

## Komplexverbindungen des 2,2'-Diaminodiphenyls mit einigen Übergangsmetallen der 3 d-Reihe

Von F. HEIN und W. JEHN

Mit 1 Abbildung

*Professor Wilhelm Klemm zum 70. Geburtstag am 5. Januar 1966 gewidmet*

### Inhaltsübersicht

2,2'-Diaminodiphenyl ( $C_{12}H_{12}N_2$ ) bildet mit Salzen von Übergangsmetallen Komplexverbindungen der Art  $(C_{12}H_{12}N_2)_2MeX_2$  ( $Me = Mn, Co, Ni, Cu$ ). Lediglich mit Perchlorat als Anion wird der Verbindungstyp  $[(C_{12}H_{12}N_2)_3Me](ClO_4)_2$  ( $Me = Co, Ni$ ) bevorzugt gebildet. Im Falle des Kupfers resultiert das wasserbeständige  $[(C_{12}H_{12}N_2)_2Cu(H_2O)](ClO_4)_2$ . Die Verbindungen zeigen magnetisch normales Verhalten. Sie enthalten komplexocyclische Siebenringe.

### Summary

2,2'-Diamino-biphenyl,  $C_{12}H_{12}N_2$ , forms complexes with transition metals of the type  $(C_{12}H_{12}N_2)_2MX_2$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu$ ). Only with perchlorate as anion the compounds  $[(C_{12}H_{12}N_2)_3M](ClO_4)_2$  ( $M = Co, Ni$ ) are preferred; copper reacts with formation of the water stable  $[(C_{12}H_{12}N_2)_2Cu(H_2O)](ClO_4)_2$ . The complex salts have high-spin configurations. They contain seven-membered rings.

Im Vergleich zur aliphatischen Aminogruppe zeigt die aromatische eine geringere Tendenz zur koordinativen Betätigung. Es sind jedoch eine ganze Reihe von Kombinationen aromatischer Amine mit Übergangsmetallsalzen bekannt. So vermag in beschränktem Umfang das Anilin<sup>1)</sup> als Ligand zu fungieren. Auch o- und p-Phenylendiamin gehen Verbindungen mit Metallsalzen ein<sup>2)</sup>. Ersteres betätigt sich dabei nach HIEBER im allgemeinen nur koordinativ einzählig. In der Naphthalinreihe wurden Komplexverbindungen des 1,8-Naphthylendiamins und seiner Sulfonsäuren von PFEIFFER<sup>3)</sup> untersucht. Daß auch Aminoderivate des Diphenyls zur Koordination an

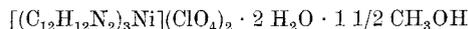
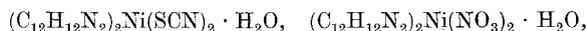
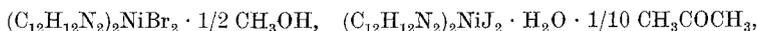
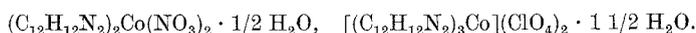
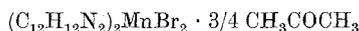
<sup>1)</sup> Zum Beispiel H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER, Z. anorg. Chem. **46**, 361 (1905).

<sup>2)</sup> W. HIEBER, C. SCHLIESZMANN u. K. RIES, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 89 (1929); W. HIEBER u. K. RIES, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 105 (1929).

<sup>3)</sup> P. PFEIFFER, H. BÖTTCHER, W. PRÄTORIUS u. LI MOU KWAN, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 97 (1937).

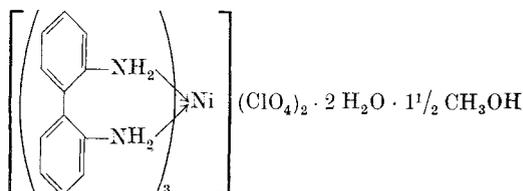
Übergangsmetalle befähigt sind, zeigte SPACU<sup>4)</sup> mit der Darstellung entsprechender Benzidinkomplexverbindungen.

