

Experimentelles

0.26 mL einer 1.1 M TBAF-Lösung (0.289 mmol) in THF wurden in 2 mL absolutem THF 20 min mit aktiviertem Molekularsieb bei Raumtemperatur gerührt, um restliches Wasser der TBAF-Lösung zu binden. Die resultierende wasserfreie TBAF-Lösung wurde tropfenweise zu einer auf -105°C gekühlten Lösung von 120 mg (0.241 mmol) des Diketons **4d** in 3 mL THF gegeben. Man ließ 20 min bei -105°C röhren und hydrolysiert anschließend mit NH_4Cl . Es wurde zweimal mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte wurden mit NaCl -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt. Durch Flash-chromatographische Reinigung mit Pentan/Ether (5/1) erhielt man 62 mg (*R,R,R*)-**6B** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl; 60%) und 24 mg (*S,S,S*)-**6A** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl; 23%).

(*R,R,R*)-**6B** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl): farblose Kristalle; Schmp. 96°C ; $[\alpha]^{20} = -13.37$ ($c = 0.8$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): $\delta = 0.85$ (m, 1 H, C-14), 0.86 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, C-27), 0.92 (m, 1 H, C-17), 0.98 (s, 3 H, C-10), 1.02 (m, 1 H, C-7), 1.09 (m, 1 H, C-15), 1.19 (s, 3 H, C-19 oder C-20), 1.24 (m, 1 H, C-8), 1.28 (s, 3 H, C-19 oder C-20), 1.39 (m, 1 H, C-6), 1.40 (m, 1 H, C-7), 1.46 (m, 1 H, C-16), 1.51 (m, 1 H, C-6), 1.57 (dd, $^3J = 10.7$, 3.3 Hz, 1 H, C-5), 1.62 (m, 1 H, C-14), 1.64 (m, 1 H, C-15), 1.72 (m, 1 H, C-8), 1.84 (m, 1 H, C-17), 1.89 (ddd, $^2J = 12.9$, $^3J = 9.4$, 3.5 Hz, 1 H, C-3), 2.03 (m, 2 H, C-3/13), 2.15 (ddd, $^2J = 19.3$, $^3J = 9.4$, 9.1 Hz, 1 H, C-2), 2.49 (ddd, $^2J = 19.3$, $^3J = 10.3$, 3.5 Hz, 1 H, C-2), 4.79 (ddd, $^3J = 10.7$, 10.7, 4.3 Hz, 1 H, C-12), 4.83 (s, 1 H, OH), 7.12 (m, 1 H, Ar), 7.24 (m, 4 H, Ar); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): 18.5 (q, C-10), 21.7 (q, C-27), 21.8 (t, C-7), 25.1 (q, C-19 oder C-20), 25.2 (t, C-6), 26.5 (t, C-15), 27.8 (q, C-19 oder C-20), 29.11 (t, C-8), 31.2 (d, C-16), 31.3 (t, C-3), 34.2 (t, C-2), 34.4 (t, C-14), 39.6 (s, C-18), 41.2 (t, C-17), 47.2 (d, C-5), 49.8 (d, C-13), 53.6 (s, C-9), 75.4 (d, C-12), 76.9 (s, C-4), 125.2 (3 x d, Ar), 127.9 (2 x d, Ar), 151.3 (s, C-21), 175.4 (s, C-11), 218 (s, C-1); MS (EI): m/z (%): 426 (M^+ , 2), 408 (2), 307 (5), 214 (10), 167 (10), 119 (100), 105 (31), 91 (30); IR: $\tilde{\nu} = 3451$ (m), 2957 (m), 2927 (m), 1742 (s), 1698 (s), 1428 (m), 1213 (m), 1120 (m), 865 (m), 700 cm^{-1} (s); UV: $\lambda_{\text{max}} = 194$ nm; C.H-Analyse (%): ber. ($\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_4$): C 76.02, H 8.98; gef.: C 76.01, H 9.06.

