

durch Einbau des Norcaradiens in Ringsysteme^[8b, 10] und durch sterische Effekte^[11] stabilisieren läßt. Für die Verschiebung des Gleichgewichts $6 \rightleftharpoons 7$ beim Übergang von **6a/7a** zu **6b/7b** sind elektronische Gründe unwahrscheinlich, da eine *para*-Methylgruppe in ähnlichen Systemen keine vergleichbare Wirkung zeigt^[9] und die Methylgruppe einen +I-Effekt (negative Hammett-Konstante) statt eines das Norcaradiensystem stabilisierenden -I-Effekts aufweist. Der starke Einfluß der *ortho*-Methylgruppe hat daher wahrscheinlich sterische Gründe und ist somit ein Beispiel für einen beachtlichen „ortho“-Effekt.

Die Addition von Diarylcarbenen an Benzol eröffnet die Möglichkeit für systematische Studien der Einflüsse von Arylsubstituenten auf das Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht.

Arbeitsvorschrift

Zu 250 mL siedendem, wasserfreiem Benzol unter N₂ wurde in 24 h eine Lösung von **1** in Benzol getropft; die Mischung wurde weitere 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen von Benzol wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Gradientenelution mit Hexan, das 0,5–3% Essigester enthält) getrennt.

a) Produkte der Reaktion mit 1,40 g (7,21 mmol) **1a** in 150 mL Benzol: 4 mg (0,7%) Biphenyl, 140 mg (8%) **6a/7a**, 102 mg einer Mischung aus **4a**, **5a** und zwei weiteren nicht identifizierten Verbindungen, 78 mg (6%) Benzophenon, 770 mg (59%) **3a**.

b) Produkte der Reaktion mit 500 mg (2,40 mmol) **1b** in 50 mL Benzol: Spuren von Biphenyl, 55 mg (13%) Phenylcyclobutabenzol, 210 mg (34%) **7b**, 20 mg (4%) **4b**, 27 mg (6%) 2-Methylbenzophenon, 95 mg (20%) **3b**.

Eingegangen am 4. September 1987 [Z 2421]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 883-40-9 / **1b**: 52506-26-0 / **3a**: 983-79-9 / **3b**: 71104-26-2 / **4a**: 632-50-8 / **4b**: 37834-54-1 / **5a**: 632-51-9 / **6a**: 112423-70-8 / **7a**: 112423-71-9 / **7b**: 112423-72-0 / 2-Methylbenzophenon: 131-58-8 / Phenylcyclobutabenzol: 55190-64-2.

