EPR-Spektren von Tetrachlorocupraten verschiedener Aminothiazoliumderivate.

Die Kristallstrukturen von 2-Amino-2-thiazolinium- und 2-Amino-4-methylthiazoliumtetrachlorocuprat(II)

EPR Spectra of Tetrachlorocuprates of Several Aminothiazolium Derivatives.
The Crystal Structures of 2-Amino-2-thiazolinium
and 2-Amino-4-methylthiazolium Tetrachlorocuprate(II)

Vicente Fernández*, Moisés Morán

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma,
Cantoblanco, Madrid

Juan Carlos Doadrio

Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Farmacia,
Universidad Complutense, Madrid

Elke Conradi, Wolfgang Willing und Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **42b**, 15–22 (1987); eingegangen am 31. Juli 1986

Aminothiazolium Derivates, Tetrachloro Cuprates, EPR Spectra, Crystal Structure

The tetrachlorocuprates, of the 2-aminothiazolium ion and of four of its substitution products, of 2-aminothiazolinium, and of 2-amino-4-carboxyl-thiazolidinium ions were prepared from the corresponding heterocyclic bases, hydrochloric acid and copper(II) chloride in ethanol. The thermochromic compounds were characterized by their IR and electronic spectra. The EPR spectra of solutions, frozen solutions, and of the solids show the CuCl_4^{2-} ion to have the structure of a flattened tetrahedron; in the case of some of the solids, distortions from D_{2d} symmetry are observed. This was confirmed by two X-ray crystal structure determinations. Crystal data: 2-amino-2-thiazolinium tetrachlorocuprate, monoclinic, space group $C2/c$, $a = 2772.8$, $b = 780.0$, $c = 1560.0$ pm, $\beta = 112.04^\circ$, $Z = 8$ ($R = 0.047$ for 2527 observed, independent reflexions); 2-amino-4-methylthiazolium tetrachlorocuprate, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 780.4$, $b = 853.4$, $c = 1381.4$ pm, $\alpha = 103.50^\circ$, $\beta = 99.39^\circ$, $\gamma = 104.17^\circ$, $Z = 2$ ($R = 0.041$ for 3319 reflexions). In both compounds the flattened CuCl_4^{2-} tetrahedron is distorted and has two bond angles in the range between 130 and 141° . The heterocyclic cations are protonated at their ring N atoms; the corresponding H atoms and the H atoms of the amino groups are involved in $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonding.

Einleitung

Chlorocuprate zeichnen sich durch eine Vielfalt unterschiedlicher Strukturen, sowie durch einige bemerkenswerte physikalische Eigenschaften aus. Zu diesen Eigenschaften gehört die Thermochromie, d. h. der Farbwechsel bei Temperaturänderung, der mit einer Strukturänderung verknüpft ist [1–5]. Das Tetrachlorocuprat(II)-Ion hat meistens die Struktur eines gestauchten Tetraeders mit Symmetrie D_{2d} , bei dem zwei ClCuCl -Winkel größer und die vier anderen kleiner als $109,5^\circ$ sind; das Extrem der Stauchung (völlig flachgedrücktes Tetraeder) ist die planar-quadratische Anordnung. Das Ausmaß der Stauchung

des Tetrachlorocuprats hängt von mehreren Faktoren ab, zu denen insbesondere die Größe des Kations und das Auftreten von Wasserstoffbrücken zählen.

Als Maß für die Stauchung des Tetraeders dient der Wert θ der zwei größeren ClCuCl -Winkel [2]. Dieser Wert θ kann nach Harlow *et al.* [6] mit der Wellenzahl des Absorptionsmaximums im Ligandenfeldspektrum für die Elektronenanregung ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ bei Symmetrie T_d und D_{2d} bzw. ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ bei Symmetrie D_{4h} in Beziehung gesetzt werden:

$$\tilde{\nu}(\text{max}) = 144,5\theta - 9784 \text{ cm}^{-1}$$

wobei θ in Grad anzugeben ist. An Stelle von θ wird auch der Diederwinkel zwischen ClCuCl -Ebenen [7] oder der „Distortionsgrad“ D verwendet [8]:

$$D = \frac{\theta - 109,47^\circ}{70,53^\circ} \approx \frac{\tilde{\nu}(\text{max})}{10190 \text{ cm}^{-1}} - 0,59$$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. V. Fernández oder Prof. Dr. U. Müller.

