

# Metallkomplexe mit Hexamethylenetetramin als Ligand, VI [1] Kristallstruktur von Bis-hexamethylenetetramin-bisisocyanatokupfer(II), [Cu(NCO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

Metal Complexes with Hexamethylenetetramine as a Ligand, VI [1]  
Crystal Structure of Bis-hexamethylenetetramine-bisisocyanatocopper(II),  
[Cu(NCO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

Joachim Pickardt\* und Norbert Rautenberg

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **37b**, 1569–1572 (1982); eingegangen am 6. September 1982

Cupric Complexes, Isocyanato Complexes, Hexamethylenetetramine, Crystal Structure

Crystals of the complex [Cu(NCO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] could be obtained by reaction of copper(II)nitrate, hexamethylenetetramine, and KNCO in CHCl<sub>3</sub> as a solvent. The crystals are triclinic, space group C $\bar{1}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1373.1(9)$ ,  $b = 2083.1(9)$ ,  $c = 642.6(3)$  pm,  $\alpha = 91.05(4)$ ,  $\beta = 90.54(6)$ ,  $\gamma = 107.39(6)^\circ$ . The copper atom is bonded to two terminal cyanato groups *via* the nitrogen atoms, and to two hexamethylenetetramine molecules. In the solid state the coordination of the copper atom is, however, tetragonal pyramidal, because there is an additional, rather long bond to one of the hexamethylenetetramine molecules of the neighbouring complex unit, resulting in the formation of chains.

## Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen an Komplexen des Hexamethylenetetramins, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> („HMTA“), haben wir eine Anzahl von Kupfer(II)-Komplexen mit diesem Amin und Halogenid- oder Pseudohalogenid-Ionen als Liganden hergestellt und die Kristall- und Molekülstrukturen aufgeklärt. Dabei erwies sich der Thiocyanato-Komplex K[Cu(NCS)<sub>3</sub>HMTA<sub>2</sub>] als besonders interessant, da das Kupferatom im Komplexanion nahezu trigonalbipyramidal koordiniert ist [2]. Wir haben nun versucht, entsprechende Komplexe mit dem Cyanat-Ion als Liganden zu synthetisieren. Während jedoch Komplexe mit NCS<sup>-</sup> oder N<sub>3</sub><sup>-</sup> leicht durch Umsetzen wäßriger Lösungen von Kupfer(II)-Salzen mit HMTA und Alkalipseudohalogeniden erhalten werden (die Komplexe kristallisieren beim Stehenlassen aus den Lösungen aus), gelang uns die Darstellung von Cyanato-Komplexen auf diese Weise nicht, da sich die Lösungen bereits nach kurzer Zeit unter Hydrolyse des Cyanat-Ions zersetzen.

Wir beobachteten nun, daß Kupfer(II)-Salze mit KNCO und HMTA in Chloroform als Lösungsmittel reagieren, wobei grüne Lösungen entstehen, aus denen beim Eindunsten blaugrüne Nadeln kristallisieren. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß es

sich bei diesen Kristallen um eine Verbindung der Zusammensetzung [Cu(NCO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], Bis-hexamethylenetetramin-bis-isocyanatokupfer(II), handelt.

Komplexe Kupfer(II)-cyanate mit HMTA sind schon länger bekannt. Bereits 1928 berichtete Ripan über derartige Komplexe [3], die außerdem Wasser oder Alkohole als Liganden enthielten. Kohout *et al.* gelang die Herstellung von Komplexen der Zusammensetzung [Cu(NCO)<sub>2</sub>HMTA<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O [4]; die Autoren geben an, daß sie, abhängig von den Herstellungsbedingungen, vier verschiedene Modifikationen ( $\alpha$ - $\delta$ ) erhielten, die sich in ihren Röntgenpulverdiagrammen deutlich unterschieden. Durch Entwässern dieser Verbindungen konnten sie den Komplex [Cu(NCO)<sub>2</sub>HMTA<sub>2</sub>] in zwei Modifikationen, einer röntgenamorphen  $\alpha$ -Form und einer polykristallinen  $\beta$ -Form, erhalten. Aufgrund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen postulierten sie Strukturen für die verschiedenen Formen, es gelang ihnen jedoch in keinem Fall, Kristalle der Verbindungen zu erhalten, so daß diese Strukturvorschläge bisher nicht durch Kristallstrukturanalysen bestätigt werden konnten.

