Die Kristallstruktur von Hexa- μ -chloro- μ_4 oxo-tetrakis[hexamethylentetraminkupfer(II)], [Cu₄Cl₆O(C₆H₁₂N₄)₄], einem Kupfer(II)-Komplex mit Berylliumoxoacetat-ähnlicher Struktur

The Crystal Structure of Hexa- μ -chloro- μ_4 -oxo-tetrakis [hexamethylenetetraminecopper-(II)], [Cu₄Cl₆O(C₆H₁₂N₄)₄], a Copper(II) Complex with a Structure Related to that of Beryllium Oxoacetate

Joachim Pickardt* und Norbert Rautenberg Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Str. des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **37b**, 1355–1357 (1982); eingegangen am 28. Juni 1982

Copper(II) Complexes, Chloro Complexes, Hexamethylenetetramine, X-ray

By reaction of solutions of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and hexamethylenetetramine, $C_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, in acetone, a complex [Cu₄Cl₆O(C₆H₁₂N₄)] could be obtained as single crystals. An X-ray analysis shows that the complex has a structure related to that of basic beryllium acetate. An oxygen atom is tetrahedrally surrounded by four copper atoms which, together with six chlorine atoms, form an adamantane-like core. Each copper atom is bonded *via* a nitrogen atom to a hexamethylenetetramine molecule.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Reaktion von Hexamethylentetramin ("HMTA") mit Halogeniden und Pseudohalogeniden der Metalle der 1. und 2. Nebengruppe [1, 2] haben wir uns auch mit der Reaktion dieses Amins mit Kupfer(II)chlorid beschäftigt. Daß CuCl₂ mit HMTA reagiert, ist schon lange bekannt. Gibt man zu einer gesättigten, wäßrigen Lösung von CuCl₂ eine konzentrierte HMTA-Lösung, so fällt sofort ein braungelber, käsiger Niederschlag, der nach Vanino und Schinner [3] die Zusammensetzung 2CuCl₂ · C₆H₁₂N₄ besitzt. Nach Duff und Bills [4] handelt es sich dabei jedoch um eine basische Verbindung der Zusammensetzung Cu(OH)Cl₄ · CuCl₂ · C₆H₁₂N₄ · H₂O.

Wir haben nun versucht, durch geeignete Reaktionsführung, z.B. Ineinanderdiffundierenlassen der Lösungen, ein kristallines Reaktionsprodukt zu erhalten, was jedoch bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel nicht gelang. Schließlich erhielten wir durch Diffusion gesättigter Lösungen von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und HMTA in Aceton eine geringe Menge kleiner, brauner Kristalle.

Da die Substanzmenge für eine chemische Analyse nicht ausreichte, haben wir zur Charakterisierung der Verbindung eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Es erwies sich, daß die von uns hergestellte Verbindung mit keiner der oben genannten identisch ist, sondern die Zusammensetzung $Cu_4Cl_6O(C_6H_{12}N_4)_4$ besitzt. Da die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Verbindung eine recht interessante Struktur aufweist, erscheint uns eine Beschreibung der Ergebnisse gerechtfertigt.

Die Verbindung kristallisiert monoklin, die Gitterkonstanten betragen a = 1941,7(9) pm, b =978,8(6) pm, c = 2279,2(9) pm und $\beta = 116,08(3)^\circ$, die Raumgruppe ist A2/a (Nichtstandardaufstellung von C2/c, Nr. 15). Aus der experimentellen Dichte von 1,76 g/cm³ ergibt sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu Z=4, die damit berechnete Röntgendichte beträgt 1,78 g|cm³. Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsmessung wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ unter Verwendung von monochromatischer MoKa-Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Für die Messung wurde ein Kristall der ungefähren Abmessungen $0.08 \times 0.1 \times 0.2$ mm verwendet. Es wurden 3426 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 50^{\circ}$ nach der ω -Scan-Methode vermessen, von denen 1914 mit Intensitäten $I \ge 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Daten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (CRYSTAN [5]) gelöst. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Positionen der H-Atome wurden unter Annahme von sp³-Hybridisierung der Kohlenstoffatome berechnet und mit festen Temperaturfaktoren von $8.0 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 0,064.

