

per-)Reflektionsspektrum des zuvor erwähnten Charge-Transfer-Salzes von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3)]^+$  mit  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ <sup>[10]</sup> als Anion ( $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ ). Die Photophysik und Photochemie von **1** wird zur Zeit untersucht.

Ein Ferrocenyl-Donor kann kovalent an einen Polyoxometallat-Acceptor gebunden sein, so daß das Donor-Acceptor-System in Lösung erhalten bleibt. Die einfache Synthesemethode sollte es ermöglichen, eine Vielzahl weiterer stabförmiger Donorgruppen an Polyoxometallate zu binden.

#### Experimentelles

Ferrocyanlisocyanat [13] (0.25 g, 1.1 mmol) und  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  [14] (1.50 g, 1.1 mmol) wurden in wasserfreiem Pyridin (50 mL) 48 h bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Es entstand eine purpurfarbene Lösung. Die Mischung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeengt, mit Diethylether gewaschen und der erhaltene purpurfarbene Feststoff  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\mathbf{1}$  im Vakuum getrocknet (0.32 g, 19%). Analyse: berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{81}\text{N}_3\text{O}_{18}\text{FeMo}_6$ : C 32.60, H 5.28, N 2.72; gefunden: C 32.52, H 5.18, N 3.06.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.66$  (t, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.50 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.22 (t, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.08 (m, 16 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 1.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 (t, 24 H,  $\text{CH}_3$ ). Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter, Lösungsmittelmolekül enthaltender Kristall von  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\mathbf{1}$  wurden durch Eindiffusionen von Diethylther in eine Nitromethanolösung des Salzes bei  $25^\circ\text{C}$  gezüchtet.

Eingegangen am 30. Juni 1995 [Z 8152]

**Stichworte:** Donor-Acceptor-Systeme · Komplexe mit Ferrocenyl-Liganden · Molybdänverbindungen · Polyoxometallate

- [1] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994; M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34; M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, 1983.
- [2] Zum Beispiel M. A. Fox, R. Cardona, E. Gaillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6347; M. M. Williamson, D. A. Bouchard, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1436; T. Yamase, R. Watanabe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1669.
- [3] P. Le Maguerès, L. Ouahab, S. Golhen, D. Grandjean, O. Peña, J.-C. Jegaden, C. J. Gomez-Garcia, P. Delhaës, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5180, zit. Lit.
- [4] S. Triki, L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068; E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 255.
- [5] D. Attanasio, M. Bonamico, V. Fares, L. Suber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2523, zit. Lit.
- [6] C. L. Hill, D. A. Bouchard, M. Kadkhodayan, M. M. Williamson, J. A. Schmidt, E. F. Hilinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5471.
- [7] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239.
- [8] J. B. Strong, R. Ostrander, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3601.
- [9] Zusammenfassung kristallographischer Daten von **1** (der Kristall enthält fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle). Die Kristalle sind nur mit eingeschlossinem Solvens stabil, wobei die Identität des (oder der) fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle nicht geklärt werden konnte; drei Kohlenstoffatome des (der) Lösungsmittelmoleküle in der Nähe eines Inversionszentrums wurden in der Strukturanalyse verfeinert und sind in den folgenden Berechnungen der Dichte und der empirischen Formel enthalten:  $M = 1583.62$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 17.153(4)$ ,  $b = 17.095(3)$ ,  $c = 20.510(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.043(13)^\circ$ ,  $V = 5808(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.811 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 173(2) \text{ K}$ , Kristalldimensionen =  $0.50 \times 0.25 \times 0.10 \text{ mm}$ ,  $\mu = 1.563 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ; 23202 Reflexe (8986 unabhängige) wurden auf einem Siemens-SMART-System ( $2\theta_{\max} = 48.3^\circ$ ) gemessen; davon wurden 8984 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (gegen  $F^2$ ) sowie nach Differenz-Fourier-Cyclen (SHELXTL V5.0) verfeinert. Eine experimentelle Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ( $T_{\min}/T_{\max} = 0.6153$ ). Alle Nichtwasserstoffatome (außer denen des fehlgeordneten Lösungsmittels) wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden idealisiert isotrop zugerechnet. Die Restelektronendichteverteilung betrug  $R1 = 0.0662$  und  $wR2 = 0.1157$  bei 8984 Daten und 651 Parametern. Maximum und Minimum lagen bei 0.914 und  $-0.866 \text{ e \AA}^{-3}$ . GOF ( $F^2$ ) = 1.183. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (GB) unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [10] P. L. Veya, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, C4.
- [11] A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 81.
- [12] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603.
- [13] K. Schlägl, H. Seiler, *Naturwissenschaften* **1958**, *45*, 337.
- [14] M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1954.

