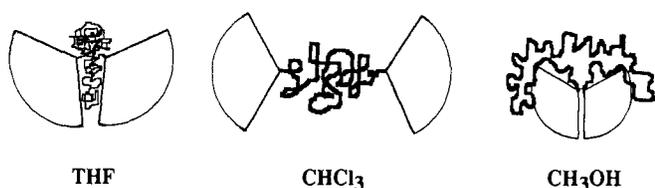


werden, nicht detektierbar sind. Der PEG-Block scheint seine dendritischen Endgruppen in Lösung zu bringen, wie es schon für die G-Blöcke in $[D_8]THF$ beobachtet wurde. Die Verbreiterung der Signale ist jedoch ein Anhaltspunkt für die stark eingeschränkte Beweglichkeit der Protonen in den inneren Teilen der dendritischen Blöcke gegenüber Protonen an der Peripherie. Wenn stark verzweigte Blöcke der nächsten Generation an dasselbe bifunktionelle PEG gebunden werden, wird die Lösung des Copolymers in Methanol opaleszierend, und die Signale der aromatischen Protonen verschwinden aus den NMR-Spektren (Abb. 3, C). Ein ähnliches Verhalten und dieselben Werte für $\Delta\nu$ werden auch für dendritische Copolymere von monofunktionellen PEGs beobachtet, so daß angenommen werden kann, daß in Methanol sowohl Di- als auch Triblockcopolymere auf dieselbe Art verändert werden. Ähnliches wurde für Polystyrol-*b*-polyethylenoxid^[12] und andere zur Micellenbildung fähige Copolymere^[13] berichtet und ebenfalls als Micellenbildung interpretiert. Obwohl zusätzliche Untersuchungen notwendig sind, um die Anzahl der Moleküle in den gebildeten Micellen zu bestimmen, wird durch die Ergebnisse der Ausschlußchromatographie und von 1H -NMR-Experimenten deutlich, daß in selektiv guten und sehr schlechten Lösungsmitteln die Copolymere unterschiedliche Größen- und Formumwandlungen eingehen können (Schema 3).



Schema 3. Links: Verknäueln des zentralen PEG-Blocks bei wachsender Kettenlänge. Dabei kommt es zur teilweisen Assoziation der dendritischen G-Blöcke. Mitte: Beide Blöcke sind in diesem Solvens gut löslich. Rechts: Verringerung der Molekülgröße und Assoziation der G-Blöcke höherer Generation. Dabei wird der PEG-Block entknäuel.

Die Ergebnisse zeigen, daß die relativ sperrigen, dendritischen keilförmigen Blöcke bis zu der 4. Generation die Reaktivität und Zugänglichkeit der funktionellen Gruppe am Zentrum der Makromoleküle nicht beeinflussen. Es konnten also neuartige amphiphile Blockcopolymere von PEGs mit unterschiedlichem Verhältnis an hydrophilen und hydrophoben Teilstrukturen in einer einzigen Reaktion unter milden Bedingungen gebildet werden. Die vorläufige Charakterisierung dieser Produkte zeigt, daß sie in Lösungsmitteln, in denen sich beide Blöcke sehr schlecht lösen oder sich ein Block selektiv gut löst, Micellen bilden können. Weitere Untersuchungen ihrer Eigenschaften sind im Gange.

Experimentelles

Eine typische Reaktion zur Funktionalisierung der PEG-Endgruppen wurde wie folgt durchgeführt:

0.031 g (8.3×10^{-6} mol) PEG des Molekulargewichts 3800 $[H(OCH_2CH_2)_{86}OH]$ und 0.029 g (1.72×10^{-5} mol) **1**, synthetisiert wie in [8] beschrieben, wurden gemischt und in 2 mL wasserfreiem THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.001 g (4×10^{-5} mol) NaH gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur unter Stickstoff eine bestimmte Zeit gerührt. Die Umwandlung wurde durch Ausschlußchromatographie verfolgt. Nach dem Verschwinden des PEG-Peaks in dem Chromatogramm wurde die Reaktionsmischung filtriert und durch Ausfällen in Aceton/Methanol (1:3) und Umfällung aus THF in Heptan gereinigt. Ausbeute: 0.056 g (93%). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 22 °C): $\delta = 7.28-7.33$ (m, 80H; H in den äußeren aromatischen Ringen von [G-3]), 6.51–6.62 (m, 42H; H in den inneren aromatischen Ringen von [G-3]), 4.89, 4.94 (d, 60H; benzyliche CH_2 in [G-3]), 3.55–3.73 (m, 344H; CH_2CH_2O

in PEG). Alle anderen Experimente wurden nach der gleichen Methode mit ähnlichen Ausbeuten durchgeführt.

Eingegangen am 25. März 1992 [Z. 5260]

- [1] J. M. Harris, M. G. Case, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5390, zit. Lit.
- [2] T. K. Khan, R. H. Mobbs, C. Price, J. R. Quintana, R. B. Stubbersfield, *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, 191.
- [3] H.-Ba Gia, B. Jérôme, P. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 2391.
- [4] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [5] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252.
- [6] J. M. Harris, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1985**, *25*, 325.
- [7] D. Chao, S. Itsuno, K. Ito, *Polym. J.* **1991**, *23*, 1045.
- [8] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [9] A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3469.
- [10] I. Berlinova, N. Vladimirov, I. Panayotov, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 163.
- [11] K. Solc, H. G. Elias, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 137.
- [12] K. Nakamura, R. Endo, M. Takeda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, *14*, 135.
- [13] J. Spěvacek, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 697.

Stufenweise Stapelung von drei paramagnetischen Metalloceneinheiten: $[CpNiCp(SiMe_2)_2CpCrCp(SiMe_2)_2CpNiCp]**$

Von Pierre Bergerat, Janet Blümel, Monika Fritz, Johann Hiermeier, Peter Hudeczek, Oliver Kahn und Frank H. Köhler*

Molekulare Materialien, die aufgrund von Wechselwirkungen zwischen spintragenden Metallzentren ferro-, ferri- oder antiferromagnetisch sind, werden derzeit intensiv bearbeitet^[1]. Eine besonders ergiebige Chemie leitet sich von Chelatverbindungen ab, wobei gleiche und – vielversprechender – ungleiche Metallzentren in nächster Nähe zueinander angeordnet werden^[1c]. Andere Spinquellen sind Organometallverbindungen. So ergibt die Reaktion von Polyalkylmetallocenen mit Tetracyanethylen und ähnlichen Elektronenacceptoren die Salze $[Cp_2^*M]^+ [\pi\text{-Anion}]^-$, die in Form von Stapeln kristallisieren und spontane Magnetisierung bei tiefer Temperatur aufweisen, wenn das Metall Eisen, Mangan oder Chrom ist^[2]. In diesen Materialien sind die Stapel linear, d. h. senkrecht zur Ebene der π -Liganden angeordnet, und ihre Stabilität wird im wesentlichen durch ionische Wechselwirkungen bestimmt. Nach diesem Konzept können unterschiedliche Metallzentren mit einfachen Sandwichmolekülen nicht in einen Stapel eingebaut werden. Als Alternative wollten wir ein Konzept erkunden, das rein auf Organometallverbindungen basiert, bei dem die Stapelheiten nicht senkrecht zueinander stehen, bei dem die Bindung zwischen Metallocenen kovalent ist und bei dem zwei verschiedene paramagnetische Metallzentren vorliegen. Wir haben deshalb Biscyclopentadienylliganden hergestellt, mit

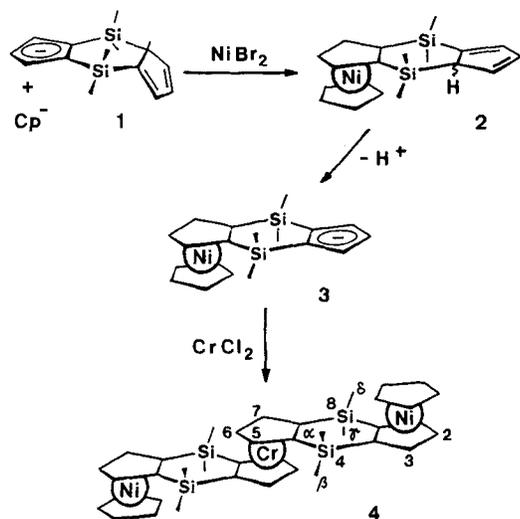
* Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. J. Blümel, Dr. M. Fritz, Dr. J. Hiermeier, Dipl.-Chem. P. Hudeczek
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching
Prof. O. Kahn^[+], P. Bergerat
Université de Paris Sud,
Laboratoire de Chimie Inorganique, CNRS URA 420
F-91405 Orsay (Frankreich)

[+] Wilhelm-Manchot-Forschungsprofessor der Technischen Universität München 1991.

** Diese Arbeit wurde von der Pinguin-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

denen unterschiedliche Metallocene stereochemisch wohldefiniert verknüpft werden können^[3]. Nach dem Test weniger reaktiver diamagnetischer Synthesebausteine^[4] berichten wir hier über die Titelverbindung **4**, den Prototyp einer heteronuclearen Verbindung, die drei paramagnetische Metalloceneinheiten enthält.

Die Synthese (Schema 1) basiert auf der stufenweisen Metallierung zweier doppelt verbrückter Cyclopentadiene^[4]. Das Cyclopentadienid **1**^[3b] reagiert mit $C_3H_5^-$ und solvatisiertem Nickel(II)-bromid zum Nickelocen **2** (zwei Isomerenpaare *syn-2a/b* und *anti-2a/b* im Verhältnis 5:1)^[5]. Die Deprotonierung von **2** ergibt das grüne Anion **3**^[5], eine Schlüsselverbindung für die weitere Reaktion mit Übergangsmetall-Ionen. Die Titelverbindung **4**^[5] schließlich wird



durch Zugabe von solvatisiertem Chrom(II)-chlorid zu einer Lösung von **3** in THF erhalten. **4** ist eine luftempfindliche Verbindung, die aus Toluol in Form moosgrüner Kristalle von $4 \cdot \text{Toluol}$ und aus Hexan in Form solvensfreier olivgrüner glänzender Plättchen isoliert werden kann (Ausbeute 42%).

Das Cyclovoltammogramm (Abb. 1) zeigt fünf Elektronenübergänge, die zu einem Pentakation führen. Die Potentialaufspaltungen von 65 und 190 mV^[6], die zur Oxidation zu den Nickelocen-Monokationen (nahe 1 V) bzw. -Dikationen (nahe 2 V) gehören, zeigen eine Wechselwirkung zwischen den beiden terminalen Nickelocenen an. Die Elektronentransfers zum Tetra- und Pentakation sind chemisch nicht reversibel, was angesichts der hochgeladenen Spezies

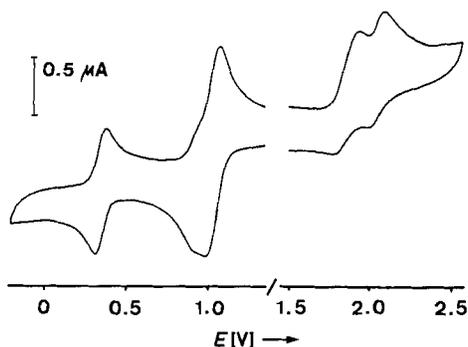


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **4** in Propionitril, $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, -20°C , Vorschubgeschwindigkeit 200 mV s^{-1} . Potential E relativ zu internem $\text{Cp}_2\text{Co}/\text{Cp}_2\text{Co}^+$. Elektronenübergänge von links nach rechts: $E_{1/2}$ (ΔE_p) 340(65), 980(80), 1045(80), 1850(170), 2040(105) mV; Zuordnung siehe Text.

nicht überrascht. Das zentrale Chromocen wird in Übereinstimmung mit dem, was für einfache Metallocene bekannt ist^[7], leichter oxidiert ($E_{1/2} = 340 \text{ mV}$). Darüber hinaus weist eine breite, nicht aufgelöste Welle mit $E_c = -1140 \text{ mV}$ auf die irreversible Reduktion zu 4^{3-} hin.

Von der paramagnetischen Verbindung **4** haben wir ^{13}C -NMR-Signale im Bereich von $\delta = -400$ bis $+1600$ erhalten (Abb. 2). Ihre Zahl und, näherungsweise, ihre Flächen sind

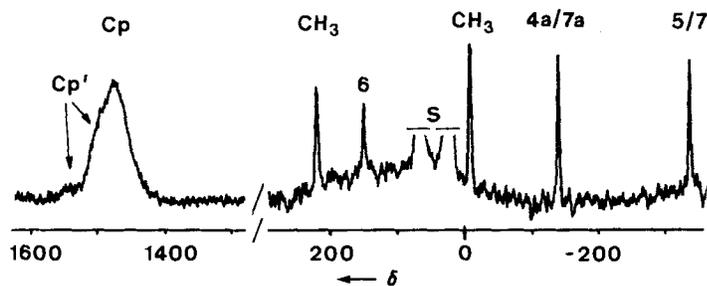


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 298 K ; die beiden Teile haben unterschiedliche vertikale Skalen. S = Solvens, $\text{Cp}' = \text{C}1\text{-}3, \text{C}3\text{a}$ und $\text{C}8\text{a}$.

mit der in Schema 1 gezeigten Struktur in Einklang^[8], während die chemischen Verschiebungen charakteristisch für substituierte Nickelocene (gewichtetes Mittel bei $\delta \approx 1400$ bis 1500 ^[9]) und Chromocene (gewichtetes Mittel bei $\delta \approx -300$ bis -400 ^[9]) sind. Daraus folgt, daß **4** bei Raumtemperatur sechs ungepaarte Elektronen hat, wovon auf jede Metalloceneinheit zwei entfallen. Das wird durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt^[5]. Überraschenderweise sind jedoch die Signale von H1-3 bei $\delta = -221.6$ etwa 10% weniger verschoben als die Cp-Protonen einkerniger Nickelocene^[9]. Da unklar war, ob dies auf Spinaustausch zwischen den Metallocenen deutet, haben wir magnetische Messungen am Festkörper durchgeführt.

Das magnetische Verhalten wird durch die Auftragung von $\chi_M T$ gegen T (Abb. 3) illustriert. Bei 250 K beträgt $\chi_M T$

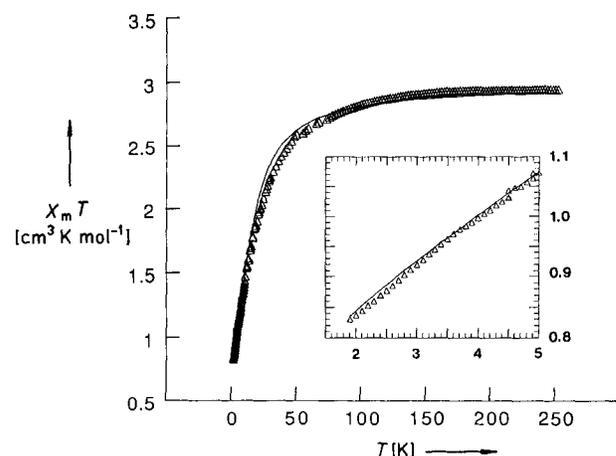


Abb. 3. Magnetische Eigenschaften von **4**, dargestellt als Auftragung von $\chi_M T$ gegen T , wobei χ_M die molare magnetische Suszeptibilität und T die absolute Temperatur sind. Δ : experimentelle Werte, durchgezogene Kurve: berechnet. Eingefügt: gedehnter Bereich bei tiefer Temperatur.

$2.94 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, was der Erwartung für drei ungekoppelte Ionen mit $S_{\text{Ni}1} = S_{\text{Ni}2} = S_{\text{Cr}} = 1$ ^[10] entspricht und mit den NMR-Ergebnissen in Einklang ist. Wenn die Temperatur erniedrigt wird, sinkt $\chi_M T$ zunehmend schneller und erreicht

bei 1.9 K $0.83 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Ein solches Verhalten kann von den lokalen Anisotropien D_{Ni} und D_{Cr} der Metall(II)-Ionen und der isotropen intramolekularen magnetischen Wechselwirkung J zwischen dem zentralen Cr^{II} - und den endständigen Ni^{II} -Ionen herrühren. Gestützt auf den zugehörigen Spin-Hamilton-Operator^[11] ist die jeweilige Rolle der beiden Beiträge aus der $\chi_{\text{M}}T$ -gegen- T -Kurve ersichtlich, wenn T gegen Null geht: Vernachlässigung von J würde zu $\chi_{\text{M}}T > 1.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ führen; Vernachlässigung von D_{Ni} und D_{Cr} ergäbe ein Plateau mit $\chi_{\text{M}}T \approx 1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Dieser Wert entspricht dem Temperaturbereich, in dem nur der Triplettgrundzustand thermisch bevölkert ist. Es stellt sich heraus (Abb. 3), daß beide Beiträge wirksam sind. Anders als oberhalb von ca. 50 K sind diese Beiträge unterhalb von 50 K nicht korreliert, so daß von der Anpassung der magnetischen Suszeptibilität χ_{Mu} entlang der Richtung u an Gleichung (a)^[12] ein verlässlicher J -Wert erwartet werden kann.

$$\chi_{\text{Mu}} = \frac{N\beta \sum_i (-\partial E_{i,u} / \partial H_u) \exp(-E_{i,u}/kT)}{H_u \sum_i \exp(-E_{i,u}/kT)} \quad (\text{a})$$

Da sowohl D_{Ni} als auch D_{Cr} zur Nullfeldaufspaltung des magnetischen Zustandes eines Paares beitragen, können sie nicht getrennt bestimmt werden. Daher wurde angenommen, daß D_{Cr} gegenüber D_{Ni} vernachlässigbar ist. Mit etwas idealisierter Symmetrie^[13] ergab die Datenanpassung einen Zeeman-Faktor von $g = 1.98$, eine Nullfeldaufspaltung von $D_{\text{Ni}} = 28.7 \text{ cm}^{-1}$ (beide liegen dicht bei den Werten für Nickelocen selbst^[14]) und den $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{II}}$ -Wechselwirkungsparameter $J = -1.95 \text{ cm}^{-1}$; der Zuverlässigkeitsfaktor^[12] betrug $R = 3.8 \times 10^{-4}$. Die zugehörige theoretische Kurve ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Zieht man in Betracht, daß D_{Cr} nicht vernachlässigbar ist, so wird für die niedrig liegenden Zustände dasselbe Energiespektrum mit einem anderen D_{Ni} , aber demselben J -Wert erhalten.

Die magnetischen Eigenschaften sind der entscheidende Beleg dafür, daß die Silylbrücken in **4** als „Ventile“ fungieren, die eine begrenzte Elektronenaustauschwechselwirkung zulassen. In diesem speziellen Fall ist sie antiferromagnetisch. Andere Metallkombinationen wie auch die Manipulation der Silylbrücken sind denkbar, so daß sich der Magnetismus dreikerniger Metallocene justieren lassen sollte.

Die Eigenschaften der Titelverbindung **4** illustrieren, daß das eingangs diskutierte Konzept, Metalloceneinheiten stufenweise zu stapeln, funktioniert. Für analoge Polymere ist **4** ein gutes Modell, weil sich Struktur, Redoxverhalten und die Wechselwirkung zwischen den Metalloceneinheiten, insbesondere magnetischer Austausch, gut untersuchen lassen.

