

Komplexchemisches Verhalten von funktionellen Derivaten
des 2-Äthylpyridins. IX¹⁾

Magnetisch anomale Kupfer(II)-Chelate des β -Hydroxy- äthylpyridins-(2) und seines Essigsäureesters

Von E. UHLIG, H. RAIMANN und K. STAIGER

Mit 6 Abbildungen

Professor Franz Hein zum 75. Geburtstage am 30. Juni 1967 gewidmet

Inhaltsübersicht

Acetoxy-äthylpyridin-(2) (AcÄP) bildet mit Kupfer(II)-halogeniden normale 1,2-Komplexe. Dagegen führt die Umsetzung des Esters mit Kupfer(II)-Salzen von Sauerstoffsäuren zu Substanzen, die das Verseifungsprodukt β -Hydroxy-äthylpyridin-(2) (HÄP) enthalten [Cu(HÄP-H)(AcÄP)(ClO₄) bzw. Cu(HÄP-H)(NO₃)]. Es werden weiterhin die Verbindungen Cu(HÄP-H)(HÄP)ClO₄ und Cu(HÄP-H)NO₂ beschrieben, von denen die letztere in Form zweier Isomere existiert. Die angeführten Perchlorate, Nitrate und Nitrite verhalten sich magnetisch anomal und entsprechen darin und in ihren Elektronenspektren Verbindungen des erstmals von HEIN und BEERSTECHEER beschriebenen Komplextyps. Die Struktur der dargestellten Verbindungen wird diskutiert.

Summary

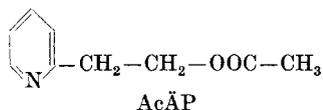
Whereas acetoxy-ethylpyridine-(2) (AcÄP) gives with copper(II) halides normal 1,2 complexes, its interaction with Cu^{II} salts of oxoacids yields compounds, Cu(HÄP-H)(AcÄP)ClO₄ and Cu(HÄP-H)NO₃, which contain its hydrolysis product, β -hydroxy-ethylpyridine-(2) (HÄP). Analogous compounds are Cu(HÄP-H)(HÄP)ClO₄ and Cu(HÄP-H)NO₂. These perchlorates, nitrate and nitrite, the structures of which are discussed, are all low-spin complexes ($\mu_{\text{eff}} < 1$ B. M.) and correspond herein and in their electronic spectra with those compounds belonging to a complex type which was first described by HEIN and BEERSTECHEER.

Ester von Äthanolaminen fungieren gegenüber Kupfer(II) als einzählige Liganden²⁾. Die Verknüpfung mit dem Zentralatom erfolgt über den Aminstickstoff; die Estergruppe wird koordinativ nicht wirksam. Wir führen dies

¹⁾ VIII. Mitteilung: E. UHLIG u. M. MAASER, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 300 (1967).

²⁾ E. UHLIG u. J. BERNER, J. prakt. Chem. [4] **34**, 190 (1966).

auf die Instabilität von Chelatringen mit mehr als 6 Ringgliedern zurück, die z. B. bei einer zweizähligen Funktion von Estern des β -Aminoäthanolis geknüpft werden müßten. Um diese Annahme zu untermauern, dehnten wir unsere Untersuchungen auf das β -Acetoxy-äthylpyridin-(2) (AcÄP) aus. Dieser Ligand müßte bei koordinativer Zweizähligkeit Anlaß zur Bildung von Chelatachtringen geben.



Aus methanolischen Lösungen von Kupfer(II)-chlorid bzw. -bromid fallen auf Zusatz von AcÄP im Verhältnis 1:2 Komplexe vom 1,2-Typ aus ($\text{Cu}[\text{AcÄP}]_2\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Cu}[\text{AcÄP}]_2\text{Br}_2$), die in Nitrobenzol nur eine relativ geringe elektrische Leitfähigkeit zeigen. Im IR-Spektrum tritt eine Bande bei 1745 cm^{-1} auf. Sie ist gegenüber der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzbande im freien Ester nicht verschoben. Man kann also eine koordinative Betätigung der Estergruppierung ausschließen, und die Verbindungen $\text{Cu}(\text{AcÄP})_2\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Cu}(\text{AcÄP})_2\text{Br}_2$ müssen daher Komplexe wie $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2$ an die Seite gestellt werden, für die GOLDSTEIN und Mitarbeiter³⁾ auf Grund von IR-Untersuchungen eine planar-quadratische Struktur vorschlagen.

