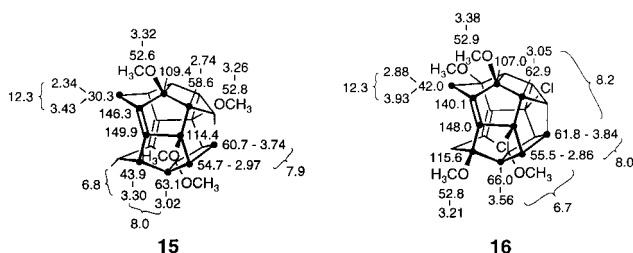
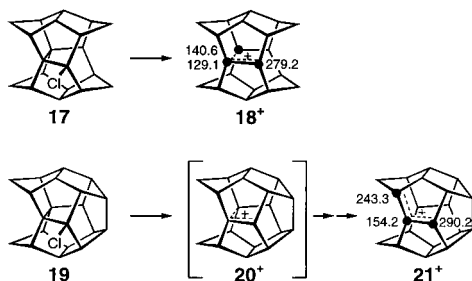


siehe z.B. die für **15** und **16** angegebenen NMR-Daten (in CDCl_3 ; jeweils ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen sowie $J(\text{H,H})$ -Kopplungen [Hz]).



- [10] D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 3.
 [11] a) B. A. R. C. Murty, R. Pinkos, P. R. Spurr, W.-D. Fessner, G. Lutz, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1719–1739; b) W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1891–1900.
 [12] H.-D. Martin, B. Mayer, K. Weber, F. Wahl, H. Prinzbach, *Liebigs Ann.* **1995**, 2019–2025, zit. Lit.
 [13] K. Weber, G. Lutz, L. Knothe, J. Mortensen, J. Heinze, H. Prinzbach, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1991–1997.
 [14] Die Hyperfeinaufspaltung ist gegeben durch CIT_1 . Die Konstante C wurde bestimmt durch Vergleich der Hyperfeinaufspaltung (ESR) von Radikalen des Pagodan-Typs mit den zugehörigen Polarisationsintensitäten (G. Gescheidt, noch unveröffentlicht). I ist die Intensität der Polarisierung. Die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 wurden gemessen durch Inversion-recovery-Experimente.
 [15] Gaussian 94, Revision E.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
 [16] GIAO: R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807.
 [17] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8599–8605.
 [18] Der gleiche Unterschied besteht im Verhalten der Chloride **17** und **19** im supersauren Medium. Von den σ -Homoalkylkationen **18**⁺ und **20**⁺ ist ersteres sehr verständlich,^[19] letzteres geht bei -20°C rasch ein Hydridwanderung unter Bildung von **21**⁺ ein.



- [19] G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, G. A. Olah, G. Lutz, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 746–748.

Ein neues photomagnetisches molekulares System auf der Basis einer lichtinduzierten Selbstorganisation von Radikalen**

Imma Ratera, Daniel Ruiz-Molina, José Vidal-Gancedo, Klaus Wurst, Nathalie Daro, Jean-François Létard, Concepció Rovira und Jaume Veciana*

Professor Fred Wudl zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese und die Charakterisierung supramolekularer magnetischer Materialien, die sich durch Selbstorganisation aus offenschaligen Molekülen aufbauen lassen, sind derzeit von großem Interesse.^[1] Für die Konstruktion derartiger Festkörper sind Molekülbausteine nötig, die sich über nicht-kovalente Wechselwirkungen in vorhersagbarer Art und Weise kontrolliert miteinander verbinden. Für den Aufbau supramolekularer Strukturen wurden nichtkovalente Wechselwirkungen genutzt wie Wasserstoffbrückenbindungen,^[2] die Koordination durch Übergangsmetalle,^[3] Stapelwechselwirkungen^[4] und die Verbrückung von Radikationen durch Gegenionen.^[5] Unter diesen Wechselwirkungen hat sich vor allem die Wasserstoffbrückenbindung als brauchbar und sehr effizient erwiesen. Tatsächlich wurde die Weiterleitung magnetischer Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen erstmals bei Übergangsmetallkomplexen beobachtet.^[6] Seither wurde über mehrere über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte organische Magnete berichtet.^[2] Allerdings gibt es unseres Wissens bisher noch keine Veröffentlichungen über wasserstoffverbrückte supramolekulare magnetische Materialien, deren Eigenschaften systematisch durch äußere Signale modulierbar und/oder kontrollierbar sind, und dies trotz des enormen Interesses an solchen schaltbaren Magneten.

Besonders Licht eignet sich hervorragend, um die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes zu verändern. So sind bereits Beispiele für den Photomagnetismus von anorganischen magnetischen Systemen und kovalent verbundenen organischen Polyradikalen bekannt. Hashimoto et al. berich-

[*] Prof. J. Veciana, I. Ratera, Dr. D. Ruiz-Molina, Dr. J. Vidal-Gancedo, Dr. C. Rovira

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)

Campus Universitari de Bellaterra

08193, Cerdanyola (Spanien)

Fax: (+34) 93-580-57-29

E-mail: vecianaj@icmab.es

N. Daro, Dr. J.-F. Létard

Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB)

Lab. des Sciences Moléculaires

Château Brivazac, 87 Avenue du Docteur A. Schweitzer

UPR CNRS No 9048, 33608 Pessac Cedex (Frankreich)

Dr. K. Wurst

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie

Universität Innsbruck

Innrain 52 a, 6020 Innsbruck (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom DGI (Projekt MAT2000-1388-C03-01), vom CIRIT (Projekt 2000 SGR 00114), von der EU (3MD Network des TMR-Programms, ERBFMRX CT980181) und durch das ESF-Programm „Molecular Magnets“ unterstützt. D.R.-M. dankt der Generalitat de Catalunya für ein Postdoc-Stipendium und I.R. der CSIC-Carburros Metálicos und dem ESF für Forschungsstipendien.

teten beispielsweise über eine photoinduzierte Magnetisierungsänderung an einem Cobalt-Eisen-Cyanidkomplex,^[7] was die Möglichkeit bestätigt, magnetische Spinnordnungen durch Licht zu beeinflussen. Weiterhin wurden auch photoinduzierte magnetische Veränderungen an rein organischen Stoffen beschrieben, wie die Photoisomerisierung eines Carbens^[8] und die Spinisomerisierung eines Nicht-Kekulé-Diradikals.^[9] Erst kürzlich berichteten Irie und Matsuda über ein photochromes System, in dem eine reversible Umwandlung zwischen einem Singulett- und einem Triplett-High-Spin-Grundzustand stattfindet,^[10] und Iwamura et al. berichteten über eine Diradikalspezies, in der zwei stabile Nitroxid-Radikale über eine isomerisierbare Einheit verbunden sind.^[11]

Wir berichten hier über ein neues photomagnetisches System, das auf der lichtinduzierter *trans* → *cis*-Isomerisierung von **1** beruht (siehe Schema 1). Das Isomer *trans*-**1** liegt in Lösung monomer vor, *cis*-**1** dagegen aggregiert in Lösung durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem thermodynamisch stabilisierten diradikalischen Dimer mit starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Zwar wurden bereits zahlreiche photochrome supramolekulare Systeme beschrieben,^[12] doch ist dieser lichtinduzierte Selbstorganisationsprozess das erste Beispiel eines photomagnetischen Systems auf supramolekularer Grundlage.

