

²⁹Si) mit der Verkleinerung des Rings stark ab. Ähnliches wurde für ¹J(¹⁵N-³¹P) bei analogen Phosphorverbindungen beobachtet und mit der Zunahme der Pyramidalität des Stickstoffatoms erklärt^[6]. Relativ kleine ¹J(¹⁵N-²⁹Si)-Werte sind für die Verbindungen **8** und **9**, die eine C=N-Bindung enthalten, gefunden worden; dieser Befund ist entweder mit einer deutlichen Vergrößerung des Nichtkontakt-Anteils an ¹J^[11] oder mit einer längeren N-Si-Bindung in **8** und **9**^[7] zu erklären.

Wir konnten keine ¹⁵N-Satelliten in ²⁹Si-NMR-Spektren von Trimethylsilylamiden wie **10** und **11** entdecken; in derartigen Verbindungen findet ein schneller intra- und intermolekularer Austausch der Trimethylsilylgruppen statt^[8].

Wir haben zum ersten Mal den Einfluß des Isotopenefekts von ¹⁵N auf die ²⁹Si-chemische Verschiebung (Tabelle 1) gemessen. Der Isotopeneffekt hängt von Bindungslänge, -ordnung und -energie ab^[9,10]. Die Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = 0.006\text{--}0.015$ ppm) des ²⁹Si-NMR-Signals von ¹⁵N-markierten Verbindungen gegenüber dem der ¹⁴N-Isotopomeren ist nur etwa halb so groß wie bei ¹³C-chemischen Verschiebungen^[11].

Eingegangen am 7. Januar,
in veränderter Fassung am 23. April 1985 [Z 1127]

- [1] J. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **11** (1977) 1.
- [2] G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard: *¹⁵N-NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin 1981, S. 309.
- [3] Ě. Kupčík, E. Liepiņš, O. Pudova, E. Lukevics, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 581.
- [4] Näheres über die Anwendung der Pulsfolge INEPT für die Akkumulation von ²⁹Si-NMR-Spektren siehe: J. Schraml, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **48** (1983) 3402; D. M. Dodrell, D. T. Pegg, W. Brodoks, M. R. Bendall, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 727.
- [5] Signale der Siliciumkerne, die an ein Stickstoffatom gebunden sind, sind wegen der ¹⁴N-²⁹Si-Spin-Spin-Wechselwirkung und der schnellen Quadrupolrelaxation der ¹⁴N-Kerne mit dem Spin $I=1$ (natürliche Häufigkeit 99.6%) breiter. Da man ¹J(¹⁴N-²⁹Si) mit Hilfe der gyromagnetischen Beziehung (γ) der Kerne ¹⁴N und ¹⁵N aus ¹J(¹⁵N-²⁹Si) errechnen kann, ermöglicht die Linienformanalyse der ²⁹Si-NMR-Spektren die Bestimmung der Quadrupolrelaxationszeit der ¹⁴N-Kerne. Siehe beispielsweise: A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London 1961.
- [6] G. A. Gray, G. W. Buchanan, F. G. Morin, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1768.
- [7] Die N-Si-Abstände betragen nach Elektronenbeugungsmessungen für **8** und **9** 1.76 bzw. 1.78 Å; NSi-Einfachbindungen sind in der Regel 1.72 Å lang.
- [8] J. Iley, A. R. Bassindale, P. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 77; A. R. Bassindale, T. B. Posner, *J. Organomet. Chem.* **175** (1979) 273, zit. Lit.
- [9] C. J. Jameson, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 4983.
- [10] W. Gombler, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6616; J. M. Risley, S. A. DeFrees, R. L. VanEten, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 28.
- [11] Y. Kuroda, Y. Fujiwara, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4913; C. Bremard, B. Mouchel, S. Sueur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 300; R. E. Walslyshen, D. H. Muldrew, K. J. Friesen, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 341.

