

dazwischenliegende Triplett-Zustände – entsprechend ihrer energetischen Lage – jeweils am Gleichgewicht beteiligt sind. Aufgrund der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen IR-Spektren konnte ausgeschlossen werden, daß ein intermolekularer Effekt für die magnetischen Anomalien von Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) verantwortlich ist^[50]. Bei einem temperaturabhängigen Besetzungsgleichgewicht zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem untersten Quintett-Zustand müssen die NMR-Spektren der Verbindung sich charakteristisch in Abhängigkeit von der Temperatur ändern. Die Knight-Verschiebungen der Resonanzsignale einer paramagnetischen Verbindung sind einerseits der Dichte der ungepaarten Elektronen am beobachteten Kern direkt und andererseits der absoluten Temperatur umgekehrt proportional^[6–10]. Normalerweise nehmen also die Signalverschiebungen in den NMR-Spektren paramagnetischer Substanzen mit fallender Temperatur zu. Bei unserem Beispiel nimmt nun das effektive magnetische Moment mit fallender Temperatur langsam ab, der Singulett-Zustand wird also stärker populiert, die freie Spindichte im gesamten Molekül wird geringer. Im Spektrum eines derartigen Komplexes werden folglich zwei gegenläufige Effekte wirksam. Bei Raumtemperatur ist im Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) der Quintett-Zustand überwiegend populiert ($\mu_{\text{eff}} = 4.96 \mu_B$). Zunächst werden also die Knight-Verschiebungen der Resonanzsignale mit fallender Temperatur größer werden, wie es für jeden magnetisch normalen paramagnetischen Komplex zu erwarten ist. Schließlich wird jedoch die Besetzung des Singulett-Grundzustandes so stark, daß sich die Richtung der Signalverschiebung im NMR-Spektrum umkehrt; die Knight-Verschiebungen durchlaufen beim Abkühlen ein Maximum. Bei weiterer Populierung des Singulett-Grundzustandes nehmen sodann die Verschiebungen stark ab. Tabelle 6 zeigt diesen Effekt für sieben ¹H-NMR-

[50] H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, H. A. Goodwin u. R. N. Sylva, Z. Naturforsch. 24b, 1058 (1969).

Tabelle 6. Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale 1 bis 7 von Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) relativ zu TMS, intern, nach tiefem Feld in Abhängigkeit von der Temperatur (100 MHz).

T (°C)	Knight-Verschiebung (Hz)					
	1	2	3	4	5/6	7
30	4630	4410	2810	2580	2210	865
20	4980	4700	2930	2695	2280	860
10	5120	4800	3020	2740	2380	915
0	5150	4850	3040	2780	2405	915
–10	5220	4880	3050	2820	2450	(960?)
–20	5245	4900	3050	2840	2450	915
–30	5120	4815	3000	2790	2410	905
–40	4970	4700	2920	2780	2405	875
–50	4600	4300	2645	2565	2210	750
–60	4200	4200	2350	2350	2020	660

Signale des untersuchten Komplexes im Temperaturbereich +30 bis –60 °C.

Die Signalverschiebungen der Protonen, die im übrigen nicht zugeordnet werden, sind in Hz gemessen. Alle Resonanzsignale durchlaufen bei –20 °C ein Maximum. Der Gang der Verschiebungen (gemessen in Lösung) mit fallender Temperatur ist dem der Molsuszeptibilität (gemessen im festen Zustand^[49]) direkt parallel! Ein intermolekularer Effekt ist somit für das Auftreten dieser experimentell nachgewiesenen Anomalien von Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) nicht verantwortlich, sie können jedoch plausibel mit einem temperaturabhängigen Besetzungsgleichgewicht der Elektronen zwischen dem ¹A₁-Grundzustand und dem energetisch naheliegenden angeregten ⁵T₂-Zustand, also einem intramolekularen Effekt, erklärt werden.

Einen großen Teil der aufgeführten eigenen Ergebnisse verdanke ich der Mitarbeit von Herrn Dr. W. Gretner. Für viele wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Dr. H. J. Keller, für die Möglichkeit der Benutzung der NMR-Spektrometer den Leitern des Anorganisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Universität München, Herrn Professor H. P. Fritz und Herrn Professor E. O. Fischer. Für finanzielle Unterstützung sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt.

Eingegangen am 4. Februar 1970 [A 797]

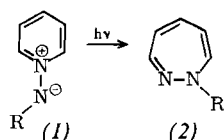
ZUSCHRIFTEN

Struktur eines Tricarbonyl-1-isopropoxycarbonyl-1,2-diazepin-eisen-Komplexes

Von Rudolf Allmann^{†*}

Ausgehend von Pyridiniumimidaten (1) wurden substituierte (1-H) 1,2-Diazepine (2) durch photochemisch induzierte Ringerweiterungen synthetisiert^[1].

Um Auskunft über die Konformation des 1,2-Diazepin-Rings und besonders über die Existenz einer isolierten Iminbindung –N=C– im Ring zu erhalten, wurde versucht,



die Struktur des 1-Isopropoxycarbonyl-1,2-diazepins (2), R = –CO₂C₃H₇, aufzuklären. Diese Substanz zersetzt sich jedoch im Röntgenlicht (CuK_α) innerhalb von 8 bis 12 Std.

Deshalb wurde der Tricarbonyleisen-Komplex dieser Verbindung untersucht: C₁₂H₁₂N₂O₅Fe, M = 320.1, Fp = 104 bis 105 °C, gelbe Kristalle, Raumgruppe P2₁/n, a = 12.277 ± 3 Å, b = 17.241 ± 5 Å, c = 6.639 ± 2 Å, β = 101.60 ± 0.05 °, Z = 4, D_m = 1.53 ± 2, D_x = 1.545 g · cm^{–3}. Von 2112 unabhängigen Reflexen konnten 1800 gemessen werden (CuK_α, θ_{max} = 60 °). Eine Pattersonsynthese ergab die Lage des Eisenatoms in x = 0.4446, y = 0.1958, z = 0.6276. Die anderen Atome konnten durch zwei anschließende Fouriersynthesen nach der Schweratommethode lokalisiert werden. In mehreren Verfeinerungszyklen unter Benutzung anisotroper Temperaturfaktoren sank der R-Index auf 4.5 % für die beobachteten Reflexe (4.7 %, falls die 26 unbeobach-

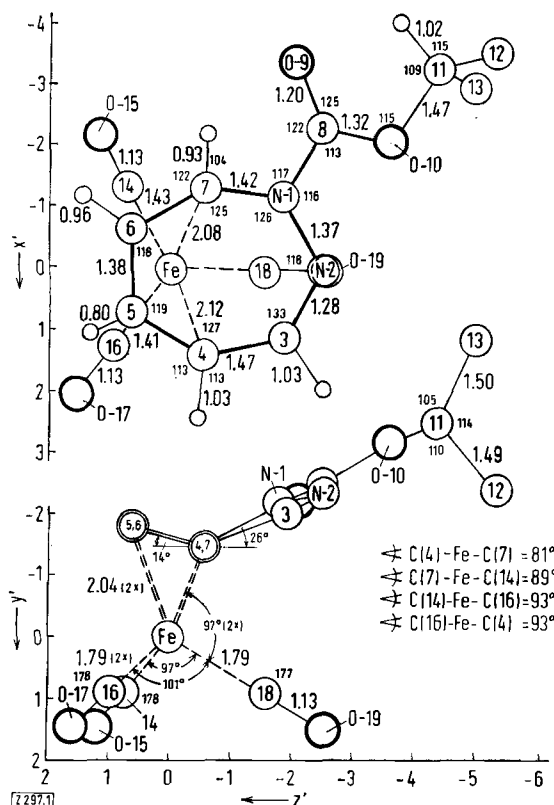


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad, kleine Ziffern) im Tricarbonyleisen-Komplex des 1-Isopropoxycarbonyl-1,2-diazepins.

Oberer Teil: Projektion auf die Ebene durch C(14), C(16), C(18) der Carbonylgruppen. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen C(12) und C(13) sind weggelassen.

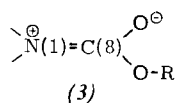
Unterer Teil: Projektion in Richtung C(4)–C(7) senkrecht zur oberen Projektion. Alle Wasserstoffatome sind weggelassen.

Die Standardabweichungen betragen 0.01 Å außer für C–H (0.1 Å). Maßstab in Å.

teten Reflexe mit $F_c > F_{\min}$ berücksichtigt werden). Die anomale Dispersion der Eisenatome wurde berücksichtigt.

Die daraus resultierenden Abstände und Winkel sind in Abb. 1 angegeben. Die Tricarbonyleisen-Gruppe ist nicht an die Iminbindung N(2)–C(3), sondern an die Butadien-Gruppe des Ringes [C(4) bis C(7)] gebunden und zwar so, daß C(4) und C(7) teilweise sp_3 -Charakter haben. Entsprechend sind H(4) und H(7) um 0.5 Å aus den Ebenen C(3)–C(4)–C(5) bzw. C(6)–C(7)–N(1) herausgerückt, und zwar weg vom Eisenatom.

Die Atome 1 bis 11 außer 5 und 6 liegen nahezu in einer Ebene. Entlang der Linie C(4) bis C(7) ist der Diazepin-Ring um 40° geknickt. Das Eisenatom ist fünffach koordiniert (tetragonale Pyramide). Es ist um 0.25 Å aus der Ebene C(4)–C(7)–C(14)–C(16) herausgerückt in Richtung auf die Pyramidenspitze C(18). Trotz des kurzen Abstandes von 2.04 Å scheinen C(5) und C(6) nur schwach an das Eisenatom gebunden zu sein. Die Iminbindung N(2)–C(3) ist mit 1.28 Å sehr kurz, was für eine isolierte Doppelbindung spricht.



[*] Dr. R. Allmann
Mineralogisches Institut der Universität
3550 Marburg/Lahn, Deutschhausstr. 10

[1] J. Streith u. J. M. Cassal, *Angew. Chem.* 80, 117 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 129 (1968); *Tetrahedron Lett.* 1968, 4541; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2175

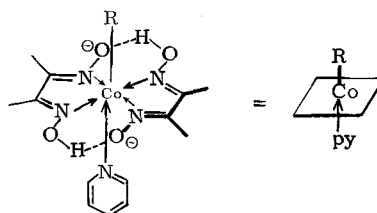
Verglichen mit den Verhältnissen in ähnlichen Estergruppen sollte O(10) um 0.03 Å näher an C(11) liegen, da C(8)–O(10) mit 1.32 Å zu kurz und O(10)–C(11) mit 1.47 Å zu lang ist (beide um ca. 0.03 Å). Die Bindung N(1)–C(8) (1.40 Å) entspricht einer Einfachbindung, d.h. die Grenzform (3) ist nur wenig am mesomeren Zustand beteiligt.

Eingegangen am 9. Oktober 1970 [Z 297]

Solvolyse von σ -2-Acetoxyalkyl-bis(biacetyldioximato)-pyridin-kobalt; Hinweis auf einen neuartigen intermediären Olefin-Komplex[*]

Von B. T. Golding, H. L. Holland, U. Horn und S. Sakrikar[*]

Schrauzer und Windgassen^[1] beobachteten, daß Bis(biacetyldioximato)- σ -2-hydroxyäthyl-pyridin-kobalt (1a) sich in wäßriger Salzsäure schnell in Äthylen und die Chlorverbindung (2a) zersetzt.



(1a), R = CH₂CH₂OH

(1b), R = CH₂CH₂OCOCH₃

(1c), R = CH₂CH(OCOCH₃)CH₃

(1d), R = CH₂CH₂OCH₃

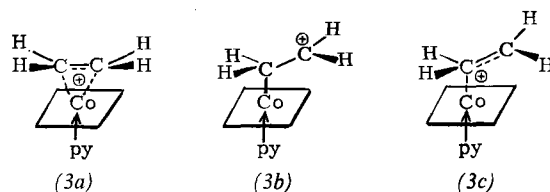
(1e), R = CH₂CH₂OCH₂CH₃

(1f), R = CH₂CH(OCH₂CH₃)CH₃

(1g), R = CH₂CH(OH)CH₃

(2a), R = Cl

(2b), R = OH



Wir haben die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß der symmetrische π -Komplex (3a) oder die unsymmetrische Spezies (3b) oder (3c) als Zwischenstufe dieser Reaktion auftreten könnte^[2,3], und daß auch andere Derivate von (1) über (3) solvolysierbar sind^[5], ähnlich bekannten^[6] schnellen Solvolysereaktionen gewisser an Übergangsmetalle gebundener Liganden.

Wir haben gefunden, daß σ -2-Acetoxyäthyl- (1b) und σ -2-Acetoxypropyl-bis(biacetyldioximato)-pyridin-kobalt (1c)^[7,8] außerordentlich leicht solvolysiert werden. Ihre Hydrolyse, Methanolyse und Äthanolyse verläuft bei 25°C mit Halbwertszeiten von wenigen Stunden. Die in hohen Ausbeuten isolierten Hydrolyseprodukte wurden als Alkohole [z.B. (1a) aus (1b)] identifiziert. Bei der Alkoholyse entstehen *signifikant* Äther. So ergab die Methanolyse von (1b) den Methyläther (1d)^[8], und die Äthanolyse von (1b) führte zu (1e), das durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe identifiziert wurde^[11].

Die Solvolyse von (1b) in wasserfreiem Äthanol zu (1e) bei 25°C ist von erster Ordnung^[9] [$k = 4.37 \pm 0.06 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹].