

(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 Makrocyclen 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 Porphyrinrings: Gegenüberliegende fünfgliedrige Ringe sind bezüglich einer Achse durch ihre Stickstoffatome um ca. 50°^[5] gegeneinander verdreht, so daß ein stark gewellter Makrocyclen mit ungefähre D_{2d}-Symmetrie entsteht (Abb. 2). Die bei den

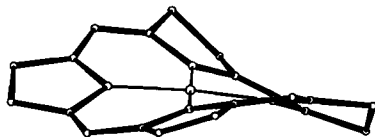


Abb. 2. Konformation des Hydroprophyrinsystems in der Kristallstruktur von *ttt*-(3).

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 Makrocyclen vereinbare) maximale Zahl diäquatorialer Ethylsubstituentenpaare vorliegt. Dies ist in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den beobachteten relativen thermodynamischen Stabilitäten: *ttt*-(1) und *ttt*-(3) lassen sich zu über 50% in *ttt*-(1)^[1a] bzw. *tct*-(3) epimerisieren, während *ttt*-(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 *diaxiale* 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. Kajiura, 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): Fp=151°C; *tct*-(2): Fp=168–168.5°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. B28, 2162 (1972)) existiert eine triklinische Modifikation mit praktisch planarem Makrocyclen (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 *t*BuOK in *t*BuOH (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 \triangleq Nieder-temperaturform), NT-CsYbO₂^[2b], Cs₂APrF₆ (A = K, Rb)^[2c], Cs₂AHoF₆ (A = Na, K, Rb)^[2d], Cs₂LiTmX₆ (X = Cl, Br, I)^[2e], Cs₂NaTmI₆^[2e], Cs₂KTmX₆ (X = Cl, Br)^[2f], Cs₂ATmF₆ (A = Na, K, Rb)^[2f], 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.

wert gebildet. Da keine entsprechende Hartree-Fock-5p-Funktion von I^- in der Literatur gefunden werden konnte, wurde auf eine Berechnung des betreffenden Überlappungsintegrals verzichtet.

Tabelle 1. AO-Parameter $e_\sigma(R)$, Überlappungsintegral $S_\sigma^2(R)$ und Tm^{3+} -Ligandenion-Abstand R für NT-CsTmO₂ und Cs₂NaTmX₆ (X = F, Cl, Br, I).

Verbindung	$e_\sigma(R)$ [cm ⁻¹]	$S_\sigma^2(R) \cdot 10^4$	R [pm]	Lit.
NT-CsTmO ₂	450 [a]	2.47	219.8	[2a]
Cs ₂ NaTmF ₆	450 ± 10	2.36	217 [b]	[2f]
Cs ₂ NaTmCl ₆	215 ± 10 [c]	0.81	269 [d]	[2e, f]
Cs ₂ NaTmBr ₆	145 ± 8 [c]	0.60	284 [d]	[2e, f]
Cs ₂ NaTmI ₆	125 ± 5	—	308 [d]	[2e]

[a] Ohne Fehlerbestimmung. [b] Vgl. [7]. [c] Gemittelter Wert, unter Einbeziehung der Werte für die Lithium- und Kaliumverbindungen. [d] Summe der Ionenradien von Tm^{3+} und Ligandenion für die Koordinationszahl 6: R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976).

Für die anderen magnetisch untersuchten Verbindungen war mit Ausnahme von NT-CsYbO₂ [2b] keine eindeutige Bestimmung von $e_\sigma(R)$ möglich. Näherungsweise kann für die Halogenide $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ gesetzt werden [4a]. Die $e_\sigma(R)$ -Werte für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ lassen sich nun ebenfalls in einer „magnetochemischen Reihe“ der Liganden zusammenstellen (Tabelle 2).

Tabelle 2. AO-Parameter $e_\sigma(R)$ für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$, Überlappungsintegral $S_\sigma^2(R)$ und Yb³⁺-Ligandenion-Abstand R für NT-CsYbO₂ und Cs₂NaYbX₆ (X = F, Cl, Br).

Verbindung	$e_\sigma(R)$ [cm ⁻¹]	$S_\sigma^2(R) \cdot 10^4$	R [pm]	Lit.
NT-CsYbO ₂	360 ± 30	2.18	219	[2b]
Cs ₂ NaYbF ₆	360 ± 30	2.11	216	[2g]
Cs ₂ NaYbCl ₆	252 [a]	0.72	267 [b]	[2g, 8]
Cs ₂ NaYbBr ₆	160 ± 10	0.59	278	[2g]

[a] Für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 1.62$. [b] G. Meyer, persönliche Mitteilung.

Ordnet man die Liganden nach steigendem $e_\sigma(R)$ -Wert der zugehörigen Verbindungen, so ergibt sich (vgl. Tabellen 1 und 2) folgende „magnetochemische Reihe“:

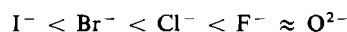


Tabelle 3. AO-Parameter $e_\sigma(R)$ für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$, Überlappungsintegral $S_\sigma^2(R)$ und $M^{3+} - F^-$ -Abstand R für Cs₂AMF₆ (A = K, Rb; M = Pr, Ho, Tm, Yb).

Verbindung	$e_\sigma(R)$ [cm ⁻¹]	$S_\sigma^2(R) \cdot 10^4$	R [pm]	Lit.
Cs ₂ KPrF ₆	720 ± 30	6.90	227 [a]	[2c]
Cs ₂ RbPrF ₆	690 ± 30			
Cs ₂ KHoF ₆	420 ± 30	2.88 [b]	219	[2d]
Cs ₂ RbHoF ₆				
Cs ₂ KTmF ₆	420 ± 10	2.36	217 [a]	[2f]
Cs ₂ RbTmF ₆	390 ± 10			
Cs ₂ KYbF ₆	360 ± 30	2.11	216 [a]	[2g]
Cs ₂ RbYbF ₆				

[a] Vgl. [7]. [b] Gemittelter Wert, unter Einbeziehung von 4f-Dy³⁺- und 4f-Er³⁺-Funktion [6a].

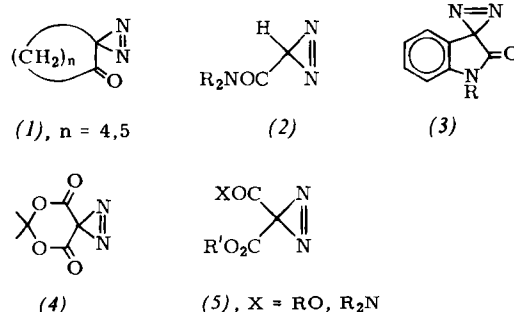
Tabelle 3 zeigt, daß $e_\sigma(R)$ mit zunehmender Ordnungszahl des Lanthanoids ungefähr linear wie $S_\sigma^2(R)$ abnimmt. Daraus ergibt sich auch eine „magnetochemische Reihe“ für die Zentralionen, deren Verlauf der „Lanthanoidenkontraktion“ entspricht.

- [1] W. Klemm: Magnetochemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.
- [2] a) W. Urland, Z. Naturforsch. A 34, 997 (1979); b) ibid. A 35, 247 (1980); c) W. Urland, K. Feldner, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 465, 7 (1980); d) W. Urland, Z. Naturforsch. A 35, 403 (1980); e) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 484 (1980); f) ibid. 83, 1042 (1979); g) Z. Naturforsch. A 34, 1507 (1979).
- [3] a) W. Urland, Chem. Phys. Lett. 46, 457 (1977); b) Chem. Phys. 14, 393 (1976).
- [4] a) W. Urland, Chem. Phys. Lett. 53, 296 (1978); 77, 58 (1981); b) Chem. Phys. 38, 407 (1979).
- [5] W. Urland, J. Chem. Phys. 70, 5335 (1979); Berichtigungen in [2g].
- [6] a) A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. 127, 2058 (1962); b) E. Clementi, Tables of Atomic Functions, Supplement to IBM J. Res. Dev. 9, 2 (1965); c) R. E. Watson, Phys. Rev. 111, 1108 (1958).
- [7] Dissertation K. Feldner, Universität Gießen 1979; K. Feldner, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [8] B. Kanellakopoulos, H.-D. Amberger, G. G. Rosenbauer, R. D. Fischer, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 607 (1977).

3,3-Diazirindicarbonsäure („Cyclodiazomalonsäure“) und einige ihrer Derivate

Von Gennady V. Shustov, Nina B. Tavakalyan und Remir G. Kostyanovsky^[*]

3,3-Disubstituierte Diazirine mit einer Carbonylgruppe in α -Position zum Dreiring wie (1)–(4) wurden bisher (α -Azicycloalkanone (1)^[1]) durch Oxidation der entsprechenden Alkohole oder häufiger (3H-Diazirindicarbonsäuredialkylamide (2)^[2], N-Alkyl-3-azi-2-indolinon (3)^[3], Isopropyliden-3,3-diazirindicarboxylat (4)^[4]) durch Photoisomerisierung von α -Diazocarbonylverbindungen synthetisiert. Versuche, Diester oder Esteramide der Diazomalonsäure photochemisch



zu cyclisieren, scheiterten an der spontanen Isomerisierung der entstehenden Diazirine (5) zu den Edukten. Dies beruht nach [2] auf der sterischen Hinderung durch die beiden Carbonylgruppen. In der Tat wandelt sich (4) bei Raumtemperatur innerhalb weniger Wochen in die isomere Diazoverbindung um [4]. Diese Reaktion und die geringe thermische Stabilität von (1), n=4^[1] und (3)^[3] sowie die Empfindlichkeit von (1) gegenüber Säuren^[1] könnten jedoch auch durch die Integration der Carbonylgruppe in den Fünf- oder Sechsring bedingt sein; dadurch wäre eine optimale Wechselwirkung (Pseudokonjugation^[3]) der C=O-Gruppe mit dem Diazirin möglich (vgl. Spiro-Aktivierung^[5]). Daher hofften wir, daß Untersuchungen zur Synthese von Diazirinen (5) mit konformativ beweglichen C=O-Gruppen einen Zugang zu stabilen Derivaten eröffnen würden.

Wir fanden, daß die 3,3-Diazirindicarbonsäureester (9) durch Reaktion der Tosyloxyimino-Verbindungen (6) mit O-

[*] Prof. Dr. R. G. Kostyanovsky, Dr. G. V. Shustov, N. B. Tavakalyan
Institute of Chemical Physics
Academy of Sciences of the USSR
Vorobievskoye shosse 2b, 117334 Moscow (UdSSR)