

5.72 mL einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Die dabei entstandene Lithiumamidsuspension wurde auf -50 °C abgekühlt. Nach Zusatz von 2.69 g (5.25 mmol) festem [TiBr₄(thf)₂] wurde das Gemisch innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit 20 mL Toluol und Filtration wurde ein tief rotes Filtrat erhalten, welches auf 10 mL eingeeignet und bei -40 °C zur Kristallisation von **2** aufbewahrt wurde. Ausbeute: 1.65 g (55%).

3–8: 1 mmol festes Carbonylmetallatsalz wurde zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von 458 mg (1 mmol) **1** oder 631 mg (1 mmol) **2** in 30 mL Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit 20 mL Pentan und Filtration wurden gelb-orange Filtrate erhalten. Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit kaltem Pentan ergaben **3–8** als mikrokristalline Feststoffe. Ausbeuten: **3:** 59 %; **4:** 68 %; **5:** 48 %; **6:** 61 %; **7:** 73 %; **8:** 39 %. Für die Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen von Lösungen der Verbindungen in Toluol erhalten.

Eingegangen am 13. Oktober 1993 [Z 6414]

- [1] W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4628; A. A. Naiimi, W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *ibid.* **1991**, *30*, 5009; J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483.
- [2] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452; C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501; C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *ibid.* **1993**, *105*, 758 bzw. **1993**, *32*, 756.
- [3] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
- [4] a) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 205, zit. Lit.; b) W. J. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1987**, *6*, 1812.
- [5] a) L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489; b) L. H. Gade, C. Becker, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2308.
- [6] a) S. Friedrich, L. H. Gade, A. J. Edwards, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1797; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2861.
- [7] Bürger et al. berichteten von dem vergeblichen Versuch, *in situ* lithiertes HC(SiMe₂NHMe)₃ an Titan(IV)-Zentren zu koordinieren: a) H. Bürger, R. Mellies, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 55. Wir erhielten hingegen mit arylsubstituierten Aminen dieses Typs stabile Titankomplexe: b) H. Memmeler, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [8] Der einzige bisher bekannte Komplex dieses Typs, [Cp(CO)₂FeTi(NMe₂)₃] [4b], zersetzt sich nach Selegue et al. rasch in Lösung bei Raumtemperatur [4b]. Casey et al. berichteten über die Synthese von [Cp₂Zr(R){Fe(CO)₂Cp}] (R = CH₃, O*t*Bu) und von [Cp₂Zr{Fe(CO)₂Cp}]₂, das sich oberhalb von -20 °C in Lösung zersetzt: C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665; *Organometallics* **1984**, *3*, 504.
- [9] M. Brookhart, W. B. Studabaker, R. Husk, *Organometallics* **1987**, *6*, 1141.
- [10] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** waren nur äußerst schwierig zu erhalten und zeigten relativ schwach. Dafür resultierten die relativ hohen Standardabweichungen aller Strukturparameter. Dennoch sind die wesentlichen strukturellen Details gut gesichert. Kristalldaten von **3**: C₂₁H₄₁N₃O₂Si₃TiFe, monoklin, Raumgruppe *P2*₁/*n*, *a* = 15.496(3), *b* = 12.983(3), *c* = 29.219(3) Å, β = 104.518(2)°, *M* = 555.57, *V* = 5690.71 Å³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.297 g cm⁻³, *F*(000) = 2352, *R* = 0.0699/*R*_w = 0.0709 für 2101 absorptionskorrigierte Reflexe mit *I*/*σ*(*I*) > 3.0 [$\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 9.1 cm⁻¹]. Kristalldaten von **4**: C₂₁H₄₁N₃O₂Si₃TiRu, monoklin, Raumgruppe *P2*₁/*c*, *a* = 12.977(3), *b* = 12.084(3), *c* = 18.217(3) Å, β = 91.33(2)°, *M* = 600.73, *V* = 2855.91 Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.397 g cm⁻³, *F*(000) = 1248, *R* = 0.0484/*R*_w = 0.0518 für 2903 absorptionskorrigierte Reflexe mit *I*/*σ*(*I*) > 3.0 [$\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 9.0 cm⁻¹].
- [11] a) W. S. Sartain, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5818; b) *Organometallics* **1989**, *8*, 2153.
- [12] Cambridge Structural Database, Cambridge University, 1993.
- [13] Ob bei diesen Ti-M-Komplexen zusätzlich eine d_{xz}-d_{yz}-Rückbildung auftritt, wie dies Wolczanski et al. für den ligandverbrückten Zr-Rh-Komplex [Cp*Zr(μ -OCH₂Ph₂P₂RhMe₂]₂] (*d*[Zr-Rh] = 2.444(1) Å) postulieren, bleibt zukünftigen theoretischen Studien vorbehalten: G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Pátkányi, M. C. Zonneville, *Organometallics* **1988**, *7*, 1967.
- [14] Siehe z.B.: F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 1; F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1233; W. I. Bailey, D. M. Collins, F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C53.
- [15] Kristalldaten von **7**: C₃₅H₄₅N₃O₂Si₃TiRu, monoklin, Raumgruppe *P2*₁/*c*, *a* = 24.473(3), *b* = 15.417(3), *c* = 20.783(4) Å, β = 104.20(2)°, *M* = 772.92, *V* = 7601.84 Å³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.351 g cm⁻³, *F*(000) = 3200, *R* = 0.0663/*R*_w = 0.0667 für 1904 absorptionskorrigierte Reflexe mit *I*/*σ*(*I*) > 3.0 [$\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 6.9 cm⁻¹]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, CB2-1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

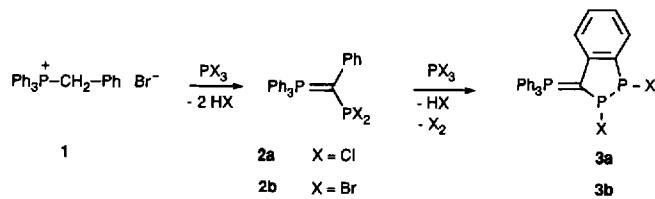
- [16] Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse der sterisch weniger überfrachteten Vorläuferverbindung **2** hat eine ähnliche Anordnung der Tolylgruppen gezeigt [7b]. Diese ist daher sicherlich nicht allein durch die sterische Wechselwirkung mit dem Ru-Fragment zu interpretieren.
- [17] D. Selent, R. Beckhaus, J. Pickardt, *Organometallics* **1993**, *12*, 2857. Die einzige weitere strukturell charakterisierte Verbindung mit einer unverbrückten Ti-Co-Bindung beschreiben: G. Schmid, B. Stutte, R. Boese, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1239.
- [18] Röhrt man Lösungen von **5** oder **8** in Benzol *mehrere Tage* bei Raumtemperatur, so ist langsame Zersetzung zu beobachten, wobei [Co(CO)₃(PPh₃)₂] ausfällt.

3-Phosphonio-1,2-diphosphaindenide und die elektrophile Substitution von C-Phenyl-substituierten Yliden**

Georg Jochem, Alfred Schmidpeter*, Martina Thomann und Heinrich Nöth

Ein C-Phenyl-substituiertes Phosphoniumylid R₃P=CR—Ph kann auch als Ylid-substituiertes Benzol aufgefaßt werden. In Lehrbüchern fehlen Ylidreste zwar auf der Liste der die elektrophile aromatische Substitution beeinflussenden Substituenten, zweifellos sollten sie diese aber beschleunigen und in *o,p*-Stellung lenken. Tatsächlich ergeben CNDO-Berechnungen entsprechender Verbindungen, in Übereinstimmung mit deren Photoelektronenspektren, eine starke Störung des Benzol- π -Elektronensystems durch einen Ylid-Substituenten, und die Hochfeldverschiebungen der ¹³C-NMR-Signale im Vergleich zu denen von Benzol bestätigen den berechneten Ladungstransfer vom Ylidkohlenstoff auf die Kohlenstoffatome in *o,p*-Stellung^[1]. Erstaunlicherweise ist unseres Wissens jedoch noch keine elektrophile Substitution am C-Phenylring eines Ylids bekannt. Bei der Darstellung von C-Chlorphosphino- und C-Bromphosphino-Yliden^[2] sind wir nun auf eine überraschende Sekundärreaktion gestoßen, die eine solche Substitution beinhaltet. Die zur Aufklärung des Reaktionswegs durchgeföhrten Modellreaktionen erbrachten weitere Beispiele.

Die Umsetzung von Benzyltriphenylphosphoniumbromid **1** mit Phosphortrichlorid oder -tribromid und Triethylamin liefert die C-Dihalogengraphino-C-phenyl-Ylide **2**^[2]. Daneben be-



obachtet man in beiden Fällen die Bildung eines weiteren Produkts, das im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch sein ABC-Spinsystem auffällt und als 1,2-Dihalogengraphino-3-triphenylphosphorane

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Jochem, Dr. M. Thomann, Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-578

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. Karaghiosoff danken wir für die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren, die für die Strukturaufklärung von **10b** wesentlich waren.

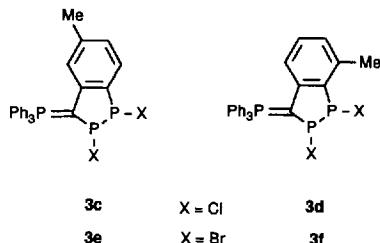
dihyl-1,2-diphosphaindane **3** identifiziert wurde (Tabelle 1)^[3]. Sein Anteil nimmt zunächst mit der Reaktionszeit zu und kann bei X = Br bis zu 50% des umgesetzten Trihalogenids ausmachen.

