

Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit organischen Liganden (IX) Kupfer(II)-*o*-kresotinat Komplexe mit stickstoffhaltigen Molekülliganden

J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, J. SOKOLÍK

*Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, Bratislava*

In der Arbeit wird über die Darstellung von Kupfer(II)-*o*-kresotinat Komplexen mit stickstoffhaltigen Liganden wie Pyridin und Anilin berichtet.

Die spektrophotometrischen Untersuchungen der Reaktion von Kupfer(II)- und *o*-Kresotinat-Ionen in wäßrigen Lösungen [1], führte im Grunde zu ähnlichen Resultaten wie bei den Systemen: Kupfer(II)-Ionen—Salicylat-Ionen—Wasser [2—5]. Dagegen folgen aus präparativen Studien manche grundsätzlichere Unterschiede in der Zusammensetzung der Kupfer(II)-salicylat- und Kupfer(II)-*o*-kresotinat-Komplexe die unter Mitwirkung von Wassermolekülen als Neutralliganden entstehen [6, 7]. Zum Vergleich der komplexbildenden Eigenschaften der Salicylat- und *o*-Kresotinat-Ionen mit Cu^{2+} , die gegenüber anderen Neutralliganden wie Wasser auftreten, gibt es zur Zeit keine nötigen Angaben. Während beispielsweise im Falle der Kupfer(II)-salicylat Komplexe [8—11] eine zahlreiche Gruppe von Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ (Sal...Salicylat-Ion; NL der monofunktionelle stickstoffhaltige Ligand wie Pyridin oder Anilin) bekannt ist, wurden die Kupfer(II)-*o*-kresotinat Komplexe mit NL noch nicht studiert.

In der vorliegenden Arbeit wird über die präparative Seite der Reaktionen des $\text{Cu}_2(\text{o-Kres})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*o*-Kres...*o*-Kresotinat-Ion) mit verschiedenen NL unter ähnlichen Bedingungen referiert, die im Falle des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplexes zur Entstehung der Verbindungen vom Typ $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ durch Substitution der Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre des Cu(II), geführt haben.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Apparaturen

Der $\text{Cu}_2(\text{o-Kres})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Komplex (*I*) wurde nach [7] dargestellt. Die *o*-Kresotinsäure, rein (Fa. Ciba) wurde aus heißem Wasser umkristallisiert. β -Picolin ohne Reinheitsangabe wurde von den γ -Picolin- und 2,6-Lutidin-Beimischungen nach der Vorschrift [12] befreit. Die übrigen Chemikalien (tschechoslowakische Erzeugung) wurden vor ihrer Verwendung wie üblich gereinigt, ihre Reinheit wurde durch Siede- und Schmelz-Punkt kontrolliert.

Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden nach der Pulvermethode mit Hilfe des URS-50 Diffraktographen (erzeugt in der UdSSR) bei automatischer Registrierung der Strahlung aufgenommen. Es wurde $\text{CuK}\alpha$ Strahl verwendet. Die Aufnahmebedingungen waren Spannung 35 kV, Strom 10 mA, Ausgangsspalt 8, Zählerspalt 4, Zeitkonstante 200, Zahl der Impulse 64, Papiervorschub 2 cm/1° , Verschiebung des Goniometers $1^\circ/1'$.

a) Reaktion des (I) und NL in organischen Lösungsmitteln
bei Zimmertemperatur

Die Reaktionen wurden durch Einwirkung von überschüssigen NL auf die Suspension des feingepulverten (I) in Äthanol, Aceton oder Benzol ausgeführt. Als NL benutzten wir Pyridin, isomere Picoline, Chinolin, Isochinolin, Anilin und isomere Toluidine. Durch geeignete Mengen der Solventien, in orientierenden Versuchen festgestellt, wurde in den meisten Fällen ein solcher Reaktionsverlauf erreicht, daß sich nach der NL-Zugabe das suspendierte (I) völlig löst und die Endprodukte aus den homogenen Lösungen nach wenigen Minuten spontan kristallisieren. In den anderen Fällen wo das Endprodukt vor der völligen Auflösung des suspendierten (I) kristallisierte, wurden die Reaktanten intensiv mit einem mechanischen Rührer bis zum völligen Verschwinden des Ausgangsstoffes aus der festen Phase gerührt, was durch mikroskopische Untersuchung sichergestellt wurde. Die Endprodukte wurden nach der Isolierung gründlich mit kleinen Lösungsmittelmengen, dann mit Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet.

Die Reaktionsmischungen wurden immer aus 3 g (I) ($3,82 \cdot 10^{-3}$ Mol), 20–50 ml Lösungsmittel und $3,82 \cdot 10^{-2}$ Mol des entsprechenden NL hergestellt.

Die Zusammensetzung der gewonnenen Produkte wurde auf Grund des Kupfer- und Stickstoff-Gehaltes bestimmt. Der Kupfergehalt wurde nach Verbrennung der Einwaage und Überführung der Asche in Kupfer(II)-Nitrat chelatometrisch mit 10^{-2} Mol Chelaton(III)-Maßlösung und Murexid als Indikator bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde nach Dumas ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 enthalten.

Zum Unterschied von den übrigen Fällen, kristallisierte aus einer Mischung von (I) und γ -Picolin, in Benzol, ein lösungsmittelhaltiges Endprodukt. Die isolierten Kristalle unterscheiden sich in der Farbe (rosaviolett) von dem blaufärbten $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2$ ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$, der aus äthanolischer Lösung gewonnen wurde. Die Kristalle verloren bei rund 80 °C rapid das ganze gebundene Benzol.

Tabelle 1

Verbindungen vom Typ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{NL})_2$, die durch Einwirkung verschiedener NL auf die Suspension des (I) in organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur erhalten wurden

NL	Lösungs- mittel	Farbe der Verbindung	M	% Cu		% N	
				ber.	gef.	ber.	gef.
Pyridin	Äthanol	violett	524,03	12,12	12,10	5,35	5,51
Pyridin	Benzol	violett	524,03	12,12	12,19	5,35	5,33
α -Picolin	Äthanol	violett	552,08	11,51	11,39	5,07	4,96
α -Picolin	Benzol	violett	552,08	11,51	11,56	5,07	5,14
β -Picolin	Äthanol	blauviolett	552,08	11,51	11,51	5,07	5,03
β -Picolin	Benzol	rosaviolett	552,08	11,51	11,43	5,07	5,28
γ -Picolin	Äthanol	blau	552,08	11,51	11,61	5,07	4,89
Chinolin	Aceton	rosaviolett	624,15	10,18	10,09	4,49	4,41
Isochinolin	Aceton	hellblau	624,15	10,18	10,15	4,49	4,36
Anilin	Benzol	grün	552,08	11,51	11,50	5,07	5,00
<i>o</i> -Toluidin	Benzol	grün	580,14	10,95	10,82	4,83	4,95
<i>m</i> -Toluidin	Benzol	grün	580,14	10,95	11,04	4,83	4,81
<i>p</i> -Toluidin	Benzol	grün	580,14	10,95	10,81	4,83	5,06

Die Zusammensetzung der isolierten Verbindung wurde auf Grund des Kupfer-, Stickstoff- und Benzol-Gehaltes bestimmt. Die Kupfer- und Stickstoff-Bestimmung wie oben durchgeführt, der Benzolgehalt wurde aus den Gewichtsänderungen der Einwaagen bestimmt, die im Thermostat bei ca. 80 °C bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt wurden. Der Kupfer- und Stickstoff-Gehalt wurde auch in den benzolförmigen Produkten ermittelt.

Analyse



ber.: 8,97 % Cu, 3,95 % N, 22,06 % C₆H₆;

gef.: 9,11 % Cu, 3,80 % N, 21,68 % C₆H₆.



ber.: 11,51 % Cu, 5,07 % N;

gef.: 11,45 % Cu, 5,01 % N.

b) Reaktionen von (I) mit NL des Typs Pyridin in siedender Äthanol-Lösung oder im Lösungsmittelgemisch Äthanol—Aceton

Die Reaktionsmischungen enthielten stets neben dem NL-Überschuß auch *o*-Kresotinsäure. Das Molverhältnis der Komponenten in den einzelnen Systemen war (I) : NL : : CH₃C₆H₃OHCOOH gleich 1 : 8 : 2. Als NL wurden benutzt Pyridin, isomere Picoline, 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin. Die Mischungen wurden durch Suspendieren von 1 g (I) (1,27 · 10⁻³ Mol) in der Lösung die 1,02 · 10⁻² Mol des entsprechenden NL und 0,38 g *o*-Kresotinsäure (2,54 · 10⁻³ Mol) in 20 ml Äthanol enthält, hergestellt. Zu den Reaktions-Gemischen, die zum Sieden erhitzt waren, wurden die weiteren Äthanol- bzw. Aceton-Anteile zugefügt, die gerade zur vollkommene Auflösung der festen Phase (Ausgangsprodukt (I) und eventuell das inzwischen auskristallisierte Endprodukt) nötig waren. Die filtrierten klaren Lösungen wurden dann im Kühlschrank auf ca. 0 °C abgekühlt. Die auskristallisierten Endprodukte wurden nach der Isolierung gründlich mit Äther gewaschen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet.

Tabelle 2

Verbindungen des Typs Cu(CH₃C₆H₃OHCOO)₂(NL)₂, die aus heißem, gesättigtem Äthanol oder Äthanol—Aceton-Lösungen kristallisierten

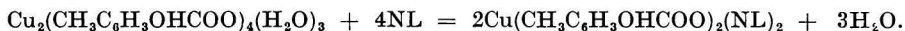
NL	Lösungsmittel ml		Farbe der Ver- bindung	M	% Cu		% N	
	Äthanol	Aceton			ber.	gef.	ber.	gef.
Pyridin	40	40	violett	524,03	12,12	11,98	5,35	5,34
α-Picolin	40	15	violett	552,08	11,51	11,36	5,07	5,22
β-Picolin	30	—	blau	552,08	11,51	11,40	5,07	5,09
γ-Picolin	40	10	blau	552,08	11,51	11,43	5,07	5,27
2,4-Lutidin	40	10	violett	580,14	10,95	10,81	4,83	5,02
2,6-Lutidin	40	—	violett	580,14	10,95	10,94	4,83	4,62
2,4,6-Collidin	30	—	violett	608,19	10,45	10,40	4,61	4,65

Analyse

Die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wurde auf Grund des Kupfer- und Stickstoff-Gehaltes der erwähnten Verfahren bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 angeführt.

c) Heterogene Reaktionen von (I) mit Pyridin- und isomeren Picolin-Dämpfen

Die Reaktionen wurden bei Zimmertemperatur durch 48–56-stündige Aufbewahrung der Einwaagen (I) in der gesättigten Pyridin- bzw. Picolin-Atmosphäre durchgeführt. Die mit den entsprechenden NL-Dämpfen gesättigte Atmosphäre wurde durch freies Verdampfen von Pyridin oder den isomeren Picolinen in geschlossenen Exsikkatoren erreicht, die zur Absorption des während der Reaktionen entstehenden Wassers noch festes Kaliumhydroxid enthielten. Nach der Beendigung der Reaktionen wurden die Proben in einem Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die beobachteten Gewichtsänderungen der Proben charakterisierten eindeutig den Reaktionsverlauf nach dem Schema:



Die Zusammensetzung der Endprodukte wurde durch Kupfer- und Stickstoff-Bestimmung, wie oben beschrieben, nachgeprüft. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 angeführt.