Eingegangen am 23. Januar 1992 [Z 5144]

- [1] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201–220; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392–398; c) O. Kahn, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1990**, *330*, 195–204; d) A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **1990**, *59*, 307–319.
- [2] a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, R. W. Bigelow, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1026–1028; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769–781; c) W. E. Broderick, J. A. Thompson, E. P. Day, B. M. Hoffman, *Science* **1990**, *249*, 401–403; d) W. E. Broderick, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6334–6335; e) G. T. Yee, J. M. Manriquez, D. A. Dixon, R. S. McLean, D. M. Groski, R. B. Flippen, K. S. Narayan, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 309–311.
- [3] a) H. Atzkern, F. H. Köhler, R. Müller, *Z. Naturforsch. B.* **1990**, *45*, 329–343; b) J. Hiermeier, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* **1991**, *10*, 1787–1793; der Ligand **1** ist unabhängig synthetisiert worden: U. Siemeling, R. Krallmann, P. Jutzi, *Abstr. IXth Int. Conf. Silicon Chem.*, Edinburgh, **1990**; U. Siemeling, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 31–35; U. Siemeling, P. Jutzi, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **1992**, *11*, 1328–1333.

- [4] M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, O. Steigelmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1531–1539. Im Prinzip entsprechen die für Eisen beschriebenen Syntheseschritte denen, die hier für Nickel angewendet wurden.
- [5] Das Isomerenverhältnis von *syn-2a/b* zu *anti-2a/b* wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. *syn-2a/b*: ¹³C-NMR (THF, 310 K): $\delta = 655/597$ (C α / δ), $-15.1/56.6$ (C β / γ), 114.6 (C2), 139.2/132.2 (C1/3); ²⁹Si-NMR (THF, 319 K): $\delta = -845/-873$ (Si4/8). *anti-2a/b*: ¹³C-NMR (THF, 310 K): $\delta = 220/519$ (C α / δ), 85.7/98.4 (C β / γ), 191.8 (C2), 140.6/127.9 (C1/3); ²⁹Si-NMR (THF, 319 K): $\delta = -832/-852$ (Si4/8). Das Signal-Rausch-Verhältnis erlaubte es nicht, das breite Cp-Kohlenstoffsignal zu lokalisieren, das, ähnlich wie bei **4** (Abb. 2), bei $\delta(^{13}\text{C}) > 1000$ erwartet wird. *syn-* und *anti-2a/b* ergaben eine befriedigende Elementaranalyse. EI-MS (70 eV): m/z (rel. Int.) 366 (M^+ , 100), 351 ($M^+ - \text{CH}_3$, 4), 300 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_6$, 2), 285 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_6$, 3), 183 (M^{2+} , 3); das M^+ -Signal zeigt das theoretisch erwartete Isotopenmuster. – **3**: ¹³C-NMR (THF, 298 K): $\delta = 1600$ (Cp, C5-7, C4a/7a), 511/34 (C α - δ), 135.7 (C3a/8a), 125.6 (C2), 100.1 (C1/3); ²⁹Si-NMR (THF, 298 K): $\delta = -842$. – **4**: ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 303 K) $\delta = -239.6$ (Cp), -221.6 (H1-3), 224.0 (H5/7), 163.0 (H6), 0.6/0.3 (H α - δ); ²⁹Si-NMR (THF, 305 K): $\delta = 313$. – EI-MS (70 eV): m/z (rel. Int.) 784 (M^+ , 100), 660 ($M^+ - \text{CpNi}$, 7) und kleine nicht zugeordnete Peaks; Das M^+ -Signal zeigt das theoretisch erwartete Isotopenmuster. Eine befriedigende Elementaranalyse wird für **4** · Toluol erhalten.
- [6] Die schlecht aufgelöste Aufspaltung nahe 1 V wurde abgeschätzt wie beschrieben in: H. Atzkern, J. Hiermeier, F. H. Köhler, A. Steck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 281–296.
- [7] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 1–93; b) V. V. Strelets, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **1989**, *58*, 297–311.
- [8] Die Untersuchung der Treisen-Analoga schließt die all-*cis*-Anordnung aus [6].
- [9] F. H. Köhler, W. A. Geike, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 35–37 und frühere Beiträge dieser Serie. Es ist zu beachten, daß wir inzwischen die Vorzeichenkonvention geändert haben.
- [10] Berechnet mit $\chi_{\text{M}}T = (N\beta^2/3k)(4g_{\text{Ni}}^2 + 2g_{\text{Cr}}^2)$, worin g_{Ni} und g_{Cr} die lokalen Zeeman-Faktoren sind und die anderen Symbole die übliche Bedeutung haben.
- [11] $H = -J(S_{\text{Ni1}} + S_{\text{Ni2}})S_{\text{Cr}} + S_{\text{Ni1}}D_{\text{Ni}}S_{\text{Ni1}} + S_{\text{Ni2}}D_{\text{Ni}}S_{\text{Ni2}} + S_{\text{Cr}}D_{\text{Cr}}S_{\text{Cr}} + \beta(S_{\text{Ni1}} + S_{\text{Ni2}})g_{\text{Ni}} + S_{\text{Cr}}g_{\text{Cr}}H$, worin D_{Ni} und D_{Cr} die lokalen Anisotropietensoren sind und g_{Ni} und g_{Cr} die lokalen Zeeman-Tensoren sind.
- [12] In Gleichung (a) erstreckt sich die Summe über die 27 Niveaus $E_{i,u}$ in Gegenwart des magnetischen Feldes H_u . Die magnetische Pulversuszeptibilität wurde durch Mittelung über 15 Richtungen des magnetischen Feldes berechnet. Die Energien $E_{i,u}$ wurden durch Diagonalisieren des Spin-Hamilton-Operators in Lit. [11] bestimmt, wobei die Funktionen $|M_x(\text{Ni1})\rangle$, $M_x(\text{Cr})$, $M_x(\text{Ni2})\rangle$ als Basissatz verwendet wurden. Danach wurden die Parameter J , D_{Ni} und g durch Minimieren des Zuverlässigkeitsfaktors $R = \Sigma\{(\chi_{\text{M}}T)^{\text{ber.}} - (\chi_{\text{M}}T)^{\text{beob.}}\}^2 / \Sigma\{(\chi_{\text{M}}T)^{\text{beob.}}\}^2$ bestimmt.
- [13] Es wurde angenommen, daß D_{Ni} und der Nullfeldaufspaltungsparameter D_{Ni} ($= 3D_{\text{Ni},xz}/2$) axial und g_{Ni} und g_{Cr} mit jeweils demselben g -Wert isotrop sind.
- [14] P. Baltzer, A. Furrer, J. Hullinger, A. Stebler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1543–1548, zit. Lit.

Matrixisolierung von Diisocyan CNNC**

Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Jürgen Eckwert, Claudia Sierakowski und Thomas Stumpf

Das ambidente CN-Radikal **1** kann prinzipiell zu Dicyan **2**, Cyanisocyan **3** und Diisocyan **4** dimerisieren. Nach der erstmaligen Synthese von Dicyan **2** im Jahre 1815 durch Gay-Lussac^[1] vergingen 173 Jahre, bis ein zweites Isomer dargestellt wurde^[2], dem zunächst, gestützt auf NMR^[2] und Photoelektronen(PE)-spektroskopische Befunde^[3], die Struktur des Diisocyan **4** zugeordnet wurde. Mikrowellen^[4a] und IR-Spektren^[4a, 4b] zeigten jedoch bald, daß das neue Iso-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. J. Eckwert, Dr. C. Sierakowski, Dipl.-Chem. T. Stumpf
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.