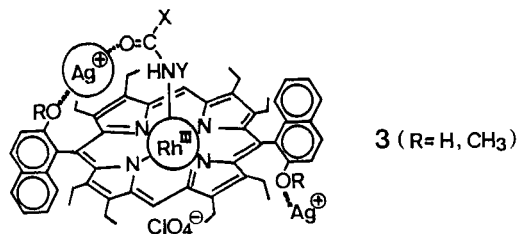


und -0.19 (s, 3 H; CH_3CO)^[10], für das *p*-Nitroacetanilid-Addukt (**3**, $\text{X} = \text{CH}_3$ und $\text{Y} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$): $\delta = -2.25$ (s, 3 H; CH_3CO) und 4.29 (AB q, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ *ortho* zur Acetamido-Gruppe)^[11]. Erhebliche Hochfeldverschiebungen der *N*-Methyl- und *ortho*-*N*-Aryl-Protonen ($\Delta\delta \approx 5.5$ bzw. 3.4) legen in Kenntnis der „Abschirmungskarte“ von Rhodium-Porphyrinen^[9] nahe, daß die Addukte, wie in **3**



skizziert, durch eine koordinative Rh^{III} -N-Bindung zusammengehalten werden. Einen Hinweis auf die Stabilität des Addukts **3** liefern die scharfen ^1H -NMR-Signale für das gebundene Amid; Signale, die auf raschen Austausch mit überschüssigem, freiem Amid in Lösung hindeuten, treten nicht auf, d. h. der Austausch ist bei Raumtemperatur langsam. Ein solches Addukt mit scharfen NMR-Signalen konnte weder bei **1a** oder **1b** in Abwesenheit von AgClO_4 noch in dessen Gegenwart aber mit **1c** anstelle von **1a** oder **1b** festgestellt werden, was darauf hinweist, daß ein elektrophiles Rh^{III} -Zentrum und ein an den OR-Gruppen koordiniertes Ag^+ -Ion für die Bildung von **3** notwendig sind. Es konnte gezeigt werden, daß das Perchlorat-Salz des Rh^{III} -Porphyrins so elektrophil ist, daß es Arene metalliert.

Das Addukt **3** ($\text{X} = \text{CH}_3$, $\text{Y} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) ist vermutlich ein Intermediat der Methanolyse von *p*-Nitroacetanilid, da Zugabe von Methanol zu einer Lösung von **3** zu **2** und Methylacetat führt. Der nucleophile Angriff des Methanols am Substrat wird möglicherweise durch eine doppelte Aktivierung der Amidbindung, sowohl an der Abgangsgruppe NH_2 als auch an der Carbonylgruppe, durch das Rh^{III} - und das Ag^+ -Zentrum erleichtert.

Eingegangen am 6. Februar 1989 [Z 3157]

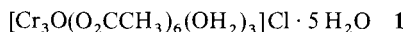
- [1] Übersichten: a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 170; b) I. Tabushi, *ibid.* **15** (1982) 66; c) Y. Murakami, *Top. Curr. Chem.* **115** (1983) 107; d) S. Shinkai, O. Manabe, *ibid.* **121** (1984) 67; e) F. Vögtle, H.-G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem.* **97** (1985) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 727; f) F. P. Schmidtchen, *Top. Curr. Chem.* **132** (1986) 101; g) J. Rebek, Jr., *Science (Washington)* **235** (1987) 1478; h) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89; i) F. Diederich, *ibid.* **100** (1988) 372 bzw. **27** (1988) 362; j) D. J. Cram, *ibid.* **100** (1988) 1041 bzw. **27** (1988) 1009.
- [2] Y. Aoyama, A. Yamagishi, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4735.
- [3] Y. Aoyama, Y. Yamagishi, M. Asagawa, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4076.
- [4] Für Metallkomplexe von cofacialen Diporphyrinen siehe z. B.: a) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6027; b) H. Y. Liu, M. Weaver, C. B. Wang, C. K. Chang, *J. Electrochem.* **145** (1983) 439; c) C. K. Chang, I. Abdal-muhdi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 164.
- [5] Kürzlich wurde über die Katalyse durch eine intramolekulare Hydroxyphenol-Gruppe bei der Hydrolyse eines Co^{III} -koordinierten Amid-Substrats berichtet: A. Schepartz, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1814.
- [6] ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.65$, ca. 2.53 (AB q, je 2 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$); IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 1148, 1125, 1093 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 415, 528, 560 \text{ nm}$. Eine authentische Probe von **2** wurde leicht durch Reaktion von **1a** mit *p*-Nitroanilin in Gegenwart von AgClO_4 erhalten.

