	2	2	2
C(63)	0,498 (2)	0,586 (2)	0,164 (2)	14	8	15	3	-1	4	2
C(64)	0,455 (2)	0,562 (2)	0,255 (2)	14	8	10	0	2	2	2
C(65)	0,482 (2)	0,506 (2)	0,339 (2)	14	9	8	-2	0	2	1
C(66)	0,555 (2)	0,474 (2)	0,332 (2)	15	8	9	-1	-3	3	2

Verfeinerung blockweise mit je 127 freigegebenen Parametern vorgenommen. Eine Korrektur der Absorption des Röntgenstrahls durch Kristall, Glaskapillare und eingeschlossene Lösung erfolgte nicht. Die Wasserstofflagen wurden nicht ermittelt. Als Formfaktoren wurden die Werte von Cromer & Waber (1965) verwendet. Der *R*-Wert bei Abschluss der Verfeinerung

beträgt 0,091. Tabelle 1 enthält die Atom- und Temperaturparameter am Ende der Strukturanalyse.*

Diskussion

Der prinzipielle Unterschied zwischen den Molekülstrukturen α -(CuEIA)₄ und β -(CuEIA)₄ ist aus Fig. 1 ersichtlich. Acht kurze Cu–O–Abstände ($\sim 1,96$ Å) und vier lange Cu–O–Abstände (2,33–2,50 Å) sind unterschiedlich verteilt, entsprechend der Anordnung der Chelatgruppen Cu–O in zwei annähernd parallelen Ebenen in α -(CuEIA)₄ oder in zwei mal zwei nahezu senkrecht zueinander stehenden Ebenen in β -(CuEIA)₄. Diese zwei prinzipiellen Anordnungen sind bei einem A₄B₄-Cluster mit vier A–B-Chelatgruppierungen zwei mögliche, grundsätzlich verschiedene Formen. Beide Formen können als höchste Symmetrie S₄ erreichen. Diese ist bei α -(CuEIA)₄ im Kristall auch vorhanden. Bei β -(CuEIA)₄·2C₆H₆ hat die β -Form im Kristall keine Eigensymmetrie, die Abweichungen von der Pseudosymmetrie S₄ sind jedoch nicht gross. In Lösung ist ein Übergang α -(CuEIA)₄ \leftrightarrow β -(CuEIA)₄ – unter noch nicht geklärter Beteiligung des Lösungsmittels – möglich, denn bei der Umkristallisation von α -(CuEIA)₄ aus benzolischer Lösung erhält man

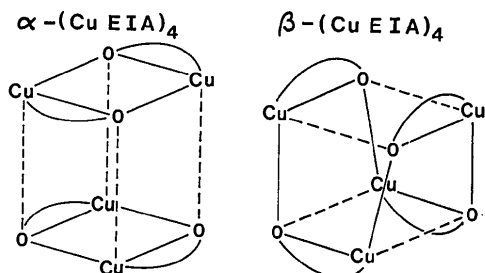


Fig. 1. Schematische Darstellung zwei möglicher Cu₄O₄ Molekülcluster vom Kubantyp am Beispiel des CuEIA. —: kurzer Cu–O–Abstand; - - - - -: langer Cu–O–Abstand; Cu–O: Chelatgruppierung. In beiden Fällen zeigt die (Pseudo)-S₄-Achse nach oben.

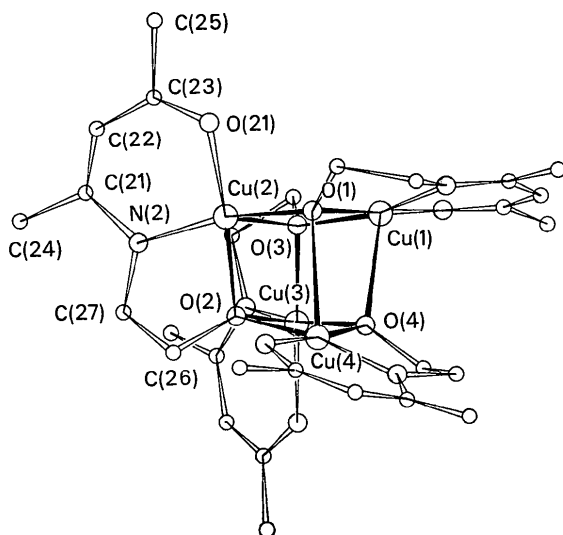


Fig. 2. Molekülstruktur des β -(CuEIA)₄ in β -(CuEIA)₄·2C₆H₆.

* Die Liste der Strukturdaten ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31232: 21 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Abstände und Winkel

(a) Cu–Ligand-Abstände (in Å) in β -(CuEIA)₄·2C₆H₆. Die drei ersten Cu–O–Abstände befinden sich jeweils im Cu₄O₄-Cluster. Die Ligandatome stehen in den Gruppen in der Reihenfolge O(n), O(m), O(p), O(n1), N(n).

Cu(1)–O(1)	1,972 (7)	Cu(3)–O(3)	1,983 (8)
–O(3)	1,953 (7)	–O(4)	1,971 (7)
–O(4)	2,327 (7)	–O(2)	2,356 (8)
–O(11)	1,931 (7)	–O(31)	1,929 (7)
–N(1)	1,930 (7)	–N(3)	1,916 (7)
Cu(2)–O(2)	1,974 (8)	Cu(4)–O(4)	1,949 (7)
–O(1)	1,963 (8)	–O(2)	1,939 (8)
–O(3)	2,442 (7)	–O(1)	2,505 (8)
–O(21)	1,907 (7)	–O(41)	1,909 (7)
–N(2)	1,941 (7)	–N(4)	1,922 (7)

Tabelle 2 (Fort.)

(b) Gemittelte Cu–Ligand-Abstände (in Å, 1. Spalte β -Form, letzte Spalte α -Form) und L–Cu–L'-Winkel (in °) [im Mittelteil, untere Hälfte β -Form, obere Hälfte α -Form, nach Bertrand & Kelley (1970)] in β -(CuEIA)₄·2C₆H₆ verglichen mit α -(CuEIA)₄. O(n), O(m) und O(p) liegen im Cu₄O₄-Cluster. In Klammern: Standardabweichungen [der Mittelwerte für (β), der Wert selbst für (α)].

Cu(n)	Cu–L			Liganden L			Cu–L α -Form
	β -Form	O(n)	O(m)	O(p)	O(n1)	N(n)	
O(n)	1,970 (14)	–	81,4 (8)	81,8 (7)	–177,5	86,0 (10)	1,98 (2)
O(m)	1,957 (14)	86,8 (7)	–	81,3 (7)	98,4 (9)	153,1 (8)	2,00 (2)
O(p)	2,408 (81)	82,0 (20)	75,6 (21)	–	–96,2	120,3 (8)	2,32 (2)
O(n1)	1,919 (13)	179,2 (5)	93,4 (9)	98,4 (23)	–	95,0 (11)	1,91 (2)
N(n)	1,927 (11)	84,7 (3)	167,7 (16)	111,8 (29)	95,1 (2)	–	1,90 (2)

β -(CuEIA)₄ · 2C₆H₆ und daraus aus methanolischer Lösung wieder α -(CuEIA)₄.

Vergleichbar dem CuEIA sind die tetrameren Kubanstrukturen der Halogeno(2-dialkylaminoäthanolato)kupfer(II)-Komplexe: Chloro(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) (CuEtCl) (Haase, 1970, 1973) entspricht in der Molekülstruktur dem α -(CuEIA)₄, Chloro- bzw. γ -Bromo(2-dibutylaminoäthanolato)kupfer(II) (CuBuCl bzw. γ -CuBuBr) (Merghehn, Haase & Allmann, 1975) entsprechen dem β -(CuEIA)₄.

Die α -Form kann als aus zwei um 90° versetzten dimeren Moleküleinheiten entstanden interpretiert werden, die β -Form dagegen ist auf einen gewellten Cu₄O₄-Achttring in Wannenform zurückführbar, wie er z.B. beim Zn₄O₄-Achttring des Chloro(2-diäthylaminoäthanolato)zink(II) (Haase, Merghehn & Allmann, 1975) gefunden wurde (ohne zusätzliche lange Zn-O-Bindungen).

Beide Molekülformen unterscheiden sich in ihrem magnetischen Verhalten: α -(CuEIA)₄ und (CuEtCl)₄ koppeln im Grundzustand antiferromagnetisch (Ginsberg, 1970; Merz, Haase & Keller, 1975 a, b), β -(CuEIA)₄ · 2C₆H₆ und (CuBuCl)₄ bzw. γ -(CuBuBr)₄ koppeln im Grundzustand ferromagnetisch (Merz, Haase & Keller, 1975a, b).

In Fig. 2 ist die Molekülstruktur des β -(CuEIA)₄, wie sie für die Titelsubstanz in der triklinen Kristallstruktur des β -(CuEIA)₄ · 2C₆H₆ gefunden wurde, dargestellt. Jedes Kupfer [Tabelle 2(a), (b)] ist von vier Sauerstoffatomen und 1 Stickstoffatom in einer annähernd quadratisch pyramidalen Koordination umgeben. Dabei liegen die Cu-Atome ungefähr in der Ebene der vier kürzer gebundenen Nachbarn (3O + 1N, siehe Δ Cu-Werte in Tabelle 5). Am kürzesten sind die Abstände zu den nur an ein Cu gebundenen Atomen O(n1) und N(n) [\sim 1,92 Å, vergl. Tabelle 2(a), (b)]. Die beiden kurzen Cu-O-Abstände im Kubangerüst

betragen \sim 1,96 Å (in der α -Form 1,99 Å). Am weitesten sind mit \sim 2,41 Å die Pyramidenspitzen entfernt (α -Form: 2,32 Å). Da sich in der β -Form die Liganden weniger behindern, ist in dieser die Planarität der vier nächsten Nachbarn der Cu-Atome besser erfüllt als in der α -Form: Der Winkel N(n)-Cu(n)-O(m) weicht in der β -Form mit 168° weniger von 180° ab als mit 153° in der α -Form. Der andere Winkel O(n)-Cu(n)-O(n1) ist in beiden Formen fast gestreckt (179 bzw. 178°).

Tabelle 3. Cu-Cu-Abstände (Å)

Cu(1)-Cu(2)	3,172 (2)	Cu(2)-Cu(3)	3,311 (2)
-Cu(3)	3,064 (2)	-Cu(4)	3,153 (2)
-Cu(4)	3,288 (2)	Cu(3)-Cu(4)	3,111 (2)

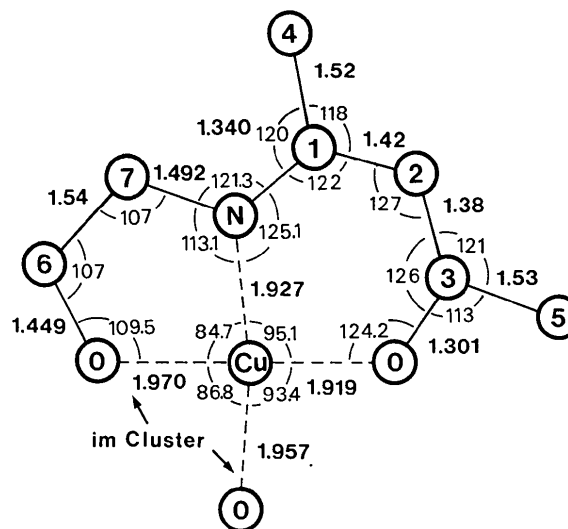


Fig. 3. Gemittelte Abstände (in Å) und Winkel (in °) der vier EIA-Reste in β -(CuEIA)₄ · 2C₆H₆.

Tabelle 4. Abstände und Winkel

(a) Gemittelte Abstände und Winkel um O(n) (im Kubangerüst) in β -(CuEIA)₄ · 2C₆H₆ (vorn bzw. untere Hälfte), verglichen mit den Werten in α -(CuEIA)₄ [nach Bertrand & Kelley (1970)].

O(n)	O(n)-X β -Form	Cu(n)	Cu(m)	Cu(p)	C(n6)	O-X α -Form
Cu(n)	1,970 (14)	-	97,8 (8)	98,3	107,5 (17)	1,98 (2)
Cu(m)	1,957 (14)	105,5 (25)	-	97,7	118,6 (16)	2,00 (2)
Cu(p)	2,408 (81)	97,4 (29)	90,8 (15)	-	130,9	2,32 (2)
C(n6)	1,449 (25)	109,5 (6)	125,8 (19)	122,9 (17)	-	1,40 (3)

(b) Bindungsabstände (in Å) in den vier EIA-Resten in β -(CuEIA)₄ · 2C₆H₆ (vergl. Fig. 3). Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

	n=1	n=2	n=3	n=4	Mittelwert	α -(CuEIA) ₄
O(n)-C(n6)	1,424 (13)	1,479 (13)	1,432 (12)	1,459 (13)	1,449 (25)	1,40 (3)
O(n1)-C(n3)	1,293 (15)	1,314 (14)	1,308 (14)	1,289 (15)	1,301 (12)	1,30 (4)
N(n)-C(n1)	1,345 (14)	1,353 (15)	1,330 (15)	1,331 (14)	1,340 (11)	1,30 (3)
N(n)-C(n7)	1,493 (14)	1,483 (15)	1,499 (15)	1,494 (15)	1,492 (7)	1,53 (4)
C(n1)-C(n2)	1,40 (2)	1,41 (2)	1,44 (2)	1,41 (2)	1,42 (2)	1,43 (4)
C(n1)-C(n4)	1,52 (2)	1,54 (2)	1,53 (2)	1,50 (2)	1,52 (2)	1,45 (4)
C(n2)-C(n3)	1,37 (2)	1,39 (2)	1,38 (2)	1,36 (2)	1,38 (1)	1,39 (4)
C(n3)-C(n5)	1,55 (2)	1,49 (2)	1,54 (2)	1,55 (2)	1,53 (3)	1,54 (5)
C(n6)-C(n7)	1,56 (2)	1,53 (2)	1,53 (2)	1,54 (2)	1,54 (1)	1,51 (4)

Schätzt man mit der Formel $L(v) = 1,64 - 0,91 \log v$ die Bindungswalzen v der Cu-O- und Cu-N-Bindungen in Abhängigkeit von der Bindungslänge L ab (Allmann, 1975), so erhält man für die Längen 1,92, 1,96 und 2,41 die Bindungswalzen 0,49 ($2 \times$), 0,44 ($2 \times$) und 0,14 v.u. (valence units, $\Sigma = 2,00$) (für die α -Form entsprechend 0,50, 0,41 und 0,18 v.u., $\Sigma = 2,00$). Die in der β -Form geringere Wechselwirkung des Cu mit der Pyramidenspitze äussert sich auch in der geringeren Abweichung der Cu-Atome aus den Ebenen der vier nächsten Nachbarn in Richtung auf die Pyramidenspitze (Δ Cu-Werte in Tabelle 5).

Die Winkel zwischen den drei Liganden, die ungefähr senkrecht auf der Linie $O(n) - Cu(n) - O(n1)$ stehen, weichen mit 76 , 112 und 168° ($\Sigma = 355^\circ$) etwas von den Idealwerten 90 , 90 und 180° ab, entsprechen aber erst recht nicht den Idealwerten von $3 \times 120^\circ$ einer trigonalbipyramidalen Umgebung (in der α -Form 81 , 120 und 153° , $\Sigma = 355^\circ$).

Die übrigen Abmessungen des Cu-Koordinationspolyeders stimmen in der α - und β -Form überein, wie Tabelle 2(b) zeigt (statt der Vielzahl der individuellen Werte sind hier nur die der Pseudosymmetrie S_4 entsprechenden Mittelwerte für die β -Form angegeben und

mit den Werten für die α -Form verglichen). Die Abstände um Cu(1) und Cu(3) einerseits bzw. um Cu(2) und Cu(4) andererseits weichen jedoch in dem langen Cu-O-Abstand $Cu(n) - O(p)$ und in $Cu(n) - O(n1)$ etwas voneinander ab [vergl. Tabelle 2(a)].

Nach Tabelle 3 variieren die Cu-Cu-Abstände von $3,064 - 3,311$ (2) Å. Sie lassen sich, je nachdem, ob in dem zugehörigen Cu_2O_2 -Viereck ein oder zwei lange Cu-O-Abstände von $\sim 2,41$ Å vorkommen, in vier etwas kürzere (Mittelwert $3,125$ Å) und zwei etwas längere Abstände (Mittelwert $3,300$ Å) einteilen. In der α -Form kommen umgekehrt zwei kürzere und vier längere Abstände von $3,006$ bzw. $3,259$ (8) Å vor. Die Sauerstoffatome des Cu_4O_4 -Clusters sind verzerrt tetraedrisch koordiniert [Tabelle 4(a)]. Die Sauerstoffatome $O(n1)$ und die Stickstoffatome der Cu-Ligand-6-Ringe sind nach den Bindungswinkeln in Fig. 3 sp^2 -hybridisiert. Die Abmessungen der vier kristallographisch verschiedenen EIA-Ligandensysteme stimmen gut untereinander und mit den Werten des α -(CuEIA) $_4$ überein [Tabelle 4(b), Fig. 3].

Die Cu-Ligand-6-Ringe enthalten delokalisierte π -Elektronensysteme, wofür sowohl die Planarität der Chelatgruppen (Tabelle 5) als auch die ausgeglichenen

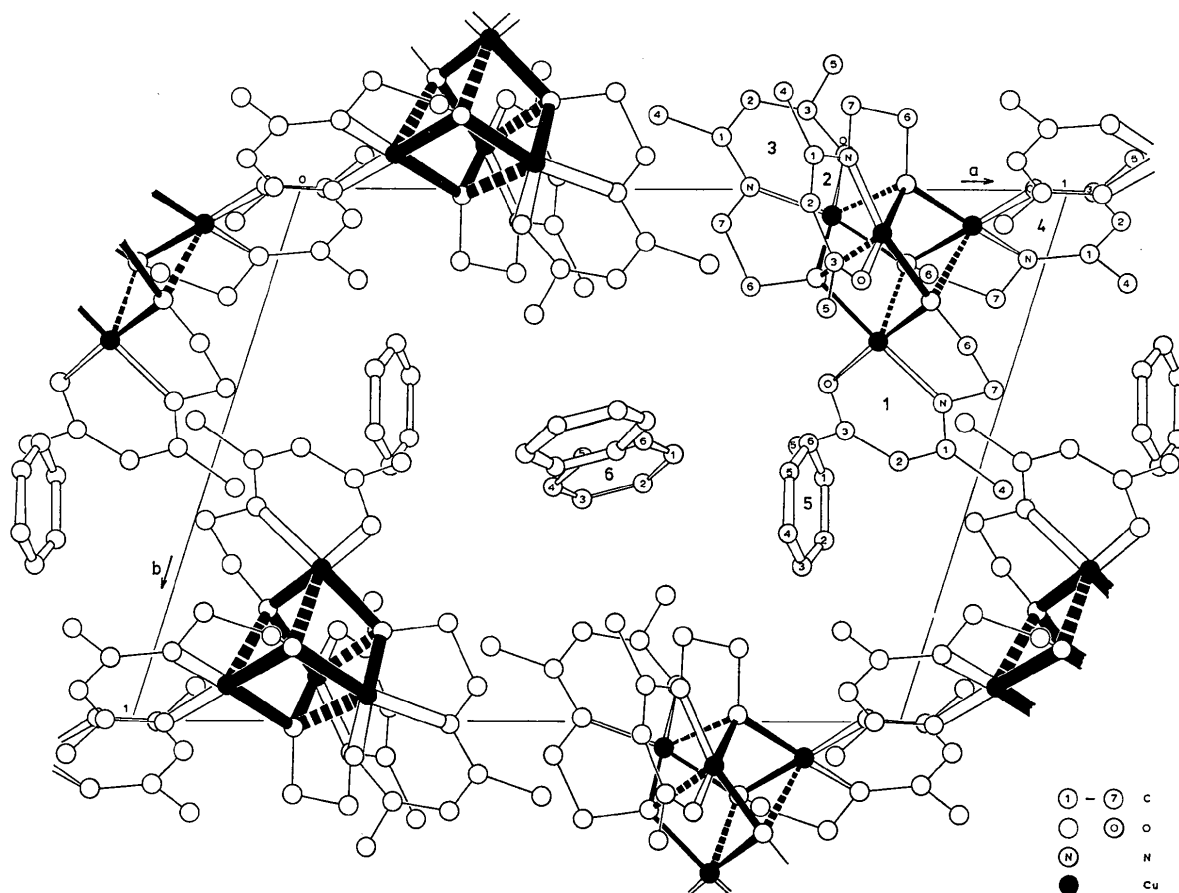


Fig. 4. Projektion der Kristallstruktur von β -(CuEIA) $_4 \cdot 2C_6H_6$ auf die Ebene (001).

Tabelle 5. Beste Ebenen durch die Chelatgruppen der Cu-Ligand-6-Ringe und Abstände (in Å) der Atome von diesen Ebenen

Die Ebenen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate an die jeweils ersten sieben Atome O(n1)–C(n5) angepasst. Die Mittelwerte der β -Form werden mit den Werten der α -Form verglichen [nach Bertrand & Kelley (1970), jedoch den falschen Wert für C(n6)=C3 korrigiert und die drei letzten Werte ergänzt]. Δ Cu ist die Abweichung (in Å) der Cu-Atome aus dem Schwerpunkt der vier ungefähr planaren Ligand-Atome O(n1), N(n), O(n) und O(m) in Richtung auf O(p) [genaue Zuordnung von m und p siehe Tabelle 2(a)]. σ (Cu) \approx 0,002; σ (O,N) \approx 0,01; σ (C) \approx 0,02 Å.

Ebene n = 1:	8,355x - 8,149y - 7,508z =	2,480
2:	-13,554x + 7,023y - 5,122z =	-12,045
3:	6,323x - 8,788y + 8,310z =	4,872
4:	0,345x + 8,827y + 6,274z =	2,097

	n=1	n=2	n=3	n=4	Mittelwert	α -wert
O(n1)	-0,002	0,077	0,027	0,002	0,026	-0,021
N(n)	0,011	-0,065	-0,009	0,006	-0,014	0,040
C(n1)	0,002	-0,008	-0,025	-0,002	-0,008	-0,036
C(n2)	-0,034	0,004	-0,044	-0,029	-0,026	-0,037
C(n3)	-0,018	-0,022	-0,009	-0,010	-0,015	-0,012
C(n4)	0,012	0,042	0,044	0,014	0,028	0,026
C(n5)	0,028	-0,032	0,015	0,020	0,008	0,041
Cu(n)	0,229	0,053	0,133	0,009	0,106	-0,098
O(n)	0,464	-0,020	0,230	0,029	0,176	-0,119
C(n6)	-0,228	-0,658	-0,381	-0,458	-0,431	-0,562
C(n7)	0,125	-0,064	0,072	0,125	0,065	0,133
O(m)	0,217	-0,071	-0,068	-0,298	-0,055	-1,032
O(p)	2,506	2,313	2,288	2,265	2,343	1,761
Δ Cu	0,056	0,073	0,088	0,074	0,073	0,185

Flächenwinkel: 1-2: 106°, 1-3: 95°, 1-4: 33°, 2-3: 32°, 2-4: 87°, 3-4: 93°.

Abstände zwischen allen am Ring beteiligten Bindungspartnern (Tabellen 2, 4 und Fig. 3) sprechen. Die gesättigten Cu-Ligand-5-Ringe sind dagegen gewellt und

weichen vor allem mit C(n6) aus den besten Ebenen der ungesättigten Chelatgruppe der Cu-Ligand-6-Ringe ab (Tabelle 5).

Die beiden verschiedenen Benzolmoleküle werden offenbar nur zur Stabilisierung der Kristallstruktur zwischen den β -(CuEIA)₄-Molekülen eingelagert und lassen zu diesen keinerlei Wechselwirkung erkennen. Die C-C-Abstände in den Benzolmolekülen variieren von 1,30–1,43 Å, im Mittel 1,38 (4) Å, die Winkel C-C-C von 115–126°, im Mittel 120 (3)°. Wie aus Fig. 4 ersichtlich wird, bilden die von Benzol ausgefüllten Lücken Kanäle in Richtung der c-Achse, womit auch das leichte Verwittern der β -(CuEIA)₄·2C₆H₆-Kristalle an Luft erklärt werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Literatur

- ALLMANN, R. (1975). *Mh. Chem.* **106**, 779–793.
 BERTRAND, J. A. & KELLEY, J. A. (1970). *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 203–209.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GINSBERG, A. P. (1971). *Inorg. Chim. Acta Rev.* **5**, 45–68.
 HAASE, W. (1970). Habilitationsschrift, Univ. Marburg.
 HAASE, W. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3132–3148.
 HAASE, W., MERGEHENN, R. & ALLMANN, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1184–1186.
 JÄGER, E. G. (1966). *Z. Chem.* **6**, 111.
 MERGEHENN, R., HAASE, W. & ALLMANN, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1847–1853.
 MERZ, L., HAASE, W. & KELLER, G. (1975a). In Vorbereitung.
 MERZ, L., HAASE, W. & KELLER, G. (1975b). In Vorbereitung.