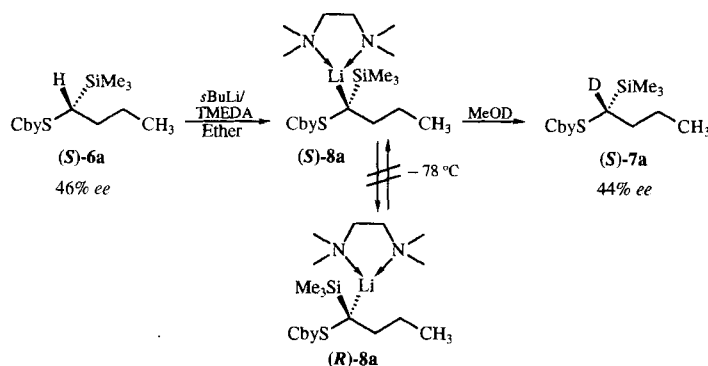


tionen abzuschätzen, wurde das Racemat **4a** in Gegenwart von nur 0.5 Äquivalenten der chiralen Base anionisiert und die gebildeten Carbanionen mit Chlortrimethylsilan abgefangen. Im anschließend isolierten Edukt **4a** (60%) wurde das Enantiomerenverhältnis (*R*)-**4a**:(*S*)-**4a** ¹H-NMR-spektroskopisch^[14] zu 45:55 bestimmt; das *pro-S*-Proton in **2** wird also nur geringfügig bevorzugt abgespalten.

Da die lithiierten primären Thiocarbamate vom Typ **3** somit bei -78°C in Ether nicht konfigurationsstabil sind, prüften wir, ob eine sterisch anspruchsvollere Gruppe am carbanionischen Zentrum zu einer höheren konfigurativen Stabilität führt. Dazu wurde (*S*)-**6a** (46% *ee*) mit *s*BuLi/TMEDA unter den genannten Bedingungen deprotoniert, 2.5 h bei -78°C belassen und das gebildete Ionenpaar mit [D₁]Methanol abgefangen. Man erhielt das α -deuterierte Silan (*S*)-**7a** mit 44% *ee*^[15]. Trotz der



zusätzlichen Stabilisierung der negativen Ladung am carbanionischen Zentrum durch die Trimethylsilylgruppe resultiert eine synthetisch nutzbare Konfigurationsstabilität. Damit gelang also erstmals die Bildung einer konfigurativen stabilen enantiomerenangereicherten α -Thioalkyllithium-Verbindung.

Experimentelles

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 352 mg (1.5 mmol) (–)-Sparteine oder 174 mg (1.5 mmol) TMEDA in 10 mL Ether tropfte man 1.25 mmol einer etwa 1.4 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Isopentan/Cyclohexan. Nach 10 min Rühren bei -78°C fügte man 1.0 mmol des Carbamates (**2a–c**, **4a**, **6a**) langsam hinzu und rührte weitere 2.5 h. Anschließend spritzte man 3.0 mmol des jeweiligen Elektrophils zu und rührte das Gemisch noch 4 h bei -78°C . Zur Aufarbeitung wurde die Lösung in ein Gemisch aus je 20 mL 2 N HCl und Ether gegossen und wie üblich gereinigt. Bei den so hergestellten Carbonsäuren schloß sich eine Umsetzung des Rohproduktes mit Diazomethan unter Bildung der Methylester **5a–c** an.

Eingegangen am 22. August 1994 [Z 7259]

Stichworte: Chiralität · Lithiumverbindungen · Thioether

- [1] H. J. Reich, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8994; b) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *ibid.* **1993**, *115*, 7041; c) T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 152; d) K. Brinckmann, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1227; e) P. G. McDougal, B. D. Condon, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 789; f) T. Ruhland, R. Dress, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1467; R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemia, T. Ruhland, G. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6049; g) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1469; H. J. Reich, J. B. Borst, R. R. Dykstra, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5869.
- [2] Kurze Übersicht: V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 175.
- [3] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 5872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422; b) A. Carstens, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6097; c) kurze Übersicht: P. Knochel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1459; d) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Paetow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarnieri, S. Kolczewski, T. Hense, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1479; e) zur An-

wendung auf α -aminosubstituierte Alkylolithium-Verbindungen siehe: S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708; D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *ibid.* **1992**, *114*, 5872.

