

dem in Abbildung 1 erläuterten Mechanismus stattgefunden. Die Tatsache, daß im hier beschriebenen Experiment der HS2-Zustand von 65 % (Resonanzflächenanteil) nur auf 27 % zurückgegangen ist, ist lediglich auf die breitbandige Einstrahlung zurückzuführen. Der Wellenlängenbereich von $\lambda \geq 700$ nm bewirkt zwar den Übergang $^5T_2 \rightarrow ^5E$, für den eine Energie von $12\,200\text{ cm}^{-1}$ erforderlich ist^[5, 11, 12], regt aber zugleich die sehr schwache und breite $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ -Bande bei ca. $10\,300\text{ cm}^{-1}$ an; über diesen Weg, nämlich $^1A_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$, kann auch LIESST(L \rightarrow H) auftreten, wie A. Hauser in unserem Arbeitskreis kürzlich zeigen konnte^[13].

Die Lebensdauer des durch LIESST(H \rightarrow L) erzeugten metastabilen LS-Zustands liegt in der Größenordnung von Tagen bei $T = 20$ K. Bei $T \approx 40$ K tritt merklicher Zerfall in den stabilen HS2-Zustand auf (Anstieg von 27 auf 45 % HS2-Dublettanteil im Mößbauer-Spektrum in 24 h). Ein nach Erwärmen auf 60 K aufgenommenes Mößbauer-Spektrum (Abb. 4 unten) ist wieder nahezu identisch mit dem vor der Bestrahlung bei 20 K aufgenommenen Spektrum. Die strahlungslose Relaxation in den Grundzustand erfolgt über nichtadiabatische Multiphononenprozesse^[14, 15].

Obwohl sich die beiden Komplexverbindungen **1** und $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ ^[12], bei denen durch LIESST(H \rightarrow L) eine Spinumwandlung vom stabilen HS(5T_2)-Zustand in einen langlebigen metastabilen LS(1A_1)-Zustand gelungen ist, nur im Anion unterscheiden, ist ihr Verhalten beim thermischen Spinübergang beträchtlich unterschiedlich; das LIESST(H \rightarrow L)-Verhalten dagegen ist in beiden Fällen ähnlich.

Experimentelles

Der Ligand mtz wurde wie in der Literatur [16] beschrieben hergestellt. Zur Synthese von **1** wurde zunächst Eisenpulver in wäßriger, 2 M Trifluormethansulfonsäure (Aldrich) aufgelöst, das überschüssige Eisenpulver abfiltriert und die Lösung vorsichtig unter Stickstoffatmosphäre bis zum Auskristallisieren von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ eingengt. Das abfiltrierte Produkt wurde mit wenig kaltem Wasser und Ether gewaschen. **1** wurde aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und mtz im Molverhältnis 1:6 unter Stickstoff erhalten; dabei wurde die Lösung mit einem Sauerstoff-freien Stickstoffstrom bis zum Auskristallisieren von **1** eingengt. Nach Filtrieren und Waschen wurde **1** aus Nitromethan umkristallisiert. Die Werte der Elementaranalyse stimmten mit den theoretischen Werten gut überein.

Die magnetische Suszeptibilität χ wurde mit einem FÖNER-Magnetometer im Bereich $20 \leq T \leq 270$ K (He-Durchflußkryostat) in einem Magnetfeld von 1 T gemessen. Die diamagnetische Korrektur für **1** wurde aus einer χ -Messung am analog hergestellten Zinkkomplex bei Raumtemperatur ermittelt ($\chi = -648 \times 10^{-6}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$). Die Werte des magnetischen Moments wurden bestimmt nach $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_m T)^{1/2}$ (χ_m = korrigierte molare Suszeptibilität). ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren wurden mit einem konventionellen Spektrometer registriert. Die $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle befand sich auf Raumtemperatur, während der Absorber (eingeschlossen in einen Plexiglasbehälter von ca. 3 cm^2 Fläche, ca. 7 mg Fe cm^{-2}) in einem Durchflußkryostaten (CF 506 der Fa. Oxford Instruments) mit lichtdurchlässigen Mylarfenstern montiert war. Die Temperatur am Absorber wurde mit einem direkt an der Probe angebrachten Kohle/Glas-Widerstand gemessen. Die Mößbauer-Signale wurden an Lorentz-Kurven angepaßt.

Eingegangen am 15. Februar 1991 [Z 4443]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 134565-01-8; $[\text{Zn}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 134565-02-9.

- [1] Im Rahmen der Ligandenfeldtheorie spricht man hier vom $^5T_2(O_h) \leftrightarrow ^1A_1(O_h)$ -Übergang in der Näherung regulär-oktaedrischer Symmetrie.
- [2] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **18** (1976) 293.
- [3] P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* **44** (1981) 83.
- [4] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 1.
- [5] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2174.
- [6] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 430.
- [7] P. Poganiuch, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 455.
- [8] R. Herber, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 173.

- [9] A. W. Addison, S. Burman, C. G. Wahlgren, O. A. Rajan, T. M. Rowe, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2621.
- [10] A. Hauser, J. Adler, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988) 468.
- [11] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986) 543.
- [12] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gülich, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3270.
- [13] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [14] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2918.
- [15] A. Hauser, P. Gülich, *Coord. Chem. Rev.* **97** (1990) 1.
- [16] T. Kamiya, Y. Saito, DE-A P214 7023.5 (1971).

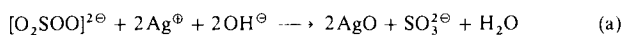
Neues ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Silber(I,III)-oxid AgO

Von Sabine Kielhorn, Dieter H. Buß, Oskar Glemser*, Roland Gerner und Gerald Jeske

Silber(I,III)-oxid AgO, ein starkes Oxidationsmittel, wird in der chemischen Verfahrenstechnik und zunehmend für Batterien verwendet^[1]. Es wird aus Silbersalzlösungen im schwach sauren pH-Bereich durch Oxidation mit Ozon, vornehmlich aber aus alkalischen Silbernitratlösungen bei Temperaturen von 80–90 °C durch Oxidation mit Peroxodisulfat hergestellt^[2]. Beide Verfahren sind ökonomisch aufwendig^[3, 4].

Wir haben nun festgestellt, daß durch Oxidation einer wäßrigen, alkalischen Silbernitratlösung mit Gemischen von Schwefeldioxid und Sauerstoff oder Luft oder mit Gemischen von Sulfidlösungen und Sauerstoff oder Luft AgO mit einer Ausbeute bis zu 98 % hergestellt werden kann. Bei einer Reaktionstemperatur zwischen 70 und 90 °C wird sowohl der pH-Wert der Lösung bei 10.5 bis 10.6 als auch das Oxidationspotential bei 480–600 mV, bezogen auf eine Ag/AgCl-Elektrode, konstant gehalten.

Die Reaktionssuspension soll stets einen kleinen Anteil Sulfid enthalten, ein Überschuß an Sulfid oder SO_2 ist zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen entstehen, wie Arbeiten von Taube et al.^[5] vermuten lassen, über eine Kettenreaktion Peroxoverbindungen der schwefligen Säure. Diese Zwischenprodukte haben ein höheres Oxidationspotential als Sauerstoff im alkalischen Medium. Als Bruttoreaktion kann Gleichung (a) formuliert werden.



Die nach dem neuen Verfahren hergestellten Silber(I,III)-oxide haben hohe Ladekapazitäten von 408 bis 426 mAh g^{-1} ; der theoretische Wert liegt bei 497 mAh g^{-1} ^[9].

Arbeitsvorschriften^[6]

Zwei Beispiele seien angeführt.

1. In einem 4 L-Rundkolben werden 1.5 L auf 70 °C erhitztes destilliertes Wasser durch Zugabe von 4 mL CO_2 -freier Natronlauge auf einen pH-Wert von 10.55 eingestellt, der während der Fällung auf ± 0.05 konstant gehalten wird. Durch Zufuhr von SO_2 (1 L h^{-1}) und O_2 (500 L h^{-1}) erreicht man ein Oxidationspotential von 545–555 mV. Hierauf wird 2 M AgNO_3 -Lösung so zuge-tröpfelt, daß sich das Oxidationspotential nicht ändert. Ausbeute: 93.3 % schwarzes Pulver [7], das im Röntgenbeugungsdiagramm nur die Linien von AgO [8] zeigt.
2. In dem wie bei 1. beschrieben, auf einen pH-Wert von 10.53 ± 0.03 eingestellten destillierten Wasser wird durch Zugabe einer 0.1 M Natriumsulfidlösung (1800 mL h^{-1}) ein Oxidationspotential von 600 mV erreicht. Dann wird 2 M

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. S. Kielhorn, Dr. D. H. Buß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen
Dr. R. Gerner, Dr. G. Jeske
Degussa, W-6450 Hanau 1

AgNO₃-Lösung so zugetropft, daß sich das Oxidationspotential nicht ändert. Ausbeute: 97% AgO. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist mit dem von 1. identisch [9].

