

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, CH<sub>2</sub>I<sup>+</sup> I<sup>-</sup>[11]. 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 donorsubstituierten Iodcarbenium-iodid **8**, für das man wegen der internen mesomeren Stabilisierung a priori viel eher Ionenpaarcharakter als für CH<sub>2</sub>I<sup>+</sup> I<sup>-</sup> 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, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Eine Lösung von **7** [13] (0.512 g/3.05 mmol) in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 0 °C tropfenweise mit Me<sub>3</sub>SiI (0.9 mL/1.22 g/6.1 mmol) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, versetzt. Nach 12 h Rühren 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; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; SO<sub>2</sub>, -60 °C, [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 10.56 (s, 1 H; CHI), 4.45 (br, s, 4 H; CH<sub>2</sub>), 2.18 (br, s, 6 H; CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz; SO<sub>2</sub>, -60 °C, [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 143.4 (CHI), 66.3 (CH<sub>2</sub>), 61.8 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>); IR (KBr):  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>) = 2947m, 2863m, 1695s, 1608m, 1443m, 1370m, 1347m, 1295m, 1021m, 1000s, 954m, 909m, 859m, 843m, 805m, 767m, 634m, 605m, 559br, 434s, 335m.

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 (Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>) 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** (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>I<sub>2</sub>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,  $\rho_{\text{ver}}$  = 2.189 Mg m<sup>-3</sup>, 12052 gesammelte ( $3.0^\circ < 2\theta < 54.0^\circ$ ), 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 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 Programmpaket Gaussian 92 unter Verwendung des 6-31G\*-Standardbasissatzes für H durchgeführt; für I, C und N wurden

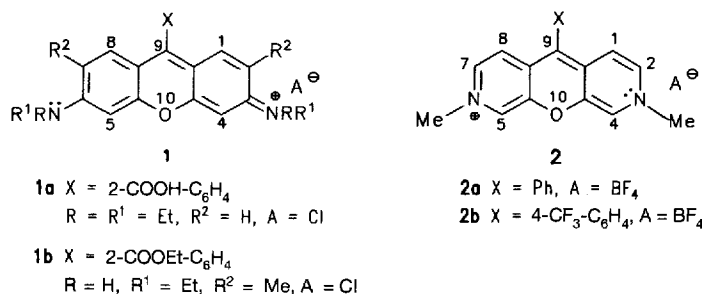
quasi-relativistische Pseudopotentiale und [5s5p1d]/(3s3p1d) (DZ + P)-Basisätze verwendet. Die Geometrie wurde auf MP2-Niveau voll optimiert.

- [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 stellten 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-Diazaxanthylum-Salzen **2** in das tricyclische Gerüst einbezogen sind. Heterocyclen mit dem Grundgerüst von **2** waren bislang unbekannt.



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  $\lambda_{\text{max}}(\text{PPP}) = 649 \text{ nm}$  trotz seines kleineren  $\pi$ -Elektronensystems bei erheblich längeren Wellen absorbieren als **1** mit  $\lambda_{\text{max}}(\text{PPP}) = 495 \text{ nm}$  (**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.

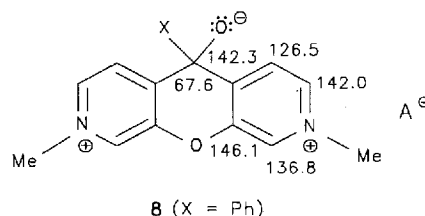
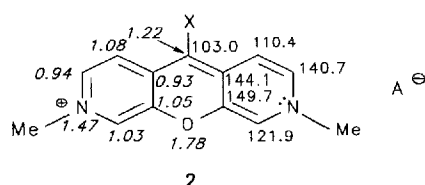
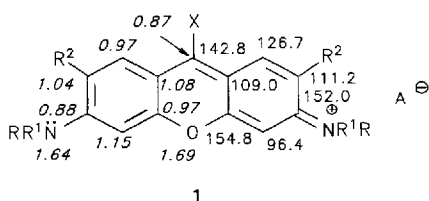
[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Grahn, Dipl.-Chem. L. Eggers  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5388  
Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. B. Knieriem  
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen  
Prof. Dr. P. G. Jones, A. Chrapkowski  
Institut für Anorganische und Theoretische 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.

