

stimmten N-Atomen zuweisen lassen. Die Elektronendichtheverteilung im N₄-Kern scheint auf asymmetrische Wasserstoffbrücken hinzudeuten und legt damit eine NH-Tautomerie nahe, die durch Doppelminimumpotentiale zu beschreiben ist. Für Porphycen und Porphin konnten solche Potentiale inzwischen durch ¹⁵N-Festkörper-Kernresonanzmessungen eindeutig belegt werden^[15].

Aus Abbildung 3 geht eine Reihe nicht im Bereich von Atomen oder chemischen Bindungen liegender Restdichtemaxima hervor. Diese Maxima sind wahrscheinlich einem zusätzlichen Fehlordnungseffekt zuzuschreiben, der dadurch zustande kommt, daß außer der Hauptmolekülorientierung in geringem Umfang wenigstens eine weitere, in der Molekülebene verdrehte Orientierung existiert. Auf ähnliche Effekte dürfte auch der unerwartete Befund zurückzuführen sein, daß die CC-Einfachbindung des teilhydrierten Pyrrolrings 0.09 Å kürzer als normal ist, wohingegen die CC-Bindungen der drei pyrrolischen CHCH-Einheiten im Vergleich zu denen in Porphycen um 0.04 Å verlängert sind. Eine Analyse der anisotropen Temperaturbewegungsparameter im Sinne von Starre-Körper-Bewegungen läßt diese Interpretation der Bindungslängen ebenfalls zu.

Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2136]

- [1] a) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, P. Jäger, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 26 (1968) 284; b) H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 405; c) T. R. Janson, J. Katz in D. Dolphin: *The Porphyrins. Vol. IV*, Academic Press, New York 1979, S. 1.
- [2] U. Eisner, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1955, 3742.
- [3] Unsubstituiertes, metallfreies Bacteriochlorin **2** und Isobacteriochlorin (2,3,7,8-Tetrahydroporphin) sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Zur Synthese von Norporphinen mit Bacteriochlorin- bzw. Isobacteriochlorin-Chromophor siehe W. Flitsch, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 153; W. Flitsch, D. Schulz, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1004.
- [4] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; b) P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 555.
- [5] Trennungsbedingungen: RP-18-Säule; 2.5 × 30 cm; Acetonitril/Wasser (8 : 2); 1.5 bar; 12 mL/min.
- [6] a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; b) D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [7] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4708.
- [8] Das so erhaltene **3** ist gewöhnlich von Spuren an **5** begleitet, so daß es sich auch hier als notwendig erweist, **3** durch HPLC zu isolieren.
- [9] **3**: ¹H-NMR siehe Tabelle 1; ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 32.14 (C-2), 36.21 (C-3), 106.54 (C-20), 109.66 (C-9), 117.18 (C-19), 118.91 (C-10), 119.25 (C-16), 121.97 (C-13), 124.16 (C-7), 125.54 (C-6), 126.11 (C-12), 128.16 (C-17), 129.02, 131.18, 133.66, 134.03, 142.86, 144.00, 158.35, 166.84 (quartär C); MS (70 eV): m/z 312 (M⁺, 100%), 311 (M⁺ - H, 25), 156 (M²⁺, 40); UV/VIS (Benzol): λ = 360 nm (ε = 71400), 382 (51700), 402 (74400), 532 (11300) sh, 548 (15300) sh, 560 (17100), 575 (23800), 595 (29900); IR (KBr): ν = 3095, 2921, 1558, 1350, 1213, 1169, 1038, 966, 898, 802 cm⁻¹.
- [10] E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.
- [11] **1**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, gesättigte Lösung, 20°C): δ = 9.81 (9.62) [H-10,15], 8.99 (8.92) [H-5,20], 9.04 (9.03) [H-12,13], 9.20 (8.63) [H-8,17], 8.87 (8.52) [H-7,18], 4.74 (4.25) [H-2,3], -2.41 (-2.75) [N-H]. Die Werte in Klammern stammen von K. N. Solov'ev, V. A. Mashenkov, A. T. Gradyushko, A. E. Turkova, V. P. Lezina, *J. Appl. Spectrosc. USSR* 13 (1970) 1106 (siehe auch: H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 442). Die beobachteten Abweichungen dürfen auf Konzentrationsunterschieden beruhen.
- [12] J. D. Keegan, A. M. Stolzenberg, Y.-C. Lu, R. E. Linder, G. Barth, A. Moscowitz, E. Bunnenberg, C. Djerasi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4305.
- [13] **3**: Fp > 300°C, Kristalle aus Chloroform; monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4; a = 10.369(1), b = 14.456(3), c = 10.535(2) Å, β = 102.91(1)°; ρ_{her} = 1.348 g cm⁻³; Intensitäten auf Vierkreisdiffraktometer gemessen [Raumtemperatur, λ_{Mo} = 0.71069 Å, θ_{Mo}(max) = 27°]; Feinseinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Einschluß der 1403 Reflexe mit F₀ > 4σ(F₀); R = 0.038, R_w = 0.042. Für die beiden inneren H-Atome

