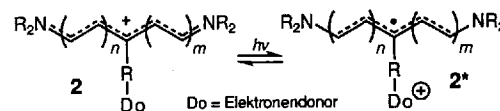


- [6] M. O'Keefe, A. Navrotsky, *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, New York, 1981.
- [7] Die Geometrien wurden unter Beibehaltung von C_{3v} -Symmetrie mit dem TURBOMOLE-Programmpaket [8] auf Hartree-Fock-Niveau voll optimiert. Verwendet wurden kontrahierte Gauß-Orbital-DZP-Basisätze [9]; H: (4s1p/2s1p) mit $\alpha_p = 0.8$; (8s4p1d/4s2p1d) für die Elemente der zweiten Reihe, $\alpha_d = \{0.8(N), 1.2(O), 1.4(F)\}$; (11s7p1d/6s4p1d) für die Elemente der dritten Reihe, mit $\alpha_d = \{0.45(P), 0.55(S), 0.65(Cl)\}$.
- [8] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 104.
- [9] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wavefunctions I, II*, Dept. of Chemistry Report, University of Alberta, Alberta, Canada, 1965.
- [10] R. McWeeny, *Coulsons Chemische Bindung*, Hirzel, Stuttgart, 1984, S. 187.
- [11] K. Siegbahn, *ESCA: Atomic, Molecular and Solid-State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wicksells, Uppsala, 1967.
- [12] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* 1969, 3, 37; *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 3682.
- [13] Z. B. Maksic, *Molecular Spectroscopy, Electronic Structure and Intramolecular Interactions*, Springer, Berlin, 1991, S. 290.

elektrische Leitfähigkeit durch lichtinduzierten Elektronentransfer (PET) von einer nicht an der π -Konjugation beteiligten Donorgruppierung auf den „molekularen Draht“ des Polymethincyaningerüsts gesteuert wird ($2 \rightarrow 2^*$).

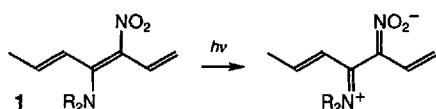


Da (2-substituierte) Vinamidiniumsalze durch Umsetzung mit beispielsweise *p*-Phenylendiamin in Polyvinamidine übergeführt werden können, die hohe elektrische Leitfähigkeiten zeigen^[8] (nativ $10^{-5} - 0.15 \text{ Scm}^{-1}$, dotiert $0.03 - 50 \text{ Scm}^{-1}$), haben wir die Vinamidiniumsalze **3** als Modellsysteme für **2** eingesetzt. Als π -Elektronendonator haben wir statt der bisher in

Phenothiazinyl-substituierte Cyanine – Modellverbindungen für molekulare Schalter**

Agnes Ehmann, Rudolf Gompper*, Horst Hartmann, Thomas J. J. Müller, Kurt Polborn und Reiner Schütz

Konjugierte π -Elektronensysteme wie Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen, Polyanilin oder Polyphenylvinyl^[1], die im nativen oder dotierten Zustand elektrisch leitfähig sind, haben den Weg zu einer molekularen Elektronik geebnet^[2]. Molekulare Elektronik schließt molekulare Schalter ein, und Vorschläge für solche Schalter sind gemacht worden^[3-6] (Definition eines Schalters siehe Lit.^[5]). Eines dieser Schaltermodelle ist das Polyacetylen **1** mit Donor- und Acceptorsubstituenten, in dem die Konjugation im „molekularen Draht“ durch Lichteinwirkung auf den β -Nitroenamin-Chromophor unterbrochen werden kann^[2b, 3]. Das Modell ist, abgesehen von prä-



parativen Problemen (vgl. Festkörperpolymerisation eines Push-pull-Diacetyls^[7]), nicht ohne Kritik geblieben^[3]. Es ist z.B. sehr fraglich, ob allein der Donor-Acceptor-Teil des Moleküls angeregt werden kann und ob ein am Ende des Polyens erzeugtes Radikalkation- oder Kationzentrum ausreichend lokalisiert ist, so daß ein Soliton durch das System wandern kann (wahrscheinlicher ist eine Delokalisierung des Solitons durch Resonanz). Wir schlagen deshalb das System **2** vor, in dem die

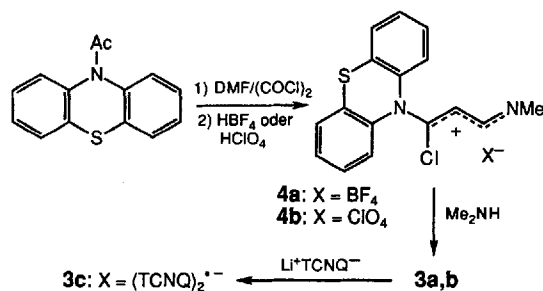
[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. A. Ehmann, Dr. T. J. J. Müller, Dr. K. Polborn
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-420
Prof. H. Hartmann, Dr. R. Schütz
Martin-Luther-Universität
Geusaer Straße, D-06217 Halle-Wittenberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. T. J. J. M. dankt dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Stipendiums zur Förderung des künstlerischen und wissenschaftlichen Nachwuchses. Wir danken Herrn Dr. A. Lerf, Hahn-Meitner-Institut, Garching, für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessung.

π - σ - π -Elektronensystemen hauptsächlich benutzten Porphyringruppierung (vgl. Lit.^[9-12]) die Phenothiazinylgruppe gewählt. Von Phenothiazinen sind sowohl stabile Radikalkationen und Dikationen^[13-17] als auch Charge-Transfer-Komplexe bekannt^[18, 19]. Phenothiazinyl-substituierte Liganden in Metallkomplexen dienten bei Studien von Elektronentransferprozessen als UV/VIS-Sonden^[20, 21].

Im Gegensatz zu den meisten der bisher zur Ladungstrennung bei PET-Prozessen eingesetzten Systemen ist bei **3** die Phenothiazinylgruppe direkt an das Vinamidiniumsystem gekoppelt. Eine selektive Oxidation der Phenothiazinylgruppe sollte wegen der großen Stabilität des Phenothiazinyl-Radikalkations möglich sein, vor allem dann, wenn Phenothiazin- und Vinamidiniumsystem nicht coplanar sind. Wir haben nun **3** hergestellt und gefunden, daß tatsächlich die beiden π -Elektronensysteme orthogonal angeordnet sind und ein photoinduzierter Elektronentransfer gelingt, bei dem wahrscheinlich **3'** entsteht.

Durch Umsetzung von 10-Acetylphenothiazin mit *N,N*-Dimethylformamidchlorid bei Raumtemperatur in Chloroform erhält man nach Aufarbeitung mit wäßriger Tetrafluorborssäure oder Perchlorsäure die 3-Chlor-3-phenothiazinylpropeniminium-Salze **4** in guten bis sehr guten Ausbeuten (vgl. Chlorformylierungen von *N,N*-disubstituierten Acetamiden^[22] und die entsprechende Umsetzung von *N*-Acetylphenoxazin^[23]). Aus **4** entstehen bei Raumtemperatur mit ethanolischer Dimethylaminlösung die 1-Phenothiazinylvinamidinium-Salze **3a, b**.



Durch Abkühlen heiß zusammengegebener ethanolischer Lösungen von **3a** und Lithium-Tetracyanindimethan ($\text{Li}^+ \text{TCNQ}^-$) entsteht das Salz **3c** in Form blauschwarzer Kristalle.

Die Röntgenstrukturanalyse von **4b**^[24] (Abb. 1) zeigt, daß die für Vinamidiniumsalze typische W-Form^[25] vorliegt und die Phenothiazinyleinheit nahezu coplanar mit dem Allylkationteil ist. Die C1-N1-Bindung ist mit 134.8 pm deutlich länger als die

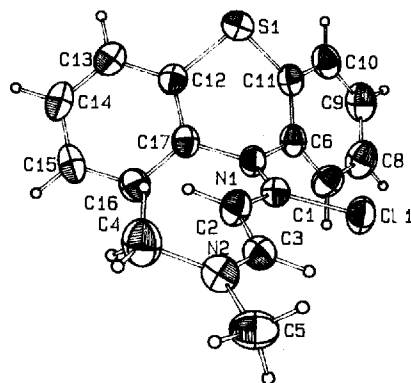


Abb. 1. Struktur des Kations von **4b** im Kristall (ORTEP-Darstellung), ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1-N1 134.8(5), C3-N2 129.4(5), C1-C2 135.9(5), C2-C3 138.9(5), C1-C11 172.3(4); N1-C1-C2 124.9(4), C1-C2-C3 123.7(4), C2-C3-N2 126.1(4).