Eingegangen am 11. März 1991 [Z 4488]

CAS-Registry-Nummern:

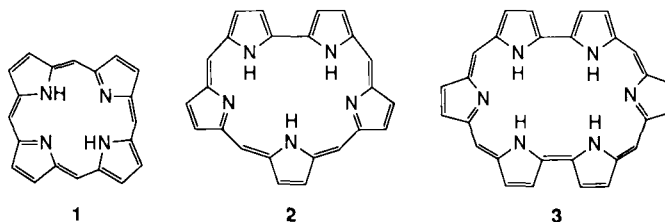
AgO, 1301-96-8; AgNO₃, 7761-88-8.

- [1] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 12, 1976, S. 101; Band 21, 1982, S. 340.
- [2] Varta-Batterie AG, DT 2430910 (1974); G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Band III, Enke, Stuttgart 1978, S. 998.
- [3] Weitere Möglichkeiten der Synthese von AgO aus Silber(I)-Salzlösungen mit Kaliumpermanganat, Hypochlorit oder auf elektrochemischem Wege sind von geringer Bedeutung.
- [4] Vgl. *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Silber B1*, Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 106.
- [5] Z. Halperin, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 380.
- [6] Fällung der Präparate in einem 4 L-Sechshals-Rundkolben; pH-Messung: Ingold-pH-Meßkette (HA-265); Potentialmessung: mit Silberschwamm überzogener Silberstab, Referenzelektrode Ag/AgCl über Luggin-Kapillare. Computergesteuerte Zugabe der Lösungen mit elektrischen Membranpumpen (CFG), Computer Rockwell AIM65. Verwendete Lösungen (p.a.-Chemikalien): 2 M AgNO₃, 4 M NaOH, 0.1 M NaSO₃. Nach Beendigung der Fällung werden die Produkte alkali- und nitratfrei gewaschen, über eine Nutsche filtriert und im Rotationsverdampfer bei 1580 Pa und 70 °C getrocknet. Ausführliche Beschreibung siehe [9].
- [7] Bestimmung des AgO-Gehalts mit Iodid in essigsaurer Lösung; es wird I₂ frei, das mit Thiosulfat titriert wird (siehe auch [4]).
- [8] Die Röntgenpulverdiagramme wurden mit dem Diffraktometer STADI-P (Firma Stoe) mit Co_{Kα}-Strahlung vermessen. Die erhaltenen θ -Werte und Intensitäten stimmen mit den Werten der ASTM-Kartei überein. Werte von AgO (Oxidation mit SO₂O₃): d [pm] (I/I_0 [%]): 279(100.0), 262(38.5), 241(75.1), 228(33.0), 174(7.7), 170(16.0), 167(8.7), 162(21.2), 148(9.0), 146(7.1), 145(10.6), 140(9.7).
- [9] Weitere Beispiele und Beschreibungen der elektrochemischen Messungen: S. Kielhorn, *Dissertation*, Universität Göttingen 1989.

Rubyrin, ein neues, expandiertes Hexapyrrolporphyrin**

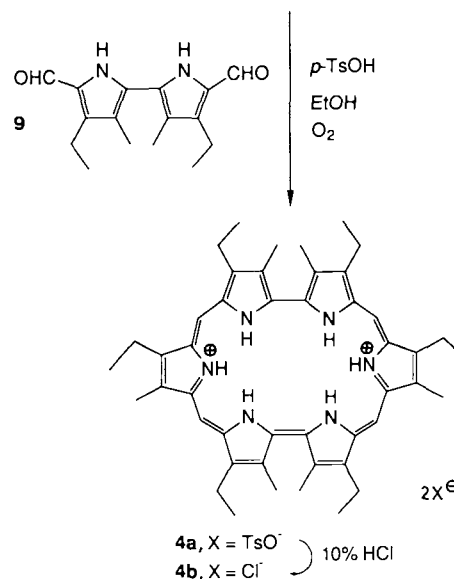
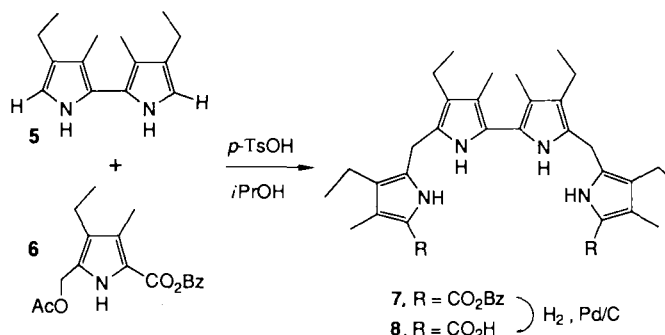
Von Jonathan L. Sessler*, Takashi Morishima und Vincent Lynch

Obwohl bereits eine Reihe von „expandierten Porphyrinen“, makrocyclischen Analoga der Porphyrine (Prototyp: Porphin 1) bekannt sind^[1-9], gibt es nur wenige Verbindungen mit mehr als vier Pyrrol-Bausteinen^[1-3]. Über diese wurde zum größten Teil nur in sehr knapper Form berichtet, und Informationen zur Struktur gibt es in der Reihe der Pyrrol-Makrocyclen^[3] nur für Derivate des Sapphyrins^[1c-1e]. Neue cyclische Oligopyrrolsysteme sind deshalb, und auch im Hinblick auf so grundlegende und in Wechselbeziehung stehende Fragen wie Ringgröße, Aromatizität und effektive Stabilität von Makrocyclen, von Interesse. Ferner können sie zur Entwicklung verbesserter Sensibilisatoren für photodynamische Anwendungen^[10] oder neuer Rezeptoren zur Komplexierung von Anionen^[1c, 1e] und Kationen dienen^[1, 3, 7, 8]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur eines alkylsubstituierten Derivates einer neuen Klasse von Hexapyrrolporphyrinen 3 (in diprotonierter Form). Für die Stammverbindung 3, des bisher größten expandierten Porphyrins, schlagen wir aufgrund der intensiv



roten Farbe des diprotonierten Derivates den Trivialnamen Rubyrin (von Lateinisch rubeus = vom Brombeerstrauche) vor^[11].

Die Synthese des diprotonierten 4,8,13,18,23,27-Hexaethyl-3,9,14,17,22,28-hexamethylrubyrins 4 verläuft in zwei Stufen. Die erste besteht in der säurekatalysierten Kondensation des bis- α -unsubstituierten Bipyrrols 5^[1c] und dem acetoxyaktivierten Pyrrol 6^[12]. Die Reaktion wurde analog den Synthesen von symmetrischen Tripyrranen^[9] durchgeführt und ergab das Tetrapyrrolderivat 7 in etwa 66% Ausbeute. Debenzylierung führte zur Dicarbonsäure 8 in nahezu



quantitativer Ausbeute. Diese wurde direkt mit dem leicht zugänglichen^[1c] Diformylbipyrrol 9 in einer säurekatalysierten oxidativen [4] + [2]-MacDonald-Kondensation^[13] umgesetzt. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wird das diprotonierte Rubyrinderivat 4a in etwa 20% Ausbeute erhalten^[14]. Waschen des gereinigten Ditosylates oder der ungereinigten Reaktionsmischung mit 10proz. Salzsäure ergab das besser kristallisierende Dihydrochlorid 4b in 63% (bezogen auf 4a) bzw. 40% Ausbeute (bezogen auf 8).

[*] Prof. J. L. Sessler, T. Morishima, Dr. V. Lynch
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (AI 28845). J. L. S. dankt außerdem der National Science Foundation für den Presidential-Young-Investigator-Preis (1986), der Alfred-P.-Sloan-Stiftung für ein Forschungsstipendium (1989–1991) und der Camille-und-Henry-Dreyfus-Stiftung für den Teacher-Scholar-Preis (1988–1992). T. M. dankt der Firma Mitsubishi Kasei für ein Auslandsstipendium (1989–1991).