Wir stellten eine Reihe von Komplexsalzen mit 2,2'-Diaminodiphenyl als Liganden her. Hier liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Ausbildung eines Chelatringes günstiger als im Falle des Benzidins. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen lassen sich auch zwanglos deuten, wenn man annimmt, daß das 2,2'-Diaminodiphenyl als zweizähliger Ligand fungiert. Dabei resultiert ein siebengliedriger komplexocyclischer Ring. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt:



$C_{12}H_{12}N_2 = 2,2'$ -Diaminodiphenyl.

Aus der Zusammenstellung erkennt man, daß im allgemeinen der Verbindungstyp  $(C_{12}H_{12}N_2)_2MeX_2$  angestrebt wird. Bei der Umsetzung mit Kobalt- und Nickelperchlorat-hexahydrat bilden sich dagegen Komplexe der Art  $[(C_{12}H_{12}N_2)_3Me](ClO_4)_2$ . Dieser Typ ist dabei so bevorzugt, daß er bereits bei einem Verhältnis Ligand:Metallion = 2:1 entsteht. Dem blauen Nickelkomplex kommt dabei die folgende Struktur zu:



Umgekehrt war es bei Anwendung des Kupferperchlorat-hexahydrates selbst bei einem Verhältnis Ligand:Kupferion = 3:1 nicht möglich, Verbindungen zu erhalten, in denen drei Ligandmolekeln im Komplex gebunden sind.

Gegen Wasser nimmt die Beständigkeit der Substanzen vom Mangan zum Kupfer zu. Die Manganverbindung wurde schon bei Zimmertemperatur

<sup>4)</sup> Vgl. dazu C. GH. MACAROVICI, An. ştiinţ. Univ. "Al I. Cuza", Iaşi, Sect. I 6, 883 (1960).

unter Abscheidung des Liganden zerlegt, während die Kupferkomplexe sogar in der Wärme gegen Wasser beständig waren und sich teilweise mit olivgrüner Farbe lösten.

Kobalt(III)-Komplexe mit 2,2'-Diaminodiphenyl als Liganden wurden bereits von MIDDLETON<sup>5)</sup> beschrieben. Er stellte das orangefarbene  $[(C_{12}H_{12}N_2)Coen_2]Cl_3$  und das grüne  $[(C_{12}H_{12}N_2)_2CoCl_2]Cl$  dar. MACAROVICI beschrieb in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung<sup>5a)</sup> 2,2'-Diaminodiphenyl-metallkomplexe der Form  $(C_{12}H_{12}N_2)_2MeCl_2$  (Me = u. a. Mn, Co, Ni und Cu), die dem auch von uns gefundenen Typ entsprechen und im übrigen im Falle des Kupfers bereits 1955 von dem einen von uns<sup>5b)</sup> dargestellt wurden.

Wie die Untersuchung des magnetischen Verhaltens der Substanzen ergab, handelte es sich in allen Fällen um magnetisch normale Komplexe. Die gemessenen Momentwerte der Kobalt- ( $\mu_{\text{eff}} = 4,89 - 4,99$  B. M.) und Nickelverbindungen ( $\mu_{\text{eff}} = 3,07 - 3,34$  B. M.) lassen auf oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom schließen, da in diesem Falle bei den Kobalt(II)-Verbindungen ein Bahnmomentbeitrag zu erwarten ist, der bei oktaedrischen Nickel(II)-komplexen fehlen sollte.

Auch aus der Lage der Absorptionsbande der C—N-Valenzschwingung des Rhodanidions im IR-Spektrum des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(SCN)_2 \cdot H_2O$  darf man folgern, daß die SCN-Gruppe direkt an das Nickel gebunden ist. Die Absorptionsbande liegt im festen Zustand bei  $2110\text{ cm}^{-1}$ , und ist damit im Vergleich zum freien Rhodanidion<sup>6)</sup> ( $\nu_{C-N} = 2053\text{ cm}^{-1}$ ) nach größeren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung ist charakteristisch für eine komplexe Bindung des Rhodanidions<sup>7)</sup>, die bei den Elementen der ersten Übergangsperiode nach allem über das N-Atom erfolgt.

Eine Bestätigung erfährt diese Auffassung durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(SCN)_2 \cdot H_2O$  zeigt in Dimethylformamid (DFA) bei 25 °C folgende molare Leitfähigkeiten:

c:	0,048	0,0096	0,0048	Mol l <sup>-1</sup>
$\Lambda_c$ :	18,6	36,5	45,8	$\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ Mol}^{-1}$

Zum Vergleich die Werte für KSCN in DFA bei 25 °C:

c:	0,05	0,0047	0	Mol l <sup>-1</sup>
$\Lambda_c$ :	63,7	80,0	90,3	$\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ Mol}^{-1}$

<sup>5)</sup> Vgl. J. C. BAILAR, Jr., *The Chemistry of the Coordination Compounds*, p. 256, New York 1956.

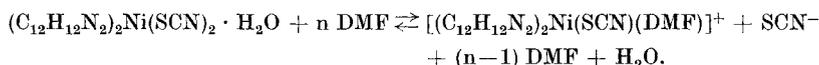
<sup>5a)</sup> C. GH. MACAROVICI u. G. SCHMIDT, *Rev. Roumaine Chim.* **9**, 397 (1964).

<sup>5b)</sup> W. JEHN, Diplomarbeit, Jena 1955.

<sup>6)</sup> L. H. JONES, *J. chem. Physics* **25**, 1069 (1956).

<sup>7)</sup> K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p. 173, New York, London 1963. M. M. CHAMBERLAIN u. J. C. BAILAR, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6412 (1959); P. C. H. MITCHELL u. R. J. P. WILLIAMS, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 1912; J. LEWIS, R. S. NYHOLM u. P. W. SMITH, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 4590.

Danach liegen im gemessenen Konzentrationsbereich die Leitfähigkeiten unter denen des KSCN<sup>8)</sup>. Dieses Ergebnis bestätigen die IR-Messungen an diesen Lösungen. Man findet in 0,05 m Lösung des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(SCN)_2 \cdot H_2O$  in DFA zwei Banden bei 2060 und 2088  $cm^{-1}$ . Erstere Bande ist dem freien Rhodanidion (eine wäßrige KSCN-Lösung besitzt eine Absorptionsbande bei 2066  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ )<sup>6)</sup>, in DFA wurde die Bande bei 2060  $cm^{-1}$  gefunden), letztere dem komplexgebundenen Rhodanid zuzuordnen. Man hat danach in Lösung folgendes Gleichgewicht zu diskutieren:



Die besonderen sterischen Verhältnisse bei 2,2'-disubstituierten Diphenylderivaten ergeben verschiedene Möglichkeiten der räumlichen Anordnung des 2,2'-Diaminodiphenyls an das Zentralatom. Die im 2,2'-Diaminodiphenyl vorhandene Behinderung der freien Drehbarkeit ist sicher nicht vollständig. Aber bereits die Einführung zweier Methylsubstituenten in 6,6'-Stellung bedingt das Auftreten atropisomerer Formen<sup>9)</sup>. Bei der Koordination des 2,2'-Diaminodiphenyls an ein Metallatom wird der Ligand in einer bestimmten Konfiguration fixiert. Das führt beispielsweise beim Bis-äthylendiamin-(2,2'-diaminodiphenyl)-kobalt(III)-kation zur Bildung von vier optischen Isomeren (zwei d,l-Paaren), die auch alle isoliert werden konnten<sup>10)</sup>.

Transanordnung der beiden Rhodanidgruppen<sup>11)</sup> im  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(SCN)_2 \cdot H_2O$  vorausgesetzt, ergibt sich für die Angliederung der beiden 2,2'-Diaminodiphenylmolekeln am Kalottenmodell nach STUART-BRIEGLER folgendes Bild:

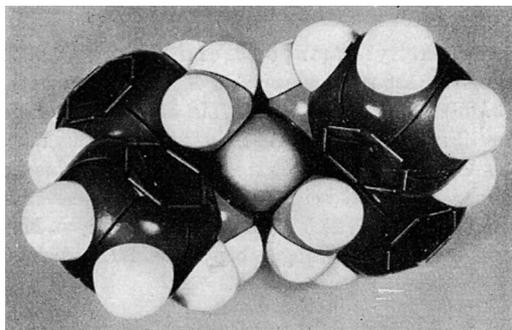


Abb. 1. Kalottenmodell des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(SCN)_2 \cdot H_2O$

<sup>8)</sup> D. P. AMES u. P. G. SEARS, J. physic. Chem. **59**, 16 (1955).