Die von uns kristallin hergestellte Verbindung ist offenbar mit der  $\beta$ -Form des genannten Komplexes identisch; Kristalle der wasserhaltigen Cyanat-Komplexe konnten wir bisher nicht erhalten. Obwohl zahlreiche Kupfer(II)cyanato-Komplexe be-

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Pickardt.  
0340-5087/82/1200-1569/\$ 01.00/0

kannt sind (vgl. [5]), wurden bisher nur wenige dieser Komplexe röntgenstrukturanalytisch untersucht.

### Experimentelles

Ein Gemisch von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , HMTA und KNCO im Molverhältnis 1:5:5 wurde mit Chloroform bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt. Die smaragdgrüne Lösung wurde vom Ungelösten abfiltriert. Diese Lösung ließen wir langsam eindunsten, wobei mehrmals von auskristallisiertem, überschüssigem HMTA abdekantiert wurde. Schließlich kristallisierte, neben restlichem HMTA, der Komplex in dunkelgrünen Nadeln, die durch Auslesen vom HMTA getrennt wurden.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{C}\bar{1}$  (Nichtstandardaufstellung von  $\text{P}\bar{1}$ ; sie wurde gewählt, um eine möglichst orthogonale Zelle zu erhalten) mit den Gitterkonstanten  $a = 1373,1(9)$  pm,  $b = 2083,1(9)$  pm,  $c = 642,6(3)$  pm,  $\alpha = 91,05(4)^\circ$ ,  $\beta = 90,54(6)^\circ$  und  $\gamma = 107,39(6)^\circ$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> wurden unter Verwendung von monochromatischer MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) die Intensitäten von 3079 unabhängigen Reflexen mit  $2\theta \leq 50^\circ$  gemessen. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Für die Strukturbestimmung wurden 2594 Reflexe mit  $|F_0| \geq 2\sigma(|F_0|)$  verwendet, die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die H-Positionen der HMTA-Moleküle wurden unter Annahme von sp<sup>3</sup>-Hybridisierung der C-Atome und C-H-Bindungslängen von 100 pm berechnet und die H-Atome mit festen Temperaturfaktoren von  $6 \cdot 10^4$  pm<sup>2</sup> dem Strukturmodell hinzugefügt. Der endgültige *R*-Wert betrug 0,048 (einschließlich „unbeobachteter“ Reflexe 0,062).

### Ergebnisse und Diskussion

Die Parameter der Nichtwasserstoffatome sind in Tab. I zusammengestellt, in Tab. II sind die Bindungslängen und in Tab. III wichtige Bindungswinkel angegeben. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung einer  $[\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{HMTA}_2]$ -Einheit, Abb. 2 die Packung in der Elementarzelle.

Im Komplex sind zwei NCO-Gruppen über die Stickstoffatome an die Kupferatome gebunden, sowie zwei HMTA-Moleküle. Im Kristall sind jedoch keine isolierten  $[\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{HMTA}_2]$ -Einheiten vorhanden, sondern eines der beiden HMTA-Moleküle fungiert als zweizähliger Brückenligand: eine kurze Kupfer-Stickstoff-Bindung von 220,8 pm Länge wird innerhalb der Komplexeinheit vom Zentral-

Tab. I. Atomparameter ( $\times 10^5$  für Cu,  $\times 10^4$  für die anderen Atome).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}^*$
Cu	49325,7(3)	21576,7(2)	30751,2(8)	3,22(2)
C(1)	2772 (2)	2228 (2)	2507 (5)	2,54(10)
C(2)	7027 (2)	2008 (2)	2417 (5)	2,96(11)
C(11)	3415 (2)	1055 (1)	5711 (5)	2,50(10)
C(12)	3454 (2)	1049 (2)	9389 (5)	2,74(10)
C(13)	5140 (2)	928 (2)	9341 (5)	2,75(11)
C(14)	5115 (2)	933 (1)	5648 (5)	2,29(10)
C(15)	3774 (2)	149 (2)	7433 (5)	2,95(11)
C(16)	4792 (2)	1844 (1)	7621 (5)	2,47(10)
C(21)	5127 (2)	3416 (2)	776 (5)	2,82(11)
C(22)	4798 (3)	4393 (2)	2202 (6)	3,48(12)
C(23)	4855 (2)	3518 (2)	4469 (5)	2,90(11)
C(24)	6457 (3)	4450 (2)	970 (6)	4,33(13)
C(25)	6189 (3)	4551 (2)	4598 (6)	4,46(13)
C(26)	6537 (2)	3572 (2)	3189 (6)	3,63(12)
O(1)	1967 (2)	2333 (2)	2304 (4)	5,40(12)
O(2)	7803 (2)	1908 (2)	1891 (4)	5,63(11)
N(1)	3551 (2)	2133 (1)	2717 (4)	2,75(9)
N(2)	6282 (2)	2087 (1)	2975 (5)	3,63(11)
N(11)	4532 (2)	1438 (1)	5633 (4)	2,11(8)
N(12)	3170 (2)	625 (1)	7511 (4)	2,51(8)
N(13)	4884 (2)	497 (1)	7453 (4)	2,48(8)
N(14)	4562 (2)	1426 (1)	9466 (4)	2,44(8)
N(21)	5410 (2)	3225 (1)	2863 (4)	2,25(8)
N(22)	5079 (2)	4244 (1)	4291 (4)	3,31(9)
N(23)	5354 (2)	4142 (1)	572 (4)	3,30(9)
N(24)	6780 (2)	4304 (1)	3034 (5)	3,97(11)

$$* B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} (a_i \cdot a_j). \quad [10^4 \text{ pm}^2].$$

Tab. II. Bindungslängen mit Standardabweichungen.

Bindung	Länge [pm]	Bindung	Länge [pm]
Cu -N(1)	188,9(3)	N(13)-C(13)	147,1(4)
Cu -N(2)	189,9(3)	N(13)-C(14)	146,6(4)
Cu -N(11)	220,8(2)	N(13)-C(15)	147,6(4)
Cu -N(21)	212,7(2)	N(14)-C(12)	148,6(4)
Cu -N(14')	271,2(3)	N(14)-C(13)	148,1(4)
		N(14)-C(16)	146,6(4)
N(1) -C(1)	114,8(4)	N(21)-C(21)	148,9(4)
C(1) -O(1)	119,2(4)	N(21)-C(23)	151,2(4)
N(2) -C(2)	114,1(5)	N(21)-C(26)	150,7(4)
C(2) -O(2)	119,3(5)	N(22)-C(22)	146,0(5)
		N(22)-C(23)	145,6(4)
N(11)-C(11)	150,2(4)	N(22)-C(25)	147,2(5)
N(11)-C(13)	149,7(4)	N(23)-C(21)	145,7(4)
N(11)-C(16)	149,9(4)	N(23)-C(22)	147,7(5)
N(12)-C(11)	145,8(4)	N(23)-C(24)	147,1(5)
N(12)-C(12)	146,2(4)	N(24)-C(24)	146,2(5)
N(12)-C(15)	146,8(4)	N(24)-C(25)	147,5(5)
		N(24)-C(26)	146,5(4)

atom zum Stickstoffatom N(11) ausgebildet, eine weitere, wesentlich längere Bindung (271,2 pm) zum Stickstoffatom N(14') eines HMTA-Moleküls der benachbarten Komplexeinheit. Im Kristall sind die Kupferatome also pentakoordiniert, es werden

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
N(1)–Cu–N(2)	169,5(1)	C(13)–N(13)–C(14)	108,1(2)
N(1)–Cu–N(11)	91,3(1)	C(13)–N(13)–C(15)	108,3(2)
N(1)–Cu–N(21)	90,7(1)	C(14)–N(13)–C(15)	108,3(2)
N(1)–Cu–N(14')	82,7(1)	C(12)–N(14)–C(13)	107,8(2)
N(2)–Cu–N(11)	91,7(1)	C(12)–N(14)–C(16)	107,8(2)
N(2)–Cu–N(21)	94,2(1)	C(13)–N(14)–C(16)	108,2(2)
N(2)–Cu–N(14')	86,9(1)	Cu–N(21)–C(21)	109,6(2)
N(11)–Cu–N(21)	135,3(9)	Cu–N(21)–C(23)	109,1(2)
N(11)–Cu–N(14')	107,2(1)	Cu–N(21)–C(26)	116,2(2)
Cu–N(1)–C(1)	169,1(3)	C(22)–N(22)–C(23)	109,0(3)
N(1)–C(1)–O(1)	179,3(4)	C(22)–N(22)–C(25)	108,6(3)
Cu–N(2)–C(2)	163,2(3)	C(23)–N(22)–C(25)	108,1(3)
N(2)–C(2)–O(2)	177,7(4)	C(21)–N(23)–C(22)	108,2(3)
Cu–N(11)–C(11)	114,1(2)	C(21)–N(23)–C(24)	107,9(3)
Cu–N(11)–C(14)	114,3(2)	C(22)–N(23)–C(24)	107,8(3)
Cu–N(11)–C(16)	106,8(2)	C(24)–N(24)–C(25)	108,4(3)
C(11)–N(12)–C(12)	108,4(2)	C(24)–N(24)–C(26)	108,1(3)
C(11)–N(12)–C(15)	108,7(2)	C(25)–N(24)–C(26)	108,8(3)
C(12)–N(12)–C(15)	109,1(2)		

Tab. III. Wichtige Bindungswinkel mit Standardabweichungen.

