

Abb. 2. Bildung von vier Formeleinheiten  $Sb_3I_{10}$  aus  $I^-$  und  $SbI_3$ ; die Abstände der Bereiche I, II und III sind dick, dünn bzw. punktiert eingezeichnet (siehe Text); der den 18 Abständen in Abbildung 1 entsprechende Ausschnitt ist gekennzeichnet.

des nichtbindenden Elektronenpaares bei den drei unabhängigen Sb-Atomen ist.

Eingegangen am 27. Januar,  
veränderte Fassung am 1. Juli 1986 [Z 1642]

- [1] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984; K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 7; J. Kaup, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1252, 1257; A. Lipka, *Z. Kristallogr.* 158 (1983) 88.
- [2] R. Weiß, V. Jesch, unveröffentlicht; V. Jesch, *Diplomarbeit*, Erlangen 1981.
- [3]  $F_p = 185^\circ C$  (unter Schwarzfärbung); befriedigende C, H, N-Analyse.
- [4] 1 kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1084.4$ ,  $b = 1102.1$ ,  $c = 1575.3$  pm,  $\alpha = 92.68$ ,  $\beta = 104.65$ ,  $\gamma = 108.0^\circ$ ; 4180 beobachtete Reflexe mit  $I > 1.96\sigma(I)$ ; 226 Parameter,  $R = 0.06$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52044, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] H. Bräkken, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 74 (1930) 67; J. Trotter, T. Zobel, *ibid.* 123 (1966) 67; S. Pohl, W. Saak, *Z. Kristallogr.* 169 (1984) 177.
- [6] B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.* 82 (1970) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 463; *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2795; B. Krebs, V. Paulat, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1470.
- [7] H. Bürgi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 460.

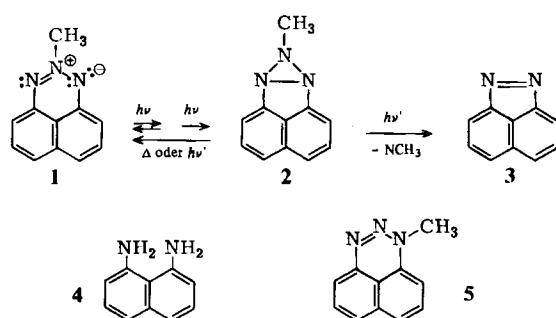
## Eine Azimin-Triaziridin-Umwandlung durch Laserphotolyse\*\*

Von Gerd Kaupp\* und Jens A. Döhle

Bisher ließen sich nur solche Triaziridine herstellen, die durch Carbonyl-<sup>[1]</sup> oder Trifluormethylgruppen<sup>[2,3]</sup> stabilisiert sind. Wir berichten nun über Erzeugung und Charakterisierung des ersten nicht durch Elektronenabzug oder durch Einbettung aller drei Stickstoffatome in ein polycyclisches Gerüst<sup>[4]</sup> modifizierten Triaziridins 2. Als Edukt dient das als Inhibitor der Photooxidation von Polymeren und als Nachweisreagens für freie Radikale<sup>[5]</sup> interessierende blaue Azimin 1<sup>[6]</sup>, dessen Absorptionsspektrum den gesamten UV/VIS-Bereich überdeckt<sup>[7]</sup> und das nach Kristallstrukturuntersuchungen planar ist<sup>[8]</sup>.

Das durch mehrere Grenzformeln zu beschreibende Azimin 1 erweist sich bei Ausschluß von Sauerstoff bei lang-

(Hg-Hochdruckbrenner TQ700/Pyrex)<sup>[9]</sup> oder kurzwelliger (Hg-Niederdruckbrenner TNN15/Quarz)<sup>[9]</sup> Belichtung in Ether (298 K) oder im Kristall (303 K, 213 K) als photostabil. Auch in starker Verdünnung ( $< 10^{-2}$  und  $< 2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) bei 77 K oder 10 K in 2-Methyltetrahydrofuran(MTHF)-Glas übersteht 1 lange und intensive Belichtung (volles Licht eines Philips-HPK-125-W-Brenners durch Pyrex (30 min) oder eines Hg-Niederdruckbrenners Hanau TNN15 (90 min) in 5 cm Abstand)<sup>[9]</sup> ohne Veränderung (UV-Analyse). Offenbar fehlt bei 1 die elektrostatische Begünstigung des Ringschlusses, die bei unsymmetrischen, polaren Aziminen<sup>[1,2]</sup> durch Substitution erzwungen ist. Erst die Anregung von 1 mit den Spitzenleistungen von Excimerlaserpulsen ( $\lambda = 351$  nm)<sup>[9]</sup> bei 10 K oder 85 K