Tabelle 1. Längstwellige Absorptionsmaxima  $\lambda_A$ , Fluoreszenzmaxima  $\lambda_F$  und -quantenausbeuten  $\phi_F$  von **1**, **2** und **8a**;  $A^-$  = Gegenion.

Nr.	X (R, R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> )	$A^-$	$\lambda_A$ [nm] ( $\epsilon_{max}$ )	$\lambda_F$ [nm] ( $\phi_F$ )	Solvens
<b>1'</b>	H (R = R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H)	–	495 (36 300)	–	– [a]
<b>1a</b>	2-COOH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (R = R <sup>1</sup> = Et, R <sup>2</sup> = H)	Cl	554 (106 000)	576 (0.54)	EtOH/H <sup>+</sup> [2b]
<b>1b</b>	2-COOEt-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (R = H, R <sup>1</sup> = Et, R <sup>2</sup> = Me)	Cl	530 (111 000)	553 (0.95)	EtOH [2b]
<b>2'</b>	H	–	649 (6800)	–	– [a]
<b>2a</b>	Ph	BF <sub>4</sub>	630 (24 100)	654 (0.17)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [b]
<b>2b</b>	4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	BF <sub>4</sub>	614 (19 400)	645 (0.12)	Me <sub>2</sub> CO [b]
<b>8a</b>	Ph	BF <sub>4</sub>	268 (20 700)	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

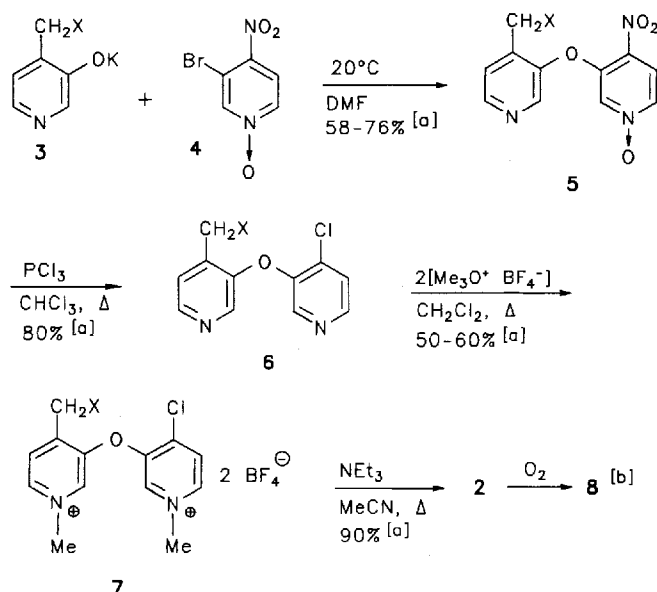
[a] Mit der PPP-Methode berechnet [5]. [b] Quantenkorrigiert.



Schema 1. Farbsalze **1**, **2** und **8a**: Chemische Verschiebungen  $\delta$  der Methin-C-Atome und (außer für **8a**) nach der PPP-Methode [5] berechnete  $\pi$ -Ladungsdichten  $q_x$  (kursive Zahlen) an den Zentren der tricyclischen Gerüste im Grundzustand. [1:  $q_x$ : **1'** (X = H);  $\delta(^{13}\text{C-NMR})$ : **1a** (X = 2-COOH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) [6]; **2**:  $q_x$ : **2'** (X = H);  $\delta(^{13}\text{C-NMR})$ : **2a** (X = Ph)].