Für eine Reihe von Tetrachlorocupraten(II) mit verschiedenen Derivaten des Aminothiazolium-Ions haben wir die Ligandenfeld- und EPR-Spektren registriert, außerdem haben wir von zweien die Kristallstrukturen bestimmt. Alle Verbindungen sind thermochrom (vgl. Tab. V). Die von uns eingesetzten Kationen sind die protonierten Basen **1** bis **7**.

1
2-Aminobenzo-
thiazol

2
2-Amino-
thiazol

3
2-Amino-
6-brombenzothiazol

4
2-Amino-
4-methyl-
thiazol

5
2-Amino-
naphthothiazol

6
Thiazolidin-
4-carbon-
säure

7
2-Amino-
thiazolin

Als Tetrachlorcuprate: **1a** bis **7a**; als Chloride: **1b** bis **7b**.

Ergebnisse und Diskussion

Ligandenfeldspektren

Von den sieben Tetrachlorocupraten haben wir die Elektronenanregungsspektren von Lösungen in Ethanol registriert. Zur Unterdrückung der Dissoziation des CuCl_4^{2-} -Ions enthielten die Lösungen 2% Salzsäure mit $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$. Wie für Lösungen zu erwarten, gibt es kaum Unterschiede in den Spektren. In allen Fällen beobachten wir eine Absorption bei $\bar{\nu}(\text{max}) = 11111 \text{ cm}^{-1}$; nur bei **5a** und **6a** sind die Werte ein wenig höher (11363 bzw. 11627 cm^{-1}). Mit den oben angegebenen Formeln errechnet man für die Tetraederverzerrung die Werte $\theta = 144,6^\circ$ bzw. $D = 0,50$ für **1a–4a** und **7a** und geringfügig größere Werte für **5a** und **6a**.

IR- und Ramanspektren

Einige charakteristische Werte aus den IR- und Ramanspektren der festen Verbindungen **1–7**, **1a–7a** und **1b–7b** sind in Tab. I zusammengestellt. Für die N–H-Valenzschwingungen beobachten wir eine Absorptionsbande, die beim Übergang von der freien Base **1–7** zur protonierten Base in **1b–7b** um 50 bis 200 cm^{-1} langwellig verschoben wird, in den

	ν NH (IR)	ν Ring (IR)	ν_{as} CuCl ₄ (B ₂ , IR)	ν_{s} CuCl ₄ (A ₁ , Raman)	δ ClCuCl (A ₁ , Raman)
1	3050	1640 800	275	273	121
1a	3100	1645 800			
1b	3000	1645 800			
2	3200	1642 800	273		
2a	3200	1642 800			
2b	3100	1643 800			
3	3100	1635 800	280		
3a	3150	1632 800			
3b	2900	1632 800			
4	3250	1630 750	271	264	124
4a	3250	1630 750			
4b	3100	1630 750			
5	3300	1642 800	270		
5a	3300	1642 800			
5b	3200	1642 800			
6	3050	1750 800	275		
6a	3000	1780 810			
6b	2900	1780 810			
7	3300	1650 750	272	266	113
7a	3250	1650 780			
7b	3100	1650 750			

Tab. I. Charakteristische Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}].

Tetrachlorocupraten **1a–7a** jedoch fast frequenzgleich wie in den freien Basen liegt. Die Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen ist bei Protonierungen der Normalfall [9]. Die Unterschiede zwischen Chloriden und Tetrachlorocupraten können durch die Annahme unterschiedlich starker Wasserstoffbrücken erklärt werden; offensichtlich liegen in allen Fällen N–H···Cl-Brücken vor, die im Fall der Tetrachlorocuprate etwas schwächer sind als in den Chloriden.

