

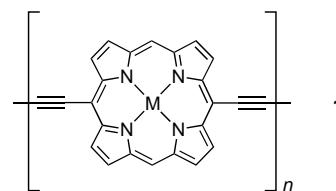
- [1] a) W. K. Musker, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 200–206; b) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1605–1618.
- [2] a) W. K. Musker, T. L. Wolford, P. B. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6416–6421; b) M. Tamaoki, M. Serita, Y. Shiratori, K. Itoh, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6052–6058.
- [3] H. Fujihara, Y. Takaguchi, T. Ninoi, T. Erata, N. Furukawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 2583–2584.
- [4] K. L. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon & Breach, New York, **1974**, S. 187–188.
- [5] a) C. S. Mancinelli, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 113–125; b) V. I. Naddaka, K. V. Avenesyan, M. L. Cherkinskaya, V. I. Minkin, *Zh. Org. Khim.* **1987**, *23*, 885–886; c) I. D. Sadekov, A. A. Maksimento, B. B. Rivkin, V. I. Minkin, *Zh. Obsch. Khim.* **1989**, *59*, 2015–2021; d) P. Magnus, M. B. Roe, V. Lynch, C. Hulme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1609–1610.
- [6] Die einzige Ausnahme beschreiben E. A. Meyers et al. Die Reaktion von Phenoxatellurin mit dessen Dinitrat in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur liefert Bisphenoxatelluronium-dinitrat: M. M. Mangion, M. R. Smith, E. A. Meyers, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 543–549.
- [7] Das Schicksal des N-Atoms von NO ist zur Zeit noch ungewiß. Das ESR-Spektrum des Reaktionsgemisches enthält unter den gleichen Bedingungen keine Signale, wahrscheinlich wegen der Instabilität eines Radikalations von **1** oder einer sehr schnellen Reaktion. Zum ähnlichen isolierbaren Te^{III} -Radikalation von $\text{Te}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ siehe: M. Björgvinsson, T. Heinze, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1671–1672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1677–1678.
- [8] Wir berichteten, daß 1,5-Ditelluracyclooctan, bei dem die beiden Te-Atome nebeneinanderliegen, mit NOBF_4 (2 Äquiv.) zum stabilen Ditellura-Dikation reagiert (H. Fujihara, T. Ninoi, R. Akaishi, T. Erata, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4537–4540). Durch Dimerisierung zweier Radikalationen von **1** kann bei der vorliegenden Reaktion auch intermolekular ein Ditellura-Dikation entstehen, das im deutlichen Unterschied hierzu wegen einer flexiblen Konformation sehr instabil wäre und daher mit NO zu **3a** reagieren könnte.
- [9] Die Reaktion von **2** mit Tf_2O (0.5 Äquiv.) lieferte **3b** in sehr geringer Ausbeute (ca. 16%). Dieser Unterschied könnte teilweise darauf zurückzuführen sein, daß die Reaktivität von **2** gegenüber einem Diaryl(trifluormethansulfonyloxy)telluronium-Salz, das zunächst gebildet werden könnte, geringer ist als die von **1**.
- [10] Beide Reaktionen wurden in CH_3CN ohne O_2 ESR-spektroskopisch verfolgt. Es traten jedoch keine ESR-Signale auf. Selbst wenn Radikalationen entstünden, lägen sie nur in sehr niedrigen Konzentrationen vor.
- [11] Diphenylsulfoxid reagiert mit Tf_2O unter Bildung eines Diphenyl-(trifluormethansulfonyloxy)sulfonium-Salzes: B. A. Garcia, J. L. Poole, D. Y. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7597–7598.
- [12] Zu Diaryltelluriumbis(trifluoracetat) siehe: Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 49–52.
- [13] Dimethylsulfid reagiert mit Tf_2O unter Bildung eines Dimethyl(trifluormethansulfonyl)sulfonium-Salzes: V. G. Nenajdenko, P. V. Vertelezkij, A. B. Koldobskij, I. V. Alabugin, E. S. Balenkova, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2483–2486.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **3b**: Kristallabmessungen $0.15 \times 0.25 \times 0.30$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.318(4)$ Å, $b = 18.319(7)$ Å, $c = 14.871(4)$ Å, $\beta = 104.01(2)$ °, $V = 3520(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.76 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.9$ °. Rigaku-AFC-7R-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\omega/2\theta$ -Scan, $T = 253$ K, 5330 gemessene Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskoeffizient 18.5 cm^{-1} , halbempirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans; Transmissionsfaktoren 0.60–1.00), Direkte Methoden (SIR92), Programm paket teXsan (1992), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung (F), 2893 beobachtete Reflexe ($I > 3.0\sigma(I)$), 424 Parameter, Wasserstoffatome wurden in das Strukturmodell einbezogen, aber nicht verfeinert, $R = 0.036$, $R_w = 0.039$, Restelektronendichte $0.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100642“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] Bei Verbindungen mit Elementen der Gruppe 15 (E = Sb, Bi) sind Insertionen von O_2 -Molekülen in die E-E-Bindung beschrieben worden: a) F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369; b) H. J. Breunig, T. Krüger, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 654–655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 615–617.