C3-N2-Bindung mit 129.4 pm. Die Phenothiazinylgruppe rotiert daher leichter um die C1-N1-Bindung als die Dimethylaminogruppe um die C3-N2-Bindung, und das hat zur Folge, daß im ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur ein Signalsatz der Phenothiazin-C-Atome, aber zwei Signale der Dimethylamino-C-Atome auftreten. Die Phenothiazinylgruppe ist also nur schwach mit dem Trimethinsystem konjugiert.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3b**^[26] (Abb. 2–4) zeigt, daß Phenothiazin- und Cyaninteil nahezu orthogonal angeordnet sind. Das Cyaninsystem (Ebene 1: N2, C13, C14, C15, N3) ist

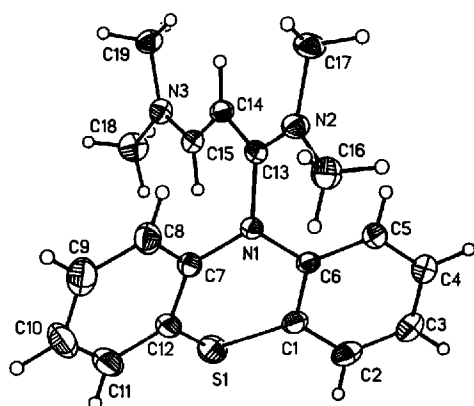


Abb. 2. Struktur des Kations von **3b** im Kristall (ORTEP-Darstellung), ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1-C13 142.4(5), N2-C13 132.4(6), N3-C15 131.0(6), C13-C14 136.9(6), C14-C15 137.5(7); N2-C13-C14 124.6(4), C13-C14-C15 120.2(4), C14-C15-N3 126.4(4).

planar, und die CC- (136.9, 137.5 pm) und CN-Bindungslängen (131.0, 132.4 pm) sind typisch für ein Trimethincyanin^[27] (139, 132 pm).

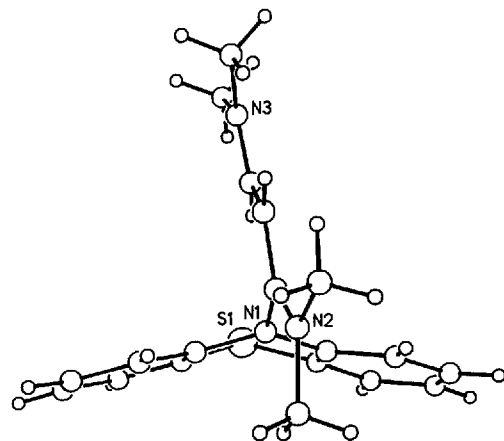


Abb. 3. ORTEP-Darstellung des Kations von **3b**, Blick in Richtung der N2-C13-Bindung.

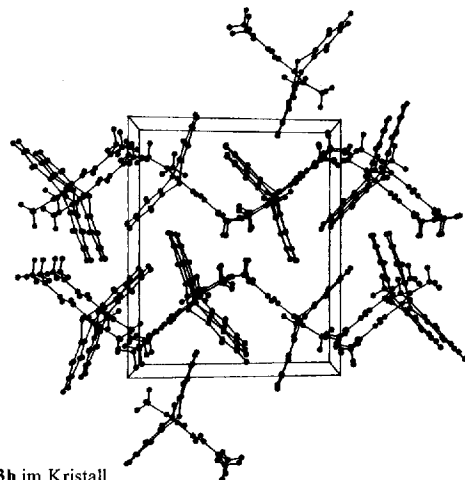


Abb. 4. Struktur von **3b** im Kristall.