#### Kristallpackungsabhängige Photochromie: photoinduzierte und thermische Protonentransferprozesse in Einkristallen von 6-(2,4-Dinitrobenzyl)-2,2'-bipyridin\*\*

Yoav Eichen, Jean-Marie Lehn\*, Michael Scherl, Dietrich Haarer, Jean Fischer, André DeCian, Anne Corval und Hans Peter Trommsdorff

Thermo- und photoinduzierte inter- und intramolekulare Umwandlungen bieten die Möglichkeit, physikalische Eigenschaften fester Phasen<sup>[1]</sup>, z.B. polymerer Filme, Gläser und Kristalle, zu verändern. Die Entwicklung solcher steuerbarer Materialien ist ein Schlüsselschritt für die Herstellung neuartiger optischer Speicher und optischer Prozessoren<sup>[2]</sup>. Protonentransfer(PT)- und Protonen-vermittelte Elektronentransferprozesse (proton mediated electron transfer, PMET) sind von besonderem Interesse, da sie einige einzigartige Eigenschaften haben: a) Sie sind in den meisten Fällen reversibel und können für viele Cyclen verwendet werden; b) PT-Prozesse gehen nicht notwendigerweise mit großen Strukturänderungen einher und können deswegen in amorphen und in kristallinen Festkörpern auch bei niedrigen Temperaturen stattfinden; c) PT-Prozesse sind im allgemeinen elektronisch gut abgeschirmt, so daß weit über das reaktive Zentrum hinausreichende Coulomb-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden müssen; d) die Lebensdauern der Protonentransferzustände reichen von Pikosekunden bis zu Sekunden, Stunden und bei niedrigen Temperaturen sogar Tagen.

Bei einer Vielzahl molekularer und supramolekularer Strukturen sind photo-, thermo- und piezoinduzierte PT-Prozesse nachgewiesen worden<sup>[3–6]</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß der PT stark von der Topographie des Reaktionszentrums abhängig ist. Dementsprechend wurden die Unterschiede in den PT-Eigenschaften der Polymorphen von Salicylideneaniliden auf die Unterschiede der freien Volumina in den Kristallpackungen zurückgeführt<sup>[5]</sup>.

Einer der interessantesten photoaktiven Festkörper-PT-Prozesse ist der photoinduzierte PT (PIPT) im kristallinen 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\alpha$ -DNBP) **1**. Obwohl die Photochromie von  $\alpha$ -DNBP **1** bereits 1925 beschrieben wurde<sup>[7]</sup>, weiß man bis heute nur wenig über diesen Prozeß in festen Matrices und über den Zusammenhang zwischen Struktur (molekular und kristallin) und PT-Eigenschaften. Die Photoisomerisierung von **1** zu seinem „NH“-Tautomer **1a** könnte prinzipiell direkt oder über sein metastabiles „OH“-Tautomer verlaufen.

[\*] Prof. Dr. J. M. Lehn  
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire  
URA 422 of the CNRS, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4, Rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telesfax: Int. + 88 41 10 20

Dr. Y. Eichen  
Department of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology  
Technion City, Haifa 32000 (Israel)

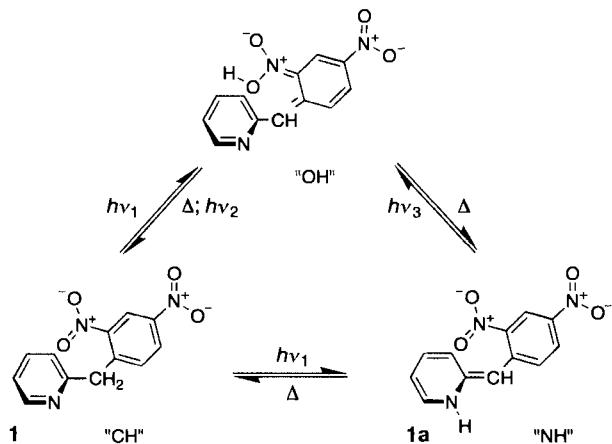
M. Scherl, Prof. Dr. D. Haarer  
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität  
D-95440 Bayreuth

Prof. Dr. J. Fischer, Dr. A. DeCian  
Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale  
4, Rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

Dr. A. Corval, Prof. Dr. H. P. Trommsdorff  
Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier  
B.P. 87, F-38402 St. Martin d'Hères Cedex (Frankreich)