führt zum Erfolg. Die blaue Farbe und die UV-Absorptions von 1 verschwinden fast vollständig, und man erhält das strukturierte UV-Spektrum von 2, dessen erste Teilbande ( $\lambda = 328.5$  nm) die gleiche Intensität hat wie die von 1 (383 nm). Bei geringen Extinktionen (MTHF-Glas:  $E = 0.3$ ; erweichtes MTHF:  $E = 0.15$ ) kommt die Reaktion zum Stillstand. Da durch die Dreiringbildung laut Molekülmodell die Konjugation zwischen den  $\alpha$ -n-Elektronenpaaren und dem  $\pi$ -Elektronensystem verringert wird, sind die UV-Absorptions von 2 erwartungsgemäß kürzerwellig ( $\Delta\lambda = 27$  nm) als die der Vergleichssubstanz 1,8-Diaminonaphthalin 4<sup>[7]</sup>. Für die Bildung von 2 spricht ferner die quantitative Rückreaktion zu 1 beim Erwärmen auf 150 K innerhalb 10–15 min und die völlige Stabilität von 2 in nicht entgastem (flüssigem) MTHF bei 110 K (unverändertes Absorptionsspektrum nach 2 d). Alle Versuche sind auch nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wiederholbar.

Im Gegensatz zu 4 zeigt das Triaziridin 2 weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz. Ebensowenig lassen sich fluoreszierende oder phosphoreszierende Nebenprodukte nachweisen. Da Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen sehr empfindlich sind, muß 2 trotz (selektiver) Mehrphotonen-Anregung ohne Nebenprodukte gebildet werden. Daß 2, das den intakten und üblicherweise als Fluorophor sehr wirksamen Naphthalinring enthält, nicht fluoresziert, spricht dafür, daß bei der Einquanten-Anregung von 2 die N–N-Bindungen mit sehr hoher Quantenausbeute gespalten werden. Tatsächlich entstehen bei kurzer Belichtung von 2 mit dem Niederdruckbrenner bei 10 K 65% 1 und mindestens sechs farblose, fluoreszierende Nebenprodukte. Unter diesen überwiegt nach der HPLC-Analyse ein empfindliches Produkt, bei dem es sich nach „stopped flow“-UV-spektroskopischen Messungen<sup>[7]</sup> um 3<sup>[10]</sup> handelt. Das Isomer 5<sup>[6]</sup> wird nicht gebildet.

[\*] Prof. Dr. G. Kaupp, J. A. Döhle  
Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

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

Die hohe thermische und photochemische Labilität von **2** sowie die Notwendigkeit der gepulsten (14 ns) Megawattleistungen erklären das Scheitern früherer Bemühungen zur Synthese von Triaziridinen (siehe [1-4]). Unsere Befunde sprechen für die Bildung von **2** durch Mehr-, vermutlich Zweiphotonen-Anregung<sup>[11]</sup> von **1**. Würde bei den nicht-selektiven Einphotonen-Anregungen von **1** das photolabile **2** entstehen, so müßte der kurzwellige Lichtanteil sehr effizient zu den Nebenprodukten der Photolyse von **2** führen. Die völlige Stabilität von **1** bei der polychromatischen Anregung zeigt aber auch, daß keine Triplet-Zustände von **1** mit Lebensdauern im ms-Bereich (oder darüber) als Intermediate auftreten, denn diese würden von weiteren Photonen getroffen werden. Die Reaktion **1** → **2** verläuft schon bei niedrigen Pulsfrequenzen (5-50 Hz), so daß sichergestellt ist, daß die Zweiphotonen-Absorption innerhalb der Pulsdauer von 14 ns stattfindet. Damit kommt als sehr kurzelbiges Zwischenprodukt nur ein elektronisch angeregter Singulett-Zustand von **1** in Frage, der wegen des Naphthalinrings bei 351 nm ein zweites Photon absorbieren kann. Bei  $\lambda = 548$  nm scheint das Zwischenprodukt nicht mehr zu absorbieren, denn lange Belichtung mit einem gepulsten Farbstofflaser führt bei dieser Wellenlänge auch nicht spurenweise zur Reaktion von **1**.

Wir schließen, daß durch Zweiphotonen-Anregung von **1** innerhalb 14 ns dieses in einen angeregten Zustand versetzt wird, in dem es echten 1,3-Dipolcharakter hat und aus dem heraus es zu **2** cyclisiert, so wie dies polare Azimine nach Einphotonen-Anregung tun<sup>[1,2]</sup>. Die Ergebnisse legen nahe, auch die Umwandlung von Nitroverbindungen und Ozon in die immer noch unbekannten<sup>[12]</sup> Dioxaziridine bzw. Trioxiran (*cyclo-O<sub>3</sub>*) durch Laserphotolyse zu versuchen.