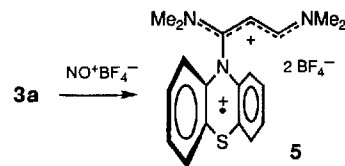
Der Winkel zwischen Ebene 2 (S1, N1, C1, C2, C3, C4, C5, C6; maximale Abweichung 6.24 pm) und Ebene 3 (S1, N1, C7, C8, C9, C10, C11, C12; maximale Abweichung 3.20 pm) beträgt 151.7° und ähnelt somit dem im monoklinen Phenothiazin^[28] (153.3°). Die S- und N-Atome der schmetterlingsförmigen Phenothiazinyleinheit (vgl. Lit.^[29]) liegen nicht ganz in der Ebene des mittleren Sechsrings, der Wannenkonformation hat.

Der Winkel zwischen den Ebenen 1 und 2 beträgt 82.6°. Der Abstand zwischen N1 und C13 ist mit 142.4 pm deutlich länger als der entsprechende bei **4b** (134.8 pm) und liegt im Bereich von C(sp²)-N(sp²)-Einfachbindungen^[30]. Daher ist die Phenothiazineinheit bei **3b**, anders als bei **4b**, nicht mit dem Cyaninsystem konjugiert. **3** sollte also zu einem Radikaldikation oxidierbar sein, ohne daß das Radikalelektron in das Cyaninsystem delokalisiert wird.

Abbildung 4 läßt erkennen, daß eine Kopf-Schwanz-Stapelung der Kationen vorliegt; diese Anordnung ist jeweils in zwei benachbarten Ketten gegenläufig.

Oxidiert man **3a** bei –30 °C in Dichlormethan mit Nitrosyl-tetrafluorborat, so entsteht das schwarzviolette Radikaldikationsalz **5**, das unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gut haltbar ist.

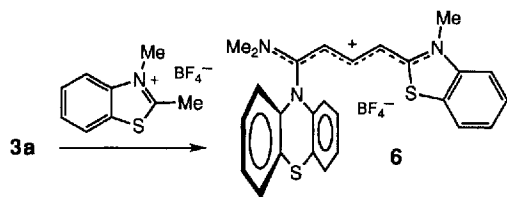
Im ESR-Spektrum einer Lösung von **5** in Acetonitril erscheint ein breites Triplett ($a_N = 5.13$ G;



$g = 2.0724$), womit die radikalische Struktur bestätigt wird. Zwar konnte auch in entgastem Acetonitril kein hochaufgelöstes ESR-Spektrum erhalten werden, doch weist die Bandenverbreiterung darauf hin, daß es sich bei **5** um ein typisches Phenothiazin-Radikalkation handelt^[17].

Im UV/VIS-Spektrum von **5** treten die für das Phenothiazin-Radikalkation typischen Banden^[17, 31] bei 276, 522 und 815 nm auf. Die Bande mit der stärksten Extinktion ist die des Cyaninsystems bei 330 nm. Es treten keine weiteren Banden auf, die auf eine Wechselwirkung des Radikalkations mit dem Cyaninsystem schließen ließen. Die Phenothiazinyl-Radikalkationseinheit und der Cyaninteil sind in **5** offenbar wie in **3a** orthogonal angeordnet.

Die Salze **3a**, **b** lassen sich strukturell abwandeln. Erhitzt man beispielsweise **3a** mit 2,3-Dimethylbenzothiazoliumtetrafluoroborat in Ethanol in Gegenwart von Triethylamin, so entsteht das Cyaninsalz **6** in Form von feinen roten Nadelchen mit metallisch grünem Oberflächenglanz (λ_{\max} (lg ϵ) [DMSO] = 512 nm (4.592), 558 (S, 3.799). Die übrigen spektroskopischen Daten legen nahe, daß **6** im wesentlichen die gleiche Struktur hat wie **3**.



