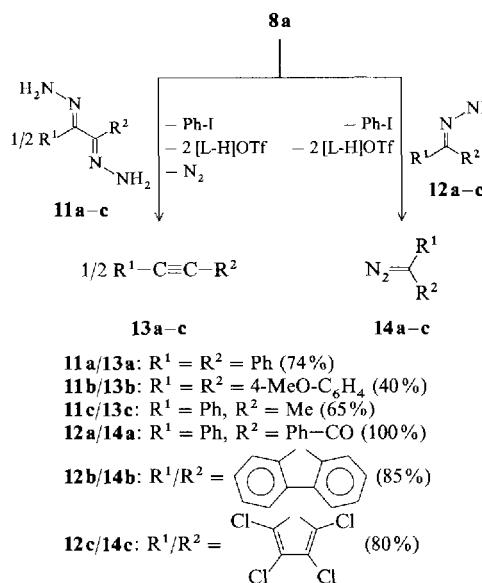


produkten zu völlig unbefriedigenden Ergebnissen<sup>[10]</sup>; dies ist somit ein weiterer Beleg für die elektrostatische Aktivierung in den Verbindungen **8–10**. Die Dehydrierung von Monohydrazonen **12** lieferte in mehreren Fällen die Diazoverbindungen **14**<sup>[11]</sup> (Schema 2).



Schema 2.

Beide Reaktionen verlaufen spontan bei Raumtemperatur mit zumeist guten bis sehr guten Ausbeuten<sup>[12]</sup> und zeichnen sich durch leichte Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sowie durch die Vermeidung toxischer Schwermetallreagentien (z.B. HgO) aus, welche in der Regel bei konventioneller Durchführung derartiger Dehydrierungen verwendet werden.

Durch strukturelle Variation sowohl des zugrundeliegenden Iodarens als auch des N-Heteroarens haben wir zahlreiche neue Bis(onio)-substituierte Aryliod(III)-Salze erhalten. Das Synthesepotential dieser neuen Reagentien wird weiter untersucht<sup>[13]</sup>.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt (Ausnahme: Aufarbeitung von **13** und **14**). Aufgrund der ausgeprägten Hygroskopie der Verbindungen **8–10** wurde auf Schmelzpunktsbestimmungen verzichtet. Die Verbindungen **13** und **14** wurden durch Vergleich ihrer physikalischen Daten mit denen in der Literatur identifiziert.

**8–10:** 2.5 mmol **3** oder **4** werden in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 5 mmol **5** versetzt. Zu dieser Lösung werden 5 mmol des N-Heteroarens in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Der farblose (**8b**: beige) Niederschlag wird abfiltriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet.

**13:** 3 mmol **8a** werden in 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und unter starker N<sub>2</sub>-Entwicklung mit einer Lösung von 1.5 mmol **11a–c** in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Nach 1 h wird die Lösung mit Petrolether versetzt und der Rückstand abfiltriert. Nach Abdampfen des Solvens wird das Produkt durch Sublimation bei 0.01 Torr (**13a, b**) oder Kugelrohrdestillation (**13c**) gereinigt (**13c** wird als 1:2-Gemisch mit Iodbenzol erhalten).

**14:** 2 mmol **8a** werden in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 2 mmol **12a–c** in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Nach 1 h wird das Solvens bei 20 Torr abgezogen und der Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Nach Filtration und erneutem Abziehen des Solvens bei 20 Torr wird das Produkt aus Petrolether (**14b**) oder MeOH (**14c**) umkristallisiert. Das rohe **14a** wird auf eine Kieselgelsäule aufgebracht und mit reichlich Petrolether gewaschen. Anschließend wird das Produkt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert und nach Abziehen des Solvens bei 20 Torr getrocknet.

Eingegangen am 21. September,  
 veränderte Fassung am 9. Dezember 1993 [Z 6369]

[1] a) R. Weiß, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 925–926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 917–919; b) R. Weiß, R. Roth, *Synthesis* **1987**, *870*–872; c) R. Weiß, R. Roth, R. H. Lowack, M. Bremer,

*Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1164–1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1132–1134; d) R. Weiß, R. Roth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *317*–318.

