

- häufig präparative Anwendung; vgl. z. B. W. S. Johnson, *Angew. Chem.* 88, 33 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 9 (1976).
- [4] J. E. Leffler, E. Grunwald: *Rates and Equilibria of Organic Reactions*. Wiley, New York 1963, S. 156, 163.
- [5] a) K. A. Cooper, E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.* 1937, 1183; b) E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 846 (1948); c) A. H. Fainberg, S. Winstein, *ibid.* 78, 2770 (1956); d) V. J. Shiner, Jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr, G. Lamaty, *ibid.* 90, 418 (1968); e) T. C. Jones, E. R. Thornton, *ibid.* 89, 4863 (1967); f) C. A. Grob, G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* 47, 194 (1964); g) A. Streitwieser, Jr.: *Solvolytic Displacement Reactions*. McGraw-Hill, New York 1962, S. 78.
- [6] L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1152 (1945); L. Schmerling, E. E. Meisinger, *ibid.* 75, 6217 (1953).
- [7] a) F. Marcuzzi, G. Melloni, G. Modena, *J. Org. Chem.* 44, 3022 (1979); b) im Gegensatz dazu berichten G. A. Olah, S. J. Kuhn, D. G. Barnes (*J. Org. Chem.* 29, 2685 (1964)) auch über die Bildung von 1:1-Produkten aus (6) und Styrol; vermutlich ist der Widerspruch zwischen diesen Angaben darauf zurückzuführen, daß bei ähnlichen Dissoziationsgeschwindigkeiten von Edukten und Produkten die Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle spielen.
- [8] Siehe [7a] und dort zitierte frühere Arbeiten; vgl. auch H. Mayr, I. K. Haberstadt, *Angew. Chem.* 92, 840 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 814 (1980).
- [9] A. A. Petrov, K. V. Leets, *J. Gen. Chem. USSR* 26, 1263 (1956); Z. N. Kolyaska, A. A. Petrov, *ibid.* 32, 1067 (1962).
- [10] H. Mayr, W. Förner, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6032 (1979).
- [11] M. L. Genusov, A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR* 33, 2787 (1963); K. V. Leets, V. O. Chernyshev, T. I. Pekhk, K. A. Rang, A. Yu. Erm, *J. Org. Chem. USSR* 14, 852 (1978).
- [12] F. Straus, W. Thiel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 525, 151 (1936); vgl. auch H. Gross, E. Höft, *Angew. Chem.* 79, 358 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 335 (1967).
- [13] H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan, G. Greenwood, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2257.
- [14] J. K. Rasmussen, *Synthesis* 1977, 91.

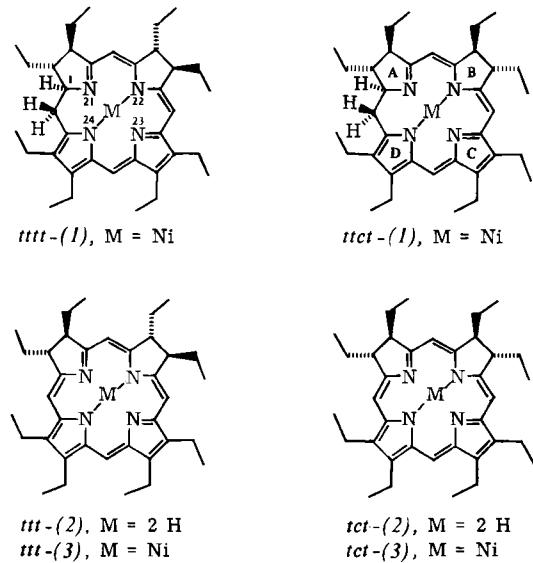
Konformationelle Kopplung zwischen Ring A und Ring B in Isobakteriochlorinen^[**]

Von Christoph Kratky, Christof Angst und Jon Eiggill Johansen^[†]

Von den 16 möglichen Isomeren des Nickel(II)-octaethyl-1,2,3,7,8,20-hexahydroporphyrinats (1) wurden bei Komplexbildungs- und Tautomerisierungsreaktionen fast ausschließlich die Diastereomere *ttt*-(1) und *ttct*-(1) beobachtet^[1a]. In ihren Kristallstrukturen fiel eine konformationelle Kopplung der Ringe A und B auf: Im *ttct*-Isomer haben die Ethylsubstituenten sowohl am Ring A als auch am Ring B diäquatoriale Konformation, in *ttt*-(1) sind die Substituenten am Ring A diäquatorial, am Ring B aber diaxial angeordnet. Wir vermuteten zunächst, daß die konformationelle Kopplung von der Störung in der Planarität des Porphyrinsystems (infolge sp^3 -Hybridisierung von C-1 im Ring A) verursacht wird, die sich über das koordinierte Nickel(II)-Ion zum Ring B fortpflanzt.

Auf der Tetrahydrostufe wurden^[1] vorwiegend Isobakteriochlorine und Nickel(II)-Isobakteriochlorinate mit ebenfalls *trans*-ständigen vicinalen Ethylgruppen an den Ringen A und B beobachtet. Octaethylisobakteriochlorin (2) und seine Metallkomplexe, z. B. (3), wurden als synthetisch leicht

zugängliche Modelle für den Naturstoff Sirohydrochlorin^[2] vorgeschlagen, wobei die Untersuchungen bisher auf Gemische der *ttt*- und *tct*-Isomere beschränkt waren^[3]. Die Trennung der Gemische gelang bei den Nickelkomplexen (3) durch HPLC^[1a]. Das (HPLC-chromatographisch nicht trennbare) Gemisch der freien Liganden (2) konnten wir nun durch fraktionierende Kristallisation zerlegen^[4].



Bemerkenswerterweise zeigen die Nickelkomplexe *ttt*-(3) und *ttct*-(3) im Kristall eine überraschend ähnliche Konformation der Substituenten an den Ringen A und B (Abb. 1) wie *ttt*-(1) bzw. *ttct*-(1), während bei den freien Liganden *ttt*-(2)

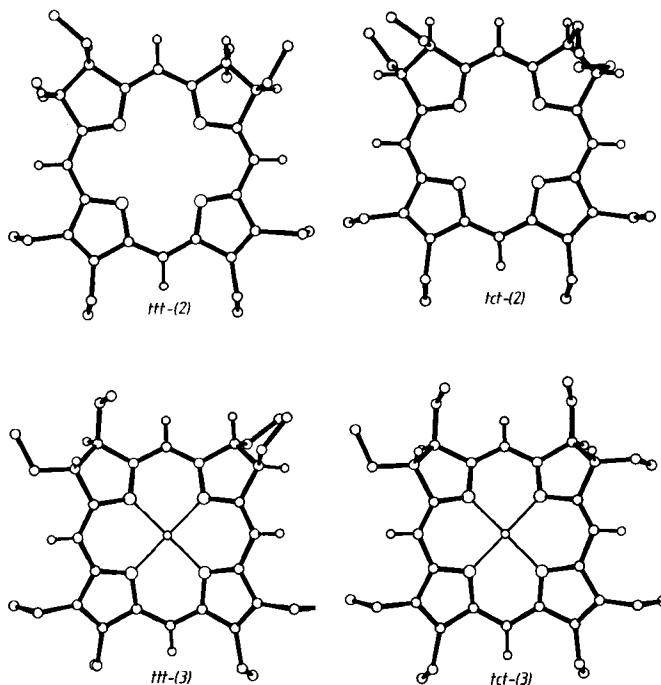


Abb. 1. Kristallstrukturen einiger Isobakteriochlorine. Projektion in die Ebene der Atome N-21—N-22—N-23. *ttt*-(2): aus Ether/Methanol, monoklin, P_2_1/c , $a = 16.43$, $b = 8.16$, $c = 24.67$ Å, $\beta = 97.68^\circ$, $Z = 4$, $\rho_x = 1.10$ g cm $^{-3}$, 4564 Reflexe verfeinert (1001 mit $I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.14$; *ttct*-(2): aus Ether/Methanol, orthorhombisch, $Pbca$, $a = 12.38$, $b = 22.14$, $c = 24.69$ Å, $Z = 8$, $\rho_x = 1.06$ g cm $^{-3}$, 5310 Reflexe verfeinert (1213 mit $I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.13$; *ttt*-(3): aus Ether/Hexan, triclin, $\bar{P}1$, $a = 8.73$, $b = 13.12$, $c = 15.27$ Å, $\alpha = 105.79^\circ$, $\beta = 102.52^\circ$, $\gamma = 101.31^\circ$, $Z = 2$, $\rho_x = 1.26$ g cm $^{-3}$, 5578 Reflexe verfeinert (4481 mit $I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.05$; *ttct*-(3): aus Ethylacetat, monoklin, P_2_1/c , $a = 9.66$, $b = 20.89$, $c = 15.92$ Å, $\beta = 99.97^\circ$, $Z = 4$, $\rho_x = 1.26$ g cm $^{-3}$, 5765 Reflexe verfeinert (1019 mit $I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.10$ (siehe [5]).

[†] Dr. Ch. Kratky
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)

Dipl.-Naturwiss. ETH Ch. Angst, Dr. J. E. Johansen
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule

ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
[**] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Proj. Nr. 3763), der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und dem norwegischen Research Council of Science and Technology (Reisetipendium für J. E. J.) unterstützt. Prof. A. Eschenmoser danken wir für Anregung und Förderung dieser Arbeit.

(2) und *tct*-(2) (Abb. 1) *trans*-ständige vicinale Ethylgruppen immer diaxiale Konformation haben und somit im Gegensatz zu (3) keine konformationelle Kopplung vorliegt.

Durch den Einbau von Nickel(II) in das Isobakteriochlorin-Ligandsystem klappt der Makrocyclus in eine stark kontrahierte Konformation um. Das durch die koordinativen Erfordernisse des kleinen Nickel(II)-Zentralatoms hervorgerufene „Zusammenrücken“ der vier Stickstoffatome bewirkt eine beträchtliche Deformation des gesamten Porphyrinringes: Gegenüberliegende fünfgliedrige Ringe sind bezüglich einer Achse durch ihre Stickstoffatome um ca. 50° ^[5] gegenüberliegend verdreht, so daß ein stark gewellter Makrocyclus mit ungefährer D_{2d} -Symmetrie entsteht (Abb. 2). Die bei den

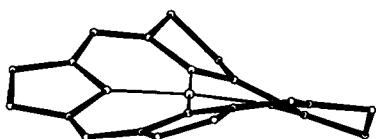


Abb. 2. Konformation des Hydroporphyrinsystems in der Kristallstruktur von *ttt*-(3).

Nickelkomplexen (1) und (3) beobachtete konformationelle Kopplung zwischen den Ringen A und B ist nun eine unmittelbare Manifestation dieser D_{2d} -Deformation, die bei den freien Liganden nicht [*ttt*-(2)] oder nur in viel geringerem Ausmaß [*tct*-(2)] auftritt^[5].

Bei den (unhydrierten) Metallporphyrinaten wurde dieser D_{2d} -Deformationstyp bei kleinen Zentralatomen^[6] (Nickel(II)^[7], low-spin-Cobalt^[8a] und Eisen^[8b]) gelegentlich beobachtet, wenn auch ohne so weitreichende stereochemische Konsequenzen.

Aus den Kristallstrukturen^[1a] (Abb. 1) geht hervor, daß in den (kontrahierten) Nickelkomplexen (1) und (3) eine *diäquatoriale* Konformation *trans*-ständiger vicinaler Ethylgruppen gegenüber einer diaxialen Konformation energetisch bevorzugt ist, da immer die (mit der Gesamtkonformation des Makrocyclus vereinbare) maximale Zahl diäquatorialer Ethylsubstituentenpaare vorliegt. Dies ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den beobachteten relativen thermodynamischen Stabilitäten: *tttt*-(1) und *ttt*-(3) lassen sich zu über 50% in *ttct*-(1)^[1a] bzw. *tct*-(3) epimerisieren, während *ttct*-(1) und *tct*-(3) unter den gleichen Bedingungen kaum umgesetzt werden^[9]. In den konformationell nicht fixierten^[10] freien Liganden (2) haben die vicinalen Ethylgruppen hingegen immer *diaziale* Konformation. Dies könnte die Schwierigkeiten beim Versuch einer HPL-chromatographischen Trennung von *ttt*-(2) und *tct*-(2) erklären.

Eingegangen am 30. Juni 1980 [Z 690]

[1] a) J. E. Johansen, Ch. Angst, Ch. Kratky, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 92, 141 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 141 (1980); b) Ch. Angst, M. Kajiwara, E. Zass, A. Eschenmoser, ibid. 92, 139 (1980) bzw. 19, 140 (1980).

[2] Vgl. Fußnote [12] in [1a] sowie P. F. Richardson, C. K. Chang, L. K. Hanson, L. D. Spaulding, J. Fajer, J. Phys. Chem. 83, 3420 (1979); C. K. Chang, J. Fajer, J. Am. Chem. Soc. 102, 848 (1980).

[3] A. M. Stolzenberg, L. O. Spreer, R. H. Holm, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 1077; J. Am. Chem. Soc. 102, 364 (1980).

[4] Umkristallisation eines *ttt*-(2)/*tct*-(2)-Gemisches (55:45, Herstellung vgl. [1b]) aus Ether/Methanol reichert *tct*-(2) im Niederschlag an; elfmaliges Umkristallisieren ergab 97% *tct*-(2). Kristalle mit 94% *ttt*-(2) wurden aus einer dreimal angereicherten Mutterlauge gewonnen. Das *ttt*/*tct*-Verhältnis wurde jeweils nach Umwandlung in die Nickelkomplexe (3) durch HPLC bestimmt [1a]. *ttt*-(2): $F_p = 151^\circ\text{C}$; *tct*-(2): $F_p = 168-168.5^\circ\text{C}$; vgl. auch [3].

[5] Abstände N-21—N-23 bzw. N-22—N-24: *ttt*-(2): 4.11 bzw. 4.12 Å, *tct*-(2): 4.06 bzw. 4.16 Å, *ttt*-(3): 3.86 bzw. 3.84 Å, *tct*-(3): 3.89 bzw. 3.83 Å; Winkel zwischen Ring A und C bzw. Ring B und D: *ttt*-(2): 2.4 bzw. 8.5°, *tct*-(2): 17.2 bzw. 16.7°, *ttt*-(3): 49 bzw. 48°, *tct*-(3): 48.5 bzw. 48°; mittlere Abweichung der Atome 1–24 von ihrer besten Ebene: *ttt*-(2): 0.073 Å, *tct*-(2): 0.163 Å, *ttt*-(3): 0.455 Å, *tct*-(3): 0.428 Å.

[6] Siehe auch J. L. Hoard in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, S. 317 ff.

[7] Beim (unhydrierten) Porphyrinsystem scheinen die Tendenz „kleiner“ Zentralatome nach optimaler Koordination und jene des π-Systems nach möglichst planarer Konformation von etwa gleicher Größenordnung zu sein: Neben tetragonalem Nickel(II)-octaethylporphyrinat mit stark D_{2d} -deformierter Kristallstruktur (E. F. Meyer, Jr., Acta Crystallogr. B 28, 2162 (1972)) existiert eine trikline Modifikation mit praktisch planarem Makrocyclus (D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., J. Am. Chem. Soc. 96, 2095 (1974)).

[8] a) P. Madura, W. R. Scheidt, Inorg. Chem. 15, 3182 (1976); J. A. Kaduk, W. R. Scheidt, ibid. 13, 1875 (1974); b) J. P. Collman, J. L. Hoard, N. Kim, G. Lang, C. A. Reed, J. Am. Chem. Soc. 97, 2676 (1975); D. M. Collins, R. Countryman, J. L. Hoard, ibid. 94, 2066 (1972).

[9] Epimerisierung von (3): (3) (1.7×10^{-3} M) in THF/1 M *tBuOK* in *tBuOH* (1:2), ca. 20°C , 53 d, unter Argon. Nach Aufarbeitung Bestimmung des Gehaltes an Ni-Chlorinaten durch UV/VIS, des Isomerenverhältnisses durch HPLC. Aus *ttt*-(3) entstanden: *ttt*-(3) (9%), *tct*-(3) (55%), andere Isomere (3) (6%), Ni-Chlorinate (30%). Aus *tct*-(3) entstanden: *ttt*-(3) (3%), *tct*-(3) (69%), andere Isomere (3) (2%), Ni-Chlorinate (26%). Epimerisierung von (1) vgl. [1a].

[10] Während sich ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *ttt*-(3) und *tct*-(3) deutlich unterscheiden [1a], sind die entsprechenden Spektren der freien Liganden (2) sehr ähnlich [1b].

„Magnetochemische Reihen“ für Verbindungen der Lanthanoide^[**]

Von Werner Urland^[†]

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Klemm bestimmte als erster aufgrund magnetischer Messungen die „Wertigkeit“ der Seltenerdmetalle in Verbindungen, bei denen diese aus der Zusammensetzung nicht zwangsläufig hervorgeht (z. B. Ce^{IV}O₂, Ce^{III}S₂)^[1]. Wie im folgenden gezeigt wird, ermöglicht die Magnetochemie jetzt auch Aussagen zur chemischen Bindung in Lanthanoidverbindungen.

Pulverförmige Proben von NT-CsTmO₂^[2a] (NT ≈ Nieder-temperaturform), NT-CsYbO₂^[2b], Cs₂APrF₆ (A = K, Rb)^[2c], Cs₂AlOH₆ (A = Na, K, Rb)^[2d], Cs₂LiTmX₆ (X = Cl, Br, I)^[2e], Cs₂NaTmI₆^[2e], Cs₂KTmX₆ (X = Cl, Br)^[2f], Cs₂ATmF₆ (A = Na, K, Rb)^[2g], Cs₂AYbF₆ (A = Na, K, Rb)^[2g] und Cs₂NaYbBr₆^[2g] wurden im Temperaturbereich von ca. 3–250 K nach der Faraday-Methode untersucht. Das magnetische Verhalten konnte mit einem Modell des Paramagnetismus^[3a] gedeutet werden, wobei der Einfluß des Kristallfeldes durch das sogenannte Angular-Overlap-(AO-)Modell berücksichtigt wurde^[3b]. Die herkömmlichen Kristallfeldparameter lassen sich durch die AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ ausdrücken, die in direkter Beziehung zur σ- und π-Bindung des kovalenten Anteils der chemischen Bindung stehen und proportional dem Quadrat des jeweiligen Überlappungsintegrals sein sollten^[3b]. Nimmt man aufgrund früherer Untersuchungen^[4] an, daß das Verhältnis $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ bei allen hier betrachteten Verbindungen zwischen 2 und 6 liegt, so ist aus den Suszeptibilitätsmessungen eine eindeutige Bestimmung von $e_\sigma(R)$ im Falle der Halogenide von Thulium mit Alkalimetallen möglich. Hier läßt sich also eine „magnetochemische Reihe“ der Liganden aufstellen. In Tabelle 1 sind am Beispiel der quaternären Natriumverbindungen^[2e,f] die $e_\sigma(R)$ -Werte den Überlappungsintegralen $S_\sigma^2(R)$ gegenübergestellt. $S_\sigma^2(R)$ wurde nach^[5] jeweils mit der 4f-Er³⁺- sowie mit der 4f-Yb³⁺-Funktion^[6a] und der entsprechenden np-Ligandenfunktion von X⁻^[6b] (bei NT-CsTmO₂ von O²⁻, 2p-Lösungsfunktion für +2-Potentialtopf^[6c]) für den jeweiligen Tm³⁺-Ligandenion-Abstand R berechnet und der Mittel-

[†] Priv.-Doz. Dr. W. Urland

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.