Das Ferrocenyl-Schiff-Base-Polychlortriphenylmethylradikal **1** wurde durch Kondensation zwischen dem (4-Amino-2,6-dichlorphenyl)bis(2,4,6-trichlorphenyl)methylradikal und Ferrocenmonocarboxaldehyd erhalten. Da diese Reaktion nicht stereoselektiv abläuft, sind im Reaktionsprodukt das *trans*- und das *cis*-Isomer enthalten. Beide Isomere sind sowohl in Lösung als auch im festen Zustand stabil und konnten isoliert und durch Elementaranalyse, MALDI-TOF-MS, HPLC, Cyclovoltammetrie sowie FT-IR-, UV/Vis/Nah-IR- und ESR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von *trans*-**1** wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff/Hexan (1/1) erhalten.^[13] Die ORTEP-Darstellung von *trans*-**1** in Abbildung 1a zeigt die Molekülstruktur mit den auf Deckung stehenden Cyclopentadienylringen und die *trans*-Konfiguration an der C=N-Doppelbindung. Trotz der Mesomeriestabilisierung und der *trans*-Anordnung sind der η -C₅H₄- und der C₆H₂Cl₂-Ring ca. 28° gegeneinander verdreht. Wahrscheinlich verhindert die sterische Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom der CH=N-Gruppe und einem *ortho*-Wasserstoffatom des Benzolrings eine planare Ausrichtung. Die Packung der Moleküle im Kristall kann am besten über die Paarbildung zweier zueinander enantiomerer Moleküle beschrieben werden (Abbildung 1b). Diese Paare stapeln sich entlang der *c*-Achse unter Kopf-Schwanz-Paarung in Richtung der *b*-Achse. Diese relative Anordnung und die großen Abstände zwischen den Molekülen schließen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten CH=N-Gruppen aus. Unter diesen Umständen tragen lediglich Dipol-Dipol- und van-der-Waals-Wechselwirkungen zur maximalen Raumerfüllung bei. Leider ist es uns – trotz Anwendung unterschiedlichster Kristallisationstechniken – nicht gelungen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von *cis*-**1** zu züchten.^[14]

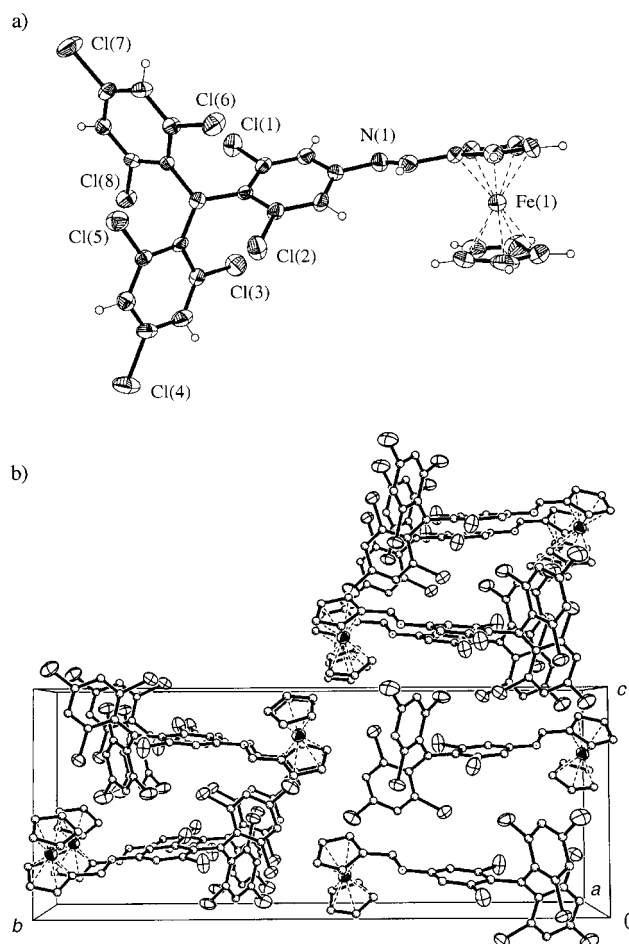


Abbildung 1. Molekülstruktur mit Ellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (oben) und Kristallpackung (unten) von *trans*-**1**.