Die Atomparameter sind in Tab. I, Bindungslängen und -winkel in Tab. II zusammengestellt*. Die Strukturanalyse ergab, daß es sich bei der Verbindung um einen vierkernigen Kupfer(II)-Komplex der Zusammensetzung $Cu_4Cl_6O(C_6H_{12}N_4)_4$ handelt, der in seiner Struktur der des Berylliumoxoacetats ähnelt. Die Kupferatome und die Chloratome spannen ein adamantanartiges Gerüst auf (vgl. Abb. 1). Das Molekül besitzt die Symmetrie C_{2v} , zwei Chloratome, Cl(2) und Cl(4), besetzen spezielle Lagen auf einer Spiegelebene. Der mittlere Kupfer-Chlor-Abstand beträgt 241 pm, der Mittelwert für die Cl-Cu-Cl-Bindungswinkel 119°, für die Cu-Cl-Cu-Winkel 80°.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Pickardt. 0340-5087/82/1000-1355/\$ 01.00/0

^{*} Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren und der berechneten Wasserstoffpositionen sowie eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort angefordert werden unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50221, des Autors und des Zeitschriftenzitats.

Atom	x	y	z	B_{EQ} *
Cu(1)	2781(1)	3791(1)	4462(1)	1,84(3)
Cu(2)	1653(1)	1504(1)	4483(1)	2,13(3)
Cl(1)	1661(1)	2750(3)	3564(1)	2,97(7)
Cl(2)	2500(0)	5687(3)	5000(0)	2,67(11)
Cl(3)	3997(1)	2658(3)	4979(1)	3,58(9)
Cl(4)	2500(0)	-344(4)	5000(0)	7,27(13)
0	2500(0)	2652(8)	5000(0)	1,65(21)
C(1)	-311(6)	-667(10)	2703(5)	2,86(31)
C(2)	-701(5)	844(11)	3554(5)	3,01(31)
C(3)	599(5)	- 788(10)	4351(5)	2,94(30)
C(4)	1002(5)	-585(10)	3485(5)	2,28(27)
C(5)	72(5)	1005(9)	3538(5)	1,98(26)
C(6)	204(5)	-2421(10)	3499(5)	3,00(27)
C(7)	3704(5)	5969(10)	4260(5)	2,87(29)
C(8)	4145(6)	5905(11)	3437(6)	2,67(31)
C(9)	3357(5)	4094(9)	3492(5)	2,32(26)
C(10)	3197(6)	7533(11)	3369(5)	2,75(28)
C(11)	2389(5)	5786(9)	3408(5)	2,67(27)
C(12)	2874(6)	5678(12)	2619(5)	3,75(36)
N(1)	798(4)	239(7)	3949(4)	1,92(20)
N(2)	-558(4)	111(8)	3127(4)	2,65(23)
N(3)	383(4)	-1471(8)	3079(4)	2,63(20)
N(4)	- 21(4)	-1690(8)	3945(4)	2,61(23)
N(5)	3894(4)	6801(8)	3827(4)	2,71(23)
N(6)	3545(5)	4925(9)	3044(4)	2,57(25)
N(7)	2580(5)	6600(9)	2968(4)	3,11(24)
N(8)	3062(4)	4972(8)	3881(4)	1,79(20)

Tab. I. Atomparameter mit Standardabweichungen.

Das Sauerstoffatom befindet sich im Inneren des Kupfer-Chlor-,,Käfigs". Es ist fast exakt tetraedrisch koordiniert. Der Mittelwert für die Cu–O–Cu-Winkel beträgt 109,2°, der mittlere Cu–O–Abstand 191 pm.

Jedes Kupferatom ist ferner an ein Stickstoffatom je eines HMTA-Moleküls gebunden. Der mitt-



Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Komplexes. Die Wasserstoffatome an den HMTA-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Symmetrie-code: ' = 1/2-x, y, -z.