<sup>9)</sup> J. MEISENHEIMER u. M. HÖRING, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1425 (1927).

<sup>10)</sup> F. McCULLOUGH, Jr., J. C. BAILAR, Jr., J. Amer. chem. Soc. **78**, 714 (1956).

<sup>11)</sup> s. S. 248.

Das führt zu der Konsequenz, daß, je nachdem ob zwei identische oder spiegelbildlich symmetrische Konfigurationen des Liganden am Metallatom gebunden werden, die Molekel als Ganzes in zwei asymmetrischen und einer symmetrischen Form existieren sollte.

### Experimenteller Teil

Die Komplexverbindungen wurden durch Umsetzung des 2,2'-Diaminodiphenyls mit den entsprechenden wasserfreien Metallsalzen bzw. deren Hydraten in Aceton oder Methanol als Lösungsmittel dargestellt. Sie fielen unter diesen Bedingungen analysenrein an. Die Präparation der Kobalt(II)-Komplexe erfolgte unter Luftausschluß.

Zur Analyse wurde die organische Substanz mit konz.  $H_2SO_4$  und Perhydrol zerstört, Mangan als Phosphat und Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt und Kupfer jodometrisch titriert. Das Kobalt wurde direkt in der mit Ammonacetat gepufferten salzsauren Lösung der Komplexverbindungen mit ÄDTE gegen Xylenorange als Indikator titriert. Analog konnte auch Nickel in ammoniakalischer Lösung direkt gegen Murexid titriert werden. Bromid, Jodid und Rhodanid wurden nach VOLLHARD, Chlorid gravimetrisch als  $AgCl$  bestimmt. Nitrat und Perchlorat wurden nach Abscheidung von Ligand und Metallion durch verdünntes  $NaOH$  mit Nitronacetat gefällt.

Die IR-Spektren wurden (soweit nicht anders bemerkt nach der Nujol-Technik) mit dem UR 10 der Fa. Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Zur Messung der Absorptionsspektren im Sichtbaren diente ein UNICAM-Spektralphotometer SP. 700. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte unter Verwendung eines Meßgenerators mit Wechselstrom von 1000 Hz mit der WHEATSTONE-Brücke. Die magnetischen Momente wurden nach dem GOUY-Prinzip gemessen<sup>12)</sup>.

2,2'-Diaminodiphenyl. Das Diamin wurde durch Reduktion von 2,2'-Dinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure gewonnen<sup>13)</sup>. Zur Reinigung wurde das 2,2'-Diaminodiphenyl im Vakuum destilliert ( $Sdp._3 = 179-181^\circ C$ ) und aus Äther umkristallisiert. Farblose Platten, Schmp.  $77-78^\circ C$ . Die in  $CCl_4$  gelöste Substanz zeigte im IR-Spektrum zwei starke Banden bei  $3390$  und  $3478\text{ cm}^{-1}$ , die der symmetrischen und asymmetrischen  $NH_2$ -Valenzschwingung zugeordnet wurden<sup>14)</sup>.

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-manganbromid.  $4,3\text{ g}$  ( $0,02\text{ Mol}$ )  $MnBr_2$  (hochvakuumsublimiert) wurden in  $150\text{ ml}$  Aceton (über  $K_2CO_3$  getrocknet) gelöst und zu einer Lösung von  $7,4\text{ g}$  ( $0,04\text{ Mol}$ ) 2,2'-Diaminodiphenyl in  $250\text{ ml}$  Aceton gegeben. Es schied sich  $11,3\text{ g}$  einer reinweißen, feinkristallinen Substanz aus, die mit Aceton und Äther gewaschen wurden. Die Verbindung enthielt Aceton gebunden, das sich im IR-Spektrum durch eine Bande mittlerer Intensität bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) zu erkennen gab und auch als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp.  $125,5^\circ C$ ) nachgewiesen werden konnte. Das gebundene Aceton wurde bei  $100^\circ C$  fast quantitativ abgegeben; dabei färbte sich die Substanz schwach bräunlich.