Die Cyclovoltammogramme von *trans*- und *cis*-**1** zeigen einen reversiblen Oxidationsprozess bei +0.61 bzw. +0.72 V sowie einen reversiblen Reduktionsprozess bei –0.66 bzw. –0.67 V (gegen eine Ag/AgCl-Elektrode in Dichlormethan). Die Oxidation erfolgt am Eisenatom des Ferrocens, die Reduktion am Zentrum des Triphenylmethylradikals unter Bildung des entsprechenden Carbanions; UV/Vis- und ESR-Untersuchungen bestätigen dies. Die ESR-Spektroskopie liefert detailliertere und genauere Informationen über die molekulare und elektronische Struktur beider Isomere in Lösung. So ist das isotrope X-Band-ESR-Spektrum des *trans*-**1**-Radikals in Toluol/Dichlormethan (1/1; $c = 10^{-5}$ mol L⁻¹) bei 220 K konzentrationsunabhängig und zeigt die Banden für eine Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und den unterschiedlichen Kernen mit von null verschiedenem magnetischem Moment, d.h. mit den Kernen ¹H, ¹⁴N und den natürlich vorhandenen ¹³C-Isotopen in der α - und den aromatischen Positionen. Durch Computersimulation wurden die isotropen *g*-Werte g_{iso} sowie die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a_i ermittelt. Der g_{iso} Wert beträgt 2.0030, was sehr nahe an den Werten anderer Polychlortriphenylmethylradikale liegt.^[15] Die Werte der Kopplungskonstanten für *trans*-**1** sind: $a(^{14}\text{N}) = 1.18$ G; $a(^{1}\text{H}_{meta}) = 1.06$ G; $a(^{1}\text{H}_{trans}) = 0.25$ G; $a(^{13}\text{C}_\alpha) = 28.5$ G; $a(^{13}\text{C}_{Brücke}) = 12.5$ G; $a(^{13}\text{C}_{ortho}) = 10.3$ G.^[16] Bei 160 K zeigt das Spektrum eine

einzigste breite Bande, die für ein freies isoliertes Radikal in einem starren Medium mit geringer magnetischer Anisotropie charakteristisch ist. Diese Befunde belegen eindeutig, dass *trans*-**1** in Lösung monomer vorliegt. Überraschenderweise zeigte das X-Band-ESR-Spektrum des *cis*-**1**-Radikals in Toluol/Dichlormethan (1/1) bei 220 K keine Banden, die der Kopplung eines ungepaarten Elektrons mit den verschiedenen magnetischen Kernen zugeordnet werden könnten, sondern die charakteristische Feinstruktur einer Triplet-Spezies. Die durch Computersimulationen des Spektrums bei 160 K ermittelten Nullfeld-Aufspaltungsparameter betragen $|D'| = 25.2$ G und $|E'| = 0$. Dieses Verhalten ist auf eine dimere Spezies zurückzuführen, die durch intermolekulare C–H...N-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CH=N-Gruppen zweier Moleküle zusammengehalten wird (Schema 1). Semiempirische ZINDO/1-Rechnungen^[17] ergaben, dass die wasserstoffverbrückte dimere Form von *cis*-**1** ein Energieminimum darstellt, entsprechende wasserstoffverbrückte di-

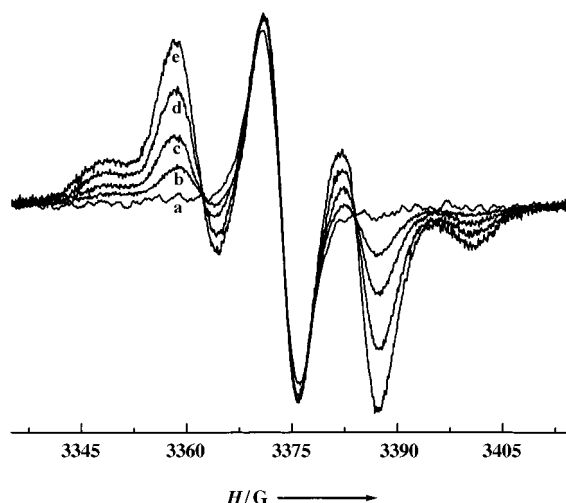
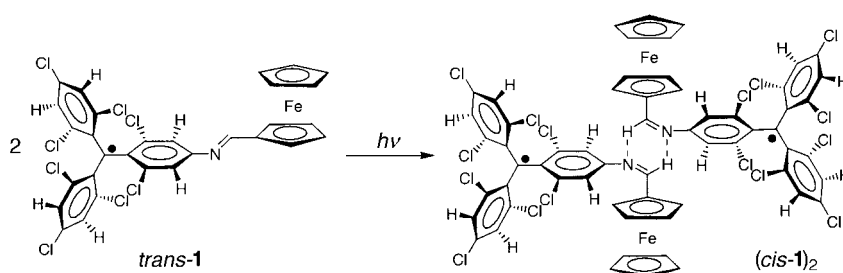