Eingegangen am 30. Mai 1996 [Z9175]

Stichworte: Aldolreaktionen · Enolate · Hydrindanone · Silyl-ester

- [1] D. J. Ager, *Org. React.* **1990**, *38*, 1.
- [2] Y. Kita, J. Sekihashi, Y. Hayashi, Y.-Z. Da, M. Yamamoto, S. Akai, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1108.
- [3] G. Bartolini, M. Bosko, R. Dalpozzo, P. E. Todeso, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 807.
- [4] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496; Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615.
- [5] T. Mandai, Y. Kaihara, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5847.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden mit Standardmethoden vollständig charakterisiert.
- [7] L. Birkhofer, A. Ritter, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 414.
- [8] M. S. Newman, J. H. Manhart, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2113.
- [9] G. L. Larson, V. C. Maldonado, L. M. Fuentes, L. E. Torres, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 633.
- [10] K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 253.
- [11] E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908.
- [12] Kristallstrukturdaten von (*S,S,S*)-**6A** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl): $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 863.91(10)$, $b = 1311.3(2)$, $c = 1072.90(10)$ pm, $\beta = 94.194(8)^{\circ}$, $V = 1.2122 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, $T = -100^{\circ}\text{C}$. Farbloses Prisma ($0.85 \times 0.45 \times 0.4$ mm), Siemens-R3-Diffraktometer, 5781 Reflexe mit $2\theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$ ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung), davon 2895 unabhängig. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Strukturverfeinerung anisotrop gegen F^2 (Programm SHEXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); H-Atome mit Riding-Modell, Methylgruppen als starr einbezogen; absolute Konfiguration am Phenylmethylrest bekannt; $wR(F^2) = 0.087$, mit konventionellem $R(F) = 0.034$, 285 Parameter und 292 Restraints (zu Komponenten der Auslenkungsfaktoren); $S = 1.00$; max. $\Delta\rho = 141 \text{ e nm}^{-3}$. – Kristallstrukturdaten von (*R,R,R*)-**6B** ($\text{R}^1 = (-)$ -Phenylmethyl): $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 709.47(12)$, $b = 1299.2(2)$, $c = 2632.2(4)$ pm, $V = 2.4263 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, $T = -130^{\circ}\text{C}$. Farbloses Prisma ($0.8 \times 0.35 \times 0.2$ mm), Stoe-STADI-4-Diffraktometer, 3412 Intensitäten mit $2\theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$, davon 3375 unabhängig. Strukturlösung und -verfeinerung wie bei (*S,S,S*)-**6A**; $wR(F^2) = 0.141$, $R(F) = 0.056$, 285 Parameter und 291 Restraints; $S = 1.08$; max. $\Delta\rho = 200 \text{ e nm}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-102“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [13] J. A. Bristol, D. B. Evans, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1981**, *16*, 93.
- [14] G.-D. Zhu, W. H. Okamura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1877.

Ein präzedenzloser Ni^{II} -Komplex mit drei unterschiedlichen Azidobrücksen: Magnetismus-Struktur-Beziehungen in der ersten dreifach alternierenden S=1-Kette**

Joan Ribas*, Montserrat Monfort, Immaculada Resino, Xavier Solans, Pierre Rabu, Fabrice Maingot und Marc Drillon

Für die Entwicklung neuer Materialien mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften ist der μ -Azido-Brückenligand vielseitig einsetzbar. Gleichzeitig ermöglicht dieser Ligand die Untersuchung der Magnetismus-Struktur-Beziehungen in diskreten Komplexen sowie in polymeren 1-D-, 2-D- und 3-D-Komplexen. Für den Azido-Brückenliganden gibt es im wesentlichen zwei Koordinationsmöglichkeiten: end-to-end (oder μ -1,3) (EE) und end-on (oder μ -1,1) (EO) (Abb. 1). Die EO-Koordination führt zu ferromagnetischer, die EE-Koordination zu antiferromagnetischer Kopplung. Dieser Wechsel des magnetischen Verhaltens scheint für Metallionen wie $\text{Ni}^{III[1-7]}$, $\text{Cu}^{III[8]}$, $\text{Mn}^{II[9]}$, $\text{Mn}^{III[10]}$, $\text{Co}^{II[11]}$ und $\text{Fe}^{II[12]}$ allgemein zu gelten.