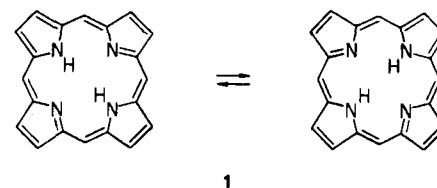
wurden vier Positionen mit Halbgewichten verseinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52593, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] Die Kristallstruktur von unsubstituiertem, metallfreiem Chlorin **1** wurde bisher nicht beschrieben. In den Kristallen eines hochsubstituierten Chlorinderivats (Phyllochlorinester) ist der teilhydrierte Pyrrolring nicht planar, was zum Teil auf sterische Substituentenbehinderungen zurückzuführen sein dürfte; W. Hoppe, G. Will, J. Gassmann, H. Weichselgartner, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 18.
- [15] B. Wehrle, H.-H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *Angew. Chem.* 99 (1987) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.

¹⁵N-CPMAS-NMR-Untersuchungen des Problems der NH-Tautomerie in kristallinem Porphin und Porphycen**

Von Bernd Wehrle, Hans-Heinrich Limbach*, Matthias Köcher, Otto Ermer und Emanuel Vogel*

Im Unterschied zu Porphin **1** (Schema 1) und vielen seiner Derivate zeichnet sich das neuartige Porphin-Strukturisomer Porphycen **2**^[11] (Schema 2) nach den ¹H-NMR- und IR-Spektren durch starke, mit offenbar extrem schneller NH-Tautomerie verbundene N—H...N-Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dieser Befund steht im Einklang mit Modellbetrachtungen an **2**, denn wie leicht zu erkennen, kann die Verbindung hinsichtlich der Anordnung der N—H...N-Gruppen im Molekülverband und der kurzen



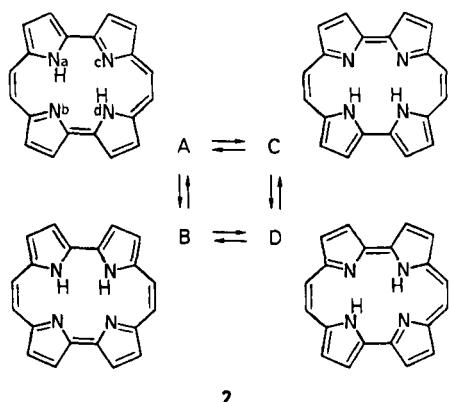
Schema 1. Tautomerie von Porphin **1**.

NN-Abstände formal als ein doppeltes Siebenring-H-Chelet^[2] aufgefaßt werden. Ähnlich wie bei derartigen H-Cheleten ist es auch bei **2** schwierig festzustellen, ob die N-Protonen sich in einem Einfachminimumpotential befinden oder sich entlang eines Doppelminimumpotentials bewegen. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** – wenngleich bezüglich der Position der Wasserstoffatome aus methodischen Gründen mit einiger Unsicherheit behaftet – spricht für ein Mehrfachminimumpotential^[11]. Während für gelöste^[3] und kristalline^[4,5] Porphyrine durch dynamische NMR-Spektroskopie Doppelminimumpotentiale nachgewiesen wurden, blieb die Frage der Tautomerie im festen Porphin **1** bis heute offen. Zwei Röntgenstrukturanalysen^[6,7] deuten zwar ebenfalls auf ein Doppelminimumpotential in **1**, widersprechen sich jedoch hinsichtlich Fehlordnungsscheinungen der beiden inneren Wasserstoffatome.

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. B. Wehrle
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. E. Vogel, Prof. Dr. O. Ermer, Dipl.-Chem. M. Köcher
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 2. Tautomerie von Porphycen 2.

Angesichts der experimentellen^[3-8] und theoretischen^[9] Bedeutung, die der NH-Tautomerie in der Chemie der Porphyrine und verwandter pyrrolischer Makrocyclen kommt, untersuchten wir die Lokalisation und die Wanderung der N-Protonen in 1 und 2 mit der in der Makrocyclenchemie^[4, 5, 10] bereits bewährten hochauflösenden Festkörper-¹⁵N-CPMAS-NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen^[11].

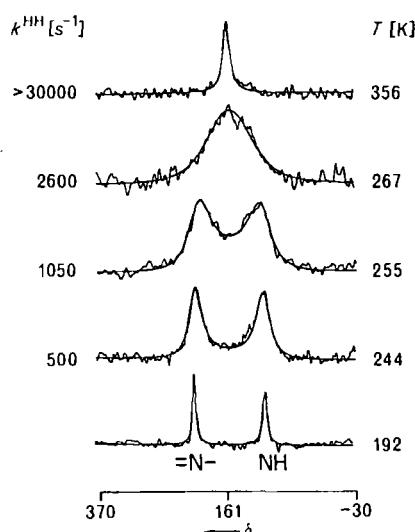


Abb. 1. Überlagerte experimentelle und berechnete ¹⁵N-CPMAS-NMR-Spektren von 95% ¹⁵N-angereichertem Porphin 1 bei 9.12 MHz als Funktion der Temperatur. 3 bis 6 ms Kreuzpolarisationszeit, 7 kHz spektrale Breite, 2.1 s Wiederholzeit. Referenz: externes ¹⁵NH₄Cl. Die Spektren wurden mit einem Bruker-CXP-100-NMR-Spektrometer aufgenommen, das mit einem Doty-Probenkopf [12] und einem früher [5] beschriebenen Tieftemperaturwärmearmuster ausgerüstet war. k^{HH} ist die Geschwindigkeitskonstante der Protonenwanderung im quasisymmetrischen Doppelminimumpotential. Die weiteren Simulationsparameter $W_0(N)=57$ Hz und $W_0(NH)=75$ Hz (Halbwertsbreiten ohne Austausch) wurden den Tieftemperaturspektren entnommen.

Abbildung 1 zeigt eine Überlagerung der gemessenen und berechneten 9.12-MHz-¹⁵N-CPMAS-NMR-Spektren von ¹⁵N-angereichertem 1^[13] als Funktion der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen beobachten wir ein Singulett bei $\delta_{NH} = 107$ für die Imin- sowie ein Singulett bei $\delta_N = 215$ für die Azomethin-Stickstoffatome^[14]. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Signale und koaleszieren zu einem einzigen scharfen Signal bei $\delta = 161$. Diese Befunde bedeuten, daß der Protonenaustausch bei Raumtemperatur sehr schnell ist, bei tiefen Temperaturen aber „einfriert“. Ein an einem schnellen Protonenaustausch beteiligtes

Stickstoffatom m gibt in den ¹⁵N-NMR-Spektren Anlaß zu einer Linie m an der Stelle

$$\delta_m = p_m \delta_{NH} + (1-p_m) \delta_N \quad (a)$$

p_m ist die mittlere Protonendichte am Atom m. Aus der Beobachtung von nur einer einzigen gemittelten Linie bei $\delta = (\delta_{NH} + \delta_N)/2$ läßt sich daher schließen, daß alle Stickstoffatome in kristallinem 1 innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche mittlere Protonendichte von $p=1/2$ haben. Dieser Befund widerspricht dem Vorschlag von lokalisierteren H-Atomen^[7], stützt aber eine fehlgeordnete Struktur mit zwei innerhalb der Fehlergrenzen energiegleichen Tautomeren^[6] in Schema 1. Eine derart symmetrische Situation ist jedoch die Ausnahme^[4, 5, 10] und wurde bisher nur bei meso-Tetratolylporphyrin (TTP) beobachtet^[4, 15]. Bei triklinem meso-Tetraphenylporphyrin (TPP) ergab sich ¹⁵N-CPMAS-NMR-spektroskopisch eine Störung der Symmetrie des Gleichgewichtes in Schema 1 durch Kristalleffekte^[4]. Durch Simulation der experimentellen Spektren (Abb. 1) im Temperaturbereich zwischen 200 und 350 K konnte die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion in Schema 1 zu 39 kJ mol⁻¹ und der Frequenzfaktor zu 10¹¹ s⁻¹ bestimmt werden. Diese Werte sind in gutem Einklang mit den Werten für gelöstes TPP^[3] und kristallines TTP^[4]. Offen bleibt, ob die Protonenbewegung in 1 synchron verläuft oder asynchron über Tautomere mit Protonen an benachbarten Stickstoffatomen, sowie die Frage, ob jedes innere H-Atom zwischen nur zwei oder wie in Lösung^[3] zwischen allen vier Stickstoffatomen wandert.

Ein Vergleich der ¹⁵N-CPMAS-NMR-Spektren von 2 (Abb. 2) mit den Spektren von 1 zeigt bei hohen Temperaturen überraschenderweise praktisch keine Unterschiede, d.h. auch in 2 läuft bei hohen Temperaturen offenbar ein sehr schneller Protonentransfer ab. Anders als das Spektrum von 1 zeigt das Spektrum von 2 beim Abkühlen jedoch keine Signalverbreiterung, d.h. kein „Einfrieren“ der Protonenbewegungen, sondern eine Aufspaltung in vier scharfe Singulets a-d, die mit abnehmender Temperatur kontinuierlich auseinanderwandern. Die Hochfeldver-

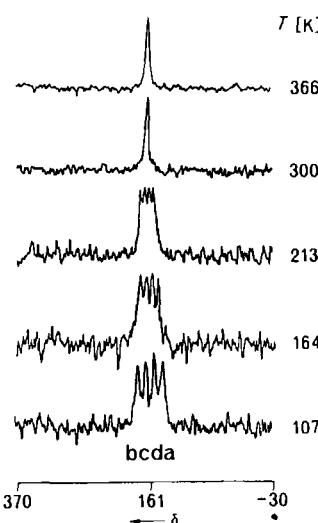
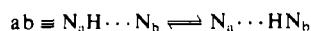
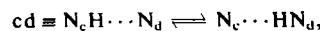


Abb. 2. ¹⁵N-CPMAS-NMR-Spektren von 95% ¹⁵N-angereichertem Porphycen 2 bei 9.12 MHz als Funktion der Temperatur. 6 ms Kreuzpolarisationszeit, 5 kHz spektrale Breite, 2.7 s Wiederholzeit. Referenz: externes ¹⁵NH₄Cl. Mittlere Zahl der Scans: 1200. Die Tieftemperaturspektren wurden mit einer Pulssequenz zur Minimalisierung von Artefakten von langen Radiofrequenzpulsen [16] aufgenommen, durch die, wie wir hier fanden, auch das sogenannte „akustische Klingeln“ [17] unterdrückt wird.

schiebung von Linie a (bzw. d) entspricht genau der Tiefeldverschiebung von Linie b (bzw. c). Diese Beobachtung beweist das Vorliegen von zwei nicht äquivalenten unsymmetrischen Protonentransfersystemen



und



in denen der Austausch selbst bei 107 K noch schnell ist im Vergleich zur NMR-Zeitskala. Die Signalverschiebungen beim Abkühlen lassen sich mit Hilfe von Gleichung (a) dadurch erklären, daß die Protonendichte p_a am Atom a auf Kosten der Protonendichte p_b am Atom b zunimmt. Die gleiche Überlegung gilt auch für das System dc, wo jedoch der Effekt weniger stark ausgeprägt ist. Da temperaturabhängige Protonendichten nur bei Doppel- oder Mehrfachminimumpotentialen auftreten können, läßt sich somit das Vorliegen eines Einfachminimumpotentials für die inneren H-Atome von 2 ausschließen. Allerdings sind Protonendichten bei Vorliegen eines symmetrischen Doppelminimumpotentials ebenfalls unabhängig von der Temperatur, ein Umstand, der die NMR-spektroskopische Unterscheidung zwischen Einfach- und Mehrfachminimumpotentialen bei symmetrischen Molekülen in Flüssigkeiten erschwert. Wie hier für 2 gezeigt, gelingt diese Unterscheidung heute aber durch CPMAS-NMR-Spektroskopie an den festen, in ihrer Symmetrie leicht gestörten Verbindungen. Zur Berechnung der Konstanten K_{ab} und K_{dc} nach Gleichung (a) ist eine Annahme für die (für 2 unbekannten) Werte von δ_{NH} und δ_N notwendig. Da die Lagen der ^{15}N -NMR-Signale von 1 und 2 bei hoher Temperatur jedoch exakt übereinstimmen, kann man diese Werte in Näherung von 1 übernehmen. Wir erhalten auf diese Weise aus den Temperaturabhängigkeiten von K_{ab} und K_{dc} für die Tautomerie von 2 sehr kleine Reaktionsenthalpien von $\Delta H_{ab} = 0.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H_{dc} = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, aber keine Entropieunterschiede, d.h. $\Delta S_{ab} \approx \Delta S_{dc} \approx 0$. Es ist nicht auszuschließen, daß auch bei 1 kleine Energieunterschiede zwischen den Tautomeren in Schema 1 auftreten, die jedoch wegen der starken dynamischen Linienverbreiterung bei Temperaturerniedrigung nicht beobachtbar sind.

Für eine Zuordnung der in Abbildung 2 beobachteten Signale a-d zu Atompositionen in der Elementarzelle kommen NMR-spektroskopisch die beiden folgenden Möglichkeiten infrage: 1) Es liegen bei tiefen Temperaturen zwei nichtäquivalente Porphyacenmoleküle im Kristall vor, die jeweils entweder nur ab- oder nur cd-Protonentransfersysteme enthalten, d.h. die jeweils nur in zwei tautomeren Zuständen existieren können; 2) alle Porphyacenmoleküle im Kristall sind äquivalent, aber jedes Molekül enthält ab- und cd-Protonentransfersysteme, existiert also in den in Schema 2 gezeigten, sich schnell ineinander umlagernden Zuständen A-D. In beiden Fällen ist die Entartung der transversalen Tautomere sowie die Entartung der vicinalen Tautomere im Kristall aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen aufgehoben^[18]. Da im Kristall bei Raumtemperatur nur eine Sorte von Porphyacenmolekülen beobachtet wird^[1], trifft mit großer Wahrscheinlichkeit der zweite Fall zu^[19]. Nimmt man an, daß der energieärteste Zustand durch eine transversale Anordnung der inneren Wasserstoffatome gekennzeichnet ist, so lassen sich die Signale in Abbildung 2 den in Schema 2 angegebenen Positionen zuordnen. Die Beobachtung, daß $K_{ab} = p_b/p_a$ und $K_{dc} = p_c/p_d$ verschieden sind, bedeutet, daß sich die Proto-

nen in den beiden Transvereinheiten ab und dc asynchron bewegen. Eine ähnliche Situation wurde vor kurzem für ein Tetraaza[14]annulenderivat gefunden^[10].

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die beiden inneren H-Atome in kristallinem Porphin 1 in einem innerhalb der Fehlerrgrenzen symmetrischen Doppelminimumpotential mit meßbaren Austauschgeschwindigkeiten bewegen. Im „Siebenring-H-Chelat“ Porphyacen 2 existiert zwischen den vier NH-Tautomeren, deren paarweise Äquivalenz durch Kristalleffekte leicht gestört ist, eine Energiebarriere, die aufgrund der kurzen N-H...N-Abstände jedoch sehr klein ist. Die gegenseitige Umwandlung der Tautomere erfolgt daher — anders als im Falle von 1 — so schnell, daß es nicht mehr möglich ist, die Geschwindigkeitskonstanten für den Protonentransfer durch Linienformanalyse der ^{15}N -CPMAS-NMR-Spektren zu ermitteln.

Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2137]

- [1] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmidler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257.
- [2] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, *Angew. Chem.* 83 (1971) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 225; S. Bratan-Mayer, F. Strohbusch, W. Hänsel, *Z. Naturforsch.* B31 (1976) 1106; H. M. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1770; H. L. Ammon, U. Mueller-Westerhoff, *Tetrahedron* 30 (1974) 1437; U. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4849; H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 731.
- [3] C. B. Storm, Y. Teklu, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 206 (1973) 631; H. H. Limbach, J. Hennig, D. Gerritz, H. Rumpel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 74 (1982) 229; H. H. Limbach, J. Hennig, J. Stulz, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 5432; H. H. Limbach, *ibid.* 80 (1984) 5343; M. Schlaubach, B. Wehrle, H. H. Limbach, E. Bunnengen, A. Knierzinger, A. Y. L. Shu, B. R. Tolf, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3856.
- [4] H. H. Limbach, J. Hennig, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4059; H. H. Limbach, D. Gerritz, H. Rumpel, B. Wehrle, G. Otting, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni in H. Sixl, J. Friedrich, C. Bräuchle (Hrsg.): *Photoreaktive Festkörper*, M. Wahl Verlag, Karlsruhe 1985, S. 19-43.
- [5] R. D. Kendrick, S. Friedrich, B. Wehrle, H. H. Limbach, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.* 65 (1985) 159.
- [6] L. E. Webb, E. B. Fleischer, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3100.
- [7] B. M. L. Chen, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4144; A. Tulinsky, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 206 (1973) 47.
- [8] S. Völker, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* 32 (1976) 1703; J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 113.
- [9] J. Almlöf, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 915; A. Sarai, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5554; 80 (1984) 5341; V. A. Kuzmitsky, K. N. Solovyov, *J. Mol. Struct.* 65 (1980) 219; G. I. Bersuker, V. Z. Polinger, *Chem. Phys.* 86 (1984) 57.
- [10] H. H. Limbach, B. Wehrle, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 929; H. H. Limbach, B. Wehrle, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *Angew. Chem.* 99 (1987) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 247.
- [11] CP = Kreuzpolarisation, MAS = Probenrotation um den magischen Winkel. Übersichten zur CPMAS-NMR-Methode: C. A. Fyfe: *Solid State NMR for Chemists*, C. F. C. Press, Guelph, Ontario 1983; J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 208. Übersicht zur ^{15}N -NMR-Spektroskopie: W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 383.
- [12] P. D. Ellis, F. D. Doty, *Rev. Sci. Instr.* 52 (1981) 1868.
- [13] ^{15}N -angereichertes 1 und 2 wurden aus $^{15}NH_4Cl$ (A. H. Hempel GmbH, D-4000 Düsseldorf) unter leichter Abwandlung von Literaturvorschriften für die unmarkierten Verbindungen nach R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, S. W. Chaikin, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4485; F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocycl. Chem.* 12 (1975) 1305, und nach [1] synthetisiert. Massenspektroskopisch waren keine metallhaltigen Verunreinigungen festzustellen.
- [14] Die größere Halbwertsbreite des NH-Signals bei tiefen Temperaturen ist nicht auf apparative Verbreiterungen zurückzuführen, sondern wahrscheinlich auf unterschiedliche chemische Verschiebungen der beiden NH-Atome in 1 aufgrund einer erniedrigten Symmetrie von 1 im monoklinen Kristall.
- [15] R. J. Butcher, G. B. Jameson, C. B. Storm, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2978.
- [16] P. DuBois Murphy, *J. Magn. Reson.* 70 (1986) 307.
- [17] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *J. Magn. Reson.* 33 (1979) 199.

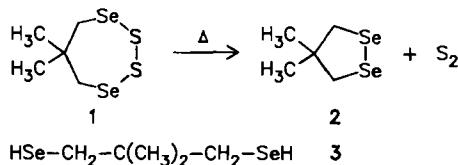
- [18] Im ersten Fall sind K_{ab} und K_{dc} Gleichgewichtskonstanten. Im zweiten Fall sind K_{ab} und K_{dc} zusammengesetzte Größen, die mit den Gleichgewichtskonstanten K_{mn} , m, n = A-D der Tautomerenbildung, in folgender Weise zusammenhängen:
 $K_{ab} = K_{AC}(1 + K_{CD})/(1 + K_{AB})$; $K_{dc} = K_{AB}(1 + K_{BD})/(1 + K_{AC})$.
- [19] Eine Unterscheidung der beiden Möglichkeiten durch zweidimensionale Spindiffusionsexperimente wie im Fall von 5,14-Dihydro-6,8,15,17-tetramethyl-5,9,14,18-tetraazadibenzo[*a,h*]cyclotetradecen (Tetramethyldibenzotetraaza[14]annulen) [10] ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

5,5-Dimethyl-1,2-dithia-3,7-diselenacycloheptan – eine lagerfähige Quelle für Dischwefel, S₂**

Von Max Schmidt* und Udo Görl

Singulettssauerstoff, ¹O₂, kennt man im Prinzip schon recht lange; seine Reaktivität ist intensiv untersucht worden^[1,2]. Das Interesse an Reaktionen von S₂ ist erst viel später erwacht^[3,4]. 1984 konnten Steliou et al. erstmals S₂ durch eine zur ¹O₂-Gewinnung aus Triphenylphosphoran-oxonid analoge Methode darstellen und mit Dienen abfangen^[5]. Kürzlich hat Steliou nun berichtet, daß 2,2'-Dibenzoylbiphenyl mit Bis(trimethylsilyl)sulfid und Bortrichlorid 2,2'-Bis(thiobenzoyl)biphenyl liefert, das bei 80–130°C spontan unter C-C-Verknüpfung S₂ abspaltet und 9,10-Diphenylphenanthren bildet^[6,7].

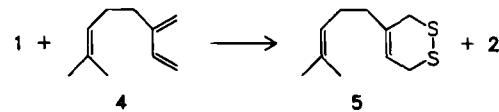
Vor kurzem haben wir die ersten organosubstituierten Chalkogenketten des Typs R–Se–S–S–Se–R synthetisiert und untersucht^[8]. Die offenkettigen Verbindungen eignen sich nach unserer Erfahrung nicht als Quelle für S₂. Dagegen liefert das cyclische 5,5-Dimethyl-1,2-dithia-3,7-diselenacycloheptan 1 bei der thermischen Zersetzung unter Ringverengung 4,4-Dimethyl-1,2-diselenacyclopantan 2 und S₂.



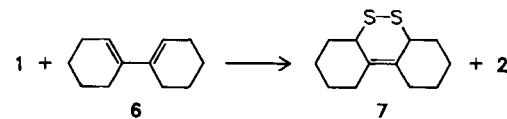
1 lässt sich präparativ aus 2,2-Dimethyl-1,3-propandiyl-di(*p*-toluolsulfonat) darstellen^[9], das mit Natriumdiselenid in 2 überführt wird. 2 kann mit unterphosphoriger Säure (Phosphinsäure)^[10] zu 2,2-Dimethylpropan-1,3-diselenol 3 reduziert werden. Daraus erhält man mit S₂Cl₂ unter HCl-Abspaltung den Ring 1 in 70% Ausbeute als hellgelben Feststoff. 1 ist luftstabil und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Für beliebig langes Lagern sollte 1 bei –15 bis –20°C aufbewahrt werden, da es sich bei Raumtemperatur sehr langsam zu 2 und S₂ zersetzt (das naturgemäß in S₈ übergeht).

Die ¹H-NMR-spektroskopisch einfach zu verfolgende thermische Ringverengung unter Spaltung zweier Selen-Schwefel-Bindungen und Neubildung einer Selen-Selen-Bindung verläuft in siedendem Toluol erst innerhalb von sechs Tagen vollständig, in siedendem Chlorbenzol dagegen bereits innerhalb von 90–240 min. In Abwesenheit geeigneter Abfangreagentien wird S₂ – neben 2 – als S₈ isoliert. Die Wahl des Reaktionsmediums und damit der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer hängt von der

(wohl nicht immer wünschenswert hohen) thermischen Stabilität der S₂-Addukte ab, die sich mit den eingesetzten ungesättigten Verbindungen bilden. Hier wird nur über Versuche zum eindeutigen Nachweis von S₂ durch Addition an die vier 1,3-Diene 4, 6, 8 und 10 in siedendem Chlorbenzol berichtet; es ist anzunehmen, daß die Ausbeuten durch Variation von Reaktionszeit und -temperatur verbessert werden können.

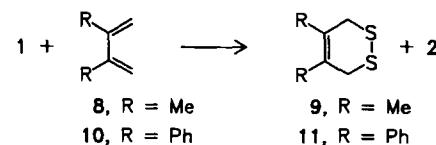


Beim Zerfall von 1 in Gegenwart von Myrcen 4 erhielten wir 4-(4-Methyl-3-pentenyl)-3,6-dihydro-1,2-dithiin 5, das als antibakterieller Wirkstoff kürzlich aus Bier isoliert wurde^[7].



Bei der Umsetzung von 1,1'-Bicyclohexenyl 6 mit 1 entsteht in 100 min in 48% Ausbeute 1,2,3,4,5,6,7,8,8a,10a-Decahydro-9,10-dithiaphenanthren 7 als hellgelbes Öl. In Toluol beträgt die Ausbeute nach 6 d nur 23%.

Aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien 8 und 1 isolierten wir in 48% Ausbeute 4,5-Dimethyl-3,6-dihydro-1,2-dithiin 9 als gelbes Öl. Analog erhielten wir das Diphenylderivat 11 aus 10 in 54% Ausbeute.



Eine Synthese von reinem 1, das anstelle der beiden Methyl- zwei Phenylgruppen enthält, ist uns bisher wegen der thermischen Instabilität bei Raumtemperatur noch nicht gelungen. 3, Phenyl statt Methyl, gibt das gewünschte Produkt bei der Umsetzung mit S₂Cl₂ nur im Gemisch mit Schwefel und dem schwefelfreien Fünfring. Setzt man Myrcen 4 zu, läßt sich das S₂-Addukt zwar spektroskopisch nachweisen, nicht aber in ausreichender Menge isolieren.

1 liefert mit den cyclischen 1,3-Dienen 1,3-Cyclohexadien, 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,3-cyclohexadien und 1,4-Diphenyl-1,3-cyclopentadien in siedendem Chlorbenzol wieder quantitativ 2; daneben entstehen aber Schwefel und Schwefelwasserstoff sowie Benzol bzw. 1,2,3,4,5-Pentaphenylbenzol. Das Cyclopentadienderivat, bei dem eine Aromatisierung nicht möglich ist, polymerisiert.

Arbeitsvorschriften

2: 20.04 g (49.5 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiyl-di(*p*-toluolsulfonat) [9] werden portionsweise in eine Na₂Se₂-Lösung (hergestellt aus 14.0 g (177 mmol) Se, 4.20 g (111 mmol) NaBH₄ und 300 mL Ethanol [11]) gegeben und 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird die rote Lösung mit 200 mL H₂O versetzt und mit 250 mL CHCl₃ extrahiert. Trocknen über MgSO₄, Abziehen des Lösungsmittels und Reinigen des roten Öls durch Säulenchromatographie (Kieselgel 400 × 25 mm, Raumtemperatur, Petrolether 30–75°C, R_f = 0.17, N₂-Überdruck) liefert 7.9 g reines 2 (70%). ¹H-NMR (60 MHz, CS₂, TMS int.): δ = 1.31 (s, 6 H), 3.10 (s, 4 H). Korrekte Elementaranalyse.

3: 7.9 g (35 mmol) 2 werden mit 10 mL 50proz. H₃PO₂ in 200 mL Diethyleneglycol auf 70–80°C erwärmt. Nach 45 min wird die farblos gewordene Lösung mit 100 mL O₂-freiem H₂O versetzt und das Gemisch bei Normaldruck abdestilliert. Aus dem zweiphasigen Destillat nimmt man 3 in CS₂ auf und

[*] Prof. Dr. M. Schmidt, Dr. U. Görl

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.