Abbildung 2. ESR-spektroskopisch verfolgter Verlauf der lichtinduzierten *trans* → *cis*-Isomerisierung von **1**. $t = 0$ (a), 1 (b), 3 (c), 5 (d), 8 h (e).



Schema 1. Lichtinduzierte *trans* → *cis*-Isomerisierung von **1**.

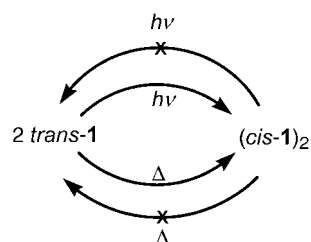
mere oder polymere Formen von *trans*-**1** hingegen – wahrscheinlich aufgrund sterischer Hinderungen – nicht. Weiterhin ist diesen Rechnungen zufolge die dimere Spezies (*cis*-**1**)₂ 7 kcal mol⁻¹ stabiler als die monomere Spezies *trans*-**1**. Darüber hinaus wurde der für Triplet-Spezies charakteristische verbotene Übergang $\Delta m_s = \pm 2$ im Halbfeldbereich des Spektrums von *cis*-**1** detektiert und die durch doppelte Integration erhaltene Intensität I_{pp} dieses Signals im Temperaturbereich 4–100 K bestimmt. Da im Allgemeinen der experimentelle Wert für $I_{pp}T$ proportional zur Besetzung im Triplet-Zustand ist und hier $I_{pp}T$ bei Temperaturniedrigung abnimmt, ist klar, dass der Grundzustand der dimeren Spezies der Singulett-Zustand ist und der Triplet-Zustand auf einen thermisch leicht anregbaren Übergang zurückzuführen ist. Ein Unterschied von 54 ± 2 K (38 cm⁻¹) zwischen den beiden Zuständen wurde durch Anpassung der Bleaney-Bowers-Gleichung an die gemessenen Daten ermittelt.^[18]

Unser Interesse an **1** nahm weiter zu, als wir feststellten, dass sich das ESR-Spektrum von *trans*-**1** in Methylcyclohexan bei In-situ-Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 415 nm mit der Zeit ändert,^[19] ein Ergebnis, das mit einer *trans* → *cis*-Umwandlung in Einklang zu bringen ist (Abbildung 2). Nach achtstündiger Bestrahlung beträgt das *cis*:*trans*-Verhältnis $\geq 90:10$, wie durch Computersimulationen bestätigt werden konnte. Die lichtinduzierte *trans*-**1** → *cis*-**1**-Isomerisierung in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur wurde auch UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Sowohl *trans*- als auch *cis*-**1** weisen charakteristische Absorptionsbanden für die chromophoren

Gruppen der Radikal- (377 nm) und der konjugierten Ferroceneinheit (408 nm) auf. Der Hauptunterschied besteht in den relativen Intensitäten beider Banden. Die 377-nm-Absorptionsbande von *trans*-**1** ist weniger ausgeprägt und die bei 408 nm intensiver als die jeweils entsprechende Bande von *cis*-**1**. Aufgrund dieses Unterschiedes kann man den Einfluss der Bestrahlung auf *trans*-**1** UV/Vis-spektroskopisch untersuchen. *trans*-**1** ($c = 10^{-5}$ mol L⁻¹ in Methylcyclo-

