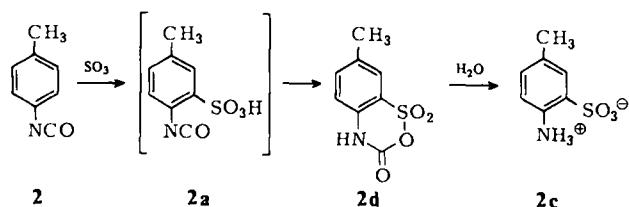


oder in das Salz der Isocyanatsulfonsäure mit einem tertiären Amin).

Dabei verschwindet jeweils die Carbonylbande im IR-Spektrum. Der Eintritt der Sulfogruppe in *ortho*-Stellung zur NCO-Gruppe kann durch NMR-Spektroskopie an Derivaten gesichert werden. Im übrigen erscheint eine Strukturaufklärung auf chemischem Wege nicht möglich, denn bei allen Reaktionen wird ein wesentliches, durch die Carbonylbande charakterisiertes Strukturelement zerstört.



Da **2d** sich aus **2**, aber auch aus POCl_3 umkristallisiert lässt und gut ausgebildete, genügend große Kristalle vom Fp 183 °C (Zers.) ergibt, konnte die Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt werden. **2d** erwies sich als 7-Methyl-2,1,4-benzoxathiazin-3(4H)-on-1,1-dioxid (Fig. 1), ein cyclisches Carbamidsäure-Sulfonsäure-Anhydrid. Die Bil-

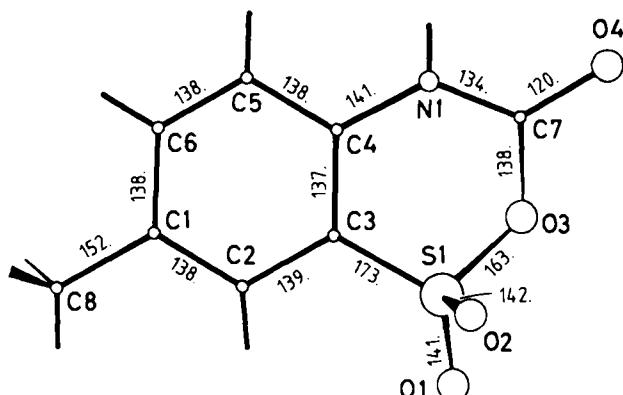


Fig. 1. Molekülstruktur von **2d** im Kristall samt Bindungslängen im pm (Standardabweichungen: 0.6 pm). Wichtigste Winkel: C3—S1—O3 99.2(2), S1—O3—C7 120.2(7), O3—C7—N1 115.1(4), C7—N1—C4 126.3(7)°. Abweichungen aus der Ebene des aromatischen Rings: N1: 5.5, C7: 47.4, O3: 76.4, S1: -11.8 pm. Der anellierte Oxathiazinring liegt also in einer verzerrten Halbwannenkonformation vor. – Alle Daten sind Mittelwerte aus den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit.

dung dieses Produkts, das im Gegensatz zu den bekannten offenkettigen Carbamidsäure-Sulfonsäure-Anhydriden^[2] thermisch recht stabil ist, wird durch die Ringschlußmöglichkeit zum sechsgliedrigen Heterocyclus begünstigt. Dieses Ringsystem ist neu. Das chemische Verhalten könnte mit einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen **2d** und der offenen Form **2a** erklärt werden. Hinweise darauf ergeben sich aus bei höheren Temperaturen in Lösung aufgenommenen IR-Spektren.

Eingegangen am 4. August,
in veränderter Fassung am 6. September 1982 [Z 120]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1875–1881

[2] S. Ozaki, *Chem. Rev.* 72 (1972) 472.

¹³C-¹³C- sowie ¹³C-H-Kopplungskonstanten und Elektronenstruktur von Cyclopropan, Cyclohexan und Propan

Von Jürgen Wardeiner, Wolfgang Lüttke*,
Rüdiger Bergholz und Reinhard Machinek

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Kopplungskonstanten ¹J_{CC} und ¹J_{CH} gesättigter Kohlenwasserstoffe werden über den Fermi-Kontakt-Term fast ausschließlich von der Hybridisierung der koppelnden C-Atome bestimmt^[1]. Ein vollständiger Satz von ¹J_{CC}- und ¹J_{CH}-Werten sollte daher Aufschluß über die Elektronenstruktur eines Moleküls und besonders über die Hybridisierung der C-Atome geben. Um diese Informationen für Cyclopropan **1**, Cyclohexan **2** und Propan **3** zu erhalten, haben wir deren sämtliche ¹J-Werte (Tabelle 1) an spezifisch ¹³C- und ²H-markierten Isotopomeren bestimmt und die Daten im Hinblick auf ihre durch die verschiedenen Bindungswinkel hervorgerufenen unterschiedlichen Orbitaleigenschaften vergleichend ausgewertet.

Tabelle 1. ¹³C-¹³C- und ¹³C-H-Kopplungskonstanten [Hz] von **1**, **2** und **3** [a].

	1	2	3
¹ J _{CC}	12.4 ₀	32.7 ₀	34.6 ₅
¹ J _{CH}	160.4 ₀	124.6 ₅	125.3 ₅ (CH_3) [b] 124.3 ₅ (CH_2) [b]
² J _{CH}	-2.6	-4.0	-

[a] Mittlerer Fehler: ± 0.1 Hz. [b] R. E. Wasylshen, T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3247.

Unter der Voraussetzung, daß in CH-Bindungen die Nichtkontakt-Anteile zur Kopplung kaum beitragen, lassen sich aus den ¹J_{CH}-Daten mit der Muller-Pritchard-Gleichung^[2a] unter Berücksichtigung des Summensatzes^[2b] der s-Charakter der Hybridorbitale und die Interorbitalwinkel aller C-Atome errechnen. Über die Orthogonalitätsbeziehungen^[3] für Molekülgruppen vom Typ L_2ZL_2 liefert der s-Charakter der einzelnen C-Orbitale weiterhin die Größe der CCC- und der HCH-Interorbitalwinkel von **1**, **2** und **3**. Die so erhaltenen Hybridisierungsgrößen (Tabelle 2) sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen^[4].

Tabelle 2. Hybridisierungsgrößen und Interorbitalwinkel von **1**, **2** und **3**.

	1	2	3	
		CH_2	CH_3	
s-Charakter	CH	0.3208	0.2492	0.2486
	CC	0.1792	0.2508	0.2514
Hybridisierungs-	CH	$\text{sp}^{1.12}$	$\text{sp}^{1.01}$	$\text{sp}^{2.99}$
indices	CC	$\text{sp}^{4.58}$	$\text{sp}^{2.99}$	$\text{sp}^{3.03}$
Interorbital-	HCH	118.2°	109.4°	109.3°
winkel	CCC	102.6°	109.6°	109.7°

Für Cyclohexan **2** und für Propan **3** erhält man eine fast ideale sp^3 -Hybridisierung. Dagegen spiegeln sich die besonderen Bindungseigenschaften des Cyclopropans **1** in dem stark unterschiedlichen s-Charakter der C-Orbitale seiner C—H- und CC-Bindungen wider; folgerichtig weichen auch die HCH- und CCC-Interorbitalwinkel stark von den Erwartungswerten ideal sp^3 -hybridisierter C-Atome ab: Der CCC-Interorbitalwinkel von 102.6° zeigt,

[*] Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. J. Wardeiner, Dr. R. Bergholz, R. Machinek
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

daß die Achsen der Hybridorbitale von 1 um jeweils 21.3° gegenüber den direkten Kernverbindungslien nach außen gebogen sind, wie dies dem Modell der *bent bonds* von Coulson^[4] entspricht. Dieses Resultat wird experimentell durch Röntgen-Elektronendichtebestimmungen^[5] sowie theoretisch durch quantenchemische Rechnungen bestätigt^[4].

Es fällt auf, daß die experimentell bestimmten CCC-Bindungswinkel bei 2 und 3 größer sind (2: 111.4° , 3: 112.4°) als der Tetraederwinkel, daß die entsprechenden Interorbitalwinkel jedoch nur eine minimale Aufweitung zeigen. Bei 1 ist eine umgekehrte, dem Betrag nach etwas stärkere Abweichung festzustellen: Die gegenüber 109.45° erzwungene Verkleinerung des CCC-Bindungswinkels auf 60° wirkte ein Nachgeben des CCC-Interorbitalwinkels auf nur 102.6° .

Unabhängig davon, ob der CCC-Bindungswinkel verkleinert oder gespreizt ist, haben die Hybridorbitale aller drei Kohlenwasserstoffe offensichtlich die starke Tendenz, den Idealwert des Tetraederwinkels soweit wie energetisch möglich beizubehalten und das *orbital following* auf ein Minimum zu beschränken. Dies Verhalten scheint, zumindest für gesättigte Kohlenwasserstoffe, allgemeingültig zu sein.

Wie wir fanden, lassen sich die CC-Kopplungskonstanten von Aliphaten gut durch die (mit den Daten von neun symmetrischen Verbindungen gewonnene) lineare Beziehung

$$^1J_{CC} = 658 \cdot s_{CC} - 7.9$$

darstellen. Setzt man in diese Gleichung die aus den $^1J_{CH}$ -Werten über den Summensatz^[2b] ermittelten s_{CC} -Werte der Tabelle 2 ein, so ergibt sich $^1J_{CC}$ für 1 zu 13.2, für 2 zu 33.5 und für 3 zu 33.2. Die (nur geringen) Abweichungen dieser Daten von den gemessenen (Tabelle 1) bilden ein Maß für die Nichtkontakt-Anteile an $^1J_{CC}$. Bei 1, 2 und 3 wird somit die ^{13}C - ^{13}C -Kopplung in der Tat weit überwiegend durch den Fermi-Kontakt-Mechanismus vermittelt.

Eingegangen am 15. Mai 1981,
in veränderter Fassung am 28. Juli 1982 [Z 195]

- [1] I. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 11 (1977) 1.
- [2] a) N. Müller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1471; b) Th. Förster, *Z. Phys. Chem.* B 43 (1939) 58.
- [3] W. A. Bingel, W. Lütke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 899.
- [4] M. D. Newton: *Strained Organic Molecules* in H. F. Schaefer: *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York 1977, S. 242.
- [5] P. Coppens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.

ab-initio-Berechnung der Elektronen-Deformationsdichten in Porphyrinen

Von Marc Bénard*

Zwar gibt es schon eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Studien zur Elektronen-Deformationsdichte-Verteilung^[1] in Organometallverbindungen, doch wurde über die erste experimentelle Untersuchung an Porphyrinen (*meso*-Tetraphenylporphinatocobalt(II), CoTPP) erst kürzlich von Stevens berichtet^[4]. Wir beschreiben nun erste Ergebnisse von ab-initio-SCF-Berechnungen der Deforma-

[*] Prof. Dr. M. Bénard
E.R. no 139 du C.N.R.S., Laboratoire de Chimie Quantique,
Université L. Pasteur, Institut Le Bel
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

tionsdichteVerteilung in „low spin“-Cobalt(II)-porphyrin (CoP) sowie in „intermediate spin“-Eisen(II)-porphyrin (FeP), die als Modellverbindungen für CoTPP bzw. FeTPP betrachtet werden.

Bei CoP wurden die Berechnungen für den Grundzustand $^2\text{A}_1$ vorgenommen. Bei FeP ist noch ungeklärt, welche Elektronenkonfiguration dem Grundzustand zuzuordnen ist; sich widersprechende experimentelle Untersuchungen ergaben, daß der Grundzustand entweder eine $^3\text{A}_{2g}$ -Konfiguration $(xy)^2(xz)^1(yz)^1(z^2)^2$ ^[13] oder eine $^3\text{E}_g$ -Konfiguration $(xy)^2(xz)^1(yz)^1(z^2)^1$ ^[14] hat, oder daß eine Spin-Bahn-Kopplung dieser beiden Zustände^[15] auftritt. Wir berichten hier nur über die DeformationsdichteVerteilung im $^3\text{A}_{2g}$ -Zustand. Ein Vergleich der berechneten Ergebnisse mit denen von Röntgenbeugungs-Studien, die sicherlich bald vorliegen werden, sollte Klarheit über die Art des Grundzustands bringen.

Die berechnete DeformationsdichteVerteilung für diejenige Ebene von CoP, die das Metallatom und einen Pyrrolring enthält, ist in Figur 1 (rechts) gezeigt; die entsprechende Verteilung, die Stevens aus Röntgen-Daten durch eine Multipol-Deformationsdichte-Verfeinerung^[4] erhielt, gibt Figur 1 (links) wieder. Die Differenzen zwischen beiden sind nirgends größer als $0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, ausgenommen in großer Nähe der Atomkerne. Eine solche Übereinstimmung der Deformationsdichten kann durch eine statische theoretische Untersuchung kaum verbessert werden.

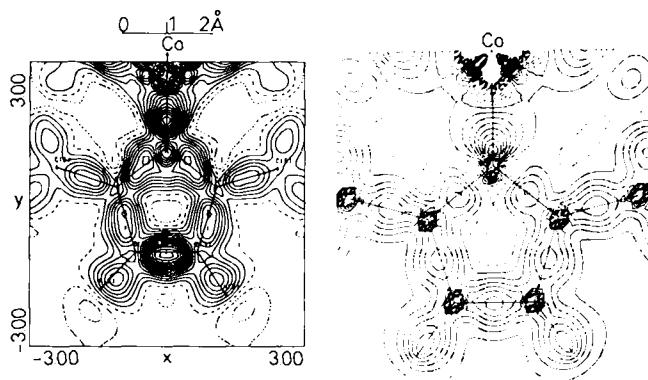


Fig. 1. Rechts: Berechnete Elektronen-DeformationsdichteVerteilung für CoP in der Ebene eines Pyrrolrings; Konturintervalle $0.10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Negativ-Konturlinien sind gestrichelt. – Links: Beobachtete Elektronen-DeformationsdichteVerteilung (modellhaft) für CoTPP; Konturintervalle $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Null- und Negativ-Konturlinien sind gestrichelt. Wiedergegeben nach Lit. [4] mit Erlaubnis des Autors.

Die Betrachtung dieser Ebene ist jedoch nicht von Bedeutung dafür, zu entscheiden, welcher Grundzustand beim FeP vorliegt, denn die Orbitalbesetzung in der xy-Ebene ist für die $^3\text{A}_{2g}$ - und die $^3\text{E}_g$ -Konfiguration ähnlich. Vielmehr sollte die Besetzungsanzahl des d_{z^2} -Orbitals beim FeP herangezogen werden: Sie ist 2 für die $^3\text{A}_{2g}$ - und 1 für die $^3\text{E}_g$ -Konfiguration. Die Deformationsdichte sollte deshalb entlang der z-Achse in den beiden Fällen unterschiedlich sein. Zwei Schnitte durch die berechnete DeformationsdichteVerteilung, die jeweils die z-Achse und eine Winkelhalbierende von NFeN-(oder x0y-)Winkeln enthalten, ergaben folgendes:

Die berechnete DichteVerteilung für den $^3\text{A}_{2g}$ -Zustand von FeP zeigt vier Akkumulationsbereiche: zwei sind entlang der z-Achse lokalisiert und die beiden anderen entlang der Linie senkrecht zu Oz, die Winkel NFeN halbiert (in xy-Richtung). Diese vier Bereiche ähneln sich in Höhe und Ausdehnung und entsprechen den gefüllten d_{xy} - und d_{z^2} -Orbitalen in der Konfiguration