Die beobachteten Schwingungsfrequenzen der CuCl_4^{2-} -Ionen sind für alle Verbindungen annähernd gleich (Tab. I), woraus auf eine gleichartige Anionenstruktur zu schließen ist.

EPR-Spektren

Wir haben die EPR-Spektren der Tetrachlorocuprate **1a** bis **7a** von den festen Proben, in Lösung (Chloroform/Toluol) bei Raumtemperatur und in gefrorenen Lösungen bei -160°C registriert. Die EPR-Parameter sind in Tab. II aufgeführt.

Die Spektren der Lösungen bei Raumtemperatur zeigen ein einziges Signal, aus dem sich für den isotropen Tensor der Wert $A_{\text{iso}} = 34 \cdot 10^{-4}$ bis $36,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Bei den gefrorenen Lösungen ist eine Aufspaltung des Signals in eine Parallel- und eine Senkrechtkomponente zu beobachten; dabei tritt nur bei dem Parallelsignal eine Hyperfeinaufspaltung auf. Die Werte g_{iso} , A_{iso} und $A_{\parallel}$ sind erheblich kleiner als bei planar-quadratischen Kupfer(II)-Komplexen [10].

Der Zusammenhang zwischen den Werten der Tensoren g und A in Abhängigkeit der Koeffizienten der Molekülorbitale ist für gestaucht tetraedrische Komplexe des Cu(II) eingehend untersucht worden [10, 11]. Danach nimmt $g_{\parallel}$ ab während $A_{\parallel}$ zunimmt, je weiter die Verzerrung des Tetraeders in Richtung

planar-quadratisch erfolgt [12, 13]. Die von uns gefundenen Werte stimmen völlig mit den Erwartungen für eine gestauchte tetraedrische Struktur der CuCl_4^{2-} -Ionen überein.

Während in Lösung kaum Unterschiede in den Spektren der verschiedenen Substanzen auftreten, gibt es Unterschiede bei den Festkörperspektren (Abb. 1). Die Probe **6a** zeigt das charakteristische Spektrum für ein orthorhombisch verzerrtes Pseudotetraeder [14]. Bei **1a**, **3a** und **5a** sind die Komponenten $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ gut aufgelöst. Nimmt man $\frac{1}{3}$ der Halbwertsbreite der Signale, so kann man die Werte $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$ für diese Substanzen berechnen [15] (Tab. II). Die daraus berechneten Werte für A_{iso} sind ebenso wie die Mittelwerte für g_{iso} ein wenig kleiner als für die Lösungen. Daraus kann man auf eine etwas geringere Verzerrung in den Lösungen schließen.

Die Kristallstruktur von **4a** und **7a**

Die Kristalldaten der Tetrachlorocuprate **4a** und **7a** sind in Tab. III aufgelistet, die interatomaren Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tab. IV.

Bei beiden Substanzen sind je zwei kristallographisch unabhängige Kationen und je ein unabhängiges CuCl_4^{2-} -Ion vorhanden. Die CuCl_4^{2-} -Ionen haben in beiden Fällen die Struktur eines gestauchten Tetraeders, wobei die Stauchung bei **7a** etwas stärker ist als bei **4a** (mittlere θ -Winkel $133,9^\circ$ bzw. $136,5^\circ$). Beide CuCl_4^{2-} -Ionen weichen deutlich von der Punktsymmetrie D_{2d} ab (Tab. IV), wobei Wasserstoffbrücken zu den Kationen als wesentliche Ursache anzusehen sind. Bei **4a** sind die Atome Cl(1) und Cl(3) an je zwei Cl···H–N-Brücken beteiligt, während Cl(2) und Cl(4) nur an je einer Cl···H–N-Brücke beteiligt ist; die Cu–Cl-Abstände lassen

