

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **3**, **6** und **8** [a].

3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.23, 1.36 (2 \times s, je 9 H, *t*Bu), 5.03–5.09 (m, 2 H, 1-H), 6.02 (d, J = 11.2 Hz, 1 H, 3-H), 6.93–7.03 (m, 1 H, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 156.8 (s, C-4), 136.4, 124.4 (2 \times d, C-2, C-3), 115.9 (t, C-1), 38.7, 37.7 (2 \times s, C-5, C-7), 33.7, 31.8 (2 \times q, CH_3); UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 242 nm (8620); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3087 cm^{-1} (=CH₂), 1620 (C=C), 901 (>C=CH₂); MS (70 eV): m/z (%) = 166 (12, M^+), 109 (100), 57 (92); Elementaranalyse für C₁₂H₂₂ (166.31): ber. C 86.67, H 13.33; gef. C 86.58, H 13.31

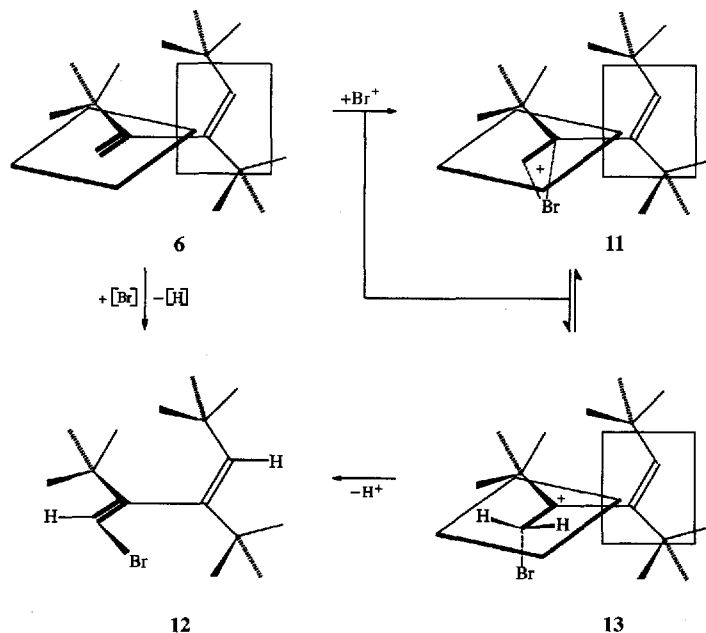
6: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.04, 1.08, 1.18 (3 \times s, je 9 H, *t*Bu), 4.76 (d, J = 1.8 Hz, 1 H, 8-H), 5.15 (d, J = 1.9 Hz, 1 H, 8-H), 5.32 (s, 1 H, 3-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 156.3, 146.2 (2 \times s, C-4, C-5), 135.2 (d, C-3), 114.3 (t, C-8), 36.2, 35.0, 33.4 (3 \times s, C-2, C-6, C-9), 32.5, 31.6 (q, CH_3); UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 195 nm (13 600); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078 cm^{-1} (=CH₂), 901 (>C=CH₂); Elementaranalyse für C₁₄H₃₀ (222.41): ber. C 86.40, H 13.60; gef. C 86.38, H 13.66

8: (im Gemisch mit **9**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.23, 1.33 (2 \times s, je 9 H, *t*Bu), 6.42 (s, 2 H, 4-H, 5-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 151.2 (s, C-3, C-6), 123.0 (d, C-4, C-5), 39.1, 37.2 (2 \times s, C-2, C-7, C-9, C-11), 32.74, 32.0 (q, CH_3); GC/MS (40 eV): m/z (%) = 278 (2, M^+), 165 (34), 109 (24), 57 (100)

12: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.05, 1.18, 1.22 (3 \times s, je 9 H, *t*Bu), 5.39 (s, 1 H, 4-H), 6.28 (s, 1 H, 1-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 154.1, 140.0 (s, C-4, C-5), 137.9 (d, C-8), 106.8 (d, C-3), 37.5, 36.1, 33.9 (3 \times s, C-2, C-6, C-9), 32.2, 31.2, 29.9 (3 \times q, CH_3); UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 194 nm (14 400); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078 cm^{-1} (=CH₂), 647 (C-Br); GC/MS (40 eV): m/z (%) = 302/300 (2, M^+), 246/244 (2), 165 (7), 109 (7), 57 (100); Elementaranalyse für C₁₆H₂₉Br (301.31): ber. C 63.78, H 9.70; gef. C 63.69, H 9.55

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 400 MHz (^1H) und 100.61 MHz (^{13}C) aufgenommen.

nium-Ion (**11**) oder ein „offenes Carbeniumion“ (**13**, orthogonales Allyl-Kation) gebildet wird, ist offen. Auf jeden Fall kann dieses Intermediat wegen extremer sterischer Abschirmung nicht durch den üblichen Rückseitenangriff abgefangen werden.