- [7] In ähnlicher Weise hergestellt und charakterisiert wie **1a** und **1c** [2].
- [8] Y. Aoyama, T. Yoshida, K. Sakurai, H. Ogoshi, *Organometallics* **5** (1986) 168.
- [9] H. Ogoshi, J. Setsune, T. Omura, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6461.
- [10] Das *N*-Methylformamid-Addukt (**3**, $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CH}_3$) und das Acetamid-Addukt (**3**, $\text{X} = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{H}$) zeigen die entsprechenden Methyl-Signale bei $\delta = -2.79$ (s, 3 H; NHCH_3) bzw. -0.36 (s, 3 H; COCH_3).
- [11] Die Signale der *meta*-Protonen konnten wegen Überlappung mit denen der Naphthalin-Ringprotonen nicht identifiziert werden.

Direkte Beobachtung der Aufspaltung des elektronischen Grundzustands des Chrom(III)-acetat-Trimers durch inelastische Neutronenstreuung**

Von Upali A. Jayasooriya*, Roderick D. Cannon*, Ross P. White und Gordon J. Kearley

Die elektronischen Zustände dreikerniger Cluster aus paramagnetischen Ionen sind Gegenstand intensiver Forschung^[1]. Bei anionenverbundenen homonuclearen Clustern der ersten Periode der Übergangselemente wird vor allem eine antiferromagnetische Kopplung beobachtet. Das Heisenbergsche Modell einer Spin-Spin-Kopplung führt unter der Annahme, daß alle drei Metall-Ionen äquivalent sind, zu einem Energieschema mit einem mehrfach entarteten Grundzustand; das Cr_3^{III} -Dreieck in **1** (Abb. 1) sollte dem-



nach die Multiplizität 4 aufweisen^[2]. Wie physikalische Messungen zeigen, wird die Entartung jedoch im allgemeinen durch eine Symmetrierniedrigung des Metalldreiecks aufgehoben. Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme benötigt man wenigstens zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten $J(\text{Cr}-\text{Cr})$ ^[1]. Darüber hinaus enthält die Tieftemperaturmodifikation von **1** zwei kristallographisch unabhängige Varianten des Trimers^[3], für beide ermittelten Sorai et al.^[4] aus Messungen der spezifischen Wärme und Ferguson

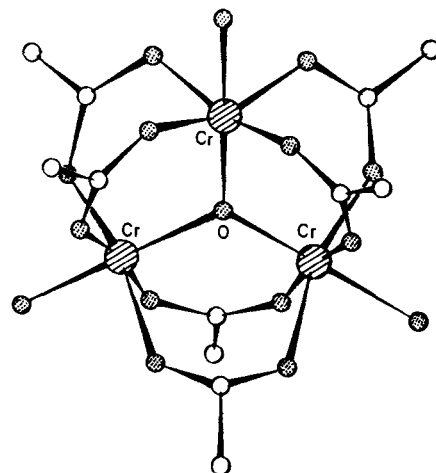


Abb. 1. Struktur des Komplexkations $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCD}_3)_6(\text{OD}_2)_3]^+$.