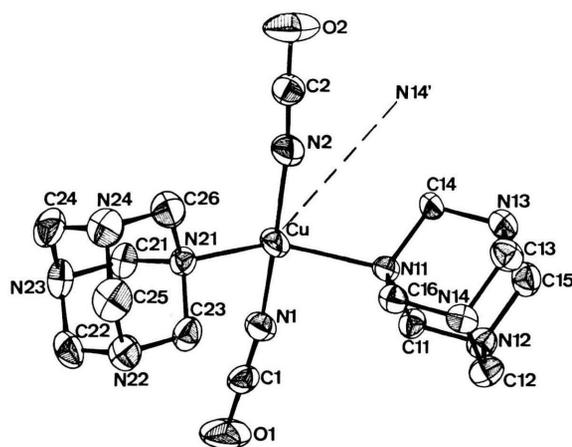
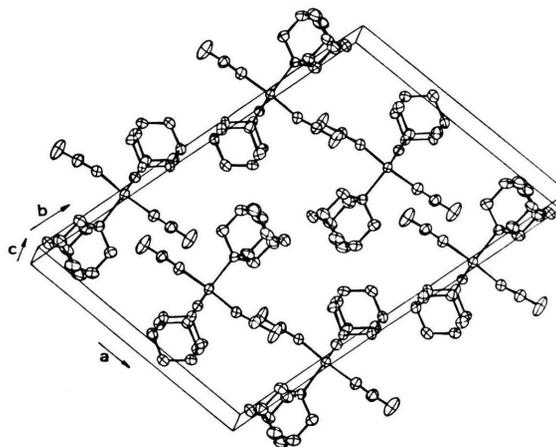
Abb. 1. Struktur der Komplexeinheit  $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2]$ . Die intermolekulare Bindung zum Stickstoffatom N(14') des entsprechenden Moleküls in der benachbarten Elementarzelle ist gestrichelt eingezeichnet.

Abb. 2. Packung der Komplexmoleküle in der Elementarzelle.

Ketten ausgebildet, die sich in Richtung der *c*-Achse durch den Kristall ziehen.

Daß das HMTA in den Cyanato-Komplexen als zweizähliger Ligand auftreten sollte, haben Kohout *et al.* bereits aus der Aufspaltung der HMTA-Banden in den IR-Spektren der Komplexe geschlossen [4]. Erstaunlich ist jedoch die Unsymmetrie der Brücke. Während der kürzere Abstand von 220,8 pm gut mit dem Cu–N-Abstand von 221,2 pm übereinstimmt, der in einem anderen HMTA-Komplex mit verbrückendem HMTA-Liganden, nämlich  $[\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\}_n\text{HMTA}]_n$ , gefunden wurde [6],

ist der intermolekulare Abstand Cu–N(14') mit 271,2 pm der längste bisher gefundene Abstand in HMTA-Kupfer(II)-Komplexen.

Das zweite HMTA-Molekül fungiert nur als einzähliger Ligand, die Kupfer-Stickstoff-Bindung Cu–N(21) ist mit 212,7 pm deutlich kürzer als die Bindung Cu–N(11) und entspricht in ihrer Länge dem Cu–N-Abstand in anderen Kupfer(II)-HMTA-Komplexen, in denen das Amin als einzähliger Ligand auftritt, z. B. im Thiocyanato-Komplex  $\text{K}[\text{Cu}(\text{NCS})_3\text{HMTA}_2]$ , in dem der entsprechende Bindungsabstand 210 pm beträgt [2].

Die NCO-Gruppen sind, wie in allen bisher röntgenstrukturanalytisch untersuchten Kupfer(II)cya-

nato-Komplexen, über die Stickstoffatome an das Kupferatom gebunden, der mittlere Cu-N-Abstand beträgt 189,4 pm, der Winkel Cu-N-C 166° (Mittelwert). Der Kupfer-Stickstoff-Abstand entspricht den Cu-N<sub>NCO</sub>-Abständen, die für terminale NCO-Liganden in einigen anderen Kupfercyanato-Komplexen gefunden wurden, z. B. in einer Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung  $\{[\text{Cu}(\text{NCO})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR})]_n\}$  (R = Methyl, Ethyl, *n*-Propyl und *n*-Butyl), in denen dieser Abstand zwischen 188 und 197 pm liegt [7-10]; die Cu-N-C-Bindungswinkel in diesen Komplexen weisen Werte zwischen 154 und 170° auf. Im Komplex  $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-Aminopyridin})_2(\text{H}_2\text{O})]$  [11] beträgt der Cu-N<sub>NCO</sub>-Abstand für terminale NCO-Gruppen 194 pm (in diesem Komplex liegen außerdem verbrückende NCO-Gruppen vor), der Winkel Cu-N-C ist dagegen mit 149° wesentlich kleiner. In allen anderen Kupfer(II)cyanato-Komplexen, deren Strukturen bisher durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt wurden, findet man keine terminalen NCO-Gruppen, sondern verbrückende Isocyanatliganden. Im Komplex  $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lutidin})]$  [12] bilden die NCO-Gruppen über das Stickstoffatom eine Brücke zwischen zwei Kupferatomen, die Sauerstoffatome bleiben unkoordiniert. In mehreren Fällen wurde eine Cyanat-Verbrückung des Typs Cu-NCO...Cu gefunden, so im oben erwähnten 3-Aminopyridin-Komplex, in der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Pyridin})_2]$  [13] und im Komplexkation  $[\text{Cu}_2(\text{NCO})_2(\text{tren})_2]^{2+}$  (tren = 2.2'.2''-Triaminotriethylamin) [14].

Die beiden Isocyanatgruppen im HMTA-Komplex besitzen innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Bindungsabstände und -winkel. Die Mittelwerte für die Bindungslängen betragen N-C 114,5 pm und

C-O 119,2 pm. Sie liegen damit im Bereich der bei anderen Isocyanat-Komplexen gefundenen Werte: Mittelwerte für die Bindungslängen in den Isocyanato(2-alkylaminoethanolato)kupfer(II)-Komplexen [7-10] N-C 1,090(7) pm, C-O 1,220(7) pm. Die NCO-Gruppen sind als linear anzusehen, der Winkel N-C-O beträgt 178,5° (Mittelwert).

Die Koordination um das Kupferatom könnte, wenn man in erster Linie die Bindungswinkel betrachtet (vgl. Tab. III), als annähernd trigonalbipyramidal angesehen werden, die NCO-Gruppen nehmen die axialen, die HMTA-Moleküle, gebunden über die Stickstoffatome N(11), N(21) und N(14'), die äquatorialen Positionen ein. Der außergewöhnlich lange Bindungsabstand Cu-N(14') legt jedoch den Schluß nahe, daß die Koordination besser als tetragonal-pyramidal, allerdings infolge des großen Raumbedarfs der HMTA-Liganden stark verzerrt, zu beschreiben ist. Ähnliche Koordinationsverhältnisse werden auch bei den oben erwähnten Isocyanato(2-alkylaminoethanolato)-Komplexen gefunden.

Die HMTA-Liganden zeigen, bis auf die zu erwartenden, etwas vergrößerten C-N-Bindungslängen an den komplexbildenden Stickstoffatomen, keine signifikanten Abweichungen von der Geometrie freier HMTA-Moleküle [15]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50260, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] V. Mitteilung: J. Pickardt und N. Rautenberg, *Z. Naturforsch.* **37 b**, 1355 (1982).  
 [2] J. Pickardt, *Z. Naturforsch.* **36 b**, 649 (1981).  
 [3] R. Ripan, *Bull. Soc. Stiinte Cluj* **4**, 28 (1928/29), zit. nach *Chem. Zentralbl.* **99**, 2938 (1928).  
 [4] J. Kohout, M. Hvastijová, A. Mašlejáov, J. Gažo und L. Omelka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 29 (1977).  
 [5] J. Kohout, M. Hvastijová und J. Gažo, *Coord. Chem. Rev.* **27**, 141 (1978).  
 [6] J. Pickardt, *Acta Crystallogr.* **B 37**, 1753 (1981).  
 [7] R. Mergehenn und W. Haase, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 1877 (1977).  
 [8] L. Merz und W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **11**, 1594 (1978).  
 [9] L. Merz und W. Haase, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 2128 (1978).  
 [10] R. Mergehenn und W. Haase, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 2734 (1977).  
 [11] F. Valach und M. Dunaj-Jurčo, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 2145 (1982).  
 [12] F. Valach, M. Dunaj-Jurčo, J. Garaj und M. Hvastijová, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **39**, 380 (1974).  
 [13] F. Valach, M. Dunaj-Jurčo und M. Handlovič, *J. Cryst. Mol. Struct.* **10**, 61 (1980).  
 [14] E. J. Laskowski, D. M. Duggan und D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **14**, 2449 (1975).  
 [15] L. N. Becca und D. W. J. Cruickshank, *Proc. Royal Soc. A* **273**, 435 (1963).