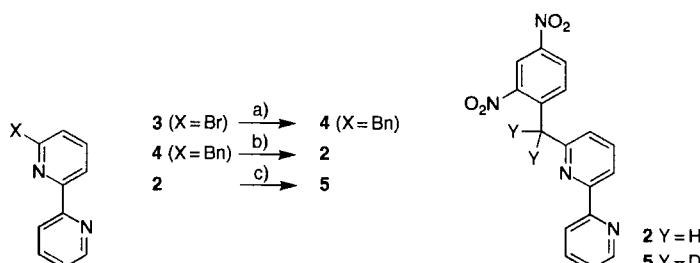
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das EC-ESPRIT-Programm PROTOS (Nr. 7238) gefördert. Y. E. dankt C. I. E. S. und der Israel Academy of Sciences and Humanities für Postdoktoranden-Stipendien.

Schema 1 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus der Reaktion im kristallinen Zustand<sup>[18]</sup>. Bei keinem der anderen bisher dargestellten 2,4-Dinitrobenzylderivate wurde über Photochromie im Festkörper berichtet<sup>[19]</sup>.



Scheme 1.

Im Hinblick auf die Darstellung neuer PT-Systeme mit höheren Lebensdauern der Protonentransfer-Tautomere, und um den Zusammenhang zwischen Struktur und PT-Dynamik besser zu verstehen, wurde 6-(2,4-Dinitrobenzyl)-2,2'-bipyridin **2** nach Schema 2 synthetisiert. Nach der chromatographischen Aufar-



Scheme 2. a)  $\text{BnZnBr}, [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}], 50^\circ\text{C}, 2 \text{ h}, 95\%$ ; b)  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 25^\circ\text{C}, 3 \text{ h}, 75\%$ ; c)  $\text{EtOD}, \text{Et}_3\text{N}$  (Kat.),  $40^\circ\text{C}, 7 \text{ d}, 92\text{--}95\%$  D.

beitung von **2** wurden zwei unterschiedliche farblose Kristallformen **2I** und **2II** erhalten. Die intermolekularen Anordnungen in der Elementarzelle von **2I** (monoklin) und **2II** (orthorhomatisch) sind in Abbildung 1 wiedergegeben<sup>[10]</sup>. In Tabelle 1 sind einige wichtige intra- und intermolekulare Strukturparameter aufgeführt; das Numerierungsschema zeigt Abbildung 2. In beiden Kristallen befindet sich ein Benzylproton in der Nähe eines Sauerstoffatoms der *o*-Nitrophenylgruppe; der Abstand  $d_{\text{N}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}}$  beträgt bei **2I**  $2.4093 \pm 0.0027 \text{ \AA}$  und bei **2II**  $2.3792 \pm 0.0017 \text{ \AA}$ . In beiden Polymorphen bilden die Moleküle von **2** über  $\pi$ -Stapelung unendliche Ketten.

Obwohl die Strukturen ähnlich sind, ist **2I** photochrom, während **2II** durch Bestrahlung seine Farbe nicht ändert (der Kristall zeigte zwischen 330 und 800 nm bei 4–300 K keine photochromen Eigenschaften). In Abbildung 3 ist das Absorptionspektrum von bestrahltem **2I** dargestellt. Die Ähnlichkeiten der intramolekularen Koordinaten um das Reaktionszentrum (die Dinitrobenzylgruppe) und die geringen Unterschiede in der Kristalldichte ( $\rho_{2\text{I}} = 1.467 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\rho_{2\text{II}} = 1.460 \text{ g cm}^{-3}$ ) schei-

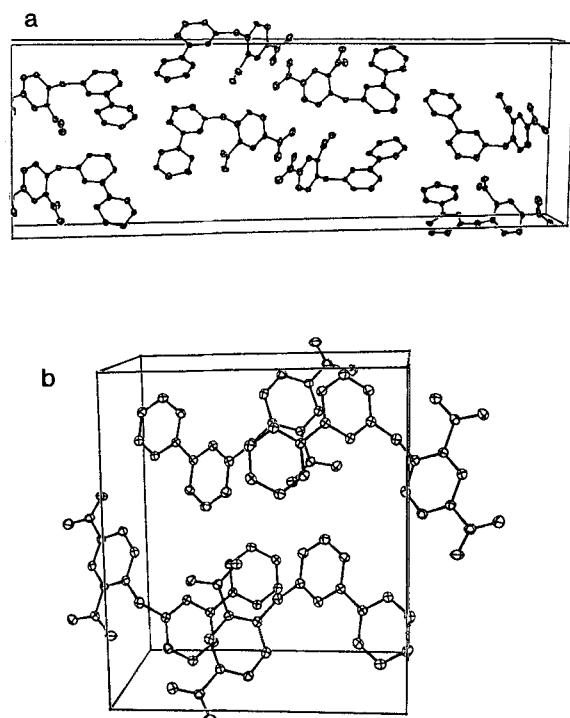


Abb. 1. a) Kristallographische Elementarzelle der photochromen Phase **2I**; b) kristallographische Elementarzelle der nicht-photochromen Phase **2II**.