[*] Dr. U. A. Jayasooriya, Dr. R. D. Cannon
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NR4 7TJ (England)
Dr. R. P. White, Dr. G. J. Kearley
Institut Laue-Langevin, BP 156X
38042 Grenoble Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council gefördert.

et al.^[5] aus Lumineszenzmessungen eine unterschiedliche Abweichung von einer gleichseitig-trigonalen Geometrie.

Uns gelang nun die erste *direkte* Beobachtung von spektroskopischen Übergängen zwischen den Niveaus des Grundzustands dieser Komplexkationen durch inelastische Neutronenstreuung (INS-Spektroskopie).

Abb. 2 zeigt das INS-Spektrum von deuteriertem **1**; es enthält zwei gut aufgelöste Signale. Die Abhängigkeit ihrer

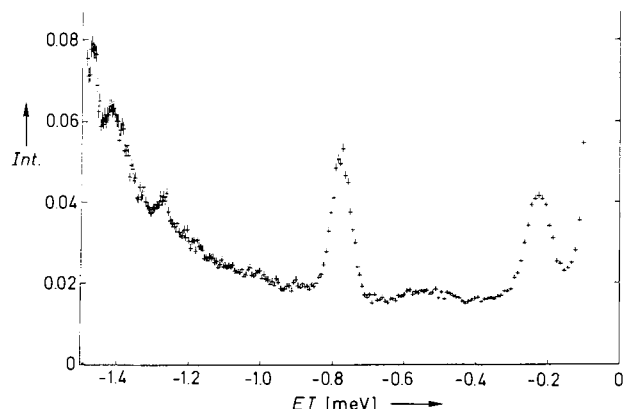


Abb. 2. INS-Spektrum von $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCD}_3)_6(\text{OD}_2)_3]\text{Cl} \cdot 5 \text{D}_2\text{O}$. $T = 1.4 \text{ K}$; Wellenlänge des einfallenden Strahls: 5.5 \AA ; aufgenommen am Gerät IN5 am Institut Laue-Langevin, Grenoble. ET = Energieübertragung, Int. = Intensität (in willkürlichen Einheiten).

Intensität von der Impulsübertragung deutet auf ihren magnetischen Ursprung hin. Die Ähnlichkeit der Intensität beider Signale spiegelt die Tatsache wider, daß sie von zwei gleichhäufigen Chromophoren mit gleicher Übergangswahrscheinlichkeit herrühren. Legt man eine lokale C_{2v} -Symmetrie zugrunde, so ergibt sich nach dem Heisenberg-Modell für die Energie: $4|\Delta J| = 4|J_{ca} - J_{ab}|$, wobei die tiefgestellten Symbole a und b die beiden äquivalenten und c das nicht-äquivalente Cr-Atom bezeichnen. In guter Übereinstimmung mit früheren Schätzungen^[4, 5] bestimmten wir für die beiden Sätze kristallographisch unabhängiger Komplexe ΔJ zu 0.778 und 0.222 meV (6.3 bzw. 1.8 cm^{-1}).

Eingegangen am 3. März 1989 [Z 3211]

- [1] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **36** (1988) 195.
- [2] R. L. Martin in E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock, A. G. Sharpe (Hrsg.): *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1968, S. 175–231.
- [3] S. C. Chang, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* **B26** (1970) 673.
- [4] M. Sorai, M. Tachiki, H. Suga, S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30** (1971) 750.
- [5] J. Ferguson, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **17** (1972) 547.