- [2] R. W. Taft, R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 6.
- [3] a) R. Weiß, S. Engel, *Synthesis* **1991**, *1077*–1079; b) *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217.
- [4] Übersichten: a) C. Willgerodt, *Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigem Iod*, Enke, Stuttgart, **1914**; b) R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 244–250; c) A. Varvoglis, *Synthesis* **1984**, *709*–726; d) G. F. Koser in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1983**, S. 1265–1351; e) A. Varvoglis, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *10*, 377–407; f) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, *Synthesis* **1990**, *431*–447; g) D. F. Banks, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 243–266; h) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, G. F. Koser, *Synlett* **1990**, *365*–383; i) P. J. Stang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 281–292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 274–285; j) A. Varvoglis, *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [5] C. Willgerodt, *J. Prakt. Chem.* **1886**, *33*, 154.
- [6] J. Seubert, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [7] <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ -Werte): 5: 0.53, 6: 0.27, 7: 0.01 (SiMe<sub>3</sub>).
- [8] Die Redoxpotentiale der anderen Verbindungen befinden sich in der gleichen Größenordnung. Wegen der Irreversibilität der Elektroneneinlagerung kann keine absolute Genauigkeit erwarten werden. Ein quantitativer Vergleich der Werte verbietet sich daher.
- [9] V. Jäger, H. G. Viehe, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Bd V/2a, **1977**, S. 188–193, zit. Lit.
- [10] So wurde z.B. bei der Reaktion von **3** mit **11a** nach mehreren Stunden ein komplexes Gemisch von Substanzen erhalten. Neben geringen Anteilen des Produktes **13a** wurden große Anteile des Eduktes **3** und einer bislang nicht identifizierten Diazoverbindung isoliert.
- [11] a) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds*, 1. Aufl., Academic Press, Orlando, **1986**, S. 233–256, zit. Lit.; b) M. Böhshar, J. Fink, H. Heydt, O. Wagner, M. Regitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Bd. E14b, **1990**, S. 996–1010, zit. Lit. Die Dehydrierung eines Monohydrazons mit **3** wurde bislang nur für einen Fall beschrieben: P. A. S. Smith, E. M. Bruckmann, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1047.
- [12] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.
- [13] In orientierenden Untersuchungen konnten elektronendefiziente Hydrochinone, z.B. *o*- und *p*-Tetrachlorhydrochinon und sogar 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-hydrochinon, zu den entsprechenden Chinonen oxidiert werden. Bei der Umsetzung mit aktivierten Arenen (z.B. Anisol) unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) wurden die entsprechenden Diaryliodoniumsysteme erhalten.

### Zum Mechanismus der $\alpha$ -Eliminierung: hypervalente Ionenpaarung in einem Iodcarbenium-iodid\*\*

Robert Weiß\*, Michael Rechinger und Frank Hampel

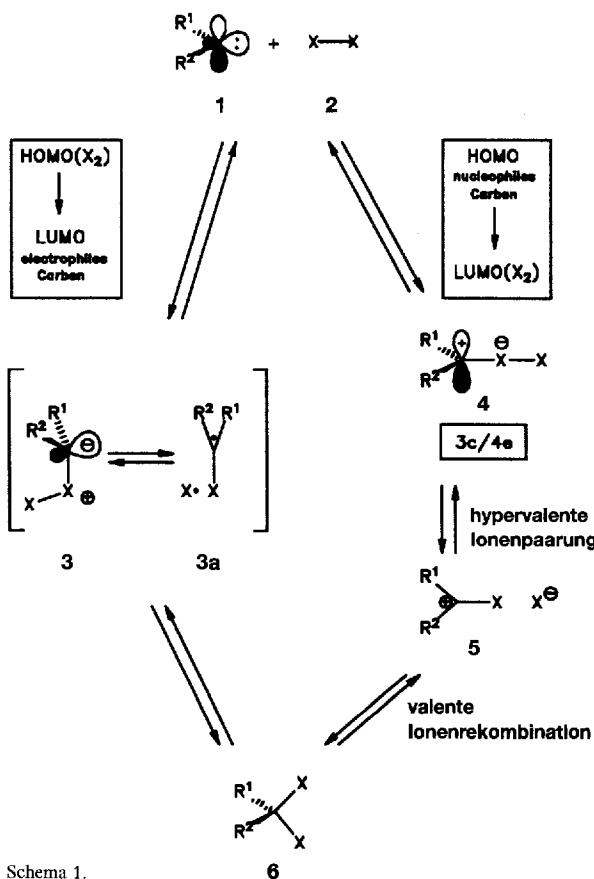
Obwohl es sich bei der  $\alpha$ -Addition von Halogen an ein Carben und der entsprechenden  $\alpha$ -Eliminierung um wichtige Grundreaktionen der Organischen Chemie handelt, ist wenig experimentell Gesichertes über den thermischen Verlauf dieser Reaktion bekannt<sup>[11]</sup>. In mechanistischer Hinsicht lässt sich für diese Prozesse eine allgemeine Reaktionskoordinate formulieren, die durch zwei elektronisch komplementäre Grenzfälle charakterisiert ist. R. Hoffmann et al. haben sich am Beispiel der Chloraddition an Difluorcarben mit einem dieser Grenzfälle qualitativertheoretisch befasst (Schema 1, linker Zweig)<sup>[21]</sup>. Demnach würde die polare  $\alpha$ -Addition des Halogenmoleküls X<sub>2</sub> **2** durch eine valente (d. h. 2c/2e) LSB(Lewis-Säure-Base)-Wechselwirkung zwischen dem  $\pi^*$ -Orbital des Halogens (HOMO) und dem 2p<sub>z</sub>-