Ein Triphenylamin-Doppeldecker**

Von Franz A. Neugebauer* und Sigrid Kuhnhäuser

Bicyclische Diamine sind Paradebeispiele für intramolekulare $n(\sigma)$ -Elektronen-Wechselwirkungen^[1]. Wir berichten hier über Synthese und spektroskopische Eigen-

schaften des doppelschichtigen Triphenylamins **9,18-Dihydro-9,18-[2,2']biphenyo-tetrabenz[b,d,g,i][1,6]diazecin 1**.

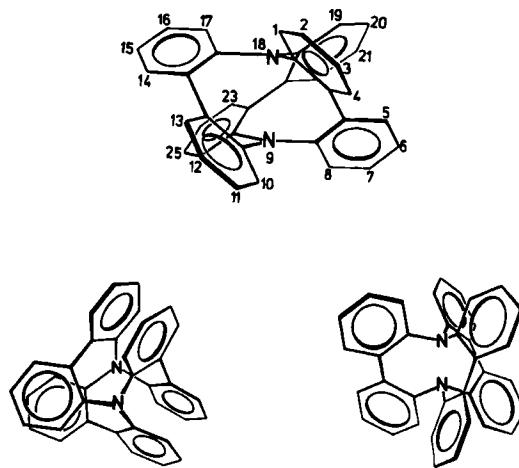
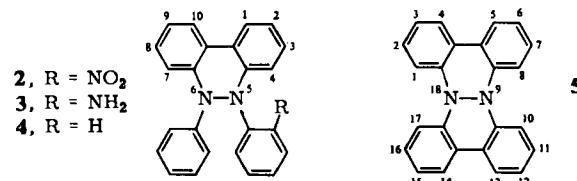


Abb. 1. Konformationen des Triphenylamins **1**. Oben: planar; links unten: *out, out*; rechts unten: *in, in*.

Addition von Phenyllithium an Benzo[c]cinnolin und weitere Umsetzung mit 1-Fluor-2-nitrobenzol führte zu 5,6-Dihydro-5-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-benzo[c]cinnolin **2** (35%, $F_p = 241^\circ\text{C}$), das durch katalytische Hydrierung (Raney-Nickel, 3 Äquivalente H_2) in das entsprechende Amin **3** (84%, $F_p = 201\text{--}202^\circ\text{C}$) umgewandelt wurde. Diazotierung von **3** und anschließende thermische Zersetzung ergab überraschend glatt Benzo[c]benzo[3,4]cinnolin-*o*[1,2-*a*]cinnolin **5** (53%, gelbe Nadeln, $F_p = 194\text{--}195^\circ\text{C}$)^[2]. Die unmittelbare Reduktion des Diazoniumsalzes von **3** in Phosphinsäure^[3] lieferte 5,6-Dihydro-5,6-diphenyl-benzo[c]cinnolin **4** (80%, $F_p = 160\text{--}161^\circ\text{C}$). **4** und **5**



sind Derivate von Tetraphenylhydrazin, in denen *N,N'*-Phenyl-Reste auf einer oder auf beiden Seiten in *o*-Position verknüpft sind.

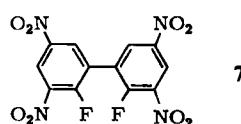
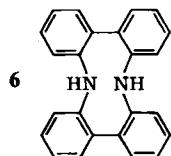
In **5** ließ sich die zentrale N-N-Bindung durch katalytische Hydrierung (Raney-Nickel, H_2) zu 9,18-Dihydro-tetrabenz[b,d,g,i][1,6]diazecin **6** öffnen (60%, farblose Nadeln, $F_p = 268\text{--}269^\circ\text{C}$)^[4]. **6** ist oxidationsempfindlich und wird in Gegenwart von Basen durch Sauerstoff unter anderem wieder zum Edukt **5** dehydriert.

Doppelte Umsetzung der Dilithiumverbindung von **6** mit dem aktivierten 2,2'-Difluorobiphenyl **7** führte zum 19,21,24,26-Tetranitro-Derivat der Zielverbindung **1** [17%, orange Kristalle, $F_p > 330^\circ\text{C}$; MS: m/z 664 (M^+ , 100%)]. Katalytische Hydrierung (Raney-Nickel, 12 Äquivalente H_2) lieferte die entsprechende äußerst oxidationsempfindliche Tetraamino-Verbindung [MS: m/z 544 (M^+ , 100%)],

[*] Prof. Dr. F. A. Neugebauer, Dipl.-Chem. S. Kuhnhäuser
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

die sofort in Phosphinsäure diazotiert und zu **1** reduziert wurde^[3] [8%, hellrosa Kristalle, $F_p > 330^\circ\text{C}$, MS: m/z 484 (M^+ , 100%), m/z 242 (14%)]^[5].



Die Protonenresonanzen von **5** liegen im Aren-Bereich und zeigen die für die Substitution typischen chemischen Verschiebungen. Bei **1** und **6** dagegen werden für drei Protonensätze Hochfeldverschiebungen von ca. $\Delta\delta = 0.2\text{--}1$ ppm beobachtet (Tabelle 1). Diese Protonen befinden sich offenbar im abschirmenden Bereich darunter oder darüber liegender aromatischer Systeme. Dem Modell nach hat der innere zehngliedrige Ring von **6** eine hohe konformative Beweglichkeit. Von den vier Phenyl-Einheiten können sich alternierend jeweils zwei gegenüberliegende Ringe annähern und wie in einem [3.3]Paracyclophan übereinander liegen. Der Extremfall dieser Anordnung für alle sechs Phenyl-Ringe liegt in der *out,out*-Anordnung von **1** vor, für die im Vergleich zu **6** erheblich größere Hochfeldverschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum zu erwarten sind. Da sich die chemischen Verschiebungen von **1** und **6** nur geringfügig unterscheiden, kommt eine *out,out*-Anordnung für **1** kaum in Frage. Die alternative *in,in*-Form ist schon wegen der Abstoßung der freien Elektronenpaare wenig wahrscheinlich. Dagegen spricht auch das ¹H-NMR-Spektrum, weil dann wie bei **5** die Protonenresonanzen im üblichen Aren-Bereich auftreten sollten. Die ¹H-NMR-Daten von **1** stimmen am besten mit einer nahezu planaren propellerartigen Phenyl-Anordnung an den Stickstoffatomen überein, wie sie von Triarylaminen bekannt ist^[6]. Die dreifache *o,o'*-Verknüpfung von zwei derartig angeordneten Triphenylamin-Einheiten führt zum Bild eines Triphenylamin-Doppeldeckers **1**, planar, in dem der N···N-Abstand ca. 2.5 Å betragen sollte.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der Protonen im Phenyl-Segment.

	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>m'</i>
5	6.77	7.2–7.3	7.2–7.3	7.90
6	6.73	7.01	6.87	7.08
1	6.63	6.79	6.91	6.97

Im Massenspektrum von **1** wird das Dikation mit m/z 242 (14%) beobachtet. Seine Konstitution kann einer *in,in*-Anordnung mit einer N–N- σ -Bindung entsprechen. Im Vergleich zu Triphenylamin [Dioxan, $\lambda_{\text{max}} = 299$ nm ($\lg\epsilon = 4.41$)] zeigt **1** ein deutlich längerwelliges Maximum im Elektronenspektrum [Dioxan, 357 nm (4.21)], das wir auf das ausgedehntere Konjugationssystem zurückführen. **1** ist sehr oxidationsempfindlich und bildet sofort ein tief-violette, äußerst beständiges Radikalkation. Die Untersuchung seiner Eigenschaften und die der Radikalkationen **4[±]** und **5[±]** sind im Gange.

Eingegangen am 12. März 1985 [Z 1221]

[1] R. W. Alder, R. B. Sessions in S. Patai (Hrsg.): *Chemistry of Functional Groups, Supplement F, Teil 2*, Wiley, Chichester 1982, S. 763–803.

[2] MS: m/z 332 (M^+ , 100%); ¹H-NMR (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ (DMSO)): $\delta = 6.77$ (dd, $^3J(1,2) = 7.2$, $^4J(1,3) = 1.8$ Hz; 1,8,10,17-H), 7.90 (dd, $^3J(3,4) = 6.7$, $^4J(2,4) = 2.3$ Hz; 4,5,13,14-H), 7.21–7.27 (m; 2,3,6,7,11,12,15,16-H).

[3] Reduktive NH₂-Eliminierung nach: D. C. Iffland, H. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1947.

[4] MS: m/z 334 (M^+ , 100%), m/z 167 (30%); ¹H-NMR (360 MHz, $[\text{CD}_3\text{Cl}_2]$): $\delta = 6.73$ (br. d, $^3J(1,2) = 7.9$ Hz; 1,8,10,17-H), 6.87 (ddd, $^3J(2,3) = 7.3$, $^3J(3,4) = 7.6$, $^4J(1,3) = 1.2$ Hz; 3,6,12,15-H), 7.01 (ddd, $^4J(2,4) = 1.5$ Hz; 2,7,11,16-H), 7.08 (dd; 4,5,13,14-H). ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.62$ (s; 2 NH).

[5] ¹H-NMR (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 6.63$ (d, $^3J(1,2) = 7.9$ Hz; 1,8,10,17,19,26-H), 6.79 (dd; $^3J(2,3) \approx 7.3$, $^3J(3,4) = 7.7$ Hz; 3,6,12,15,21,24-H), 6.91 (dd; 2,7,11,16,20,25-H), 6.97 (d; 4,5,13,14,22,23-H).

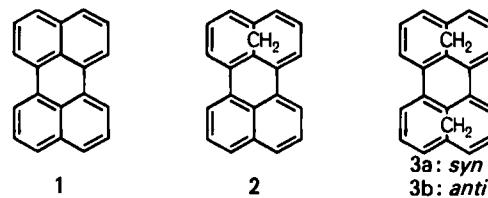
[6] S. L. Reynolds, R. P. Scaringe, *Cryst. Struct. Commun.* 11 (1982) 1129; R. P. Scaringe, persönliche Mitteilung.

syn- und *anti*-Bishomoperylen**

Von Emanuel Vogel*, Klaus-Dieter Sturm, Aderson de Farias Dias, Johann Lex, Hans Schmickler und Fred Wudl*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Perylen **1** hat als Basismolekül organischer Festkörper mit unkonventionellen Eigenschaften Bedeutung erlangt. Die als Charge-Transfer-Komplexe aufzufassenden Radikalkationen-Salze von **1** und einigen anderen niedermolekularen Arenen erwiesen sich als organische Metalle^[1], während Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Pigmente sind^[2], die neuerdings als vielseitig anwendbare Fluoreszenzfarbstoffe erkannt wurden^[3]. Das bisher hypothetische Polyperylen (Poly-*peri*-naphthalin) interessiert, da es nach theoretischen Berechnungen metallisch leitfähig sein sollte, ohne daß eine Dotierung erforderlich ist^[4]. Aren-Radikalsalzen und Perylen-Pigmente ist gemeinsam, daß ihre makroskopischen Eigenschaften an eine stapelartige – Charge-Transfer- bzw. intermolekulare π -Elektronen-Wechselwirkungen ermöglichte – Anordnung der Aren-einheiten in den Molekülkristallen gebunden sind^[5].



Vor diesem Hintergrund erscheint es uns reizvoll, die von **1** abgeleiteten Homoperylene, das Monohomoperylen **2** und die *syn-anti*-isomeren Bishomoperylene **3a** bzw. **3b** (einschließlich ihrer Analoga mit Heteroatom-Brücken), in die Forschung über organische Festkörper einzubeziehen. Die Frage, bis zu welchem Grade die molekulare Geometrie von Homoperylenen eine durch zwischenmolekulare elektronische Wechselwirkungen hervorgerufene Stapelbildung im Kristall noch zuläßt, ist hierbei von besonderem Interesse. Wir berichten nun über die Synthese der stereoisomeren Bishomoperylene **3a** und **3b**.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, K.-D. Sturm, A. d. F. Dias, Dr. J. Lex,

Dr. H. Schmickler

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. F. Wudl

University of California, Santa Barbara
Institute of Polymers and Organic Solids
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

[**] A. d. F. D. dankt der brasilianischen Regierung für ein CAPES-Stipendium.