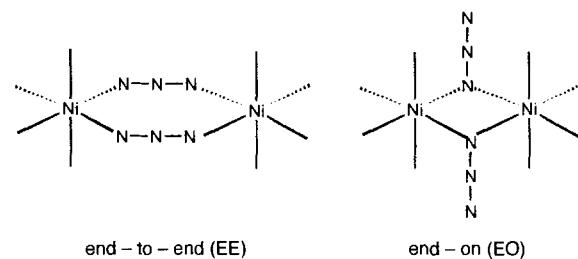


Abb. 1. Schematische Darstellung der zwei Koordinationsmöglichkeiten des μ -Azido-Brückenliganden (bezüglich der Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften siehe Text).

Wir konnten kürzlich neue Ni^{II} -Verbindungen vollständig charakterisieren, die diese beiden Koordinationsmöglichkeiten aufweisen: 1) Einen zweidimensionalen molekularen Magneten^[15] der Formel $[\text{Ni}\{\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}(\mu\text{-N}_3)_2]$, 2) eine präzedenzlose dreifach-EO- und einfache-EE-verbrückte alternierende Kette der empirischen Formel $[\text{Ni}(\text{tmen})(\mu\text{-N}_3)_2]$ ($\text{tmen} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin)^[16] und 3) zwei alternierende Ketten mit abwechselnd EO- und EE-Koordination: $[\text{Ni}(N,N\text{-dmen})(\mu\text{-N}_3)_2]$ und $[\text{Ni}(\text{aep})(\mu\text{-N}_3)_2]$ ($N,N\text{-dmen} = N,N\text{-Dimethylethylendiamin}$; $\text{aep} = 2\text{-Aminoethylpyridin}$)^[17].

Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ni}(N,N'\text{-dmen})(\mu\text{-N}_3)_2]$ ($N,N'\text{-dmen} = N,N'\text{-Dimethylethylendiamin}$), einem präzedenzlosen und unerwarteten Komplex. Nach der Röntgenstrukturanalyse^[13] liegen im Kristall Ni^{II} -Zentren vor, die abwechselnd über drei Doppel-EO-Brücken (zwei von ihnen sind kristallographisch äquivalent) und eine Doppel-EE-Brücke (Abb. 2) verknüpft sind. Jedes Ni^{II} -Ion vervollständigt seine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre

[*] Prof. J. Ribas, Dr. M. Monfort, I. Resino, Prof. X. Solans
Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona
Diagonal, 647, E-08028-Barcelona (Spanien)
Telefax: Int. + 3/4907725
E-mail: JRIBAS@KRIPTO.QU1.UB.ES
Dr. P. Rabu, F. Maingot, Dr. M. Drillon
IPCMS UMR46 (CNRS-UCP-EHCS)
Groupe des Matériaux Inorganiques, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica gefördert (Projekt PB93-0772).