Verstärkte elektronische Konjugation in Porphyrin-Anthracen-Porphyrin-Ketten**

Peter N. Taylor, Andrew P. Wylie, Juhani Huuskonen und Harry L. Anderson*

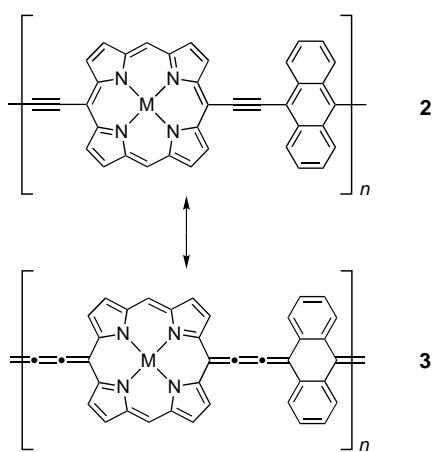
Porphyrin-Polymeren wie **1** (im Formelbild sind die Seitenketten nicht abgebildet) zeigen aufgrund ihrer starken elektronischen Konjugation ein ausgeprägtes nichtlineares opti-



sches (NLO-)Verhalten dritter Ordnung.^[1] Dies könnte bei der Entwicklung elektrooptischer Modulatoren für die Telekommunikation nützlich sein, aber selbst bei **1** ist der NLO-Koeffizient $\chi^{[3]}$ für praktische Zwecke zu klein. Wir suchen deshalb nach einem Zugang zu noch stärker konjugierten Porphyrin-Polymeren. Nach Müllen verkleinert der Einbau von 9,10-Anthrylen-Einheiten in konjugierten Polymeren die Bandlücke, indem der Energieunterschied zwischen der aromatischen und der chinoiden Grenzstruktur verringert wird.^[2] Daher sollte die Konjugation im Anthracen/Porphyrin-Polymer **2** stärker sein als in **1**, da die Anthrylen-Einheiten die Chinon/Kumulen-Grenzstruktur **3** stabilisieren. 9,10-Die-thinylanthracen-Einheiten sind außerdem wegen ihrer intensiven Fluoreszenz und ihrer möglichen Elektrolumineszenz interessant, und es wurden bereits einige konjugierte Polymere mit solchen Einheiten synthetisiert.^[3] Wir zeigen hier anhand von Modell-Oligomeren, daß 9,10-Die-thinylanthracen-Brücken eine stärkere Konjugation zwischen Por-

[*] Dr. H. L. Anderson, Dr. P. N. Taylor, A. P. Wylie, Dr. J. Huuskonen
Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford
South Parks Road, GB-Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-275674
E-mail: harry.anderson@chem.ox.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien), der Finnish Academy und der Emil Aaltonen Foundation gefördert. Wir danken dem EPSRC Mass Spectrometry Service in Swansea für die Anfertigung von FAB-Massenspektren, der Abteilung „Chemical Crystallography“ der University of Oxford (insbesondere Dr. D. J. Watkin) für die kristallographischen Arbeiten, Dr. Garry Rumbles für nützliche Diskussionen und die Fluoreszenzmessungen am Department of Chemistry des Imperial College in London, der Micromass UK Ltd. für die MALDI-TOF-Massenspektrometerzeit und Dr. R. T. Aplin für die Anfertigung der MALDI-TOF-Massenspektren.



phyrin-Einheiten, die über die *meso*-Positionen verbunden sind, bewirken als Butadiin-, 1,4-Diethinylbenzol- oder 2,5-Diethinylthiophen-Brücken.

Es existieren zahlreiche Verbindungen, in denen Porphyrin- und Anthraceneinheiten entweder direkt^[4] oder über gesättigte,^[5] polyenartige^[6] oder aromatische^[7] Brücken verknüpft sind. Nur wenige davon weisen eine nennenswerte Porphyrin-Anthracen-Konjugation auf, denn die meisten ungesättigten Brücken liegen wegen sterischer Hinderungen nicht in der Porphyrin-Ebene. Eine wirksame π -Konjugation via *meso*-Substitution eines Porphyrins lässt sich nur über Alkinyl-Substituenten etablieren. Marx und Breitmaier berichteten über ein Porphyrin, das über Alkinylgruppen mit der Position 1 von Anthracen verbunden ist;^[8] jedoch ist die für **2/3** gezeigte Resonanz in einem solchen System nicht realisierbar.

