

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 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ als Anion ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$). 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

Ferrocenylisocyanat [13] (0.25 g, 1.1 mmol) und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ [14] (1.50 g, 1.1 mmol) wurden in wasserfreiem Pyridin (50 mL) 48 h bei 25°C gerührt. Es entstand eine purpurfarbene Lösung. Die Mischung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, filtriert, das Filtrat zur Trockene eingengt, mit Diethylether gewaschen und der erhaltene purpurfarbene Feststoff $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{-I}$ im Vakuum getrocknet (0.32 g, 19%). Analyse: berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{19}\text{FeMo}_6$: C 32.60, H 5.28, N 2.72; gefunden: C 32.52, H 5.18, N 3.06. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C): $\delta = 4.66$ (t, 2H, C_5H_4), 4.50 (s, 5H, C_5H_5), 4.22 (t, 2H, C_5H_4), 3.08 (m, 16H, N-CH_2), 1.60 (m, 16H, CH_2), 1.35 (m, 16H, CH_2), 0.96 (t, 24H, CH_3). Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter, Lösungsmittelmoleküle enthaltender Kristall von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{-I}$ wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Nitromethanolösung des Salzes bei 25°C gezüchtet.

Eingegangen am 30. Juni 1995 [Z 8152]

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

- [1] *Polyoxometallates: 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 Oxometallates*, 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. Delhaès, *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 eingeschlossenem 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, $P2_1/n$, $a = 17.153(4)$, $b = 17.095(3)$, $c = 20.510(6)$ Å, $\beta = 105.043(13)^\circ$, $V = 5808(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.811 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 173(2)$ K, Kristalldimensionen = $0.50 \times 0.25 \times 0.10 \text{ mm}$, $\mu = 1.563 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 0.71073$ Å; 23 202 Reflexe (8986 unabhängige) wurden auf einem Siemens-SMART-System ($2\theta_{\text{max}} = 48.3^\circ$) 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 ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.6153$). 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 e Å^{-3} . GOF (F^2) = 1.183. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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. Schlögl, 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^[1], 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^[2]. 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^[3–6]. 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 Salicylidenaniliden auf die Unterschiede der freien Volumina in den Kristallpackungen zurückgeführt^[5].

Einer der interessantesten photoaktiven Festkörper-PT-Prozesse ist der photoinduzierte PT (PIPT) im kristallinen 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin (α -DNBP) **1**. Obwohl die Photochromie von α -DNBP **1** bereits 1925 beschrieben wurde^[7], 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)
Telefax: Int. + 88 41 10 20

Dr. Y. Eichen

Department of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology
Technion City, Haifa 32000 (Israel)

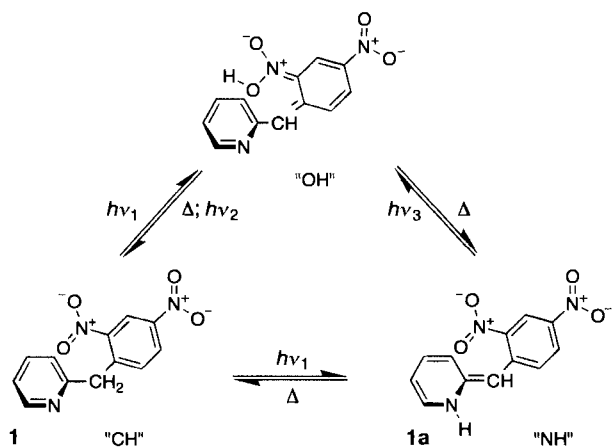
M. Scherl, Prof. Dr. D. Haarer
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität
D-95440 Bayreuth

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)

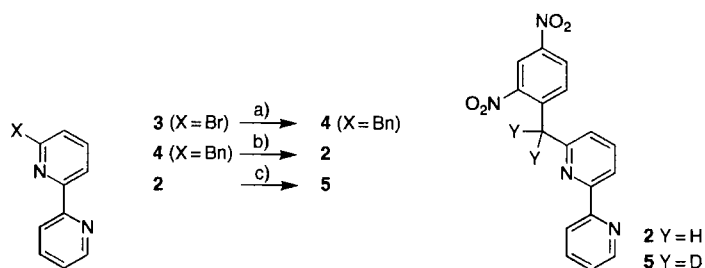
[**] Diese Arbeit wurde durch das EC-ESPRIT-Programm PROTIOS (Nr. 7238) gefördert. Y. E. dankt C. I. E. S. und der Israel Academy of Sciences and Humanities für Postdoktoranden-Stipendien.

