

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.

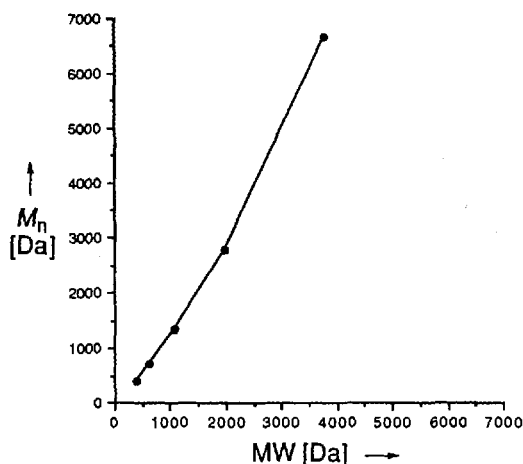


Abb. 3. M_n -Werte, bestimmt mit SEC (THF, Polystyrol), im Vergleich zu den wahren Molmassen MW von **2**, **8**, **14**, **20**, **23** (Monomer bis 16mer).

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.

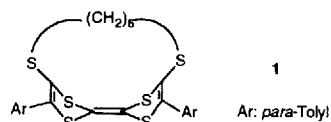
trans-cis-Isomerisierungen durch Einelektronenoxidation von [12]- und [14]Tetrathiafulvalenophanen

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

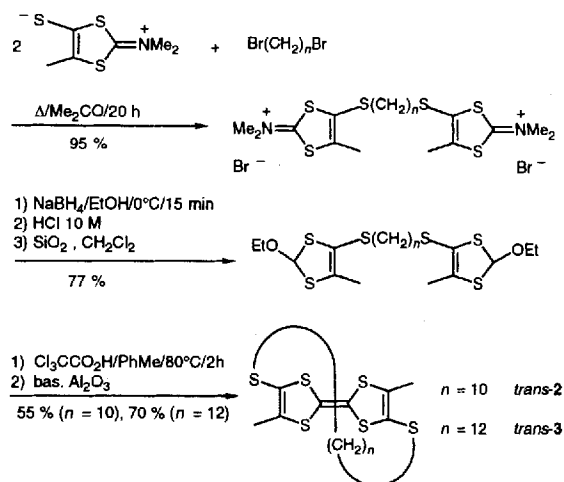
Der Einfluß von Elektronenübertragungs-Prozessen auf die Konformation von Molekülen^[1] ist ein zentrales Thema in vielen Bereichen der Chemie mit besonderer Relevanz für die Struktur molekularer Verbände, deren elektronische und chemische Eigenschaften sowie die sich daraus ergebenden Umwandlungen^[2]. 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



schraben^[4]. Es zeigte sich, daß die $-\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}-$ Brücke in **1** viel zu kurz ist, um damit die Planarität der zentralen Tetraphthalen (TTF)-Einheit aufrechtzuerhalten^[5]; daher ist **1** *cis*-substituiert^[4, 5]. Aufgrund der starken Biegung an den „Dithiol-S...S-Scharnieren“ (um 47 und 34°) lassen sich solche Verbindungen nur irreversibel oxidieren^[6]. Die Tetrathiafulvalenophane **2**^[7] und **3**^[8] (Schema 1) wurden nun so konzipiert, daß die der inneren Redoxeneinheit auferlegten sterischen Zwänge gelockert wurden. Zusätzlich wurde *para*-Tolyl durch Methyl ersetzt, um die Molekülgestalt für intermolekulare Wechselwirkungen auf kurzer Distanz zu optimieren.



Schema 1. Synthese von **2** und **3**.

Obwohl die zentrale TTF-Einheit in der neutralen Käfigverbindung mit der $-\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{S}-$ Brücke, *trans*-**2**, nicht planar, mit 23° aber deutlich weniger gefaltet als in **1** ist, reicht die Länge der Brücke nun aus, um eine *trans*-Konfiguration zu ermöglichen^[9] (Abb. 1a). Die Untersuchung der Molekülstruktur der oxidierten Elektronendonator-Käfigverbindung als Radikalkation im Salz $(\text{cis-2}^+)_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]^{2-}$ ^[10], zeigt, daß hier die sterischen Zwänge der neutralen Käfigverbindung nicht mehr bestehen: In cis-2^+ ist die zentrale TTF-Einheit planar (Abb. 1b).