- [4] F. Hintze, D. Hoppe, *Synthesis* **1992**, 1216.
- [5] Die Thiocarbamate **2a** (95%), **2b** (87%) und **2c** (88%) wurden aus den entsprechenden Alkanthiolen mit 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-oxazolidin-3-carbonylchlorid nach dem Natriumhydridverfahren [4] hergestellt.
- [6] Sämtliche Produkte wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert und durch korrekte Elementaranalysen abgesichert.
- [7] a) Zur stereochemischen Korrelation wurde (*S*)-Milchsäuremethylester durch eine Mitsunobu-Reaktion in (*R*)-2-(Acetylthio)propionsäuremethylester überführt [7b], die *S*-Acetylgruppe entfernt [7c] und der Enantiomerenüberschuß der bekannten (*R*)-2-Thiopropionsäure [7d] über eine Drehwertkorrelation zu $>95\%$ *ee* bestimmt. Anschließend wurde die Carbamatgruppe eingeführt (Cesiumcarbonat/THF). Der Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +36.4$ ($c = 1.41$ in CH_2Cl_2) für *ent*-**5b** (85% *ee*) korrespondiert gut mit dem der durch Deprotonierung gewonnenen Probe **5b** (47% *ee*): $[\alpha]_D^{20} = -19.4$ ($c = 1.33$ in CH_2Cl_2); b) R. P. Volante, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3119; c) L. N. Owen, M. B. Rahman, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2432; d) B. Strijveen, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3664.
- [8] a) D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1999; b) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321; c) P. Beak, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2516.
- [9] D. Hoppe, M. Paetow, F. Hintze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 394.
- [10] Der Deuterierungsgrad von **7a** wurde durch GC-MS-Kopplung unter chemischer Ionisation mit NH_3 bestimmt.
- [11] a) J. M. Lehn, G. Wipff, J. Demuynck, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1239; b) F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, A. Mangini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8171.
- [12] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**, Kap. 1.
- [13] O. Zschage, J.-R. Schwark, T. Krämer, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8377.
- [14] ¹H-NMR-Bedingungen: 360 MHz, 10 mg **4a** + 0.9 mg Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethyl)-(-)-camphorato]europium(III) $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ in 0.6 mL CDCl_3 ; das Signal des α -Protons bei $\delta = 6.4$ spaltet um ca. 0.02 ppm auf.
- [15] 75% Ausbeute an (*S*)-**7a**; $[\alpha]_D^{20} = +5.3$ ($c = 1.90$ in CH_2Cl_2 , 44% *ee*); ¹H-NMR-Bedingungen: 10 mg **6a** + 10 mg $[\text{Pr}(\text{hfc})_3]$ in 0.6 mL CDCl_3 .

Ein hoch stereoselektiver optischer Schaltprozeß auf der Basis von Donor-Acceptor-substituierten dissymmetrischen Alkenen**

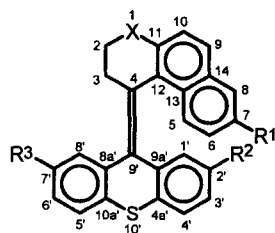
Wolter F. Jäger, Johannes C. de Jong, Ben de Lange, Nina P. M. Huck, Auke Meetsma und Ben L. Feringa*

Zur Entwicklung organischer Materialien für optische Datenspeicherung und für molekulare optische Funktionseinheiten benötigt man Komponenten, deren physikalische Eigenschaften durch die Einwirkung von Licht verändert werden^[1]. Mit einigen bistabilen Systemen, die auf Photocyclisierungen beruhen, konnten bereits eindrucksvolle Ergebnisse erzielt werden^[2]. Bisher wurden bistabile Moleküle hauptsächlich UV/VIS-spektroskopisch detektiert (Photochromismus)^[1,2], obwohl die Detektion der Veränderungen anderer Moleküleigenschaften wie Brechungsindex^[3] und Leitfähigkeit^[4] ebenfalls aussagekräftig ist.

[*] Prof. Dr. B. L. Feringa, Dr. W. F. Jäger, Dr. J. C. de Jong, Dr. B. de Lange, Drs. N. P. M. Huck, Drs. A. Meetsma
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry
Groningen Centre for Catalysis and Synthesis
University of Groningen
Nyenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
Telefax: Int. + 50/634296

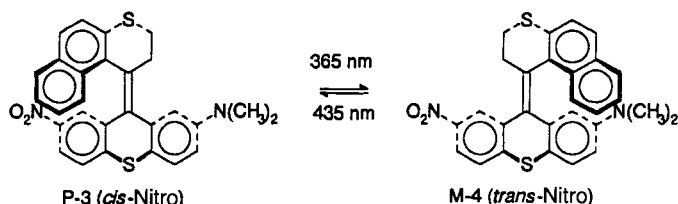
[**] Diese Arbeit wurde von der Technology Foundation (STW) und der Dutch Foundation for Scientific Research (NWO) gefördert und in Zusammenarbeit mit den Philips Research Laboratories (Niederlande) durchgeführt.

Der erste chiroptische molekulare Schalter wurde bereits von unserer Arbeitsgruppe vorgestellt^[5]. Er beruht auf der Bistabilität der helicalen *cis*- und *trans*-Thioxanthene **1** bzw. **2**. Diese beiden Pseudoenantiomere^[6] wandeln sich stereospezifisch nach *M-cis* \rightleftharpoons *P-trans* ineinander um; die *cis-trans*-Isomerisierung von **1** und **2** geht also mit einer Umkehr der Helicität einher. Bei diesen Verbindungen beträgt die Differenz der relativen Anteile an *M-cis*- und *P-trans*-Isomer zwischen zwei photo-stationären Zuständen nur 4% (Bestrahlung mit 300-nm-Licht: 64% *M-cis*, 36% *P-trans*; Bestrahlung mit 250-nm-Licht: 68% *M-cis*, 32% *P-trans*), während die Racemisierung (*M-cis* \rightarrow *P-cis*; *P-trans* \rightarrow *M-trans*) nach 20 Schaltcyclen 10% betrug^[5].



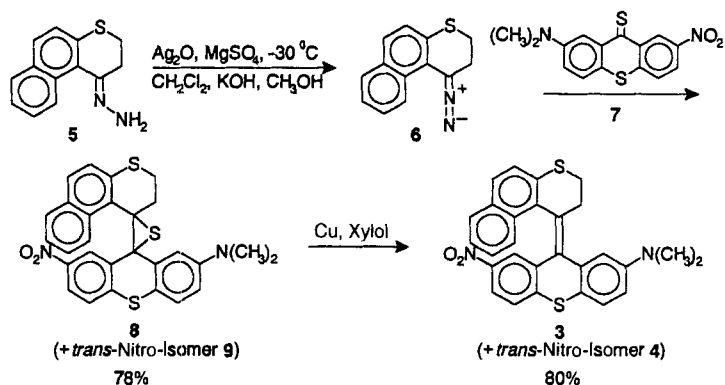
- 1: X = CH₂, R¹ = CH₃, R² = OCH₃, R³ = H
 2: X = CH₂, R¹ = CH₃, R² = H, R³ = OCH₃
 3: X = S, R¹ = H, R² = NO₂, R³ = N(CH₃)₂
 4: X = S, R¹ = H, R² = N(CH₃)₂, R³ = NO₂

Wir beschreiben nun einen bemerkenswert selektiven Schaltprozeß, der auf der speziellen Chiralität der Donor-Acceptor-substituierten dissymmetrischen *cis*- und *trans*-Thioxanthene **3** bzw. **4** beruht (Schema 1). Die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen sind gegenüber denen von **1** und **2** bathochrom verschoben, was einen Schaltprozeß im Sichtbaren ermöglicht. Zudem wurde durch die Einführung eines Schwefelatoms in Position 1 eine größere thermische und photochemische Stabilität gegen Racemisierung erreicht.



Schema 1. Der chiroptische molekulare Schaltprozeß, der auf der Photoisomerisierung von P-3 und M-4 beruht.

Die photochemische Isomerisierung P-3 (*cis*-Nitro) \rightleftharpoons M-4 (*trans*-Nitro) (Schema 1) kann mit chiroptischen Methoden verfolgt werden. Die wichtigsten Vorteile gegenüber anderen photochromen Systemen sind: a) Eine genauere Detektion, denn anders als die UV-Spektren zeigen die Circular Dichroismus (CD)- und Optische-Rotationsdispersions (ORD)-Kurven der beiden Formen P-3 (*cis*-Nitro) und M-4 (*trans*-Nitro) umgekehrte Vorzeichen und sind in etwa Spiegelbilder. b) Eine photochemische Isomerisierung während des „read-out“^[1] (Ermüdung) kann ausgeschlossen werden, wenn man ORD-Techniken verwendet, bei denen Wellenlängen außerhalb des Absorptionsbereichs verwendet werden. Die Bildung der zentralen Doppelbindung ist der Schlüsselschritt in der Synthese von **3** und **4**, wie in Schema 2 gezeigt. Zunächst wird das Hydrazone **5** zu der korrespondierenden Diazoverbindung **6** (Ag₂O, CH₂Cl₂, -30 °C) oxidiert. Daran schließt sich eine 1,3-dipolare Cycloaddition^[7] mit dem Thioketon **7** an, welche unter Abspaltung von Stickstoff die Episulfide **8** (*cis*-Nitro) und **9** (*trans*-Nitro) ergibt. Die Episulfide werden durch Reduktion mit Kupferpulver entschweifelt, und man erhält die Isomere **3** und **4** in einem Verhältnis von



Schema 2.

60:40. Das rote *cis*-Nitro-Isomer **3** (Schmp. 212 °C) und das gelbe *trans*-Nitro-Isomer **4** (Schmp. 206 °C) wurden chromatographisch getrennt^[8].

Durch Umkristallisation von **3** aus Ethanol gelang es, Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von **3** im Kristall ist in Abbildung 1 dargestellt^[9]. Die zentrale Doppelbindung ist fast planar umgeben (Diederwinkel 0.4–5.4°), und die Bindungslänge C4–C9' liegt mit 1.353 Å im normalen Bereich. Man erkennt deutlich eine *anti*-gefaltete (d.h. obere und untere Molekülhälfte sind nach oben bzw. unten (*anti*) orientiert im Vergleich zur Ebene der zentralen Doppelbindung) helicale Struktur, bei der starke nichtbindende Wechselwirkungen vermieden werden. Im Falle von **3** liegt der Nitroaren-Acceptor dem Naphthalinende der oberen Molekülhälfte gegenüber.

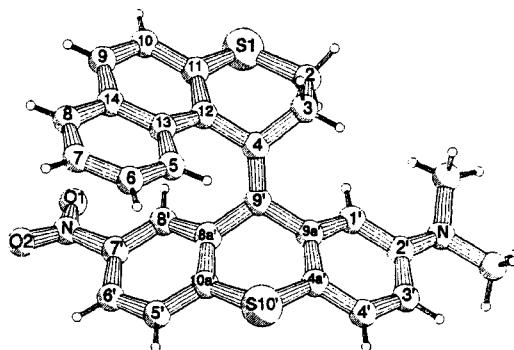


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (PLUTO-Diagramm).

Die Enantiomere der Verbindungen **3** und **4** konnten durch chirale Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) erhalten werden, wobei (+)-Poly(triphenylmethylacrylat) als chirale, stationäre Phase verwendet wurde^[10]. Die Konfigurationen aller vier Stereoisomere M-3, P-3, M-4 und P-4 wurden durch CD-Spektroskopie bestimmt^[11]. Die Enantiomere von **3** und **4** sind unter Standardbedingungen absolut stabil. Die thermische Racemisierung von P-4 (*trans*-Nitro) in M-4 (*trans*-Nitro) wurde polarimetrisch bei 85.0 und 90.0 °C untersucht. Sie verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer Racemisierungsbarriere von 122.2 ± 0.5 kJ mol⁻¹. Die Einführung eines Schwefelatoms in die Position 1^[12] erhöht die Racemisierungsbarriere^[13] verglichen mit dem Kohlenstoffanalogon **1**^[5] um 12 kJ mol⁻¹. Es tritt keine thermische *cis-trans*-Isomerisierung (**3** \rightleftharpoons **4**) auf, aber dafür findet eine schnelle stereospezifische, photochemische *cis-trans*-Isomerisierung (P-3 \rightleftharpoons M-4, λ = 300–435 nm, *n*-Hexan) statt, wie durch CD-, ¹H-NMR- und HPLC-Analysen gezeigt werden kann.

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **3** und **4** unterscheiden sich deutlich (Abb. 2). Beide Verbindungen zeigen intensive Absorptionen im kurzwelligen Bereich bei 220, 255 und 275 nm ($\epsilon = 25000\text{--}40000$) und weniger intensive Absorptionen im lang-

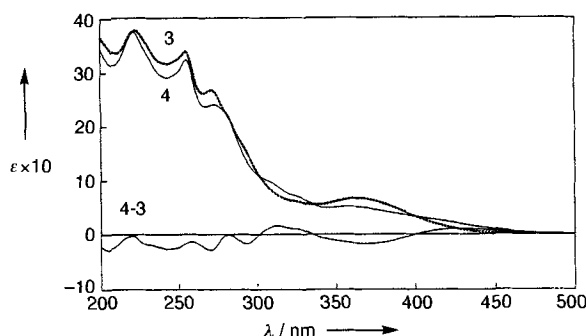


Abb. 2. UV-Spektrum von **3** (gestrichelte Linie) und **4** (durchgezogene Linie) und dazugehöriges Differenzspektrum (in *n*-Hexan).

welligen Bereich. Bei **3** (*cis*-Nitro) beobachtet man einen wohldefinierten Übergang bei 366 nm ($\epsilon = 7500$), während **4** (*trans*-Nitro) eine wesentlich breitere und sehr intensitätsschwache Absorption bei 360 nm zeigt ($\epsilon = 5300$). Die CD-Spektren von P-**3** (*cis*-Nitro) und M-**4** (*trans*-Nitro) sind bei den meisten Wellenlängen näherungsweise spiegelbildlich (Abb. 3). Dies steht in Einklang mit der „pseudoenantiomeren Natur“^[6] von P-**3** und M-**4**, bei der die chiralen Eigenschaften im wesentlichen durch die komplementäre Helix vorgegeben sind.

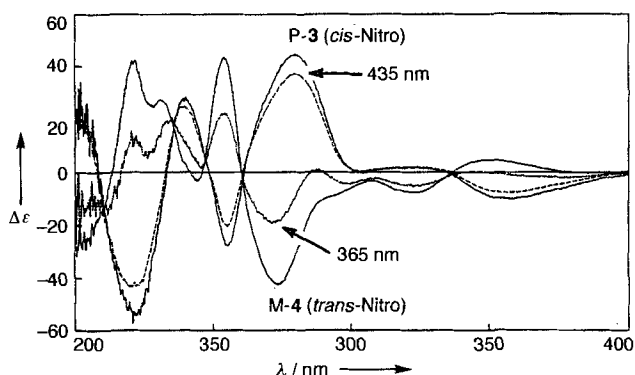


Abb. 3. CD-Spektren von M-**4**, P-**3** sowie CD-Spektren der photostationären Zustände, die durch Bestrahlung bei 365 und 435 nm erzeugt wurden (in *n*-Hexan).

Werden Lösungen von enantiomerenreinem P-**3** (oder M-**4**) in *n*-Hexan bei 300 und 350 nm 10 s lang bestrahlt, so ergeben sich zwei verschiedene photostationäre Zustände. CD-spektroskopisch und mit chiraler HPLC ergibt sich, daß bei 300 nm der photostationäre Zustand aus 54 % M-**4** (*trans*-Nitro) und 46 % P-**3** (*cis*-Nitro) besteht, während er bei 350 nm aus 62 % M-**4** (*trans*-Nitro) und 38 % P-**3** (*cis*-Nitro) zusammengesetzt ist. Die Umwandlung P-**3** \rightarrow M-**4** ist vollkommen reversibel, und selbst nach 60 Schaltcyclen tritt keine Racemisierung auf.

Die Ergebnisse einiger Bestrahlungsexperimente sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Vergleich zeigt, daß die Zusammensetzung des photostationären Gemisches stark von den verwendeten Wellenlängen und Lösungsmitteln abhängt^[14].

Besonders große Unterschiede in der Zusammensetzung der photostationären Zustände kann man für die Extrema im UV/

Tabelle 1. Zusammensetzung des Diastereomergemisches der photostationären Zustände, bestimmt durch Bestrahlung von M-**4** in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Wellenlängen.

Probe	Lösungsmittel	Wellenlänge [nm]	Anteil der Diastereomere [%]	Diastereomerenüberschuß (M- 4 gegen P- 3) [%]
1	<i>n</i> -Hexan [a]	300	54 M- 4 46 P- 3	8
2	<i>n</i> -Hexan [a, b]	350	62 M- 4 38 P- 3	24
3	Cyclohexan [b]	350	62 M- 4 38 P- 3	24
4	Toluol [b]	350	73 M- 4 27 P- 3	46
5	Dioxan [b]	350	83 M- 4 17 P- 3	66
6	<i>n</i> -Hexan [a]	313	50 M- 4 50 P- 3	0
7	<i>n</i> -Hexan [a]	365	70 M- 4 30 P- 3	40
8	<i>n</i> -Hexan [a]	405	53 M- 4 47 P- 3	6
9	<i>n</i> -Hexan [a]	435	10 M- 4 90 P- 3	-80

[a] CD-Messungen. [b] HPLC-Analyse.

Vis-Differenzspektrum von **3** und **4** (Abb. 2) bei 314, 365 und 435 nm erwarten^[15]. Die Bestrahlung von enantiomerenreinem M-**4** (*trans*-Nitro) oder P-**3** (*cis*-Nitro) bei 365 nm führt zu einem photostationären Zustand von 70 % M-**4** und 30 % P-**3**. Abwechselnde Bestrahlung mit Licht von 365 nm und 435 nm bewirkt eine hoch diastereoselektive Umwandlung zwischen photostationären Zuständen mit einem Verhältnis von 70:30 und 10:90 der Verbindungen M-**4** bzw. P-**3** (vgl. Tabelle 1, Abb. 3). Diese Ergebnisse zeigen, daß die photochemische Isomerisierung sowohl von P-**3** als auch von M-**4** stereospezifisch ist und eine große Diastereoselektivität für beide Verbindungen in Abhängigkeit von der eingestrahlenen Wellenlänge besteht. Gleichzeitig hat sich die photochemische und thermische Stabilität von **3** und **4** gegenüber Racemisierung deutlich verbessert.

Anders als bei bekannten potentiellen optischen Speichersystemen^[1-4] geht der Schaltprozeß bei den hier beschriebenen Verbindungen mit einer Chiralitätsumkehr einher. Diese chiralen Verbindungen sollten daher als Lese-Schreib-und-Lösch-Einheiten (write-read-erase) für Datenspeicher geeignet sein^[1, 16]. Photochemisches Schreiben im sichtbaren Bereich und Lesen durch chiroptische Methoden entweder im sichtbaren (ORD) oder im UV-Bereich (CD) ist daher vorstellbar. Des weiteren könnte ein EDRAW-Prozeß (EDRAW = Erasable Direct Read After Write) unter Ausnutzung z. B. der P-**3** \rightleftharpoons M-**4**-Isomerisierung mit Licht der Wellenlänge 365 nm durchgeführt werden. Die Tatsache, daß der Schaltprozeß zwischen photostationären Zuständen stattfindet, in denen eines der Pseudoenantiomere P-**3** oder M-**4** in einem großen Überschuß vorliegt, bewirkt, daß der Schaltprozeß relativ unempfindlich gegenüber Racemisierungs- oder Abbauprozessen ist. Diese Prozesse würden zwar die Intensität der CD-Signale verringern, aber nicht deren Vorzeichen ändern. Gegenwärtig untersuchen wir, ob diese hochselektiv chiral schaltenden Moleküle in Polymerfilme eingebaut oder auf Oberflächen angelagert werden können, um makroskopische Informationsträger zu entwickeln.

Arbeitsvorschriften

Man rührt eine Lösung aus Hydrazon **5** (350 mg, 1.53 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (40 ml) bei -30°C und gibt nach und nach MgSO_4 (etwa 1 g), Ag_2O (530 mg, 230 mmol, 1.5 Äquiv.) und eine gesättigte Lösung von KOH in Methanol (1.2 mL) hinzu. Nach 30 min filtriert man die tiefrote Lösung in einen eisgekühlten Kolben und wäscht mit kaltem CH_2Cl_2 nach (15 mL). Zu der klaren Lösung gibt man in kleinen Portionen das Thioketon **7**. Man beobachtet Stickstoffentwicklung und das Verschwinden der roten Farbe. Das Thioketon wurde zugegeben, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte; dazu benötigte man insgesamt 200 mg (0.63 mmol). Man rührt noch 3 h und arbeitet dann nach Standardverfahren auf. Der rote Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Pentan 1/1, $R_f = 0.30$). Das orangefarbene, kristalline Produkt besteht aus den Isomeren **8** und **9** (60:40). Ausbeute 255 mg, 78 % (ermittelt aus der Zugabe von **7**).

HR-MS ber. 514.084, gef. 514.084; Elementaranalyse: ber. für $C_{28}H_{22}N_2O_2S_3$: C 65.34, H 4.31, S 18.69; gef. C 65.00, H 4.27, S 18.51.

8 (*cis*-nitro): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, TMS): δ = 2.40–2.70 (m, 4H), 3.10 (s, 6H), 6.76 (dd, J = 8.55, 2.56 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 7.54 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 8.97 Hz, 1H), 7.20–7.55 (m, 7H), 7.86 (d, J = 2.56 Hz, 1H), 9.03 (d, J = 7.69 Hz, 1H).

9 (*trans*-nitro): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, TMS): δ = 2.17 (s, 6H), 2.40–2.80 (m, 4H), 6.27 (m, 2H), 6.90 (d, J = 8.98 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.65 Hz, 1H), 7.23–7.68 (m, 6H), 8.13 (dd, J = 8.55, 2.56 Hz, 1H), 8.89 (d, J = 8.97 Hz, 1H).

3 und **4**: Das Gemisch aus den Episulfiden **8** und **9** (95 mg, 0.18 mmol) wurde nach der in [11 b] angegebenen Methode entschweifelt. Der so erhaltene rote Festkörper (71 mg, 0.14 mmol, 80%) besteht aus den beiden Isomeren **3** und **4**, die sich leicht säulenchromatographisch trennen lassen (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Pentan 1/1, R_f = 0.57 und 0.67).

3 (*cis*-nitro): Schmp. 212.2–212.6 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 3.07 (s, 6H), 4.21 (dd, J = 7.58, 2.55 Hz, 4H), 6.76 (dd, J = 8.55, 2.57 Hz, 1H), 6.95–7.21 (m, 4H), 7.29 (d, J = 2.57 Hz, 1H), 7.36–7.76 (m, 6H); HRMS ber. 482.110, gef. 482.112; UV (*n*-Hexan, λ_{max} (ε)): 220.8 (36700) 254.9 (34500) 272.0 (27700) 365.2 (7500); CD (P-Isomer, *n*-Hexan, λ_{max} (Δε)): 221 (–57) 240 (28.3) 255.2 (–28) 281.4 (44) 356 (–10).

4 (*trans*-nitro): Schmp. 205.8–206.1 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 2.30 (s, 6H), 3.45–3.72 (m, 4H), 5.93 (d, J = 2.56 Hz, 1H), 6.26 (dd, J = 8.76, 2.78 Hz, 1H), 7.01–7.19 (m, 3H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.48–7.69 (m, 4H), 8.15 (dd, J = 8.55, 2.56 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 2.14 Hz, 1H); UV (*n*-Hexan, λ_{max} (ε)): 221.7 (37700) 252.2 (33900) 273.0 (25500) 360.0 (5300); CD (P-Isomer, *n*-Hexan, λ_{max} (Δε)): 221 (–42) 226.6 (–26) 244 (3.3) 254.2 (–43.3) 274.2 (42.4) 323.2 (7.7) 348 (–4.6). Die Bestrahlung von Lösungen (2×10^{-5} M) von enantiomerenreinem **3** oder **4** wurden in zylindrischen Quarzzellen durchgeführt. Für die Messungen bei 300 und 350 nm wurden Quecksilberniederdrucklampen (28×1 cm; 8 W) benutzt; die Bestrahlung dauerte 10 s. Für die Bestrahlungen bei 313, 365, 405 und 435 nm wurde eine 200 W-Quecksilberhochdrucklampe mit Interferenzfiltern verwendet. Die typische Bestrahlungszeit betrug hier 20 bis 30 min.

Eingegangen am 6. August 1994 [Z 7215]

Stichworte: Helixverbindungen · Molekulare Schalter · Optische Datenspeicherung · Thioxanthene

- [1] a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267; b) M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445.
- [2] a) Übersicht: H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 413; b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1011; c) Y. Yokoyama, K. Sugiyama, S. Yamada, H. Takimoto, Y. Kurita, *Chem. Lett.* **1994**, 749; d) I. Cabrera, A. Dittrich, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 76.
- [3] J. H. Wendorff, M. Eich, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 467.
- [4] a) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504; b) H. Tachibana, R. Azumi, Y. Kawabata, M. Matsumoto, T. Nakamura, *Chem. Lett.* **1992**, 173.
- [5] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468.
- [6] Der Ausdruck „Pseudoenantiomere“ soll die entgegengesetzte Helicität von P-3 und M-4 vermitteln.
- [7] a) D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 305; b) R. M. Kellogg, J. Buter, S. Wassenaar, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4045; c) A. Schönberg, B. König, E. Singer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 767.
- [8] Die Isomere **3** und **4** lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leicht unterscheiden: Das Singulett der Methylgruppe bei δ = 3.07 der Verbindung **3** (Dimethylaminogruppe in der *trans*-Position) erscheint durch den abschirmenden Effekt der Naphthalinogruppe in der Verbindung **4** hochfeldverschoben bei δ = 2.30 (Dimethylaminogruppe in der *cis*-Position).
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [10] Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **1986**, *9*, 369.
- [11] a) W. F. Jager, *Chiroptical Molecular Switches: Application of Inherently Dissymmetric Alkenes*, Dissertation, Groningen, **1994**; b) W. F. Jager, B. de Lange, A. M. Schoevaars, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1481.
- [12] Für das unsubstituierte Analogon von **4** ($X = S$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$, Abb. 1) wurde eine Racemisierungsbarriere von $120.9 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden, während für das unsubstituierte Derivat von **1** ($X = \text{CH}_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$,