Ausgangsverbindungen für die Synthese von **2** waren die 3,4-disubstituierten Pyridine **3** und **4** (Schema 2). Kalium-4-benzyl-3-pyridinolat **3**<sup>[7]</sup> enthält neben dem Pyridin-Stickstoffatom zwei weitere nucleophile Zentren, und zwar das Pyridinolat-Sauerstoffatom und in latenter Form die Methylengruppe. Bei Raumtemperatur und in Dimethylformamid (DMF) als Solvens wird 3-Brom-4-nitropyridin-1-oxid **4** von **3** nucleophil in 3-Stellung unter Bildung des 3,3'-Oxybispyridins **5** regioselektiv angegriffen. Anschließendes Erhitzen von **5** mit Phosphortrichlorid liefert unter Desoxygenierung<sup>[8]</sup> und Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor glatt den Ether **6**. Durch dessen doppelte Quarternisierung mit Meerwein-Reagens entsteht das dikationische Salz **7**, bei dem die Acidität der Methylenprotonen im Vergleich zu **6** erhöht ist. Behandelt man **7** mit Triethylamin in

einem polaren Solvens wie Acetonitril, so färbt sich die Reaktionslösung blau. Das zunächst gebildete Benzyl-Anion greift das C-Atom mit dem Chlorsubstituenten nucleophil an. Nach HCl-Eliminierung entstehen die violetten Salze **2**, deren Kristalloberflächen metallisch glänzen. Versuche, aus dem Dikation **7** mit X = H die Stammverbindung **2** (X = H) zu gewinnen, blieben bisher ohne Erfolg<sup>[9]</sup>.



Schema 2. Synthese der 3,6-Diaxanthyliumsalze **2**. [a] Ausbeute für X = Phenyl; [b] Die Struktur von **8** ist in Schema 1 gezeigt.

Die Kationen von **2a** und **2b** enthalten ein noch nicht beschriebenes heterocyclisches Zentralgerüst. Die Strukturen von **2a, b** lassen sich aus spektroskopischen und röntgenographischen Befunden ableiten: In den FAB<sup>+</sup>-Massenspektren (Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol) von **2a** und **2b** treten die Basispeaks bei den erwarteten  $m/z$ -Werten von 289 bzw. 357 auf. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **2a** und **2b** unterscheiden sich signifikant von denen ihrer jeweiligen Vorstufen **7** und sind nur mit einer symmetrischen Struktur in Einklang zu bringen.

Die Strukturen der beiden Farbstoffe **2** wurden durch Röntgenstrukturanalysen bei  $-130$  (**2a**) und  $-100^\circ\text{C}$  (**2b**) gesichert<sup>[10]</sup>. Geeignete Einkristalle wurden mit Tetraphenylborat als Gegenion erhalten. Die chemisch äquivalenten Bindungen von **2a** und **2b** sind wie die von **1b**<sup>[11a]</sup> innerhalb einer Streuung von ca. 1 pm gleich lang. Im Gegensatz zu dem exakt planaren tricyclischen Grundgerüst des Xanthen-Farbstoffs **1b**<sup>[11a]</sup> sind die beiden Kationen jedoch deutlich an der zentralen Achse O10...C9 abgewinkelt; zwar sind die linken und rechten Hälften innerhalb 1 pm planar, doch bilden sie gegeneinander einen Interplanarwinkel von  $5^\circ$ . Die Phenylsubstituenten stehen ähnlich wie bei den Xanthenen **1** etwa senkrecht auf der besten Ebene durch den Tricyclus (Interplanarwinkel  $83^\circ$  bzw.  $75^\circ$ ; vgl. Abb. 1). Bei den Xanthenen **1** wurden folgende Aryl-Torsionswinkel beobachtet: **1b**:  $82^\circ$ <sup>[11a]</sup>, **1** (X = 2-(Fluorsulfonyl)-4-sulphophenyl):  $86^\circ$ <sup>[11b]</sup>.

