

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

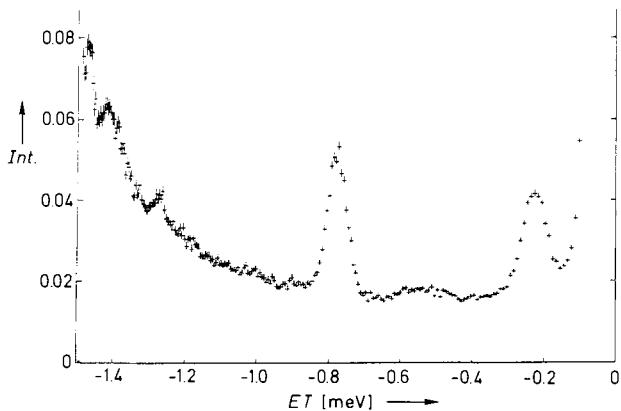


Abb. 2. INS-Spektrum von $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCD}_3)_6(\text{OD}_2)_3]\text{Cl} \cdot 5 \text{D}_2\text{O}$. $T = 1.4 \text{ K}$; Wellenlänge des einfallenden Strahls: 5.5 \AA ; aufgenommen am Gerät IN5 am Institut Laue-Langevin, Grenoble. ET = Energieübertragung, Int. = Intensität (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. B* 26 (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 Amiden 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

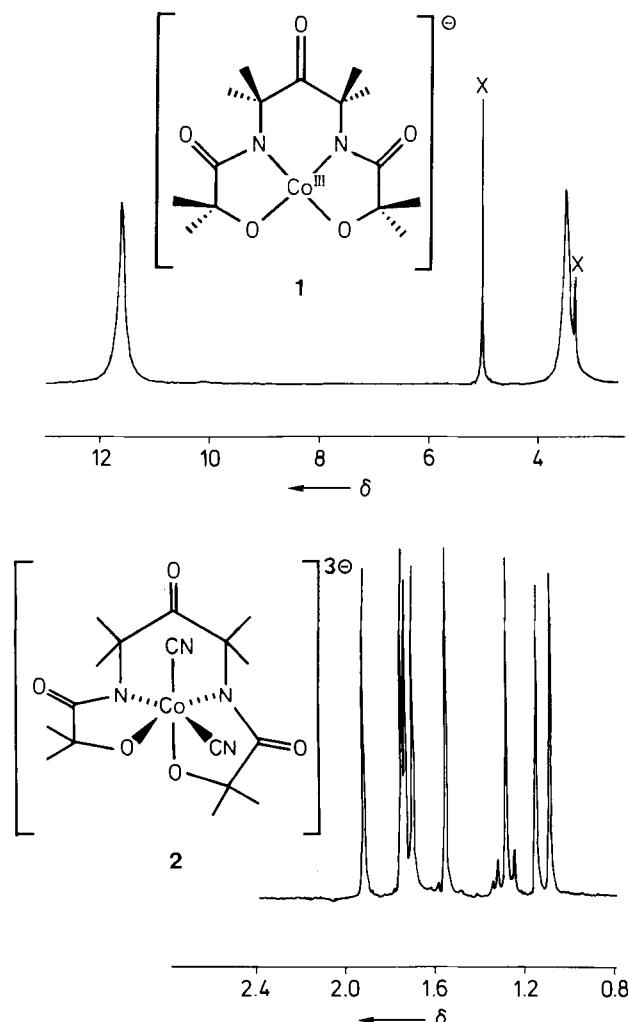


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **1** (oben) und **2** (unten) (300 MHz, jeweils in CD_3OD); X: Lösungsmittelsignal.

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 Singulets) sind bei **2** zu acht verschiedenen Methylgruppen (acht scharfe Singulets) geworden; siehe Abb. 1).