Die *cis*-Konfiguration der oxidierten Käfigverbindung ist ein weiterer augenfälliger Befund (Abb. 1). In der neutralen Käfigverbindung *trans*-**3**^[11] erweist sich die $-\text{S}(\text{CH}_2)_{12}\text{S}-$ Brücke als lang genug, um die planare, nicht-oxidierte TTF-Einheit zu überbrücken (Abb. 1c). Man beobachtet aber bei der Oxidation dieser Käfigverbindung ebenfalls die *trans-cis*-Isomerisierung, wie die Kristallstruktur des Radikalkation-Salzes $(\text{cis-3})_2^+[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]^-$ ^[12] belegt (Abb. 1d). Die *cis*-Konfiguration von 2^+ und 3^+ mit Alkylketten, die von der zentralen TTF-Einheit abgewandt sind (Abb. 1b bzw. 1d), ermöglicht diesen TTF-Einheiten in Kristallen von $(\text{cis-2}^+)_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]^{2-}$ und $(\text{cis-3})_2^+[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]^-$ sich zu Dimeren zusammenzulagern (Abb. 2). So entstehen im Gitter der anorganischen Anion-Cluster Ketten aus nicht miteinander wechselwirkenden Dimeren, die über dicht gepackte $-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}-$ Brücken assoziiert sind.

Die cyclovoltammetrischen Daten zeigen, daß der heterogene Elektronentransfer und die damit gekoppelte Isomerisierung nach einem EC-Mechanismus^[13] ablaufen (EC = Elektronen-

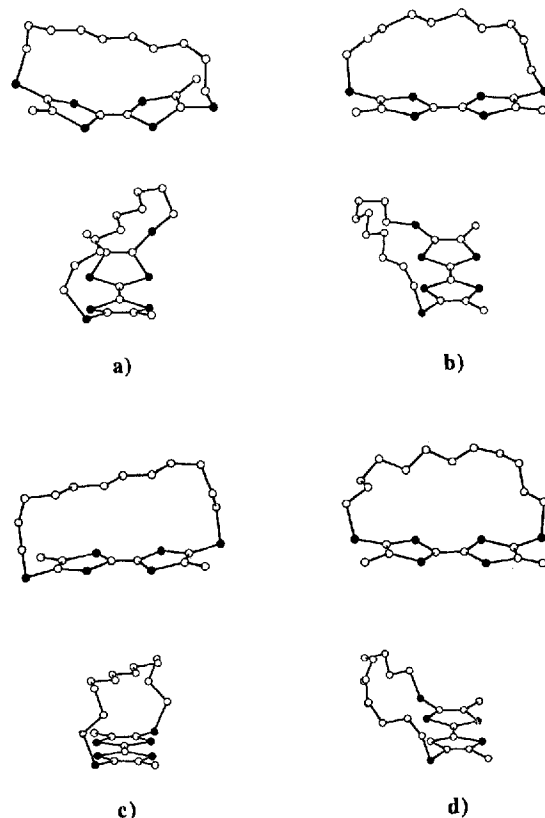


Abb. 1. Strukturen der Tetrathiafulvalenophane im Kristall; Ansicht der Moleküle senkrecht (oberer Teil) und parallel zur zentralen C-C-Doppelbindung (unterer Teil). a) *trans*-**2**; b) *cis*-**2** in $(\text{cis-2}^+)_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]^{2-} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$; c) *trans*-**3**; d) *cis*-**3** in $(\text{cis-3})_2^+[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]^-$.