Das in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2a, b** jeweils bei auffallend hohem Feld ( $\delta = 5.50$  bzw.  $5.58$ ) erscheinende Signal der Protonen 1-H und 8-H spricht dafür, daß sich diese im abschirmenden Bereich des vom Phenylsubstituenten X ausgehenden Anisotropie-Effekts befinden. Das ist nur möglich, wenn bei **2a, b** auch in Lösung der Phenylring X orthogonal zum Chromophor angeordnet ist. Die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen

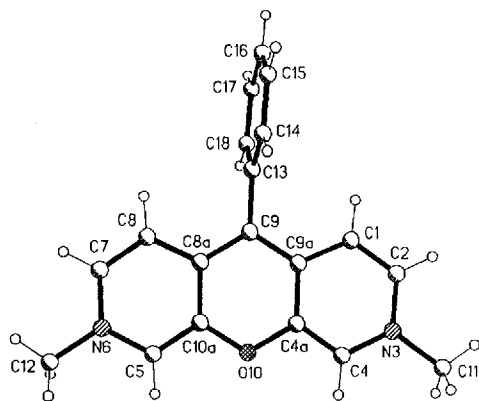


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: N3-C2 134.8(3), C2-C1 136.1(3), C1-C9a 141.4(3), C9a-C9 140.2(3), N3-C4 136.6(3), C4-C4a 134.6(3), C4a-C9a 142.0.

korrelieren mit den durch PPP-Rechnungen erhaltenen  $\pi$ -Ladungsdichten  $q_\pi$  und zeigen alternierende  $\pi$ -Dichten an, die für korrespondierende Zentren von **1** und **2** invers sind (siehe Schema 1).

Von Interesse sind insbesondere die UV/VIS-Spektren von **2** im Vergleich zu denen der Rhodamine **1** (**1a**:  $\lambda_{\text{max}} = 554$  nm). Die intensive längstwellige Bande von **2a** (Abb. 2) tritt bei 630 nm ( $\epsilon = 24100$ ) auf; ihre Lage entspricht sehr gut der theoretischen Voraussage (Tabelle 1). Die beim Vergleich von **1** mit **2** beobachtete stark längerwellige Absorption von **2** wird verständlich, da nach den Dewar-Farbgelbregeln<sup>[12]</sup> die Etherbrücke als Donor an unterschiedlichen Gerüstpositionen die Chromophore unterschiedlich beeinflusst; Danach sollte ein Donor an C-4a (bzw. C-10a) bei **1** Hypsochromie, hingegen bei **2** Bathochromie im Vergleich zum jeweiligen Grundchromophor hervorrufen.

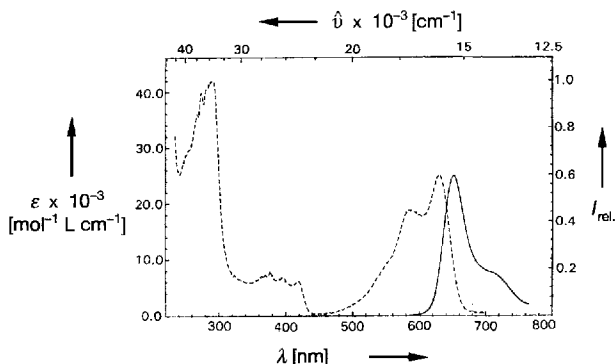


Abb. 2. Absorptions- (---) und Fluoreszenz-Spektrum (—) von **2a** mit A = BF<sub>4</sub> in Dichlormethan;  $c = 1.40 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm.

Die Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionsmaxima von **2** sind wesentlich geringer als die von **1** (Tabelle 1). Dafür sind die Unterschiede in den Übergangsmomenten von **1** und **2** verantwortlich. Nach den PPP-Berechnungen der  $\pi$ -Ladungsdichten  $q_\pi$  für den  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand findet bei der Anregung von **1** eine starke Ladungsverschiebung von den beiden Aminostickstoffatomen in das tricyclische Gerüst statt. Dies ist bei den Verbindungen **2** nicht möglich, da deren Stickstoffatome Zentren des aromatischen Systems sind; bei der Anregung von **2** erfolgt eine deutlich kleinere, senkrecht zur Molekül-Längsachse polarisierte Ladungsverschiebung innerhalb des Xanthylium-Ions.