[\*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. M. Rechinger, Dipl.-Chem. F. Hampel  
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
 Telefax: Int. + 9131/859132

[\*\*] Iodcarbeniumionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. –3. Mitteilung: [5c].

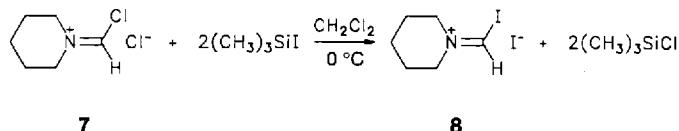
Orbital des (S)-Carbens **1** (LUMO) eingeleitet, wobei primär das Halonium-ylid **3** resultieren sollte<sup>[2]</sup>. Dessen Umwandlung in das Methanderivat **6** kann nun dem bekannten Muster von sigmatropen 1,2-Verschiebungen in Yliden folgen, wobei unter Umständen – von Hoffmann et al. nicht diskutiert – ähnlich wie bei der Stevens-Umlagerung mit dem Auftreten von Radikalpaaren, hier **3a**, zu rechnen ist<sup>[3]</sup>.

Falls es sich bei dem Carben **1** um ein nucleophiles Teilchen handelt, so ist auch der von Hoffmann et al. nicht berücksichtigte elektronische Komplementärfall in Betracht zu ziehen. Dabei würde die Reaktion zwischen **1** und **2** durch eine hypervalente LSB-Wechselwirkung zwischen dem  $sp_2$ -lone pair des Carbens und dem  $\sigma^*$ -LUMO des Halogens eingeleitet (Schema 1, rechter Zweig). Diese Wechselwirkung sollte dann im Rahmen einer  $S_N2$ -Reaktion am Halogen X zunächst zur hypervalenten  $3\ c/4\ e^-$ -Situations **4** führen. In Abhängigkeit von den Substituenten  $R^1/R^2$  sowie dem Halogen X sollte letztere Struktur entweder den Charakter einer Zwischenstufe oder den eines Übergangszustandes auf dem Wege zum inneren Ionenpaar **5** und gegebenenfalls zum Methanderivat **6** haben. Orientiert man sich an der Stabilität der zu **4** isoelektronischen hypervalenten Trihalogenide  $X_3^-$ <sup>[4]</sup>, so sollte die formale Kombination eines nucleophilen Carbens mit molekularem Iod am ehesten die Chance bieten, Systeme des Typs **4** zu erzeugen und experimentell zu untersuchen. In früheren Arbeiten haben wir mehrfach auf die Möglichkeit hingewiesen, daß gewisse Anomalien im chemischen Verhalten donor-substituierter Iodcarbenium-iodide des allgemeinen Typs **5** durch die Annahme von  $n-\sigma^*$ -Kontakten zwischen den entgegengesetzt polarisierten Iodzentren zu erklären seien<sup>[5]</sup>. Allerdings erlaubte das experimentelle Material keine Aussagen über Ausmaß und strukturelle Konsequenzen dieser hypervalenten Kontakte. Es ist uns nun erstmals gelungen, ein einfaches donorschicht-



stituiertes Iodcarbenium-iodid kristallin zu erhalten und durch eine Kristallstrukturanalyse einige der oben angesprochenen Fragen zu beantworten.

Als Modellsystem diente *N*-(Iodomethylen)piperidinium-iodid (*N,N*-Pentamethylen(iodmethylen)iminium-iodid) **8**. Dieses Salz lässt sich bequem aus der entsprechenden Dichlorverbindung **7** durch Halogenaustausch mit  $\text{Me}_3\text{SiI}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anschließendes Ausfällen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten<sup>[6]</sup>.



Durch Abkühlen der Reaktionslösung auf  $-18^{\circ}\text{C}$  fällt **8** in Form gelber Nadeln an, die für die Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> geeignet sind. Die Struktur von **8** ist in Abbildung 1 gezeigt.

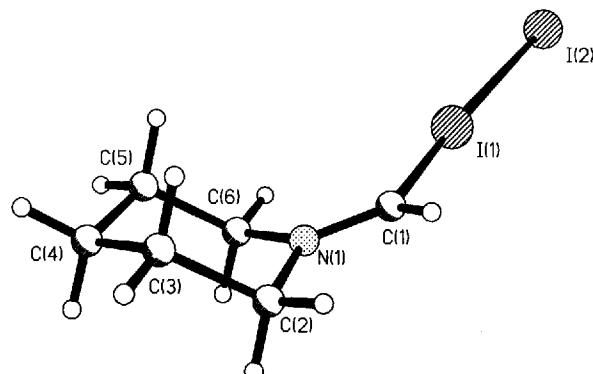


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall. Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: C1-I1 2.132, I1-I2 3.330, C1-N1 1.461; C1-I1-I2 176.8, N1-C1-I1 125.7.

Die asymmetrische Einheit besteht aus vier Molekülen, deren C-I- bzw. I-I-Abstände etwas differieren (C-I: 2.063–2.132 Å; I-I: 3.330–3.440 Å). Die C-I-I-Bindungswinkel variieren zwischen 171.3 und 177.5°. Die C-I-Abstände in **8** sind gegenüber typischen vinylischen C-I-Bindungslängen (2.03 Å)<sup>[8]</sup> deutlich aufgeweitet. Mit durchschnittlich 3.37 Å entsprechen die I-I-Bindungslängen in **8** nahezu dem arithmetischen Mittel aus dem I-I-Abstand im molekularen Iod (2.66 Å)<sup>[9]</sup> und dem für das innere Ionenpaar, gemäß der Summe der van-der-Waals-Radien, zu erwartenden I-I-Abstand von 4.3 Å<sup>[9]</sup>. Demnach enthält die vorliegende Struktur in der fast linearen C-I-I-Sequenz die Merkmale eines neuartigen hypervalenten 3c/4e-Bindungssystems. Letzteres entspricht einem „eingefrorenen Übergangszustand“ der I<sub>2</sub>-Eliminierung aus einem donorstabilisierten Diiodmethan und markiert erstmals einen charakteristischen Punkt auf der allgemeinen Reaktionskoordinate der polaren  $\alpha$ -Eliminierung. Eine ab-initio-Rechnung am strukturanalogen *N,N*-Dimethyl(iodmethylen)iminium-iodid bestätigt im Prinzip unsere experimentellen Befunde<sup>[10]</sup>. Die Differenz zwischen dem für die Gasphase berechneten I-I-Abstand (3.01 Å) in  $\text{Me}_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CHI I}^-$  und den röntgenographisch ermittelten I-I-Bindungslängen im Analogsyste **8** lässt sich damit begründen, daß im Kristall zusätzlich sekundäre Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen einem verfügbaren lone pair am terminalen Iod und dem leeren  $p_z$ -Orbital am Carbenium-Zentrum der darunter liegenden Einheit auftreten (C-I-Abstand:  $\approx$  3.5 Å). Diese intermolekularen Wechselwirkungen sollten eine Abschwächung der oben

diskutierten  $n-\sigma^*$ -Kontakte zur Folge haben. Daraus wiederum resultiert eine gegenüber der Rechnung verkürzte experimentelle C-I-Bindungslänge (C-I<sub>berechnet</sub>: 2.25 Å). Das für die Gasphase berechnete System ist also auf der Reaktionskoordinate der  $\alpha$ -Eliminierung bereits weiter fortgeschritten. Eine weitere Konsequenz dieser Assoziation ist die Schwerlöslichkeit von **8** in gängigen organischen Solventien, die wir auch schon bei anderen Iodcarbenium-iodiden<sup>[5]</sup> festgestellt haben.