Substanz	Festkörper						Lösung				
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$ A_{\parallel} ^a$	$ A_{\perp} ^a$	A_{iso}^b	g_{iso}^b	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$ A_{\parallel} ^a$	g_{iso}	$ A_{\text{iso}} ^a$
1a	2,144	2,040	60	12	28	2,074	2,354	2,076	140	2,162	34,3
2a	2,286	2,047				2,126	2,346	2,070	142	2,159	35,2
3a	2,268	2,060	44,2	28,8	34	2,129	2,348	2,070	137	2,161	36,3
4a	2,293	2,048				2,131	2,348	2,071	140	2,153	36,2
5a	2,203	2,056	32	24	26	2,105	2,347	2,072	140	2,160	36,4
6a	2,265	2,137				2,150	2,351	2,076	151	2,163	34,3
		2,050									
7a	2,294	2,048				2,130	2,356	2,082	148	2,152	36,2

Tab. II. Parameter aus den EPR-Spektren.

^a 10^{-4} -fache Werte der Parameter in cm^{-1} ;

^b berechnet nach $g_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$ und $A_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$.

Abb. 1. EPR-Spektren der festen Verbindungen **1a** bis **7a**.

	4a	7a
<i>a</i>	780,4(1) pm	2772,8(7) pm
<i>b</i>	853,4(1) pm	780,0(3) pm
<i>c</i>	1381,4(1) pm	1560,0(8) pm
α	103,50(1)°	90°
β	99,39(1)°	112,04(3)°
γ	104,17(1)°	90°
<i>V</i>	$843,3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$	$3127 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
<i>Z</i>	2	8
Dichte (berechnet)	1,72 g cm ⁻³	1,75 g cm ⁻³
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c
Ausgelöschte Reflexe	keine	<i>hkl</i> mit $h+k=2n+1$ <i>h0l</i> mit $l=2n+1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)	MoK α
Meßtemperatur	22 °C	22 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	15; $18 < \theta < 25^\circ$	12; $5 < \theta < 24^\circ$
Meßbereich	$1 < \theta < 27^\circ$	$1 < \theta < 25^\circ$
Abtastung	ω -scan	ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	3941	3119
Symmetrieunabhängige Reflexe	3665	2898
Beobachtete Reflexe ($F > 2\sigma(F)$)	3319	2527
Korrekturen	Lp-Faktor, Absorption	Lp-Faktor
Linearer Absorptionskoeffizient μ	$20,7 \text{ cm}^{-1}$	$22,0 \text{ cm}^{-1}$
Strukturbestimmung	Patterson- und Differenzfourier-Synthesen; alle Wasserstoffatome konnten aufgefunden werden	
Verfeinerung	Minimalisieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$ $w = 6,4/\sigma^2(F)$	
Verwendete Rechenprogramme	[22, 23, 24]	$w = 2,4/\sigma^2(F)$
Atomformfaktoren, f' , f''	[25, 26]	
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	4,1%	4,7%
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	4,4%	4,0%

Tab. III. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

diese Unterschiede erkennen (im Mittel 226 bzw. 223 pm; Tab. IV). Bei **7a** sind drei Cl-Atome an je nur einer Cl...H-N-Brücke beteiligt, während das Atom Cl(4) an dreien beteiligt ist.

Die Aminothiazolderivate **4** bzw. **7** sind am Ring-N-Atom protoniert, nicht an der Aminogruppe (Abb. 2). Die Aminogruppen sind näherungsweise koplanar mit dem Ringgerüst und die Längen der entsprechenden C-N-Bindungen (131 pm) zeigen eine Beteiligung der Amino-N-Atome am delokalisierten π -Bindungssystem im Ring an. Die Abstände im Ring entsprechen weitgehend den bekannten Werten im 2-Amino-1,3-thiazol und anderen substituierten Thiazolen und Thiazoliumsalzen [16, 17] bzw. den Werten im 2-Amino-1,3-thiazolinium-Ion [18] und substituierten Aminothiazolinen (z.B.

Abb. 2. Die Kationen in **4a** (oben) und **7a** (unten). Von den jeweils zwei symmetrieunabhängigen Kationen ist je nur Kation 2 abgebildet. Kation 1 ist in beiden Fällen gleichartig. Die angegebenen Bindungsabstände [pm] sind jeweils Mittelwerte der beiden Kationen.