Das Elektronenspektrum von **3c** zeigt Banden bei 376, 392, 417, 432 und 663, 679, 726, 742, 760 nm, die für TCNQ und TCNQ^{•-} typisch sind. Die Cyaninbande befindet sich wie im Falle von **3a** bei 331 nm. Dies schließt eine Wechselwirkung zwischen dem Cyaninsystem von **3c** und TCNQ oder TCNQ^{•-} aus. Da das Phenothiazinyl-Radikalkation bei 522 nm absorbiert, liegt offenbar auch keine Wechselwirkung zwischen der Phenothiazinylgruppe und TCNQ vor.

Die Einkristall-Leitfähigkeit von **3c** beträgt $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Sie ist relativ klein im Vergleich zu Leitfähigkeiten von Salzen mit TCNQ-Anionen^[32].

Die Cyclovoltammogramme von **3a** und **6** zeigen bei 0.84 bzw. 0.79 V reversible Einelektronenübergänge. Im Cyclovoltammogramm von **3a** erscheint bei 1.32 V ein quasireversibler Elektronenübergang, in dem von **6** bei 1.11 V ein irreversibler. Im Reduktionsbereich der Cyclovoltammogramme von **3a** und **6** erfolgt bei -1.32 V ein quasireversibler bzw. ein -0.96 V ein irreversibler Elektronenübergang.

Die Potentiale der Oxidation von **3a** (0.84 V) und **6** (0.79 V) zu den jeweiligen Radikal-Ionen liegen im gleichen Bereich, woraus folgt, daß in **6** wie in **3** die Phenothiazineinheit orthogonal zum Cyaninteil steht. Die Oxidationspotentiale von **3a** und **6** sind im Vergleich zu denen von Phenothiazin^[14] (0.27 V) und *N*-Methylphenothiazin^[14] anodisch verschoben, d. h. die Oxidation zu den Radikalkationen ist wegen des kationischen Cyaninsubstituenten erschwert.

Die Reduktionspotentiale von **3a** (-1.32 V) und 3-Chlor-3-dimethylamino-*N,N*-dimethylpropeniminium-perchlorat^[33] (-1.37 V) sind einander sehr ähnlich. Wie aus den NMR- und den Elektronenspektren ist auch hieraus ersichtlich, daß die Phenothiazinylgruppe den gleichen elektronischen Einfluß auf das Cyaninsystem ausübt wie ein Chloratom, d. h. es dominiert bei **3a** der negative induktive Effekt des Phenothiazin-N-Atoms.

4a ($E_2 = 1.19 \text{ V}$) ist deutlich schwerer oxidierbar als **3a** ($E_2 = 0.84 \text{ V}$). Das Phenothiazin-N-Atom ist bei **4a** in das konjugierte π -Elektronensystem der Trimethineinheit mit einbezogen und das Radikalkation deshalb weniger stabil als das von **3a** (die Oxidation von **4a** mit Nitrosyltetrafluoroborat gelang nicht).

Kurzzeitspektroskopie: Das Phenothiazin-Radikalkation entsteht auch, wenn eine Lösung von Phenothiazin in Chloroform bestrahlt wird^[31]. Es macht sich durch seine intensive orangefarbene Farbe bemerkbar und läßt sich, ebenso wie die Radikalkationen seiner Derivate, durch Blitzlichtspektroskopie indizieren; die Zerfallskinetik kann aus den Abklinggeschwindigkeiten abgeleitet werden^[20d].

Die blitzlichtspektroskopische Untersuchung von **3a** bei Raumtemperatur in Acetonitril unter Argon ergab eine schwache Transientenabsorption mit einem Maximum bei etwa 500 nm. Aufgrund der Lebensdauer und der Sauerstoffempfindlichkeit ist hierfür ein T-T-Prozeß anzunehmen. Das Abklingen folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Dies ist einem ISC-Prozeß $T_1 \rightarrow S_0$ (ISC = Intersystem Crossing) zuzuordnen, der eine überraschend kleine Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 36 \text{ s}^{-1}$ hat. Die daraus ermittelte Lebensdauer für den T_1 -Zustand, dem wahrscheinlich die Struktur **3'** zukommt, beträgt $28 \pm 2 \text{ ms}$. Wegen fehlender Fluoreszenz ließ sich die S_1 -Lebensdauer von **3a** nicht bestimmen.