Ganz anders verhält sich AcÄP gegenüber wasserhaltigen Kupfer(II)-Salzen von Sauerstoffsäuren. So bilden sich aus methanolischen Lösungen von Kupferperchlorat-hexahydrat nach Zusatz des Esters fast schwarze Kristalle, die interessanterweise neben AcÄP auch dessen Verseifungsprodukt β -Hydroxy-äthylpyridin-(2) (HÄP) enthalten. HÄP wird dabei, wie die analytische Formulierung $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})(\text{AcÄP})(\text{ClO}_4)$ (I) zeigt, als Alkoholatanion eingebaut.

Es interessierte nun die Frage, ob der in I verwirklichte Komplextyp an die Gegenwart von AcÄP gebunden ist oder ob der Ester darin auch durch andere α -substituierte Pyridine ersetzt werden kann. Wir überprüften daher die Umsetzung des unveresterten HÄP mit Kupfer(II)-perchlorat in methanolischer Lösung. Tatsächlich kam es in diesem Fall zur Bildung blauer Kristalle der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})(\text{HÄP})(\text{ClO}_4)$ (II).

Einen weiteren HÄP-Komplex erhielten wir bei der Umsetzung von AcÄP mit wasserhaltigem Kupfer(II)-nitrat in Methanol. Er besitzt die Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_3$ (III) und weist daher im $\text{C}=\text{O}$ -Valenzbereich keine Bande mehr auf.

³⁾ M. GOLDSTEIN, E. MOONEY, A. ANDERSON u. H. GEBBIE, Spectrochim. Acta [London] **21**, 105 (1965).

Die Existenz der Verbindung III veranlaßte uns schließlich, eine frühere Beobachtung⁴⁾ über nitrithaltige Kupfer(II)-Komplexe des HÄP aufzugreifen. So konnten wir aus wäßrigen Lösungen von Kupfer(II)-sulfat und HÄP mit Natriumnitrit einen meergrünen, voluminösen Niederschlag (IV) der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_2$ fällen. Er ist im trockenen Zustand auch beim Erhitzen auf 120° stabil, geht jedoch beim Erwärmen im wäßrigen Medium oder auch bei der Behandlung mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril oder Benzol in eine blaugraue, isomere Form (V) über. Das hier sich abzeichnende Isomerieproblem erschien im Zusammenhang mit unseren laufenden Untersuchungen an magnetisch anomalen Kupfer(II)-Komplexen⁵⁾ recht interessant. Wir suchten daher durch spektralphotometrische und magnetische Untersuchungen nähere Vorstellungen darüber zu gewinnen.

Die Zahl der Verbindungen, die dem erstmals von HEIN und BEER-STECHER⁶⁾ beschriebenen Komplextyp $\text{Cu}(\text{Aminol}-\text{H})\text{X}$ (Aminol = Aminoalkohol, X = einzähliger anionischer Ligand) angehören, ist in letzter Zeit stark gewachsen. So hat sich gezeigt, daß als Ligand X nicht nur Chlorid oder Bromid, sondern auch sauerstoffhaltige Gruppen wie Carboxylat-⁷⁾, Sulfinat-⁸⁾ und Phosphinatanionen⁸⁾ in Frage kommen. Es spricht daher nichts dagegen, auch die Verbindung III und die isomeren Nitritverbindungen IV und V diesem Komplextyp zuzurechnen. Nun muß aber noch folgendes beachtet werden: Das Nitrition koordiniert bevorzugt in der Nitroform, und es ist anzunehmen, daß es in dieser Weise wenigstens in einem der Komplexe der Summenformel $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_2$ mit dem Zentralatom in Wechselwirkung tritt. Danach sollten also auch Gruppen mit Stickstoffhaftatomen die Funktion des Liganden X einnehmen können, und da für die Struktur von Komplexverbindungen, wie z. B. aus der spektrochemischen Reihe hervorgeht, vor allem die Art der Haftatome und erst in zweiter Linie die Ladung der Liganden maßgebend ist, erscheint es schließlich sogar gerechtfertigt, die Kationen $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})(\text{HÄP})^+$ und $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})(\text{AcÄP})^+$ zu den Komplexen des Typs $\text{Cu}(\text{Aminol}-\text{H})\text{X}$ zu rechnen.