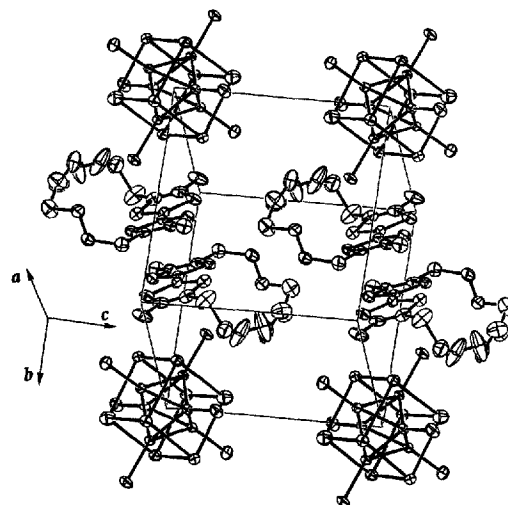


Abb. 2. Elementarzelle von $(\text{cis-2}^+)_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Cl}_8]^{2-} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (ORTEP-Darstellung). Die Lösungsmittelmoleküle und vier Cluster-Anionen wurden der Klarheit wegen nicht mit eingezeichnet. Ellipsoide für 40%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. $(\text{cis-3})_2^+[\text{Re}_6\text{S}_5\text{Cl}_9]^-$ ist im Festkörper ähnlich.

transfer mit anschließender chemischer Reaktion). Wie am Beispiel von **2** in Abbildung 3 zu sehen, zeigt der erste anodische Scan zwei Einelektronen-Transfer-Signale A_1 und A_2 , denen die beiden kathodischen Wellen mit den Spitzenpotentialen C_1 und C_2 im Rückscan zugeordnet werden können. Die Spitzenpotentiale A_2 , C_1 und C_2 hängen nicht von der Vorschubgeschwindigkeit ab, und die zusammengehörigen Potentiale A_2/C_2 entsprechen einem reversiblen System ($\Delta E_p = 0.06\text{ V}$). Man beachte,

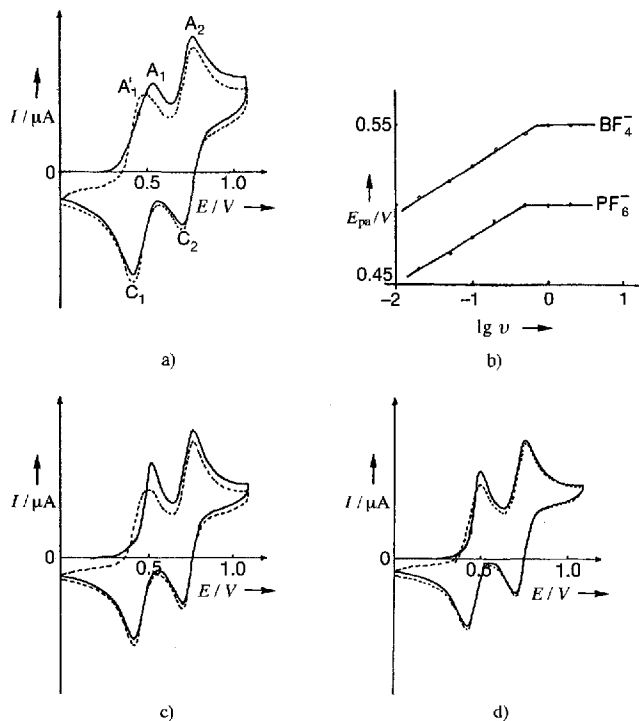
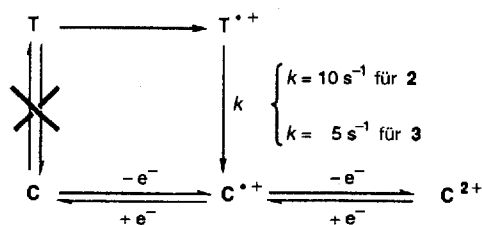


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von *trans*-2 (10^{-3} M) in einer Lösung von Bu_4NX (10^{-3} mol L $^{-1}$; X = BF_4^- oder PF_6^-) in Dichlormethan. Die Cyclovoltammogramme sind mit einer 1mm 2 -PT30-Tacussel-Elektrode aufgenommen; Potentiale gegen die Standard-Kalomel-Elektrode (SCE). a) Vorschubgeschwindigkeit 1 Vs $^{-1}$; b) Veränderung des Potentials des Signals A $_1$ bei *trans*-2 in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit; c) 100 mVs $^{-1}$; d) 20 mVs $^{-1}$.

daß bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten v ($v < 0.5$ Vs $^{-1}$) die Lage von A $_1$ mit zunehmendem v zu positiven Potentialen verschoben wird. Die Verschiebungen betragen 0.03 V pro Zehnerpotenz von v , es gilt also Gleichung (a) mit $a = 0.510$ bei PF_6^-

$$E_p(A_1) = a + 0.03 \lg v \quad (\text{a})$$

und $a = 0.555$ bei BF_4^- . Bei $v > 1$ Vs $^{-1}$ wird $E_p(A_1)$ unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 3 b). Die Form von A $_1$ verändert sich, wenn der zweite Scan mit geringer Geschwindigkeit ausgeführt wird (Abb. 3 c, d), während ein neuer Peak A $_1$ verbunden mit C $_1$ in einem reversiblen System bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten auftritt (Abb. 3 a). Eine derartige Veränderung des Cyclovoltammogramms wird auch beobachtet, wenn das Umkehrpotential schon bei 0.6 V erreicht wird. Diese Merkmale sind charakteristisch für einen EC-Mechanismus^[13]. Demnach folgt auf die elektrochemische Oxidation der *trans*-Verbindung die chemische Isomerisierung mit der Geschwindigkeitskonstanten k (Schema 2). Am Grenzwert der Vorschubgeschwindigkeit v wird das Potential der ersten Oxidationswelle unabhängig von v (Abb. 3 b). So ergibt sich für 2 bei 25 °C das Verhältnis $k/v_1 = 20.8$ ^[13], woraus man mit PF_6^- $v_1 = 0.50$ Vs $^{-1}$



Schema 2.

und $k = 10.4$ s $^{-1}$ erhält. Mit BF_4^- ergeben sich $v_1 = 0.60$ Vs $^{-1}$ und $k = 12.5$ s $^{-1}$. Offenbar ist die Isomerisierungsgeschwindigkeit weitestgehend unabhängig von der Art des Anions.

Die Charakteristika der Cyclovoltammogramme in Abbildung 3 sind durchgängig konsistent mit den zuvor genannten kinetischen Daten. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten wird im ersten Scan die neutrale *trans*-Käfigverbindung (T) zuerst oxidiert (Abb. 3 a). Beim zweiten Scan wird dann die neutrale *cis*-Käfigverbindung (C) oxidiert (Schema 2). Man beachte, daß die Verbreiterung der Oxidationswelle im zweiten Scan durch die begleitende Oxidation einer geringen Menge der neutralen *trans*-Käfigverbindung, T, entsteht, die bis zu diesem Zeitpunkt zur Elektrode diffundiert ist. Bei geringeren Vorschubgeschwindigkeiten können größere Mengen zur Elektrode diffundieren, so daß die Oxidationswelle beim zweiten Scan viel breiter wird (Abb. 3 c). Bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten ($v = 0.02$ Vs $^{-1}$, Abb. 3 d) tritt beim zweiten Scan keine Verbreiterung der Oxidationswelle auf. Tatsächlich fallen bei so geringen Vorschubgeschwindigkeiten die ersten Oxidationswellen von T und C zusammen.

Schließlich haben wir noch die Standardoxidationspotentiale E^0 (Tabelle 1) für die in Schema 2 zusammengefaßte Serie von Prozessen bestimmt. Dazu wurden die Cyclovoltammogramme mit Vorschubgeschwindigkeiten über 1 Vs $^{-1}$ ausgewertet. Die E^0 -Unterschiede zwischen T $^{+•}$ /T- und C $^{+•}$ /C-Prozessen liegen dabei bemerkenswerterweise unabhängig vom eingesetzten Anion bei ca. 0.065 V (6 kJ mol $^{-1}$). Außerdem ist bei 2 auch $E_{\text{O}_2}^0/\text{C}^{+•}$ unabhängig vom Anion. Im Unterschied dazu beobachtet man sowohl bei T als auch bei C, daß der erste Elektronentransfer um 1 kJ mol $^{-1}$ leichter verläuft, wenn in Gegenwart des nucleophileren Anions, PF_6^- , gemessen wird.

Tabelle 1. Standard-Oxidationspotentiale E^0 [V] von 2/3 in einer 1 M Lösung von Bu_4NX (X = BF_4^- , PF_6^-) in Dichlormethan; Potentiale gegen SCE.