Das Auftreten von zwei CN-Banden im IR-Spektrum (Nujol) bei 2121 und 2111 cm^{-1} spricht für einen oktaedrischen Komplex mit CN-Liganden in *cis*-Stellung. Aufgrund früherer Erfahrungen^[2, 3] war klar, daß der vierzählige Ligand nur dann nichtplanar am Metallzentrum eines oktaedrischen Komplexes koordiniert sein kann, wenn die Amidgruppen verzerrt sind. Eine Verschiebung der höchsten IR-Amidbande (1600 cm^{-1}) in 1 auf 1654 , 1648 , 1631 cm^{-1} in 2 belegt eindeutig eine beträchtliche Nichtplanarität der Amidgruppe. Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse^[6] sowie die Dunitz-Nichtplanaritätsparameter für Amide^[4, 7] sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

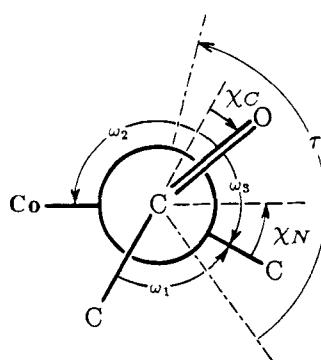
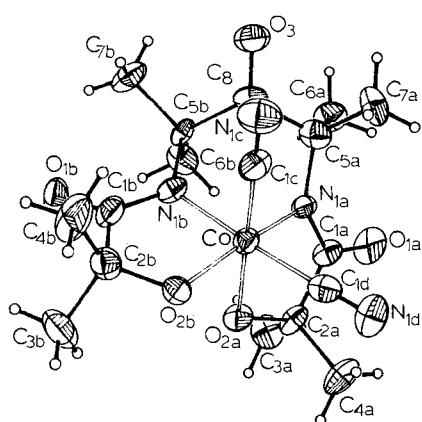


Abb. 2. Oben: Struktur von **2** im Kristall [6]. Unten: Nichtplanaritätsparameter für Amide nach *Dunitz* et al. [4]. Siehe auch [7].

Wie erwartet, sind die beiden Amidgruppen in **2** deutlich verzerrt, die N-Atome bleiben jedoch trigonal-planar umgeben ($\chi_{\text{N}1\text{b}} = -1^\circ$, $\chi_{\text{N}1\text{a}} = 1^\circ$). Die Verzerrung der Liganden führt nur von der Verdrillung der C-N-Bindung her ($\bar{\tau}_{\text{N}1\text{b}-\text{C}1\text{b}} = 15^\circ$, $\bar{\tau}_{\text{N}1\text{a}-\text{C}1\text{a}} = 17^\circ$). Ebenso bleiben die Amid-C-Atome trigonal-planar umgeben ($\chi_{\text{C}1\text{b}} = \chi_{\text{C}1\text{a}} = 1^\circ$). Diese Ergebnisse legen nahe, daß p → d π -Bindungen zwischen den N-Atomen des Bisamido-Liganden und dem Co-Atom bestehen, die durch die starke π -Rückbindung der CN-Liganden noch begünstigt werden sollten.

Eingegangen am 9. Januar 1989 [Z 3114]

- Das Auftreten von zwei CN-Banden im IR-Spektrum (Nujol) bei 2121 und 2111 cm^{-1} spricht für einen oktaedrischen Komplex mit CN-Liganden in *cis*-Stellung. Aufgrund früherer Erfahrungen^[2, 3] war klar, daß der vierzählige Ligand nur dann nichtplanar am Metallzentrum eines oktaedrischen Komplexes koordiniert sein kann, wenn die Amidgruppen verzerrt sind. Eine Verschiebung der höchsten IR-Amidbande (1600 cm^{-1}) in **1** auf 1654 , 1648 , 1631 cm^{-1} in **2** belegt eindeutig eine beträchtliche Nichtplanarität der Amidgruppe. Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse^[6] sowie die Dunitz-Nichtplanaritätsparameter für Amide^[4, 7] sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

[5] J. C. Brewer, T. J. Collins, M. R. Smith, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 423.