Tabelle 1. Ausgewählte inter- und intramolekulare Abstände der Phasen von **2** [ $\text{\AA}$ ] [a].

Atompaar	<b>2I</b> [b]	<b>2I</b> [b]	<b>2II</b>
N1-H1	2.936(6)	2.873(6)	>3
N1-H2	>3	>3	2.724(2)
O1-H1	2.409(3)	2.306(3)	2.379(2)
O1-H2	>3	>3	>3
N1-O1	3.155(6)	3.193(6)	4.004(6)
N1-H1'	>3	>3	>3
O2-H2'	2.363(3)	2.492(3)	2.406(2)
N3-H1'	>3	>3	2.850(2)
N3-H2'	>3	>3	2.830(2)

[a] Für die Numerierung siehe Abb. 2. [b] Die Werte beziehen sich auf die zwei unterschiedlichen Moleküle in der **2I**-Phase.

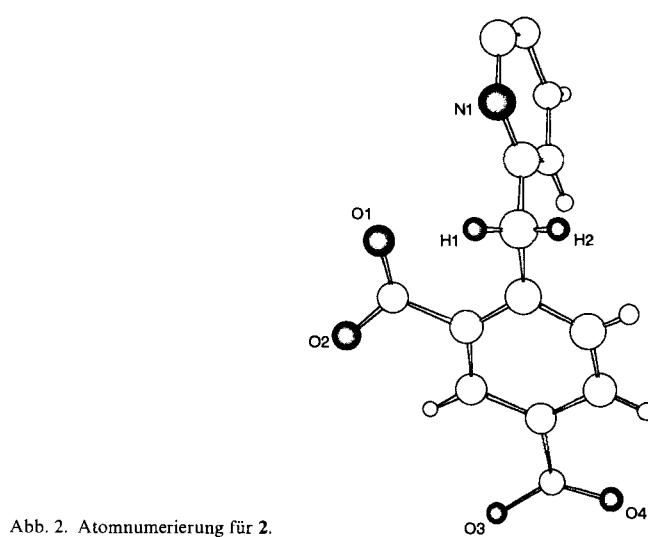


Abb. 2. Atomnumerierung für **2**.

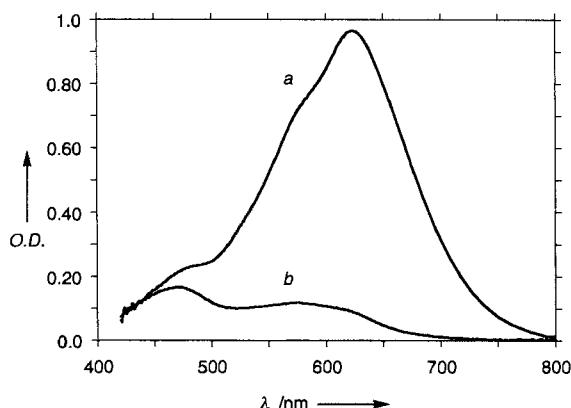


Abbildung 3. Absorptionsspektrum von teilweise in die „NH“-Form überführtem 2I. Die Spektren wurden mit polarisiertem Licht aufgenommen: a) 0°; b) 90°.

nen die Möglichkeit auszuschließen, daß der Unterschied in der Reaktivität auf die Unterschiede im freien Volumen des Kristalls zurückzuführen ist, wie es für Salicylidienanilide vorgeschlagen wurde<sup>[5]</sup>. Man würde erwarten, daß zumindest der erste PT-Schritt, der Übergang von 2 aus der „CH“-Form in die „OH“-Form, in beiden Kristallstrukturen beobachtet werden kann, da die an dieser Reaktion beteiligten O···H-Abstände nahezu identisch sind. Daher müssen die Ursachen für die Reaktivitätsunterschiede mit der intermolekularen Anordnung der Moleküle von 2 in den verschiedenen Kristallen zusammenhängen. Im photochromen Kristall 2I liegen die Bipyridinringe der Moleküle in π-Stapeln vor ( $d_{\text{Zentrum-Zentrum}} = 3.77 \text{ Å}$ ;  $\alpha = 13.28^\circ$ ), wobei ein 2-Pyridinring mit dem 2'-Pyridinring des benachbarten Moleküls wechselwirkt (Abb. 4 a). Dadurch ist der 2,4-Dinitrobenzylchromophor nahezu isoliert und weist keine kurzen Abstände zu anderen Ringen auf ( $d_{\text{Zentrum-Zentrum}} > 5 \text{ Å}$ ). Dagegen liegt in dem nicht-photochromen Kristall 2II der 2,4-Dinitrobenzylchromophor eines Moleküls zwischen dem 2-Pyridinring und dem 2'-Pyridinring zweier benachbarter Moleküle ( $d_{\text{Zentrum-Zentrum}}^1 = 3.48 \text{ Å}$ ;  $\alpha = 7.36^\circ$ ;  $d_{\text{Zentrum-Zentrum}}^2 = 3.32 \text{ Å}$ ;  $\alpha = 5.56^\circ$ ) (Abb. 4 b). In dieser Anordnung könnte man sich wegen der starken elektronischen Wechselwirkung zwischen dem angeregten Chromophor und dem π-Elektronensystem der benachbarten Moleküle andere Wege der Desaktivierung als PT vorstellen.

Anders als bei den Salicylidienaniliden führt die Deuterierung bei 2 ( $\rightarrow 5$ , Schema 2) zu einem bemerkenswert starken Isotopeneffekt bei der photoinduzierten Farbänderung und der Geschwindigkeit der thermischen Entfärbung, was für eine Be-

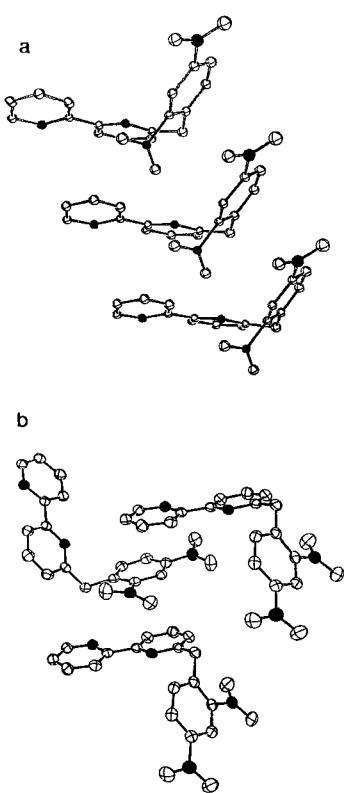


Abbildung 4. Intermolekulare Anordnungen der Moleküle von 2 in Kristallen von a) 2I und b) 2II.

teiligung des PTs am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in beiden Prozessen spricht. Die blaue Farbe von bestrahltem 2I und 5I gehört zu ihren „NH“-Formen<sup>[11a]</sup>, verschwindet langsam im Dunkeln, wobei wieder die thermodynamisch stabilere „CH“-Form entsteht. Die Geschwindigkeit dieser thermischen Rückreaktion nimmt in beiden Kristallen einfach exponentiell ab<sup>[11b]</sup>. Abbildung 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der „NH“-„CH“-Umwandlung von 2 und 5 im Vergleich zu der

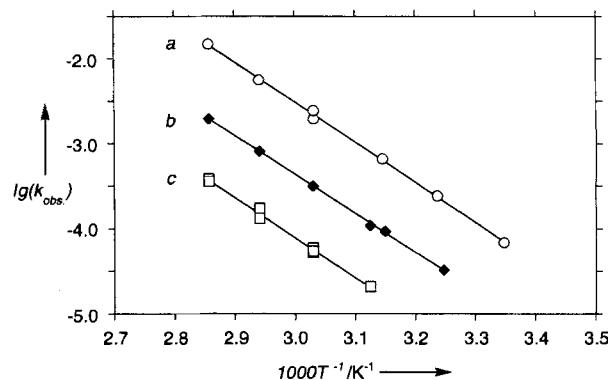


Abbildung 5. Arrhenius-Diagramme der thermischen „NH“-zu-„CH“-Rückreaktionen: a) 1; b) 2 in der 2I-Phase; c) 5 in der 5I-Phase.

von 1. Jeder Kristall zeigt ein typisches Arrhenius-Verhalten, ein Hinweis auf einen thermisch aktivierte Prozeß. Die Lebensdauer des „NH“-Tautomers von 5I ist verglichen mit der von 2I und 1 trotz des geringen Unterschieds in der Aktivierungsenergie bei jeder Temperatur bedeutend länger. Zum Beispiel betragen die Lebensdauern von 5I, 2I und 1 bei 330 K 17800 s, 3200 s bzw. 440 s. Extrapoliert man auf Raumtemperatur (298 K), so sollten die Lebensdauern bei 595000 s, 97200 s bzw. 15500 s (d.h. 6.9 d, 27 h und 4.3 h) für 5I, 2I bzw. 1 liegen. 5I weist für den thermischen Zerfall von „NH“ zu „CH“ eine Aktivierungsbarriere von  $90.0 \pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf, verglichen mit  $87.5 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $90.4 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Kristalle von 2I bzw. 1.

Darüber hinaus hatte die Deuterierung einen starken Einfluß auf das Bildungsverhältnis der Polymorphe. Bei allen Kristallisationsversuchen wurde 5II als Hauptprodukt neben geringen, schwankenden Mengen 5I erhalten, während bei gleichen Kristallisationsbedingungen für 2 die 2I-Phase dominierte<sup>[11c]</sup>. Der große Einfluß des Wasserstoff/Deuterium-Austauschs an der Benzylposition auf das Bildungsverhältnis der Polymorphe könnte ein Hinweis darauf sein, daß die intermolekularen N-O···H-C-Wechselwirkungen zur Kristallpackung beitragen.

Derzeit werden weitere Dinitrobenzyldeivate synthetisiert und untersucht, um die Ursachen für die photoinduzierte Verfärbung sowie den Zusammenhang zwischen Molekül- und Kristallstruktur und der PT-Dynamik besser zu verstehen. Die Beherrschung dieser PIPT-Prozesse im Festkörper könnte bei der Entwicklung von Materialien für optische Datenverarbeitung und -speicherung hilfreich sein.

#### Experimentelles

4. Eine Suspension von Zinkstaub (1.1 g, 17 mmol) in wasserfreiem THF wurde unter Argon mit 0.1 mL einer Lösung von HCl in 1,4-Dioxan (4 M wasserfrei, Aldrich) aktiviert. Nachdem sich kein Wasserstoff mehr entwickelte, wurde innerhalb von 15 min Benzylbromid (1.1 mL, 4.4 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Zu der Benzylzinkbromidlösung wurde eine Lösung von 6-Brom-2,2'-bipyridin [12] 3 (1 g, 4.25 mmol) und [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd] (0.2 mmol) in 15 mL THF zugegeben. Die Mischung wurde 2 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt in einer sauren wässrigen Lösung aufgenommen. Aus der basischen wässrigen Lösung wurde das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Chromatogra-

phie (Aluminiumoxid/2% Essigester in Hexan,  $R_f = 0.7$ ) ergab 0.98 g (95%) reines **4**. Schmp. 61–62 °C (Ether). Analyse ber. für  $C_{17}H_{14}N_2$ : C 82.90, H 5.73, N 11.37; gef. C 83.06, H 5.78, N 11.19.  $^1H$ -NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 4.25 (s, 3 H), 7.11 (d, 1 H), 7.36–721 (m, 5 H), 7.70 (t, 1 H), 7.81 (dt, 1 H), 8.22 (d, 1 H), 8.46 (d, 1 H), 8.67 (dd, 1 H).

**2: 4** (0.9 g, 3.6 mmol) wurde in 11 mL kalter Schwefelsäure (97proz.) gelöst. Die Temperatur der Lösung wurde auf –10 °C eingestellt und dann Salpetersäure (1.5 mL, 100proz.) tropfenweise unter heftigem Rühren zugegeben. Die Lösung wurde weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Eis gegossen, mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingeengt, chromatographiert (Aluminiumoxid/Ether-Hexan 1:1,  $R_f = 0.7$ ) und ergaben 0.9 g (75%) **2**. Umkristallisieren aus Ether/Hexan lieferte **2I** (Schmp. 110–110.5 °C), während aus Ethanol **2II** (Schmp. 118–118.5 °C) erhalten wurde. Analyse ber. für  $C_{17}H_{12}N_4O_4$ : C 60.71, H 3.60, N 16.66; gef. C 60.81, H 3.60, N 16.50.  $^1H$ -NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 4.69 (s, 2 H), 7.30 (d, 1 H), 7.82–763 (m, 4 H), 8.11 (d, 1 H), 8.28 (d, 1 H), 8.41 (dd, 1 H), 8.64 (d, 1 H), 8.86 (d, 1 H).

**5: 2** (0.5 g, 1.5 mmol) wurde in 5 mL wasserfreiem THF unter Argon gelöst. Zu dieser Lösung wurden zwei Tropfen wasserfreies Triethylamin und 10 mL [D<sub>6</sub>]Ethanol zugesetzt. Die Lösung wurde eine Woche auf 40 °C erwärmt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die aus der Lösung ausgefallenen weißen Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet. Die NMR-Analyse zeigte 92–95% Deuterierung ausschließlich in der Benzylposition.

Eingegangen am 9. Juni 1995 [Z 8075]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Nitroverbindungen · Photochromie · Protonentransfer · Tautomerie

- [1] M. Irie, R. Iga, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2480; A. Mamada, T. Tanaka, D. Kungwatchakun, M. Irie, *ibid.* **1990**, *23*, 1517; F. P. Shvartsman, V. A. Krongauz, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6448; J.-C. Anzai, K. Sakamura, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 888; I. Willner, S. Rubin, R. Shatzmiller, T. Zor, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8690.
- [2] *Optical Processing and Computing* (Hrsg.: A. Arsenault), Academic Press, New York, **1989**; R. R. Birge, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 683; *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Wohltjen), North Holland, **1989**; *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani, F. Scandola), Ellis Horwood, New York, **1991**; J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 133.
- [3] M. T. Reetz, S. Höger, K. Harms, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 181.
- [4] A. O. Patil, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4010.
- [5] E. Hadjoudis, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1990**, *40*, 685, zit. Lit.
- [6] G. M. J. Schmidt in *Solid State Photochemistry* (Hrsg.: D. Ginsburg), VCH, Weinheim, **1976**; T. Kawato, H. Koyama, H. Kanatomi, M. Isshiki, *J. Photochem.* **1985**, *28*, 103; T. Kawato, H. Kanatomi, H. Koyama, T. Igrashi, *ibid.* **1986**, *33*, 199; H. Koyama, T. Kawato, H. Kanatomi, H. Matsushita, K. Yonetani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 579.
- [7] A. E. Chichibabin, B. M. Kuindzhi, S. W. Benewolenskaja, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 1580.
- [8] H. Sixl, R. Warta, *Chem. Phys.* **1985**, *94*, 147.
- [9] Siehe z.B.: D. Margerum, J. L. Miller, E. Saito, M. S. Brown, H. S. Mosher, R. Hardwick, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2434.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **2I** (und **2II**):  $C_{34}H_{24}N_8O_8$  ( $C_{17}H_{12}N_4O_4$ ),  $M_r = 672.6$  (336.3), orthorhombisch (monoklin), Raumgruppe  $Pna_2_1$  ( $P2_1/c$ ),  $a = 14.051(4)$  (8.340(3)),  $b = 5.159(2)$  (12.740(4)),  $c = 42.017(9)$  (14.408(4)) Å,  $\beta = 90^\circ$  (92.13(2) $^\circ$ ),  $V = 3045.8$  (1529.8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (4),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.467$  (1.46) g cm<sup>−3</sup>,  $\lambda(Cu_K\alpha) = 1.5418$  Å,  $\mu = 8.602$  (8.563) cm<sup>−1</sup>,  $T = 173$  K, Kristallabmessungen  $0.38 \times 0.12 \times 0.1$  (0.32  $\times$  0.2  $\times$  0.18). Die kristallographischen Daten wurden auf einem PHILIPS-PW1100/16-Diffraktometer aufgenommen,  $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$  (0/20 Scans); 2053 (1903) unabhängige Reflexe, 1270 (1381) mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden beobachtet und für die Strukturverfeinerung verwendet: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $|F_0|$  verfeinert bis  $R = 0.06$  (0.037),  $R_w = 0.09$  (0.053) für 301 (226) Variablen. GOF = 1.723 (1.256). Eine nach der Konvergenz erstellte Differenzelektronendichtekarte zeigte kein Signal mit mehr als 0.1 (0.05) e Å<sup>−3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) Durch Differenz-FT-IR-Messungen bestätigt. b) Die Reaktion wurde über mindestens fünf Halbwertszeiten verfolgt. Im Fall der Kristalle von **5I** ergab sich für die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls ein zweifach exponentielles Abfall, der sich aus den einfachen Exponentialfunktionen der Spuren von nichtdeuteriertem **2** und von **5** zusammensetzt. c) Die Daten der Elementarzellen der beiden deuterierten Polymorphe waren innerhalb der experimentellen Fehler mit denen der nicht-deuterierten identisch (siehe Lit. [10]).
- [12] Hergestellt nach einer modifizierten Vorschrift zur Synthese von 6-Chlor-2,2'-bipyridin: D. B. Moran, G. O. Morton, J. D. Albright, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 1071.

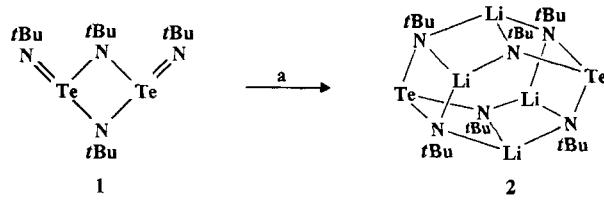
## Das Tris(*tert*-butylimido)tellurit-Dianion in einer Te<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>-Käfigverbindung\*\*

Tristram Chivers\*, Xiaoliang Gao und Masood Parvez

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

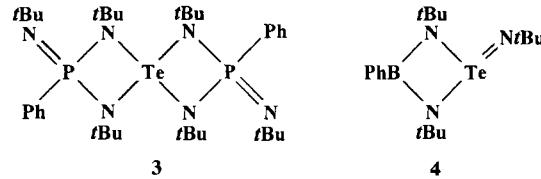
Die Entwicklung der Tellur-Stickstoff-Chemie wurde viele Jahre lang durch den explosiven Charakter einfacher Verbindungen wie Te<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[1, 2]</sup> und K<sub>2</sub>[Te(NH)<sub>3</sub>]<sup>[2]</sup> behindert. In jüngster Zeit führte jedoch die Entdeckung von sicher handhabbaren Te-N-Reagentien zu bedeutenden Fortschritten. Viele Te-N-Verbindungen haben Strukturen und/oder gehen Reaktionen ein, die entweder einzigartig sind oder zumindest deutlich von denen ihrer leichteren Chalkogen-Analoga abheben<sup>[3]</sup>. So sind zum Beispiel die drei Telluratome in den zwölfgliedrigen Ringen von (XTeNSN)<sub>3</sub>N (X = Cl, F) über eine  $\mu_3$ -Nitridobrücke verbunden<sup>[4]</sup>, das Te<sup>II</sup>-Derivat (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NTeN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bildet nach Oxidation mit AsF<sub>5</sub> ein monomeres Radikalkation<sup>[5]</sup>, das Kation Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup> hat eine bicyclische Struktur<sup>[6]</sup> und *N,N'*-Di-*tert*-butyltellur(IV)-diimid liegt als thermisch stabiles Dimer (*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*N**t*Bu) **1** vor<sup>[7]</sup>.

Charakteristisch für Schwefel(IV)-diimide RN=S=NR ist die quantitative Bildung von [RNS(R')NR]Li, wenn sie mit R'Li-Reagentien umgesetzt werden<sup>[8]</sup>. Die Strukturen dieser Organolithiumaddukte konnten erst kürzlich aufgeklärt werden<sup>[9]</sup>. Wir berichten hier über die Reaktion des Dimers **1** mit Phenyllithium oder besser noch mit *t*BuNHLi, die [(*t*BuN)<sub>3</sub>TeLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **2** ergab (Schema 1). In Komplex **2** liegt ein Te<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>4</sub>-Käfig



Schema 1. a) + 4 *t*BuNHLi, – 2 *t*BuNH<sub>2</sub>.

vor, der das erste strukturell charakterisierte Trisimidotellurit-Ion Te(NR)<sub>3</sub><sup>2-</sup> (R = *t*Bu) enthält. Dieses Dianion ist isoelektronisch mit dem kürzlich beschriebenen Trianion Sb(NR)<sub>3</sub><sup>3-</sup> (R = PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), das als Trolithiumderivat einen Sb<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>6</sub>-Käfig bildet<sup>[10]</sup>. Wird **2** mit zwei Moläquivalenten PhPCl<sub>2</sub> oder PhBCl<sub>2</sub> umgesetzt, so entstehen das spirocyclische Te<sup>IV</sup>-Derivat Ph(*t*BuN)P(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>P(N*t*Bu)Ph **3** bzw. der Vierring PhB(*μ*-N*t*Bu)<sub>2</sub>Te(*N**t*Bu) **4**.



[\*] Prof. Dr. T. Chivers, Dr. X. Gao, Dr. M. Parvez

Department of Chemistry  
The University of Calgary  
Calgary, Alberta, T2N 1N4 (Kanada)  
Telefax: Int. + 403/289-9488

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) gefördert.