

Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.071(9), P1-Re 2.477(7), P2'-Re 2.489(7), Re-Br 2.596(3), Mo1-Mo2 3.034(2), P1-Mo1 2.441(7), P1-Mo2 2.542(7), P2-Mo1 2.536(6), P2-Mo2 2.429(6); P2-P1-Re 135.4(3), Re'-P2-P1 135.3(3), P1-Re-P2' 89.1(3), Mo1-P1-Re 141.6(3), Mo2-P1-Re 139.3(3), Mo1-P2-Re' 140.2(3), Mo2-P2-Re' 140.2(3).

Eingegangen am 8. August,  
ergänzt am 27. September 1984 [Z 952]

[1] a) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 105; b) D. Seyferth, J. S. Merola, R. S. Henderson, *Organometallics* 1 (1982) 859.

[2] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1463.

[3] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; b) 1 entsteht auch bei der Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{P}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{PH}$  und  $\text{Me}_2\text{SiPH}_2$ , H. Schäfer, Universität Karlsruhe, persönliche Mitteilung.

[4] Arbeitsvorschriften: 2: Eine Lösung von 5 (hergestellt aus 117 mg (0.532 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 70 mL THF durch 10 min Bestrahlung, 150-W-Quecksilberhochdrucklampe, 12°C) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 118 mg (0.239 mmol) 1 in 10 mL THF gegeben und ca. 12 h weiter gerührt. Nach Zusatz von ca. 10 mL Florisil wird zur Trockne eingeengt und mit Toluol/Pentan (2:1) an Florisil chromatographiert (Säule: Durchmesser ca. 2 cm, Länge ca. 5 cm). Das rote Eluat liefert beim Einengen 95 mg (45%) rubinrote Kristalle. IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2070$  (s), 2058 (s), 2002 (vs), 1985 (s), 1890 (br., vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 5.23$  (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (213 K, THF, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -36.7$  (s);  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (233 K,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 221.4$  (s, 2 C,  $\text{MoCO}$ ), 217.6 (s, 1 C,  $\text{CrCO}$ ), 216.0 (s, 4 C,  $\text{CrCO}$ ). - 3: IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 2045$  (s), 2015 (br., vs), 1968 (br., vs), 1925 (br., vs), 1892 (br., vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 5.63$  (t,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 1.1$  Hz);  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (298 K,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -78.5$  (s). - 4: IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 2024$  (vs), 2018 (vs), 1960 (br., vs), 1940 (br., vs)  $\text{cm}^{-1}$ . - 3: Zu einer Lösung von 118.0 mg (0.140 mmol) 6 in 4 mL Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 69.7 mg (0.140 mmol) 1 in 3 mL Dichlormethan, wobei nach ca. 10 s ein ziegelrotes, feinkristallines Pulver ausfällt. Nach 10 min Rühren wird im Vakuum auf ca. 3 mL eingeengt, die überstehende Lösung abpipettiert, der Niederschlag dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 153 mg (91%). Tropft man unter Rühren bei -78°C zur Lösung von 67.1 mg (0.079 mmol) 6 in 6 mL Dichlormethan eine Lösung von 39.4 mg (0.079 mmol) 1 in 1.5 mL Dichlormethan und läßt die klare Lösung verschlossen 4-5 d bei -15°C stehen, dann bilden sich in ca. 80% Ausbeute orange Kristalle. - 4: 20.0 mg (0.0167 mmol) 3 werden sofort nach dem Lösen (Raumtemperatur) in 5 mL THF auf -80°C gekühlt. Beim Aufstauen auf Raumtemperatur bilden sich rote Kristalle, die nach dem Abpipettieren der Lösung dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 5 mg (34%).

[5] 3:  $C_2/c$ ,  $a = 17.411(4)$ ,  $b = 10.635(4)$ ,  $c = 17.161(3)$  Å,  $\beta = 117.96(2)$ °,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{her}} = 2.83$  g  $\text{cm}^{-3}$ . 2194 unabhängige Reflexe ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $2\theta \leq 50$ °), davon 1854 beobachtet mit  $F_{\text{0}}^2 \geq 2.0\sigma(F_{\text{0}})$ , 172 Parameter;  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.055$ . 4:  $P\bar{I}$ ,  $a = 12.421(5)$ ,  $b = 10.430(2)$ ,  $c = 11.380(2)$  Å,  $\alpha = 107.09(1)$ ,  $\beta = 102.80(2)$ ,  $\gamma = 97.46(2)$ °;  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{her}} = 2.16$  g  $\text{cm}^{-3}$ . 4294 unabhängige Reflexe ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50$ °), davon 3267 beobachtet mit  $F_{\text{0}}^2 \geq 2.0\sigma(F_{\text{0}})$ ,  $R = 0.0855$ ,  $R_w = 0.0859$ . Bei der Datensammlung trat ein Intensitätsabfall der drei Kontrollreflexe von 13.3% ein, der bei der Datenreduktion berücksichtigt wurde. Die Parameter des fehlgeordneten tbf-Moleküls (ca. 1 mol pro Formeleinheit) sowie die der Wasserstoffatome sind nicht in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterle-

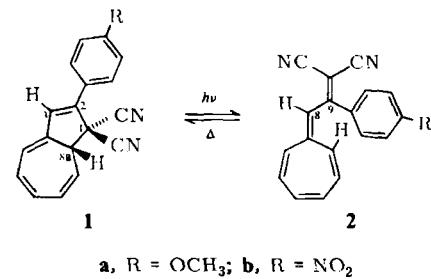
gungsnummer CSD 51002, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] a) J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Marani, D. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1189; b) O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 984; c) O. J. Scherer, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C 26.

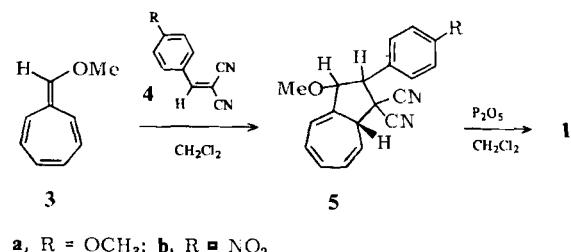
## Lichtsensitive Dihydroazulene mit chromogenen Eigenschaften\*\*

Von Jörg Daub\*, Thomas Knöchel und Albrecht Mannschreck

Zur Umwandlung von Sonnenenergie und zur Informationsspeicherung eignen sich Verbindungen mit photochromen und thermochromen Eigenschaften<sup>[1]</sup>. Bei organischen Verbindungen ist dieses Verhalten oft mit reversiblen Valenzisomerisierungen verbunden. Beispielsweise wurde das Verbindungspaar Norbornadien - Quadricyclan erschöpfend im Hinblick auf die Anwendung bei der Energieumwandlung untersucht<sup>[2]</sup>. Im folgenden wird gezeigt, daß die „Zehn-Elektronen-Reaktion“ zwischen dem Dihydroazulen **1** und dem 8-Vinylheptafulven **2** durch Tageslicht in die Richtung **1** → **2** und thermisch in die Richtung **2** → **1** gelenkt werden kann. Dieses Reaktionsverhalten, das sehr stark von den Arylgruppen an C-2 bzw. C-9 in den Verbindungen **1** bzw. **2** abhängt, könnte eine Anwendung bei der Informationsspeicherung ermöglichen<sup>[3]</sup>.



Die Dihydroazulene **1**<sup>[6]</sup> wurden aus 8-Methoxyheptafulven **3**<sup>[4]</sup> und den Dicyanethylenen **4** hergestellt. [8+2]-Cycloaddition führt regiospezifisch und quantitativ zu **5**. Sowohl **5a** als auch **5b** entstehen als Diastereomerengemische<sup>[5, 6]</sup>. Die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 wird durch Methanoleliminierung mit Phosphorpentoxid eingeführt. In **1** ist die Bindung zwischen C-1 und C-8a in Lösung bei Raumtemperatur thermisch stabil. Zum Beweis



a, R = OCH<sub>3</sub>; b, R = NO<sub>2</sub>

[\*] Prof. Dr. J. Daub, T. Knöchel, Prof. Dr. A. Mannschreck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG unterstützt. D. Andert, F. Kastner, P. Köhl und M. Muschiol danken wir für technische Assistenz.

wurden (+)-**1a** und (-)-**1a** durch Flüssigkeits-Chromatographie an gequollener Triacetylcellulose<sup>[7]</sup> unter Lichtausschluß angereichert<sup>[8]</sup>. Ethanolische Lösungen der Enantiomere racemisieren im Dunkeln nicht.

Dagegen werden die gelben Lösungen von **1** durch Einwirkung von Tageslicht dunkelrot. **1a** reagiert schneller als **1b**. Abbildung 1 zeigt die Veränderung im UV/VIS-Spektrum am Beispiel von **1a**. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß sich **1a** bei Bestrahlung (Sonnenlicht oder Glühbirne OSRAM HWLS 500 W) ausschließlich und vollständig in **2a**<sup>[6]</sup> umwandelt. Auch bei längerer Bestrahlungsdauer (44 h) bleibt **2a** unverändert. **1b** verhält sich anders: Die Belichtung führt nicht nur zu **2b**<sup>[6]</sup>, sondern auch zu Folgeprodukten, die sich im Elektronenspektrum durch neue Banden bei 260, 295 und 315 nm zu erkennen geben, während die charakteristischen Banden (483 nm für **2b** und 385 nm für **1b**) bei andauernder Bestrahlung verschwinden.

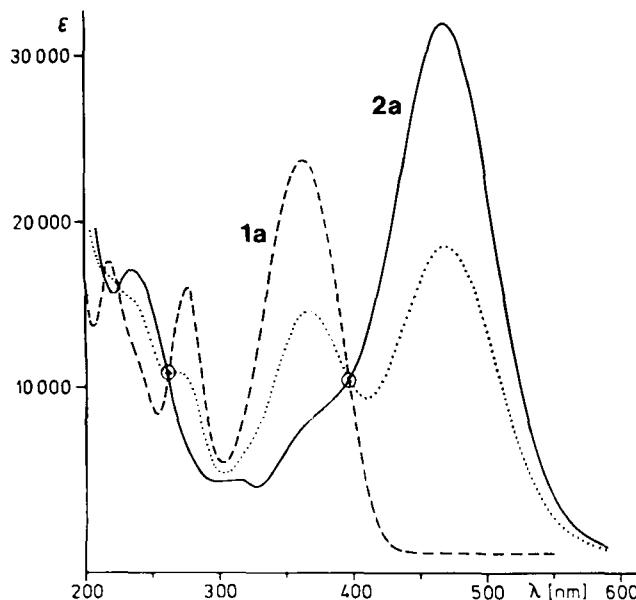


Abb. 1. Photochromie von **1a** in Acetonitril ( $c = 4.9 \cdot 10^{-5}$  mol/L), Bestrahlung durch Tageslicht. (---) Start, (···) nach 1 min, (—) nach 7 min.

Nach den spektroskopischen Daten haben die bei den photochemischen Umwandlungen von **1** entstehenden und längerwellig absorbierenden Verbindungen die Heptafulvenstruktur **2**<sup>[6, 9]</sup>. Charakteristisch für **2** sind die intensitätsstarken Banden der Nitril-Gruppen bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum und die Absorptionsbande bei  $\lambda = 467\text{ nm}$  für **2a** und  $483\text{ nm}$  für **2b** im UV-Spektrum. In Einklang damit sind auch Änderungen der chiroptischen Eigenschaften. Beispielsweise verschwinden beim Stehen einer Acetonitril-Lösung von (+)-**1a** im Tageslicht im CD-Spektrum die Banden bei  $220\text{ nm}$  ( $\Delta\epsilon = +6.5\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $275\text{ nm}$  ( $\Delta\epsilon = -6.9\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und  $365\text{ nm}$  ( $\Delta\epsilon = +1.7\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>.

Die Heptafulvene **2** wiederum sind thermolabil. **2a** ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) lagert sich im Dunkeln in  $70\text{ h}$  bei  $25^\circ\text{C}$  quantitativ in **1a** um. Dieser elektrocyclische Ringschluß erfordert unter gleichen Bedingungen bei **2b**  $16\text{ h}$ ; auch bei dieser Reaktion kann die Bildung eines Nebenprodukts mit der UV/VIS-Bande bei  $315\text{ nm}$  beobachtet werden. Im Gegensatz zu **1b**/**2b** verläuft die chemische Oszillation zwischen **1a** und **2a** auch bei längeren Reaktionszeiten ohne Verluste. So wurde auch nach  $15\text{ maligem}$

Oszillieren bei Raumtemperatur keine Verminderung der Extinktionswerte gefunden.

Eingegangen am 8. August,  
ergänzt am 8. Oktober 1984 [Z 957]

- [1] G. H. Brown in A. Weissberger: *Techniques of Chemistry*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York 1971; J. H. Day, *Chem. Rev.* 63 (1963) 65.
- [2] Vgl. R. R. Hautala, R. B. King, C. Katal: *Solar Energy, Chemical Conversion and Storage*, Humana Press, Clifton, NJ 1979, S. 333.
- [3] Ausschnittweise vorgetragen bei der Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka, August 1984; T. Knöchel, P. Kölbl, J. Daub, Abstr. S. 391.
- [4] J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] A. Bäumler, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [6] **5a**: farbloser Feststoff,  $F_p = 119-124^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2250, 1605, 1505\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (Hauptprodukt, 60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.20$  (m; 1 H, 8-H), 3.25 (s; 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.70 (d,  $J = 3.8\text{ Hz}$ ; 1 H, 2-H), 3.88 (s; 3 H,  $\text{ArOCH}_3$ ), 4.35 (d,  $J = 3.8\text{ Hz}$ ; 1 H, 3-H), 5.72 (dd,  $J = 9.4, 4.0\text{ Hz}$ ; 1 H, 8-H), 6.15-6.84 (m; 4 H, 4-H bis 7-H), 7.00 und 7.73 (Aryl-H). - **5b**: **5b** - **1a**: zitronengelbe Kristalle,  $F_p = 125-126^\circ\text{C}$  (MeOH); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1605, 1585\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.77$  (m; 1 H, 8-H), 3.86 (s; 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.81 (dd,  $J = 10.3, 3.8\text{ Hz}$ ; 1 H, 8-H), 6.29 (m; 2 H, 4-H, 7-H), 6.44 (dd,  $J = 10.5, 6.0\text{ Hz}$ ; 1 H, 5-H), 6.55 (m,  $J = 10.5\text{ Hz}$ ,  $J = 6.3\text{ Hz}$ ,  $J = 0.8\text{ Hz}$ ; 1 H, 6-H), 6.76 (s; 1 H, 3-H), 6.99 und 7.67 (Aryl-H); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 365$  (4.4), 275 (4.2), 220 (4.2) nm. - **1b**: gelbe Kristalle,  $F_p = 145-146^\circ\text{C}$  (MeOH); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1580, 1570, 1330\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.84$  (m; 1 H, 8-H), 5.83 (dd,  $J = 10.3, 3.8\text{ Hz}$ ; 1 H, 8-H), 6.35 (m; 1 H, 7-H), 6.56 (m; 3 H, 4-H bis 6-H), 7.07 (s; 1 H, 3-H), 7.90 und 8.33 (Aryl-H); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 385$  (4.2), 235 (4.0) nm. - **2a**: IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2850, 2220, 1605\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.87$  (s; 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.94, 6.30, 6.70 (m; 6 H, Fulven-H), 6.27 (s; 1 H, 8-H), 6.97 und 7.38 (Aryl-H); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 467$  (4.5), 237 (4.2) nm. - **2b** wurde nicht isoliert, sondern nur in den jeweiligen Meßlösungen angereichert: IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2220, 1710\text{ cm}^{-1}$ ; UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 483$  (4.1).
- [7] H. Häkli, M. Mintas, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2028.
- [8] Niederdruckchromatographie mit Ethanol (96%), (+)-**1a** hat das kleinere Retentionsvolumen.
- [9] Vergleichbare 8-Vinylheptafulvene: C. Jutz, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2050; H. Tsuruta, T. Sugiyama, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1972, 185.
- [10] Chiroptische Eigenschaften anderer Dihydroazulene siehe T. Knöchel, W. Pickl, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 337.

### Hinweis auf die Existenz des ersten Phosphathioketens\*\*

Von Rolf Appel\*, Peter Fölling, Lothar Krieger, Mustafa Siray und Falk Knöchel

Die Zahl der Verbindungen mit cumulierten Doppelbindungen unter Beteiligung von  $\lambda^3$ -Phosphor mit Gruppen wie  $-\text{P}=\text{C}=\text{O}^{[1]}$ ,  $-\text{P}=\text{C}=\text{N}^{[2]}$ ,  $-\text{P}=\text{C}=\text{C}^{[3]}$  und  $-\text{P}=\text{C}=\text{P}^{[3b, 4]}$  ist in jüngster Zeit sprunghaft angewachsen. Jetzt konnten erstmals Hinweise auf die Existenz einer Verbindung mit der  $-\text{P}=\text{C}=\text{S}$ -Sequenz gefunden werden.

Wie bei der Synthese des ersten stabilen Phosphaketen<sup>[1b]</sup> haben wir 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan **1** mit Thiophosgen in Dioxan umgesetzt. Auf Zusatz von Acetonitril fallen rote Kristalle aus, bei denen es sich nach Elementaranalyse, Molmassebestimmung, NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen sowie einer Röntgen-Strukturanalyse um das Dimer **3** des Phosphathioketens **2** handelt<sup>[5]</sup> (Abb. 1) [Reaktionen (a) und (b)]. Das dabei als Zwischenprodukt angenommene **2** dimerisiert wie Ketene<sup>[6]</sup> in einer unsymmetrischen [2 + 2]-Cycloaddition.

[\*] Prof. Dr. R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, Dr. M. Siray, Dr. F. Knöchel Anorganisch-chemisches Institut der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 35. Mitteilung. - 34. Mitteilung: R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knöchel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895.