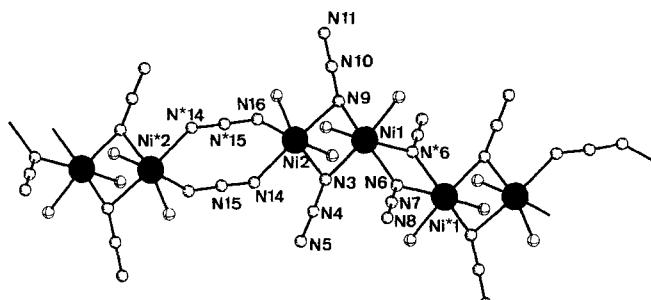


Abb. 2. Struktur von $[\text{Ni}(N,N'\text{-dimen})(\mu\text{-N}_3)_2]$ im Kristall. Die C-Atome des $N,N'\text{-dimen}$ -Rings wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Sowohl in der $\text{Ni}(1)\text{-N}(6)\text{-Ni}(1^*)\text{-N}(6^*)$ -, als auch in der $\text{Ni}(2)\text{-N}(15)\text{-Ni}(2^*)\text{-N}(15^*)$ -Einheit befindet sich ein Inversionszentrum. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): Ni1-N3 2.111(3), Ni1-N6^* 2.123(3), Ni1-N9 2.121(3), Ni1-N6 2.161(3), Ni2-N3 2.145(3), Ni2-N9 2.114(3), Ni2-N14 2.118(4), Ni2-N16 2.099(4), Ni1-N1^* 3.350(2), Ni1-N2 3.272(4), Ni1-N2^* 5.247(3), N3-N1-N9 79.18(13), N9-N12-N3 78.56(12), Ni1-N3-N12 100.50(14), Ni2-N9-Ni1 101.19(14), $\text{Ni1}^*\text{-N6-Ni1}$ 102.88(14), $\text{N6}^*\text{-Ni1-N6}$ 77.12(14), N16-N2-N14 91.58(14), N15-N14-Ni2 132.9(3), N15-N16-Ni2 130.9(3).

durch einen zweizähnigen N,N' -dimen Liganden. Die Ni-Ni-Abstände bei der EO-Koordination betragen 3.27 \AA und 3.35 \AA , bei der EE-Koordination 5.25 \AA . Diese Werte liegen innerhalb des Rahmens aller bekannten $[\text{Ni}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Ni}]$ -Einheiten mit zwei verbrückenden μ -Azidoliganden^[2, 4]. Auch die Ni-N-Abstände liegen mit Werten zwischen 2.11 \AA und 2.14 \AA im üblichen Bereich. Die wichtigsten Strukturparameter sind die $\text{Ni}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Winkel, die in direktem Zusammenhang mit der magnetischen Kopplung stehen. Die Winkel für die beiden kristallographisch unabhängigen EO-Brücken betragen 100.5°, 101.2° sowie 102.9° und liegen ebenfalls im Bereich aller bekannter Winkel von $\text{Ni}(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Einheiten (zwischen 100.6° und 104.9°)^[4]. Bei

der EE-Koordination betragen die N-N-Ni-Winkel 130.9° und 132.9° und liegen somit in der Mitte der bekannten Werte (zwischen 120.0° und 139.0°)^[2]. Der $\text{Ni}(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Diederwinkel δ beträgt 8.4° (Abb. 3).

Die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Der χ_M -Wert nimmt wie erwartet mit fallender Temperatur zu, erreicht sein Maxi-

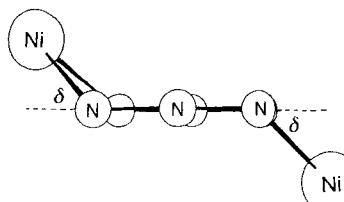


Abb. 3. Schematische Darstellung des $\text{Ni}(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Diederwinkels δ (zu dessen Bedeutung für die magnetische Kopplung siehe Text).

bilität ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Der χ_M -Wert nimmt wie erwartet mit fallender Temperatur zu, erreicht sein Maxi-