Stabilisieren kann es sich jedoch durch Deprotonierung unter Bildung von **12**, dessen *trans*-Anordnung von Brom- und *tert*-Butylsubstituent aus NOE-Differenzmessungen folgt (Tabelle 1). Im Resultat zieht **6** also die Substitution (durch Addition/Eliminierung) der Addition vor, verhält sich also *regenerativ wie eine klassische aromatische Verbindung*.

Eingegangen am 4. Februar 1994 [Z 6669]

- [1] H. Hopf, M. Truetteberg, H. Lipka, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 232–233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 204–205.
- [2] H. Hopf, H. Lipka, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2075–2084.
- [3] Kristalldaten für **8**: C₂₀H₃₈, $P\bar{1}$, a = 609.8(2), b = 820.3(3), c = 1028.0(3) pm, α = 7573(2), β = 85.71(2), γ = 71.47(2)°, V = 0.4725(3) nm³, Z = 1, T = –100 °C. Ein farbloses Prisma 0.7 \times 0.45 \times 0.12 mm wurde in Inertöl (Typ RS 3000, Fa. Riedel de Haën) montiert. Auf einem Siemens-R 3-Diffraktometer wurden 2736 Intensitäten (MoK α -Strahlung, γ = 71.073 pm, $2\theta_{\text{max}}$ = 55°) gemessen, davon 2151 unabhängige (R_{int} = 0.017). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Der endgültige $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.186, mit konventionellem $R(F)$ von 0.061, für 97 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400686 angefordert werden.
- [4] Ein Gutachter hat darauf hingewiesen, daß der aufgeweitete Winkel C1-C2-C2a unter Umständen Folge einer Fehlordnung und „erhöhter Auslenkungsparameter“ des Atoms C2 sei. Solche Effekte sind prinzipiell immer möglich und können auch hier nicht ausgeschlossen werden. Bei einem U_{eq} -Wert von nur 0.046 Å² für C2 sehen wir aber keinen Grund, besonders hohe Fehler zu erwarten, und auch keine Möglichkeit, eine etwaige Fehlordnung aufzulösen.

Synthese linearer konjugierter Oligomere mit einer iterativen, divergenten/konvergenten Methode zur Verdopplung der Monomereinheiten: ein rascher Zugang zu einem 128 Å langen, potentiell leitenden molekularen Draht**

Jeffrey S. Schumm, Darren L. Pearson und James M. Tour*

Der definitive Rechner bestünde aus ultraschnellen logischen Funktionseinheiten, die extrem dicht angeordnet sind und deren Größe im molekularen Bereich liegt^[1]. Mit modernen Nanostrukturierungstechniken kann bei der lithographischen Herstellung von Leiterstrukturen bereits in der Größenordnung von nur 100 Å gearbeitet werden^[2]. Trotzdem ist das Problem einer elektrischen Leitung, die auf einzelnen Molekülen oder eng gepackten Molekülverbänden basiert, bisher nicht in Angriff genommen worden, und die Anwendbarkeit einer molekularen Elektronik bleibt theoretisch umstritten^[1,3]. Wir wollen eng gepackte Molekülverbände als molekulare Drähte^[4] zur Überbrückung von 100 Å breiten Lücken zwischen elektronischen Bauteilen einsetzen und haben dazu Phenylalkin-Oligomere synthetisiert, die infolge des 1,4-substituierten Phenylbausteins und der Linearität der Alkineinheit nahezu linear sind. Diese Anordnung soll unerwünschte Konformationsänderungen während der Auftragung und des Testens der ultrakleinen Bauteile verringern. Der Aufbau eines solchen Molekülgerüsts gelingt durch eine schnelle iterative Synthesemethode mit einer Verdopplung der Moleküllänge bei jedem Schritt^[5]. Wir erhielten ein luftstabiles, nicht lichtempfindliches lineares Oligomer mit einer Länge von 128 Å. Dieses Oligomer könnte auch als Modell dienen, um die makroskopischen Eigenschaften polymere