- [1] a) W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; b) M. Jones, Jr., R. A. Moss (Hrsg.): *Carbenes*, Wiley, New York 1973.
- [2] a) H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenninger, *Chem. Ber.* **49** (1916) 1928; b) W. E. Parham, W. R. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 935; c) W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **614** (1958) 19; d) D. R. Dalton, S. A. Liebman, *Tetrahedron* **25** (1969) 3321; e) L. Benati, P. C. Montevicchi, P. Pagmolo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 1437.
- [3] Ein Tricarbonylchromkomplex von **6a** wurde bereits beschrieben: G. Simonneaux, G. Jaouen, R. Dabard, *Tetrahedron* **36** (1980) 893. **6a** und andere substituierte Cycloheptatriene sind auch über die Addition von Diazomethanen an Benzvalen nach Denitrogenierung des Addukts und anschließender katalysierter Umlagerung zugänglich. Ich danke Prof. M. Christl, Würzburg, für die Mitteilung dieser unveröffentlichten Ergebnisse.
- [4] Übersichten: a) G. Maier, *Angew. Chem.* **79** (1967) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 402; b) D. Wendisch in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Band IV/3*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1972, S. 509; c) H. Kessler, *ibid.*, Band V/1d, S. 301.
- [5] Neben anderen Produkten konnten 12% Phenylcyclobutabenzol isoliert werden, das durch intramolekulare H-Abstraktion und anschließenden Ringschluß entsteht. Das Cyclobutabenzol entsteht bei Raumtemperatur nur in Spuren, bei der Pyrolyse (325°C) jedoch in über 50% Ausbeute. Dies ist in Einklang mit Befunden an vergleichbaren Systemen: H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2149.
- [6] Die Effizienz der photochemischen Carbenaddition an Benzol ist temperaturabhängig: Die Photolyse von **1b** bei 50°C ergab 13% **6b/7b**, die bei Raumtemperatur 10%.
- [7] 7-(2-Methylphenyl)-7-phenylbicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien **7b**: farblose Nadeln, Fp = 70–71°C (MeOH), Kp = 100–110°C/0,05 Torr (Kugelrohr), ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2,22 (s, 3 H; Me), 2,87 (m, J_{1,2} = 5,7, J_{1,6} = 8 Hz, 2 H; 1,6-H), 5,71 (m, J_{2,3} = 9,6, J_{2,4} = 0,7, J_{3,4} = 6,2 Hz, 2 H; 3,4-H), 6,25 (m, J_{2,5} = 0,8 Hz, 2 H; 2,5-H), 6,86 (m, 2 H; Aryl-H), 7,00–7,22 (m, 7 H; Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19,95 (q), 26,06 (s), 42,27 (d), 123,71 (d), 124,49 (d), 124,75 (d), 125,21 (d), 126,31 (d), 126,77 (d), 128,07 (d), 130,70 (d), 134,21 (d), 135,67 (s), 139,02 (s), 146,03 (s). – MS (70 eV): m/z 258 (79%, M⁺), 243 (70%), 181 (33%), 179 (30%), 178 (22%), 167 (35%), 166 (43%), 165 (100%), 152 (16%). – 7,7-Diphenylcycloheptatrien **6a**: farblose Nadeln, Fp = 104–105°C (MeOH), ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 90 MHz): δ = 4,54 (m, 2 H; 1,6-H), 6,02 (m, 2 H; 3,4-H), 6,36 (m, 2 H; 2,5-H), 7,05–7,24 (m, 10 H; Aryl-H). ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 43,76 (s), 96,20 (d), 125,44 (d), 125,92 (d), 127,58 (2d), 128,94 (d), 145,71 (s). MS (70 eV): m/z 244 (30%, M⁺), 243 (12%), 167 (44%), 166 (36%), 165 (100%), 152 (12%), 115 (12%), 51 (10%).

- [8] Für Beispiele siehe a) M. Görlitz, H. Günther, *Tetrahedron* **25** (1969) 4467; b) H. Günther, T. Keller, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3231; c) G. E. Hall, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2203; d) K. Takeuchi, H. Fujimoto, K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4981.
- [9] H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173; b) R. Hoffmann, *ibid.* **1970**, 2907; c) H. Günther, W. Peters, R. Wehner, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3683; d) W. Betz, J. Daub, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2095; e) G. Maas, M. Regitz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2039; f) K. Takeuchi, H. Fujimoto, T. Kitagawa, H. Fujii, K. Okamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 461.
- [10] H. Günther, H.-H. Hinrichs, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **706** (1967) 1.
- [11] a) H. Tsuruta, S. Mori, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1974**, 1127; b) K. Takahashi, K. Takase, H. Toda, *ibid.* **1981**, 979; c) K. Takeuchi, T. Kitagawa, A. Ueda, Y. Senzaki, K. Okamoto, *Tetrahedron* **41** (1985) 5455, zit. Lit.

Synthesen und optische Eigenschaften endständig substituierter konjugierter Polyene**

Von Franz Effenberger*, Hubert Schlosser, Peter Bäuerle, Stefan Maier, Helmut Port und Hans Christoph Wolf*
Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Studien über Mechanismen des Energietransports in molekularen Systemen haben in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt^[1]. Neben Untersuchungen zur Aufklärung der Vorgänge in biologischen Systemen, z. B. im Photosynthese-Apparat^[2], werden zunehmend Anstrengungen unternommen, Verbindungen zu synthetisieren, die für die Übertragung und Speicherung von Informationen auf molekularer Basis geeignet sind^[3]. Wir berichten hier über die Synthese konjugierter Polyene unterschiedlicher Länge, die endständig Substituenten tragen, deren spektroskopische Eigenschaften sich von denen der Polyenkette unterscheiden. Anhand von Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren werden die gezielte optische Anregung dieser Modellverbindungen und die Möglichkeiten eines intramolekularen Energietransports diskutiert.

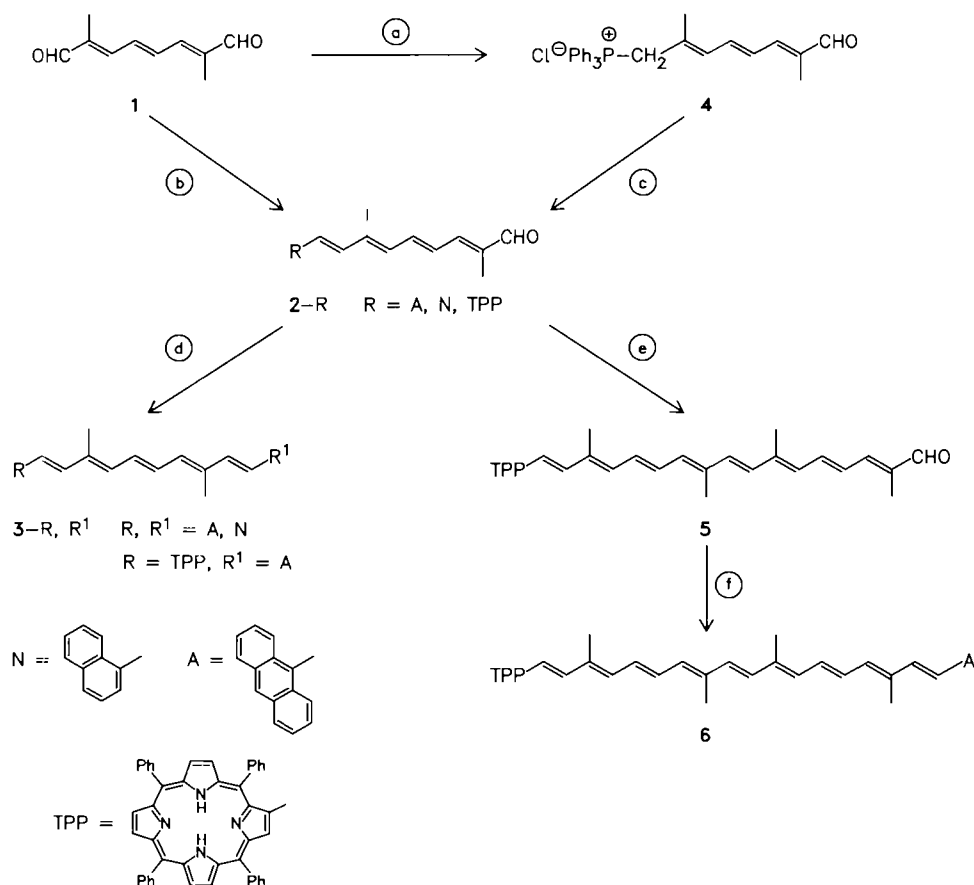
Ausgehend von den Polycendialdehyden **1** und **7** haben wir über Wittig-Reaktionen eine Vielzahl konjugierter Polyene mit folgenden Endgruppen synthetisiert: 9-Anthryl (A), 1-Naphthyl (N) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-2-yl (TPP) sowie *p*-Nitrophenyl, *p*-Dimethylaminophenyl, Ferrocenyl, Alkoxy-carbonyl, Carboxy und Methyl. Hier sollen jedoch nur die in den Schemata 1 und 2 aufgeführten Verbindungen sowie das als Vergleichssubstanz verwendete 4,8,13,17-Tetramethyl-2,4,6,8,10,12,14,16,18-eicosanonaen (TMEN) diskutiert werden^[4]. Die in der all-*E*-Konfiguration vorliegenden Dialdehyde **1** und **7** ergeben bei der Wittig-Reaktion nach säulenchromatographischer Reinigung zunächst *E/Z*-Isomerenmischungen, in denen die all-*E*-Isomere dominieren. Durch Umkristallisation lassen sich die all-*E*-Isomere anreichern: So liegen z. B. die Verbindungen 2-A und 3-A,N zu 100%, 3-A,A und 3-N,N zu 99%, 3-A,TPP zu 95% und **6** zu 70% in der all-*E*-Form vor. Die Isomerenverhältnisse wurden durch HPLC bestimmt und die Isomere ¹H-NMR- und UV/VIS-spektroskopisch zugeordnet.

In Abbildung 1a sind die Absorptionsspektren von Anthracen, 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin sowie von

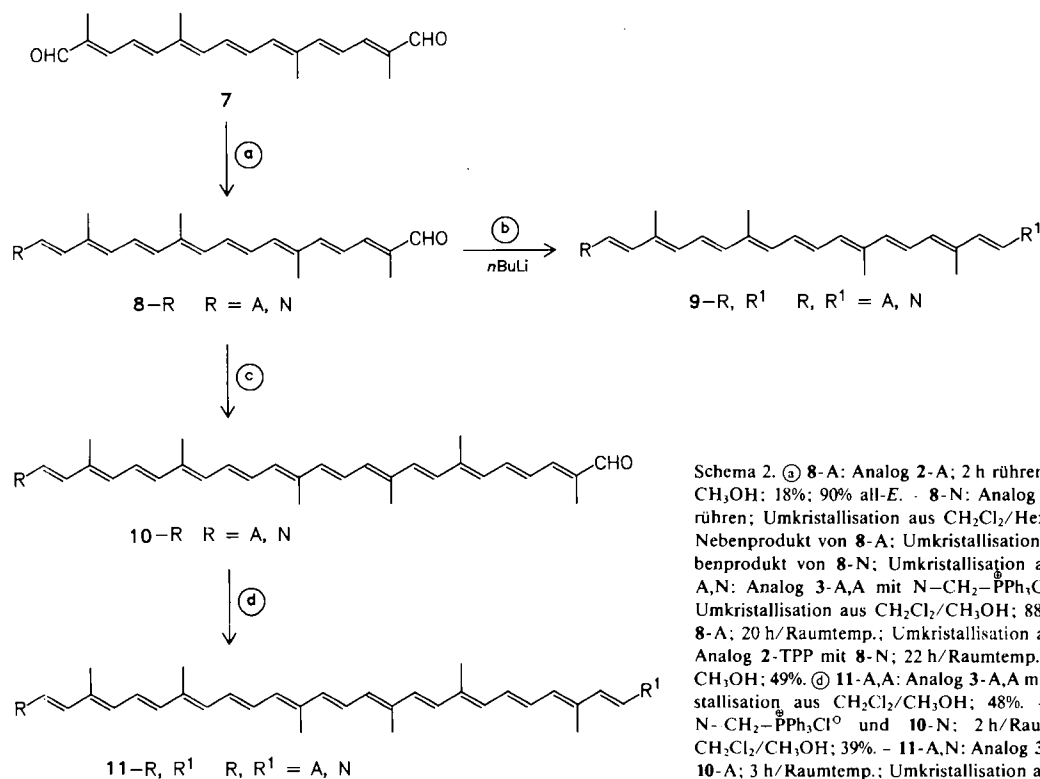
* Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. H. Schlosser, Dr. P. Bäuerle
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. H. C. Wolf, Dipl.-Phys. S. Maier, Dr. H. Port
3. Physikalisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Überlassung von Polycendialdehyden) gefördert. Wir danken cand. chem. H. Strobel für engagierte Mitarbeit.



Schema 1. (a) 1) NaBH_4 , 2) HCl , 3) PPh_3 , nach [10]. (b) 2-A: $\text{A}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$, $n\text{BuLi}$, $\text{Et}_2\text{O}/1\text{ h}/\text{Raumtemp.}$; zutropfen zu 1, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/2\text{ h}/\text{Raumtemp.}$; 1 h röhren; Chromatographie an $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; Umkristallisation aus Toluol/ CH_3OH ; 60%; 100% all-*E*. - 2-N: Analog 2-A mit $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^-$; Umkristallisation aus Hexan; 21%; 97% all-*E*. (c) 2-TPP: 4, $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$, TsOH , $\text{CH}_3\text{OH}/2\text{ h}/\text{Raumtemp.}$; Pyridin; $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{TPP}-\text{CHO}$, CH_2Cl_2 zugeben; 17 h/ Raumtemp. ; Chromatographie an $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$; 59%; 98% all-*E*. (d) 3-A,A: $\text{A}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$, $n\text{BuLi}$, $\text{Et}_2\text{O}/1\text{ h}/\text{Raumtemp.}$; 1, CH_2Cl_2 zugeben; 4 h/ Raumtemp. ; Chromatographie an $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; Umkristallisation aus Toluol; 40%; 99% all-*E*. - 3-N,N: Nebenprodukt von 2-N; Umkristallisation aus Toluol/ CH_3OH ; 13%; 99% all-*E*. - 3-A,N: Analog 3-A,A mit $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^-$ und 2-A; 2 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus Toluol/ CH_3OH ; 72%; 100% all-*E*. - 3-TPP,A: Analog 3-A,A mit 2-TPP; 5 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 26%; 95% all-*E*. (e) 5: Analog 2-TPP mit 2-TPP; 49%; 99% all-*E*. (f) 6: Analog 3-A,A mit 5; 22 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 18%; 70% all-*E*.



Schema 2. (a) 8-A: Analog 2-A; 2 h röhren; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 18%; 90% all-*E*. - 8-N: Analog 2-A mit $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^-$; 2 h röhren; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$; 18%; 99% all-*E*. (b) 9-A,A: Nebenprodukt von 8-A; Umkristallisation aus CH_2Cl_2 ; 8%. - 9-N,N: Nebenprodukt von 8-N; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 10%. - 9-A,N: Analog 3-A,A mit $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^-$ und 8-A; 15 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 88%. (c) 10-A: Analog 2-TPP mit 8-A; 20 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$; 45%. - 10-N: Analog 2-TPP mit 8-N; 22 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 49%. (d) 11-A,A: Analog 3-A,A mit 10-A; 2 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 48%. - 11-N,N: Analog 3-A,A mit $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^-$ und 10-N; 2 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 39%. - 11-A,N: Analog 3-A,A mit $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^-$ und 10-A; 3 h/ Raumtemp. ; Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$; 58%.

TMEN aufgeführt und in Abbildung 1b als ausgewählte Beispiele die der Polyene 3-A,TPP, 6 und 9-A,A (Konzentrationen zwischen 10^{-6} und 10^{-4} mol L $^{-1}$, CH $_2$ Cl $_2$, $T=295$ K). Die Form der Spektren ist konzentrationsunabhängig. Die Anthrylpolyene 2-A, 8-A und 10-A zeigen alle ein Absorptionsmaximum bei 256 nm, das bei 1, 7 und TMEN nicht auftritt und das der Anregung des 1B_u -Zustands^[5] von Anthracen entspricht. Bei den beidseitig anthrylsubstituierten Polyenen 3-A,A, 9-A,A und 11-A,A sind die Extinktionskoeffizienten der Absorption bei 256 nm erwartungsgemäß verdoppelt. In den Absorptionsspektren der gemischtsubstituierten Verbindungen 3-A,N, 9-A,N und 11-A,N tritt neben der Bande bei 256 nm eine weitere bei 220 nm auf, die der Anregung des 1B_u -Zustands^[5] von Naphthalin entspricht. Die Intensitätsverhältnisse von Anthryl- und Naphthyl-Banden dieser Polyene entsprechen mit 2:1 in etwa dem der freien Arene Anthracen und Naphthalin. Die Spektren von 3-A,TPP und 6 zeigen die typische Anthryl-Bande bei 256 nm und darüber hinaus die Q-Banden (500–650 nm) sowie die intensive Soret-Bande (425 nm)^[6] der TPP-Gruppe. Die TPP-Banden werden mehr oder weniger stark von den Polyen-Absorptionen überlagert.

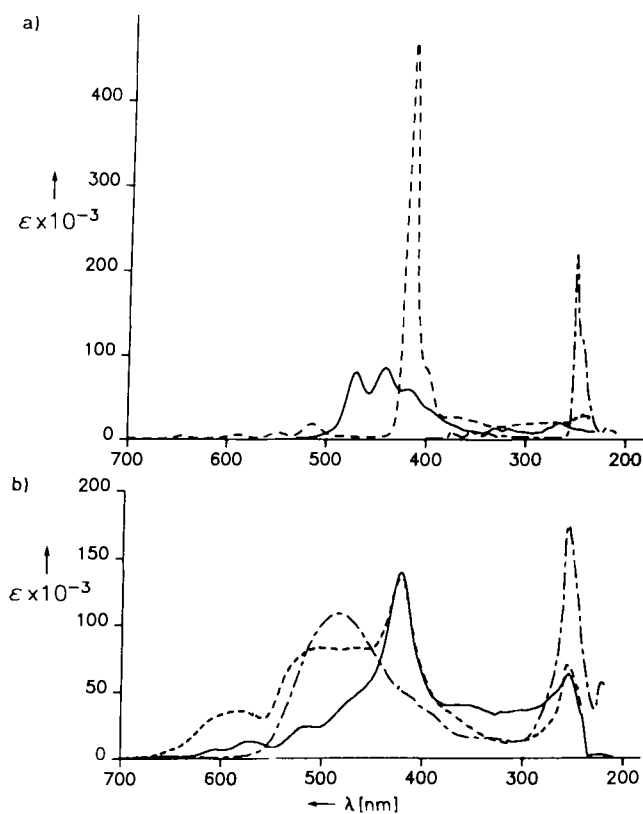


Abb. 1. Absorptionsspektren (CH $_2$ Cl $_2$, $T=295$ K) von a) TMEN (—), Anthracen (---) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (· · ·) sowie b) 3-A,TPP (—), 6 (· · ·) und 9-A,A (---).