Potential	Anion	
	PF_6^-	BF_4^-
E^0 (T $^{+•}$ /T)	0.47/0.48	0.52/0.48
E^0 (C $^{+•}$ /C)	0.40/0.45	0.46/0.46
E^0 (C $^{2+}$ /C)	0.75/0.83	0.74/0.73

Eine entsprechende Untersuchung von *trans*-3 wurde bis jetzt nur in Gegenwart von PF_6^- durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme von *trans*-3 stimmen qualitativ mit denen von *trans*-2 überein. Die Oxidationspotentiale von *trans*-3 und *cis*-3 liegen allerdings näher zusammen (0.025 V), wodurch die quantitative Analyse schwieriger ist als bei 2. Man kann jedoch davon ausgehen, daß die Isomerisierungsgeschwindigkeit von *trans*-3 etwa halb so groß ist wie die von *trans*-2 (Schema 2). Diese Beobachtung ist eine gute Ergänzung der zuvor diskutierten Strukturuntersuchung, die ebenfalls erwarten läßt, daß *trans*-2 (Abb. 1 a) schneller isomerisiert als *trans*-3 (Abb. 1 c), sobald sich die Möglichkeit dazu bietet, da es deutlich gespannter ist. Daher belegt die hier vorgestellte Kombination von strukturellen und kinetischen Untersuchungen, daß zumindest eine Triebkraft für die Isomerisierung solcher redoxaktiver Käfigverbindungen darin besteht, daß ihre zentralen TTF $^{+•}$ -Einheiten die weniger gespannte, planare Konfiguration einnehmen. Dies ist selbst bei Vorliegen der Verbrückung durch die längere Kette der *cis*-Konfiguration. Der erste Schritt beim EC-Mechanismus besteht nun darin, die oxidierten *trans*-Käfigverbindungen, T $^{+•}$, zu bilden; man erwartet daher, daß die nachfolgende Dehnung der zentralen C-C-Doppelbindung eine Zunahme der sterischen Spannung der Käfige in ihren *trans*-Konfigurationen bewirkt. Damit

führt auch der Elektronentransfer zu einem Anstieg der Spannung innerhalb der *trans*-Käfige, während gleichzeitig eine Schwächung der zentralen Doppelbindung eintritt. Diese Kombination der Effekte scheint selbst bei der weniger gespannten Verbindung *trans*-3 eine recht wirksame Triebkraft für die *trans*-*cis*-Isomerisierung zu sein. Tatsächlich ist der aliphatische Teil der im Kristallgitter von *trans*-3 gut fixierten $-S(CH_2)_{12}S$ -Brücke (Abb. 1c) in der Struktur von $(cis-3)_2^+ [Re_6S_5Cl_9]^-$ [12] hochgradig ungeordnet. Dies deutet darauf hin, daß der Käfig in der *cis*-Konfiguration ungespannt und weitgehend flexibel ist (Abb. 1d).

Zukünftige Schwerpunkte werden bei diesem einzigartigen System auf dem Design und den Eigenschaften von Molekülverbänden im Festkörper liegen, die aus entsprechenden redoxaktiven, nichtplanaren Molekülen aufgebaut sind, deren Gestalt sich durch Elektronenübertragung ändert.

Eingegangen am 19. Februar 1994 [Z 6700]

- [1] W. Huber, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 300–306.
- [2] M. Jørgensen, K. Lørstrup, P. Frederiksen, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, K. Schaumburg, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2785, zit. Lit.
- [3] Bislang wurden nur wenige π -Donor-Käfigverbindungen beschrieben, die reversible Redoxprozesse eingehen können: a) A. Renault, D. Talham, J. Canceill, P. Batail, A. Collet, J. Lajzerowicz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1249; b) M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen, *ibid.* **1992**, *104*, 331 bzw. **1992**, *31*, 309.
- [4] F. Bertho-Thoraval, A. Robert, A. Souizi, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 843.
- [5] K. Boubekeur, P. Batail, F. Bertho-Thoraval, A. Robert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1109.
- [6] Dies wurde kürzlich auch an anderen Donorverbindungen mit sterisch stark gespannten redoxaktiven Zentren beobachtet: a) T. Jørgensen, J. Becher, T. K. Hansen, K. Christiansen, P. Roepstorff, S. Larsen, A. Nygaard, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 486; b) R. Gasiorowski, T. Jørgensen, J. Möller, T. K. Hansen, M. Pietraszkiewicz, J. Becher, *ibid.* **1992**, *4*, 568.
- [7] *trans*-2: Schmp. 158–159°. Korrekte Elementaranalyse (C, H, S). 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.07 (ddt, 2H, S- CH_2), 2.52 (dt, 2H, S- CH_2), 2.17 (s, 6H, Me), 1.66 (m, 4H), 1.33 (m, 8H), 1.02 (m, 4H); MS: m/z : 434.037 (ber. 434.0358).
- [8] *trans*-3: Schmp. 115–116°C. Korrekte Elementaranalyse (C, H, S). 1H -NMR ($CDCl_3$, 80 MHz): δ = 2.62 (m, 4H), 2.05 (s, 6H, Me), 1.20 (m, 20H); MS: m/z : 462.066 (ber. 462.067).
- [9] Kristallstruktur von *trans*-2: $C_{18}H_{26}S_8$, M = 434.79, gelbe Kristallplättchen, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 11.874(2), b = 7.745(2), c = 12.996(2) Å, β = 116.99(2)°, V = 1065.0 Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.36 g cm⁻³; MoK_{α} -Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan; 1902 unabhängige Reflexe wurden mit ω -2 θ -Scans bis θ = 25° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 109 Parametern aus 1519 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ konvergierte bei R = 0.035 und R_w = 0.056.
- [10] Nach fünf Tagen anodischer Oxidation bei konstantem, geringem Strom von 1.5 μA wurden an einer Platindraht-Elektrode glänzende, schwarze, Parallel-epiped-förmige Einkristalle von $(cis-2^+)_2 [Re_6S_4Cl_8]^{2-} \cdot 2CH_3CN$ aus einer Lösung von *trans*-2 (0.025 mmol) und $(Bu_4N)_2[Re_6S_4Cl_8]$ (0.022 mmol) in Acetonitril/Dichlormethan (7:1) erhalten. Die Rheniumverbindung wurde nach einem bekannten Verfahren hergestellt [14]. – Kristallstruktur von $(cis-2^+)_2 [Re_6S_4Cl_8]^{2-} \cdot 2CH_3CN$: $C_{40}H_{58}Cl_8N_2Re_6S_{20}$, M = 2072.44, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 12.010(6), b = 13.795(7), c = 10.692(1) Å, α = 95.99(2), β = 102.58(2), γ = 76.61(5)°, V = 1672.7 Å³, Z = 1, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.06 g cm⁻³, MoK_{α} -Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan. 7598 unabhängige Reflexe wurden mit ω -2 θ -Scans bis θ = 28° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 334 Parametern aus 4244 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ konvergierte bei R = 0.034 und R_w = 0.043 [12]. Die Radikalkation-Zentren der *cis*-Käfigverbindungen bilden diskrete, stark gebundene, vollständig oxidierte diamagnetische Dimere im Kristall. Dies stimmt mit dem Fehlen eines ESR-Signals überein.
- [11] Kristallstruktur von *trans*-3: $C_{20}H_{30}S_6$, M = 462.85, gelbe Kristallplättchen, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 9.633(2), b = 10.308(2), c = 13.350(2) Å, α = 110.16(1), β = 98.04(1), γ = 105.74(2)°, V = 1157.1 Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.33 g cm⁻³, MoK_{α} -Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan. 4503 unabhängige Reflexe wurden mit ω -2 θ -Scans bis θ = 26° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 235 Parametern aus 2956 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ konvergierte bei R = 0.029 und R_w = 0.034 [12].