Tab. IV. Interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] für **4a** und **7a**.

	4a	7a		4a	7b
Cu–Cl(1)	225,7(1)	222,2(1)	Cu–Cl(3)	226,4(1)	222,5(1)
Cu–Cl(2)	223,5(1)	226,4(1)	Cu–Cl(4)	223,4(1)	227,1(1)
Cl(1)–Cu–Cl(2)	130,6(1)	132,0(1)	Cl(3)–Cu–Cl(4)	137,1(1)	141,0(1)
Cl(1)–Cu–Cl(3)	95,6(1)	98,8(1)	Cl(2)–Cu–Cl(3)	98,8(1)	98,6(1)
Cl(1)–Cu–Cl(4)	101,7(1)	98,3(1)	Cl(2)–Cu–Cl(4)	99,0(1)	95,4(1)
Kation 1			Kation 2		
S(1)–C(11)	172,8(4)	185,5(9)	S(2)–C(21)	174,7(4)	180,4(5)
S(1)–C(13)	172,8(3)	171,4(4)	S(2)–C(23)	171,4(3)	171,1(5)
N(12)–C(13)	130,7(5)	130,9(7)	N(22)–C(23)	132,5(5)	131,2(6)
N(11)–C(13)	132,6(4)	130,1(7)	N(21)–C(23)	131,4(5)	130,4(6)
N(11)–C(12)	141,1(5)	142,3(9)	N(21)–C(22)	140,0(4)	145,7(7)
C(11)–C(12)	132,9(3)	146,5(9)	C(21)–C(22)	132,0(5)	148,4(8)
C(12)–C(14)	148,5(7)		C(21)–C(24)	151,0(6)	
C(11)–S(1)–C(13)	90,1(2)	90,0(4)	C(21)–S(2)–C(23)	84,8(2)	91,5(3)
S(1)–C(13)–N(12)	125,0(3)	120,9(4)	S(2)–C(23)–N(22)	123,7(3)	122,3(4)
N(11)–C(13)–N(12)	124,2(3)	124,9(5)	N(21)–C(23)–N(22)	124,8(3)	123,3(5)
S(1)–C(13)–N(11)	110,8(2)	114,2(4)	S(2)–C(23)–N(21)	111,4(2)	114,4(3)
S(1)–C(11)–C(12)	113,1(3)	105,7(5)	S(2)–C(21)–C(22)	112,1(3)	108,3(4)
C(11)–C(12)–N(11)	110,9(4)	116,5(7)	C(21)–C(22)–N(21)	111,6(3)	107,9(4)
C(12)–N(11)–C(13)	115,1(3)	116,5(7)	C(22)–N(21)–C(23)	115,1(3)	116,3(5)
C(11)–C(12)–C(14)	130,6(4)		C(21)–C(22)–C(24)	129,1(4)	
N(11)–C(12)–C(14)	118,5(4)		N(21)–C(22)–C(24)	119,3(3)	
H-Brücken					
N(11)···Cl(3)	321,1(3)		N(21)···Cl(1)	333,0(3)	
N(12)···Cl(2)	323,2(3)		N(22)···Cl(1)	328,5(3)	
N(12)···Cl(3)	330,2(3)		N(22)···Cl(4)	339,9(3)	
N(11)···Cl(4)		324,6(5)	N(21)···Cl(4)		336,2(5)
N(12)···Cl(1)		324,7(5)	N(22)···Cl(2)		332,4(5)
N(12)···Cl(4)		328,3(5)	N(22)···Cl(3)		332,0(5)

[19]). Sowohl in bezug auf den Thiazolring, auf die Wasserstoffbrücken und auf die Struktur des CuCl_4^{2-} -Ions sind die Verhältnisse ähnlich wie beim Thiaminium-tetrachlorocuprat [20].