Eine Zusammenfassung von Komplexverbindungen, wie sie hier versucht wird, ist natürlich nur sinnvoll, wenn sie nicht nur formalen Charakter besitzt, sondern auch strukturell begründet ist. Das ist nun tatsächlich der Fall. In der Abb. 1 sind die Reflexionsspektren der Verbindungen I und III, sowie der an anderer Stelle⁵⁾ beschriebenen Chelate $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{Cl}$ (VI)

4) U. WIDUWILT, Diplomarbeit Jena 1963.

5) E. UHLIG u. K. STAIGER, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 21 (1966).

6) F. HEIN u. W. BEERSTECHER, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 93 (1955).

7) F. HEIN u. W. LUDWIG, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 63 (1965).

8) W. LUDWIG, Dissertation Jena 1964.

und $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{Br}$ (VII) aufgezeichnet. In allen Fällen beobachtet man eine starke Absorptionsbande an der Grenze zum UV. Wir haben bei den Komplexen VI und VII das Auftreten dieser Bande mit einem Charge-

Tabelle 1

Spektrales und magnetisches Verhalten von Kupfer(II)-Komplexen des β -Hydroxyäthylpyridins-(2) (HÄP)

Komplex	Lage der Maxima $\tilde{\nu}$ [10^3 cm^{-1}]		g	$-2J[\text{cm}^{-1}]$	$N\alpha \cdot 10^4$ (cgs-Einheiten)	$\mu_{\text{eff}}^a(20^\circ \text{C})$ (B. M.)
	R	L				
$\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})(\text{Ac}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ClO}_4$ (I)	27,1 26,0 (S) 17,3 16,0 (S)	27,5 (1250) 16,0 (52)	—	—	78	0,0
$\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ClO}_4$ (II)	27,8 16,3 14,5 (S)	27,1 (1830) 16,0 (67)	2,2	890	45	0,44
$\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{NO}_3$ (III)	28,2 16,5 (S) 15,4 14,5 (S)	—	2,0	490	70	0,91
$\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{NO}_3$ (IV)	28,0 16,0 (S) 14,9 14,0 (S)	—	2,0	550	60	0,84
$\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{NO}_3$ (V)	27,5 26,5 (S) 18,0 (S) 16,4 15,5 (S)	27,2 (3420) 18,0 (S) 16,8 (85)	2,2	770	42	0,56

R = Reflexionsspektrum, L = Lösungsspektrum (I und II in Aceton, $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; (V) in Benzol, $c = 8 \cdot 10^{-4} \text{ m}$; in Klammern die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ), (S) = Schulter.

a) berechnet nach $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \sqrt{(\chi_{\text{M}}^{\text{kor}} - N\alpha) \text{ T B. M.}}$

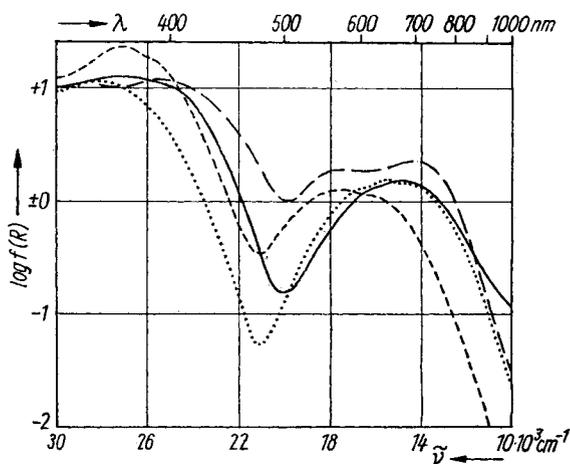


Abb. 1. Reflexionsspektren von
 - - - - $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{Cl}$ (VI),
 - - - $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{Br}$ (VII);
 - · - · $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})(\text{Ac}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ClO}_4$
 (I),
 · · · · $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{NO}_3$ (III)

transfer vom Halogenidliganden zum Zentralatom in Beziehung gebracht.⁵⁾ Nun kann man die Chelate I und III von den Verbindungen VI und VII durch Ersatz des Halogeno- gegen einen Sauerstoff- bzw. Stickstoffliganden ableiten. Die letzteren besitzen im allgemeinen höhere Ionisationspotentiale als Halogenoliganden, und Chargetransferbanden, die auf sie zurückgehen, sind daher nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die in Abb. 1 aufgeführten Verbindungen zeigen nun eine Abstufung in der Lage der an der Grenze zum UV liegenden Bande, wie sie auf Grund der vorstehenden Überlegungen zu erwarten ist.

Die Verbindungen I, III, VI und VII besitzen weiterhin ein relativ breites Bandensystem im Bereich von 14000–18500 cm^{-1} , das zweifellos auf $d-d$ -Übergänge am Zentralatom zurückgeht. Interessant ist dabei die jeweilige Lage des Bandenschwerpunktes. Er verschiebt sich beim Übergang von der Verbindung I über III zu den beiden Halogenokomplexen nach niederen Wellenzahlen. Das ist aber auf Grund der Stellung der Liganden X in der spektrochemischen Reihe zu erwarten.

Die Verwandtschaft der Verbindungen des Komplextyps $\text{Cu}(\text{Aminol}-\text{H})\text{X}$ erschöpft sich aber nicht in der Lage der Banden im sichtbaren Spektralbereich, sondern erstreckt sich auch auf das magnetische Verhalten. Bei Zimmertemperatur findet man durchweg stark reduzierte magnetische Momente (Tab. 1). Die Chelate I, VI und VII besitzen sogar nur noch den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (Tab. 1, Abb. 2). Wir haben die

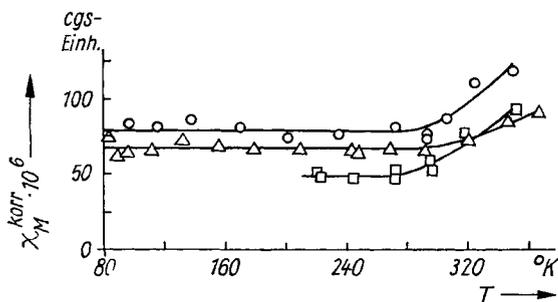


Abb. 2. Molsuszeptibilität von
 \triangle $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{Cl}$ (VI),
 \square $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})\text{Br}$ (VII),
 \circ $\text{Cu}(\text{H}\ddot{\text{A}}\text{P}-\text{H})(\text{Ac}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ClO}_4$ (I)

Molsuszeptibilität χ_M der Komplexe II und III in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Abb. 3) und stellten fest, daß sie sich gut mit der von BLEANEY und BOWERS⁹⁾ angegebenen Formel (1) beschreiben läßt.

$$\chi_M^{\text{korr}} = \frac{g^2 N \beta^2}{3 k T} (1 + 1/3 e^{-2J/kT})^{-1} + N\alpha \quad (1)$$

χ_M^{korr} korrigierte Molsuszeptibilität

g spektroskopischer Aufspaltungsfaktor

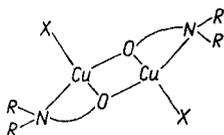
β BOHRSCHE Magnetron

$-2 J$ Energieseparation zwischen Singulett- und Triplettzustand

$N\alpha$ temperaturunabhängiger Paramagnetismus

⁹⁾ B. BLEANEY u. K. BOWERS, Proc. Roy. Soc. [London] A **214**, 451 (1952).

Diese Formel wurde ursprünglich für das $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ entwickelt, hat aber in letzter Zeit auch für andere magnetisch anomale Kupfer(II)-Komplexe Verwendung gefunden¹⁰⁾. Ihre Anwendbarkeit im vorliegenden Fall zeigt, daß sich die Spin—Spin-Wechselwirkung, die die magnetische Anomalie bedingt, nur über 2 Kupferatome erstreckt. Wir haben früher⁵⁾ für die Verbindungen VI und VII in Anlehnung an das $[\text{Cu}(\text{Pyridin-N-oxid})\text{Cl}_2]_2$ ¹¹⁾ eine dimere Struktur mit verzerrt tetraedrischer Anordnung der Liganden um die Zentralatome vorgeschlagen (VIII). Die Ähnlichkeit im spektralen und magnetischen Verhalten legt nun eine verwandte Struktur für die Komplexe I bis III nahe.



VIII

Es erscheint allerdings eine Bemerkung zu den Verbindungen II und III angebracht: Der Neutralligand HÄP fungiert im Normalfall zweizählig¹²⁾. Bei einer völligen Analogie zwischen den Substanzen I bis V dürfte er aber im Komplex II nur eine Koordinationsstelle, und zwar über den Pyridinstickstoff, besetzen. Eine zusätzliche schwache Wechselwirkung der alkoholischen Hydroxylgruppe mit dem Zentralatom, die auch als Erhöhung der Koordinationszahl gedeutet werden könnte, erscheint daher nicht ausgeschlossen. Die Unterschiede, die sich im magnetischen Verhalten und im Reflexionsspektrum, nicht jedoch im Lösungsspektrum zwischen den Verbindungen I und II zeigen, könnten ein Hinweis darauf sein. Da schließlich Nitrationen gegenüber Zentralatomen der 3d-Reihe auch als Chelat-¹³⁾ oder Brückenliganden¹⁴⁾ fungieren können, bieten sich ähnliche Überlegungen auch hinsichtlich der Struktur der Verbindung III an.

Die isomeren Nitrite IV und V schließen sich in ihrem spektralen und magnetischen Verhalten den anderen Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{Aminol-H})\text{X}$ an. Dabei ist besonders die Verwandtschaft zwischen dem Isomeren IV und dem Nitrat III unverkennbar (Abb. 3, 4 und 5, Tab. 1). Wir glauben daher, daß in dieser Verbindung der Nitritligand nur über Sauerstoffatome koordiniert.

Es muß allerdings dahingestellt bleiben, ob eine einfache Nitritverbindung vorliegt oder aber eine solche mit einem Nitrit-Chelatliganden. Die für die Nitritgruppierung charakteristischen Frequenzen, die wir durch einen Vergleich der IR-Spektren der Verbindungen IV und VI eliminierten, treten bei 1340, 1173 und 852 cm^{-1} auf. Davon liegt die

¹⁰⁾ W. HATFIELD, T. PIPER u. U. KLABUNDE, *Inorg. Chem.* [Washington] **2**, 629 (1963); W. HATFIELD u. J. MORRISON, *Inorg. Chem.* [Washington] **5**, 1390 (1966).

¹¹⁾ H. SCHÄFER, J. MORROW u. H. SMITH, *J. chem. Physics* **42**, 504 (1965).

¹²⁾ E. UHLIG u. H. SCHÖN, *Z. anorg. allg. Chem.* **316**, 25 (1962)

¹³⁾ F. COTTON u. J. BERGMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2941 (1964).

¹⁴⁾ S. WALLWORK u. W. ADDISON, *J. chem. Soc.* [London] **1965**, 2925.

erste in einem Bereich, der nach den Angaben von GOODGAME und HITCHMAN¹⁵⁾ bei Nitrito-komplexen zu erwarten ist, während die letzte eher auf Chelatnitrit hindeutet.

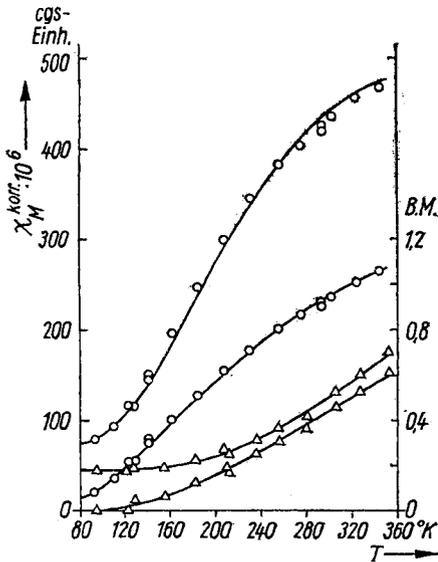


Abb. 3. Molsuszeptibilität und magnetisches Moment von \circ $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_3$ (III) und \triangle $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})(\text{HÄP})\text{ClO}_4$ (II) (obere Kurven: Molsuszeptibilität, untere Kurven: magnetisches Moment; ——— berechneter Kurvenverlauf)