hexan) wurde in situ zwei Stunden mit 415-nm-Licht in einer Quarz-Zelle bei Raumtemperatur bestrahlt. Während der Bestrahlung nahm die Absorptionsbande bei 377 nm zu und die bei 408 nm ab, bei 382 nm trat ein isosbestischer Punkt auf. Dies bestätigt die glatte Umwandlung von *trans*-**1** zu *cis*-**1**. Bei der Bestrahlung einer Lösung von *cis*-**1** ($c = 10^{-5}$ mol L⁻¹) konnten hingegen keine Hinweise für eine Umkehrung des Photoisomerisierungsprozesses gefunden werden, weder ESR- noch UV/Vis-spektroskopisch. Wurde *cis*-**1** in einem der Lösungsmittel Methylcyclohexan, Toluol und Acetonitril auf 80 °C erwärmt, trat in keinem Fall eine thermisch induzierte *cis* → *trans*-Rückreaktion auf, während die *trans*-**1** → *cis*-**1**-Isomerisierung in allen drei Lösungsmitteln stattfand (Schema 2).

Die lichtinduzierte *trans* → *cis*-Isomerisierung von **1** konnten wir ESR- und UV/Vis-spektroskopisch verfolgen. Das *cis*-Isomer aggregiert in Lösung bei tiefen Temperaturen durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum thermodynamisch stabilen Diradikal-Dimer mit starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Der hier beschriebene, nur in eine Richtung ablaufende, lichtinduzierte Selbstorganisationsprozess



Schema 2. Überblick über die photochemisch und thermisch möglichen Isomerisierungen von **1**.

ist ein gutes Beispiel für ein photomagnetisches System auf der Basis eines supramolekularen Phänomens, wobei eine Dublett-Spezies in eine Singulett-Spezies überführt wird.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung des nach Lit. [20] hergestellten (4-Amino-2,6-dichlorphenyl)bis(2,4,6-trichlorphenyl)methylradikals in wasserfreiem Toluol wurde Molekularsieb und Ferrocenmonocarboxaldehyd gegeben. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und 48 h gerührt. Nach Abtrennung des Molekularsiefs und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-**1** als braunen Feststoff. *trans*-**1** wurde durch Kristallisation aus Hexan als dunkelbraunes mikrokristallines Material isoliert und *cis*-**1** durch Flash-Chromatographie (Florisil (Magnesiumsilicat), Tetrachlorkohlenstoff) als grünes Pulver. *trans*-**1**: Elementaranalyse (%): ber. für C₃₀H₁₆Cl₈NFe: C 49.4, H 2.21, N 1.90; gef.: C 49.6, H 1.8, N 2.1; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3420, 2967, 2913, 1631, 1556, 1536, 1465, 1371, 1261, 1225, 1182, 1137, 1104, 1021, 858, 809 cm⁻¹; UV/Vis (Methylcyclohexan): $\lambda(\epsilon)$ = 377 (20300), 409 (14900), 565 nm (1863). *cis*-**1**: Elementaranalyse (%): ber. für C₃₀H₁₆Cl₈NFe: C 49.4, H 2.21, N 1.90; gef.: C 49.8, H 2.0, N 2.2; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3434, 2925, 2849, 1715, 1631, 1552, 1526, 1487, 1383, 1371, 1292, 1227, 1182, 1134, 1076, 1057, 926, 858, 817, 788 cm⁻¹; UV/Vis (Methylcyclohexan): $\lambda(\epsilon)$ = 377 (23300), 407 (13600), 578 nm (2940).

Eingegangen am 18. Juli,

veränderte Fassung am 10. November 2000 [Z15478]

- [1] a) *Magnetic Properties of Organic Materials* (Hrsg.: P. M. Lahti), Marcel Dekker, New York, **1999**; b) *Magneto Science: Molecules to Materials, Vol. 1* (Hrsg.: J. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, im Druck; c) J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1998**, 518.
- [2] a) J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 221; b) E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 882; c) J. Cirujeda, L. E. Ochando, J. M. Amigó, C. Rovira, J. Rius, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 55; d) M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, K. Takeda, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4369; e) A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. Le Lirzin, M. Novak, E. Rentschler, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 476; f) F. M. Romero, R. Ziessel, M. Drillon, J.-L. Tholence, C. Paulsen, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 826.
- [3] a) K. E. Vostrikova, D. Luneau, W. Wernsdorfer, P. Rey, M. Verdager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 718; b) C. Rancurel, D. B. Leznoff, J.-P. Sutter, S. Golhen, L. Ouahab, J. Kliava, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4753; c) M. Tanaka, K. Matsuda, T. Itoh, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 810; d) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 331, zit. Lit.
- [4] a) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, 33, 1910; b) R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutiz, C. Z. Xia, *Tetrahedron* **1981**, 38, 863; c) J. Zhang, M. Baumgarten, *Chem. Phys.* **1997**, 222, 1.
- [5] a) N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2538; b) M. Baumgarten, L. Gherghel, T. Wehrmeister, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 175, zit. Lit.
- [6] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, M. Vrtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 176, zit. Lit.
- [7] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704.
- [8] W. Sander, G. Bucher, F. Reichel, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5311.
- [9] L. C. Bush, R. B. Heath, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9830.
- [10] a) K. Matsuda, M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2577; b) K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, 16–17.
- [11] K. Hamachi, K. Matsuda, T. Itoh, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 2937.
- [12] a) M. S. Vollmer, T. D. Clark, C. Steinmen, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1598; b) H. Rau in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 165; c) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**, S. 355.
- [13] Kristallstrukturanalyse: C₃₀H₁₆Cl₈NFe, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), *a* = 8.1900(4), *b* = 29.539(2), *c* = 12.1065(4) Å, β = 91.021(3)°, *V* = 2928.4(3) Å³, *Z* = 4, *T* = 218(2) K, $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = 0.7173 Å, *F*(000) = 1460, μ = 1.269 mm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.656 g cm⁻³, braunes Blättchen 0.2 × 0.1 × 0.015 mm. Nonius-Kappa-CCD, 5879 gemessene Reflexe, Korrektur mit dem Programm SCALEPACK. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 86), anisotrope Verfeinerung gegen *F*² (SHELXL 93), Wasserstoffatome in berechneten Positionen; *R*-Werte für 361 Parameter und 2191 beobachtete Reflexe [*I* > 2 σ (*I*)]: *R*₁ = 0.0396 und *wR*₂ = 0.0703. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-147245“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Eine systematische Suche in der Cambridge Crystallographic Structure Database (CSD) führte zu zahlreichen Strukturen von Iminderivaten, in denen die HC=N-Gruppe *trans*-konfiguriert ist. Es existiert aber kein Beispiel, wo diese Gruppe *cis*-konfiguriert ist. Angesichts dessen überraschen die experimentellen Schwierigkeiten beim Versuch, das *cis*-Isomer zu kristallisieren, nicht.
- [15] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5608.
- [16] Bemerkenswert ist die Hyperfeinkopplung mit dem ¹⁴N-Kern, die belegt, dass das ungepaarte Elektron nicht nur über die Triphenylmethylereinheit, sondern auch über die Imingruppe delokalisiert ist. Dies sollte intermolekulare magnetische Austauschwechselwirkungen ermöglichen, wenn die CH=N-Gruppen an intermolekularen Bindungen beteiligt sind, wie das ESR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von *cis*-**1** bestätigt.
- [17] Die semiempirischen ZINDO-1-Rechnungen wurden mit dem HyperChem-3-Molecular-Modeling-Programmpaket durchgeführt.
- [18] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**, S. 71.
- [19] Die Bestrahlungsexperimente (Leistung 10 mW cm⁻²) wurden mit einem Fiber-Optic-Gerät Modell 77501 mit Wolframhalogenlampe (ORIEL) durchgeführt. Für die *trans* → *cis*-Isomerisierung wurde ein auf 415 nm zentrierter Interferenzfilter eingesetzt (Bandbreite 60 nm). Es konnte kein Hinweis auf eine *cis* → *trans*-Isomerisierung im Bereich von 350 bis 450 nm (Verwendung unterschiedlicher Interferenzfilter) erhalten werden.
- [20] L. Teruel, L. Viadel, J. Carilla, L. Fajará, E. Brillas, J. Sañé, J. Rius, L. Juliá, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6063.