Experimenteller Teil

Tetrachlorocuprate **1a–7a**

Eine Lösung der entsprechenden Base **1** bis **7** in einer 1:1-Mischung von Ethanol und Salzsäure $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$ wird mit einer Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Salzsäure $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$ vermischt. Unter Rühren wird leicht erwärmt, bis das Volumen auf die Hälfte verringert ist. Nach dem Abkühlen und Stehen werden nach 24 h die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus einer Mischung von Ethanol und Salzsäure

$c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$ im Verhältnis 3:1 umkristallisiert. Analysendaten sind in Tab. V aufgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer 457 registriert. Die Raman-Spektren der Substanzen, die sich im Laserlicht nicht zersetzen, wurden mit einem Gerät Jarrell-Ash 25-300 registriert, Anregung mit Kr-Laser (647,1 nm). Ein Spektrophotometer Beckman DK 2 A diente zur Aufnahme der Elektronenanregungsspektren. Die EPR-Spektren (9 GHz, X-Band) wurden mit einem Gerät Varian E-12 mit Frequenzmeßgerät HP 5342 A und Gaußometer Bruker NMR gemessen. Zu den Bedingungen der Kristallstrukturbestimmungen siehe Tab. III; die Atomkoordinaten sind in Tab. VI und VII aufgeführt. Die Atomkoordinaten der Wasserstoffatome, die Parameter für die anisotropen Temperaturfaktoren und die Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik,

Tab. V. Analysendaten und Farben von **1a–7a**.

		M_r	Cu [%]	Cl [%]	Farbe (295 K)	Farbe (77 K)
1a	$(C_7H_7N_2S)_2CuCl_4$	507,8	12,49 (12,52)	28,01 (27,95)	hellgrün	dunkelgrün
2a	$(C_3H_5N_2S)_2CuCl_4$	407,7	15,62 (15,58)	34,25 (34,84)	braun	rot
3a	$(C_7H_6BrN_2S)_2CuCl_4$	665,6	9,53 (9,54)	21,27 (21,35)	rot-orange	gelb-orange
4a	$(C_4H_7N_2S)_2CuCl_4$	435,7	14,32 (14,59)	32,85 (32,60)	hellbraun	orange
5a	$(C_{11}H_9N_2S)_2CuCl_4$	607,9	10,28 (10,45)	23,03 (23,26)	violett	purpur
6a	$(C_4H_8NO_2S)_2CuCl_4$	473,7	13,42 (13,45)	29,09 (30,09)	dunkelgelb	hellgelb
7a	$(C_3H_7N_2S)_2CuCl_4$	411,7	15,47 (15,43)	34,24 (34,45)	rot	gelb

Tab. VI. Atomkoordinaten und U-Parameter [$\text{\AA}^2$] für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [21] für **4a**.

Atom	x	y	z	U
Cu	.45141(5)	-.06381(4)	.25989(3)	.0382(2)
Cl(1)	.7394(1)	-.0051(1)	.3500(1)	.0455(4)
Cl(2)	.2070(1)	-.0135(1)	.3100(1)	.0496(4)
Cl(3)	.5139(1)	.1383(1)	.1790(1)	.0504(4)
Cl(4)	.3593(1)	-.3454(1)	.2165(1)	.0493(4)
S(1)	-.1574(1)	.2486(1)	.0190(1)	.0521(5)
N(11)	.1436(4)	.2028(3)	.0821(2)	.039(1)
N(12)	-.0606(5)	.1422(5)	.1832(3)	.054(2)
C(11)	.0117(5)	.2866(4)	-.0466(3)	.053(2)
C(12)	.1630(5)	.2578(4)	-.0053(3)	.046(2)
C(13)	-.0164(4)	.1912(3)	.1054(2)	.037(1)
C(14)	.3379(6)	.2737(6)	-.0369(3)	.069(2)
S(2)	.7408(1)	.6006(1)	.5833(1)	.0517(4)
N(21)	.7598(4)	.4009(3)	.4228(2)	.044(1)
N(22)	.6948(6)	.2681(4)	.5484(3)	.064(2)
C(21)	.7892(6)	.6775(4)	.4811(3)	.051(2)
C(22)	.7927(4)	.5572(4)	.4022(3)	.043(2)
C(23)	.7290(5)	.4021(4)	.5137(2)	.045(1)
C(24)	.8274(8)	.5693(6)	.2996(3)	.059(2)

Tab. VII. Atomparameter für **7a**. Angaben wie in Tab. VI.