Nichtplanare Amidgruppen nur durch C-N-Bindungsverdrillung**

Von Terrence J. Collins* und José M. Workman

Die strukturellen Eigenschaften von Amidgruppen sind wegen ihrer zentralen Bedeutung intensiv untersucht worden^[1]. Als Resultat der besonderen Bindungsverhältnisse

[*] Prof. Dr. T. J. Collins, J. M. Workman
Department of Chemistry, Carnegie Mellon University
4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, PA 15213 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8714720) gefördert.

befinden sich die C-, N- und O-Atome sowie deren Nachbaratome bei fast allen Amidgruppen in einer Ebene. In der Organischen Chemie kommen nichtplanare Amidgruppen selten und überwiegend in gespannten Ringen vor^[2]. Drei Klassen eindeutig nichtplanarer metallgebundener Amidgruppen wurden in den letzten Jahren charakterisiert^[2, 3]. Eine Feinparametrisierung der Deformation von Amidgruppen wurde Anfang der siebziger Jahre durchgeführt; am bedeutungsvollsten sind die Verdrillung der C-N-Bindung und die Pyramidalisierung an C- und N-Atom^[4].

Während Deformationen durch Verdrillung der C-N-Bindung oder durch Pyramidalisierung am C-Atom sehr selten sind, tritt die N-Pyramidalisierung, die die geringste Energie benötigt, häufiger auf. Wir beschreiben hier mit **2** einen Komplex mit nichtplanaren Amidgruppen im Liganden. Die C-N-Bindungen sind dabei deutlich verdrillt, eine Pyramidalisierung an N- und C-Atomen ist jedoch nicht vorhanden.

Behandelt man den paramagnetischen, quadratisch-planaren Cobalt(III)-Komplex **1** (Abb. 1) als Natriumsalz^[5] in

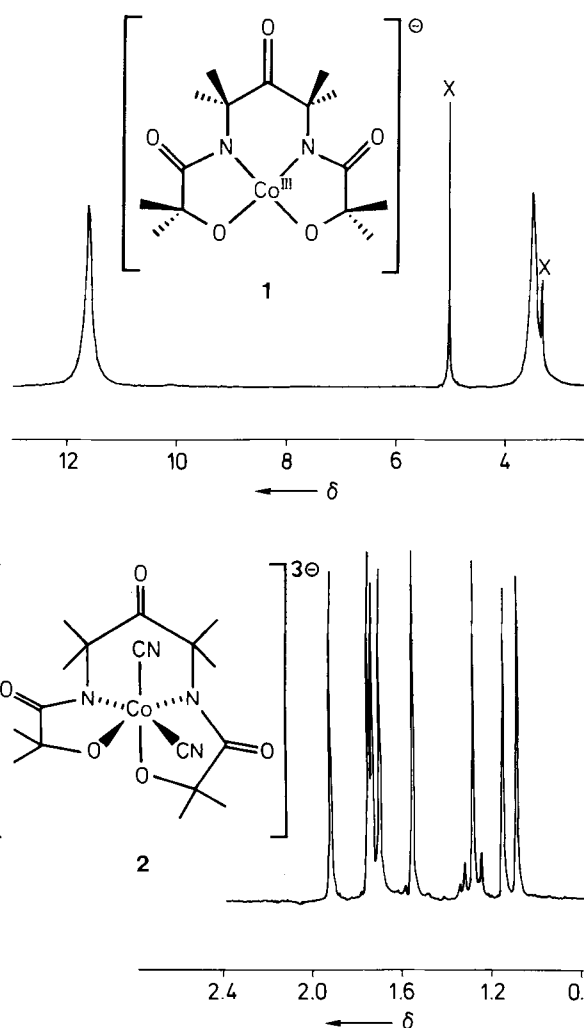


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **1** (oben) und **2** (unten) (300 MHz, jeweils in CD_3OD); X: Lösungsmittelsignal.

CD_3OD mit zwei Äquivalenten Kaliumcyanid, so bildet sich nach dem ^1H -NMR-Spektrum der diamagnetische unsymmetrische Komplex **2**, in dem der vierzählige Ligand nicht mehr planar vorliegt (die beiden äquivalenten Sätze von je vier Methylgruppen in **1** (zwei breite Singuletts) sind bei **2** zu acht verschiedenen Methylgruppen (acht scharfe Singuletts) geworden; siehe Abb. 1).