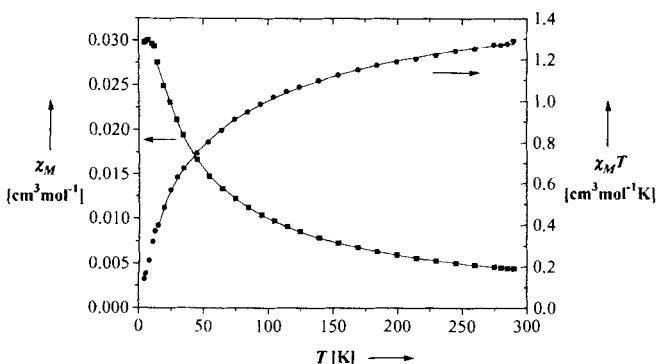


Abb. 4. Auftragung von χ_M und $\chi_M T$ gegen T für $[\text{Ni}(N,N'\text{-dimen})(\mu\text{-N}_3)_2]$. Die durchgezogenen Linien entsprechen der besten theoretischen Anpassung.

um bei etwa 15 K und nimmt anschließend bis zu einer Temperatur von 4 K wieder leicht ab. Die Änderung des Produkts $\chi_M T$ von 1.3 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ bis auf null bei sehr niedrigen Temperaturen unterstreicht deutlich das Überwiegen der antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Zur Erklärung dieser Daten betrachten wir eine Stapelung quasi-isolierter Ni^{II} -Ketten mit Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn. Ausgehend von diesen Strukturmerkmalen können drei Austauschwechselwirkungen angenommen werden: J_1 und J_2 bei der EO-Koordination und J_3 bei der EE-Koordination. Unter Berücksichtigung der bisherigen Kenntnisse über azidoverbrückte, dimere Einheiten ist zu erwarten, daß J_1 und J_2 ferromagnetischen Kopplungen und J_3 einer antiferromagnetischen Kopplung entspricht^[1-5]. Der Heisenbergsche Spin-Hamilton-Operator kann als Gleichung (a) formuliert werden.

$$H = - \sum_{i=0}^{N-1} [J_1(S_{4i}S_{4i+1} + S_{4i+2}S_{4i+3}) + J_2S_{4i+1}S_{4i+2} + J_3S_{4i+3}S_{4i+4}] - D \sum_{i=0}^{4N-1} S_i^{zz} - g\mu_B H \sum_{i=0}^{4N-1} S_i^z \quad (a)$$

Die S_i -Werte stehen für den Spin-Operator ($S=1$), D ist die Nullfeldaufspaltung von Ni^{II} , H das verwendete Feld und g der Landé-Faktor. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß D und g für alle Positionen identisch sind. Es gibt keinen mathematischen Ausdruck zur Berechnung der Suszeptibilität eines derartig komplizierten, alternierenden $S=1$ -Systems. Aus diesem Grund wurde die übliche numerische Methode verwendet^[14], die auf der Extrapolation der für Ringe aus $4N$ Spins berechneten Ergebnisse beruht. Die Auflösung des Hamilton-Operators erfordert die Diagonalisierung von Matrizen der Dimension $3^{4N} \times 3^{4N}$, die mit wachsendem N sehr schnell unhandlich werden. Durch Einführung der Spin-Raumsymmetrien des $4N$ -Zustands der geschlossenen Kette^[15] kann der Rechenaufwand jedoch erheblich verringert werden. Im vorliegenden Fall konnte die Berechnung bis zu $N=2$ (acht Spins) durchgeführt werden, was zu einer zufriedenstellenden Beschreibung des magnetischen Verhaltens bei gleichzeitig akzeptabler Rechenzeit führte^[16]. Mit dem Acht-Spin-Modell wurden unter Anpassung der J_i - und D -Parameter und des g -Faktors die experimentellen Daten im Bereich 20 K – 300 K analysiert. Ein erster Versuch unter Berücksichtigung von $D=0$ (keine Verzerrung) und $g=2.2$ (als Mittelwert für oktaedrisch koordiniertes Ni^{II})^[17] war unbefriedigend. Insbesondere die Form der Kurve $\chi_M T = f(T)$ wurde nicht gut wiedergegeben. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis wurde unter Variation aller Parameter (Abb. 4) mit $J_1 = 20 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 37 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -120 \text{ cm}^{-1}$, $D = 6 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.39$ erhalten. Der geschätzte Fehler beträgt 10% für J_i und D und 1% für g . Diese Werte für die Wechselwirkung ähneln denen, die erstmals mit fixiertem D und g erhalten wurden. Eine Ausnahme bildet der Wert für J_3 , der zwar wesentlich höher, jedoch von gleicher Größenordnung ist. Die Zahl der Parameter (fünf) könnte ihre Bedeutung mindern. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß die Untersuchung der Korrelationsmatrix keine stark ausgeprägten Beziehungen zwischen verfeinerten J_i erkennen läßt. Tatsächlich liegt die größte Fehlerquelle in der begrenzten Zahl von Spins, die in diesem Modell berücksichtigt wurden. Bestehen bleibt jedoch die sehr gute Übereinstimmung dieser Werte mit den unter Berücksichtigung der Struktureigenschaften vorhergesagten. Tatsächlich zeigen unsere früheren Untersuchungen^[2] zweikerniger Ni^{II} -Komplexe mit EE-Koordination, daß für einen $\text{Ni}(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Diederwinkel von 0° (Abb. 3) die größte antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Je kleiner der Winkel,