#### Arbeitsvorschrift

**2:** Eine Lösung von **1** in einer 0.2-mm-Quarzküvette (Extinktion bei 355.5 nm ca. 2) wird auf 85 K, 77 K oder 10 K gekühlt (Dichtung der Zelle mit Viton-O-Ringen; Verkammerung im Aluminium-Kältekopf eines Kryostaten (LH RG 210) auf einer Indiumfolie mit Fenster; Isolervakuum einer Turbomolekularpumpe; elektrisch geregelte elektrische Gegenheizung, und durch die Quarzfenster des Kryostaten mit dem Excimerlaser EMG102 (vgl. [13]) bei 351 nm (Xe/F<sub>2</sub>, 1.2-0.5 W/cm<sup>2</sup> mittlere Leistung, Pulsfrequenz 5-50 Hz) belichtet. Mit 24000-36000 Pulsen werden Umsätze von 84% (10 K) bzw. 90% (85 K) erreicht. Verdopplung der Pulszahl führt zu keiner höheren Ausbeute. UV- und fluoreszenzspektroskopische Messungen (von der Oberfläche unter 30°) in den großen Probenräumen der Spektrometer Perkin Elmer 551S sowie Perkin Elmer 650-40 mit Quantenkorrektur-Rechnung bei diesen Temperaturen und nach elektrischer Aufheizung. - Zur Belichtung mit dem Farbstofflaser (FL2000, vgl. [13]) bei 10 K mit  $\lambda = 548$  nm (Coumarin 6, 30 Hz, ca. 0.13 W/cm<sup>2</sup> mittlere Leistung) wird eine Lösung von  $E_{548} = 0.8$  eingesetzt. Nach 108000 Pulsen wird ein deckungsgleiches VIS-Spektrum registriert.

Photolyse von **2**: Nach seiner Erzeugung in MTHF bei 10 K oder 77 K wird **2** bei diesen Temperaturen 10 min mit dem TNN15- oder HPK125/Pyrex-Brenner in 5 cm Abstand bestrahlt. Längere Belichtung (45 min) führt zu keiner weiteren Veränderung. Die Proben zeigen helle Fluoreszenz.

Eingegangen am 14. April,  
veränderte Fassung am 4. Juni 1986 [Z 1731]

CAS-Registry-Nummern:

1: 40237-01-2 / 2: 103794-86-1 / 3: 209-15-4 / 4: 479-27-6.

- [1] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2682; H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *ibid.* 68 (1985) 1691.
- [2] G. Kaupp, O. Dengler, K. Burger, S. Rottegger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 341.
- [3] M. Klessinger, G. Kaupp, K. Burger, unveröffentlicht.
- [4] Über ein hexacyclisches all-*cis*-Triaziridin wurde kürzlich berichtet: G. Fischer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1269. Ob tatsächlich ein Triaziridin oder ein schnell  $\Delta$ quilibrierendes Azimin vorliegt, bleibt unklar, da lediglich <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten mitgeteilt wurden, die für beide Strukturen passen. Auf jeden Fall ist das Triaziridin laut Molekülmodellen gespannter als das Azimin.