<sup>11)</sup> Vgl. dazu M. A. PARAJ-KOŽIC, A. S. ANTZISHKINA, L. M. DICKAREVA and E. K. JUKHNOV, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 784 (1957); E. C. LINGAFELTER, Nature [London] **182**, 1730 (1958).

<sup>12)</sup> Herrn Dr. W. SEIDEL vom Institut für Anorganische Chemie der Univ. Jena danken wir für die Durchführung der magnetischen Messungen.

<sup>13)</sup> St. v. NIEMENTOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3325 (1901).

<sup>14)</sup> H. MUSSO u. G. SANDROCK, Chem. Ber. **97**, 2076 (1964).

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2MnBr_2 \cdot 3/4 CH_3COCH_3$

Mn: gef. 8,96 (ber. 8,77); Br: gef. 25,52% (ber. 25,50); N: gef. 8,99% (ber. 8,94);  $CH_3COCH_3$  aus Gewichtsverlust: gef. 6,1% (ber. 6,95).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 14350 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (293,5°K),  $\mu_{eff} = 5,90 \text{ B. M.}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-kobalt(II)-bromid. Zur erwärmten Lösung von 4,4 g (0,02 Mol)  $CoBr_2$  in 100 ml absolutem Methanol wurde die erwärmte Lösung von 7,4 g (0,04 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl in 200 ml absolutem Methanol zugefügt. Es schieden sich 8,3 g einer rosavioletten, feinkristallinen Substanz ab.

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2CoBr_2 \cdot 1/4 CH_3OH$

Co: gef. 9,95% (ber. 9,90); Br: gef. 26,79% (ber. 26,85); N: gef. 9,46% (ber. 9,41).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 10060 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (291,6°K),  $\mu_{eff} = 4,94 \text{ B. M.}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-kobalt(II)-rhodanid-hydrat. Die Lösung von 4,6 g (0,02 Mol)  $Co(SCN)_2 \cdot 3 H_2O$  in 100 ml Aceton wurde mit einer Lösung von 7,4 g (0,04 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl in 150 ml Methanol versetzt und die sich abscheidende feinkristalline, violettrosafarbene Substanz wie üblich isoliert. Ausbeute 6,5 g.

Im IR-Spektrum starke Absorptionsbande bei  $2098 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ ).

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Co(SCN)_2 \cdot H_2O$

Co: gef. 10,48% (ber. 10,49); SCN: gef. 20,75% (ber. 20,68); N: gef. 14,94% (ber. 14,97).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 9770 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (293,8°K),  $\mu_{eff} = 4,89 \text{ B. M.}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-kobalt(II)-nitrat-halbhydrat. Aus den vereinigten Lösungen von 5,8 g (0,02 Mol)  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in 40 ml Aceton und 7,4 g (0,04 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl in 60 ml Aceton schied sich ein feinkristallines, kräftig rosafarbenes Pulver ab. Ausbeute 9,9 g.

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Co(NO_3)_2 \cdot 1/2 H_2O$

Co: gef. 10,47% (ber. 10,52);  $NO_3$ : gef. 21,88% (ber. 22,13); N: gef. 15,06% (ber. 15,00).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 10220 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (292,0°K),  $\mu_{eff} = 4,98 \text{ B. M.}$

Tris-[2,2'-diaminodiphenyl]-kobalt(II)-perchlorat-eineinhalbhydrat.

Aus den vereinigten Lösungen von 5,5 g (0,03 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl in 50 ml absolutem Methanol und 3,7 g (0,01 Mol)  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  in 20 ml absolutem  $CH_3OH$  schieden sich beim Stehen im Kühlschrank 4,7 g rote Kristalle ab. Diese neigten dazu, beim Waschen mit Äther pulvrig zu zerfallen.

Analyse des  $[(C_{12}H_{12}N_2)_3Co](ClO_4)_2 \cdot 1 1/2 H_2O$

Co: gef. 6,81% (ber. 7,04);  $ClO_4$ : gef. 23,62% (ber. 23,75) N: gef. 9,79% (ber. 10,03); C, H: gef. 51,40% C; 4,98% H (ber. 51,62 C; 4,69 H).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 10150 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (291,6°K),  $\mu_{eff} = 4,99 \text{ B. M.}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-nickelbromid. 2,9 g (0,016 Mol) des Liganden wurden in 250 ml absolutem Methanol gelöst, erwärmt und mit einer Lösung von 1,75 g (0,008 Mol)  $NiBr_2$  in 420 ml Aceton versetzt. Es resultierten 3,4 g einer hellblaugrünen Substanz.

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2NiBr_2 \cdot 1/2 CH_3OH$

Ni: gef. 9,75% (ber. 9,73); Br: gef. 26,51% (ber. 26,50); N: gef. 9,48% (ber. 9,29).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 4410 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (292,0°K),  $\mu_{eff} = 3,34 \text{ B. M.}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-nickeljodid-hydrat. Zur Lösung von 7,4 g (0,04 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl in 200 ml Aceton wurden 150 ml einer acetonischen Nickeljodidlösung, die 8,4 g (0,02 Mol)  $NiJ_2 \cdot 6 H_2O$  enthielten, zugesetzt. Die sich alsbald abscheidende, gelbgrüne feinkristalline Substanz wurde mit Aceton und Äther gewaschen. Ausbeute 10,0 g. Die Substanz enthielt noch etwas Aceton, das sich im IR-Spektrum durch eine schwache Bande bei  $1720 \text{ cm}^{-2}$  ( $\nu_{C=O}$ ) bemerkbar machte und auch als 2,4-Dinitro-

phenylhydrazon (Schmp. 125 °C) nachgewiesen werden konnte. Es wurde bei 100° vollständig abgegeben.

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2NiJ_2 \cdot H_2O \cdot 1,10 CH_3COCH_3$

Ni: gef. 8,36% (ber. 8,33); J: gef. 35,87% (ber. 36,01); N: gef. 8,03% (ber. 7,95);  $CH_3COCH_3$  aus Gewichtsverlust: gef. 0,8% (ber. 0,82).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 4020 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (292,3 °K),  $\mu_{eff} = 3,21 \text{ B. M.}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-nickelrhodanid-hydrat. 7,4 g (0,04 Mol) des Liganden wurden in 250 ml Methanol gelöst, erwärmt und mit einer Lösung von 4,6 g (0,02 Mol)  $Ni(SCN)_2 \cdot 3 H_2O$  in 100 ml Methanol versetzt. Der Komplex schied sich in Form eines ultramarinfarbenen, feinkristallinen Niederschlages ab. Ausbeute 10,5 g. Im IR-Spektrum starke Absorptionsbande bei 2110  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ ) und Bande geringer Intensität bei 2060  $\text{cm}^{-1}$ . In DFA (Lösungsmittelkompensation) zwei Banden bei 2060 und 2088  $\text{cm}^{-1}$ .

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(SCN)_2 \cdot H_2O$

Ni: gef. 10,50% (ber. 10,45); SCN: gef. 20,73% (ber. 20,69); N: gef. 14,61% (ber. 14,97).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 3730 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (292,4 °K),  $\mu_{eff} = 3,09 \text{ B. M.}$

Leitfähigkeiten in DFA bei 25 °C ( $k = 0,20 \text{ cm}^{-1}$ )

$(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(SCN)_2 \cdot H_2O$ :

KSCN:

c: 0,048 0,0096 0,0048  $\text{Mol l}^{-1}$

c: 0,05  $\text{Mol l}^{-1}$

R: 224 572 909  $\Omega$

R: 62,8  $\Omega$

$\kappa$ : 0,893 0,350 0,220  $\cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\kappa$ : 3,185  $\cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$A_c$ : 18,6 36,5 45,8  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$

$A_c$ : 63,7  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-nickelnitrat-hydrat. 7,4 g (0,04 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl in 100 ml Methanol wurden mit einer Lösung von 5,8 g (0,02 Mol)  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in 50 ml Methanol versetzt. Ausbeute 8,0 g eisblauer Kriställchen.

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O$

Ni: gef. 10,16% (ber. 10,31);  $NO_3$ : gef. 21,51% (ber. 21,79);  $H_2O$  (Gew.-Verlust 100°): gef. 3,1% (ber. 3,17); N: gef. 14,60% (ber. 14,77).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 4010 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (291,8 °K),  $\mu_{eff} = 3,18 \text{ B. M.}$

Tris-[2,2'-diaminodiphenyl]-nickelperchlorat-dihydrat-methanoladdukt. 5,5 g (0,03 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl wurden in 100 ml absolutem Methanol gelöst und mit einer Lösung von 3,7 g (0,01 Mol)  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  in 30 ml absolutem  $CH_3OH$  versetzt. Aus der blauen Lösung schieden sich 6,2 g derbe, eisblaue Kriställchen ab. Mit hellblauer Farbe in Aceton und Nitromethan löslich. Die Verbindung zeigt im Sichtbaren in acetonischer Lösung zwei Absorptionsbanden bei 9600 und 16200  $\text{cm}^{-1}$ .

Analyse des  $[(C_{12}H_{12}N_2)_3Ni](ClO_4)_2 \cdot 2 H_2O \cdot 1\frac{1}{2} CH_3OH$

Ni: gef. 6,60% (ber. 6,56);  $ClO_4$ : gef. 22,26% (ber. 22,24); C, H: gef. 50,44% C; 5,01% H (ber. 50,36 C; 5,18 H); N: gef. 9,22% (ber. 9,40).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 3510 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (292,9 °K),  $\mu_{eff} = 3,07 \text{ B. M.}$

Bis-[2,2'-diaminodiphenyl]-kupfer(II)-chlorid. Zur erwärmten Lösung von 7,4 g (0,04 Mol) des Liganden in einer Mischung von 300 ml Methanol und 150 ml Wasser wurde die Lösung von 3,4 g (0,02 Mol)  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  in 200 ml Methanol/Wasser (1:1) zugefügt. Aus der dunkelolivgrünen Lösung schieden sich 9,0 g einer feinkristallinen, olivgrünen Substanz ab.

Analyse des  $(C_{12}H_{12}N_2)_2CuCl_2$

Cu: gef. 12,63% (ber. 12,63); Cl: gef. 13,97% (ber. 14,10); N: gef. 11,21% (ber. 11,14).

$\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 0180 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  (293,4 °K),  $\mu_{eff} = 1,80 \text{ B. M.}$

Bis-[2, 2'-diaminodiphenyl]-kupfer(II)-perchlorat-hydrat. Die Lösung von 7,4 g (0,04 Mol) 2, 2'-Diaminodiphenyl in 100 ml absolutem Methanol wurde mit einer Lösung von 7,4 g (0,02 Mol)  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 75 ml absolutem  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzt. Es resultierte eine tieffarbige, olivgrüne Lösung, aus der sich kleine, fast schwarze Kriställchen abschieden. Mit wenig Methanol gewaschen, Ausbeute 8,5 g. Mit olivgrüner Farbe in Wasser und Alkoholen löslich, auch in Tetrahydrofuran und selbst in Essigester etwas löslich. Die Substanz blieb bei  $120^\circ$  gewichtskonstant.

Analyse des  $[(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

Cu: gef. 9,75% (ber. 9,79);  $\text{ClO}_4$ : gef. 30,68% (ber. 30,65); C, H: gef. 44,44% C; 4,10% H (ber. 44,42 C; 4,04 H); N: gef. 8,91% (ber. 8,63).

$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = 1050 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  ( $292,1^\circ\text{K}$ ),  $\mu_{\text{eff}} = 1,80 \text{ B.M.}$

Jena, Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft, und Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1965.