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der 1,2-Diphosphaindane **3** und **5** und der 1,2-Diphosphaindene **6** in (CH_2Cl_2). Kopplungskonstanten J in Hz.

Verb.	$\delta(\text{P-2})$	$\delta(\text{P-1})$	$\delta(\text{P-3})$	$^1J(\text{PP})$	$^2J(\text{PP})$	$^3J(\text{PP})$	$^3J(\text{PH})$
3a	132.4	78.7	18.6	249.7	96.7		
3c [a]	134.3	78.9	18.3	248.6	97.6		
3d [a]	130.8	75.8	18.5	256.3	96.1		
3b	154.2	61.0	17.7	236.5	91.4	3.8	4.5
3e [a]	156.8	61.8	17.2	235.8	91.5	3.0	
3f [a]	155.8	57.6	17.4	242.7	9.0	3.0	
5	178.6	6.9	17.3	262.5	86.2		
6a	317.1	229.4	14.9	480.2	87.5	6.1	6.9
6b [a]	314.7	229.1	14.0	476.1	87.0	6.1	
6c [a]	309.2	218.8	14.4	477.6	87.0	4.5	

[a] Die Zuordnung zu den 5-Methyl- und 7-Methylisomeren ist vorläufig.

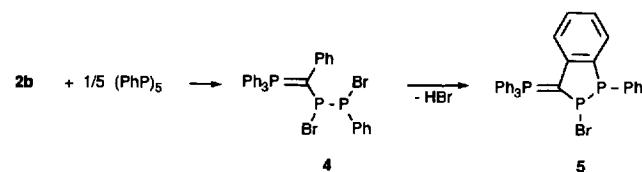
Bei den entsprechenden Umsetzungen von (3-Methylbenzyl)triphenylphosphoniumbromid ($\triangleq \mathbf{1}$, $3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ statt PhCH_2) mit PCl_3 und PBr_3 entstehen als Begleitprodukte die Isomerengemische **3c**, **d** bzw. **3e**, **f** (Tabelle 1); bei den entsprechenden Umsetzungen weiterer Phosphoniumbromide des Typs **1**, deren Benzylrest in *para*-Stellung eine $-\text{M-Gruppe}$ (NO_2) trägt oder in beiden *ortho*-Stellungen Chlorsubstituenten aufweist, werden keine solchen Begleitprodukte beobachtet.



Die Verbindungen **3** entstehen wahrscheinlich aus **2** durch eine *ortho*-Substitution des Phenylrings und eine Reduktion. Als Reduktionsmittel wirkt ein zweites Mol **1** (das dabei in das C-Halogen-substituierte Ylid übergeht)^[4] oder auch zugesetztes Triphenylphosphan (das dabei in das Dihalogenid übergeht). Für das Aufarbeiten erweist sich jedoch die erste Alternative als die günstigere. Daß die Bildung von **3** aus **1** über **2** läuft, wird dadurch bekräftigt, daß sich isoliertes **2b** in gleicher Weise in **3b** überführen läßt. So bildet sich beispielsweise **3b** schon durch mehrtägiges Erhitzen einer benzolischen Suspension von **2b** unter Rückfluß.

In welcher Reihenfolge Substitution und Reduktion bei der Überführung von **2** in **3** eintreten, läßt sich nicht verbindlich sagen; für eine vorausgehende P-P-Verknüpfung spricht jedoch die ausschließliche *ortho*-Substitution und das Fehlen einer *para*-Substitution. Das ist bei einer intramolekularen Reaktion verständlich, nicht aber bei einer intermolekularen Reaktion (siehe unten) zu erwarten. Weiter gestützt wird der Vorschlag einer intramolekularen Substitution^[5] durch die Synthese von 2-Brom-1-phenyl-3-triphenylphosphorandiy-1,2-diphosphaindane **5**. Es entsteht durch Umsetzen von **2b** mit Phenyldibromphosphan, Triphenylphosphan und Triethylamin oder mit Pentaphenylcyclopentaphosphan und Triethylamin. Im zweiten

Fall bietet sich als Zwischenstufe nur **4** an, das aus **2b** in bekannter Weise durch Einschieben einer Phosphiniden-Einheit in die P-Br-Bindung entstehen kann^[6].



Die für **3** und **5** gefundenen Werte der Kopplungskonstante $^1J_{\text{PP}}$ (Tabelle 1) bestätigen die erwartete *trans*-Anordnung der Substituenten an den Phosphoratomen. Die ungewöhnlich geringe Abschirmung von P-2 insbesondere im Vergleich zu P-1 in **3** sollte sich auch in strukturellen Unterschieden ausdrücken. Nach der Kristallstrukturanalyse^[7] von **3b** ist das Diphosphaindengerüst einschließlich des exocyclischen Phosphoratoms weitgehend planar mit *trans*-ständigen Bromatomen (Abb. 1). Die beiden P-Br-Bindungen sind sehr unterschiedlich,

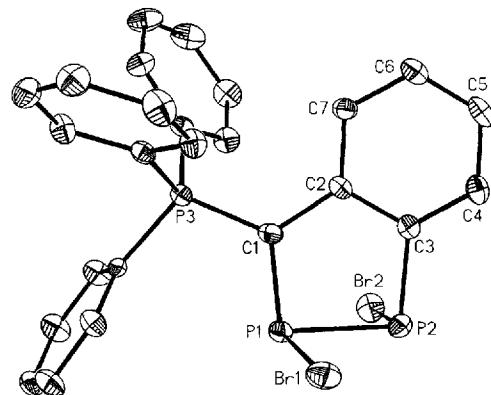
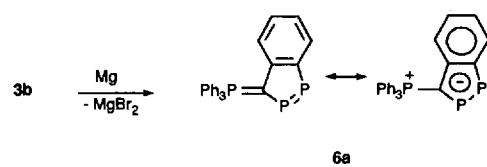


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsängen [\AA]: P1-Br1 2.424(2), P2-Br2 2.303(2), P1-P2 2.201(3), P2-C3 1.819(6), P1-C1 1.733(6), P3-C1 1.726(6), C1-C2 1.470(7), C2-C3 1.410(9). Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: C1-P1-P2 93.9(2), C1-P1-Br1 103.6(2), Br1-P1-P2 85.8(1), P1-P2-C3 93.0(2), P1-P2-Br2 92.5(1), C3-P2-Br2 97.9(2), P3-C1-P1 118.8(3), P3-C1-C2 123.6(4), P1-C1-C2 117.5(4).

und zwar ist die dem ylidischen Kohlenstoff direkt benachbarte Bindung mit 2.42 Å länger als jede andere bisher gefundene P-Br-Bindung^[8, 9]. Das kann auf ihre annähernd parallele Ausrichtung zum p_z -Orbital des Kohlenstoffs zurückgeführt werden. Dies ermöglicht, daß von dort Ladung auf das antibindende Orbital der P-Br-Bindung übergeht^[10].

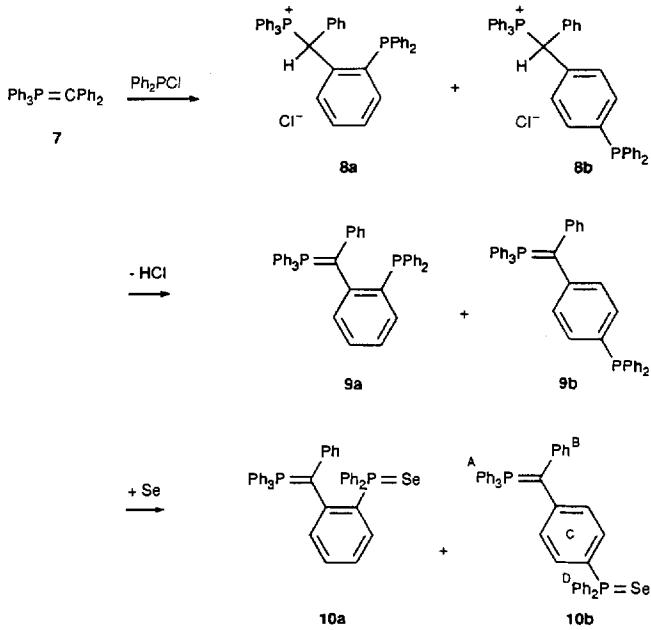
3b läßt sich mit Magnesium in THF zu **6a** reduzieren. Dies ist das erste Beispiel für die Bildung eines Diphosphens durch Reduktion eines Dihalogendiphosphans^[11]. **6a** fällt dabei aus THF in orangefarbene, beim Umkristallisieren aus Benzol in gelbgrüne Kristalle an. Als Nebenprodukte bilden sich **6b** und dessen 5-Methyl- (**6b**) sowie 7-Methylderivat (**6c**)^[12] (Tabelle 1) auch bei der Umsetzung von **2a** bzw. der entsprechen-



den *meta*-Tolylderivat ($\cong \mathbf{2a}$, $3\text{-MeC}_6\text{H}_4$ statt Ph) mit Na_2S oder $\text{Na}_2\text{Se}^{[13]}$.

Nach der rechten Grenzformel ist **6a** als 3-Phosphonio-1,2-diphosphaindenid anzusehen, mit einem zum 2,3-Diphosphaindol^[14] isoelektronischen Ringgerüst. Tatsächlich stimmen die ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Verbindungen in der unterschiedlichen Tieffeldverschiebung wie auch in der starken Kopplung der Ringphosphor-Signale gut überein. Die Kopplung $^2J_{\text{pp}}$ entspricht der eines Diphosphonio-isophosphindolids^[15]. Schließlich belegt auch das gegenüber **3b** zu tiefem Feld verschobene ^{13}C -NMR-Signal von C-3 die Bildung eines cyclisch konjuguierten Systems.

Als wesentlichen Schritt für die Bildung des Fünfrings in **3** und **5** hatten wir die elektrophile Substitution am Phenylring des Ylids angenommen. Würde sich eine solche Substitution durch ein Phosphor(III)-halogenid auch unabhängig von der Ringbildung verwirklichen lassen? Tatsächlich addiert sich PCl_3 bei Raumtemperatur glatt an Triphenylphosphonio-diphenylmethanid **7** unter PCl_2 -Substitution in *para*-Stellung eines C-Phenylrings und Verschiebung des Protons auf den Ylidkohlenstoff^[16]. Selbst das deutlich weniger elektrophile Diphenylchlorphosphan wird in gleicher Weise addiert, und zwar unter Substitution in *ortho*- und *para*-Stellung. Die beiden isomeren Phosphoniumchloride **8** entstehen etwa im Molverhältnis 9:10. Natriumbis(trimethylsilyl)amid setzt daraus die Ylide **9** als die neutralen Substitutionsprodukte frei. Nach ihrer Selenierung zu **10** kann eines der Isomere rein kristallisiert und als die *para*-Verbindung **10b** identifiziert werden. Dadurch wird es möglich, auch in den Gemischen von **8**, **9** und **10** die ^{31}P -NMR-Signale zuzuordnen.



Experimentelles

3b: Eine Suspension von 30.60 g (71.0 mmol) **1** in 150 mL Dichlormethan und 80 mL Benzol wurde mit 14.40 g (142.0 mmol) Et_3N und 19.22 g (71.0 mmol) PBr_3 , 1 d bei etwa 20 °C gerührt. Sie färbt sich dabei langsam rot. Aus dem Filtrat schieden sich bei 0 °C rote, plattenförmige Kristalle von **3b** $2\text{C}_6\text{H}_6$ ab. Einengen und weiteres Kühlen des Filtrats ergab eine zweite Fraktion; Ausbeute 8.75 g (34%). Schmp. 205–206 °C; korrekte $\text{C}, \text{H}, \text{Br}$ -Analyse. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6.45$ (m, 1H), 6.94 (m, 2H), 7.31 (s, 12H; C_6H_6), 7.60 (m, 6H; m-H), 7.70–7.80 (m, 9H; o,p-H), 7.96 (m, 1H); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 69.4$ (ddd, $^1J(\text{PC}) = 98.6$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 70.1$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 50.0$ Hz; C-3), 121.4 (dd, $^1J(\text{PC}) = 8.5$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 1.9$ Hz), 122.8 (t, $^1J(\text{PC}) = 4.2$ Hz), 123.8 (dd, $^1J(\text{CP}) = 89.6$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 6.1$ Hz; i-C), 128.4 (s, C_6H_6), 129.6 (d, $^3J(\text{PC}) = 12.3$ Hz, m-C), 131.0 (d,

$^1J(\text{PC}) = 1.9$ Hz), 133.7 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.9$ Hz; p-C), 134.0 (d, $^1J(\text{PC}) = 3.8$ Hz), 134.2 (dd, $^2J(\text{PC}) = 10.4$ Hz; $^4J(\text{PC}) = 1.4$ Hz; o-C), 142.1 (dd, $^1J(\text{PC}) = 52.2$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 17.8$ Hz; C-7a), 153.4 (ddd, $^2J(\text{PC}) = 13.8$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 7.6$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 2.8$ Hz; C-3a).

6a: 3.70 g (6.5 mmol) **3b** in 40 mL THF wurden mit 0.16 g (6.5 mmol) Magnesiumspänen 15 h bei 20 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand dreimal mit 30 mL heißem Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt schieden sich hellgrüne Prismen von **6a** $\cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ ab. Ausbeute 2.21 g (7.5%). Schmp. 198–200 °C; korrekte C, H -Analyse. ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 6.73$ (t, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, 1H), 6.86 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 1H), 7.15 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.7$ Hz, 1H; 4-H), 7.24 (s, 3H, C_6H_6), 7.52 (m, 6H; m-H), 7.63–7.68 (m, 9H; o,p-H), 8.12 (t, $^3J(\text{PH}) = 7.7$ Hz, 1H; H7); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 103.1$ (dd, $^1J(\text{PC}) = 84.4$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 82.0$ Hz; C-3), 117.6 (d, $^3J(\text{PC}) = 14.7$ Hz; C-4), 121.8 (s), 122.8 (s), 125.9 (d, $^1J(\text{PC}) = 88.7$ Hz; i-C), 130.0 (d, $^3J(\text{PC}) = 12.3$ Hz; m-C), 130.8 (d, $^2J(\text{PC}) = 26.5$ Hz; C-7), 133.9 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz; p-C), 135.1 (d, $^2J(\text{PC}) = 10.0$ Hz, o-C), 151.1 (dd, $^2J(\text{PC}) = 13.7$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 8.1$ Hz; C-3a), 164.2 (dd, $^1J(\text{PC}) = 61.1$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 23.2$ Hz; C-7a).

10b: Zu 6.68 g (15.6 mmol) **7** in 100 mL CH_2Cl_2 wurden binnen 1 h 3.44 g (15.6 mmol) Ph_2PCl in 20 mL CH_2Cl_2 unter Röhren zugetropft. Nach 15 h bei Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 2.43 g (13.3 mmol) $\text{Na}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen aller Flüchtigen im Vakuum verblieb ein rotes Öl, das beim Digerieren mit 50 mL Pentan erstarrte. 2.58 g des entstandenen orangefarbenen Pulvers wurden in Benzol gelöst und mit 0.45 g (5.7 mmol) grauem Selen bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 min wurde die Suspension auf 50 °C erhitzt und heiß filtriert. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: **10a**: $\delta = 10.2$, 34.4 ($^1J(\text{SeP}) = 731.4$ Hz); **10b**: $\delta = 10.3$, 33.7 ($^1J(\text{SeP}) = 719.2$ Hz). Aus dem Filtrat kristallisierten sich 4.8 g $10\text{b} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in Form orangefarbener Nadeln. Schmp. 201–203 °C; korrekte C, H -Analyse. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6.40$ (m, 2H; o-H^a), 6.92–6.97 (m, 3H; p-H^b + m-H^c), 7.03 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 2H; m-H^b), 7.07 (dt, $^3J(\text{HH}) = 8.3$ Hz, $^4J(\text{HH}) = 4.7$ Hz, 2H; o-H^b), 7.28 (s, 6H, C_6H_6), 7.39–7.47 (m, 12H; m-H^A + m-p-H^D), 7.54 (tq, $^3J(\text{HH}) = 5.6$ Hz, $^4J(\text{HH}) = 5$ Hz), 7.60 (s, 3H; p-H^A), 7.68 (m, 6H; o-H^A), 7.68 (m, 4H; o-H^D). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 49.3$ (d, $^1J(\text{PC}) = 124.6$ Hz; C(Ylid)), 110.4 (d, $^1J(\text{PC}) = 89.6$ Hz; p-C^C), 120.0 (dd, $^3J(\text{PC}) = 10.4$ Hz, $^3J(\text{PC}) = 13.3$ Hz; o-C^C), 125.0 (d, $^5J(\text{PC}) = 2.4$ Hz; p-C^B), 127.2 (d, $^1J(\text{PC}) = 86.7$ Hz; i-C^A), 128.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 12.3$ Hz; m-C^D), 128.5 (s, C_6H_6), 128.5 (s, m-C^B), 128.9 (d, $^3J(\text{PC}) = 11.8$ Hz; m-C^A), 131.0 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, p = C^D), 132.0 (d, $^2J(\text{PC}) = 14.2$ Hz; m-C^C), 132.1 (s, p-C^A), 132.6 (d, $^2J(\text{PC}) = 10.4$ Hz, o-C^D), 134.1 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.5$ Hz; o-C^A), 134.1 (d, $^4J(\text{PC}) = 76.3$ Hz; i-C^D), 136.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 3.8$ Hz; o-C^B), 141.3 (d, $^3J(\text{PC}) = 15.2$ Hz; i-C^B), 151.6 (dd, $^2J(\text{PC}) = 13.7$ Hz, $^4J(\text{PC}) = 2.4$ Hz; i-C^C); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 10.5$ (s, 50%), 33.3 (s, 47%), d, 3% (1 $J(\text{SeP}) = 718.5$ Hz), (C_6H_6): $\delta = 10.1$, 34.3 ($^1J(\text{SeP}) = 735.4$ Hz); $^{11}\text{Se}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -258.9$ (d, $^1J(\text{SeP}) = 712.2$ Hz).

Eingegangen am 7. Oktober 1993 [Z 6398]

- [1] K.-H. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 197–198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 173–174; K.-H. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8486–8494; K.-H. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1976**, 6, 177–189.
- [2] A. Schmidpeter, G. Jochum, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 471–474.
- [3] Die Bildung von **3** aus **1** erinnert an die Herz-Reaktion, in der aus Anilin und Dischwefeldichlorid das 1,2,3-Benzodithiazoliumchlorid entsteht: W. K. Warburton, *Chem. Rev.* **1957**, 57, 1011–1020.
- [4] H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E1, **1982**, S. 616–782.
- [5] Über eine AlCl_3 -induzierte, reversible intramolekulare Addition an die *ortho*-Position eines Ylid-Phenylrestes wurde kürzlich berichtet; durch eine nachträgliche, basenkatalysierte Protonenverschiebung wird daraus schließlich eine Substitution: U. Heim, H. Pritzkow, U. Fleischer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1400–1402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1359–1361.
- [6] A. Hinke, W. Kuchen, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3003–3010.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **3b** $\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$: rote Platten, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{P}_3$, $M = 728.4$, Kristallgröße $0.35 \times 0.17 \times 0.55$ mm³, triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$: $a = 9.997(4)$, $b = 10.245(5)$, $c = 18.306(8)$ Å, $\alpha = 101.91(4)$, $\beta = 95.47(3)$, $\gamma = 111.72(3)$, $V = 1673.6(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.445$ g cm⁻³, $F(000) = 736$, $\mu = 25.63$ cm⁻¹. Mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (MoK_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden im Bereich $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$ in $h, \pm k, \pm l$, im ω -Scan 5659 Reflexe gemessen, davon 5273 unabhängige und 3620 mit $F > 3.0 \sigma (F)$ ermittelt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome (Atome in berechneten Lagen und mit Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen) und zu $R = 0.048$ und $R_w = 0.046$ verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57824 angefordert werden.
- [8] Für PBr_3 wurde durch Elektronenbeugung ein P-Br-Abstand von 2.220 Å ermittelt: K. Kuchitsu, T. Shibata, A. Yokozeki, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2584–2587.

- [9] Unter dem Einfluß von zwei Ylidgruppierungen am Phosphor werden P^{III} -Halogen-Bindungen ionisch [2, 15].
 - [10] Vergleiche dazu die Verlängerung von C-Halogen-Bindungen in cyclischen α -Halogenethern im Zusammenhang mit dem anomeren Effekt: A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, 1983, S. 37, 52.
 - [11] M. Yoshifuji in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 321–337.
 - [12] Während 1,3-Diphosphole bereits als eine gut untersuchte Verbindungsklasse gelten können, sind die Verbindungen **6** die ersten Beispiele für ein freies 1,2-Diphosphol; bislang ist dieses Ringsystem nur in der Koordinationsphäre von Fe synthetisiert worden und in Form von 1,2-Diphosphaferrocenen bekannt: L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stammert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1293–1295; E. Niecke, D. Schmidt, *ibid.* 1991, 1659–1660.
 - [13] G. Jochum, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1117–1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1089–1091. Die Bildung von **6** wird hier noch nicht beschrieben.
 - [14] M. R. Mazières, K. Rauzy, J. Bellan, M. Sanchez, G. Pfister-Guillouzo, A. Senio, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1993, 76, 45–48.
 - [15] A. Schmidpeter, M. Thiele, *Angew. Chem.* 1991, 103, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 308–310.
 - [16] Vor kurzem wurde die Verknüpfung zweier Moleküle **7** unter formaler Hydridabspaltung in *para*-Stellung beobachtet: D. Hesse, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* 1992, 125, 833–834.

Synthese und nichtlineare optische Eigenschaften dritter Ordnung eines konjugierten Porphyrinpolymers**

Harry L. Anderson*, Simon J. Martin und
Donal D. C. Bradley*

Materialien mit großer optischer Nichtlinearität dritter Ordnung sind möglicherweise für die Herstellung schneller optischer Schalter nützlich, jedoch weisen sehr wenige Materialien eine ausreichend hohe Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ auf. Es besteht ein spezieller Bedarf an Materialien mit hohem $\chi^{(3)}$ ($> 10^{-8}$ esu) im nahen Infrarotbereich (ca. 1 μm Wellenlänge) für Telekommunikationsschalter. Die molekularen Merkmale eines Materials mit hohem $\chi^{(3)}$ werden wenig verstanden; sowohl lange Konjugationslängen als auch kleine HOMO-LUMO-Abstände scheinen wichtig zu sein^[1]. Porphyrine sind aufgrund ihres großen polarisierbaren π -Elektronensystems vielversprechende Bausteine für Materialien mit hohem $\chi^{(3)}$. Wir berichten hier über die Synthese eines konjugierten Porphyrinpolymers **1**, das eine ungewöhnlich hohe Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ aufweist. Das Elektroabsorptionsspektrum (Stark-Effekt) von **1** ist sehr viel intensiver als das der niedermolekularen Modellverbindungen **2** (Dimer) und **3** (Monomer).

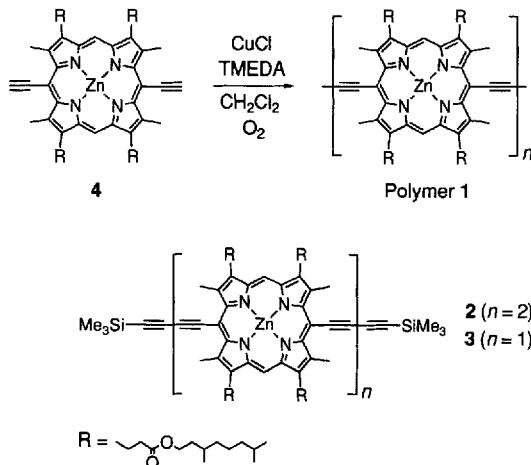
- [*] Dr. H. L. Anderson [+]
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)
- Dr. D. D. C. Bradley [+], S. J. Martin
Cavendish Laboratory
Madingley Road, GB-Cambridge CB30HE (Großbritannien)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Physics, University of Sheffield, Hicks Building
Hounsfield Road, GB-Sheffield S3 7RH (Großbritannien)
Telefax: Int. + 742/728079

[**] Diese Arbeit wurde vom Magdalene College, Cambridge, der Firma Toshiba und dem European Office of Aerospace Research and Development (EOARD) gefördert. Wir danken Dr. J. K. M. Sanders für Unterstützung.

1 ist das erste lösliche konjugierte Porphyrinpolymer. Kan-tenverknüpfte konjugierte Porphyrinoligomere und ein unlösliches Polymer wurden bereits früher synthetisiert^[22]. Koordinationspolymere, in denen die Metallocporphyrine face-to-face angeordnet sind, wurden ebenfalls erforscht^[33]; diese weisen eine erheblich geringere intermakrocyclische elektronische Kopp-lung auf als das Polymer **1** mit den π -Systemen edge-to-edge. **1** wurde durch eine Glaser-Hay-Kupplung des *meso*-Diethylzink-porphyrins **4** synthetisiert^[44]. Hays Kupplungsbedingungen



wurden ursprünglich für die Polymersynthese^[5] entwickelt und früher benutzt, um aus einfachen Heterocyclen konjugierte Polymere hoher Molekülmasse herzustellen^[6]. Polymer **1** ist in chlorierten Lösungsmitteln in Gegenwart eines Liganden wie Pyridin, der an Zink koordinieren kann, außerordentlich gut löslich. Lösungen des Polymers sind viskos, weshalb seine NMR-Signale verbreitert werden; bei 100 °C betragen die ¹H-NMR-Linienbreiten (in C₂D₂Cl₄/C₅D₅N) ca. 65 Hz, jedoch sind die erwarteten Merkmale charakteristisch, einschließlich des Signals für *meso*-Protonen bei δ = 10.1. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt scharfe Signale für die beweglichen Seitenkettenkohlenstoffatome (ca. 3 Hz Linienbreite) und breitere Signale für die Pyrrolringe, die Ringmethyl- und die Propanoatmethylengruppen (ca. 30 Hz); die Acetylen- und die *meso*-Kohlenstoffatome des Polymerrückgrats sind noch breiter (ca. 50 Hz) und schwierig zuzuordnen. Die Ähnlichkeiten zwischen chemischen Verschiebungen des Polymers und denen der Modellverbindungen **2** und **3** stützen die vorgeschlagene Struktur. Die NMR-Linienbreiten und die hohe intrinsische Viskosität ([η] = 180 ± 10 mL g⁻¹)^[7] stimmen mit einer polymeren Struktur überein. Die Butadiingruppe gibt im IR-Spektrum eine Bande bei 2120 cm⁻¹. Weder im IR- noch im NMR-Spektrum sind Signale von Acetylenendgruppen zu finden, was auf einen Polymerisationsgrad von größer als 10 hinweist^[8].

Einfache Porphyrine wie Zinkoktaethylporphyrin (ZnOEP) zeigen zwei $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbanden: eine Soret- oder B-Bande bei ca. 400 nm und eine schwächere Q-Bande bei ca. 600 nm^[91]. Das Absorptionsspektrum von Polymer 1 in Lösung wird in Abbildung 1 mit dem des Dimers 2 und dem des Monomers 4 verglichen. Nimmt die Konjugationslänge zu, führt dies zu einer starken Rotverschiebung und zur Verstärkung der Q-Bande; im Polymer ist dies der intensivste Peak, und er erscheint im Infraroten. Auch die Q-Bande des bisacetylenischen Monomers 4 ist im Vergleich zu der von ZnOEP rotverschoben und intensiviert. Dies geht aus den Dipolstärken^[10] pro Porphyrineinheit und den Energien der Banden aus Tabelle 1 hervor. Die Soret-Dipol-