G. Maier et al. berichteten 1986 über die photochemische Erzeugung und Matrixisolierung der Stammverbindung der Iodcarbenium-iodide,  $\text{CH}_2\text{I}^+ \text{I}^-$ <sup>[11]</sup>. Aufgrund spektroskopischer Untersuchungen schlossen die Autoren, daß die Spezies den Charakter eines Kontaktionenpaares vom Typ **5**, nicht jedoch den eines hypervalenten Systems vom Typ **4** habe. Diese Ergebnisse befinden sich in deutlichem Kontrast zu unseren Befunden am donorschituierten Iodcarbenium-iodid **8**, für das man wegen der internen mesomeren Stabilisierung a priori viel eher Ionenpaarcharakter als für  $\text{CH}_2\text{I}^+ \text{I}^-$  erwarten würde. Für diese Divergenz könnten einerseits Mediumeffekte maßgeblich sein, andererseits besteht die Möglichkeit, daß die von Maier et al. erzeugte Spezies eher den Charakter eines Halonium-ylids vom Typ **3** hat. Auf diese Möglichkeit deuten auch theoretische Berechnungen dieser Autoren in einer späteren Arbeit<sup>[12]</sup>.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in wasserfreien,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Eine Lösung von **7** [13] (0.512 g/3.05 mmol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei 0 °C tropfenweise mit  $\text{Me}_3\text{SiI}$  (0.9 mL/1.22 g/6.1 mmol), in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, versetzt. Nach 12 h Röhren bei 20 °C wird **8** aus der roten Lösung mit Diethylether als gelber Feststoff ausgefällt. Anschließend wird **8** im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.984 g (92%). Einkristalle von **8** wurden durch zweimonatiges Lagern des Filtrates bei –20 °C erhalten. – Korrekte C,H,N-Elementaranalyse;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $\text{SO}_2$ , –60 °C,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 10.56 (s, 1 H; CHI), 4.45 (br, s, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.18 (br, s, 6 H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz;  $\text{SO}_2$ , –60 °C,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 143.4 (CHI), 66.3 ( $\text{CH}_2$ ), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr):  $\nu$  [cm<sup>–1</sup>] = 2947 m, 2863 m, 1695 s, 1608 m, 1443 m, 1370 m, 1347 m, 1295 m, 1021 m, 1000 s, 954 m, 909 m, 859 m, 843 m, 805 m, 767 m, 634 m, 605 m, 559 br, 434 s, 335 m.

Eingegangen am 6. November 1993 [Z 6480]

- [1] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1.
- [2] S. R. Cain, R. Hoffmann, E. R. Grant, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 4046.
- [3] a) U. Schöllkopf, U. Ludwig, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2224; b) W. D. Ollis, M. Rey, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, *1009*, 1049.
- [4] E. E. Genser, R. E. Connick, *J. Chem. Phys.* **1971**, *58*, 990.
- [5] a) R. Weiss, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6142; b) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2688; c) R. Weiss, G.-E. Miess, A. Haller, W. Reinhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 103.
- [6] Der Prototyp dieser Verbindungsklasse ( $\text{Me}_2\text{NCHI}_2$ ) wurde bereits von Arnold mit HI aus der entsprechenden Dichlorverbindung synthetisiert: Z. Arnold, A. Holy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1962**, *27*, 2886.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1** ( $\text{C}_8\text{H}_11\text{I}_2\text{N}$ ):  $M = 351.0$ , triklin. Raumgruppe  $P-1$ ,  $a = 8.274(5)$ ,  $b = 10.670(5)$ ,  $c = 24.790(10)$  Å,  $\alpha = 85.34(5)$ ,  $\beta = 84.50(5)$ ,  $\gamma = 76.37(5)$  °,  $V = 2129(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.189 \text{ Mg m}^{-3}$ , 12052 gesammelte (3.0° <  $\theta$  < 54.0°), 9276 unabhängige und 7433 beobachtete Reflexe ( $F > 4.0 \sigma(F)$ ), 325 verfeinerte Parameter,  $R = 0.063$  ( $wR = 0.074$ ); alle Daten wurden auf einem Nicolet R3m/V-Diffraktometer bei 200 K mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) gesammelt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS (VMS)) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome hingegen isotrop in festgehaltenen, idealisierten Positionen (Reitermodell). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57882 angefordert werden.
- [8] A. S. Rajput, S. Chandra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1854.
- [9] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 1035; b) C. A. McAuliffe, B. Beagley, G. A. Gott, A. G. Mackie, P. P. MacRory, P. G. Pritchard, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 26.
- [10] Herrn Dipl.-Chem. J. Kapp danken wir für die ab-initio-Rechnungen. Die Rechnungen wurden mit dem Programm paket Gaussian 92 unter Verwendung des 6-31G\*-Standardbasisatzes für H durchgeführt; für I, C und N wurden

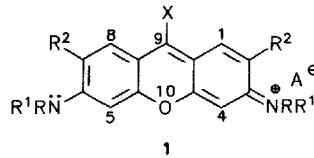
quasi-relativistische Pseudopotentiale und [5s5p1d]/(3s3p1d) (DZ + P)-Basisätze verwendet. Die Geometrie wurde auf MP2-Niveau voll optimiert.

- [11] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 814.
- [12] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Hu, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4105.
- [13] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1653; H. H. Bosshard, H. Zollinger, *ibid.* **1959**, *42*, 1659.

### 3,6-Diazaxanthylumsalze: Farbstoffe mit einem neuen Chromophor\*\*

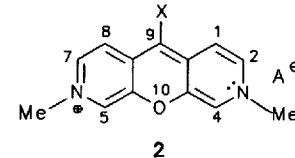
Lutz Eggers, Walter Grahn\*, Wolfgang Lüttke, Burkhard Knieriem, Peter G. Jones und Axel Chrapkowski

Unter den Xanthen-Farbstoffen<sup>[1]</sup> sind die Rhodamine **1** von wissenschaftlichem Interesse<sup>[2]</sup> und haben vielfältige technische Anwendungen<sup>[3]</sup> gefunden, so seit 1967 beispielsweise als Laserfarbstoffe<sup>[2b, 4]</sup>; dies gilt insbesondere für Rhodamin B **1a** und Rhodamin 6G **1b**<sup>[2, 3]</sup>. Wir stellen uns die Frage, ob und wie sich die Eigenschaften gegenüber denen von **1** verändern, wenn die beiden Stickstoffatome nicht wie in **1** peripher an das Xanthylum-Gerüst gebunden, sondern wie in den 3,6-Diazaxanthylumsalzen **2** in das tricyclische Gerüst einbezogen sind. Heterocyclen mit dem Grundgerüst von **2** waren bislang unbekannt.



**1a**  $X = 2\text{-COOH-C}_6\text{H}_4$   
 $R = R^1 = \text{Et}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $A = \text{Cl}$

**1b**  $X = 2\text{-COOEt-C}_6\text{H}_4$   
 $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Et}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ,  $A = \text{Cl}$



**2a**  $X = \text{Ph}$ ,  $A = \text{BF}_4^-$

**2b**  $X = 4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $A = \text{BF}_4^-$

Um eine Vorhersage über die Lichtabsorption machen zu können, haben wir die Lagen der Elektronenabsorptionsbanden von **1** und **2** nach dem PPP-Verfahren<sup>[5]</sup> berechnet (Tabelle 1, Schema 1); danach sollte **2** mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{PPP}) = 649$  nm trotz seines kleineren  $\pi$ -Elektronensystems bei erheblich längeren Wellen absorbieren als **1** mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{PPP}) = 495$  nm (**2**: 16  $\pi$ -Elektronen, 14  $\pi$ -Orbitale, **1**: 18  $\pi$ -Elektronen, 16  $\pi$ -Orbitale). Diese unerwartete Voraussage regte uns dazu an, zwei Verbindungen des Typs **2** herzustellen, sie röntgenographisch, spektroskopisch und im Hinblick auf ihre Reaktionsweise zu untersuchen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Grahn, Dipl.-Chem. L. Eggers  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-3810 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5388

Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. B. Knieriem  
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen  
Prof. Dr. P. G. Jones, A. Chrapkowski  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

[\*\*] Teil der Dissertation von L. Eggers, Technische Universität Braunschweig, 1993. Wir danken Priv.-Doz. Dr. H. G. Löhmannsröben und Dipl.-Chem. J. Küster, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren.