

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 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PH}$ und Me_3SiPH_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 eingedunstet 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 (C_6H_6): $\nu(\text{CO}) = 2070$ (s), 2058 (s), 2002 (vs), 1890 (br., vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 5.23$ (s, C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (213 K, THF, 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = -36.7$ (s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (233 K, CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 221.4$ (s, 2 C, MoCO), 217.6 (s, 1 C, CrCO), 216.0 (s, 4 C, CrCO). – **3**: IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2045$ (s), 2015 (br., vs), 1968 (br., vs), 1925 (br., vs), 1892 (br., vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 5.63$ (t, $^3J(\text{PH}) = 1.1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, CH_2Cl_2 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = -78.5$ (s). – **4**: IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2024$ (vs), 2018 (vs), 1960 (br., vs), 1940 (br., vs) 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 eingedunstet, die überstehende Lösung abpipettiert, der Niederschlag dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum 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 ein 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 Auftauen auf Raumtemperatur bilden sich rote Kristalle, die nach dem Abpipettieren der Lösung dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 5 mg (34%).
- [5] **3**: $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}$, $a = 17.411(4)$, $b = 10.635(4)$, $c = 17.161(3)$ Å, $\beta = 117.96(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.83 \text{ g cm}^{-3}$, 2194 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $2\theta \leq 50^\circ$), davon 1854 beobachtet mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$, 172 Parameter; $R = 0.058$, $R_w = 0.055$. **4**: P_1 , $a = 12.421(5)$, $b = 10.430(2)$, $c = 11.380(2)$ Å, $\alpha = 107.09(1)$, $\beta = 102.80(2)$, $\gamma = 97.46(2)^\circ$; $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 2.16 \text{ g cm}^{-3}$, 4294 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), davon 3267 beobachtet mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $R = 0.0855$, $R_w = 0.0859$. Bei der Datensammlung trat ein Intensitätsabfall der drei Kontrollreflexe von 13.3% ein, der bei der Datenreduktion berücksichtigt wurde. Die Parameter des fehlgeordneten thf-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-

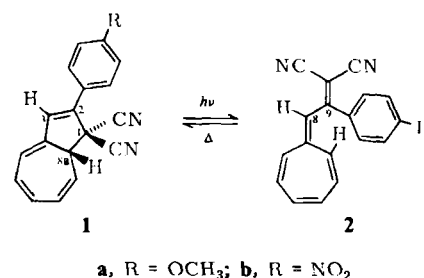
gungsnummer CSD 51002, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [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.

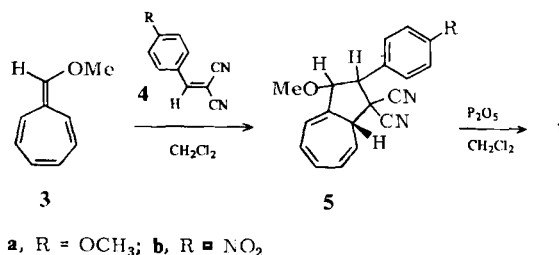
Lichtsensitive Dihydroazulene mit chromogenen Eigenschaften**

Von Jörg Daub*, Thomas Knöchel und
Albrecht Mannschreck

Zur Umwandlung von Sonnenenergie und zur Informationsspeicherung eignen sich Verbindungen mit photochromen und thermochromen Eigenschaften^[1]. 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^[2]. 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^[3].



Die Dihydroazulene **1**^[6] wurden aus 8-Methoxyheptafulven **3**^[4] und den Dicyanethylenen **4** hergestellt. [8 + 2]-Cycloaddition führt regiospezifisch und quantitativ zu **5**. Sowohl **5a** als auch **5b** entstehen als Diastereomergemische^[5,6]. 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



[*] 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^[7] unter Lichtausschluß angereichert^[8]. 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 ¹H-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß sich **1a** bei Bestrahlung (Sonnenlicht oder Glühbirne OSRAM HWLS 500 W) ausschließlich und vollständig in **2a**^[6] umwandelt. Auch bei längerer Bestrahlungsdauer (44 h) bleibt **2a** unverändert. **1b** verhält sich anders: Die Belichtung führt nicht nur zu **2b**^[6], 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 andauern der Bestrahlung verschwinden.

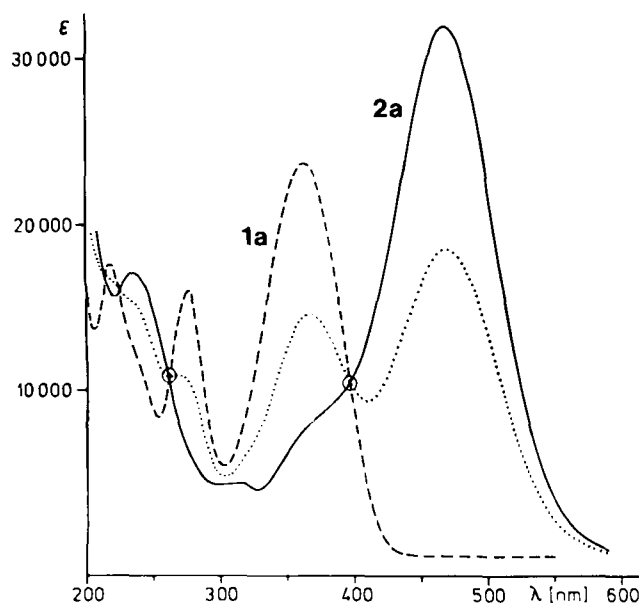


Abb. 1. Photochromie von **1a** in Acetonitril ($c = 4,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L), Bestrahlung durch Tageslicht. (---) Start, (····) nach 1 min, (—) nach 7 min.

Nach den spektroskopischen Daten haben die bei den photochemischen Umwandlungen von **1** entstehenden und längerwellig absorbierenden Verbindungen die Heptafulvenstruktur **2**^[6,9]. Charakteristisch für **2** sind die intensitätsstarken Banden der Nitril-Gruppen bei 2220 cm^{-1} im IR-Spektrum und die Absorptionsbande bei $\lambda = 467\text{ nm}$ für **2a** und 483 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 nm ($\Delta\epsilon = +6,5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 275 nm ($\Delta\epsilon = -6,9\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 365 nm ($\Delta\epsilon = +1,7\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[10].

Die Heptafulvene **2** wiederum sind thermolabil. **2a** ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L in CH_3CN) lagert sich im Dunkeln in 70 h bei 25°C quantitativ in **1a** um. Dieser electrocyclische Ringschluß erfordert unter gleichen Bedingungen bei **2b** 16 h; auch bei dieser Reaktion kann die Bildung eines Nebenprodukts mit der UV/VIS-Bande bei 315 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 15maligem

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. Kotal: *Solar Energy, Chemical Conversion and Storage*, Humana Press, Clifton, NJ 1979, S. 333.
- [3] Ausschnittsweise 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, $F_p = 119\text{--}124^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2250, 1605, 1505\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (Hauptprodukt, 60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,20$ (m; 1 H, 8a-H), 3,25 (s; 3 H, OCH_3), 3,70 (d, $J = 3,8\text{ Hz}$; 1 H, 2-H), 3,88 (s; 3 H, Aryl- OCH_3), 4,35 (d, $J = 3,8\text{ Hz}$; 1 H, 3-H), 5,72 (dd, $J = 9,4\text{ Hz}$, $J = 4,0\text{ Hz}$; 1 H, 8-H), 6,15–6,84 (m; 4 H, 4-H bis 7-H), 7,00 und 7,73 (Aryl-H). – **5b** [5]. – **1a**: zitronengelbe Kristalle, $F_p = 125\text{--}126^\circ\text{C}$ (MeOH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1605, 1585\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,77$ (m; 1 H, 8a-H), 3,86 (s; 3 H, OCH_3), 5,81 (dd, $J = 10,3\text{ Hz}$, $J = 3,8\text{ Hz}$; 1 H, 8-H), 6,29 (m; 2 H, 4-H, 7-H), 6,44 (dd, $J = 10,5\text{ Hz}$, $J = 6,0\text{ Hz}$; 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 (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 365(4,4), 275(4,2), 220(4,2)\text{ nm}$. – **1b**: gelbe Kristalle, $F_p = 145\text{--}146^\circ\text{C}$ (MeOH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1580, 1570, 1330\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,84$ (m; 1 H, 8a-H), 5,83 (dd, $J = 10,3\text{ Hz}$, $J = 3,8\text{ Hz}$; 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 (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 385(4,2), 235(4,0)\text{ nm}$. – **2a**: IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 2850, 2220, 1605\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,87$ (s; 3 H, 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 (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 467(4,5), 237(4,2)\text{ nm}$. – **2b** wurde nicht isoliert, sondern nur in den jeweiligen Meßlösungen angereichert: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2220, 1710\text{ cm}^{-1}$; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 483(4,1)$.
- [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 Knoch

Die Zahl der Verbindungen mit cumulierten Doppelbindungen unter Beteiligung von λ^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 Phosphaketens^[1b] 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^[5] (Abb. 1) [Reaktionen (a) und (b)]. Das dabei als Zwischenprodukt angenommene **2** dimerisiert wie Ketene^[6] in einer unsymmetrischen [2 + 2]-Cycloaddition.

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

** Niederkordinierte Phosphor-Verbindungen, 35. Mitteilung. – 34. Mitteilung: R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895.