Die Transientenabsorption von **3a** in 1,2-Dibromethan tritt bei gleicher Wellenlänge auf, ist stärker als in Acetonitril und selbst in verdünnter Lösung und in Gegenwart von Sauerstoff detektierbar. Das Abklingen folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Wegen meßtechnischer Probleme konnte bisher nur das Produkt aus der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante k_2 und der Extinktion E_m der Probe bestimmt werden ($k_2 E_m = (5.1 \pm 1.5) \times 10^3$). Es handelt sich hier offensichtlich um einen durch den Schweratomgehalt des Lösungsmittels initiierten $S_1 \rightarrow T_n$ -Prozeß, der zu einer effizienten Besetzung des zugehörigen T_1 -Zustandes führt. Dieser Zustand wird über einen Triplett-Triplett-Annihilationsprozeß desaktiviert.

Auf Kraftfeldrechnungen beruhende PPP- π -SCF-Rechnungen, denen gemäß den Kristallstrukturdaten eine verdrehte Struktur von **3a** zugrunde lag, charakterisieren die beiden tiefsten S_1 - und T_1 -Zustände als Charge-Transfer-Zustände, bei denen ein Elektron vom HOMO, das weitgehend im Phenothiazinteil lokalisiert ist, zum LUMO, das weitgehend im Trimethinteil lokalisiert ist, übertragen wird. Während der beachtlich langen Lebensdauer des T_1 -Zustandes ändern sich die elektronischen Eigenschaften beider Molekülteile. Falls es gelänge, aus **3** Polyvinamidine^[8] herzustellen, dann sollte sich diese Änderung der elektronischen Eigenschaften z. B. in einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar machen.

Das 1-Phenothiazinylvinamidinium-Salz **3a** ist somit als ein Modell für einen molekularen Schalter anzusehen, bei dem durch einen Lichtblitz ein Elektronentransfer vom Phenothiazinylteil in den Cyaninteil angeregt wird, wobei sich die Eigenschaften beider Einheiten reversibel ändern.

Experimentelles

4b: Zu dem aus 9.3 mL (25 mmol) *N,N*-Dimethylformamid in 10 mL wasserfreiem Chloroform und 2.2 mL (25 mmol) Oxalylchlorid in 10 mL Chloroform bereiteten Reagens wurde eine Lösung von 2.11 g (10 mmol) 10-Acetylphenothiazin in 10 mL wasserfreiem Chloroform getropft. Nach 12 h wurde das Solvens im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und der Rückstand mit Eiswasser und 2 mL 70proz. wäßriger Perchlorsäure versetzt. Ausb. 2.18 g (52%); gelbe Kristalle, Schmp. 205°C (Acetonitril-Ether). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.06$ (s, 3H, NCH_3), 3.48 (s, 3H, NCH_3), 5.73 (d, $J = 11.2 \text{ Hz}$, 1H, CCHC), 7.49–7.71 (m, 8H, Benzo-H), 8.19 (d, $J = 11.2 \text{ Hz}$, 1H, NCHC).

3b: Eine Suspension von 0.83 g (2 mmol) **4b** in 5 mL Ethanol wurde mit 5 mL einer 33proz. ethanolischen Dimethylaminlösung versetzt. Nach 12 h wurde der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.50 g (70%); gelbe Kristalle, Schmp. 187–188 °C (Methanol). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.29 (s, 9H, NCH₃), 3.40 (s, 3H, NCH₃), 5.68 (d, J = 12 Hz, 1H, CCHC), 6.45–7.18 (m, 8H, Benzo-H), 7.73 (d, J = 12 Hz, 1H, NCHC).

5: Eine Lösung von 0.41 g (1 mmol) **3a** in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde auf –30 °C abgekühlt, portionsweise unter Rühren mit 0.12 g (1.1 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat versetzt und dann innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur gebracht. Nach 6 h wurde der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.09 g (18%); schwarzviolette Nadelchen (Acetonitril-Ether), Schmp. 185–186 °C (Zers.) UV/VIS (MeCN): λ_{max} (lge) = 211 (4.473), 256 (4.427), 276 (4.438), 330 (4.619), 522 (3.978), 815 (2.903) nm.

Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 8. September 1993 [Z 6349]

- [1] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183; H. Naarmann, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 345; S. Roth, M. Filzmoser, *ibid.* **1990**, *2*, 356; L. M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 561.
- [2] a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 98, 378, 495, 601; b) F. Garnier, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 513.
- [3] F. L. Carter in *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, **1982**, S. 51.
- [4] a) *Molecular Electronic Devices II* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, **1987**; b) D. K. Campbell, *Solitons and Polarons in Quasi-One-Dimensional Conducting Polymers and Related Materials* in [4a], S. 111; c) F. L. Carter, A. Schultz, D. Duckworth, *Soliton Switching and Its Implication for Molecular Electronics* in [4a], S. 149; d) M. P. Groves, *Dynamic Circuit Diagrams for Some Soliton Switching Devices* in [4a], S. 183.
- [5] K. Schaumburg, J.-M. Lehn, V. Goulle, S. Roth, H. Byrne, S. Hagen, J. Poplawsky, K. Brunfeldt, K. Beechgard, T. Bjørnholm, P. Frederiksen, M. Jørgensen, K. Lerstrup, P. Sommer-Larsen, O. Goscinsky, J.-L. Calais, L. Erikson, *Switching Molecules for Molecular Electronics: Esprit BR Action MOLSWITCH in Nanostructures Based on Molecular Materials* (Hrsg.: W. Göpel, C. Ziegler), VCH, Weinheim, **1992**, S. 153; Definition eines Schalters (S. 154): „A molecular switch is defined as a molecule which under external influence may switch to a metastable state. The lifetime relevant to qualify as metastable is to be defined by the application. The molecular switch is required to have distinct properties in the two states, permitting a 'read' operation to determine the state of the switch.“
- [6] a) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687; b) N. S. Hush, A. T. Wong, G. S. Baesckay, J. R. Reimers, *ibid.* **1990**, *112*, 4192; c) A. Farazdel, M. Dupuis, E. Clementi, A. Aviram, *ibid.* **1990**, *112*, 4206; d) J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumm, *ibid.* **1990**, *112*, 5662; e) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, *ibid.* **1993**, *115*, 1869; f) J. Nakayama, T. Fujimoro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1614.
- [7] R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1324.
- [8] T. J. J. Müller, Dissertation, Universität München, **1992**.
- [9] A. R. McIntosh, A. Siemiarz, J. R. Bolton, M. J. Stillman, T.-F. Ho, A. C. Weedon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7215.
- [10] A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6090.
- [11] A. Osuka, K. Maruyama, I. Yamazaki, N. Tamai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1243; T. A. Moore, T. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature* **1984**, *307*, 630.
- [12] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science* **1988**, *241*, 817.
- [13] C. O. Okafor, *Heterocycles* **1990**, *31*, 793.
- [14] J.-C. Moutet, G. Reverdy, *Nouv. J. Chim.* **1983**, 105.
- [15] I. Forrest, F. Forrest, *Biochim. Biophys. Acta* **1958**, *29*, 105.
- [16] Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 663.
- [17] L. Michaelis, S. Granick, M. P. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 351; B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman, *Chem. Commun.* **1966**, 161; H. J. Shine, W. W. Wendlandt, *U.S. Dep. Commer.* **1966**, AD 639685 (*Chem. Abstr.* **1967**, *66*, 115211z); M. Kamiya, T. Mitsui, Y. Akahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1577; M. H. Litt, J. Radovic, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1750; K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, J. Ayukawa, K. Ohtsuka, Y. Tsuruta, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1679; D. M. Chapman, A. C. Buchanan III, G. P. Smith, G. Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 654.
- [18] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3916.
- [19] P. Berges, J. Kudnig, G. Klar, E. Sanchez Martinez, R. Diaz Callaja, *Synth. Met.* **1992**, *46*, 207.
- [20] a) R. Duesing, G. Tapolsky, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5378; b) W. E. Jones, Jr., P. Chen, T. J. Meyer, *ibid.* **1992**, *114*, 387; c) A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1991**, *113*, 8657; d) H. D. Burrows, T. J. Kemp, M. J. Welbourn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 969.
- [21] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 776.
- [22] J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241.

