

Zum Einfluß der Ringgröße auf die Struktur von Metallchelaten dreizähliger Liganden. I

## **Kupfer(II)- und Zink(II)-Chelate des Bis[ $\beta$ -(pyridyl-2)-äthyl]-amins und des [ $\beta$ -(Pyridyl-2)-äthyl]-[(pyridyl-2)-methyl]-amins**

Von E. UHLIG und B. BOREK

Jena, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

**Inhaltsübersicht.** Die dreizähligen Liganden 2,3-py<sub>2</sub>tri und 3,3-py<sub>2</sub>tri bilden mit Kupfer(II)-Salzen 1,1-Komplexe, in denen die Koordinationszahl 5 oder 6 beträgt. Der sterisch weniger aufwendige Ligand 2,3-py<sub>2</sub>tri fungiert auch in den 1,1-Komplexen des Zinks dreizählig; dagegen induziert 3,3-py<sub>2</sub>tri, wenn es mit polarisierbaren Anionen wie Chlorid, Bromid und Jodid kombiniert wird, in Zink(II)-Komplexen eine tetraedrische Struktur. Eines der Pyridinhaftatome bleibt in diesem Fall koordinativ inaktiv. Oktaedrische 1,2-Komplexe können bei Anwendung eines Überschusses von 2,3-py<sub>2</sub>tri sowohl mit Kupfer(II) als auch mit Zink(II) erhalten werden. Mit 3,3-py<sub>2</sub>tri entstehen unter vergleichbaren Bedingungen oligomere Hydroxokomplexe  $[\text{Cu}(3,3\text{-py}_2\text{tri})(\text{OH})\text{Y}]_n$  bzw.  $\text{Zn}_2(3,3\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$  oder binukleare Verbindungen wie  $\text{Cu}_2(3,3\text{-py}_2\text{tri})_3(\text{ClO}_4)_4$ . In letzterem Fall fungiert das 3,3-py<sub>2</sub>tri partiell als Brückenligand.

Die Liganden 2,3-py<sub>2</sub>tri und 3,3-py<sub>2</sub>tri sind trotz ihrer geringeren Basizität und der Versteifung durch die ankondensierten heteroaromatischen Ringe den aliphatischen Aminliganden 2,3-tri und 3,3-tri im koordinativen Verhalten nahe verwandt.

### **The Influence of Ring Size on the Structure of Metal Chelates with Tridentate Ligands. I. Copper(II) and Zinc(II) Chelates of Bis[ $\beta$ -(pyridyl-2)ethyl]amine and [ $\beta$ -(Pyridyl-2)-ethyl][(pyridyl-2)methyl]amine**

**Abstract.** The tridentate ligands 2,3-py<sub>2</sub>tri and 3,3-py<sub>2</sub>tri form 1,1-complexes with copper(II) salts, having the coordination numbers 5 or 6. The less bulky ligand 2,3-py<sub>2</sub>tri is also tridentate in the 1,1-complexes of zinc. But 3,3-py<sub>2</sub>tri in combination with polarisable anions like chloride, bromide, or iodide induces a tetrahedral structure in complexes of this type. One of the pyridine donor atoms remains non-coordinated.

Using 2,3-py<sub>2</sub>tri in excess, 1,2-complexes may be prepared both of copper(II) and of zinc (II). With 3,3-py<sub>2</sub>tri under the same conditions oligomeric hydroxy complexes  $[\text{Cu}(3,3\text{-py}_2\text{tri})(\text{OH})\text{Y}]_n$  and  $\text{Zn}_2(3,3\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$ , or binuclear compounds like  $\text{Cu}_2(3,3\text{-py}_2\text{tri})_3(\text{ClO}_4)_4$  are formed. In the latter case a part of 3,3-py<sub>2</sub>tri has the function of a bridging ligand.

In spite of the lower basicity and of the stiffening by heteroatomic rings there are close relations between 2,3-py<sub>2</sub>tri or 3,3-py<sub>2</sub>tri and the aliphatic amine ligands 2,3-tri and 3,3-tri.

## 1. Einleitung

Im Rahmen ihrer Untersuchungen an Triaminkomplexen von Ionen der 3d-Elemente fanden PAOLETTI und Mitarb. [1] die folgende Abstufung der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1: 2.3\text{-tri} > 2.2\text{-tri} > 3.3\text{-tri}$$

$$K_2: 2.2\text{-tri} > 2.3\text{-tri} > 3.3\text{-tri}$$

$$K_{\text{ML(OH)}}: 2.2\text{-tri} \approx 2.3\text{-tri} \approx 3.3\text{-tri}$$

$$K_1 = \frac{[\text{ML}^{2+}]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}]} \quad \text{L} = \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$$

$\begin{matrix} n & m \end{matrix}$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2^{2+}]}{[\text{ML}^{2+}][\text{L}]} \quad \begin{matrix} 2.2\text{-tri} & 2 & 2 \\ 2.3\text{-tri} & 2 & 3 \end{matrix}$$

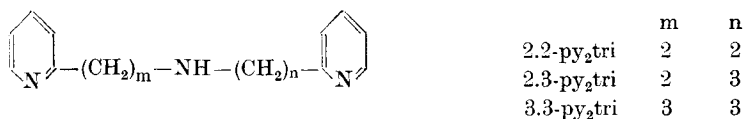
$$K_{\text{ML(OH)}} = \frac{[\text{ML(OH)}^+]}{[\text{ML}^{2+}][\text{OH}^-]} \quad \begin{matrix} 3.3\text{-tri} & 3 & 3 \end{matrix}$$

Danach sind in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung die Chelate  $\text{ML}^{2+}$  und  $\text{ML}_2^{2+}$  des Liganden 3.3-tri, die zwei Chelatsechsringe enthalten, instabiler als die des Fünfringbildners 2.2-tri. Bemerkenswerterweise ordnet sich aber 2.3-tri nur im Falle der 1.2-Komplexe zwischen 2.2-tri und 3.3-tri ein; seine 1.1-Chelate sind dagegen stabiler als die des reinen Fünfring- und natürlich auch des reinen Sechsringbildners. Die Autoren geben dafür folgende Erklärung:

— Die Abnahme von  $K_2$  beim Übergang von den Komplexen des 2.2-tri zu denen des 3.3-tri geht auf die zunehmende Sperrigkeit der Liganden zurück.

— Durch Kombination eines Fünf- und eines Sechsrings werden Spannungen im Chelatsystem, die bei der Kombination zweier Ringe gleicher Gliederzahl auftreten, verringert. Daraus resultiert die besondere Stabilisierung der 1.1-Komplexe mit 2.3-tri.

Die Triamine 2.2-tri, 2.3-tri und 3.3-tri zählen zu den flexiblen Liganden. Es ist aber bekannt, daß die Versteifung mehrzähliger Liganden, z. B. durch ankondensierte Ringsysteme, einen merklichen Einfluß auf die Stabilität der gebildeten Metallchelate ausübt [2, 3, 4]. Die Größe dieses Einflusses sollte außer von der Anzahl der gebildeten Chelatringe, die bei einem gegebenen Ligandentyp vom Donatoratomsatz bestimmt wird, auch von der Gliederzahl dieser Ringe abhängen. Wir wollten das an Aminopyridin-Liganden überprüfen und untersuchten dazu das komplexchemische Verhalten von Bis[ $\beta$ -(pyridyl-2)-äthyl]-amin 3.3-py<sub>2</sub>tri [5] und [ $\beta$ -(Pyridyl-2)-äthyl]-[(pyridyl-2)-methyl]-amin 2.3-py<sub>2</sub>tri. NELSON und Mitarb. [6] berichteten über das Bis[(pyridyl-2)-methyl]-amin 2.2-py<sub>2</sub>tri.



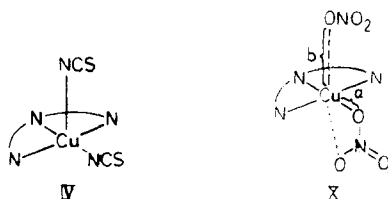
Diese Liganden sind Analoga von 3.3-tri; 2.3-tri und 2.2-tri. Die Pyridylgruppen verursachen jedoch nicht nur eine Versteifung der Liganden, sondern wie ein Vergleich der Protonierungskonstanten entsprechender Diamine (1.3-Diamino-

propan  $\lg K_{11}$  10,32,  $\lg K_{12}$  8,33;  $\beta$ -Aminoäthyl-pyridin-(2)  $\lg K_{11}$  9,52,  $\lg K_{12}$  3,84 [7]) erkennen läßt, auch ein Absinken der Basizität. Unser Interesse galt besonders den Kupfer(II)-Komplexen, da dieses Zentralatom sehr empfindlich auf Änderungen in den Neutral- bzw. Aminliganden reagiert [8].

## 2. 1.1-Komplexe des Kupfer(II)

2.3-py<sub>2</sub>tri [9] und 3.3-py<sub>2</sub>tri [5] bilden mit Kupfer(II)-Salzen in alkoholischer Lösung 1.1-Komplexe. Die Schwingung  $\nu_{aa}$  des Pyridinringes ist in diesen Verbindungen nach höheren, die NH-Valenzschwingung nach niederen Frequenzen verschoben (Tab.1). Damit ist die koordinative Fixierung aller drei Haftatome der Liganden 3.3-py<sub>2</sub>tri und 2.3-py<sub>2</sub>tri nachgewiesen [10].

Die Verbindungen Cu(3.3-py<sub>2</sub>tri)(NCS)<sub>2</sub> (I), Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)(NCS)<sub>2</sub> (II) und Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)(NCSe)<sub>2</sub> (III) weisen im Bereich, der für die C≡N-Valenzschwingung charakteristisch ist, zwei Banden auf. Sie sind damit dem Komplex Cu(2.2-tri)(NCS)<sub>2</sub> völlig vergleichbar [11]. Analoges gilt für die VIS-Spektren (Tab.1, Cu(2.2-tri)(NCS)<sub>2</sub> 15,7 und 11,3 (S) kK). Wir postulieren daher für die Thiocyanato- bzw. Selenocyanato-Komplexe I, II und III eine tetragonal-pyramidale Struktur (IV), wie sie für Cu(2.2-tri)(NCS)<sub>2</sub> [12] und Cu(3.3-tri)(NCS)<sub>2</sub> [13] strukturanalytisch nachgewiesen wurde. Die Stellung des einen Pseudohalogen-Liganden in der Basisfläche und die axiale Position des anderen erklären dabei die Aufspaltung der C≡N-Valenzschwingung.



CANNAS u. Mitarb. [13] führen die bathochrome Verschiebung der VIS-Bande beim Übergang von Cu(2.2-tri)(NCS)<sub>2</sub> zu Cu(3.3-tri)(NCS)<sub>2</sub> (15,7 → 15,1 kK) auf die sterisch bedingte Vergrößerung des Abstandes Cu—N<sub>sek.Amin</sub> (2,00 → 2,06 Å) und die damit verbundene Verringerung des Ligandenfeldes zurück. Sehr wahrscheinlich hat die unterschiedliche Position der Maxima von II und I (15,0 → 14,5 kK) eine ähnliche Ursache.

Durch das IR-Spektrum (Tab.1) und den Nichtelektrolytecharakter in Dichlormethan (Tab.1) wird für die Halogenokomplexe Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)Cl<sub>2</sub> (V) und Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)Br<sub>2</sub> (VI) die Koordinationszahl 5 nahe gelegt. Wenn man weiterhin die Ähnlichkeit der VIS-Spektren mit denen der Thiocyanato-Komplexe I und II beachtet (Tab.1) — das Maximum ist bei II im Vergleich zu V und VI wegen der höheren Ligandenfeldstärke des Thiocyanates hypsochrom verschoben —, so kann eine tetragonal-pyramidale Struktur (vergleichbar IV) für V und VI als sehr wahrscheinlich gelten. Es muß dabei dahin gestellt bleiben, ob im kristallinen Zustand, wie das HATHAWAY [8] für Cu(2.2-tri)Cl<sub>2</sub> diskutiert, die einzelnen Bausteine Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)X<sub>2</sub> über asymmetrische Halogenbrücken assoziiert sind. Da sich jedoch das Absorptionsspektrum des Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)Br<sub>2</sub> vom Reflexionsspektrum kaum unterscheidet (Tab.1), ist zumindestens für diese Verbindung eine Assoziation im kristallinen Zustand wenig wahrscheinlich. Für Cu(3.3-py<sub>2</sub>tri)Br<sub>2</sub> VII haben bereits MADDEN und NELSON [10] die Koordinationszahl 5 nachgewiesen. Die bathochrome Verschiebung der Ligandenfeldbande im Vergleich zu Cu(3.3-py<sub>2</sub>tri)(NCS)<sub>2</sub> ist hier ungewöhnlich groß (13,2 → 14,5 kK). Ein Schluß auf die Struktur von VII anhand eines Spektrenvergleiches erscheint daher nicht gerechtfertigt.

Die Reflexionsspektren von Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VIII) und Cu(3.3-py<sub>2</sub>tri)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IX) (Tab.1) stimmen mit dem von Cu(2.2-tri)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (15,6 kK, Schulter an der langwelligen Flanke) überein. HATHAWAY [8] diskutiert auf Grund einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung der Chelate von 2.2-tri für die letztgenannte Verbindung die Struktur X. Danach koordiniert einer der anionischen Liganden zweizählig, allerdings mit unterschiedlichen Cu—O-Abständen [14]. Für den zweiten wird

einzählige Koordination [15] mit einer im Vergleich zu a vergrößerten Bindungslänge b postuliert. Wir nehmen für VIII und IX gleichfalls die Struktur X an, wobei die unterschiedliche koordinative Wechselwirkung der Nitrationen durch zwei Bandenpaare im Bereich der asymmetrischen N=O-Valenzschwingungen (1270 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$ , [16]) ausgewiesen wird.

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften von Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexen des 2.3-py<sub>2</sub>tri und des 3.3-py<sub>2</sub>tri

|                                                                                                           | $\nu_{\text{NH}}^{\text{a)}$ | $\nu_{\text{Sa}}^{\text{a,b)}$ | Anionenbanden<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>c)</sup> | Ligandenfeld-<br>maxima (kK) | $\Delta\epsilon(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})^{\text{d)}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)Cl <sub>2</sub>                                                                | 3190 m                       | 1620 s                         | —                                                   | 14,5; 13,0 S(R)              | 28                                                                               |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)Br <sub>2</sub>                                                                | 3175 m, br                   | 1614 m                         | —                                                   | 14,5; 13,0 S(R)              | 40                                                                               |
|                                                                                                           |                              |                                |                                                     | 14,2; 10,5 S(L)              | 0,4 <sup>e)</sup>                                                                |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NCS) <sub>2</sub>                                                             | 3180 m, br                   | 1617 s                         | 2098 s, 2088 S                                      | 15,0; 11,5 S(R)              | 70                                                                               |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NCSe) <sub>2</sub>                                                            | 3140 m                       | 1620 s                         | 2105 m, 2098 s                                      | —                            | 154 <sup>f)</sup>                                                                |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                | 3225 s                       | 1620 s                         | 1295 s, 1450 Sg                                     | 15,5; 12,0 S(R)              | 103                                                                              |
|                                                                                                           |                              |                                | 1335 m, 1405 s                                      | 15,3; 13,0 S(L)              | 0,5 <sup>e)</sup>                                                                |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> )                                          | 3250 s                       | 1620 s                         | 1292 s, 1460 Sg<br>1130 m, 1112 s,<br>1078 s, 942 m | 17,5; 16,0 S(R)              | 159                                                                              |
| Cu <sub>2</sub> (2.3-py <sub>2</sub> tri)Cl <sub>4</sub>                                                  | 3205 s                       | 1620 s                         | —                                                   | 15,5; 14,0 S; 9,3 (R)        | —                                                                                |
| Cu(3.3-py <sub>2</sub> tri)Cl <sub>2</sub>                                                                | 3228 m                       | 1610 s                         | —                                                   | —                            | 63                                                                               |
| Cu(3.3-py <sub>2</sub> tri)Br <sub>2</sub>                                                                | 3175 m                       | 1606 s                         | —                                                   | 13,2; 10,4 S(R)              | 51                                                                               |
| Cu(3.3-py <sub>2</sub> tri)(NCS) <sub>2</sub>                                                             | 3125 m, br                   | 1618 m                         | 2090 s, 2065 s                                      | 14,5; 12,5 S(R)              | 63 <sup>h)</sup>                                                                 |
| Cu(3.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                | 3228 s                       | 1615 s                         | 1298 s, 1460 Sg<br>1330 S, 1405 m                   | 15,5; 11,5 S(R)              | 96                                                                               |
| Cu(3.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> )                                          | 3270 s                       | 1618 s                         | 1295g<br>1120 s, 1100 w,<br>1080 s, 940 m           | 16,5; 15,8 S(R)              | 104                                                                              |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                 | 3295 s                       | 1615 s                         | 1130 s, 1080 s                                      | 16,0; 10,0—9,5 (R)           | 286                                                                              |
|                                                                                                           |                              | 1628 s                         | 950 s                                               |                              |                                                                                  |
| Cu <sub>2</sub> (3.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>                   | 3270 s                       | 1620 s                         | 1100 s, br<br>950 w                                 | 16,0; 12,0 (R)               | —                                                                                |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri)Cl <sub>2</sub>                                                                | 3190 m                       | 1618 m                         | —                                                   | —                            | 3                                                                                |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NCS) <sub>2</sub>                                                             | 3210 m                       | 1617 m                         | 2106 s, 2120 S                                      | —                            | Nichtelektrolyt                                                                  |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                | 3270 s                       | 1618 s                         | 1300 s, 1470 Sg<br>1320 m                           | —                            | 43                                                                               |
| Zn(3.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                | 3249 s                       | 1614 s                         | 1305 s, 1460 s                                      | —                            | 49                                                                               |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                 | 3300 m                       | 1620 m                         | 1085—1130 s, br<br>950 m                            | —                            | 288                                                                              |
| Zn <sub>2</sub> (3.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (OH)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>i)</sup> | 3245 s                       | 1619 s                         | 1070—1120 s, br<br>965 s                            | —                            | —                                                                                |

a) Lage in den freien Aminen: 2.3-py<sub>2</sub>tri: 3320, 1600; 3.3-py<sub>2</sub>tri: 3300, 1600  $\text{cm}^{-1}$

b) Zur Nomenklatur vgl. C. KLEIN u. J. TURKEVICH, J. Chem. Phys. 12, 300 (1944)

c) NCS<sup>-</sup>: C≡N-Valenzschwingung, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: asymmetrische Valenzschwingung, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>: asymmetrische Valenzschwingung ( $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrische Valenzschwingung ( $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ). Messungen in Nujol

d)  $10^{-3}$  m Lösungen in Acetonitril (18°), soweit nicht anders vermerkt

e)  $5 \cdot 10^{-4}$  m in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (18°), f)  $5 \cdot 10^{-4}$  m in Acetonitril (19°), g) in Hexachlorbutadien

h)  $5 \cdot 10^{-4}$  m in Acetonitril, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Nichtelektrolyt, i)  $\nu_{\text{OH}}$  3480  $\text{cm}^{-1}$ s

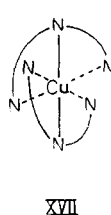
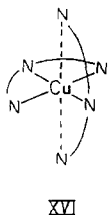
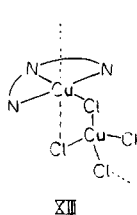
R Reflexionspektrum, L Lösungsspektrum in Dichlormethan, S Schulter, s stark, m mittelstark, w schwach, br breit

Analoge Strukturen sind auf Grund eines Spektrumvergleiches auch für die Verbindungen Cu(2.2-tri)(NO<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>) (Maximum bei 16,2 kK) und Cu(3.3-py<sub>2</sub>tri)(NO<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>) (XI) zu erwarten. Sie leiten sich von X durch Ersatz des axial gebundenen Nitratliganden durch Perchlorat ab. Damit sollte eine Verlängerung des Cu—O-Abstandes b (sogenannte „Semikoordination“ des Perchlorates) und als Folge davon eine Schwächung der axialen Komponente des Ligandenfeldes verbunden sein. Eine solche Schwächung bedingt aber eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (IX  $\rightarrow$  XI; 15,5  $\rightarrow$  16,5 kK) [8]. Besonders stark ist diese Verschiebung bei Cu(2.3-py<sub>2</sub>tri)(NO<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>) (XII). Die Bande wird hier im gleichen Bereich wie bei Cu(2.2-tri)(NO<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>) bzw. Cu(2.2-tri)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>) [8] beobachtet.

Strukturell kann den bisher besprochenen 1.1-Komplexen die Verbindung der Summenformel  $\text{Cu}_2(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Cl}_4$  an die Seite gestellt werden, die beim Kochen einer Suspension von  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Cl}_2$  in Äthanol mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid entsteht. Sie enthält, wie das Absorptionsmaximum bei 9,3 kK beweist, die Struktureinheit  $-\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_4-$  mit einer verzerrt tetraedrischen Anordnung der Chloroliganden [17]. Das sichtbare Spektrum (Maximum bei 15,5 kK mit langwelliger Schulter) erinnert an das des  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CuCl}_4$ , als Ligand aufgefaßt, kann wie das Nitrat als zweizähliger Chelatligand wirken (vgl. dazu die Struktur des Anions im  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$  [18]). Es verfügt dann aber noch über zwei Chloroliganden, die koordinativ nicht abgesättigt sind und die weitere schwache Wechselwirkungen mit Zentralatomen eingehen können [18]. Wir diskutieren für  $\text{Cu}_2(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Cl}_4$  die aus X abgeleitete Struktur XIII (Die punktierten Linien deuten dabei schwache koordinative Wechselwirkungen zu benachbarten Zentralatomen an).

### 3. Komplexe mit einem Kupfer(II)-Triamin-Verhältnis größer als 1:2

Aus einer alkoholischen Lösung konnten wir das 1.2-Chelat  $[\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})_2](\text{ClO}_4)_2$  (XIV) gewinnen. Unter den gleichen Bedingungen entstand mit 3.3-py<sub>2</sub>tri der Zweikernkomplex  $\text{Cu}_2(3.3\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{ClO}_4)_4$  (XV). Wenn wir wieder den Vergleich mit den Chelaten des 2.2-tri suchen, so ist das Auftreten zweier Strukturtypen zu beachten. So bildet das Kation im  $[\text{Cu}(2.2\text{-tri})_2]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [19] ein gestrecktes (XVI), im  $[\text{Cu}(2.2\text{-tri})_2](\text{NO}_3)_2$  [20] dagegen ein gestauchtes Oktaeder (XVII).



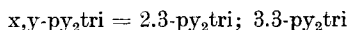
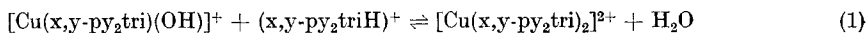
Das Spektrum von XIV kann mit dem von  $[\text{Cu}(2.2\text{-tri})_2]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [8] verglichen werden. Für eine gestreckte-oktaedrische Struktur (XVI) von XIV spricht auch der folgende Befund: Im Bereich der Bande  $\nu_{\text{sa}}$  (Pyridin-Ringschwingung) werden zwei Maxima beobachtet (1615 und 1628  $\text{cm}^{-1}$ ). Damit wird die Koordination aller Pyridinstickstoffatome, aber auch die unterschiedliche Stärke der Bindung dieser Stickstoffatome nachgewiesen. Das ist für den Strukturtyp XVI, nicht aber für XVII zu erwarten.

In dem Zweikernkomplex XV koordinieren nach Aussage des IR-Spektrums (Tab. 1) alle Pyridin-haftatome, dagegen nur ein Teil der NH-Gruppen. Eine Perchloratkoordination erfolgt, wie die geringe Intensität der  $\nu_2$ -Schwingung dieses Anions (950  $\text{cm}^{-1}$ ) erkennen läßt, nicht [8]. Diese Daten lassen sich am einfachsten mit einer Viererkoordination der beiden Zentralatome, sowie der Chelatfunktion zweier und einer Brückenfunktion des dritten 2.3-py<sub>2</sub>tri-Liganden erklären. Die NH-Funktion dieses dritten Liganden sollte dann koordinativ inaktiv bleiben. Das VIS-Spektrum stimmt jedoch nicht mit den Erwartungen für einen  $\text{CuN}_4$ -Chromophor überein [8], so daß die Strukturproblematik ungelöst bleibt.

### 4. Hydroxokomplexe des Kupfer(II)

Über die wahrscheinlich dimeren Komplexe der Verhältnisformel  $\text{Cu}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{OH})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{NO}_3$ , Br,  $(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_4$ ) wurde bereits früher berichtet [5]. Sie bilden sich bei der Umsetzung einer wäßrigen Kupfer(II)-salz-Lösung mit überschüssigem Amin. Ersetzt man 3.3-py<sub>2</sub>tri durch 2.3-py<sub>2</sub>tri, so werden unter den gleichen Bedingungen die normalen 1.1-Komplexe  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{X}_2$  erhalten. Das könnte auf einen höheren Wert für die Konstante  $K_{\text{ML}(\text{OH})}$  bei  $\text{Cu}(3.3\text{-py}_2\text{tri})^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})^{2+}$  hinweisen. Wenn man allerdings die Ergebnisse von PAOLETTI [1] an den Kupfer(II)-Komplexen der aliphatischen Triamine berücksichtigt (vgl. Einleitung), dann verliert diese Annahme an Wahrscheinlichkeit. Uns erscheint folgende Erklärung diskutabel:

In Lösungen, die einen Überschuß an Amin enthalten, ist das Gleichgewicht (1) von Bedeutung. Nach Gl. (3) steigt die zugehörige Konstante  $K$  mit wachsendem  $K_2$  und sinkendem  $K_{11}$  an.



$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{x,y-py}_2\text{tri})_2]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{x,y-py}_2\text{tri})(\text{OH})]^+[(\text{x,y-py}_2\text{triH})^+]} \quad (2)$$

$$K = \frac{K_2}{K_{\text{ML}(\text{OH})}K_{11}K_w} \quad (3)$$

Beide auf die Erhöhung von  $K$  hinwirkenden Effekte sind, die Daten von PAOLETTI [1] über die Komplexe aliphatischer Triamin und die Daten von FERNELIUS [7] zum Anstieg von  $K_{11}$  beim Übergang von Aminomethylpyridin-(2) zu  $\beta$ -Aminoäthyl-pyridin-(2) zugrunde gelegt, für den Liganden 2,3-py<sub>2</sub>tri weitaus günstiger als für 3,3-py<sub>2</sub>tri. Es ist daher in wäßriger Lösung bei vergleichbarem Aminüberschuß eine um Größenordnungen geringere Konzentration an  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{OH})^+$  als an  $\text{Cu}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{OH})^+$  zu erwarten, und es wird daher nur in letzterem Fall zur Kristallisation der Hydroxokomplexe  $\text{Cu}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{OH})\text{X}$  kommen.

## 5. Zink(II)-Komplexe

Die Zink(II)-Komplexe des 3,3-py<sub>2</sub>tri sind eingehend von MADDEN und NELSON [10] untersucht worden. Sie machten dabei die interessante Feststellung, daß der potentiell dreizählige Ligand seine Kapazität nur in dem fünffach-koordinierten Komplex  $\text{Zn}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NCS})_2$  voll ausschöpft. Die Halogenokomplexe  $\text{Zn}(3.3\text{-py}_2\text{tri})\text{X}_2$  sind dagegen tetraedrisch gebaut, und 3,3-py<sub>2</sub>tri besetzt darin nur zwei Koordinationsstellen.  $\text{Zn}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NO}_3)_2$  schließt sich, wie das IR-Spektrum zeigt (Tab. 1), insofern dem  $\text{Zn}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NCS})_2$  an, als 3,3-py<sub>2</sub>tri drei Koordinationsstellen besetzt. Die Regel, daß wenig polarisierbare anionische Liganden (Thiocyanat, Nitrat und Perchlorat), in Koordinationsverbindungen sterisch aufwendige, mehrzählige Pyridinliganden zur vollen Ausschöpfung ihrer koordinativen Kapazität zwingen [21], wird also bei den Zinkkomplexen des 3,3-py<sub>2</sub>tri bestätigt.

Für die Komplexe  $\text{Zn}(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{NO}_3$ ) wird durch die hypsochrome Verschiebung der Pyridin-Ringschwingung  $\nu_{8a}$  und die bathochrome der N—H-Valenzschwingung die Dreizähligkeit des Aminliganden bewiesen. Es bleibt allerdings die Frage offen, ob die Koordinationszahl des Zinks bei 5 (einzählige Funktion der anionischen Liganden) oder 6 (Chelat- bzw. Brückenfunktion mindestens einer dieser Liganden) liegt. Beide Koordinationszahlen sind in Polyaminkomplexen des Zinks nachgewiesen worden [22, 23]. Das Auftreten mehrerer Banden im Bereich der asymmetrischen Valenzschwingung des Nitrations im Falle des  $\text{Zn}(2.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NO}_3)_2$  (Tab. 1) legt jedoch in Analogie zum entsprechenden Kupfer(II)-Komplex (X) eine verzerrt oktaedrische Struktur nahe.

Einen 1,2-Komplex  $\text{Zn}(2.3\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{ClO}_4)_2$  konnten wir wiederum nur mit 2,3-py<sub>2</sub>tri isolieren. Die IR-Daten (Tab. 1) weisen auf eine oktaedrische Struktur hin. Bemerkenswerterweise ist jedoch die NH-Valenzschwingung nur wenig gegenüber dem freien Liganden verschoben. Daraus kann auf eine relativ schwache Wechselwirkung zwischen der sekundären Aminogruppe und dem Zentralatom geschlossen werden.

Ein Komplex mit der außergewöhnlichen Verhältnisformel  $\text{Zn}_2(3.3\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$  entstand bei der Umsetzung des Perchlorates mit 3,3-py<sub>2</sub>tri in Äthanol. Eine Verbindung analoger Zusammensetzung wurde mit dem  $\text{Zn}_2(3.3\text{-tri})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$  beschrieben [24].

## 6. Diskussion der Ergebnisse

Die Liganden 2,3-py<sub>2</sub>tri bzw. 3,3-py<sub>2</sub>tri weisen eine enge Verwandtschaft mit ihren aliphatischen Analogen 2,3-tri und 3,3-tri auf [1]. Das äußert sich vor allem in folgenden Eigenschaften:

Die sterisch weniger aufwendigen 2.3-Liganden bilden bei Einsatz eines Ligandenüberschusses 1.2-Komplexe mit Kupfer(II)- und Zink(II), in denen sie dreizählig wirken. Dagegen brachten weder unsere präparativen Arbeiten noch die Lösungsuntersuchungen von PAOLETTI [1] einen Hinweis auf die Bildung stabiler Komplexe dieses Typs mit den 3.3-Liganden. CURTIS [24] konnte aus Methanol die Komplexe  $M(3.3\text{-tri})_2(\text{ClO}_4)_2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Zn}$ ) isolieren. Die näheren Untersuchungen ergaben jedoch, daß die Triaminliganden darin weniger als drei Koordinationsstellen besetzen.

Infolge der höheren Ringspannung wird in den Komplexen der 3.3-Liganden einer der Chelatringe leichter gespalten als in denen der 2.3-Liganden. Das zeigen die im Abschn. 5 mitgeteilten Ergebnisse an den 1.1-Komplexen des Zinks und die Untersuchungen von HATHAWAY [8] bzw. CURTIS [24] an den 1.2-Komplexen des Kupfers.

Die meisten 1.1-Komplexe des Kupfer(II) mit 2.3-py<sub>2</sub>tri oder 3.3-py<sub>2</sub>tri sind strukturell den entsprechenden Komplexen von 2.2-tri und 3.3-tri zu vergleichen.

Bei den 3.3-Liganden werden die gleichen abnormen Komplextypen beobachtet, z. B.  $\text{Cu}_2(3.3\text{-tri})_3(\text{ClO}_4)_4$  [24] und  $\text{Cu}_2(3.3\text{-py}_2\text{tri})_3(\text{ClO}_4)_4$  oder  $\text{Zn}_2(3.3\text{-tri})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$  [24] und  $\text{Zn}_2(3.3\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$ .

Diese Verwandtschaft im koordinativen Verhalten zwischen den heteroaromatischen Liganden 2.3-py<sub>2</sub>tri bzw. 3.3-py<sub>2</sub>tri und den aliphatischen Aminen 2.3-tri und 3.3-tri liegt nicht ohne weiteres auf der Hand, wenn man die Versteifung der ersteren und vor allem die starken Basizitätsunterschiede (vgl. Abschn. 1) berücksichtigt. Kristallstrukturanalysen an Kupfer(II)-Chelaten substituierter  $\beta$ -Aminoäthyl-pyridine-(2) [25, 26, 27] bzw. Aminomethyl-pyridine-(2) [28] haben jedoch gezeigt, daß die Kupfer—Stickstoff-Abstände annähernd gleich sind, unabhängig davon, ob der Stickstoff heteroaromatischen oder aliphatischen Ursprungs ist. Im Kontakt mit Kupfer(II) werden also die Stickstoffatome von Pyridin- und aliphatischen Aminfunktionen in ihrer Wirkung nivelliert, wahrscheinlich auf Grund eines Wechselspiels von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Einflüssen. Auf der anderen Seite liegen die Chelatsechsringe in den Kupfer(II)-Komplexen substituierter  $\beta$ -Aminoäthylpyridine-(2) in der Wannenform [27], die Chelatsechsringe im  $\text{Cu}(3.3\text{-tri})(\text{NCS})_2$  dagegen in der Sesselform vor [13]. Darin spiegeln sich vor allem die unterschiedlichen sterischen Erfordernisse der Liganden wider, die auf das eigentliche Koordinationspolyeder nicht ohne Einfluß bleiben sollten. Wir sehen z. B. in der Tatsache, daß zwar in wäßrigen Lösungen die Kationen  $[\text{Cu}(3.3\text{-tri})(\text{OH})]^+$  eindeutig nachgewiesen [1], aber nicht in kristalliner Form gefaßt werden konnten [24], während die Isolierung der Hydroxokomplexe  $[\text{Cu}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{OH})]\text{X}$  ohne weiteres gelang, ein Ergebnis der sterischen Faktoren der Liganden. Auch die Dreizähligkeit von 3.3-tri in  $\text{Zn}(3.3\text{-tri})\text{Cl}_2$  [24] im Vergleich zur Zweizähligkeit von 3.3-py<sub>2</sub>tri in  $\text{Zn}(3.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Cl}_2$  [10] kann wohl darauf zurückgeführt werden. Insgesamt gesehen bleibt aber die spezifische Wirkung dieser sterischen Faktoren gering.

## 7. Beschreibung der Versuche

$[\beta\text{-(Pyridyl-2)-\text{äthyl}}]\text{-(pyridyl-2-methyl)-amin(2.2-py}_2\text{tri)}$ : Bessere Ausbeuten als bei der früher angegebenen Methode [9] erhält man auf folgendem Weg: 26,8 g Aminomethyl-pyridin-(2) werden unter Eiskühlung mit 20 g Eissessig versetzt und nach anschließender Zugabe von 33 g frisch destilliertem Vinylpyridin-(2), 260 ml Wasser und 15 ml Methanol fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Stehen über Nacht wird das Amin mit 30proz. Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Chloroform extrahiert. Der orangerote Extrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend fraktioniert im Vakuum destilliert. 2.3-py<sub>2</sub>tri geht bei 154–156°C (0,3 Torr) als hellgelbes Öl über (58% bezogen auf Vinylpyridin-(2)). Eine Wiederholung der Destillation führt zu partieller Zersetzung (Nachweis von Aminomethyl-pyridin-(2) im Vorlauf), liefert aber insgesamt ein reineres Produkt. 2.3-py<sub>2</sub>tri ist nicht längere Zeit haltbar.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3$ , (213,2); ber. N 19,7 (gef. 19,5)%. Tripikrat  $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{21}$ , (900,6); ber. C 42,7 (gef. 42,3); H 2,7 (2,6); N 18,7 (19,0)%.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 1.1-Komplexe. Die wasserfreien Halogenide oder die wasserhaltigen Nitrate wurden als Lösungen in absolutem Äthanol, zweckmäßigerweise unter Argon, vorgelegt und mit 2.3-py<sub>2</sub>tri [5] bzw. 3.3-py<sub>2</sub>tri im Molverhältnis 1:1, gegebenen-

Tabelle 2 Eigenschaften und Analysendaten von Komplexen des 2.3-py<sub>2</sub>tri und des 3.3-py<sub>2</sub>tri

|                                                                                                                                                                                               | Molmasse | Farbe               | Zersetzungs-<br>punkt °C | Metall<br>gef. % | ber. % | N<br>gef. | ber. | Anion<br>gef. | ber. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------|--------------------------|------------------|--------|-----------|------|---------------|------|
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)Cl <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>3</sub>                                                                                | 347,7    | hellblau            | 181,5                    | 18,3             | 18,3   | 11,6      | 12,1 | 20,4          | 20,4 |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)Br <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>3</sub>                                                                                | 436,6    | grasgrün            | 197                      | 14,5             | 14,6   | 9,8       | 9,6  | 36,5          | 36,6 |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NCS) <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> CuN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>                                                                              | 393,0    | grün                | 185                      | 16,2             | 16,1   | 17,8      | 17,7 | —             | —    |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NCSe) <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> CuN <sub>5</sub> Se <sub>2</sub>                                                                            | 486,8    | grün                | 158                      | 13,0             | 13,0   | 14,4      | 14,4 | —             | —    |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>6</sub>                                                                 | 400,8    | hellblau            | 254                      | 15,8             | 15,8   | 17,5      | 17,5 | 31,2          | 31,0 |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> )<br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClCuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                                                         | 438,3    | blauviolett         | 252                      | 14,5             | 14,5   | 12,6      | 12,8 | —             | —    |
| Cu <sub>2</sub> (2.3-py <sub>2</sub> tri)Cl <sub>4</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>3</sub>                                                    | 482,2    | dunkelgran-<br>grün | 209                      | 26,2             | 26,3   | 8,7       | 8,7  | 29,2          | 29,3 |
| Cu(3.3-py <sub>2</sub> tri)(NCS) <sub>2</sub><br>C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> CuN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>                                                                              | 407,0    | grün                | 145                      | 15,6             | 15,5   | 17,2      | 17,4 | —             | —    |
| Cu(3.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> )<br>C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ClCuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                                                         | 452,3    | blauviolett         | 215                      | 14,2             | 14,0   | 12,1      | 12,4 | —             | —    |
| Cu(2.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>                    | 689,0    | blau                | 185                      | 9,2              | 9,2    | 12,0      | 12,2 | 28,6          | 28,8 |
| Cu <sub>2</sub> (3.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub><br>C <sub>42</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>     | 1205,8   | blau                | 168                      | 10,4             | 10,5   | 10,5      | 10,4 | 33,0          | 32,9 |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri)Cl <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Zn                                                                               | 349,6    | farblos             | 192                      | 18,7             | 18,7   | 12,0      | 12,0 | 20,1          | 20,2 |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NCS) <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Zn                                                                             | 394,8    | farblos             | 280                      | 16,5             | 16,5   | 17,7      | 17,7 | 29,3          | 29,4 |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Zn                                                                | 402,7    | farblos             | 295                      | 16,2             | 16,2   | —         | —    | 30,8          | 30,8 |
| Zn(3.3-py <sub>2</sub> tri)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Zn                                                                | 416,7    | farblos             | 216                      | 15,8             | 15,7   | —         | —    | 30,2          | 29,8 |
| Zn(2.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Zn                                 | 690,8    | farblos             | 237                      | 9,5              | 9,5    | 11,8      | 12,1 | 28,9          | 28,8 |
| Zn <sub>2</sub> (3.3-py <sub>2</sub> tri) <sub>2</sub> (OH)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Zn <sub>2</sub> | 900,6    | farblos             | 273                      | 14,2             | 14,5   | 9,3       | 9,3  | 32,8          | 32,9 |

falls in geringem Überschuß versetzt. Die 1.1-Komplexe fielen entweder sofort (z. B.  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NO}_3)_2$ ) oder beim Kühlen im Eisbad (z. B.  $\text{Zn}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NO}_3)_2$ ) aus. Im Falle des  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Cl}_2$  war ein kurzes Aufkochen erforderlich, um einheitliche blaue Kristalle zu erhalten.  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Br}_2$  wurde aus wäßriger Lösung gewonnen. Bei der Herstellung der Thiocyanato- bzw. Selenocyanato-Komplexe wurde von Kupferacetat und Kaliumthio- bzw. -selenocyanat ausgegangen. Die Verbindungen  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Cu}(3.3\text{-py}_2\text{tri})(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$  kristallisierten aus Lösungen, die Kupfer(II)-nitrat und -perchlorat in äquimolaren Mengen enthielten.

Zur Darstellung von  $\text{Cu}_2(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Cl}_4$  wurde eine Suspension von  $\text{Cu}(2.3\text{-py}_2\text{tri})\text{Cl}_2$  in wenig absolutem Äthanol mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid im Überschuß 30 Min. am Rückfluß gekocht (Argonatmosphäre).

$\text{Cu}_2(3.3\text{-pytri})_3(\text{ClO}_4)_4$  entstand beim Zutropfen einer konzentrierten äthanolischen Lösung von Kupfer(II)-perchlorat (1 g in 5 ml) zu 2 g 3.3-py<sub>2</sub>tri in 50 ml Äthanol. Die Zugabe der Kupfersalz-Lösung wurde unterbrochen, wenn sich an der Eintropfstelle eine bleibende Trübung zeigte. Die blaue Verbindung kristallisierte bei längerem Stehen aus der dunkelblauen Lösung. Analog wurde  $\text{Cu}(2.2\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{ClO}_4)_2$  dargestellt.

$\text{Zn}(2.3\text{-py}_2\text{tri})_2(\text{ClO}_4)_2$  wird aus einer alkoholischen Lösung von Zinkperchlorat und 2.3-py<sub>2</sub>tri im Überschuß erhalten. Durch Zusatz einer geringen Menge von festem Zinkperchlorat wird die Bildung eines voluminösen Niederschlages ausgelöst.

Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten sei auf die Dissertation von B. BOREK, Jena 1971, verwiesen.

Wir danken Frau L. FLAKE für die organischen Verbrennungsanalysen und Fr. I. BÜRGER für die Aufnahme der IR-Spektren.

## Literatur

- [1] R. BARBUCCI, L. FABRIZZI u. P. PAOLETTI, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 157 (1973).
- [2] G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1833 (1963).
- [3] E. UHLIG u. A. MARTIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 278 (1969).
- [4] E. UHLIG, in „Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie“, S. 312ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- [5] E. UHLIG, B. BOREK u. H. GLÄNZER, *Z. anorg. allg. Chem.* **348**, 189 (1966).
- [6] S. NELSON u. J. RODGERS, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 272.
- [7] D. GOLDBERG u. C. FERNELIUS, *J. Phys. Chem.* **63**, 1246 (1959).
- [8] M. BEW, B. HATHAWAY u. R. FEREDAY, *J. Chem. Soc. A* **1972**, 1229.
- [9] E. UHLIG u. B. BOREK, *Z. Chem.* **7**, 110 (1967).
- [10] P. MADDEN u. S. NELSON, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2342.
- [11] A. CRISTINI u. G. PONTICELLI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2691 (1973).
- [12] M. CANNAS, G. CARTA u. G. MARONGIU, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 553.
- [13] M. CANNAS, G. CARTA, A. CRISTINI u. G. MARONGIU, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1278.
- [14] D. LEWIS u. D. HODGSON, *Inorg. Chem.* **12**, 2935 (1973).
- [15] N. BAILEY u. S. BOWLER, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1763.
- [16] N. CURTIS u. Y. CURTIS, *Inorg. Chem.* **4**, 804 (1965).
- [17] B. HATHAWAY u. D. BILLING, *Coord. Chem. Rev.* **5**, 143 (1970).
- [18] R. WILLETT, *J. Chem. Phys.* **44**, 39 (1966).
- [19] F. STEPHENS, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2233.
- [20] F. STEPHENS, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 883.
- [21] M. DA MOTA, J. RODGERS u. S. NELSON, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2036.
- [22] G. ANDREETTI, P. JAIN u. E. LINGAFELTER, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4112 (1969).
- [23] P. HODGSON u. B. PENFOLD, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1870.
- [24] N. CURTIS, R. HAY u. Y. CURTIS, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 182.
- [25] V. COPELAND, P. SINGH, W. HATFIELD u. D. HODGSON, *Inorg. Chem.* **11**, 1826 (1972).
- 15 *Z. anorg. allg. Chemie. Bd. 425.*

- [26] D. LEWIS, W. HATFIELD u. D. HODGSON, *Inorg. Chem.* **11**, 2216 (1972).
- [27] D. LEWIS, K. MCGREGOR, W. HATFIELD u. D. HODGSON, *Inorg. Chem.* **13**, 1013 (1974).
- [28] N. BAILEY u. S. BOWLER, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1763.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1975.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. E. UHLIG u. Dr. B. BOREK, Sektion Chemie d. Univ., DDR-69 Jena,  
August-Bebel-Str. 2