Um einen Zugang zu konjugierten Anthracen/Porphyrin-Oligomeren zu erhalten, synthetisierten wir zunächst das Monoporphyrinderivat **4** auf zwei Wegen (Schema 1). Durch Kondensation des Aldehyds **5**^[9] mit (3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-

di(pyrrol-2-yl)methan **6**^[10] und anschließende Oxidation und Metallierung erhielten wir **4** in einer Ausbeute von 8% (bezogen auf **6**). Da die Porphyrinogen-Zwischenstufe zu säurekatalysierten Umlagerungen neigt, mußte eine kurze Reaktionszeit (3 min) eingehalten werden. Der zweite Weg führt über eine palladiumkatalysierte Kupplung zu **4**. Das 5,15-Diethinylporphyrin **7** (aus **6** gemäß Lit.^[10] in 26% Ausbeute hergestellt) wurde in einer abgewandelten Heck-Reaktion mit überschüssigem 9,10-Diodanthracen **8**^[11] zu **9** umgesetzt und dieses unter ähnlichen Bedingungen mit Triisopropylsilylacetylen in 5% Ausbeute (bezogen auf **7**) zu **4** gekuppelt.

Das UV/Vis-Spektrum von **4** ist in Abbildung 1 den Spektren der Vergleichssubstanzen **10** und **11** gegenübergestellt. Im Gegensatz zu anderen Verbindungen aus Porphyrin-

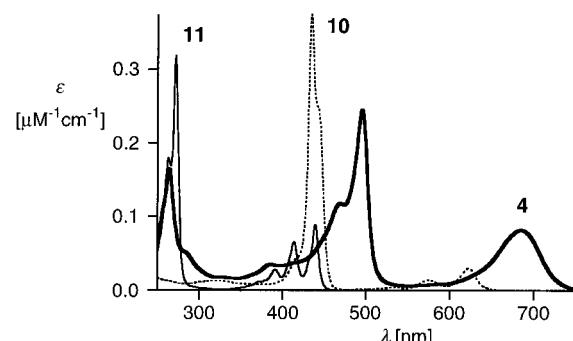
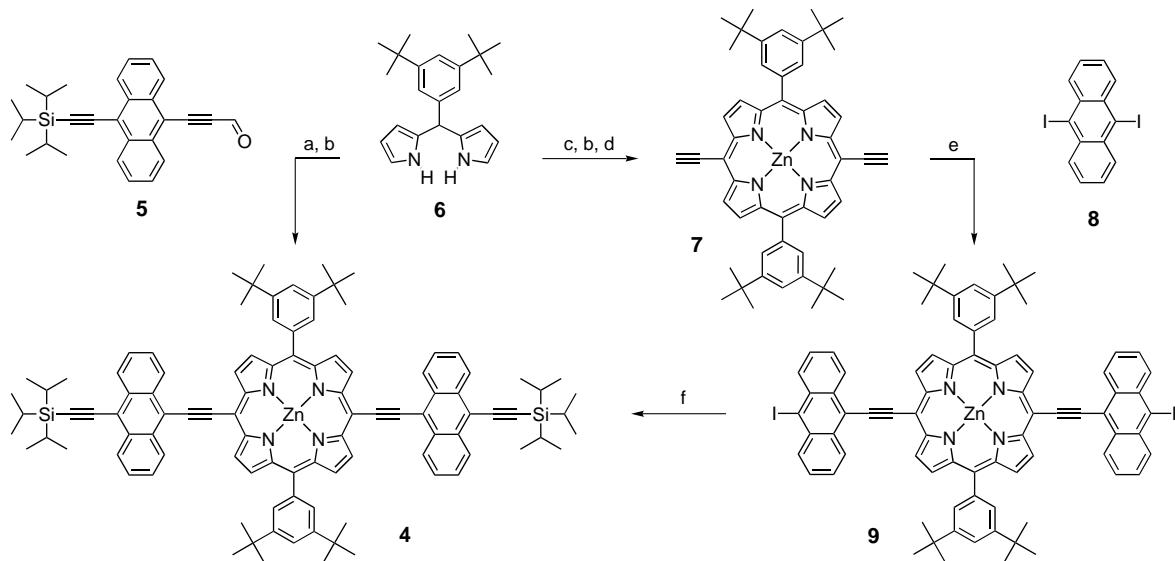
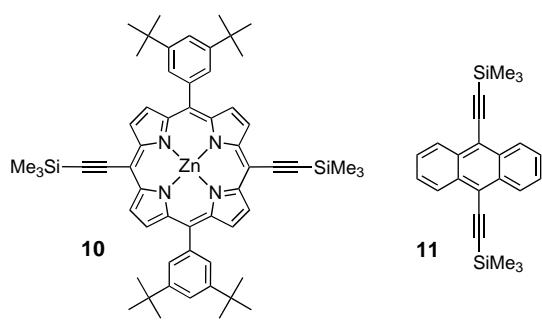


Abb. 1. Absorptionspektren von **4**, **10** und **11** in CH_2Cl_2 . Das Spektrum von **11** ist um den Faktor 2 überhöht dargestellt.

und Anthracen-Einheiten unterscheidet sich das Absorptionsspektrum von **4** stark von den Spektren seiner Untereinheiten. Der S_0 - S_3 -Übergang des Anthracens bei 264 nm ist in **4** außerordentlich schwach ausgeprägt, die S_0 - S_2 -Absorption (B-Bande, Soret-Bande) und die S_0 - S_1 -Absorption (Q-Bande)



Schema 1. a) **5**, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , dann DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon), 9%; b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 90%; c) $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{CHO}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , dann DDQ, 30%; d) Bu_4NF , CH_2Cl_2 , 95%; e) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, THF, dann ZnCl_2 , dann **8**, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ($\text{dba} = 1,3$ -Dibenzylidenacetone), AsPh_3 , 13%; f) $i\text{Pr}_3\text{SiC}_2\text{ZnCl}$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, AsPh_3 , 39%.



des Porphyrins sind hingegen ungewöhnlich intensiv, wie die Oszillatorkräfte f_B und f_Q in Tabelle 1 zeigen. Die allgemeine Erhöhung der Oszillatorkraft läßt sich mit der

Tabelle 1. Daten der Elektronenspektren.^[a]

Porphyrin	λ_B [nm]	λ_Q [nm]	λ_f [nm]	Φ_f	f_B	f_Q
10	436	578, 625	629	0.025	1.2	0.12
4	469, 496	685	710	0.048	1.9	0.40
13	441, 531	706	764	0.052	1.2	0.35
14	458, 494	675, 741	749	0.055	1.2	0.23
15	455	686	693	0.043	1.4	0.25
16	456, 496	704	719	0.053	1.4	0.23

[a] Die Spektren wurden in CH_2Cl_2 (**4**, **10**) oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (99/1, **13–16**) gemessen. λ_B und λ_Q sind jeweils die Absorptionsmaxima λ_{\max} ; f_B und f_Q sind die Oszillatorkräfte^[12] pro Porphyringruppe; Φ_f ist die Fluoreszenz-Quantenausbeute.^[13]

Erweiterung des Porphyrin-Chromophors erklären, während die Intensivierung der Q-Bande wahrscheinlich auf eine Schwächung der a_{1u} - a_{2u} -Entartung zurückzuführen ist.^[11] Eine Anregung von **4** bei 264 oder 496 nm führt zu einer Emission bei 710 nm, wobei Anregungs- und Absorptionsspektrum gut übereinstimmen. Dies weist auf einen quantitativen Energietransfer von der Anthracen- zur Porphyrin-Einheit hin.

Die Bindungslängen in der Kristallstruktur^[14] von **4**· $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Abbildung 2) sind normal^[15] und lassen keine Auswirkungen der gestörten elektronischen Strukturen der

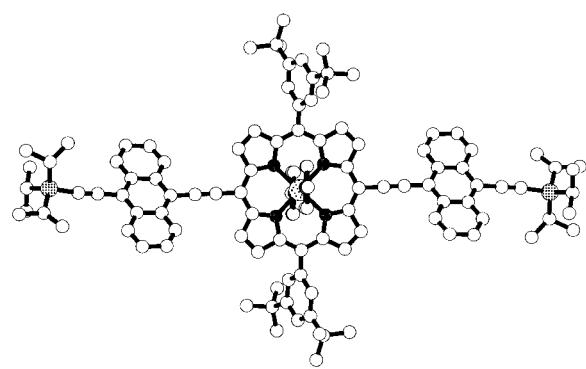
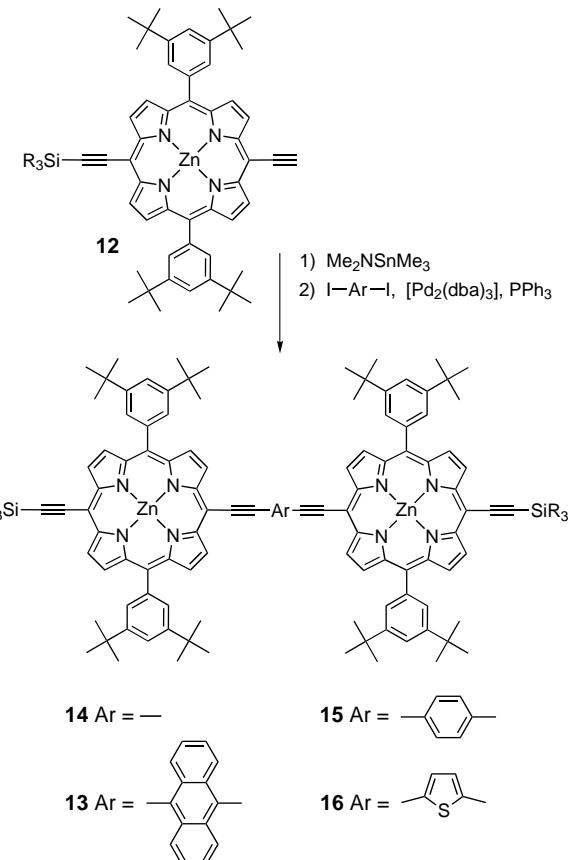


Abb. 2. Struktur von **4**· $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ im Kristall.

Porphyrin- und Anthracen-Chromophore erkennen. Interessanterweise bilden die Ebenen der Anthracen-Einheiten mit der des Porphyrins einen Winkel von $40.90(7)^\circ$. Molekülme-

chanik-Rechnungen zeigen, daß es für eine planare Struktur keine sterische Barriere gibt. Die beobachtete Konformation ist daher wahrscheinlich durch die Packung im Kristall bedingt.

Die Synthese der konjugierten verbrückten Porphyrine ist in Schema 2 gezeigt. Das Zinkporphyrin **12**^[9] wurde an der terminalen Ethinylgruppe stannyliert und in einer Stille-



Schema 2. Synthese der verbrückten Porphyrine ($\text{R} = n$ -hexyl).

Kupplung mit 9,10-Diodanthracen **8** umgesetzt. Dabei wurde das Anthracenderivat **13** in einer Ausbeute von 46% neben einer kleinen Menge (ca. 5%) des Butadiinderivats **14** erhalten; letzteres wurde auch durch oxidative Kupplung des terminalen Alkins **12** synthetisiert.^[9] Analog zur Synthese von **13** synthetisierten wir die 1,4-Phenylen- und 2,5-Thiophenediyl-verbundene Porphyrine **15** und **16** in einer Ausbeute von 61 bzw. 52% (spektroskopische Daten für **13–16**: Tabelle 1 und 2). Ähnliche über Butadiin-, Benzol- und Thiophen-Einheiten verbundene Porphyrine wurden bereits beschrieben.^[16]

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **13**, **14** und **15** sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. Die Auswirkung der Anthracen-Einheit auf die elektronische Kopplung zwischen den Porphyringruppen ist am deutlichsten beim Vergleich der Emissionsspektren von **13** und **15** zu erkennen. Trotz gleicher Abstände zwischen den Porphyrin-Einheiten in diesen Verbindungen ist die Emission bei **13** um 71 nm rotverschoben, was auf eine starke Porphyrin-Porphyrin-

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten der verbrückten Porphyrine **13**, **14** und **15**.^[a]

13: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 10.06$ (d, $J = 5$ Hz, 4H), 9.68 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 9.52 (dd, $J = 7$ und 3 Hz, 4H), 9.02 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.89 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.08 (d, $J = 2$ Hz, 8H), 7.94 (dd, $J = 7$ und 3 Hz, 4H), 7.86 (t, $J = 2$ Hz, 4H), 1.82 (m, 12H), 1.60 (s, 72H), 1.58 (m, 12H), 1.43 (m, 24H), 1.08 (m, 12H), 0.92 (t, $J = 7$ Hz, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 152.76$, 152.34, 150.96, 150.70, 148.92, 142.20, 133.59, 133.29, 132.93, 131.15, 130.84, 129.89, 128.43, 127.39, 124.56, 121.17, 120.03, 110.05, 107.64, 101.47, 101.27, 99.87, 94.44, 35.31, 33.54, 32.03, 31.94, 24.66, 22.87, 14.37, 14.27; IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2135 \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\log e) = 706$ (4.96), 531 (4.91), 441 nm (5.18); TOF LD-MS: $m/z = 2335.1$ [$M^+ + H$], entspricht $\text{C}_{154}\text{H}_{186}\text{N}_8\text{Si}_2\text{Zn}_2$.

14: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.90$ (d, $J = 5$ Hz, 4H), 9.67 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.99 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.89 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.06 (d, $J = 2$ Hz, 8H), 7.83 (t, $J = 2$ Hz, 4H), 1.79 (m, 12H), 1.58 (s, 72H), 1.56 (m, 12H), 1.40 (m, 24H), 1.04 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 7$ Hz, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 153.11$, 152.37, 150.89, 150.44, 148.76, 141.89, 133.37, 132.88, 131.09, 130.73, 130.11, 124.55, 121.04, 109.78, 101.73, 99.83, 99.46, 88.83, 82.56, 35.25, 33.57, 31.98, 31.90, 24.60, 22.89, 14.37, 14.14; IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2135 \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\log e) = 741$ (5.11), 675 (4.91), 494 (5.34), 458 nm (5.62); TOF LD-MS: $m/z = 2159.3$ [$M^+ + H$], entspricht $\text{C}_{140}\text{H}_{178}\text{N}_8\text{Si}_2\text{Zn}_2$.

15: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.81$ (d, $J = 5$ Hz, 4H), 9.68 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.96 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.89 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.20 (s, 4H), 8.07 (d, $J = 2$ Hz, 8H), 7.86 (t, $J = 2$ Hz, 4H), 1.83 (m, 12H), 1.61 (s, 72H), 1.59 (m, 12H), 1.44 (m, 24H), 1.06 (m, 12H), 0.93 (t, $J = 7$ Hz, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 152.50$, 152.02, 150.73, 150.57, 148.75, 141.99, 133.04, 132.92, 131.91, 131.03, 130.63, 130.12, 124.40, 124.30, 121.01, 109.88, 101.14, 100.64, 99.55, 96.56, 96.29, 35.27, 33.59, 32.01, 31.92, 24.62, 22.90, 14.39, 14.18; IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2137 \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\log e) = 686$ (5.18), 455 nm (5.65); TOF LD-MS: $m/z = 2235.1$ [$M^+ + H$], entspricht $\text{C}_{146}\text{H}_{182}\text{N}_8\text{Si}_2\text{Zn}_2$.

[a] Die ^1H - (500 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektren (125 MHz) wurden in $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ (99/1), die UV/Vis-Spektren in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (99/1) aufgenommen.

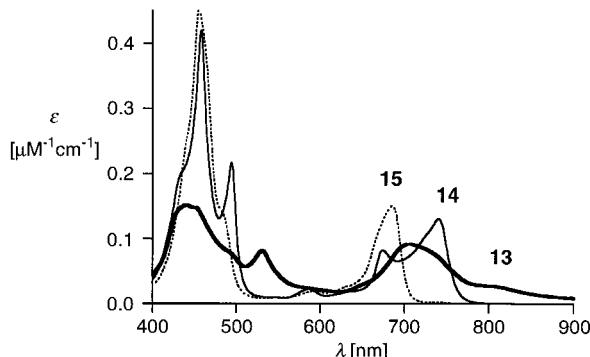


Abb. 3. Absorptionsspektren von **13**, **14** und **15** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pyridin}$ (99/1).

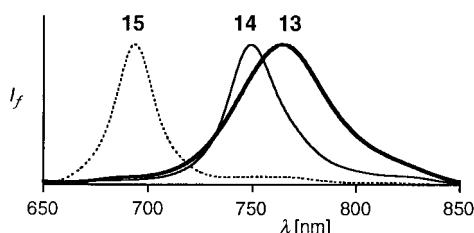


Abb. 4. Emissionsspektren von **13**, **14** und **15** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pyridin}$ (99/1).

Konjugation hinweist. Der Vergleich der Spektren von **13**, **15** und **16** zeigt, daß die Thiophen-Einheit eine stärkere Konjugation als die Benzol-, aber eine schwächere als die Anthracen-Einheit verursacht. Bemerkenswert ist, daß die 9,10-Diethinylanthracen-Brücke eine noch stärkere elektro-

nische Wechselwirkung ermöglicht als die einfache Butadiin-Brücke in **14**. Daraus ergibt sich, daß längere Oligomere des Typs **2** ein ausgeprägtes NLO-Verhalten dritter Ordnung zeigen sollten.

Experimentelles

13: Eine Lösung des Zink(II)-Komplexes **12**^[9] (54 mg, 50 μmol) in Tetrahydrofuran (THF; 8 mL) und Pyridin (80 μL) wurde mit Dimethylaminotrimethylzinn (41 μL , 250 μmol) versetzt, 2 h bei 50 °C gerührt und danach zu einem wachsartigen Rückstand eingeengt. Zu diesem wurden unter Argon THF (8 mL), 9,10-Diiodanthracen **8**^[11] (11 mg, 25 μmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(**0**) (2.7 mg, 3 μmol) und Triphenylphosphan (3.1 mg, 12 μmol) gegeben. Das Gemisch wurde 24 h bei 50 °C gerührt. Durch chromatographische Reinigung (Kieselgel, Petrolether (60/80)/Ethylacetat/Pyridin: 50/2/1) und Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ wurde **13** als brauner Feststoff erhalten (27 mg, 46 %).

Eingegangen am 5. September,
veränderte Fassung am 15. Dezember 1997 [Z 10894]

Stichwörter: Alkine • Anthracen • Nichtlineare Optik • Oligomere • Porphyrinoide

- [1] H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 711–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 655–657; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1994**, *4*, 277–283; D. Beljonne, G. E. O’Keefe, P. J. Hamer, R. H. Friend, H. L. Anderson, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9439–9460; Verbindungen dieses Strukturtyps mit NLO-Verhalten zweiter Ordnung: S. M. LeCours, H.-W. Guan, S. G. DiMaggio, C. H. Wang, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1497–1503; S. Priyadarshy, M. J. Therien, D. N. Beratan, *ibid.* **1996**, *118*, 1504–1510.
- [2] R. O. Garay, H. Naarmann, K. Müllen, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1922–1927; U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, *23*–38.
- [3] T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886–4893; D. Ofer, T. M. Swager, M. S. Wrighton, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 418–425; M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1227–1232; K. Sonogashira, K. Asami, N. Takeuchi, *J. Mat. Sci. Lett.* **1985**, *4*, 737–740; K. Saneechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 752–755.
- [4] J.-M. Cense, R.-M. Le Quan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3725–3728; S. Nakajima, A. Osuka, *ibid.* **1995**, *36*, 8457–8460.
- [5] M. Sirish, R. Kache, B. G. Maiya, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *93*, 129–136.
- [6] F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281–284.
- [7] F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090–8099; S. Kawabata, I. Yamazaki, Y. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1125–1133.
- [8] T. Marx, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 857–858.
- [9] Eine genaue Beschreibung der Synthesen von **5**, **12** und **14** wird noch veröffentlicht.
- [10] G. S. Wilson, H. L. Anderson, *Synlett* **1996**, 1039–1040; H. L. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1101–1104.
- [11] B. F. Duerr, Y.-S. Chung, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2120–2122.
- [12] Die Oszillatortröße f ist folgendermaßen definiert: $f = (4.319 \times 10^{-9} n^2) \int \epsilon d\tilde{\nu}$; hierbei ist n der Brechungsindex (1.42 für CH_2Cl_2), ϵ der Extinktionskoeffizient ($\text{m}^{-1} \text{cm}^{-1}$) und $\tilde{\nu}$ die Frequenz in Wellenzahlen (cm^{-1}).
- [13] Es wurden Fluoreszenz-Quantenausbeuten relativ zu der von 9,10-Bis(phenylethinyllanthracen ($\Phi_f = 0.58$) bestimmt: S. Nakatsui, K. Matsuda, Y. Uesugi, K. Nakashima, S. Akiyama, W. Fabian, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 755–758.
- [14] Die Kristalle wurden durch langsame Diffusion (2 Wochen) von n -Pentan in eine Lösung von **4** in Chloroform/Pyridin (99/1) erhalten.

Kristallstrukturdaten für **4**·2C₅H₅N: $M_r = 1667.66$; triklin, Raumgruppe P\bar{1}, $a = 11.052(2)$, $b = 13.110(2)$, $c = 16.970(4)$ Å, $\alpha = 81.88(2)$, $\beta = 89.68(2)$, $\gamma = 77.20(2)$ °, $V = 2372.9(8)$ Å³, $Z = 1$, $T = 293$; $\rho_{ber} = 1.167$ g cm⁻³; $\mu = 0.987$ mm⁻¹; Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.35 \times 0.45$ mm; Diffraktometer: Enraf-Nonius MACH3; Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.54184$ Å); Scan-Modus: $\omega/2\theta$; Bereich: $3.5 < \theta < 74.6$; 10156 gemessene Reflexe; 9712 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0186$); Korrekturen: Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scans, A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. A* **1968**, 24, 351–359); $T_{min}/T_{max} = 0.7302/0.7839$; R -Werte: $RI = 0.0847$, $wR2 = 0.2492$ [$I > 2\sigma(I)$] bzw. $RI = 0.1344$, $wR2 = 0.2784$ (alle Daten); Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86, G. Sheldrick, **1990**), Verfeinerung gegen F^2 mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden (SHELXL-93, G. Sheldrick, **1993**); 548 Parameter, 28 Zwangsbedingungen, max./min. Restelektronendichte: $0.662/-0.825$ e Å⁻³. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert und die Positionen der Wasserstoffatome berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100671“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] Kristallstrukturen weiterer 5,15-Dialkinylporphyrine: S. M. LeCours, S. G. DiMango, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11854–11864; S.-P. J. Huuskonen, G. S. Wilson, H. L. Anderson, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [16] D. P. Arnold, D. A. James, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3460–3469; P. J. Angiolillo, V. S.-Y. Lin, J. M. Vanderkooi, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12514–12527; V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 645–651; V. S.-Y. Lin, S. G. DiMango, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105–1111; H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 972–981; D. P. Arnold, D. A. James, C. H. L. Kennard, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2131–2132; D. P. Arnold, L. J. Nitschinsk, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 693–696.

Die Azid-Nitrilimin-Analogie in der Aluminium-Chemie**

Norbert Emig, François P. Gabbaï, Harald Krautscheid, Régis Réau und Guy Bertrand*

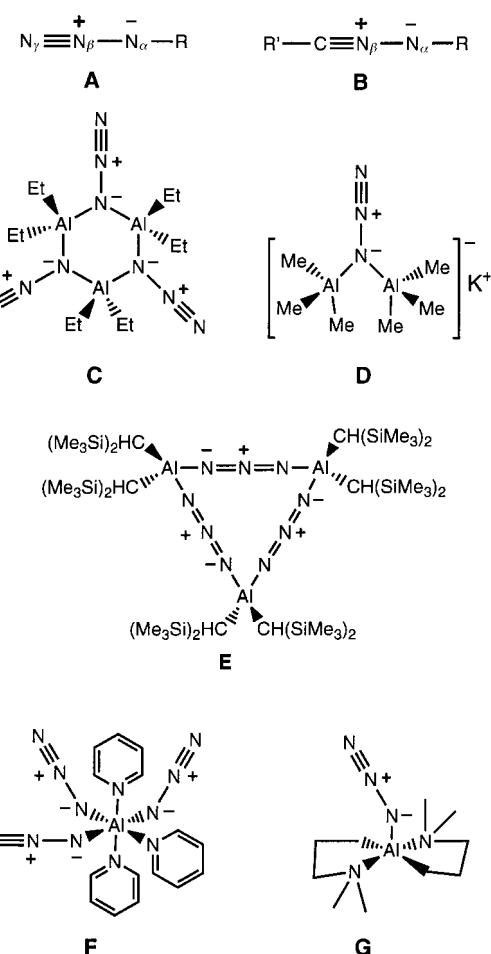
Kovalente Azide des Typs **A** sind bekannte 1,3-Dipole, die häufig in der organischen Synthese verwendet werden^[1] und auch in der Anorganischen Chemie zunehmende Bedeutung erlangen.^[2] Aluminiumazide weisen vielfältige Strukturen auf

[*] Dr. G. Bertrand, Dr. N. Emig, Dr. R. Réau
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 561553003
E-mail: gbertran@lctctoul.lcc-toulouse.fr

Dr. F. P. Gabbaï
Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-289-13125

Dr. H. Krautscheid
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76138 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-661-921

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. Wir danken der Gottlieb-Daimler- und der Karl-Benz-Stiftung für ein Stipendium an N.E.



(Derivate **C–G**^[3]) und sind wertvolle Synthesebausteine zur Herstellung von AlN-Halbleiterphasen.^[4] Lange war die Entwicklung der Chemie der isolobalen Nitrilimine des Typs **B** wegen derer potentiellen Instabilität und des Fehlens geeigneter Synthesemethoden gehemmt. In neuerer Zeit konnten stabile Nitrilimine jedoch hergestellt^[5] und, wie bei den Aziden, die N_α-N_β-Bindung gespalten werden.^[6] Wir berichten hier über die Herstellung einiger Aluminium-Stickstoff-Verbindungen mit einem Nitrilimingerüst.

Das Lithiumsalz von Bis(diisopropylamino)phosphanyldiazomethan **1**^[7] reagierte bei -78°C in THF mit ClAlEt₂ (1 Äquiv.) und ClAlBu₂. Nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur wurden die Verbindungen **2a** und **2b** in 85 bzw. 90% Ausbeute isoliert^[8] (Schema 1). Die IR-Bande bei 2140 cm⁻¹, die ¹⁴N-NMR-Verschiebungen des N_β-Zentrums (**2a**: -203 ($\nu_{1/2} = 147$ Hz); **2b**: -203 ($\nu_{1/2} = 118$ Hz)) und das Vorliegen eines Dubletts für das PC-Kohlenstoffatom (**2a**: 62.89 ($J_{PC} = 74.3$ Hz); **2b**: 63.21 ($J_{PC} = 62.5$ Hz)) im ¹³C-NMR-Spektrum sind in Einklang mit den Nitriliminstrukturen von **3a**, **b**. Die Verbindungen **2a**, **b** sind jedoch inert gegenüber dem Lawesson-Reagens, einem der wirksamsten 1,3-Dipolarophile.^[9] Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2b**^[10] wurden aus einer Pentanlösung bei -30°C erhalten (Abb. 1). Die Verbindung **2b** ist ein Trimer des Nitrilimins **3b** und der erste strukturell charakterisierte sechsgliedrige AlN-Heterocyclus mit unterschiedlichen Koordinationszahlen der Stickstoff- und Aluminiumzentren^[11] (einer an Ein-