Atom	x	y	z	U
Cu	.37446(2)	.21824(7)	.14876(3)	.0391(3)
Cl(1)	.39840(5)	-.0534(1)	.1479(1)	.0562(7)
Cl(2)	.41955(4)	.4671(1)	.1706(1)	.0491(6)
Cl(3)	.36009(5)	.2154(2)	.2798(1)	.0567(7)
Cl(4)	.33191(5)	.2530(1)	-.0060(1)	.0571(7)
S(1)	.24182(6)	.4090(2)	.3595(1)	.0654(7)
N(11)	.2765(2)	.1085(6)	.4093(4)	.060(3)
N(12)	.3310(2)	.3247(8)	.4913(3)	.062(4)
C(11)	.2052(3)	.226(2)	.2877(6)	.118(8)
C(12)	.2262(4)	.072(1)	.3424(6)	.103(6)
C(13)	.2884(1)	.2696(5)	.4268(3)	.040(2)
S(2)	.46304(5)	.1998(2)	.5223(1)	.0536(7)
N(21)	.5515(1)	.2909(6)	.5241(3)	.058(2)
N(22)	.4853(2)	.3131(7)	.3810(3)	.066(3)
C(21)	.5161(2)	.1984(9)	.6334(3)	.062(3)
C(22)	.5651(2)	.2306(8)	.6187(3)	.061(3)
C(23)	.5028(2)	.2750(5)	.4693(3)	.045(2)

D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt; Kopien können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52099, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Dem Ministerio de Educación (Madrid) danken wir für die Gewährung eines Stipendiums für einen von uns (V. F.).

- [1] R. L. Harlow, W. J. Wells III, G. W. Watt und S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.* **13**, 2106 (1974).
- [2] R. D. Willett, J. A. Haugen, J. Lebsack und J. Morrey, *Inorg. Chem.* **13**, 2510 (1974).
- [3] R. D. Willett, *J. Chem. Ed.* **60**, 355 (1983).
- [4] D. L. Bloomquist, R. D. Willett und H. W. Dodgen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2610 (1981).
- [5] A. B. P. Lever, E. Mantovani und J. C. Donini, *Inorg. Chem.* **10**, 2424 (1971).

- [6] R. L. Harlow, W. J. Wells III, G. W. Watt und S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.* **14**, 1768 (1975).
- [7] L. P. Battaglia, A. Bonamartini Conradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue und G. C. Pellacani, *Inorg. Chem.* **18**, 148 (1979).
- [8] W. Gaete und J. Ros, *An. Quim.* **78 B**, 201 (1982).
- [9] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1982.

- [10] M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.* **24**, 4762 (1985).
- [11] Y. Murakami, Y. Matsuda und K. Sakata, *Inorg. Chem.* **10**, 1734 (1971).
- [12] M. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 3077 (1974).
- [13] W. M. Davis, A. Zask, K. Nakanishi und S. J. Lipard, *Inorg. Chem.* **24**, 3737 (1985).
- [14] A. C. Massabri, O. R. Nascimento, R. H. Almeida Santos, R. H. P. Francisco und J. R. Lechat, *Inorg. Chim. Acta* **72**, 127 (1983).
- [15] J. R. Wasson, *Spectroscopy Lett.* **9**, 95 (1976).
- [16] C. Caranoni und J. P. Reboul, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 1255 (1982); dort weitere Literatur.
- [17] H. J. Brucker und A. Mostad, *Acta Chem. Scand.* **B 37**, 121 (1983).
- [18] B. M. Vedarathi und K. Vijayan, *Acta Crystallogr.* **B 37**, 474 (1981).
- [19] C. Cohen-Addad, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 1753 (1982).
- [20] M. R. Caira, G. V. Fazakerley, P. W. Linder und L. R. Nassimbeni, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 1660 (1974).
- [21] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [22] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [24] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1965.
- [25] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [26] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).