Da viele Xanthen-Farbstoffe wie **1a**, **b** eine intensive Fluoreszenz bei meist kleinem Stokes-Shift aufweisen (Tabelle 1), sollte die Fluoreszenz von **2a**, **b** bestimmt werden. Auch bei den Farbsalzen **2** beobachteten wir jeweils eine gegenüber der längstwelligen Absorptionsbande nur gering verschobene Fluoreszenzbande; die Quantenausbeuten  $\phi_F$  sind erheblich kleiner als bei den Rhodaminen **1** (Tabelle 1).

Die Farbstoffe **2** haben hohe Schmelzpunkte und sind in kristalliner Form und in Lösung nur unter Sauerstoffausschluss monatelang lagerfähig. An der Luft zersetzen sie sich ohne Belichtung als Kristalle im Laufe von Tagen oder Wochen unter Entfärbung, in Lösung dagegen innerhalb von wenigen Minuten oder Stunden. Einen Hinweis auf die Ursache der Sauerstoffempfindlichkeit dieser Farbstoffe liefert die Konstitution des nicht analysenreinen Oxidationsprodukts **8a** von **2a**, das als farblose Substanz isoliert werden konnte. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **8a** sind mit einer symmetrischen Struktur in Einklang. Das NMR-Signal für das zentrale Atom C-9 erfährt eine deutliche Hochfeldverschiebung von 103.0 in **2a** auf 67.6 in **8a**; der Sauerstoff greift somit an C-9 an, das nach den PPP-Rechnungen eine hohe  $\pi$ -Elektronendichte aufweist (siehe Schema 1). Im Gegensatz zu **2** erfolgt die Oxidation der Rhodamine **1** bevorzugt unter Belichtung; durch den Angriff an C-3 oder C-6 entsteht ein strukturell unsymmetrisches Oxidationsprodukt<sup>[13]</sup>.

### Experimentelles

**2a**: Die folgenden Operationen erfolgen alle unter N<sub>2</sub> als Schutzgas (strenger O<sub>2</sub>-Ausschluss). 0.25 mL (1.7 mmol) Triethylamin fügt man zu einer Lösung von 360 mg (0.72 mmol) **7a** in 25 mL wasserfreiem Acetonitril und kocht 2 h unter Rückfluß unter Rühren. Danach engt man ein und chromatographiert an ca. 50 g neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. 90) mit Dichlormethan/Aceton = 3:2. Nach Abdestillieren der Solventien löst man den Rückstand in 50 mL Dichlormethan und schüttelt einmal mit 20 mL Wasser aus; Ausbeute: 243 mg (90%). Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man analysenreines **2a** [14].

**2a**: Schmp. 219–222 °C (BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> als Anion); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.33 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 5.50 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, 2H; 1/8-H), 6.28 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 2H; 4/5-H), 6.59 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 2H; 2/7-H), 6.99 (m, 2H; 14/18-H), 7.25–7.27 (m, 1H; 16-H), 7.35–7.39 (m, 2H, 15/17-H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 44.33 (C-11/12), 103.00 (C-9), 110.36 (C-1/8), 121.92 (C-4/5), 128.40 (C-16), 129.93 (C-14/18), 130.33 (C-15/17), 132.99 (C-13), 140.65 (C-2/7), 144.13 (C-8a/9a), 149.74 (C-4a/10a).

**2b**: Schmp. 186–188 °C (BF<sub>4</sub><sup>-</sup> als Anion); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.44 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 5.58 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 2H; 1/8-H), 6.42 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 2H; 4/5-H), 6.76 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 2H; 2/7-H), 7.25 (m, 2H; 14/18-H), 7.70 (m, 2H; 15/17-H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 44.43 (C-11/12), 100.96 (C-9), 109.99 (C-1/8), 122.39 (C-4/5), 124.41 (<sup>1</sup>J(C,F) = 272 Hz, C-19), 127.27 (<sup>2</sup>J(C,F) = 3.7 Hz, C-15/17), 130.04 (<sup>2</sup>J(C,F) = 35.2 Hz, C-16), 130.72 (C-14/18), 137.34 (C-13), 140.90 (C-2/7), 143.87 (C-8a/9a), 149.52 (C-4a/10a).

**5a**: Schmp. 126 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.02 (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 7.10–7.24 (m, 5H; Ph), 7.29 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 1H; 5-H), 7.36 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H; 2'-H), 7.81 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H; 6'-H), 7.90 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 1H; 5'-H), 8.32 (s, 1H; 2-H), 8.50 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 1H; 6-H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 36.06 (C-7), 122.06 (C-5'), 126.20 (C-5), 127.04 (C-11), 128.77 (C-10/12), 128.93 (C-9/13), 130.54 (C-2'), 133.86 (C-4'), 134.16 (C-6'), 136.89 (C-8), 142.25 (C-2), 142.42 (C-4), 148.27 (C-6), 148.57 (C-3), 149.63 (C-3').

**6a**: Schmp. 42–43 °C; Sdp.: 200–220 °C/0.2 mbar (Kugelrohr); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.06 (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 7.14 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 1H; 5-H), 7.19–7.21 (m, 3H; 9/11/13-H), 7.22–7.30 (m, 2H; 10/12-H), 7.41 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 1H; 5'-H), 8.07 (s, 1H; 2-H), 8.08 (s, 1H; 2'-H), 8.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 1H; 6'-H), 8.33 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 1H; 6-H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 35.41 (C-7), 125.437 (C-5'), 125.444 (C-5), 126.74 (C-11), 128.68 (C-10/12), 129.07 (C-9/13), 134.49 (C-4'), 137.73 (C-4), 139.46 (C-2), 140.57 (C-8), 141.44 (C-2'), 145.82 (C-6'), 145.87 (C-6), 149.32 (C-3), 150.88 (C-3').

**7a**: Schmp. 210–213 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 4.33 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 4.42 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 4.45 (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 7.27–7.37 (m, 5H; Ph), 8.12 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2 Hz, 1H; 5-H), 8.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 1H; 5'-H), 8.32 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.4 Hz, 1H; 2'-H), 8.55 (s, 1H; 2-H), 8.59 („dt“, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.1, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.6 Hz, 1H; 6'-H), 8.70 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.7 Hz, 1H; 6-H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 37.48 (C-7), 49.78 (CH<sub>3</sub>), 50.10 (CH<sub>3</sub>), 129.05 (C-11), 130.55 (C-10/12), 130.96 (C-9/13), 131.49 (C-5'), 131.57 (C-5), 137.10 (C-8), 137.79 (C-2'), 137.80

(C-2), 144.28 (C-6'), 144.74 (C-6), 146.13 (C-4'), 152.32 (C-3'), 152.86 (C-3), 154.67 (C-4).

Eingegangen am 22. Oktober 1993 [Z 6440]

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991.
- [2] a) O. Valdes-Aguilera, D. C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 171–177; b) J. Arden, G. Deltau, V. Huth, U. Kringel, D. Peros, K. H. Drexhage, *J. Lumin.* **1991**, 48–49, 352–358; c) R. Sens, *Strahlungslose Desaktivierung in Xanthen-, Oxazin- und Carbazinfarbstoffen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1984.
- [3] R. E. Farris, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* **1984**, 24, 664–668.
- [4] a) M. Macda, *Laser Dyes*, Academic Press, Tokio, 1984, S. 22, Tabelle 12; b) K. H. Drexhage in *Dye Lasers* (Hrsg.: F. P. Schäfer), 3. Aufl., Springer, Berlin, 1990, S. 175–180.
- [5] PPP-Programm PCSCF3D von U. Wild, Zürich, Version 4/1993 B. Knieriem, Universität Göttingen; in der Rechnung wurden die Parameter von R. Zahradnik und R. Gleiter (persönliche Mitteilung) genutzt, die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt die 50 energetisch niedrigsten einfach angeregten Zustände.
- [6] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Specinfo Nr. STCC-70159-025, 1986.
- [7] Nach T. L. Shing, W.-L. Chia, M.-J. Shiao, T.-Y. Chau (*Synthesis* **1991**, 849–850) wird aus 3-Benzylloxypyridin und Benzylbromid mit *p*-Chloranil (statt Schwefel) als Oxidationsmittel 4-Benzyl-3-benzylloxypyridin hergestellt, das nach Hydrieren mit  $H_2/Pd$  (10% auf Aktivkohle) nach D. L. Comins, E. D. Stroud (*J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 22, 1419–1420) und anschließender Behandlung mit KOH nach D. E. Butler, B. P. H. Poschel, J. G. Marriot (*J. Med. Chem.* **1981**, 24, 346–350) 3 ergibt.
- [8] E. Ochiai, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 534–551.
- [9] Synthese der Verbindung ohne Sauerstoff-Brücke: I. H. Leubner, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1098–1102.
- [10] Kristalldaten für **2a** bei  $-130^\circ\text{C}$ : triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1140.4(3)$ ,  $b = 1227.5(3)$ ,  $c = 1278.0(4)$  pm,  $\alpha = 94.77(2)$ ,  $\beta = 101.98(2)$ ,  $\gamma = 111.58(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ . Verfeinerung gegen  $F^2$ : H-Atome mit Riding-Modell,  $wR(F^2) = 0.131$  für alle 5648 Reflexe,  $R(F) = 0.049$ . Diffraktometer: Stoe-AD1-4. Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, *J. Appl. Cryst.* **1994**, eingereicht). Kristalldaten für **2b**  $\cdot CH_2Cl_2$  bei  $-100^\circ\text{C}$ : triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1125.8(5)$ ,  $b = 1283.6(4)$ ,  $c = 1439.4(4)$  pm,  $\alpha = 85.18(3)$ ,  $\beta = 70.67(3)$ ,  $\gamma = 77.91(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ . Verfeinerung gegen  $F^2$ : H-Atome mit Riding-Modell,  $wR(F^2) = 0.240$  für alle 6756 Reflexe,  $R(F) = 0.070$ . Die  $CF_3$ -Gruppe ist ungeordnet über zwei alternative Lagen. Diffraktometer: Siemens R3. Programmsystem: wie oben. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400511 und 400512 angefordert werden.
- [11] a) H. Möller, G. Deltau, K. H. Drexhage, Universität-Gesamthochschule Siegen, persönliche Mitteilung, Juni 1993; b) I. N. Polyakova, Z. A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Zh. Strukt. Khim.* **1985**, 26, 125–131; *J. Struct. Chem. Engl. Trans.* **1986**, 26, 600–605.
- [12] M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2329; *ibid.* **1952**, 3532, 3544.
- [13] N. Kuznetsova, O. Kaliya, E. Luk'yanets in *Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao, Mita, Tokio, 1989, S. 183–185).
- [14] Für die Strukturen der neuen Verbindungen **5–7** und **2** sprechen die spektroskopischen Daten [IR-, UV/VIS-,  $^1H$ -NMR-(400 MHz; TMS),  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie] und die korrekten Elementaranalysen. Die NMR-Signale wurden mit 2D-Spektren (CH-COSY, COLOC) und HOMO-Entkopplungen zugeordnet.

## Hinweise auf Raumtemperatursupraleitung im System Bi-Sr-Cu-O\*\*

Richard S. Burrows und Darl H. McDaniel\*

Vor einigen Jahren beschrieben H. G. von Schnering et al.<sup>[1]</sup> für eine Probe von  $Bi_2Sr_2(Ca_{\text{spuren}})CuO_x$  ( $Bi2201$ ,  $x = 6 + \delta$ ) bei 140 K einsetzende Supraleitung mit Nullwiderstand bei

[\*] Prof. D. H. McDaniel, R. S. Burrows  
Department of Chemistry, Mail Location 172  
University of Cincinnati, Cincinnati, OH 45221 (USA)  
Telefax: Int. + 513/556-9239

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Cincinnati gefördert. Wir danken Dr. Mahjoub Abdelgadir für seine Hilfe bei der Datensammlung, Prof. Punit Bhojchand für Diskussionsbeiträge und die Erlaubnis, seine Laboreinrichtungen zu nutzen, sowie Prof. Warren Huff für die Erlaubnis zu Messungen am Pulverdiffraktometer des Geologischen Instituts.