[23] A. Kirschner, Dissertation, Technische Universität München, **1969**.

[24] Strukturanalyse von **4b**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, μ(MoKα) = 4.983 cm⁻¹, Einkristall 0.17 × 0.3 × 0.5 mm, T = 294 K. Kristalldaten: M_r = 415.30, ρ_{ver.} = 1.539 g cm⁻³, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 8.241(2), b = 15.379(3), c = 14.606 Å, β = 104.456(2)°, V = 1.7925 nm³, Z = 4. ω-Datensammlung: 2θ = 4–46°, maximale Meßzeit 60 s, Scan-Breite 0.6° + 0.35 tan θ. 2708 gemessene, 2597 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2290 als beobachtet eingestuft [I > 2 σ(I)]. Verfeinerte Parameter: 235. Strukturlösung: SHELXS-86, Verfeinerung MoLEN. R = 0.0643, R_w = 0.0980; max./min. Restelektronendichten +0.535/–0.792 10⁻⁶ e pm⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57944 angefordert werden.

[25] D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 459.

[26] Strukturanalyse von **3b**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, μ(MoKα) = 2.917 cm⁻¹, Einkristall 0.13 × 0.4 × 0.53 mm, T = 294 K. Kristalldaten: M_r = 455.96, ρ_{ver.} = 1.351 g cm⁻³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), a = 10.21 Å, b = 16.24 Å, c = 13.75 Å, β = 100.75°, V = 2.2417 nm³, Z = 4. ω-Datensammlung: 2θ = 4–42°, maximale Meßzeit 180 s, Scan-Breite 0.80° + 0.35 tan θ. 2693 gemessene (±h, ±k, ±l), 2258 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1987 als beobachtet eingestuft [I > 2 σ(I)]. Verfeinerte Parameter: 271. Strukturlösung: SHELXS-86, Verfeinerung SHELXL-PLUS. R = 0.0576, R_w = 0.0576; Restelektronendichten +0.34 und –0.39 10⁻⁶ e pm⁻³ [24].

[27] B. W. Matthews, R. E. Stenkamp, P. M. Colman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 449.

[28] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Commun.* **1968**, 1656.

[29] E. Ragg, G. Fronza, R. Mondelli, G. Scapini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1289.

[30] H.-L. Ammon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1731.

[31] G. P. Brown, J. W. Cole, Jr., T. I. Crowell, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1772.

[32] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *100*, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 519; L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *84*, 3374.

[33] E. Bachler, R. Gompfer, R. Mertz, H.-U. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 839.

Reaktivität eines Phosphanlylcarbens (λ⁵-Phosphaacetylen) gegenüber Lewis-Säuren: Strukturen des ersten Carben-Gallan-Komplexes und eines C-Gallyl-substituierten Phosphor-Ylids**

Alan H. Cowley*, François P. Gabbaï, Carlo J. Carrano, Ladd M. Mokry, Marcus R. Bond und Guy Bertrand*

Bisher sind nur zwei Typen von stabilen Carbenen bekannt^[1,2]. In beiden trägt das Carben-C-Atom Heteroatom-substituenten, aus Molekülorbital-Rechnungen^[3,4] und Reaktivitätsstudien ergaben sich jedoch deutlich verschiedene Strukturen. Arduengo et al.^[5] berichteten kürzlich über die Synthese eines Imidazol-2-yliden-Alan-Komplexes, das bisher einzige

[*] Prof. A. H. Cowley, F. P. Gabbaï
Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6822

Dr. G. Bertrand
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 61/553003

Prof. C. J. Carrano, L. M. Mokry, Dr. M. R. Bond
Department of Chemistry
Southwest Texas State University, San Marcos (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir danken Harold S. Isom für die Durchführung der dynamischen NMR-Experimente.