Die Farbänderungen der Proben (I) im Verlauf der heterogenen Reaktionen mit Pyridindämpfen zeigten die vorübergehende Bildung eines höheren Pyridin-Addukts an. Das grüne (I) reagierte nämlich mit Pyridindämpfen unter Blaufärbung der Probe, die im Exsikkator über Schwefelsäure (oder auch an der Luft) im Verlauf von einigen Tagen zu violetten Endprodukten $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ verwitterten. Ähnlich reagierten mit Pyridindämpfen auch die Proben des Bis(*o*-kresotinato-pyridin)-kupfer(II) Komplexes (aus äthanolischer Lösung durch Kristallisation gewonnen)

Tabelle 3

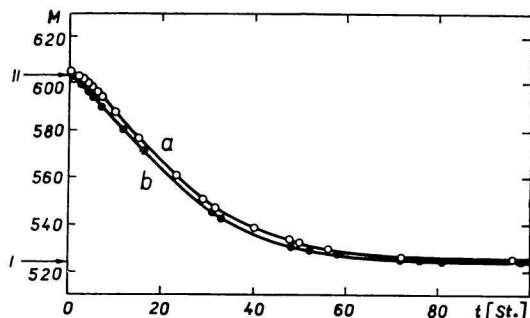
Berechnete und gefundene Probengewichte der Verbindungen vom Typ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{NL})_2$ die durch Einwirkung von a) Pyridin-, b) α -Picolin-, c) β -Picolin-, d) γ -Picolin-Dämpfen auf (I) entstanden sowie Analyse der Endprodukte

	Einwaagen (I) g	Gewicht $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2$ $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ bzw. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2$ $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ g		% Cu		% N	
				ber.	gef.	ber.	gef.
		ber.	gef.				
a	0,8000	1,0671	1,0693	12,12	12,12	5,35	5,42
a	0,8000	1,0671	1,0690	12,12	12,11	5,35	5,30
b	0,8000	1,1228	1,1229	11,51	11,48	5,07	4,96
b	0,7996	1,1223	1,1228	11,51	11,51	5,07	5,16
c	0,7999	1,1226	1,1248	11,51	11,52	5,07	5,02
c	0,8008	1,1240	1,1253	11,51	11,52	5,07	4,90
d	0,7998	1,1225	1,1229	11,51	11,48	5,07	4,98
d	0,7690	1,0794	1,0809	11,51	11,48	5,07	5,01

unter Entstehung des blaugefärbten, labilen Pyridin-Addukts, das unter den oben genannten Bedingungen zu den ursprünglichen, violettgefärbten Ausgangsstoff verwitterte. Die Zusammensetzung und die Stabilität des vermuteten höheren Adduktes wurde wie folgt ermittelt: Die Einwaagen (I), bzw. des Bis(*o*-kresotinato-pyridin)-kupfer(II) Komplexes wurden 72 Stunden Pyridindämpfen ausgesetzt. Die Proben wurden dann an der Luft bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt, wobei die Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit registriert wurden. Die Ergebnisse sind in der Abb. 1 dargestellt.

Abb. 1. Gewichtsänderungen der Proben während der heterogenen Reaktionen von a) $\text{Cu}_2(\text{o-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$; b) $\text{Cu}(\text{o-Kres})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ mit Pyridindämpfen, auf Molekulargewicht (M) berechnet, die im Verwitterungsprozess entstanden.

I. $\text{Cu}(\text{o-Kres})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, $M = 524,03$;
II. $\text{Cu}(\text{o-Kres})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$, $M = 603,13$.



Im Falle der heterogenen Reaktionen von (I) mit den α -, β - oder γ -Picolindämpfen wurden dagegen keine deutlichen Farbänderungen in der Verwitterungsphase beobachtet. Die Möglichkeit der Entstehung höherer Picolin-Addukte unter den angeführten Bedingungen wurde auch in diesen Fällen analog zu Reaktionen von (I) mit Pyridindämpfen bestätigt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 dargestellt.

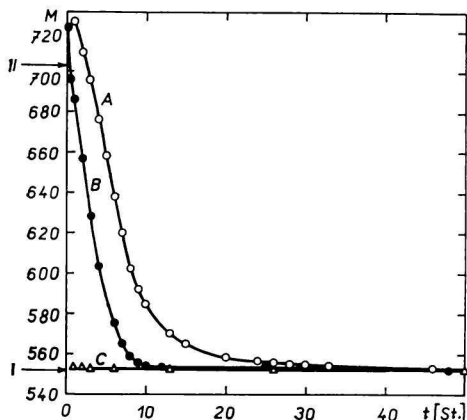


Abb. 2. Gewichtsänderungen der Proben, bei den heterogenen Reaktionen des $\text{Cu}_2(\text{o-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ mit (A) γ -Picolin-; (B) β -Picolin-; (C) α -Picolin-Dämpfen auf Molekulargewicht (M) überrechnet, die im Verwitterungsprozess entstanden.

I. $\text{Cu}(\text{o-Kres})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$, $M = 552,08$;
II. $\text{Cu}(\text{o-Kres})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3$, $M = 645,21$.

d) Röntgenpulverdiffraktogramme der verschieden gefärbten Präparate des Bis(*o*-kresotinato- β -picolin)-kupfer(II) Komplexes

Mit Rücksicht auf den deutlichen Unterschied in der Färbung der präparate des Bis(*o*-kresotinato- β -picolin)-kupfer(II) Komplexes, die aus den Reaktionsmischungen

in Abhängigkeit vom benutzten Lösungsmittel (Benzol oder Äthanol) gewonnen wurden, wurden ihre Pulverröntgenbeugungsaufnahmen verglichen. Abb. 3a stellt das Strichdiagramm des aus Benzol kristallisierten rosavioletten Präparates dar; Abb. 3b das, des aus heißem gesättigten Äthanol blau kristallisierenden Produktes, dar.

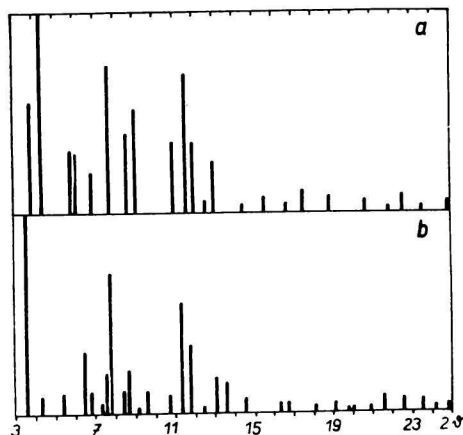


Abb. 3. Beugungsaufnahmen der Bis(*o*-kresotinato- β -picolin)-kupfer(II) Modifikationen.

a) Rosaviolette Modifikation aus Benzol durch Kristallisation gewonnen; b) Blaue Modifikation aus äthanolischer Lösung durch Kristallisation gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei Einwirkung monofunktionaler Stickstoff-Liganden vom Typ Pyridin oder Anilin auf (I) wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, Verbindungen der Art $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{NL})_2$ (*o*-Kres...koordinativ einzähliges Anion der *o*-Kresotinsäure) hergestellt, die in der Zusammensetzung und in den meisten Fällen auch in der Farbe ähnlich den entsprechenden Kupfer(II)-salicylat Komplexen der allgemeinen Formel $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ sind. Mit Rücksicht auf die Unterschiede in der Zusammensetzung und in der Struktur der Ausgangsprodukte $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ bzw. $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ [6, 7] kann man einen deutlichen Unterschied in dem Entstehungsmechanismus der erwähnten Endprodukte annehmen.

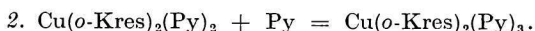
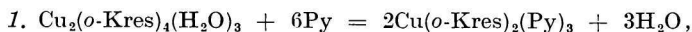
Auf Grund der Angaben über die Struktur des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II) Dihydrats [13] wurde die Entstehung der Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ durch Substitution der Wassermoleküle in der inneren Sphäre der Ausgangsstoffe mit entsprechenden NL erklärt [11]. Bis jetzt wurde die Struktur der Verbindung vom Typ $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ noch nicht direkt bestimmt. Ihre vermutete Strukturverwandtschaft mit $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kann man aber anhand einiger Ergebnisse der magnetischen Eigenschaften dieser Stoffe unterstützen. Das Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II) Dihydrat gehört zu den sogenannten magnetisch verdünnten Kupfer(II) Komplexen; das beobachtete magnetische Moment beträgt $\mu = 1,92$ B. M. bei 292 °K [14]. Ein ähnlicher Wert des magnetischen Moments $\mu = 1,87$ B. M. bei 293 °K wurde für die Reihe der Verbindungen der Art $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ festgestellt, wo NL die einzelne isomere Picoline, 4-Acetylpyridin, Anilin oder *p*-Toluidin bedeutet [15]. Den Unterschied im magnetischen Moment kann man der Änderung des Symmetriefeldes um das Cu(II) zuschreiben, die durch Substitution der Sauerstoff-

-Atome (H_2O Moleküle) durch Stickstoff-Atome (NL Moleküle) in der inneren Komplexsphäre, verursacht wurde.

Das $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$, in dieser Arbeit als Ausgangsstoff in den Mischungen mit NL benutzt, ist schon in der Zusammensetzung wie auch in der Farbe (grün) deutlich von den Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II) Dihydrats verschieden. Die Unterschiedlichkeit des Strukturtyps dokumentiert auch das anomal erniedrigte magnetische Moment dieser Verbindung ($\mu = 1,43$ B. M. bei 293°K) mit deutlicher Temperaturabhängigkeit [16]. Im vorliegenden Fall handelt es sich demnach um einen zweikernigen Kupfer(II) Komplex mit einer wahrscheinlichen $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$ Wechselwirkung ähnlich dem Kupfer(II)-acetat Monohydrat. Das bedeutet, daß bei den Reaktionen dieses Stoffes mit NL, unter Bildung der Verbindungen vom Typ $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{NL})_2$ außer dem Austausch der Wassermoleküle durch NL gleichzeitig auch eine Umwandlung der Zweikernstruktur des Ausgangsstoffes in die Struktur der einfachen centrosymmetrischen Moleküle der Endprodukte erfolgt. In letzterem ist auf Grund der Analogie mit den entsprechenden Kupfer(II)-salicylat Komplexen höchstwahrscheinlich die $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$ Wechselwirkung auszuschließen. Die Entstehung der Kupfer(II)-*o*-kresotinat Komplexe der Formel $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ bzw. $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{NL})_2$ kann man also der unterschiedlichen Koordinationsfähigkeit der beteiligten Moleküliganden (H_2O , bzw. NL) zuschreiben, die zusammen mit den Resten der *o*-Kresotinsäure einen Koordinationspolyeder um die Cu(II) Atome bilden.

Aus den Komponenten $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ und β -Picolin, entstanden in Benzol bzw. in äthanolischer Lösung, zwei unterschiedlich gefärbte Modifikationen des Bis(*o*-kresotinato- β -picolin)-kupfer(II) Komplexes (rosaviolett, bzw. blau). Die Pulveraufnahmen dieser Verbindungen weisen deutliche Unterschiede in der Lage der Beugungsmaxima aus, die verschiedenen, bis jetzt nicht näher identifizierten Kristallstrukturen zugeschrieben wurden. Bei Verbindungen vom Typ $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ wurde die Existenz isomerer Formen nur am Bis(salicylato-pyridin)-kupfer(II) Komplex studiert [17]. Die Pulverdiagramme der konventionell als α - bzw. β -Modifikationen bezeichneten isomeren Formen dieser Verbindung sowie eine Reihe sog. Übergangspräparate differieren nur in den relativen Höhen einiger Beugungsmaxima, was auf relativ geringe Strukturunterschiede hinweist. Dieser Strukturunterschied zwischen den Modifikationen des Bis(*o*-kresotinato- β -picolin)-kupfer(II) Komplexes ist nicht mit dem der $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{Py})_2$ Modifikationen vergleichbar und macht weitere Untersuchungen erforderlich.

Die heterogenen Reaktionen des $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$, oder $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ mit Pyridindämpfen führten zur Entstehung des höheren Kupfer(II)-*o*-kresotinat-Pyridin-Adduktes. Das erhaltene blaue Produkt gibt bereits bei Zimmertemperatur einen Teil des gebundenen Pyridins ab und wandelt sich in das stabile, violette $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ um. Die ermittelte Gewichtsaufnahme während der Umsetzung von $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ bzw. $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ mit Pyridindämpfen im Verlauf von 72 Stunden lagen nur wenig höher als die nach dem Reaktionsschema berechneten Werte für die Endprodukte:



Die Gewichtsabnahme der Proben (um rund 1,2 g) bei ihrer allmählichen Zersetzung

an der Luft auf die für $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ berechneten Werte wurde ungefähr nach 100 Stunden erreicht. Auf ähnliche Weise wurde die Bildung höherer Kupfer(II)-*o*-kresotinat Picolin-Addukte im Verlauf der heterogenen Reaktion von $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ mit β - oder γ -Picolindämpfen beobachtet. Der Verwitterungsprozess verlief in diesen Fällen schneller, in seinem Verlauf traten keine deutlichen Farbänderungen auf. Dagegen führte die heterogene Reaktion des $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ mit α -Picolindämpfen direkt zur Entstehung des Bis(*o*-kresotinato- α -picolin-kupfer(II)) Komplexes. Die Bildung eines höheren Kupfer(II)-*o*-kresotinat- α -Picolin-Adduktes wurde hier nicht beobachtet.

Wir danken Herrn Dipl. Chem. J. Čorba für die Aufnahme der Pulverröntgenbeugungsaufnahmen und Frau Dipl. Pharm. V. Hartelová für die Stickstoff-Bestimmung.

KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY MEĎNATÉ S ORGANICKÝMI LIGANDMI (IX) *o*-KREZOTINÁTOMEĎNATÉ KOMPLEXY S DUSÍKATÝMI MOLEKULOVÝMI LIGANDMI

J. Krätšmár-Šmogrovič, J. Sokolík

Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty
 Univerzity Komenského, Bratislava

Študovali sa reakcie $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ s NL pri rôznych podmienkach (*o*-Kres značí kyselinový zvyšok kyseliny *o*-krezotínovej; NL jednofunkčné dusikaté ligandy typu pyridínu alebo anilínu). Z reagujúcich sústav, vytvorených v prostredí organických rozpúšťadiel pri laboratórnej teplote, ako aj pri bode varu rozpúšťadla, izolovali sa zlúčeniny typu $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{NL})_2$, kde NL predstavuje pyridín, izoméne pikolíny, 2,4-lutidín, 2,6-lutidín, 2,4,6-kolidín, chinolín, izochinolín, anilín alebo izoméne toluidíny. V závislosti od použitého rozpúšťadla (benzén alebo etanol) sa bis(*o*-krezotinato- β -pikolín)mednatý komplex získal v dvoch farebne odlišných modifikáciách (ružovofialový, resp. modrý), ktoré vykazujú výrazné rozdiely aj v röntgenových práškových difraktoqramoch. Bis(*o*-krezotinato- γ -pikolín)mednatý komplex kryštalizuje z benzénového roztoku ako kryštálosolvát s obsahom 2 mólov benzénu (na 1 mól komplexu). V priebehu heterogénnych reakcií $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$, resp. $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ s parami pyridínu sa zistila tvorba nestáleho vyššieho pyridinátu zloženia $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_3$, ktorý postupne uvoľňuje časť viazaného pyridínu za vzniku $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$. Podobný priebeh sa pozoroval pri heterogénnych reakciách $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ s parami β -pikolínu alebo γ -pikolínu. Naproti tomu pri heterogénnej reakcii $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ s parami α -pikolínu sa tvorba vyššieho pikolínátu nezistila.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ (IX)
o-КРЕЗОТИНАТОКОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
С АЗОТОСОДЕРЖАЮЩИМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ю. Кречмар-Шмогрович, Й. Соколик

Кафедра неорганической и органической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Изучалась реакция $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ с NL при различных условиях (*o*-Kres — кислотный остаток *o*-крезотиновой кислоты; NL — простые азотные лиганды типа пиридина или анилина). Из реакционных систем, находящихся в среде органических растворителей, при лабораторной температуре, а также при точке кипения растворителя были выделены соединения типа $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{NL})_2$, где NL представляет пиридин, изомерные пиколины, 2,4-лутидин, 2,4,6-коллидин, 2,6-лутидин, хинолин, изохинолин, анилин или изомерные толуидины. В зависимости от растворителя (бензол или этанол) бис(*o*-крезотинато- β -пиколино)комплекс двухвалентной меди получается в двух различно окрашенных модификациях (розовофиаловый или же синий), порошковые рентгенограммы которых тоже различны. Бис(*o*-крезотинато- γ -пиколино)комплекс двухвалентной меди кристаллизуется из бензольного раствора как кристаллосольват с содержанием 2 молей бензола на 1 моль комплекса. Во время гетерогенных реакций $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ или же $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ с парами пиридина установили образование нестабильного пиридината состава $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_3$, который постепенно выделяет часть присоединенного пиридина с образованием $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$. Аналогичный процесс наблюдался при гетерогенных реакциях $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ с парами β -пиколина или γ -пиколина. Однако при гетерогенной реакции $\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ с парами α -пиколина образование нестабильного пиколината не было обнаружено.

Перевела Т. Диллингерова

LITERATUR

1. Tripathi S. C., Prakash S., *J. Indian Chem. Soc.* **35**, 139 (1958).
2. Babko A. K., *Ž. obšč. chim.* **17**, 443 (1947).
3. Bobtelsky M., Bar-Gadda J., *Bull. Soc. chim. France* **1953**, 276.
4. Heitner-Wirgnin C., Cohen R., *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 293.
5. Das R. C., Aditya S., *J. Indian Chem. Soc.* **42**, 15 (1965).
6. Krätzmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. zvesti* **19**, 881 (1965).
7. Krätzmár-Šmogrovič J., Hulková O., Lučanská B., Blahová M., *Chem. zvesti* **19**, 899 (1965).
8. Ley H., Erler O., *Z. anorg. Chem.* **56**, 418 (1908).
9. Lapiere Ch., *J. Pharm. Belg. [N. S.]* **3**, 17 (1948).
10. Babko A. K., Tananajko M. M., *Ž. obšč. chim.* **18**, 1607 (1948).
11. Krätzmár-Šmogrovič J., *Chem. zvesti* **20**, 321 (1966).
12. Pozdejeva A. G., Gepštein E. M., *Ž. obšč. chim.* **22**, 2065 (1952).
13. Hanic F., Michalov J., *Acta Cryst.* **13**, 299 (1960).
14. Inoue M., Kishita M., Kubo M., *Acta Cryst.* **16**, 699 (1963).

15. Kohout J., Gažo J., Krätšmár-Šmogrovič J., nichtveröffentlichte Ergebnisse.
16. Hulková O., Kohútová M., Krätšmár-Šmogrovič J., nichtveröffentlichte Ergebnisse.
17. Garaj J., Krätšmár-Šmogrovič J., *Chem. zvesti* **20**, 763 (1966).

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1967

Adresse der Autoren:

Doz. Dr. PhMr. Juraj Krätšmár-Šmogrovič, CSc., RNDr. Jozef Sokolík, Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský Universität, Bratislava, Kalinčiakova 8.