desto ausgeprägter ist die Kopplung. Im vorliegenden Fall ist der Winkel klein bei gleichzeitig kurzen Ni-N-Abständen von 2.11 Å; daher muß J_3 (antiferromagnetische Wechselwirkung) groß sein. Vorausgesetzt, der verfeinerte Wert ist korrekt ($J = -120 \text{ cm}^{-1}$), würde es sich in der Tat um den höchsten für diesen Strukturtyp bekannten Wert handeln. Das Verhalten der $\text{Ni}(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Einheit ist schwieriger vorherzusagen. Kürzlich versuchten Christou et al.^[18], bekannte $\text{Ni}(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Winkel mit J -Werten zu korrelieren, aber die Beziehung scheint nicht sehr ausgeprägt zu sein. Wir können nur darauf hinweisen, daß alle experimentellen J -Werte für $\text{Ni}(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Ni}$ -Winkel zwischen 86.2° und 104.9° im Bereich von 15–40 cm⁻¹ liegen. Für analoge Cu^{II} -Komplexe erklärte Kahn das ferromagnetische Verhalten mit zufälliger Orthogonalität^[18] und mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen an Modellsystemen^[19], die zur Theorie der Spinpolarisation führten. Die zufällige Orthogonalität tritt bei Winkeln nahe 100° auf^[18]. Die Ni-N-Ni-Winkel aller bekannten Ni^{II} -Systeme sind etwa von dieser Größe. Aus diesem Grund ist es auch nicht überraschend, daß die Ni-Zentren in diesen Komplexen ferromagnetisch gekoppelt sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der beschriebene Komplex ein weiteres Beispiel dafür ist, wie ein Wechsel des nichtverbrückenden Liganden (N,N' -dmen statt N,N -dmen^[6]) drastische Veränderungen in der Art der Koordination durch den μ -Azidoliganden hervorrufen kann. Auch bezüglich der magnetischen Aspekte sind die Resultate von Bedeutung, da zum ersten Mal eine alternierende ferro-antiferromagnetische $S = 1$ -Kette untersucht und ihr magnetisches Verhalten analysiert wurde. Die erhaltenen J -Werte stimmen gut mit bekannten Daten einfacherer vielkerniger Ni^{II} -Komplexe überein.

Experimentelles

Eine Lösung von N,N' -dmen (0.176 g, 2 mmol) in MeCN (10 mL) wurde zu einer gerührten wäßrigen Lösung (20 mL) von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.58 g, 2 mmol) getropft. Nach Filtration der Lösung wurde in Wasser (10 mL) gelöstes NaN_3 (0.26 g; 4 mmol) langsam zugegeben. Die klare, dunkelgrüne Lösung wurde zur Entfernung sämtlicher Verunreinigungen filtriert und erschütterungsfrei bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einer Woche bildeten sich grüne, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 65%. Die Analyse des Rohmaterials stimmte mit der vorgeschlagenen Formel überein.