$\begin{array}{c} {\rm Cu}(1){\rm -Cl}(1) \\ {\rm Cu}(1){\rm -Cl}(2) \\ {\rm Cu}(1){\rm -Cl}(3) \\ {\rm Cu}(2){\rm -Cl}(1) \\ {\rm Cu}(2){\rm -Cl}(3) \\ {\rm Cu}(2){\rm -Cl}(4) \end{array}$	$245,7(3) \\ 241,5(3) \\ 239,7(3) \\ 242,9(3) \\ 239,5(3)$	N(4)-C(2) N(4)-C(3) N(4)-C(6) N(5)-C(7) N(5)-C(7)	147,9(14) 145,2(14) 145,8(14) 144,7(13)
$\begin{array}{c} {\rm Cu}(1) - {\rm Cl}(2) \\ {\rm Cu}(1) - {\rm Cl}(3) \\ {\rm Cu}(2) - {\rm Cl}(1) \\ {\rm Cu}(2) - {\rm Cl}(3) \\ {\rm Cu}(2) - {\rm Cl}(3) \\ {\rm Cu}(2) - {\rm Cl}(4) \end{array}$	$\begin{array}{c} 241,5(3)\\ 239,7(3)\\ 242,9(3)\\ 239,5(3) \end{array}$	N(4)-C(3) N(4)-C(6) N(5)-C(7) N(5)-C(7)	145,2(14) 145,8(14) 144,7(13)
Cu(1)-Cl(3) Cu(2)-Cl(1) Cu(2)-Cl(3) Cu(2)-Cl(4)	$239,7(3) \\ 242,9(3) \\ 239,5(3)$	N(4)-C(6) N(5)-C(7) N(5)-C(2)	145,8(14) 144,7(13)
Cu(2)-Cl(1) Cu(2)-Cl(3) Cu(2)-Cl(4)	$242,9(3) \\ 239,5(3)$	N(5) - C(7)	144.7(13)
Cu(2)-Cl(3) Cu(2)-Cl(4)	239,5(3)	NTIEN CUON	
Cu(2)-Cl(4)	, , ,	N(3) - C(8)	147,4(14)
	238,0(3)	N(5) - C(10)	148,1(14)
Cu(1)-O	190.6(5)	N(6) - C(8)	147,0(15)
Cu(2) - O	191.1(5)	N(6) - C(9)	147.0(14)
Cu(1) - N(8)	200.4(8)	N(6) - C(12)	143.8(12)
Cu(2) - N(1)	199.8(8)	N(7) - C(10)	146.4(14)
N(1)-C(3)	152.0(13)	N(7) - C(11)	145.1(14)
N(1) - C(4)	151.5(13)	N(7) - C(12)	147.4(15)
N(1) - C(5)	150.6(13)	N(8) - C(7)	151.9(13)
N(2) - C(1)	146.8(13)	N(8) - C(9)	151.8(13)
N(2) - C(2)	146.0(13)	N(8) - C(11)	150.6(13)
N(2) - C(5)	146.0(13)	Cu(1)-Cu(1)'	309.2(2)
N(3) - C(1)	146.8(14)	Cu(1)-Cu(2)	314.6(2)
N(3) - C(4)	144.0(13)	Cu(1)-Cu(2)'	311.2(2)
N(3) - C(6)	148.1(14)	Cu(2)- $Cu(2)'$	309.2(2)
Cu(1) - Cl(1) - Cu(2)	80.2(1)	Cl(1)-Cu(1)-N(8)	95.0(2)
Cu(1) - Cl(2) - Cu(1)'	79.6(1)	C(1) - Cu(1) - O	84.0(2)
Cu(1) - Cl(3) - Cu(2)'	81.0(1)	N(8)-Cu(1)-O	179.0(3)
Cu(2) - Cl(4)' - Cu(2)'	81,1(1)	Cl(1)-Cu(2)-N(1)	96.1(2)
Cl(1) = Cu(1) = Cl(2)	115.3(1)	Cl(1)-Cu(2)-O	84.6(2)
Cl(1) - Cu(1) - Cl(3)	122.5(1)	N(1)-Cu(2)-O	177.6(3)
Cl(2) - Cu(1) - Cl(3)	1191(1)	Cu(1) = O = Cu(1)'	108.4(2)
Cl(1) - Cu(2) - Cl(3)'	114.2(1)	Cu(1) = O = Cu(2)	111.0(2)
Cl(1) - Cu(2) - Cl(4)	122.9(1)	Cu(1) = O = Cu(2)'	109.2(2)
Cl(3)'-Cu(2)-Cl(4)	120.6(1)	Cu(2) = O = Cu(2)'	108.0(2)
	$\begin{array}{c} {\rm Cu}(2)-{\rm Ci}(4)\\ {\rm Cu}(2)-{\rm O}\\ {\rm Cu}(2)-{\rm O}\\ {\rm Cu}(2)-{\rm N}(8)\\ {\rm Cu}(2)-{\rm N}(1)\\ {\rm N}(1)-{\rm C}(3)\\ {\rm N}(1)-{\rm C}(4)\\ {\rm N}(1)-{\rm C}(5)\\ {\rm N}(2)-{\rm C}(1)\\ {\rm N}(2)-{\rm C}(2)\\ {\rm N}(2)-{\rm C}(2)\\ {\rm N}(3)-{\rm C}(1)\\ {\rm N}(3)-{\rm C}(4)\\ {\rm N}(3)-{\rm C}(4)\\ {\rm N}(3)-{\rm C}(4)\\ {\rm N}(3)-{\rm C}(4)\\ {\rm Cu}(1)-{\rm Cl}(1)-{\rm Cu}(2)\\ {\rm Cu}(1)-{\rm Cl}(2)-{\rm Cu}(1)'\\ {\rm Cu}(1)-{\rm Cl}(3)-{\rm Cu}(2)'\\ {\rm Cu}(1)-{\rm Cl}(4)'-{\rm Cu}(2)'\\ {\rm Cl}(1)-{\rm Cu}(1)-{\rm Cl}(3)\\ {\rm Cl}(2)-{\rm Cu}(1)-{\rm Cl}(3)\\ {\rm Cl}(2)-{\rm Cu}(1)-{\rm Cl}(3)\\ {\rm Cl}(1)-{\rm Cu}(2)-{\rm Cl}(3)'\\ {\rm Cl}(1)-{\rm Cu}(2)-{\rm Cl}(4)\\ {\rm Cl}(3)'-{\rm Cu}(2)-{\rm Cl}(4)\\ \end{array}$	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{ccccc} Cu(2)-Cl(4) & 238,0(3) & N(6)-C(10) \\ Cu(1)-O & 190,6(5) & N(6)-C(8) \\ Cu(2)-O & 191,1(5) & N(6)-C(12) \\ Cu(2)-N(1) & 199,8(8) & N(7)-C(10) \\ N(1)-C(3) & 152,0(13) & N(7)-C(11) \\ N(1)-C(4) & 151,5(13) & N(7)-C(12) \\ N(1)-C(5) & 150,6(13) & N(8)-C(7) \\ N(2)-C(1) & 146,8(13) & N(8)-C(7) \\ N(2)-C(2) & 146,0(13) & Cu(1)-Cu(1)' \\ N(3)-C(1) & 146,8(14) & Cu(1)-Cu(2) \\ N(3)-C(4) & 144,0(13) & Cu(1)-Cu(2)' \\ N(3)-C(6) & 148,1(14) & Cu(2)-Cu(2)' \\ Cu(1)-Cl(2)-Cu(1)' & 79,6(1) & Cl(1)-Cu(1)-O \\ Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)' & 81,0(1) & N(8)-Cu(1)-O \\ Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)' & 81,0(1) & N(8)-Cu(1)-O \\ Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)' & 81,0(1) & N(8)-Cu(1)-O \\ Cu(1)-Cu(2)-Cu(2)' & 81,0(1) & N(8)-Cu(1)-O \\ Cu(1)-Cu(2)-Cu(2)' & 81,0(1) & Cl(1)-Cu(2)-N(1) \\ Cl(1)-Cu(1)-Cl(3) & 122,5(1) & N(1)-Cu(2)-O \\ Cl(1)-Cu(1)-Cl(3) & 119,1(1) & Cu(1)-O-Cu(1)' \\ Cl(1)-Cu(2)-Cl(4) & 122,9(1) & Cu(1)-O-Cu(2)' \\ Cl(3)'-Cu(2)-Cl(4) & 122,9(1) & Cu(1)-O-Cu(2)' \\ Cl(3)'-Cu(2)-Cl(4) & 120,6(1) & Cu(2)-O-Cu(2)' \\ \end{array}$