[*] Prof. J. M. Tour, J. S. Schumm, D. L. Pearson
Department of Chemistry and Biochemistry, University of South Carolina
Columbia, SC 29208 (USA)
Telefax: Int. + 803/777-9521

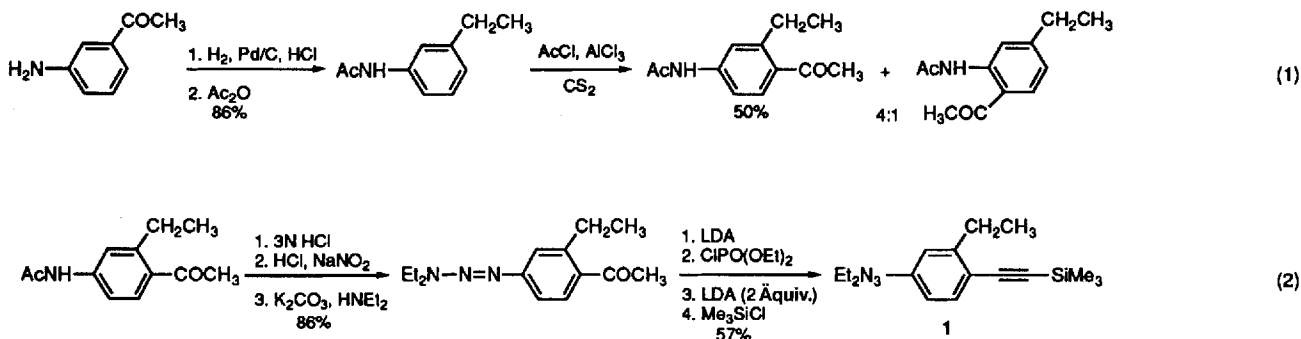
[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research und von der Advanced Research Agency gefördert. Der Firma Molecular Design Ltd. danken wir für die Möglichkeit zur Benutzung ihrer Synthesedatenbank und der Firma Farach Laboratories für die Überlassung von Trimethylsilylacetylen für die ersten Modellversuche.

rer Materialien zu verstehen^[4i, j, 6]. Darüber hinaus sollte sich diese Verbindung an den Enden auch leicht beliebig funktionalisieren lassen und wäre daher als „molekulare Krokodilklemme“ verwendbar, mit der Kontakte mit der Oberfläche von Metallteilen für molekulare elektronische Experimente^[7] hergestellt werden können.

Die Synthese des ethylsubstituierten Monomers **1** ist in Gleichung (1) und (2) gezeigt (LDA = Lithiumdiisopropylamid)^[8]. Die iterative, divergente/konvergente Methode zur Verdopp-

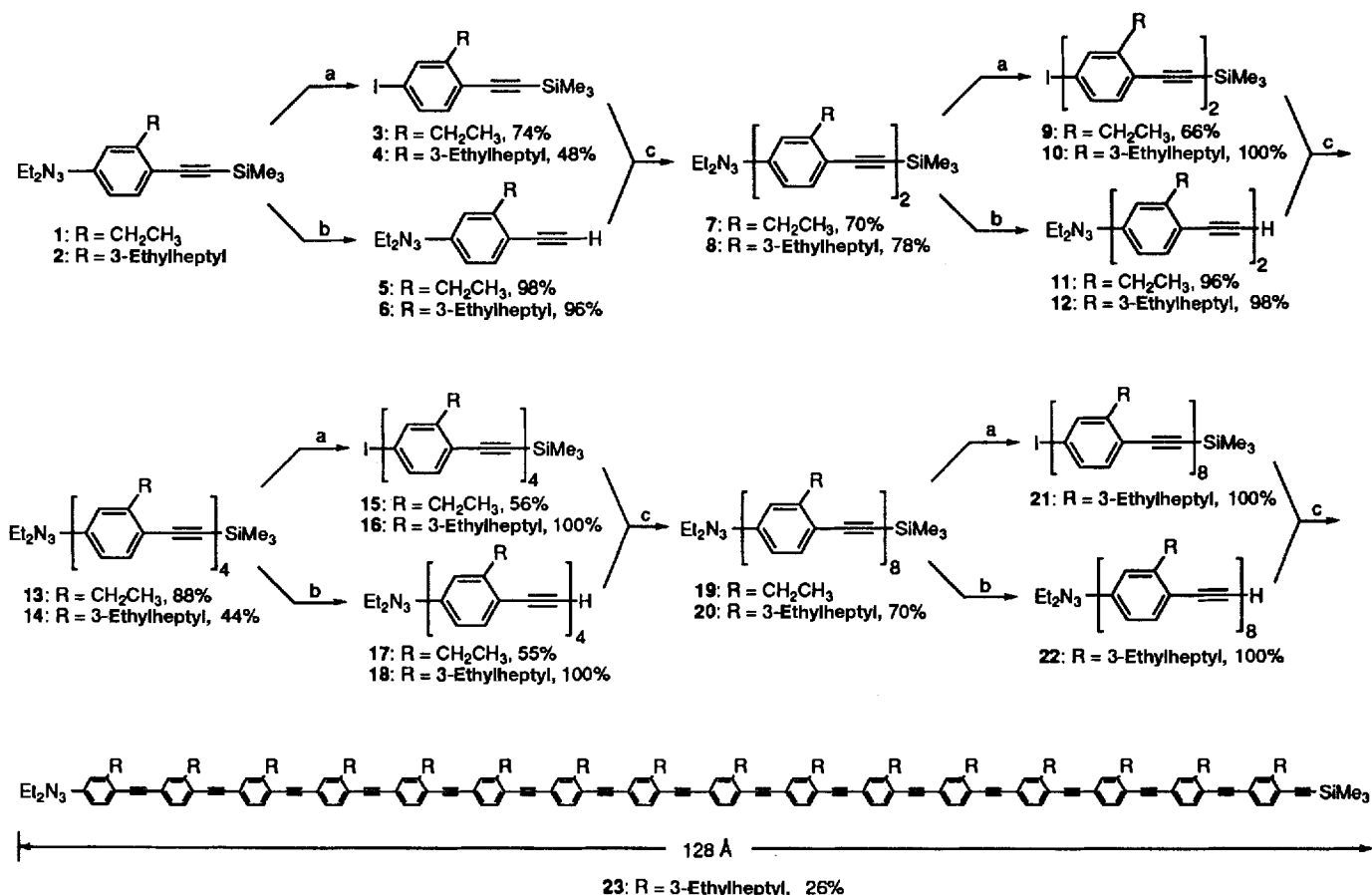
zwischen den elektronischen Funktionseinheiten zu überbrücken. Leider war das Octamer **19** nahezu unlöslich. Daher konnten wir nur das UV/VIS-Spektrum und das Massenspektrum (direkte Ionisation) aufnehmen (Tabelle 1).

Um die Löslichkeit der linearen, starren, stäbchenförmigen Oligomere einschließlich des 16mers zu gewährleisten, wurde Monomer **2** hergestellt, dessen Synthese Schema 2 zeigt. Es gelang uns jedoch nicht, die nebeneinander vorliegenden Keton- und Nitroeinheiten zu reduzieren. Alle Methoden, einschließlich

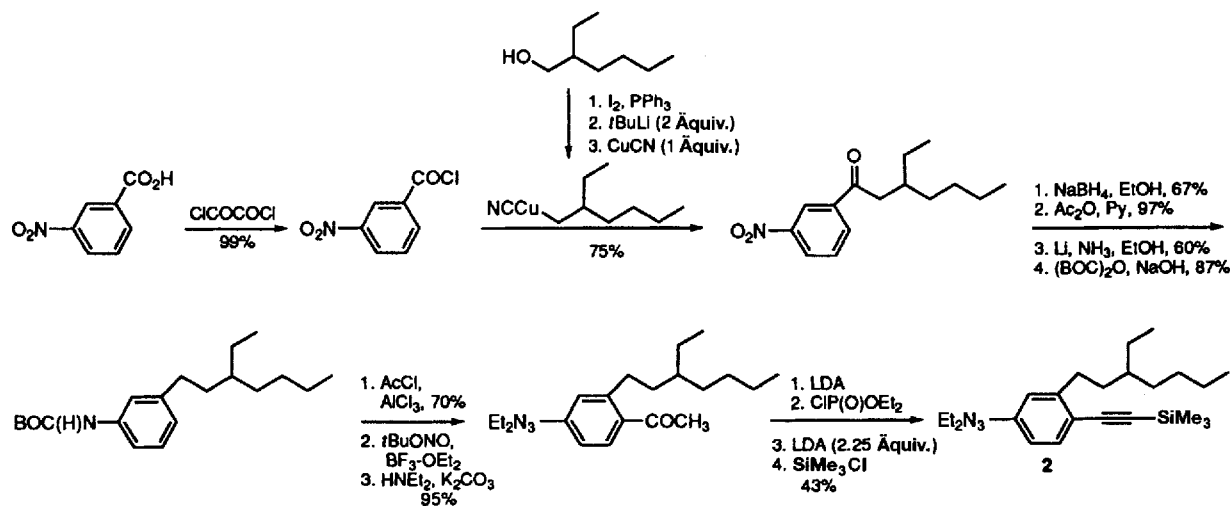


lung der Moleküllänge ist in Schema 1 dargestellt. Bereits nach drei Reaktionen verdoppelt sich die Länge des Moleküls^[5c, d, 9]. Zunächst nahmen wir an, daß bei Synthesen ausgehend von Monomer **1**, die Ethylgruppe eine ausreichende Löslichkeit bewirken würde, um die Bildung des 16mers zu ermöglichen. Des- sen Länge genügt, um die lithographisch bedingten Abstände

die bei der Synthese von **1** [Gl. (1) und (2)] angewendete Pd-C/ H₂/HCl-Reduktion, führten nicht zum Erfolg. Daher mußte die in Schema 2 gezeigte Sequenz von mehrstufigen Reaktionen benutzt werden, wobei unter anderem intermediär unter Einsatz von *tert*-Butylnitrit^[10] ein Diazoniumsalz hergestellt werden mußte. Außer der gegenüber **1** längeren Alkylkette hat **2** auch



Schema 1. Die iterative divergente/konvergente Synthesemethode für lineare Oligomere. a) MeI als Lösungsmittel, 120 °C, in verschlossenem Gefäß. b) K₂CO₃, MeOH, 23 °C oder *n*Bu₄NF, THF, 23 °C. c) [Pd(dba)₂] (dba = Dibenzylidenacetone) (5 Mol-%), CuI (10 Mol-%), PPh₃ (20 Mol-%), *i*Pr₂NH/THF (1:5), 23 °C.



Schema 2. Synthese des 3-Ethylheptyl-haltigen Monomers **2**. Py = Pyridin.

ein stereogenes Zentrum. Durch die wiederholte Dimerisierung entsteht eine Reihe von Diastereomeren, welche die Kristallisation verzögern und somit die Löslichkeit erhöhen müßten. In der Tat waren sowohl das Octamer **20** als auch das 16mer **23** (Schema 1) fast vollständig löslich und konnten ausreichend spektroskopisch charakterisiert werden. Während **1**, **2**, **7**, **8**, **13**, **14** und **19** durch Elektronenstoßionisations(EI)-Massenspek-

trometrie (MS) charakterisiert wurden, mußte für **20** und **23** die Laser-Matrix-Desorption/Ionisations(MALDI)-MS eingesetzt werden (Tabelle 1). Die Länge von 128 Å für **23** wurde durch Kraftfeldrechnungen (MMX) mit Extended-Hückel- und Konformationsparametern bestimmt.

Die optischen Spektren waren insofern interessant, als beim Octamer eine Sättigung einzutreten scheint und die Verdoppelung der Länge des konjugierten π -Elektronensystems keine Veränderung der Lage des Absorptionsmaximums mehr bewirkt (Abb. 1, 2). Die Erweiterung des π -Elektronensystems

Tabelle 1. Ergebnisse der Charakterisierung der linearen Oligomere.

13: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2965, 2872, 2151, 1590, 1503, 1401, 1246, 841; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.39 (br m, 2H), 7.35 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 1.9, 1H), 7.27 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.23 (dd, J = 8.2, 2.1 Hz, 1H), 3.76 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 2.885 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 2.884 (q, J = 8.2 Hz, 2H), 2.87 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 2.79 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.32 (t, J = 7.6 Hz, 6H), 1.31 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 1.26 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.75, 147.50, 147.22, 146.69, 146.62, 133.29, 132.75, 132.54, 132.50, 131.33, 131.26, 131.21, 129.18, 129.06, 129.03, 124.45, 123.85, 123.79, 122.78, 122.68, 122.16, 120.72, 118.88, 117.96, 103.82, 100.29, 94.99, 94.80, 93.08, 90.93, 89.98, 89.73, 28.33, 28.05, 28.03, 27.99, 15.21, 15.05, 15.01, 14.80, 0.33; MS: ber. 685 für C₄₇H₅₁N₃Si, gef. m/z 685.

14: IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956, 2151, 1595, 1464, 1402, 1236, 1103; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.48–7.27 (m, 12H), 3.76 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 2.98–2.70 (m, 8H), 1.82–1.63 (m, 4H), 1.59–1.05 (m, 46H), 1.05–0.78 (m, 24H), 0.27 (s, 9H); MS: ber. 1077.8 für C₇₅H₁₀₇N₃Si, gef. m/z 1077.9; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 372 nm, 10%-Grenzwert bei 421 nm; M_n = 1335; M_w = 1388, M_w/M_n = 1.06.

19: MS: ber. statistische Isotopenverteilung für C₈₇H₈₃N₃Si: 1198 (95%), 1199 (100%), 1200 (55%), gef. m/z 1098.6 [M^+ – Et₂N₃ (100 amu)]; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 364 nm, 10%-Grenzwert bei 500 nm.

20: IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952, 2198, 2147, 1464, 827; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.48–7.27 (m, 24H), 3.77 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 2.98–2.63 (m, 16H), 1.84–1.58 (m, 8H), 1.58–1.10 (m, 86H), 1.10–0.78 (m, 48H), 0.27 (s, 9H); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 376 nm, 10%-Grenzwert bei 422 nm; M_n = 2800, M_w = 2960, M_w/M_n = 1.05; MALDI-MS (Sinapinsäure-Matrix, Positivionen-Modus): ber. 1984 für C₁₄₃H₁₉₅N₃Si, gef. m/z 1791 \pm 9 (Peakmaximum, Fehlergröße bedingt durch Breite des Signals) [M^+ – SiMe₃ (73 amu), – Et₂N₃ (100 amu), – C \equiv C (24 amu); typische Produkte der Phenylalkin-Spaltung] [11].

23: IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956, 2927, 2360, 2340, 1506, 1458; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.47–7.24 (m, 48H), 3.77 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 2.95–2.65 (m, 32H), 1.82–1.58 (m, 16H), 1.58–1.10 (m, 166H), 1.10–0.70 (m, 96H), 0.26 (s, 9H); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 376 nm, 10%-Grenzwert bei 422 nm; M_n = 6649, M_w = 7114, M_w/M_n = 1.07; MALDI-MS (Sinapinsäure-Matrix, Positivionen-Modus): ber. 3795 für C₂₇₉H₃₇₁N₃Si, gef. m/z 3486 \pm 14 (Peakmaximum, Fehlergröße bedingt durch Breite des Signals) [M^+ – SiMe₃ (73 amu), – Et₂N₃ (100 amu), – C \equiv C (24 amu); typische Produkte der Phenylalkin-Spaltung, – C₆H₁₁ (113 amu); Rest nach der typischen Abspaltung der Benzylgruppe] [11].

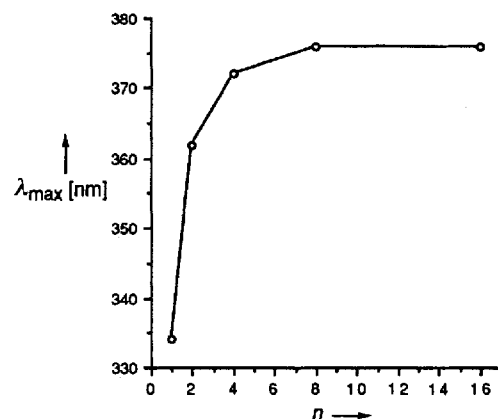


Abb. 1. UV/VIS-Absorptionsmaxima (CH₂Cl₂) von **2**, **8**, **14**, **20**, **23** (Monomer bis 16mer).

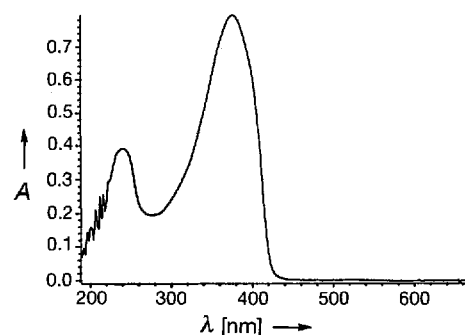


Abb. 2. UV/VIS-Spektrum des 16mers **23**. A = Absorption (willkürliche Einheiten).

durch die Triazeneinheit hat eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge.

Die Ergebnisse der Größenausschlußchromatographie (SEC) sind in Abbildung 3 dargestellt und wurden mit den wahren Molmassen (MW) der Oligomere verglichen. Die SEC bestimmt MWs nur indirekt über das hydrodynamische Volumen. Da bei der SEC statistisch geknäuelte Polystyrol-Standards verwendet werden, weicht das Zahlenmittel der Molmasse (M_n) starrer stäbchenförmiger Polymere gewöhnlich stärker von der wahren Molmasse ab. Dementsprechend waren die mit SEC berechneten M_n -Werte für das Octamer **20** ($M_n = 2800$, MW = 1981) und das 16mer **23** ($M_n = 6650$, MW = 3789) wesentlich größer als die MWs. Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls die Bildung des 16mers **23**. Wie vorausszusehen war, stimmten die M_n -Werte des Monomers **2**, des Dimers **8** und des Tetramers **14** gut mit den MWs überein (Steigung ca. 1.0 in Abb. 3). Sie liegen im Bereich niedriger MWs, in denen entsprechende Polystyrol-Derivate noch nicht signifikant knäueln. Der SEC-Wert für M_w/M_n beträgt in diesen Fällen 1.04–1.07 (M_w = Gewichtsmittel der Molmasse). Abbildung 3 kann daher als nützliche Eichkurve für sehr starre lineare Oligomere betrachtet werden, da diese durch die SEC direkt mit den Polystyrol-Standards verglichen werden.

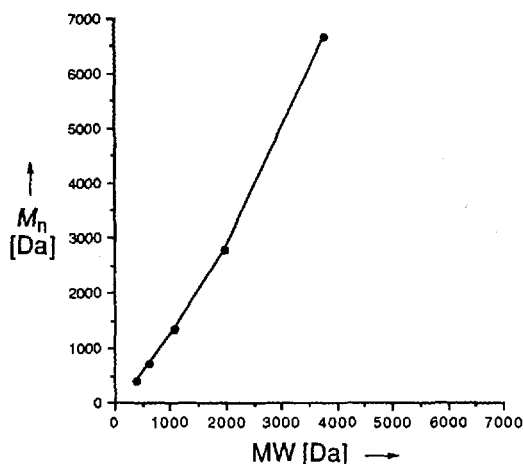


Abb. 3. M_n -Werte, bestimmt mit SEC (THF, Polystyrol), im Vergleich zu den wahren Molmassen MW von **2**, **8**, **14**, **20**, **23** (Monomer bis 16mer).

Wir haben starre lineare Oligomere durch eine iterative divergente/konvergente Methode zur Verdopplung der Monomereinheiten hergestellt. Diese Oligomere sollten nun auf ihre Tauglichkeit als molekulare Drähte zur Verknüpfung nanostrukturierter Molekülverbände geprüft werden.

Eingegangen am 22. November 1993,
veränderte Fassung am 6. Januar 1994 [Z 6507]

- [1] a) *Molecular Electronics: Science and Technology* (Hrsg.: A. Aviram), Conf. Proc. 262, American Institute of Physics, New York, 1992; b) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 378; c) D. H. Waldeck, D. N. Beratan, *Science* **1993**, 261, 576; d) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1869.
- [2] a) M. A. Reed (Yale University), persönliche Mitteilung, 1993; b) *Nanostructures and Mesoscopic Systems* (Hrsg.: W. P. Kirk, M. A. Reed) Academic Press, San Diego, 1992.
- [3] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 495, 601.
- [4] Einige grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet potentiell leitender molekularer Drähte: a) P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 85; b) S.-i. Kugimiya, T. Lazrak, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *ibid.* **1991**, 1179; c) M. J. Crossley, P. L. Burn, *ibid.* **1991**, 1569; d) S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, 196, 339; e) T. Yoshimura, S. Tatsuura, W. Sotoyama, A. Matsuura, T. Hayano, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 268; f) J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Harriman,

- J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4618; g) H. Tachibana, R. Azumi, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, *Chem. Lett.* **1992**, 173; h) M. P. O'Neil, M. P. Njemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63; i) F. Wudl, S. P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4685; j) F.-L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A. J. Heeger, *ibid.* **1986**, 108, 8311.
- [5] Eine interative Synthesemethode zur Verdopplung der Monomereinheiten wurde erstmals von Whiting et al. beschrieben und später von Moore et al. zur Synthese von Oligo(1,3-phenylacetylenen) angewendet: a) E. Ignier, O. I. Paynter, D. J. Simmonds, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2447; b) I. Bidd, D. J. Kelly, P. M. Ottley, O. I. Paynter, D. J. Simmonds, M. C. Whiting, *ibid.* **1983**, 1369; c) J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aguirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2273. d) Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, 32, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1354; verwandte Oligomere und Polymere: e) R. H. Grubbs, D. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 149; f) U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23.
- [6] a) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 254; b) J. M. Tour, R. Wu, *Macromolecules* **1992**, 25, 1901; c) J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1097; d) *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim), Dekker, New York, 1986.
- [7] a) N. L. Abbott, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, 257, 1380; b) D. H. Charych, M. D. Bednarski, *MRS Bull.* **1992**, 17(11), 61.
- [8] Umwandlung eines Methylketons in ein Alkin: E. Negishi, A. O. King, J. M. Tour, *Org. Synth.* **1985**, 64, 44.
- [9] Iodierung: a) J. S. Moore, E. J. Weinstein, Z. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2465. C-C-Verknüpfung: b) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *ibid.* **1975**, 4467; c) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313; d) J. Suffert, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 757.
- [10] M. P. Doyle, W. J. Bryker, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1572.
- [11] F. W. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*, 4. Aufl., University Science Press, Mill Valley, CA, USA, 1993.

trans-cis-Isomerisierungen durch Einelektronenoxidation von [12]- und [14]Tetrathiafulvalenophanen

Kamal Boubekur, Christine Lenoir, Patrick Batail*,
Roger Carlier, André Tallec*, Marie-Pierre Le Paillard,
Dominique Lorcy und Albert Robert*

Der Einfluß von Elektronenübertragungs-Prozessen auf die Konformation von Molekülen^[1] ist ein zentrales Thema in vielen Bereichen der Chemie mit besonderer Relevanz für die Struktur molekularer Verbände, deren elektronische und chemische Eigenschaften sowie die sich daraus ergebenden Umwandlungen^[2]. Wir berichten nun von einer bemerkenswerten, durch Oxidation ausgelösten konformativen Umwandlung, die bei einer Reihe von gespannten Käfigmolekülen auftritt, die als reversible Redoxsysteme fungieren^[3]. Darüber hinaus stellen wir eine Korrelation zwischen der cyclovoltammetrisch bestimmten Umwandlungsgeschwindigkeit in Lösung und den von der Käfigstruktur auferlegten sterischen Zwängen im festen Zustand her.

Eine allgemeine Synthesestrategie für Verbindungen dieses Typs, nämlich Tetrathiafulvalenophane, wurde kürzlich be-

- [*] Dr. P. Batail, Dr. K. Boubekur, C. Lenoir
Laboratoire de Physique des Solides
Unité Associée au CNRS No 2, Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)
Telefax: Int. +1/6941-6086
- Prof. Dr. A. Tallec, R. Carlier
Laboratoire d'Electrochimie Organique
Unité Associée au CNRS No 439, Université de Rennes I
F-35042 Rennes (Frankreich)
Telefax Int. + 9928-1660
- Prof. Dr. A. Robert, Dr. M.-P. Le Paillard, Dr. L. Lorcy
Groupe de Recherche de Physicochimie Structurale
Unité Associée au CNRS No 704, Université de Rennes I
F-35042 Rennes (Frankreich)
Telefax Int. + 9928-6738