Eingegangen am 15. April,
veränderte Fassung am 17. Juli 1996 [Z 9040]

Stichworte: Azide · Komplexe mit Stickstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Nickelverbindungen

- [1] a) F. Wagner, M. T. Mocella, M. J. D'Aniello, A. H. J. Wang, E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2625; b) C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggan, F. Wagner, E. K. Barfield, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 604; c) P. Chaudhuri, M. Guttmann, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1618; d) M. I. Arriortua, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 263; e) R. Cortés, J. I. Ruiz de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urtiaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723; f) P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. B. Lesson, K. Lysenko, M. I. Ogden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 929; g) M. A. Halcrow, J. S. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4167.
- [2] J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3557.
- [3] a) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1726; b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, *ibid.* **1993**, *32*, 1013; c) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *ibid.* **1993**, *32*, 3727; d) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *ibid.* **1994**, *33*, 1842; e) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *ibid.* **1993**, *32*, 2975.
- [4] a) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920; b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, X. Solans, *ibid.* **1995**, *34*, 1793; c) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *ibid.* **1994**, *33*, 484; d) J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *ibid.* **1993**, *32*, 695.
- [5] a) M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *350*; b) J. Ribas, M. Monfort, X. Solans, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 742.
- [6] J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2087.
- [7] J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2375.
- [8] a) J. P. Costes, F. Dahan, J. Ruiz, J. P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *239*, 53, zit. Lit.; b) G. A. Alabda, M. T. Lakin, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4910.
- [9] a) R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2697; b) R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, X. Solans, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2488.
- [10] B. R. Stults, R. S. Marianell, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 722; b) A. K. Gregson, N. T. Moxon, *ibid.* **1982**, *21*, 586.
- [11] A. Bencini, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1958.
- [12] K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 187.
- [13] Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo κ -Strahlung, 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan; 293 K. Lorentz-Polarisations-Korrektur, keine Absorptionskorrektur. Lösung: Standard-Patterson-Methode (Programm SHELXS). Verfeinerung: Programm SHELXS93. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden berechnet und mit einem isotropen Temperaturfaktor unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert. $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_{32}\text{Ni}_4$ ($M = 923.7$); triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$, $a = 9.888(2)$, $b = 10.113(2)$, $c = 10.955(2)$ Å, $\alpha = 116.05(2)$ °, $\beta = 92.83(2)$ °, $\gamma = 103.79(2)$ °, $V = 940.8(3)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.630 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 2.032 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.40$ mm, $F(000) = 480.0$; 5531 unabhängige Reflexe, 5468 Reflexe wurden mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft, 268 Parameter, $R(F_0) = 0.0461$, $Rw|F_0|2 = 0.1025$ und $S = 0.966$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-179-97 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033, E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [14] M. Drillon, R. Georges, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1974**, *75*, 810; b) M. Drillon, R. Georges, *Phys. Rev.* **1981**, *B24*, 1278.
- [15] a) M. Drillon, J. C. Granduzzo, R. Georges, *Phys. Rev. Lett.* **A 1983**, *96*, 41; b) M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J. C. Granduzzo, J. Curely, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 10992.
- [16] Die Anpassung wurde unter Verwendung des MINUIT Funktions-Minimierungs-Programms der CERN Programm Bibliothek (v. 92.1) durchgeführt, CERN, Genf, Schweiz; der C98 Vektor-Computer von IDRIS, Orsay, Frankreich, wurde für den Anpassungsprozeß unter Berücksichtigung von bis zu 1107×1107 Matrizen verwendet.
- [17] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**, S. 67.
- [18] J. Commarmond, P. Plumeré, J. M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330.
- [19] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.