

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-CsTmO<sub>2</sub> und Cs<sub>2</sub>NaTmX<sub>6</sub> (X = F, Cl, Br, I).

Verbindung	$e_\sigma(R)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$S_\sigma^2(R) \cdot 10^4$	$R$ [pm]	Lit.
NT-CsTmO <sub>2</sub>	450 [a]	2.47	219.8	[2a]
Cs <sub>2</sub> NaTmF <sub>6</sub>	450 ± 10	2.36	217 [b]	[2f]
Cs <sub>2</sub> NaTmCl <sub>6</sub>	215 ± 10 [c]	0.81	269 [d]	[2e, f]
Cs <sub>2</sub> NaTmBr <sub>6</sub>	145 ± 8 [c]	0.60	284 [d]	[2e, f]
Cs <sub>2</sub> NaTmI <sub>6</sub>	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-CsYbO<sub>2</sub> [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 Yb<sup>3+</sup>-Ligandenion-Abstand  $R$  für NT-CsYbO<sub>2</sub> und Cs<sub>2</sub>NaYbX<sub>6</sub> (X = F, Cl, Br).

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

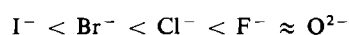


Tabelle 3. AO-Parameter  $e_\sigma(R)$  für  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ , Überlappungsintegral  $S_\sigma^2(R)$  und  $M^{3+} - F^-$ -Abstand  $R$  für Cs<sub>2</sub>AMF<sub>6</sub> (A = K, Rb; M = Pr, Ho, Tm, Yb).

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

[a] Vgl. [7]. [b] Gemittelter Wert, unter Einbeziehung von 4f-Dy<sup>3+</sup>- und 4f-Er<sup>3+</sup>-Funktion [6a].

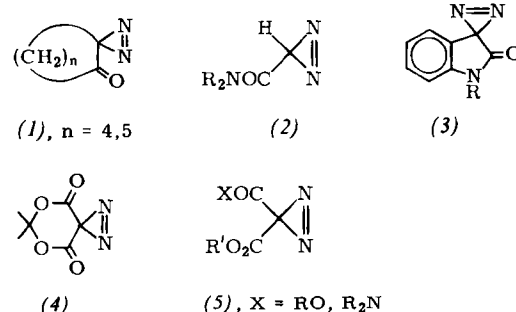
Tabelle 3 zeigt, daß  $e_\sigma(R)$  mit zunehmender Ordnungszahl des Lanthanoids ungefähr linear wie  $S_\sigma^2(R)$  abnimmt. Daraus ergibt sich auch eine „magnetochemische Reihe“ für die Zentralionen, deren Verlauf der „Lanthanoidenkontraktion“ entspricht.