- [12] Nach fünf Tagen anodischer Oxidation bei konstantem, geringem Strom von 1.5 μA wurden an einer Platindraht-Elektrode spröde, schwarze, Parallel-epiped-förmige Einkristalle von $(cis-3)_2^+ [Re_6S_5Cl_9]^-$ aus einer Lösung von *trans*-3 (0.021 mmol) und $(Bu_4N)_2[Re_6S_5Cl_9]$ (0.026 mmol) in Acetonitril/Dichlormethan (7:1) erhalten. Die Rheniumverbindung wurde nach einem bekannten Verfahren hergestellt [14]. – Kristallstruktur von $(cis-3)_2^+ [Re_6S_5Cl_9]^-$: $C_{40}H_{60}Cl_9Re_6S_{17}$, M = 2522.25, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 12.086(6), b = 13.939(8), c = 11.306(2) Å, α = 90.69(3), β = 103.67(3), γ = 75.53(5)°, V = 1790 Å³, Z = 1, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.34 g cm⁻³, MoK_{α} -Strahlung; Absorptionskorrektur mit Ψ -Scan. 8278 unabhängige Reflexe wurden mit ω -2 θ -Scans bis θ = 28° bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die thermische Bewegung aller Atome des *cis*-3-Kations war wesentlich stärker als in den übrigen drei Strukturen. Zudem ließen sich die C-Atome der $-S(CH_2)_{12}S$ -Brücke, die konsistent auf einer einzigen Seite des Moleküls lokalisiert wurden, nicht unabhängig voneinander verfeinern, woraus dann unrealistische Geometrien resultieren. Daher wurden die letzten Verfeinerungszyklen unter Bindungslängen- und Bindungswinkelbeschränkungen für diesen Molekülteil mit dem Programm XTAL3.2 [15] ausgeführt. Damit konvergierte die Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) von 253 Parametern aus 3950 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ bei R = 0.115 und R_w = 0.161. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58143 angefordert werden. An einem Einkristall von $(cis-3)_2^+ [Re_6S_5Cl_9]^-$ wurde ein einzelnes, quasi-isotropes ESR-Signal mit einer temperaturunabhängigen Linienbreite von 4.3 Gauss und g-Wert-Maxima von 2.0065 und 2.010 gemessen. Die Spinsuszeptibilität zeigt Curie-Verhalten, was übereinstimmt mit dem Vorliegen von gemischtvalenten, diskreten Dimeren.
- [13] C. P. Andrieux, J.-M. Savéant in *Electrochemical Reactions in Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions, Techniques of Chemistry, Vol. VI/4E, Part 2* (Hrsg.: C. F. Bernasconi), Wiley, New York, **1986**, S. 305–390.
- [14] J.-C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2894.
- [15] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL 3.2 Reference Manual*, Universities of Western Australia, Geneva und Maryland, **1992**.

Asymmetrische Michael-Additionen an chirale, α,β -ungesättigte Alkoxy-carbenchromkomplexe**

José Barluenga*, Javier M. Montserrat, Josefa Flórez, Santiago García-Granda und Eduardo Martín

Die Bandbreite der Michael-Addition – eine der nützlichsten Methoden zur C-C-Verknüpfung – wurde in den letzten Jahren um chirale, modifizierte Substrate und chirale Reaktionsmedien erweitert. Somit konnten auch asymmetrische 1,4-Additionen durchgeführt werden^[1], α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe, die vielfältige Anwendungen in der organischen Synthese gefunden haben^[2], sind reaktive Michael-Acceptoren. Nach den Pionierarbeiten von Casey^[3] über die Addition von Kohlenstoffnucleophilen wurden auch 1,4-Additionen von verschiedenen Nucleophilen an heteroatomstabilisierte Alkenyl-^[4] und Alkynylcarbenkomplexe^[5] intensiv untersucht. Diese Reaktionen verlaufen oft mit hoher Regio- und Diastereoselektivität^[6]. Enantioselektive Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe sind bisher jedoch unbekannt. Die asymmetrische Michael-Reaktion von chiralen, von Prolinol

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, J. M. Montserrat, Dr. J. Flórez
Instituto Universitario de Química Organometálica Enrique Moles
Universidad de Oviedo
Julían clavería, 8, E-33071 Oviedo (Spanien)
Telefax: Int. + 348/510-3446

Dr. S. García-Granda^[†], E. Martín^[†]
Departamento de Química Física y Analítica
Facultad de Química, Universidad de Oviedo

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (Projekt Nr. PB89-0538) gefördert. J. M. M. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia de España für ein Stipendium.