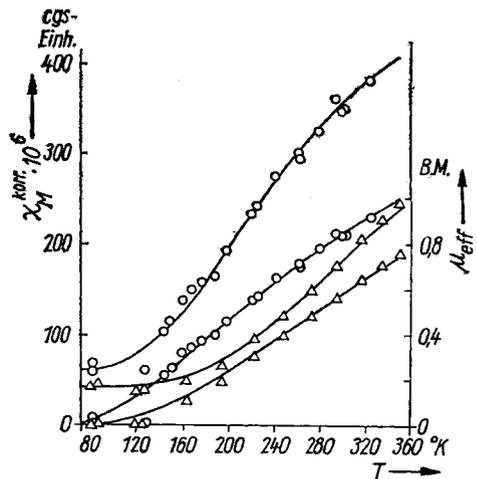


Abb. 4. Molsuszeptibilität und magnetisches Moment von \circ $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_2$ (IV) und \triangle $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_2$ (V) (obere Kurven: Molsuszeptibilität, untere Kurven: magnetisches Moment; - - - berechneter Kurvenverlauf)

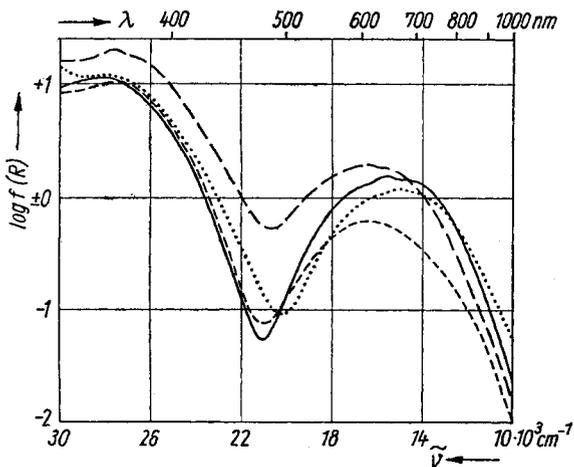


Abb. 5. Reflexionsspektren von
 - - - $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_3$ (III),
 ····· $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_2$ (IV),
 - - - $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})(\text{HÄP})\text{ClO}_4$ (II),
 - - - $\text{Cu}(\text{HÄP}-\text{H})\text{NO}_2$ (V)

¹⁵⁾ D. GOODGAME u. M. HITCHMAN, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 1389 (1964); **5**, 1303 (1966).

Das isomere Nitrit V entspricht in seinem physikalischen Verhalten mehr dem Komplex II (Abb. 3, 4 und 5, Tab. 1). Daraus läßt sich eine Fixierung des Nitrits unter Beteiligung des Stickstoffs ableiten. Ein normaler Nitrokomplex kann aber auf Grund des IR-Spektrums ausgeschlossen werden (Banden bei 1430, 1380, 1135 und 838 cm^{-1}). Vielleicht muß in diesem Fall eine zweizählige Funktion des Nitrits, etwa im Sinne eines Brückenliganden¹⁶⁾, diskutiert werden.

Experimenteller Teil

β -Acetoxy-äthylpyridin-(2) (AcÄP): 64 g β -Hydroxy-äthylpyridin-(2) (HÄP) werden mit 450 ml trockenem Pyridin versetzt. In die Mischung läßt man unter kräftigem Rühren und unter Eis-Kochsalz-Kühlung innerhalb von 3 Stunden 40 g frisch destilliertes Acetylchlorid, verdünnt mit 10 ml Chloroform, eintropfen. Man beläßt noch 4 Stunden im Kältebad und trägt nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser ein. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Den Ätherextrakt wäscht man mit Sodälösung und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und zieht Äther und Pyridin, zuletzt im Wasserstrahlvakuum, ab. AcÄP wird nach viermaliger Destillation im Vakuum rein erhalten. $Kp_{12\text{mm}}$: 116–117°.

$C_9H_{11}NO_2$ 165,2 ber.: C 64,50; H 6,71; N 8,52; gef.: C 64,19; H 6,52; N 8,56.

Dichloro-bis- $[\beta$ -acetoxy-äthylpyridin-(2)]-kupfer(II): 0,8 g Kupfer(II)-chlorid-dihydrat und 1,7 g AcÄP in jeweils 5 ml absolutem Methanol werden vermischt. Aus der moosgrünen Lösung scheiden sich nach etwa 2 Stunden violette Kristalle ab, die aus absolutem Aceton umkristallisiert werden. 1,8 g, Fp.: 158°. A_c (Nitrobenzol, 40°, $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m): 5,4 $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

$C_{18}H_{22}Cl_2CuN_2O_4$ 464,9 ber.: Cu 13,61; Cl 15,28; N 6,03; gef.: Cu 13,72; Cl 15,30; N 5,94.

Dibromo-bis- $[\beta$ -acetoxy-äthylpyridin-(2)]-kupfer(II): Analog vorstehender Verbindung: Olivgrüne Kristalle, Fp.: 160°. A_c (Nitrobenzol, 40°, $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m): 6,8 $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

$C_{18}H_{22}Br_2CuN_2O_4$ 553,7 ber.: Cu 11,48; Br 28,86; N 5,06; gef.: Cu 11,62; Br 28,60; N 5,09.

$[\beta$ -Hydroxylo-äthylpyridin-(2)]- $[\beta$ -acetoxy-äthylpyridin-(2)]-kupfer-(II)-perchlorat $Cu(HÄP-H)(AcÄP)(ClO_4)$ (I): 2,7 g Kupfer(II)-perchlorat-hexahydrat werden in 8 ml Methanol gelöst und nach der Filtration mit 2,4 g AcÄP in 5 ml Methanol versetzt. Nach dreitägigem Stehen fallen aus der dunkelgrünen Lösung fast schwarze Kristalle aus, die aus absolutem Aceton umkristallisiert werden. Bei dieser Verfahrensweise wird ein Monoacetonaddukt der Verbindung I erhalten ($\tilde{\nu}_{C=O}$ Ester: 1750 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{C=O}$ Keton: 1710 cm^{-1}), das bei 110° solvatfrei wird. Acetonfreie Verbindung: Fp. 177°, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1750 cm^{-1} .

$C_{16}H_{19}ClCuN_2O_7 \cdot CH_3COCH_3$ 508,5 ber.: C 44,88; H 4,95; Cu 12,50; N 5,50; CH_3COCH_3 11,42; gef.: C 44,91; H 4,65; Cu 12,42; N 5,44; Gewichtsverlust (110°) 11,35.

$C_{16}H_{19}ClCuN_2O_7$ 450,3 ber.: C 42,65; H 4,22; N 6,22; Cu 14,11; ClO_4 22,10; gef.: C 42,04; H 4,05; N 6,57; Cu 14,17; ClO_4 22,00.

$[\beta$ -Hydroxylo-äthylpyridin-(2)]-nitrat-kupfer(II) $Cu(HÄP-H)NO_3$ (III): 1,8 g Kupfer(II)-nitrat-trihydrat werden in 8 ml Methanol gelöst und anschließend

¹⁶⁾ M. DREW, D. GOODGAME, M. HITCHMAN u. D. ROGERS, Chem. Commun. 1965, 477.

mit 2,4 g AcÄP in 5 ml Methanol versetzt. Aus der blauen Lösung fallen nach 2 Tagen blaue Kristalle aus, die man aus absolutem Methanol umkristallisiert. Die Verbindung III kristallisiert auch als erste Fraktion bei der direkten Umsetzung von Kupfernitrat mit HÄP in Äthanol, die zweite besteht aus $\text{Cu}(\text{HÄP})_2(\text{NO}_3)_2^{12}$. Fp.: 218° .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{CuN}_2\text{O}_4$ 247,7 ber.: C 33,95; H 3,26; N 11,32; Cu 25,66; gef.: C 34,19; H 3,26; N 10,75; Cu 25,64.

$[\beta\text{-Hydroxylo-}\alpha\text{-ethylpyridin-(2)}][\beta\text{-hydroxy-}\alpha\text{-ethylpyridin-(2)}]\text{-kupfer-(II)-perchlorat}$ $\text{Cu}(\text{HÄP-H})(\text{HÄP})(\text{ClO}_4)$ (II): 1,85 g Kupfer(II)-perchlorat-hexahydrat werden in 20 ml Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 1,23 g HÄP fallen blaue Kristalle aus. Fp.: $186\text{--}189^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClCuN}_2\text{O}_6$ 408,3 ber.: Cu 15,56; N 6,86; ClO_4 24,36; gef.: Cu 15,56; N 6,76; ClO_4 24,54.

Die Spektren wurden mit dem Spektralphotometer VSU 1 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Für die Reflexionsmessungen kam der Zusatz O/r in Anwendung, wobei Magnesiumoxid als Weißstandard diente.

Die magnetischen Messungen wurden mit einer Gouyschen Waage, versehen mit einer Temperatureinrichtung, durchgeführt. Letztere bestand aus einem Aluminiumblock, der in ein Dewargefäß entsprechender Form eingehängt wurde und in dem sich das Meßröhrchen in einer für schnellen Temperatureausgleich günstigen Lage (infolge des geringen Abstandes zur Metallwand) befand (Abb. 6). Durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff bzw. Erwärmen mit Hilfe eingebauter Heizwendeln konnte jede beliebige Temperatur zwischen 77 und 370°K erreicht werden. Um Fehler infolge erhöhter Konzentration von Sauerstoff bzw. dessen Kondensation zu verhindern, wurde mit trockenem Stickstoff gespült.

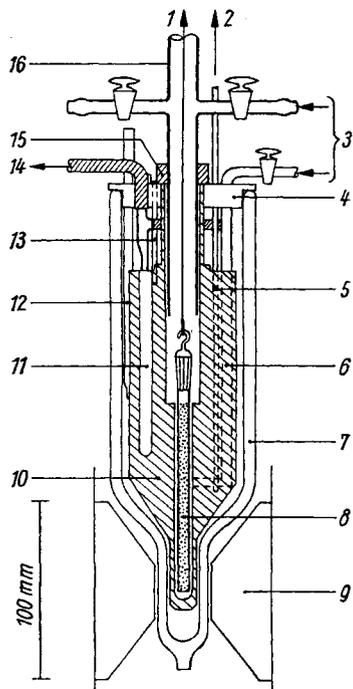


Abb. 6. Temperatureinrichtung für eine magnetische Waage nach GOUY: 1 zur Waage, 2 zum Temperaturmeßinstrument, 3 Spülung mit trockenem Stickstoff, 4 Kunststoffscheibe, 5 Thermoelement, 6 Einleitungsrohr für Stickstoff, 7 DEWAR-Gefäß, 8 Meßprobe, 9 Polschuhe, 10 Aluminiumblock, 11 einer der beiden Heizkörper, 12 Glasrohr zum Einfüllen des flüssigen Stickstoffs, 13 Halterung für den Block, 14 zum Regeltransformator, 15 Gummidichtung, 16 Glasschutzrohr

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement, das sich nicht unmittelbar in Probennähe befand und deshalb mittels der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Kupfersulfat-Pentahydrat ($\theta = 0,7^\circ$) geeicht worden war. Die Temperatur der zweiten Lötstelle hielt ein Thermostat konstant. Der Temperaturgradient entlang des Meßröhrchens war gering, die größte Differenz betrug 4° bei 100°K und nahm stark bei weiterer Erwärmung ab. Der maximale Fehler der Temperaturangabe liegt bei $\pm 2^\circ$, die Drift während einer Einzelmessung ist demgegenüber vernachlässigbar klein. Die verwendeten Meßröhrchen hatten eine Füllhöhe von etwa 10 cm und eine lichte Weite von 4–5 mm, die Substanzmengen lagen zwischen 0,8 und 2 g, so daß die Auswaagen den Genauigkeitsanforderungen genügten. Korrekturwerte der Glasröhrchen wurden für alle Temperaturen bestimmt und in Rechnung gestellt. Zur Messung gelangten nur solche Proben, die bei Zimmertemperatur keinen Hinweis auf ferromagnetische Verunreinigungen zuließen, da die Genauigkeit ihrer Eliminierung wegen der Temperaturdrift zwischen den Einzelmessungen verringert wäre. Apparative Einzelheiten können aus der maßstabgetreuen Abbildung entnommen werden.

Die Feldstärkenbestimmung erfolgte mit $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Die korrigierten Molsuszeptibilitäten enthalten die diamagnetischen Beiträge der organischen Liganden, ermittelt mit Hilfe der PASCALSchen Konstanten, und der anorganischen Ionen einschließlich des Kupfer(II)-Ions.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1966.