- [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<sup>[\*]</sup>

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

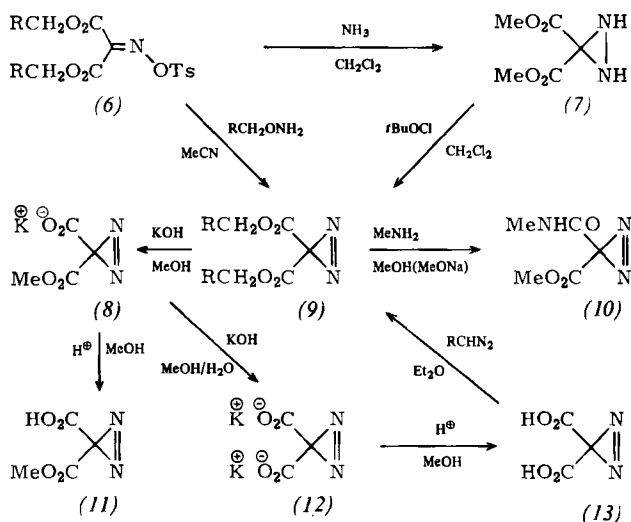


zu cyclisieren, scheiterten an der spontanen Isomerisierung der entstehenden Diazirine (5) zu den Edukten. Dies beruht nach [2] auf der sterischen Hinderung durch die beiden Carbonylgruppen. In der Tat wandelt sich (4) bei Raumtemperatur innerhalb weniger Wochen in die isomere Diazoverbindung um [4]. Diese Reaktion und die geringe thermische Stabilität von (1), n=4<sup>[1]</sup> und (3)<sup>[3]</sup> sowie die Empfindlichkeit von (1) gegenüber Säuren<sup>[1]</sup> könnten jedoch auch durch die Integration der Carbonylgruppe in den Fünf- oder Sechsring bedingt sein; dadurch wäre eine optimale Wechselwirkung (Pseudokonjugation<sup>[3]</sup>) der C=O-Gruppe mit dem Diazirin möglich (vgl. Spiro-Aktivierung<sup>[5]</sup>). 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  
Vorobievskeye shosse 2b, 117334 Moscow (UdSSR)

Alkylhydroxylaminen<sup>[6]</sup> oder durch Oxidation des 3,3-Diazirindicarbonsäuredimethylester (7) mit *tert*-Butylhypochlorit<sup>[7]</sup> zugänglich sind. Die farblosen Ester (9) sind bei 0 °C beständig; Kristalle von (9a) hatten sich bei 20 °C auch



nach einem Monat nicht verändert, und eine Lösung von (9a) in Trifluoressigsäure war über 2 h stabil (<sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle). Amidierung bzw. alkalische Hydrolyse von (9a) ergab unter milden Bedingungen (0 bis –5 °C) das bei 0 °C stabile Monoamid (10) bzw. die Salze (8) und (12). Während Kristalle des Dikaliumsalzes (12) auch nach zwei Monaten bei 20 °C unverändert waren, zersetzte sich das Monokaliumsalz (8) schon in wenigen Stunden bei 0 °C. Beide Salze explodierten beim Zerreiben!

Der Monoester (11) und die Säure (13) liegen bei 0 °C als stabile, farblose Kristalle vor. Die Dicarbonsäure (13) reagiert mit Diazoalkanen wieder zu den Estern (9). Die UV-Spektren aller Diazirin-Derivate weisen im Bereich zwischen 240 und 250 nm eine Schulter und zwischen 286 und 300 nm eine Bande auf (Tabelle 1). Bei (9), (10), (11) und (13) stimmen die langwelligen Banden nahezu überein; da auch keine hypsochrome Verschiebung bei Verwendung von Methanol statt Heptan als Solvens oder bei Zusatz von HClO<sub>4</sub> zu einer Lösung von (9a) in Methanol auftritt, ist die Bande dem π-π\*-Übergang zuzuordnen<sup>[8]</sup>.

Rühren 3.66 g (60 mmol) *O*-Ethylhydroxylamin getropft. Nach 4 h Rühren und ca. 12 h Aufbewahren bei 0 °C wurde Ungelöstes entfernt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand aus wasserfreiem Methanol (–20 bis –30 °C) umkristallisiert und bei 20 °C/1 Torr sublimiert; Ausbeute 3.22 g (82%).

(8): Zu einer Lösung von 1.26 g (7.86 mmol) (9a) in 8 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol wurde unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 0.42 g (7.5 mmol) KOH in 5 cm<sup>3</sup> des gleichen Solvens getropft. Der in ca. 12 h bei –10 °C ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 1.6 g (90%).

(11): Eine Suspension von 0.25 g (1.45 mmol) (8) und 1 g Dowex 50 W × 12 (H<sup>+</sup>) in 5 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Der Kationen-Austauscher wurde abfiltriert, das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 20 °C/1 Torr sublimiert; Ausbeute 0.15 g (73%).

(12): Zu einer Suspension von 0.81 g (4.7 mmol) (8) in 12 cm<sup>3</sup> Methanol wurden bei 10 °C 2 cm<sup>3</sup> Wasser und eine Lösung von 0.38 g (6.8 mmol) KOH in 3.5 cm<sup>3</sup> Methanol gegeben. Nach ca. 12 h wurden die Kristalle abfiltriert, mit wasserfreiem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0.77 g (79%).

(13): Die Dicarbonsäure (13) wurde aus (12) wie (11) aus (8) gewonnen, nur die Sublimation unterblieb; Ausbeute 85%.

Eingegangen am 7. Juli 1980 [Z 686]

- [1] E. Schmitz, A. Stark, Ch. Hörig, Chem. Ber. 98, 2509 (1965); E. Schmitz, Ch. Hörig, ibid. 100, 2101 (1967).
- [2] G. Lowe, J. Parker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 1135; R. A. Francis, G. Lowe, J. Parker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1972, 2034.
- [3] E. Voigt, H. Meier, Angew. Chem. 87, 109 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 103 (1975); Chem. Ber. 108, 3326 (1975).
- [4] T. Livinghouse, R. V. Stevens, J. Am. Chem. Soc. 100, 6479 (1978); siehe auch: R. V. Stevens, G. S. Bisacchi, L. Goldsmid, C. E. Strouse, J. Org. Chem. 45, 2708 (1980).
- [5] H. McNab, Chem. Soc. Rev. 17, 345 (1978); S. Danishefsky, Acc. Chem. Res. 12, 66 (1979).
- [6] *O*-Tosyl-hexafluoroacetoxim ergab mit *O*-Methylhydroxylamin 3,3-Bis(trifluormethyl)diazirin: R. G. Kostyanovsky, A. E. Polyakov, G. V. Shustov, K. S. Zakharov, V. I. Markov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 219, 873 (1974).

Tabelle 1. Ausbeuten und einige charakteristische physikalische Daten der Verbindungen (8), (9a), (9b), (10), (11), (12) und (13).

Verb. [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR ν <sub>C=N</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	UV (π-π*) λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)	Solvens
(8)	90	104 [b]	—	4.02 s [c]	300 (1.59) [d]	MeOH
(9a)	39 [e] 81 [f] 99 [g] 98 [h]	50–51 (Zers.)	1730, 1750	3.21 s	289 (1.66) 289 (1.63)	MeOH Heptan
(9b)	70 [i] 98 [k]	[j]	1740, 1760	0.78 t, 3.75 q (J = 7.0 Hz)	289 (1.89) 289 (1.89)	MeOH Heptan
(10)	92	25–27	1740, 1680	2.37 d (J = 4.5 Hz), 2.95 s	292 (1.67)	MeOH
(11)	73	49–51 (Zers.)	1720	3.19 s, 10.49 s	289 (1.63)	MeOH
(12)	79	195 [b]	1610	—	298 (1.94) [d]	H <sub>2</sub> O
(13)	90	76 [b]	—	9.37 s [l]	286 (1.92) [d]	MeOH

[a] (9a), (9b), (10), (11) und (12) ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Zersetzungstemperatur. [c] Solvens: D<sub>2</sub>O. [d] Schulter. [e] Aus (6a) und MeONH<sub>2</sub>. [f] Aus (6a) und EtONH<sub>2</sub>. [g] Aus (7) und *t*BuOCl. [h] Aus (13) und CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. [i] Aus (6b) und EtONH<sub>2</sub>. [j] n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4248. [k] Aus (13) und CH<sub>3</sub>CHN<sub>2</sub>. [l] Solvens: (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO.

#### Arbeitsvorschrift

(9a): Zu einer Lösung von 7.88 g (25 mmol) (6a) in 30 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Acetonitril wurden bei –10 bis –15 °C unter

[7] R. G. Kostyanovsky, G. V. Shustov, V. I. Markov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1974, 2923.

[8] M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 (1950); H. McConnell, J. Chem. Phys. 20, 700 (1952); J. W. Sidman, Chem. Rev. 58, 689 (1958).