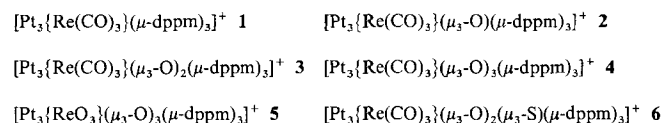
Abb. 1) eine Barriere von $110.7 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt wurde (siehe Lit. [11 a]).

- [13] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2887.
- [14] In Ethanol und Chloroform wurde auch nach 30 min Bestrahlung bei 300 nm kein photostationärer Zustand erreicht. Daraus folgt, daß die Quantenausbeute für die Isomerisierungsprozesse in diesen Lösungsmitteln um den Faktor 100 niedriger zu sein scheint als in *n*-Hexan.
- [15] Die Isomerenzusammensetzung des photostationären Zustandes bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge λ ist gegeben durch: $[3]/[4] = \epsilon_3\Phi_{4\rightarrow 3}/\epsilon_4\Phi_{3\rightarrow 4}$.
- [16] E. W. Meijer, B. L. Feringa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 169.

Modelle für Katalysatoren aus zwei Metallsorten – Pt_3Re -Cluster-Kationen in mehreren Oxidationszuständen**

Leijun Hao, Jianliang Xiao, Jagadees J. Vittal und Richard J. Puddephatt*

Bindungen zwischen Sauerstoffliganden und kleinen Metallclustern, wie sie in den wichtigen auf oxidischen Trägern aufgetragenen Pt-Re-Katalysatoren vorliegen, können sich an der Metall-Träger-Grenzfläche und auch während Oxidations-Reduktions-Cyclen ergeben^[1]. Jedoch ist über die Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffzentren und den Metallclustern wegen der schwierigen Charakterisierung des heterogenen Materials nicht viel bekannt; auch gibt es nur wenige Beispiele, die als Modellverbindungen für Oxometallcluster betrachtet werden können^[2, 3]. Über die Oxidation von **1** ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) mit Me_3NO oder Sauerstoff zu den Komplexen **2** bzw. **3** haben wir bereits berichtet^[4]. Hier zeigen wir, daß **3** unter Bildung der neuen Cluster **4–6** weiter oxidiert werden kann (Schema 1). Bei der Oxidation von **1** zu **4**, **5** oder **6** wird die



jeweilige Clusterelektronenzahl um 12 Elektronen (von 54 auf 66 Elektronen) erhöht; die Bildung von **5** aus **1** erfolgt über eine 12-Elektronen-Oxidation (von Pt_3Re^+ zu $\text{Pt}_3\text{Re}^{13+}$), wobei das Clustergerüst erstaunlicherweise nicht fragmentiert wird. Solche Multielektronen-Prozesse sind bisher in der Clusterchemie unbekannt.

Der Trioxocluster **4** ist sowohl durch die thermische Reaktion von **1** mit Wasserstoffperoxid als auch durch dessen photochemische Reaktion mit Sauerstoff zugänglich. In beiden Fällen konnte durch das NMR-spektroskopische Verfolgen der Reaktionen der Dioxocluster **3** als Zwischenstufe beobachtet werden (Schema 1), und so entstand erwartungsgemäß durch Addition eines dritten Oxidanden **4** in hoher Ausbeute, wenn **3** mit H_2O_2 umgesetzt wird. Analog dazu wird durch Addition eines Schwefelatoms der Dioxo(thio)cluster **6** bei der Reaktion von **3** mit Propensulfid gebildet. Schließlich konnte auch der Hexaoxocluster **5** durch Oxidation von **4** mit H_2O_2 erhalten werden,

[*] Prof. R. J. Puddephatt, L. Hao, Dr. J. Xiao, Dr. J. J. Vittal
Department of Chemistry, The University of Western Ontario
London, Ontario N6A 5B7 (Kanada)
Telefax: Int. + 519/661-3022

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