* $B_{eq} = 1/3(B_{11} + B_{22} + B_{33} + 2B_{13}\cos\beta).$

lere Cu–N-Abstand ist mit 200 pm deutlich kürzer als in den anderen bisher von uns untersuchten Kupfer(II)-HMTA-Komplexen (Cu–N 209–233 pm).

Die Bindungslängen im HMTA-Molekül entsprechen den Erwartungswerten [6], wobei die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und dem komplexierenden Stickstoffatom geringfügig länger sind.

Das adamantanartige Cu₄Cl₆-Gerüst mit dem tetraedrisch koordinierten Sauerstoffatom im Inneren stellt offenbar eine sehr stabile Anordnung dar; die von uns dargestellte Verbindung ist nicht das erste Beispiel für eine derartige Struktur, sondern es sind bereits einige andere vierkernige Kupfer(II)-Komplexe Cu₄Cl₆OL₄ mit verschiedenen Liganden L gefunden worden, die dieses Bauelement enthalten. So wurde ein Cuprat [(CH₃)₄N]₄[Cu₄Cl₁₀O] beschrieben [7], in dem $L = Cl^-$ ist. Auch einige Verbindungen von analogem Bau mit komplizierteren Liganden L sind bekannt, nämlich L=Triphenylphosphinoxid [8], L = 2-Methylpyridin [9] sowie eine Verbindung, in der drei Liganden L = N-Methylpyrrolidin-2-on sind und als vierter Ligand ein Wassermolekül fungiert [10]. Die Bindungslängen und -winkel im Cu₄Cl₆O-Gerüst in diesen

Verbindungen sind mit den im HMTA-Komplex gefundenen Werten vergleichbar; lediglich im 2-Methylpyridin-Komplex, in dem das Gerüst infolge intramolekularer Wechselwirkungen stark verzerrt ist, findet man zum Teil wesentlich abweichende Bindungslängen und -winkel.

Komplexe mit einem Cu₄Cl₆O-Grundgerüst sollen auch als katalytisch wirksame Zwischenprodukte bei der oxydativen Kupplung von aromatischen Aminen oder Phenolen mit O₂ unter Verwendung von Kupfer(I)-chlorid als Katalysator in Pyridin oder N-Methylpyrrolidin-2-on als Lösungsmittel entstehen [11]. Wir haben in diesem Zusammenhang qualitative Untersuchungen durchgeführt, die zeigen sollten, ob auch der HMTA-Komplex eine solche katalytische Aktivität zeigt; es konnte jedoch keine derartige Wirkung festgestellt werden.

Die Struktur wurde während des Workshops der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, Erlangen 1982, gelöst. Herrn Prof. H. Burzlaff danken wir für sein Interesse und die freundliche Bereitstellung von Rechenmöglichkeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

- J. Pickardt und Th. Schendler, Z. Naturforsch. 37b, 930 (1982).
- [2] J. Pickardt, Z. Naturforsch. 37b, 110 (1982).
- [3] L. Vanino und A. Schinner, Arch. Pharm. 252, 451 (1914).
- [4] J. C. Duff und E. J. Bills, J. Chem. Soc. (London) 1929, 411.
- [5] H. Burzlaff, R. Böhme und M. Gomm, CRY-STAN, Erlangen 1977.
- [6] L. N. Becka und D. W. J. Cruickshank, Proc. Royal Soc. A 273, 435 (1963).
- [7] J. A. Bertrand und J. A. Kelley, Inorg. Chem. 8, 1982 (1969).
- [8] J. A. Bertrand, Inorg. Chem. 6, 495 (1967).
- [9] N. S. Gill und M. Sterns, Inorg. Chem. 9, 1619 (1970).
- [10] M. R. Churchill und F. J. Rotella, Inorg. Chem. 18, 853 (1979).
- [11] G. Davies, M. F. El-Shazly und M. W. Rupich, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1045.