Schema 1 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus der Reaktion im kristallinen Zustand^[8]. Bei keinem der anderen bisher dargestellten 2,4-Dinitrobenzyl-derivate wurde über Photochromie im Festkörper berichtet^[9].



Schema 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-



Schema 2. a) BnZnBr , $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$, 50°C , 2 h, 95%; b) HNO_3 , H_2SO_4 , 25°C , 3 h, 75%; c) EtOD , Et_3N (Kat.), 40°C , 7 d, 92–95% D.

beitung von **2** wurden zwei unterschiedliche farblose Kristallformen **2I** und **2II** erhalten. Die intermolekularen Anordnungen in der Elementarzelle von **2I** (monoklin) und **2II** (orthorhombisch) sind in Abbildung 1 wiedergegeben^[10]. 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 $d_{\text{N-O} \cdots \text{H-C}}$ 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 π -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 Absorptionsspektrum 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-

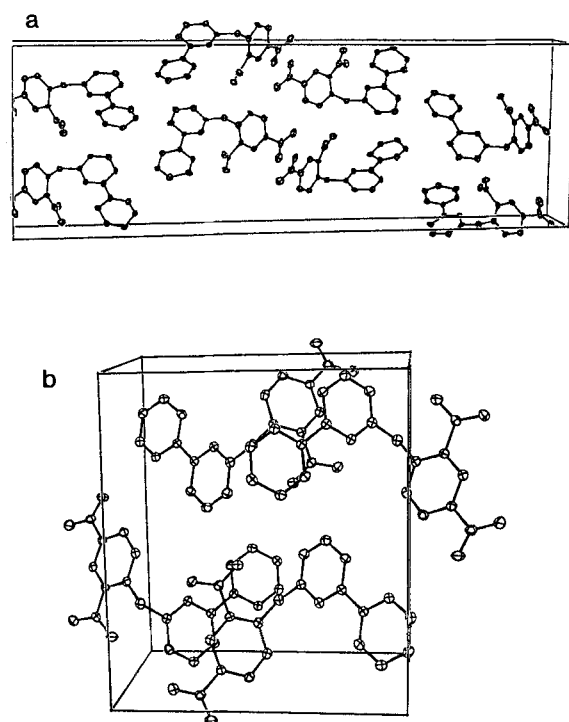


Abb. 1. a) Kristallographische Elementarzelle der photochromen Phase **2I**; b) kristallographische Elementarzelle der nicht-photochromen Phase **2II**.

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

Atompaar	2I [b]	2I [b]	2II
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.

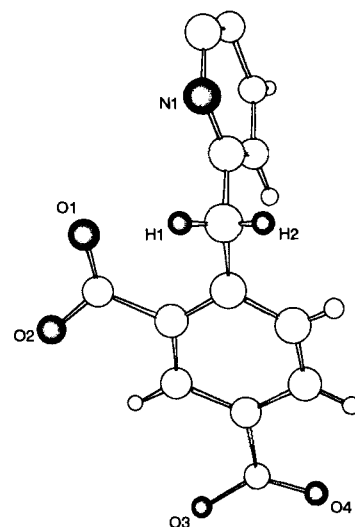


Abb. 2. Atomnummerierung für **2**.

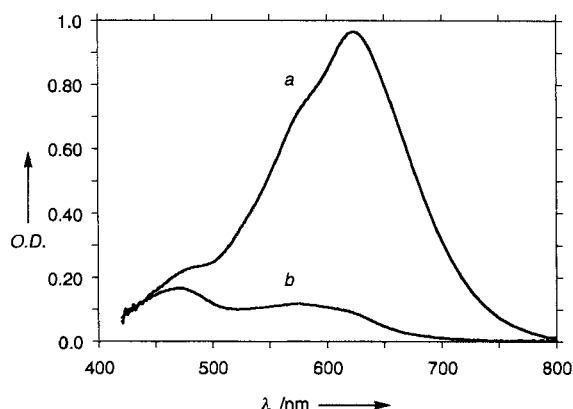


Abb. 3. Absorptionsspektrum von teilweise in die „NH“-Form überführtem **2I**. Die Spektren wurden mit polarisiertem Licht aufgenommen: a) 0°; b) 90°.

nen die Möglichkeit auszuschließen, daß der Unterschied in der Reaktivität auf die Unterschiede im freien Volumen des Kristalls zurückzuführen ist, wie es für Salicylidenanilide vorgeschlagen wurde^[5]. 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 ($d_{\text{Zentrum-Zentrum}} = 3.77 \text{ \AA}$; $\alpha = 13.28^\circ$), wobei ein 2-Pyridinring mit dem 2'-Pyridinring des benachbarten Moleküls wechselwirkt (Abb. 4a). Dadurch ist der 2,4-Dinitrobenzylchromophor nahezu isoliert und weist keine kurzen Abstände zu anderen Ringen auf ($d_{\text{Zentrum-Zentrum}} > 5 \text{ \AA}$). 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 ($d_{\text{Zentrum-Zentrum}}^1 = 3.48 \text{ \AA}$; $\alpha = 7.36^\circ$; $d_{\text{Zentrum-Zentrum}}^2 = 3.32 \text{ \AA}$; $\alpha = 5.56^\circ$) (Abb. 3b). 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.

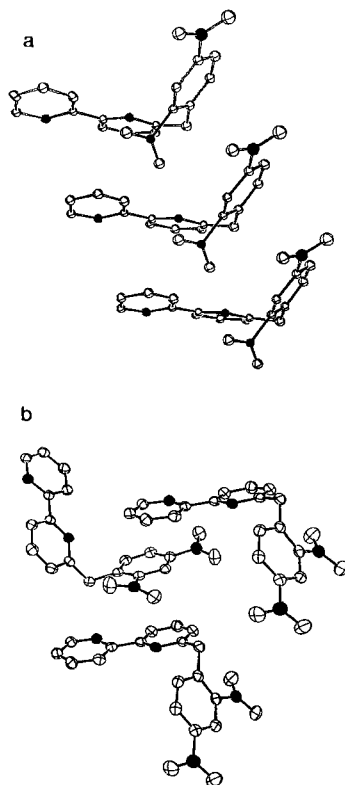


Abb. 4. Intermolekulare Anordnungen der Moleküle von **2** in Kristallen von a) **2I** und b) **2II**.

Anders als bei den Salicylidenaniliden 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-

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

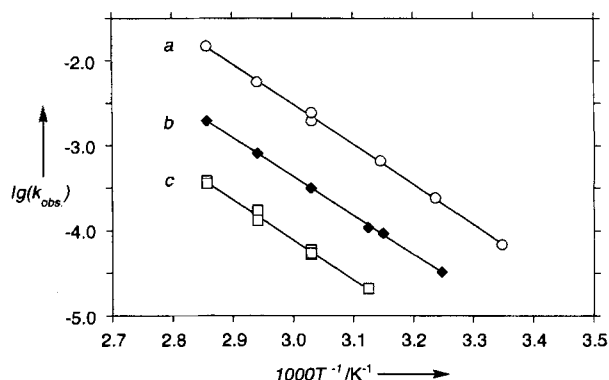


Abb. 5. Arrhenius-Diagramme der thermischen „NH“-zu-„CH“-Rückreaktionen: a) **1**; b) **2** in der **2I**-Phase; c) **5** in der **5I**-Phase.

von **1**. Jeder Kristall zeigt ein typisches Arrhenius-Verhalten, ein Hinweis auf einen thermisch aktivierten 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^[11c]. 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 Dinitrobenzylderivate 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 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}]$ (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, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 4.25$ (s, 3H), 7.11 (d, 1H), 7.36–7.21 (m, 5H), 7.70 (t, 1H), 7.81 (dt, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.67 (dd, 1H).

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_4OH neutralisiert und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingedunstet, 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, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 4.69$ (s, 2H), 7.30 (d, 1H), 7.82–7.63 (m, 4H), 8.11 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.41 (dd, 1H), 8.64 (d, 1H), 8.86 (d, 1H).

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 $[D_6]Ethanol$ 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. Kungwachakun, 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**): $C_{17}H_{12}N_4O_4$ ($C_{17}H_{12}N_4O_4$), $M_r = 672.6$ (336.3), orthorhombisch (monoklin), Raumgruppe $Pna2_1$ ($P2_1/c$), $a = 14.051(4)$ (8.340(3)), $b = 5.159(2)$ (12.740(4)), $c = 42.017(9)$ (14.408(4)) Å, $\beta = 90^\circ$ (92.13(2)°), $V = 3045.8$ (1529.8) Å³, $Z = 4$ (4), $\rho_{\text{ber.}} = 1.467$ (1.46) g cm⁻³, $\lambda(Cu_{K\alpha}) = 1.5418$ (1.5418) Å, $\mu = 8.602$ (8.563) cm⁻¹, $T = 173$ 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 $|F_o|$ 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⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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 exponentieller Abfall, der sich aus den einfachen Exponentialfunktionen der Spuren von nichtdeutertem **2** und von **5** zusammensetzt. c) Die Daten der Elementarzellen der beiden deutertierten Polymorphe waren innerhalb der experimentellen Fehler mit denen der nicht-deutertierten 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.

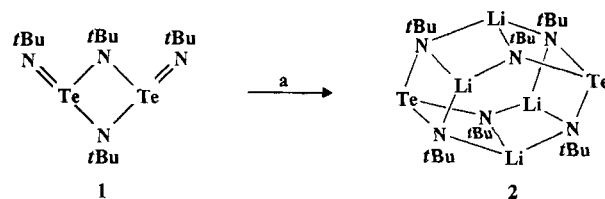
Das Tris(*tert*-butylimido)tellurit-Dianion in einer $Te_2N_6Li_4$ -Käfigverbindung**

Tristram Chivers*, Xiaoliang Gao und Masood Parvez

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

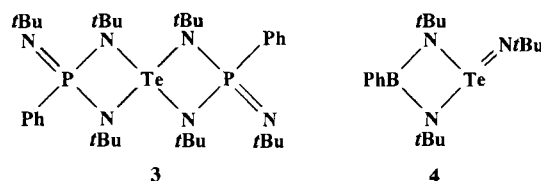
Die Entwicklung der Tellur-Stickstoff-Chemie wurde viele Jahre lang durch den explosiven Charakter einfacher Verbindungen wie Te_3N_4 ^[1,2] und $K_2[Te(NH_3)_3]$ ^[2] behindert. In jüngerer Zeit führte jedoch die Entdeckung von sicher handhabbaren Te-N-Reagentien zu bedeutenden Fortschritten. Viele Te-N-Verbindungen haben Strukturen und/oder gehen Reaktionen ein, die entweder einzigartig sind oder zumindest deutlich von denen ihrer leichteren Chalkogen-Analoga abheben^[3]. So sind zum Beispiel die drei Telluratome in den zwölfgliedrigen Ringen von $(XTeNSN)_3N$ ($X = Cl, F$) über eine μ_3 -Nitridobrücke verbunden^[4], das Te^{II} -Derivat $(Me_3Si)_2NTeN(SiMe_3)_2$ bildet nach Oxidation mit AsF_5 ein monomeres Radikalkation^[5], das Kation $Te_2S_2N_4^{2+}$ hat eine bicyclische Struktur^[6] und N,N' -Di-*tert*-butyltellur(IV)-diimid liegt als thermisch stabiles Dimer $(tBuN)Te(\mu-NtBu)_2Te(NtBu)$ **1** vor^[7].

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^[8]. Die Strukturen dieser Organolithiumaddukte konnten erst kürzlich aufgeklärt werden^[9]. Wir berichten hier über die Reaktion des Dimers **1** mit Phenyllithium oder besser noch mit $tBuNHLi$, die $[(tBuN)_3TeLi_2]_2$ **2** ergab (Schema 1). In Komplex **2** liegt ein $Te_2N_6Li_4$ -Käfig



Schema 1. a) + 4 $tBuNHLi$, – 2 $tBuNH_2$.

vor, der das erste strukturell charakterisierte Trisimidotellurit-Ion $Te(NR)_3^{2-}$ ($R = tBu$) enthält. Dieses Dianion ist isoelektronisch mit dem kürzlich beschriebenen Trianion $Sb(NR)_3^{3-}$ ($R = PhCH_2CH_2$), das als Trilithiumderivat einen $Sb_2N_6Li_6$ -Käfig bildet^[10]. Wird **2** mit zwei Moläquivalenten $PhCl_2$ oder $PhBCl_2$ umgesetzt, so entstehen das spirocyclische Te^{IV} -Derivat $Ph(tBuN)P(\mu-NtBu)_2Te(\mu-NtBu)_2P(NtBu)Ph$ **3** bzw. der Vierer $PhB(\mu-NtBu)_2Te(NtBu)$ **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.