[6] Kristalldaten für $\text{NaK}_2\text{-2} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.869(1)$, $b = 17.323(2)$, $c = 16.083(3)$ Å, $\beta = 94.85(1)^\circ$, $V = 2739.7(7)$ Å 3 , $Z = 4$; 1606 unabhängige Reflexe ($I \geq 3 \sigma(I)$); Vierkreis-Diffraktometer, $\text{Cu}_K\alpha$, $3^\circ \leq \theta \leq 115^\circ$; Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen sowie Korrekturen für den linearen Intensitätsabfall für 3766 unabhängige Reflexe; Korrektur der anomalen Dispersion für Co, K und Na; Lösung durch Direkte Methoden (SHELXTL); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Nichtwasserstoffatome anisotrop, H isotrop); $R = 0.053$, $R_w = 0.058$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

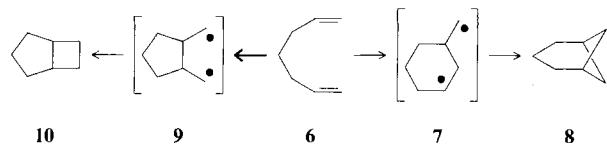
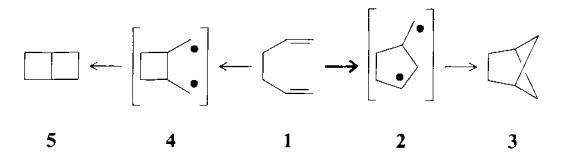
[7] Der Verdrillungswinkel τ und die Pyramidalisierungssterme χ_c und χ_N wurden wie folgt aus den primären Torsionswinkel ω_1 , ω_2 und ω_3 erhalten: $\tau = (\omega_1 + \omega_2)/2$; $\chi_N = (\omega_2 - \omega_3 + \pi) \bmod 2\pi$; $\chi_c = (\omega_1 - \omega_3 + \pi) \bmod 2\pi$. Hier verwenden wir den modifizierten Verdrillungswinkel: $\bar{\tau} = (\tau) \bmod \pi$ [3a]. $\bar{\tau}$ hat bei $\pm 90^\circ$ den größten Wert und kann als Winkel zwischen den idealisierten Positionen der p_z -Orbitale an C und N interpretiert werden. Die Pyramidalisierungsterme haben bei $\pm 60^\circ$ ihren größten Wert.

Regiochemie der intramolekularen [2 + 2]-Photocycloaddition von Cyclohexenon an Vinylether **

Von *Evelyn Fischer* und *Rolf Gleiter**

*Frau Professor Margot Becke-Goehring
zum 75. Geburtstag gewidmet*

Die „rule of five“ ist eine häufig angewendete empirische Regel zur Voraussage der Regiochemie von intramolekularen [2+2]-Photocycloadditionen offenkettiger, nicht konjugierter Diene^[1-3]. Sie besagt, daß dasjenige Regioisomer bevorzugt entsteht, bei dem als Zwischenprodukt ein Fünfring-Diradikal formuliert werden kann. Anhand der Cyclisierungen von 1,5-Hexadien **1** und 1,6-Heptadien **6** ist dies in Schema 1 gezeigt. Diese Regel gilt auch, wenn eine oder beide



Schema 1.

Doppelbindungen in komplexere Systeme eingebaut werden^[4, 5]. Da die Stabilität der möglichen Zwischenprodukte die „rule of five“ nicht befriedigend erklärt, schlugen wir ein Zusammenwirken von elektronischen und sterischen Effekten im Übergangszustand vor^[6]. Bei **1** sollte durch den starken through-bond-Effekt der Ethanobrücke bei einem C_2 -

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. E. Fischer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270
D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt. *E. F.* dankt dem Land Baden-Württemberg für ein Graduiertenstipendium.

- [1] W. E. Stewart, T. H. Sidall, III, *Chem. Rev.* 70 (1970) 517.
 - [2] T. J. Collins, R. J. Coots, T. T. Furutani, J. T. Keech, G. T. Peake, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5333, zit. Lit.
 - [3] a) F. C. Anson, T. J. Collins, S. L. Gipson, J. T. Keech, T. E. Krafft, G. T. Peake, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6593; b) T. J. Collins, T. Lai, G. T. Peake, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1674.
 - [4] a) J. D. Dunitz, F. K. Winkler, *J. Mol. Biol.* 59 (1971) 169, b) *Acta Crystallogr. Sect. B31* (1975) 251; c) A. Walshal, M. Leviyy, S. Lifson, *J. Mol. Spectrosc.* 33 (1970) 84.