

Heliumstrom kurz vor der Reaktion aktiviert. Das Katalysatorbett wurde unmittelbar nach dem Quenchen isoliert und in einer Glovebox in einen MAS-NMR-Rotor überführt, der dort bei Raumtemperatur verschlossen wurde. Zu keiner Zeit war die Probe der Atmosphäre ausgesetzt. Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 75.4 MHz mit Kreuzpolarisation auf einem Chemagnetics-CMX-300-Spektrometer gemessen.

Eingegangen am 28. Oktober 1997 [Z11090]

Stichwörter: Carbokationen • Heterogene Katalyse • Mikroreaktoren • NMR-Spektroskopie • Zeolithe

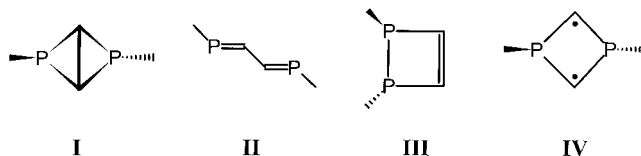
- [1] National Research Council, *Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington, DC, **1992**.
- [2] J. F. Haw in *NMR Techniques in Catalysis* (Hrsg.: A. Bell, A. Pines), Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [3] J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 259–267.
- [4] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**.
- [5] P. W. Goguen, J. F. Haw, *J. Catal.* **1996**, 161, 870–872.
- [6] M. Hunger, T. Horvath, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1423–1424.
- [7] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 291–296.
- [8] D. B. Ferguson, J. F. Haw, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3342–3348.
- [9] T. Mildner, H. Ernst, D. Freude, W. F. Hölderich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4258–4262.
- [10] R. C. Bray, *Biochem. J.* **1961**, 81, 189–193.
- [11] T. Xu, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1962–1972.
- [12] J. F. Haw, B. R. Richardson, I. S. Oshiro, N. L. Lazo, J. A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2052–2058.

Valenzisomerisierung im Festkörper: vom 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl zum 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet**

Olaf Schmidt, André Fuchs, Dietrich Gudat,
Martin Nieger, Wilfried Hoffbauer, Edgar Niecke* und
Wolfgang W. Schoeller*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

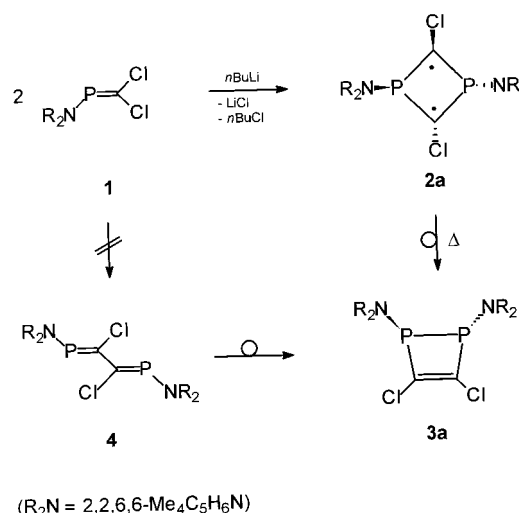
Viergliedrige $\text{P}_2\text{C}_2\text{R}_4$ -Heterocyclus sind als Synthesebausteine sowohl für die Organophosphor- als auch für die Organometallchemie von großem Interesse.^[1] Unter den bisher beschriebenen Valenzisomeren dieses Typs – 2,4-Diphosphabicyclobutan **I**, 1,4-Diphosphabutadien **II** und 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet **III** – weist das bicyclische System die geringste und das 1,2-Diphosphet die größte Stabilität auf.^[2] Folgerichtig verläuft der bedeutendste Syntheseweg zu **III**



über die Valenzisomerisierung von 1,4-Diphosphabutadienen.^[3]

Kürzlich gelang uns der Nachweis eines diradikalischen 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls vom Typ **IV**, das ein weiteres Valenzisomer zu **I–III** ist.^[4] Obwohl Verbindungen des Typs **IV** weniger stabil sind als die des Typs **I**, sind sie existenzfähig und isolierbar, da die Isomerisierung zu **I** über die Bildung einer transannularen C-C-Bindung nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten ist. Um mehr Einsicht in die Chemie derartiger Diradikale zu erhalten, waren Untersuchungen mit an den Phosphorzentren aminosubstituierten Derivaten von Interesse, die infolge einer erhöhten Inversionsbarriere an den Phosphorzentren und der damit verbundenen Schwächung der Elektronendelokalisierung im P_2C_4 -Cyclyus einen stärker ausgeprägten Diradikalcharakter aufweisen sollten. Wir berichten hier über die Synthese eines 1,3-Diamino-1,3-diphosphacyclobutan-2,4-diyls und dessen Valenzisomerisierung im Festkörper zu einem 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet, für die nach theoretischen Untersuchungen ein über eine Phosphanylcarben-Zwischenstufe verlaufender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen wird.

Die Umsetzung des Amino(dichlormethylen)phosphans $\text{R}_2\text{NP}=\text{CCl}_2$ **1** ($\text{R}_2\text{N} = 2,2,6,6\text{-Me}_4\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$)^[5] mit $t\text{BuLi}$ (0.5 Äquiv.) unter Bedingungen, die den bei der Herstellung von $[(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{PC}(\text{Cl})_2]_2$ **2b**^[4] verwendeten ähnelten (-110°C , THF, 4 h Rühren bei -80°C), führte zur Bildung eines tiefvioletten Niederschlags, der nach Filtration bei -80°C in 70 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 1).^[6]



Schema 1. Synthese von **3a**.

Durch Umkristallisieren aus Toluol bei -30°C entstanden farblose Kristalle, mit deren Lösungen MS- (m/z 436, $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2$) und ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta = 17.4(\text{s})$) erhalten wurden, die mit der erwarteten Konstitution des 1,3-Diamino-1,3-diphosphacyclobutan-2,4-diyls **2a** in Einklang waren. Im

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. O. Schmidt, Dr. A. Fuchs, Priv.-Doz. Dr. D. Gudat, Dr. M. Nieger, Dr. W. Hoffbauer Institut für Anorganische Chemie der Universität D-53121 Bonn Fax: (+49)228-735327 Prof. Dr. W. W. Schoeller Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Unterschied zu **2b** waren ^{13}C -NMR-Spektren zufolge die Ringkohlenstoffatome in **2a** stark entschirmt ($\delta(\mathbf{2a}) = 129.3$, $\delta(\mathbf{2b}) = 98.8^{[4]}$), und die Abweichungen von einem idealen 1:2:1-Triplett deuteten auf ein $\text{AA}'\text{X}$ - ($\Sigma J_{\text{CP}} = 13.4 \text{ Hz}$) anstelle eines A_2X -Spinsystems hin. $^{[7]}$ Ein derartiges Spektrum stimmt mit dem Vorliegen des 1,2-Dihydro-1,2-diphosphets **3a** $^{[21]}$ überein, aber nicht mit dem des Diradikals **2a**.

Diese Konstitution wurde röntgenstrukturanalytisch $^{[8]}$ bestätigt: In Abbildung 1 ist der gefaltete P_2C_2 -Vierring gezeigt, in dem sich die Phosphoratome in 1,2-Position befinden, der P1-C1-C2-P2 -Diederwinkel $-24.4(3)^\circ$ beträgt und eine leicht verdrehte C-C -Doppelbindung vorliegt. Die Pyramidalisie-

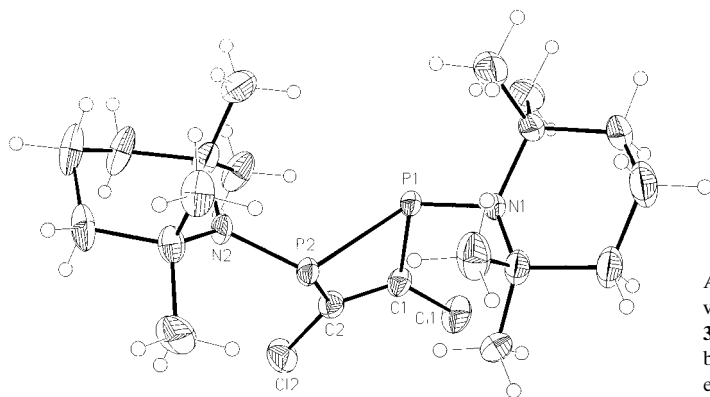


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel $^\circ$ und Torsionswinkel $^\circ$: P1-P2 232.5(1), P1-C1 179.7(4), P2-C2 180.7(4), C1-C2 134.4(5), P1-N1 169.6(3), P2-N2 168.8(3), C1-C11 171.9(3), C2-C12 171.0(4); P2-P1-C1 73.1(1), P1-P2-C2 73.1(1), P1-C1-C2 104.2(2), C1-C2-P2 103.4(3), P2-P1-N1 118.0(1), C1-P1-N1 111.2(2), P1-P2-N2 118.7(1), C2-P2-N2 111.3(2), P1-C1-C11 128.6(2), C2-C1-C11 127.1(3), P2-C2-C12 128.9(2), C1-C2-C12 127.5(3); P1-C1-C2-P2 $-24.4(3)$, C11-C1-C2-C12 $-15.1(5)$, C1-P1-P2-C2 $-14.3(2)$, N1-P1-P2-N2 134.9(2), P2-P1-C1-C2 19.1(2), P1-P2-C2-C1 18.9(2).

rung an den Phosphoratomen – die Summen der Valenzwinkel an P1 und P2 betragen 302 bzw. 303° – ist typisch für gesättigte Phosphor(III)-Zentren, und die sterische Belastung wird durch die *trans*-Anordnung der sperrigen Aminosubstituenten verringert. Bemerkenswert ist die im Vergleich zu bekannten P-P-Einfachbindungen in 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten ($219^{[10]}$ bis $225 \text{ pm}^{[11]}$) deutlich längere P1-P2-Bindung ($232.5(1) \text{ pm}$). Die übrigen Bindungslängen und -winkel weisen erwartete Werte auf.

Angesichts der Tatsache, daß 1,2-Dihydro-1,2-diphosphate durch elektrocyclische Ringschlüsse von 1,4-Diphosphabutadienen gebildet werden können, $^{[12]}$ wurde der ursprünglich entstandene violette Niederschlag eingehender untersucht, um das möglicherweise als Zwischenstufe durch reduktive Kupplung $^{[13]}$ von zwei Molekülen **1** entstehende Dien **4** nachzuweisen. Während Röntgenpulverdiagramme keine definierten Reflexe enthielten, was auf eine sehr geringe Kristallinität der Probe hinwies, belegten Festkörper-UV/Vis- und CP/MAS-NMR-Untersuchungen, daß der Niederschlag nicht aus **3a**, sondern aus einer neuartigen Spezies besteht, die demnach als isolierbare Zwischenstufe der Gesamtreaktion anzusehen ist. Zwar weist das hochaufgelöste Massenspektrum (m/z 436.732, ber. 435.731 für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2$) auf das

Vorliegen eines Isomers von **3a** hin, doch sind die charakteristische UV/Vis-Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 567 \text{ nm}$, vgl. $\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$ für **2b** $^{[4]}$) sowie die Ähnlichkeit der isotropen chemischen Verschiebungen der Ringatome in den ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren ($\delta_{\text{iso}} = 18.9$ (^{31}P), 99.0 (^{13}C)) mit denen von **2b** $^{[4]}$ ($\delta_{\text{iso}} = 26.1$ (^{31}P), 100 (^{13}C)) eher mit dem Diradikal **2a** vereinbar als mit einem 1,4-Diphosphadien.

Diese Zuordnung wird weiter dadurch bestätigt, daß die Rotationsseitenbanden in den Festkörper- ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von **2a** (Abb. 2) und **2b** $^{[4]}$ als Singulets erscheinen,

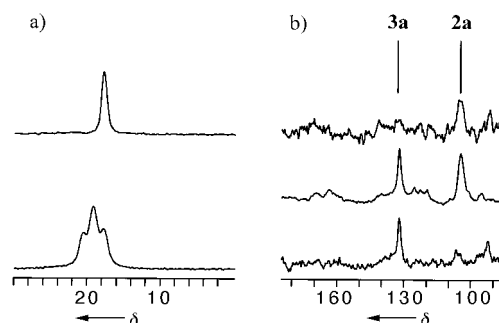


Abb. 2. a) Ausschnitte (isotrope Linie) aus den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von festem **2a** (161.9 MHz , 40 Pulse, MAS-Frequenz 7.044 kHz , oben) und **3a** (umkristallisierte Probe, 40 Pulse, MAS-Frequenz 10.07 kHz , unten). b) Ausschnitt aus dem Olefin-Bereich des ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrums einer frisch präparierten Probe von **2a** bei Raumtemperatur (100 MHz). Oben: 60 Pulse unmittelbar nach der Probenpräparation (Meßzeit 12 min); Mitte: 4000 Pulse, Gesamtmeßzeit 13.33 h; unten: 80 Pulse (Meßzeit 16 min) unmittelbar nach der Langzeitakquisition. Nicht gekennzeichnete Linien sind Rotationsseitenbanden der nicht gezeigten Tetramethylpiperidinyll-Signale. Die Änderung der Intensitäten der markierten Signale zeigt die nahezu vollständige Umlagerung **2a** \rightarrow **3a** während der Dauer des Experiments an.

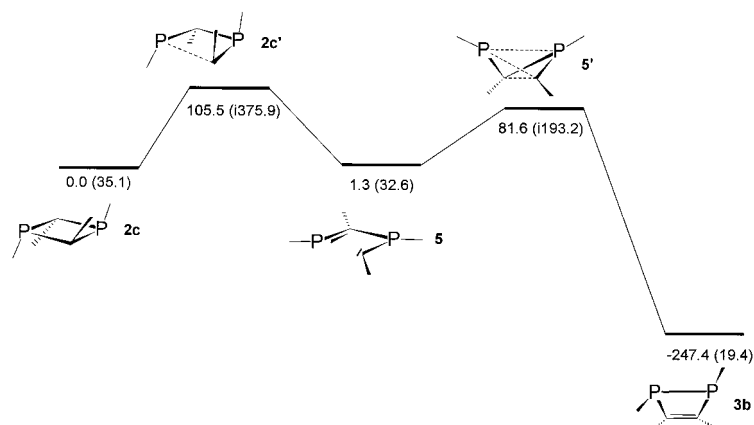
was auf eine parallele Ausrichtung aller drei Hauptachsen der beiden Abschirmungstensoren und damit auf deren Verknüpfung über ein Symmetriezentrum hinweist. $^{[13]}$ Diese Symmetriebedingung kann durch ein Diradikal **IV** erfüllt werden, das nach kristallographischen und theoretischen Untersuchungen $^{[4]}$ molekulare C_i -Symmetrie aufweist, jedoch nicht durch ein Diphosphet **II**, das entweder C_2 - oder C_s -symmetrisch sein kann (in kristallinem **3a** liegt annähernd eine nichtkristallographische C_2 -Symmetrie vor). Die Rotationsseitenbanden im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **3a** erscheinen daher im Unterschied zu denen von **2a** als Multipletts (Abb. 2a), deren Aufspaltung von der Rotationsfrequenz abhängt. Die ^{31}P -Spinpaare können als AB-Systeme klassifiziert werden, wobei die beobachteten Aufspaltungen eine Überlagerung skalarer und residualer dipolarer Kopplungsbeiträge sind. $^{[14]}$

Weiteren Untersuchungen zufolge wird die Umlagerung **2a** \rightarrow **3a** nicht nur durch Behandeln von festem **2a** mit Lösungsmitteln ausgelöst, sondern läuft auch im Festkörper ab. Die Isomerisierung kann anhand der Abnahme der Intensität der langwelligen UV/Vis-Absorptionsbande von **2a** oder ^{31}P - sowie ^{13}C -CP/MAS-NMR-spektroskopisch (Abb. 2b) verfolgt werden. Im Unterschied zu gelösten Proben, bei denen **3a** nahezu spontan quantitativ entsteht, erfordert die Umlagerung im Festkörper bei Raumtemperatur mehrere Tage. Schneller isomerisierten die Proben, wenn

sie erwärmt oder längere Zeit MAS-Bedingungen ausgesetzt wurden (hierbei konnten in weniger als 20 h 90 % der Probenmenge umgesetzt werden, Abb. 2b).

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an **3a** sind mit denen von Ab-initio-Rechnungen auf dem MP2/6-31g(d,p)-Niveau an der Modellverbindung *cyclo*[-(H₂N)P-C-(Cl)=C(Cl)-P(NH₂)-] in Einklang,^[15] die folgende Bindungslängen ergaben: P-P 230.9, C-P 180.8, C=C 136.2 pm. Die gegenüber der Stammverbindung *cyclo*[-(H)P-C(H)=C(H)-P(H)-] **3b** (P-P 222 pm) längere P-P-Bindung der Modellverbindung ist Populationsanalysen zufolge das Resultat einer leichten Erhöhung des p-Charakters der Bindung und geht einher mit entsprechend verkürzten benachbarten P-C-Bindungen.

Um weitere Einblicke in die Valenzisomerisierung von **2a** zu **3a** zu erhalten, wurden neben Ab-initio-Rechnungen an den Stammverbindungen **2c** und **3b** auch die Übergangszustände zwischen diesen Zuständen auf der elektronischen Hyperfläche charakterisiert. Um eine korrekte Behandlung der diradikalischen und anderer offenschaliger Strukturen zu gewährleisten, wurden alle Rechnungen auf dem MCSCF(10,10)/6-31g(d)-Niveau durchgeführt.^[16] Nach den Ergebnissen dieser Rechnungen ist die Isomerisierung von **2c** (¹A_g, C_i-Symmetrie) zu **3b** ein zweistufiger Prozeß über einen weiteren stationären Punkt auf der Hyperfläche, der als das Singulett-Phosphanylcarben **5** identifiziert wurde (Schema 2).^[17] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ($\Delta E = 105.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist die Ringöffnung des Diradikals **2c** zu **5**,



Schema 2. Darstellung der berechneten Strukturen der stationären Punkte und der Übergangszustände auf der elektronischen Hyperfläche der Reaktion von **2c** zu **3b** auf dem MCSCF(10,10)-Niveau. Die relativen Energien sind in kJ mol⁻¹ angegeben, und die Werte in Klammern sind die jeweils niedrigsten Schwingungsfrequenzen. Die Strukturen **2c'** und **5'** sind Übergangszustände und weisen jeweils eine imaginäre Schwingungsfrequenz auf.

dessen Energie nur 1.3 kJ mol⁻¹ höher ist als die von **2c**. Der Übergangszustand für diesen Reaktionsschritt (**2c'**, Schema 2) wird von **2c** aus über den partiellen Bruch einer P-C-Bindung (244.2 pm) und eine konrotatorische Drehung der C(P)-ständigen Wasserstoffatome erreicht. Im Phosphanylcarben **5** ist diese P-C-Bindung vollständig geöffnet ($\delta = 355.7$), und die übrigen Parameter (z.B. P-C-Abstände 164.3, 181.3, 171.6 pm) deuten auf eine planare, butadien-analoge Struktur hin. Eine weitere konrotatorische Bewegung

der P(C)-ständigen Wasserstoffatome führt zum tetraedran-artigen Übergangszustand **5'** (C_i-Symmetrie, ¹A), in dem die neuen P-P- (321.6 pm) und C-C-Bindungen (245.8 pm) bereits teilweise gebildet sind. Das als Endprodukt erhaltene 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet **3b**^[4] weist auf der elektronischen Hyperfläche die niedrigste Energie auf ($-247.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bezogen auf **2c**).

Die MCSCF-Rechnungen weisen auf einen neuartigen Reaktionsweg für die 1,3-Diphosphacyclobutan-(2,4)-diyl \rightarrow 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet-Umlagerung hin: Sie verläuft über ein intermediäres Phosphanylcarben^[18] und erfordert lediglich relativ kleine Änderungen bezüglich der endocyclischen Bindungen während der gesamten Reaktion. Untersuchungen weiterer Aspekte der thermisch induzierten Umlagerung in Lösung^[20] sowie der entsprechenden photochemischen Reaktion sind in Arbeit.

Eingegangen am 23. Oktober 1997 [Z11071]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Diradikale • NMR-Spektroskopie • Phosphorheterocyclen • Valenzisomerisierung

- [1] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* **1986**, 5, 623.
- [2] W. W. Schoeller, U. Tubbesing, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 419.
- [3] R. Appel, V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1923.
- [4] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555.
- [5] A. P. Marchenko, G. N. Koydan, V. A. Oleynik, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58, 1923.
- [6] **2a**: Eine Lösung von *t*BuLi (4.7 mmol, 2.8 mL einer 1.7 M Lösung in Hexan) wurde bei -105°C zu einer Lösung von 2.4 g (9.4 mmol) **1** in 100 mL THF getropft. Die Mischung wurde langsam auf -80°C erwärmt und 4 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen, violetten Feststoffs bei -80°C wurden 1.44 g (70 %) **2a** erhalten. – **3a**: Eine Lösung von *t*BuLi (4.7 mmol, 2.8 mL einer 1.7 M Lösung in Hexan) wurde bei -105°C zu einer Lösung von 2.4 g (9.4 mmol) **1** getropft. Die Mischung wurde langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 mL *n*-Pentan gewaschen und ausgefallenes LiCl abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1.93 g (93 %) **3a** als beige Kristalle (Schmp. $148-149^\circ\text{C}$) erhalten.
- [7] **3a**: ³¹P-NMR (121 MHz, THF, 303 K): $\delta = 18.9$; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.5$ (m, 36H; CH₂, CH₃); ¹³C-NMR (75.47 MHz, C₆D₆, 303 K): $\delta = 129.3$ (pseudo-t, $\Sigma J = 13.4 \text{ Hz}$; C=C), 58.9 (s; CNP), 42.1 (s; CCN), 31.6 (pseudo-t, $\Sigma J = 6.3 \text{ Hz}$; C₂CNP), 17.7 (s, CCCN); UV/Vis (1proz. in BaSO₄): $\lambda_{\text{max}} = 567 \text{ nm}$; MS (40 eV, EI): m/z (%): 436 (22) [M^+], 421 (20) [$M^+ - \text{CH}_3$], 401 (4) [$M^+ - \text{Cl}$], 296 (13) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}$], 230 (20) [$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{CNP}^+$], 126 (37) [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}^+ - \text{CH}_2$], 69 (100) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$]; korrekte Elementaranalyse.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: C₂₀H₃₆Cl₂N₂P₂, $M_r = 437.4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), farblose Kristalle, Abmessungen $0.50 \times 0.18 \times 0.13 \text{ mm}^3$, $a = 11.078(1)$, $b = 14.570(2)$, $c = 14.596(1) \text{ Å}$, $V = 2355.9(4) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.233 \text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 3.81 \text{ mm}^{-1}$, $T = 200(2) \text{ K}$, 5327 gemessene Reflexe, 3833 symmetrie-unabhängige Reflexe wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden)^[9a] und -verfeinerung (Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2 , 236 Parameter) verwendet;^[9b] Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektronen-

dichtebestimmung lokalisiert und mit einem Reitermodell verfeinert ($wR2 = 0.136$, $R1 = 0.051$, für $I > 2\sigma(I)$). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von ψ -Scans durchgeführt; die absolute Struktur konnte nicht verlässlich bestimmt werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100757“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] a) G. M. Sheldrick, SHELXL-86, Universität Göttingen, **1986**; b) SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [10] a) P. Binger, T. Wetling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträsser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207; b) F. Knoch, S. Kramer, U. Zenneck, *Synthesis*, **1996**, *2*, 265.
- [11] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938; b) A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 171.
- [12] C. Charrier, J. Guhlhelm, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3.
- [13] S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1995**, 747.
- [14] Siehe auch: a) G. Wu, R. E. Wasylshen, R. D. Curtis, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 863; b) K. Eichele, G. Wu, R. E. Wasylshen, *J. Magn. Reson. A* **1993**, *101*, 157, zit. Lit. Unter Berücksichtigung der in Lit.^[13a] aufgeführten Einschränkungen wurden aus den MAS-NMR-Spektren die folgenden Hauptwerte der Abschirmungstensoren der Phosphor- atome erhalten: **2a**: $\delta_{11} = 150$, $\delta_{22} = 85$, $\delta_{33} = -181$; **3a**: $\delta_{11} = 170$, $\delta_{22} = 72$, $\delta_{33} = -185$.
- [15] Die Energieoptimierungen auf dem MP2-Niveau wurden mit dem Gaussian-Programmpaket durchgeführt: Gaussian 94 (Revision D4), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [16] Die MCSCF-Rechnungen wurden mit dem GAMESS-Programmpaket durchgeführt: M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nyugen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52; M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nyugen, S. Su, T. I. Windus, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. Der aktive Raum für den MCSCF-Ansatz umfaßte mit dem HOMO, dem LUMO und den vier Ringorbitalen der P_2C_2 -Einheit insgesamt fünf besetzte und fünf unbesetzte Orbitale.
- [17] Alle stationären Punkte auf der elektronischen Hyperfläche wurden durch Schwingungsanalysen auf der Basis einer numerischen Differenzierung der Gradienten 1. Ordnung charakterisiert. Die Energie-minima weisen danach ausschließlich positive Schwingungsfrequenzen und die beiden Übergangszustände jeweils eine imaginäre Schwingungsfrequenz auf. Die Energiewerte wurden als um die Nullpunktswerte korrigierte MCSCF-Energie angegeben.
- [18] Ein stabiles Phosphanylcarben ist bekannt:^[19] das Auftreten einer Phosphanylcarben-Zwischenstufe wurde bei der thermischen Umlagerung des 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls **2b** zu einem isomeren 1,3-Diphosphapropen angenommen.^[4]
- [19] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [20] E. Niecke, O. Schmidt, W. W. Schoeller, G. Bertrand, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Alternative Synthese von **3a**: N. Cénac, A. Chrostowska, J.-M. Sotiropoulos, B. Bonnadien, A. Igau, G. Pfister-Guillouzo, J.-P. Majosch, *Organometallics* **1977**, *16*, 4551–4556.

Intensiv-Farbstoffe durch Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen: di- und trifluorophore Perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximide)**

Heinz Langhals* und Wolfgang Jona

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Die UV/Vis-Spektren von Farbstoffen werden üblicherweise durch das Einführen geeigneter Substituenten oder durch eine Abwandlung des Chromophors gesteuert. Eine interessante Alternative dazu ist, mehrere identische Chromophore in direkte Wechselwirkung treten zu lassen – hierdurch sind ausgeprägte Farbeffekte zu erwarten. Als Basis-Chromophor haben wir die Perylentetracarbonsäurediimide **1** gewählt, die sich unter anderem durch ihre außergewöhnlich große chemische und photochemische Beständigkeit und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen.^[1] Darüber hinaus basiert die Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei **1** auf nur einem elektronischen Übergang,^[2] und an den Stickstoffatomen von **1** liegen im HOMO und im LUMO Orbitalknoten^[3] vor, weshalb diese Positionen ideal für eine Verknüpfung sind. Der dort „abgeschlossene Chromophor“ wird nur vernachlässigbar wenig von Substituenten beeinflusst. Eine Verknüpfung von zwei Einheiten **1** über längere Spacer brachte keine nennenswerten Veränderungen in den UV/Vis-Spektren,^[4–6] erst eine erhebliche Überlappung führte zu einer ausgeprägten, langwellig verschobenen Excitonenbande.^[7, 8]

Hier soll nun versucht werden, die Wechselwirkungen so auszugleichen, daß gerade noch eine Excitonenbande resultiert, indem zwei Chromophore bis auf den Abstand einer Einfachbindung linear angenähert werden. Unerwünschte konjugative Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren lassen sich durch eine orthogonale Anordnung und eine Verknüpfung an den Stickstoffatomen (Orbitalknoten) verhindern.

Die Ausgangsverbindungen für die Synthese solcher Polychromophore sind lösliche Perylendiimide **3** mit einer freien Aminogruppe an einem der Stickstoffatome. Diese lassen sich glatt durch die Umsetzung von Perylananhydridimiden^[4] **2** mit Hydrazin oder Hydraziniumsalzen unter moderaten Reaktionsbedingungen (100–130 °C, 0,5–1 h) in geschmolzenem Imidazol synthetisieren (Schema 1). Die Aminoimide **3** werden mit **2** zu den dichromophoren Perylenen **5** kondensiert. Diese entstehen sogar direkt aus **2** und Hydrazin, wenn die Edukte genau im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 eingesetzt werden. Da nur geringe Mengen an Hydrazin oder Hydraziniumsalz benötigt werden, erfordert dies eine große präparative Sorgfalt. Ein Überschuß an Anhydriden führt zu Ausbeuteverlusten und ein Überschuß an Hydrazin hauptsächlich zur Bildung von **3**. Als gut zu dosierende Hydrazinquelle hat sich Hydraziniumsulfat bewährt.

[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dr. W. Jona
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-80333 München
Fax: (+49) 89-5902-483
E-mail: Langhals@lrz.uni-muenchen.de

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