

In $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{fsa})_2\text{en}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ **1**, dem ersten $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplex, befindet sich Cu^{II} in einer planaren N_2O_2 -Umgebung, und Cr^{III} ist pseudooktaedrisch ($\text{O}_2\text{O}_2\text{L}_2$) koordiniert (Fig. 1); die lokale Symmetrie beider Zentren ist angenähert C_{2v} . Das ungepaarte Elektron an Cu^{II} besetzt ein xy -Orbital (b_1), die drei ungepaarten Elektronen an Cr^{III} besetzen x^2-y^2 -, xz - und yz -Orbitale (a_1 , b_2 bzw. a_2); daher erscheint eine Elektronenpaarung in MOs niedriger Energie ausgeschlossen, und der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplex sollte eine starke intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkung aufweisen.

Figur 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Produkts aus molarer magnetischer Suszeptibilität χ_M und Temperatur T zwischen 4 und 300 K. Beim Abkühlen von **1** steigt $\chi_M T$ und erreicht bei etwa 45 K ein Maximum ($3.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$); unterhalb dieser Temperatur sinkt $\chi_M T$ stark.

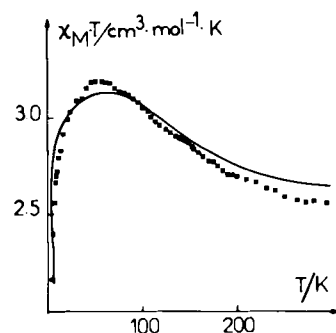
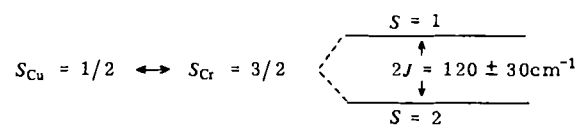


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ für **1**. ■: experimentelle Werte; —: berechnete Kurve.

Qualitativ läßt sich der Kurvenverlauf folgendermaßen erklären: Die Wechselwirkung zwischen dem Cu^{II} -Dublettzustand und dem Cr^{III} -Quartettzustand führt zu zwei Spinzuständen, $S=1$ und $S=2$, wovon der zweite energetisch niedriger liegt. Das Maximum von $\chi_M T$ stimmt mit einem Wert überein, der für einen vollständig besetzten Quintett-Grundzustand erwartet wird. Die Abnahme von $\chi_M T$ unterhalb von 45 K könnte auf einen kombinierten Effekt von intermolekularer Wechselwirkung und Nullfeldaufspaltung des Quintett-Grundzustands zurückzuführen sein. Quantitativ lassen sich berechnete^[6] und beobachtete $\chi_M T$ -Werte in Übereinstimmung bringen, wenn die Energiedifferenz $2J$ zwischen Triplett- und Quintettzustand $120 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ beträgt (Schema 1).



Schema 1.

Die beobachtete intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkung im $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ -Paar bestätigt unser Konzept der Orthogonalität der magnetischen Orbitale.

Eingegangen am 18. Mai 1981,
in veränderter Fassung am 25. Februar 1982 [Z 155]

[1] O. Kahn, J. Galy, P. Tola, H. Coudanne, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3931; O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *ibid.* **104** (1982) 2165.

[2] O. Kahn, R. Claude, H. Coudanne, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 167.

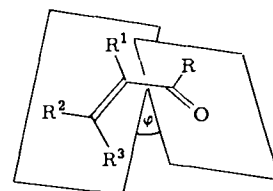
[3] O. Kahn, M. F. Charlot, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 567.

- [4] *Arbeitsvorschrift*: Eine Suspension von 124.8 mg (0.47 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 200 mg (0.47 mmol) $[\text{CuH}_2(\text{fsa})_2\text{en} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]$ [5] in 150 mL CH_3OH wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 3 Wochen war eine klare dunkelblaue Lösung entstanden, aus der sich durch langsames Verdampfen des Solvens analysenreine blaue Kristalle von **1** isolieren ließen.
- [5] M. Tanaka, K. Kitaoka, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **49** (1976) 2469.
- [6] Die theoretische magnetische Suszeptibilität wurde aus dem Spin-Hamilton-Operator $\mathcal{H} = (g_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cu}} + g_{\text{Cr}} \hat{S}_{\text{Cr}}) \mu_B H - J \hat{S}_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cr}} - Z J' \hat{S}_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cr}}'$; der letzte Term berücksichtigt intermolekulare Wechselwirkung] abgeleitet.

Ermittlung der Konformation offenkettiger α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone aus ihren Infrarot- und Raman-Spektren – Ergebnisse und Grenzen von Modellrechnungen**

Von Hans-Joachim Oelichmann, Daniel Bougeard und
Bernhard Schrader*

Die α,β -ungesättigten Aldehyde ($R=H$) und Ketone ($R=\text{Alkyl}$) **1** können in zwei planaren Konformationen existieren, der *s-cis*- ($\varphi=0^\circ$) und der *s-trans*-Konformation ($\varphi=180^\circ$), sowie in nicht-planaren Konformationen.



Unter den spektroskopischen Methoden zur Ermittlung des Diederwinkels φ erscheinen IR- und Raman-Spektrometrie besonders geeignet. Bekannte empirische Beobachtungen^[3,8] wurden ergänzt durch Modellrechnungen^[11] der Frequenzen sowie IR- und Raman-Intensitäten von *s-cis*- und *s-trans*-Acrolein, *trans*- und *cis*-Crotonaldehyd, Methacrolein sowie *s-cis*- und *s-trans*-Methylvinylketon^[12,13]. Die dabei ermittelten übertragbaren Sätze von Kraftkonstanten ermöglichten die Berechnung der Frequenzen von einem Modellmolekül **1**, R, R^1, R^2, R^3 mit Punktmassen, $m=15$, für $\varphi=0, 30, \dots, 180^\circ$. Weiterhin haben wir die IR- und Raman-Intensitäten für Methylvinylketon für $\varphi=0, 30, \dots, 180^\circ$ berechnet. Diese Modellrechnungen erlauben zusammen mit alten und neuen experimentellen Daten die folgenden allgemeinen Aussagen aus den IR- und Raman-Spektren von **1**:

Im IR- und Raman-Spektrum ist die Frequenz der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung höher als 1670 cm^{-1} , die der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung kleiner als 1670 cm^{-1} ; dabei liegt die Schwingungsenergie zu 65–85% auf der betreffenden Bindung. Trotz Konjugation ist die Kopplung der $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung kleiner als 10%; wie bei den konjugierten Dienen^[15] hat bei den *s-trans*-Konformeren die Schwingung mit der höheren Frequenz Gleichtakt-Charakter, bei den *s-cis*-Konformeren die mit der niedrigeren Frequenz.

Es zeigte sich, daß die (leicht aus den Spektren zugänglichen) Relativwerte der $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Frequenzen und

[*] Prof. Dr. B. Schrader, Dr. H.-J. Oelichmann [*],
Priv.-Doz. Dr. D. Bougeard
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität – GHS
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

[**] Neue Anschrift: Carl Zeiss, Zentralbereich Forschung, Postfach 1369/
1380, D-7082 Oberkochen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

der integralen Intensitäten größere Aussagekraft über den Winkel φ haben als die Absolutwerte. Tabelle 2 enthält Grenz- und Mittelwerte.

Tabelle 2. Allgemeine IR- und Raman-Charakteristika für die Bestimmung der Konformation α,β -ungesättigter Ketone und Aldehyde [3, 7, 8, 12, 13].

	s-cis	s-trans
$\Delta\tilde{\nu} = \nu(\text{C=O}) - \nu(\text{C=C})$	> 60 (≈ 68)	< 60 (≈ 40)
IR-Intensität $A_{\text{C=O}}/A_{\text{C=C}}$	< 2.6 (≈ 1.4)	> 2.6 (≈ 5.2)
Raman-Intensität $I_{\text{C=O}}/I_{\text{C=C}}$	< 0.5 (≈ 0.25)	> 0.5 (≈ 0.7)
Depolarisationsgrad $\rho(\text{C=O})$ (Raman)	> 0.3 (≈ 0.4)	< 0.3 (≈ 0.2)

Modellrechnungen der Frequenzen sowie IR- und Raman-Intensitäten für spezielle Moleküle können zu sicheren Aussagen über die Konformation führen. Eine genaue Ermittlung des Winkels ist jedoch wegen der Unzulänglichkeiten der für die Intensitätsberechnung verwendeten semiempirischen quantenchemischen Rechenverfahren einerseits und des zu großen Aufwandes für ab-initio-Methoden andererseits noch nicht möglich.

Eingegangen am 6. April 1981,
in veränderter Fassung am 7. Juni 1982 [Z 164]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1404–1415

- [3] R. Mecke, K. Noack, *Chem. Ber.* 93 (1960) 210.
[8] S. K. Freeman: *Application of Laser Raman Spectroscopy*, Wiley, New York 1974.
[11] P. Bleckmann, *Z. Naturforsch. A* 29 (1974) 1485; M. Spiekermann, D. Bougeard, H.-J. Oelichmann, B. Schrader, *Theor. Chim. Acta* 54 (1980) 301.
[12] H.-J. Oelichmann, Dissertation, Universität Dortmund 1979.
[13] H.-J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *J. Mol. Struct.* 77 (1981) 149, 179.
[15] B. Schrader, A. Ansmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 364.

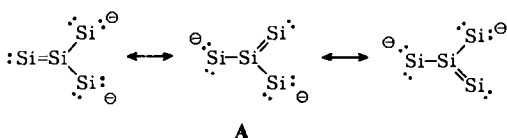
Li₁₂Si₇ – eine theoretische Untersuchung

Von Joel F. Liebman* und James S. Vincent*

Kürzlich berichteten von Schnering et al.^[1] über die bemerkenswerte Kristallstruktur von Li₁₂Si₇, einer Verbindung mit planaren sternförmigen Si₄-Clustern und planaren Si₅-Ringen. Wir präsentieren zu den beiden Strukturbeschreibungen^[1] Alternativen, die auf qualitativen und quantitativen MO-Überlegungen beruhen oder anhand von Vergleichen mit isoelektronischen Spezies gewonnen wurden.

Die Si₄-Sterne enthalten einfach koordinierte terminale Si-Atome, wie sie von HNSi und H₂CSi^[3] bekannt sind; sie können als Si₄²⁻ (A) beschrieben werden. Dieses Anion ist mit dem „Y-aromatischen“^[6] Carbonat-Ion CO₃²⁻ „ π -isoelektronisch“, d. h. beide Ionen enthalten die gleiche Zahl von π -Elektronen und Atomen. Si₄²⁻ sollte wegen der geringeren Ladung stabiler sein als die von von Schnering et al.^[1] postulierte Spezies Si₄⁸⁻.

Auch die Existenz der Anionen Si₅⁸⁻ und Si₅¹⁰⁻^[1] ist wegen der hohen Ladung nicht sehr wahrscheinlich. Nach



[*] Prof. Dr. J. F. Liebman, Prof. Dr. J. S. Vincent
Department of Chemistry, University of Maryland
Baltimore County, Catonsville, MD 21228 (USA)

unseren Überlegungen sollten die Si₅-Ringe als Si₅⁶⁻ beschrieben werden; derartige Spezies sind mit dem Cyclopentadienid-Ion π -isoelektronisch. Daneben wurde auch das Vorliegen der 2π -Verbindung Si₅²⁻ in Betracht gezogen. Aus Symmetrieüberlegungen und mathematischen Operationen sowie aus der Betrachtung der Kristallstruktur folgerten wir, daß Lithium in Li₁₂Si₇ als Li⁺ und Li₃¹⁰⁺ vorliegt. Nach unseren Überlegungen sollte Li₁₂Si₇ als Li₂₄Si₁₄ \equiv (Li⁺)₉(Li₃¹⁰⁺)₅(Si₄²⁻)₅(Si₅⁶⁻)₂ formuliert werden.

Eingegangen am 12. Juni 1981,
in veränderter Fassung am 8. Juni 1982 [Z 165]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1424–1428

CAS-Registry-Nummer:
Li₁₂Si₇: 76036-33-4.

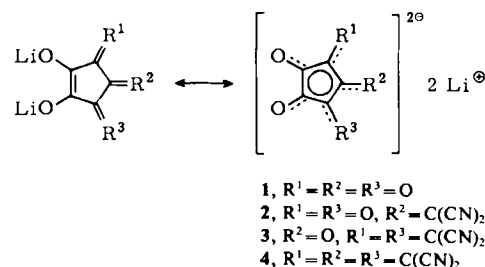
- [1] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K. F. Tebbe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1033.
[3] J. N. Murrell, H. W. Kroto, M. F. Quest, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 619.
[6] P. Gund, *J. Chem. Educ.* 49 (1972) 100.
[10] G. V. Pfeiffer, F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3405; J. L. Gole, R. H. Childs, D. A. Dixon, R. A. Eades, *ibid.* 72 (1980) 6368.

Elektrochemische Oxidation von Krokonsäuresalzen; Bestätigung der chemischen Äquivalenz von Carbonylsauerstoffatom und Dicyanmethylenengruppe**

Von Lawrence M. Doane und Alexander J. Fatiadi*

Wir haben gefunden, daß Dicyanmethylen-Derivate von Krokonsäure-Salzen^[1] [Pseudookohlenstoff-Verbindungen der allgemeinen Formel C_nO_m[C(CN)₂]_{n-m}] ausgezeichnete Modelle zur Prüfung des Wallenfelschen Konzepts^[2] der chemischen Äquivalenz von Carbonylsauerstoffatom und Dicyanmethylenengruppe sind. Aromatische Oxokohlenstoffe^[3a] und Pseudookohlenstoffe^[3b] wurden schon elektrochemisch untersucht, doch war bei Krokonaten kein reversibler Elektronentransfer bekannt. Wir berichten a) über Cyclovoltammetrie- und ESR-Untersuchungen an Salzen des Oxokohlenstoff-Dianions Krokonat 1 und der Pseudookohlenstoff-Dianionen^[4] 3-(Dicyanmethylen)krokonat 2, 3,5-Bis(dicyanmethylen)krokonat (Krokonatviolett) 3 und 3,4,5-Tris(dicyanmethylen)krokonat (Krokonatblau) 4 sowie b) über die erste Stütze der postulierten Äquivalenz von =O und =C(CN)₂ durch elektrochemische Studien.

Figur 1 zeigt Cyclovoltammogramme der Salze 1–4 in N,N-Dimethylformamid (DMF) mit 0.5 mol/L Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP); die Peakpotentiale sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Dianionen von 1–4 verhalten sich ähnlich: Anodische und kathodische Peakströme sind annähernd gleich; die Differenzen der Peakpotentiale



[*] Dr. A. J. Fatiadi, Dr. L. M. Doane
Organic Analytical Research Division, National Bureau of Standards
Washington, DC 20234 (USA)

[**] Wir danken Dr. Ts-Tse Chang für Hilfe bei den ESR-Untersuchungen.