80 K. Bis heute wurde diese Beobachtung nicht noch einmal beschrieben. Wir konnten nun diese bei 140 K supraleitende Phase mehrmals durch Sol-Gel-Synthese<sup>[2]</sup> herstellen und neben ihr weitere Phasen mit höherem oder niedrigerem  $T_c$ -Wert nachweisen. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung dieser Proben und geben eine mögliche Erklärung für die Bildung der supraleitenden Phasen.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität mit deutlichen Sprüngen kurz unterhalb

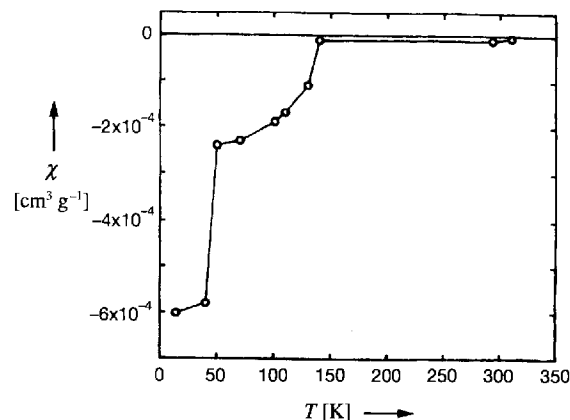


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer nominalen  $Bi_2Sr_2CuO_6$ -Probe, im Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

von 150 und 50 K, Abbildung 2 eine Magnetisierungskurve bei 130 K mit der typischen Hystereseschleife eines Typ-II-Supraleiters (Flußfadenverankerung) und Abbildung 3 eine Magnetisierungskurve bei Raumtemperatur, aus der das Weiterbestehen des Diamagnetismus und der induzierte Paramagnetismus bei höheren Feldstärken deutlich werden. Die Phänomene konnten

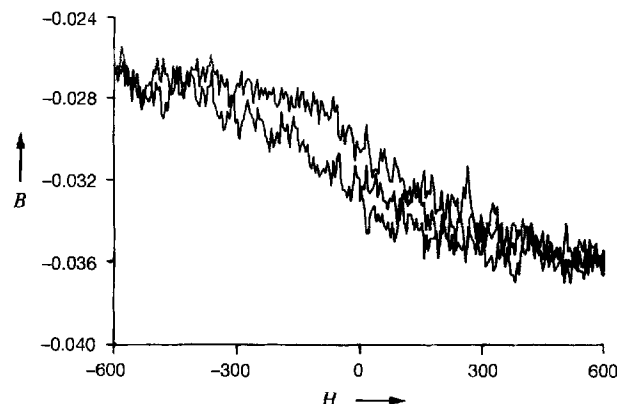


Abb. 2. Magnetisierungskurve bei 130 K mit dem für Typ-II-Supraleiter typischen Hystereseverhalten. B in  $\text{emu g}^{-1}$  ( $\text{emu} = \text{A m}^2$ ), H in Oersted ( $1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A m}^{-1}$ ).

einen Monat lang beobachtet werden, während die Probe im Kel-F-Probenhalter blieb. Anschließend wurde die Probe entfernt und der Leereffekt gemessen, der sich als sehr schwach paramagnetisch herausstellte. Nach Wiedereinsetzen der Probe war das diamagnetische Signal verschwunden.

Abbildung 4 zeigt die Hystereseschleife einer weiteren nominalen  $Bi2201$ -Probe, aufgenommen in einem Vibrationsmagnetometer bei Raumtemperatur, dem Temperaturlimit dieses Gerätes (EG&G ORTEC). Wir versuchten, die Sprungtemperatur