- [5] R. H. Whitfield, D. I. Davies, M. J. Perkins, *Chem. Ind. (London)* 1980, 418; R. H. Whitfield, D. I. Davies, *Polym. Photochem.* 1 (1981) 261 (*Chem. Abstr.* 95 (1981) 221067r); H. Beecken, P. Tavs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 172.
- [6] M. J. Perkins, *J. Chem. Soc.* 1964, 3005; P. Tavs, H. Sieper, H. Beecken, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 150.
- [7] UV/VIS in MTHF: 1 (298 K):  $\lambda_{\text{max}}(\log e) = 231$  (4.59), 235 (sh, 4.56), 251 (sh, 3.59), 286 (sh, 3.65), 300 (sh, 3.68), 315 (sh, 3.74), 329 (sh, 3.85), 344 (sh, 4.06), 351 (sh, 4.15), 355.5 (4.20), 363 (sh, 3.95), 367 (sh, 3.83), 375.5 (3.55), 383.5 (3.48), 450 (sh, 2.38), 485 (sh, 2.69), 524 (sh, 2.88), 555 (2.97), 598.5 (2.98), 653.5 (2.82), 720 nm (2.37); die Progression der VIS-Absorption spricht für eine Kopplung des Übergangs an die im IR-Spektrum dominierende Schwingung mit  $\nu = 1370 \text{ cm}^{-1}$  (in Analogie zu Nitroverbindungen es sich um die symmetrische N-N-Valenzschwingung handeln). 1 (10 K):  $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}}) = 253$  (0.35), 280 (0.33), 310 (0.33), 327 (0.40), 335 (sh, 0.48), 340.5 (0.66), 343.5 (sh, 0.68), 345 (0.69), 350.5 (0.82), 357 (1.00), 363 (sh, 0.67), 367 (sh, 0.48), 375.5 (0.27), 383 (0.36, Halbwertsbreite 3.5 nm), 450 (sh), 483 (sh), 514, 548, 593, 647, 715 nm. 2 (10-85 K):  $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}}) = 289$  (sh, 0.69), 295 (sh, 0.80), 301 (0.94), 309 (0.99), 313 (1.00), 321 (sh, 0.63), 325 (0.76), 328.5 nm (0.76). 3 (80proz. CH<sub>3</sub>OH, Auflösung 4 nm):  $\lambda_{\text{max}} = 248$ , 280 (sh), 317 (sh), 330, 337 (sh), 345 (sh), 353 nm (sh). 4 (85 K):  $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}}) = 331$  (sh, 0.85), 341.5 (0.97), 345 (sh, 0.92), 355.5 nm (1.00). Fluoreszenz: 4 (Cyclohexan, 298 K):  $\lambda_{\text{max}}(Q_{\text{rel}}) = 354$  (sh, 0.24), 360 (sh, 0.31), 383 (sh, 0.92), 392 (1.00), 428 (sh, 0.51), 452 nm (sh, 0.23); (MTHF, 13 K):  $\lambda_{\text{max}}(Q_{\text{rel}}) = 375$  (sh, 0.35), 381 (sh, 0.51), 396 (0.95), 413 (1.00), 424 (sh, 0.86), 450 nm (sh, 0.49); Phosphoreszenzausbeute: 1.5% der Fluoreszenzausbeute;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 520$ , 534, 550 (sh), 561, 567, 577 (sh), 592 nm (sh) (0/0-Übergang; vgl. auch G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 2100).
- [8] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, M. J. Perkins, P. Flowerday, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 975, zit. Lit.
- [9] Lampenleistungen: TQ700/Pyrexfilter (Bogenlänge 12 cm): im gesamten total absorbierten Spektralbereich ca. 0.7, bei 313 nm 0.078, bei 365 nm 0.13 Einstein/h. - HPK 125W/Pyrexfilter (Bogenlänge 2.5 cm): bei 313 nm 0.029, bei 334 nm 0.004, bei 365 nm 0.056 Einstein/h; bei 313-365 nm 8.5 W; in 5 cm Abstand 0.11 W/cm<sup>2</sup>. - TNN15 (Bogenlänge 2 × 16.5 cm): bei 253.7 nm 50 mEinstein/h oder 6 W; in 5 cm Abstand 12 mW/cm<sup>2</sup>. - Excimerlaser (351 nm): mittlere Leistung 13-5 mEinstein/h oder 1.2-0.5 W/cm<sup>2</sup>; Pulsspitzenleistung 1.4-0.6 MW/cm<sup>2</sup>; 7 · 10<sup>-8</sup>-3 · 10<sup>-8</sup> Einstein/Puls.
- [10] H. Nakanishi, A. Yabe, K. Honda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 86.
- [11] Übersicht zu den bei Multiphotonen-Anregungen auftretenden nichtlinearen Effekten: U. S. Letokhov: *Nonlinear Laser Chemistry Multiple-Photon Excitation (Springer Series in Chemical Physics 22)* Springer, Berlin 1983.
- [12] Rechnungen zu *cyclo-NO<sub>2</sub>*, *-NO<sub>3</sub>*, *-HNO<sub>2</sub>*: M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 784; C. F. Melius, J. S. Binkley, *ACS Symp. Ser.* 249 (1984) 103 (*Chem. Abstr.* 100 (1984) 21638h).
- [13] G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 436; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1089.

#### $[(C_3Ph_3)_2Ni(\mu-Br)_2Ni(C_3Ph_3)_2](C_3Ph_3)$ – eine Art Tripeldecker-Komplex mit Triphenylcyclopropenyl als Ligand

Von *Franco Cecconi, Carlo A. Ghilardi, Stefano Midollini\**, *S. Moneti* und *Annabella Orlandini*

Für die Organometallchemie wurde in den vergangenen Jahren das Cyclopropenyl-System immer interessanter, da es sehr verschiedenartige Koordinationsformen und Reaktionen an Übergangsmetallzentren ermöglicht<sup>[1]</sup>. Die wenigen bisher bekannten Komplexe mit Cyclopropenyl-Liganden sind durch starke Donoren wie CO, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, PR<sub>3</sub>, Pyridin etc. stabilisiert<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und Strukturaufklärung einer Organometallverbindung, die Triphenylcyclopropenyl als einzigen organischen Liganden enthält.

[\*] Dr. S. Midollini, Dipl.-Chem. F. Cecconi, Dr. C. A. Ghilardi, Dr. S. Moneti, Dr. A. Orlandini  
Istituto per lo Studio della Stereochemia ed Energetica dei Composti di Coordinazione, CNR  
Via F. D. Guerrazzi, 27, I-50132 Firenze (Italien)