Die Auswertung der Absorptionsspektren ergibt demnach den nicht ohne weiteres erwarteten, aber für eine Anwendung im eingangs geschilderten Sinne sehr wichtigen Befund, daß in den untersuchten konjugierten π -Systemen eine lokalisierte Anregung von Endgruppen möglich ist.

Um zu prüfen, ob ein Energietransport von einer elektronisch angeregten Endgruppe über das konjugierte Polyen zur anderen Endgruppe möglich ist, wählten wir die Verbindungen 3-A,TPP und 6, in denen Absorptions- und Emissionsbanden der betreffenden Molekülteile ausrei-

chend separiert sind. In Abbildung 2a und 2b sind die korrigierten Emissionsspektren^[7] von Anthracen und Tetraphenylporphyrin bzw. von 3-A,TPP dargestellt (n-Hexan, $T=180$ K, Anregung bei 257 nm). Das Emissionsspektrum von 3-A,TPP zeigt im Vergleich zum Emissionsspektrum des Anthracen-Tetraphenylporphyrin-Gemischs eine Abnahme der Anthryl-Emission bei gleichzeitiger Zunahme der Tetraphenylporphyrinyl-Emission.

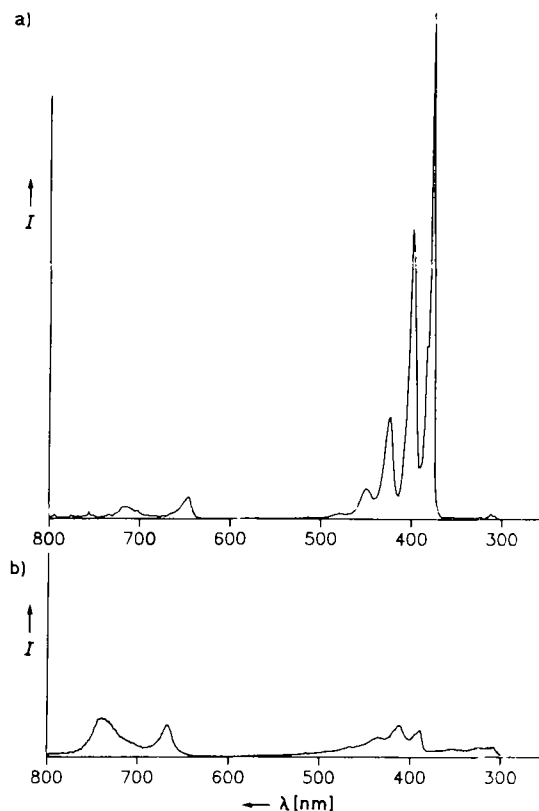


Abb. 2. Emissionsspektren (n-Hexan, $T=180$ K, Anregung bei 257 nm) von a) Anthracen/5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (1/1), Konzentration 10^{-6} mol L $^{-1}$ (das Spektrum entspricht einer Überlagerung der Einzelspektren) und b) 3-A,TPP, Konzentration $2 \cdot 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ (der Ursprung der schwachen Emission zwischen 300 und 380 nm ist noch nicht bekannt).

Aus den in Abbildung 3 dargestellten korrigierten Anregungsspektren der Verbindungen 3-A,TPP und 6 geht klar hervor, daß die Emissionsintensität der TPP-Endgruppe

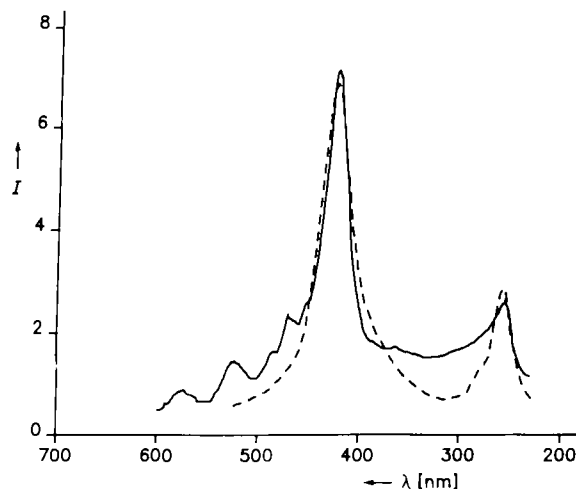


Abb. 3. Anregungsspektren bei $T=295$ K. Nachweis bei 665 nm. 3-A,TPP (—) und 6 (---).

bei 665 nm in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ein Maximum bei Anregung mit 256 nm entsprechend der Absorptionsbande des Anthryl-Substituenten aufweist. Eine TPP-Emission bei Anregung im Bereich der Polyenabsorption der Verbindung **6** (bei ca. 500 nm) erfolgt nicht.

Die zeitaufgelösten Messungen der Emission (Pico-sekunden-Laserpuls-Anregung, Einzelphotonenzählungs-Nachweis) ergaben keine signifikanten Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten für das An- und Abklingverhalten der gekoppelten Systeme **3-A**, **TPF** und **6** im Vergleich zu Anthracen und Tetraphenylporphyrin. Die Zeitkonstanten für das Anklingen sind in allen Fällen <25 ps, die für das Abklingen liegen zwischen 3.6 und 5.5 ns.

Alle emissions- und anregungsspektroskopischen Befunde sprechen für einen intramolekularen Energietransport von der angeregten Anthryl-Gruppe über die Polyenkette zum TPP-Substituenten, der dann in Konkurrenz zur Anthryl-Gruppe emittiert. Andere bekannte Energieübertragungsmechanismen wie Reabsorption^[8], Förster-Mechanismus^[9] oder lichtinduzierter Elektronentransfer^[11] spielen keine Rolle: Die Unabhängigkeit der Emissionsspektren von der Konzentration und die kurzen Anklingzeiten der TPP-Emission sprechen eindeutig gegen Reabsorption und gegen einen intermolekularen Energietransfer (Förster-Mechanismus). Im Falle einer intramolekularen Energieübertragung durch weitreichende Wechselwirkung nach Förster sollte eine Verkürzung der Abklingdauer der Anthryl-Fluoreszenz zu beobachten sein, ebenso im Falle eines Elektronentransfers vom Anthryl- auf den TPP-Substituenten.

Zur Erklärung des beobachteten Energietransports müssen wir deshalb annehmen, daß die in dem Anthryl-Substituenten absorbierte Energie nur teilweise zur Besetzung des Anthryl-S₁-Zustands führt, der dann emittiert. Konkurrierend wird ein dem Gesamtmolekül angehörender (delokalisierte) Energiezustand besetzt; nach Relaxation in den ersten angeregten Singulettzustand der TPP-Gruppe findet schließlich die entsprechende Emission statt.

Eingegangen am 2. November,
veränderte Fassung am 30. November 1987 [Z 2491]

- [1] a) H. Kuhn in W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler (Hrsg.): *Biophysik*. Springer, Berlin 1982, S. 289; b) J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3047; c) H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *ibid.* **107** (1985) 8286; d) A. Leitner, M. E. Lippisch, S. Draxler, M. Riegler, F. R. Aussenegg, *Thin Solid Films* **132** (1985) 55; e) J. A. Schmidt, A. Siemiarz, A. C. Weedon, J. R. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6112; f) D. Gust, T. A. Moore, P. A. Lidell, G. A. Nemeth, L. R. Makings, A. L. Moore, D. Barret, P. J. Pessiki, R. V. Bensasson, M. Rougée, C. Chachaty, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, A. R. Holzwarth, J. S. Connolly, *ibid.* **109** (1987) 846; g) D. N. Beratan, *ibid.* **108** (1986) 4321.
- [2] a) M. Calvin, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 369; b) H. B. Gray, *Chem. Soc. Rev.* **15** (1986) 17; c) H. Kuhn, *Phys. Rev. A* **34** (1986) 3409; d) A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature (London)* **327** (1987) 508.
- [3] a) R. W. Munn, *Chem. Ber.* **20** (1984) 518; b) T. S. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvornitzky, J. M. Lehn, J. Malthete, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986) 5355; c) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89.
- [4] Alle neuen Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6** und **8-11** gaben korrekte Analysenwerte und/oder korrekte Werte im hochaufgelösten Massenspektrum. Die IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.
- [5] E. Clar: *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1964.
- [6] J. R. Platt in A. Hollaender (Hrsg.): *Radiation Biology. Vol. III/3*, McGraw-Hill, New York 1976.
- [7] Die experimentellen Ergebnisse sind unabhängig vom Probenvolumen und von der Konzentration (2 · 10⁻⁵ < c < 2 · 10⁻⁶ mol l⁻¹) bei rechtwinkligem Nachweis (Bereich der optischen Dichte (OD): 0.84 >

OD_{max} > 0.028). Die Proben wurden mit fünf Einfrier-Auftau-Cyclen entgast.

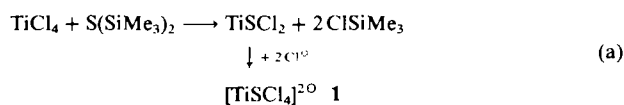
- [8] F. Dörr in W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler (Hrsg.): *Biophysik*, Springer, Berlin 1982, S. 275.
- [9] T. Förster, *Z. Naturforsch. A* **4** (1949) 321.
- [10] a) G. Pattenden, J. E. Way, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 235; b) K. Bernhard, F. Kienle, H. Mayer, R. K. Mueller, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 1473.

[TiSiCl₄]²⁺ und [Ti₃O(S₂)₃Cl₆]²⁺, ein mehrkerniger Komplex mit einer für Cluster typischen Struktur

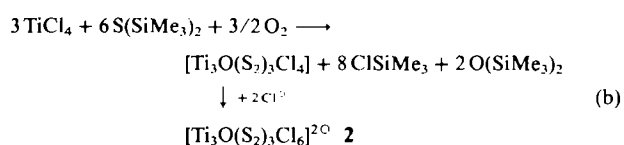
Von Ulrich Müller* und Volker Krug

Von Molybdän kennt man eine Reihe von Clusterverbindungen der Zusammensetzung [Mo₃(μ₃-S)(μ-S₂)₃X₆]²⁺ mit Molybdän in der Oxidationsstufe +IV (X = Cl, CN, S etc.)^[1-5]. Sie weisen Metall-Metall-Bindungen auf, die sich unter anderem durch die Mo-Mo-Abstände zwischen 272 und 278 pm zu erkennen geben. Von Titan sind wesentlich weniger Clusterverbindungen bekannt. Beispiele sind [Cp₅Ti₃(μ₃-S)₆] mit verbrückenden Schwefelatomen^[6] und [Cp₆Ti₆(μ₃-O)₈] mit verbrückenden Sauerstoffatomen^[7]; in ihnen hat Titan eine Oxidationsstufe zwischen +III und +IV und die Ti-Ti-Abstände betragen im Mittel 317 bzw. 289 pm. Von gleicher Größenordnung sind die Ti-Ti-Abstände in [(MeC₅H₄)₄Ti₄S₈O₂]^[8]; diese Verbindung wurde als Cluster beschrieben, obwohl sie nach der Definition von Cotton^[9] nicht als Cluster anzusehen ist, da Titan die Oxidationsstufe +IV hat und somit keine Metall-Metall-Bindungen vorliegen sollten. Wir berichten hier über eine weitere Ti^{IV}-Verbindung mit einer für Cluster typischen Struktur.

Bei der Umsetzung von Titantetrachlorid mit Bis(trimethylsilyl)sulfid [Gl. (a)] entsteht ein schwarzer Niederschlag, der hauptsächlich aus TiSiCl₂ besteht. Wird dieser Niederschlag mit einer Lösung von Tetraphenylphosphonium- oder Tetraethylammoniumchlorid in Dichlormethan behandelt, so verfärbt sich die Hauptmenge grün bzw. orange; es entsteht das Tetrachlorothiotitanat-Ion **1**.



Gleichzeitig geht ein geringer Anteil des Niederschlags mit roter Farbe in Lösung. Nach Zugabe von CCl₄ scheidet sich aus der Lösung rotes (PPh₄)₂[Ti₃(μ₃-O)(μ-S₂)₃Cl₆] **2a** bzw. (NEt₄)₂[Ti₃(μ₃-O)(μ-S₂)₃Cl₆] **2b** ab. Der Sauerstoff im Anion **2** wurde vermutlich mit dem Schutzgas (wasserfreies N₂ mit geringem O₂-Gehalt) eingeschleppt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei einer Wiederholung des Versuchs in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff die Ausbeute an **2** erheblich größer war [Gl. (b)].



(PPh₄)₂[TiSiCl₄] **1a** und (NEt₄)₂[TiSiCl₄] **1b** lassen sich aus warmem Acetonitril umkristallisieren. Kristallines **1a**

[*] Prof. Dr. U. Müller, Dipl.-Chem. V. Krug
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg