

Schichtstrukturen erwartet. In unserem Fall wurden prismatische und sogar zylindrische Kristalle erhalten. Der für die Strukturanalyse verwendete Einkristall war in der senkrecht zu den Schichten stehenden Richtung gestreckt.

Im IR-Spektrum<sup>[19]</sup> erscheint die O-H-Streckschwingung bei 3360 cm<sup>-1</sup> und liegt damit in der Nähe des bei **2** erhaltenen Wertes (3470 cm<sup>-1</sup>).<sup>[17]</sup> Zwei Banden bei 2191 und 2145 cm<sup>-1</sup> entsprechen den verbrückenden bzw. den endständigen CN-Gruppen. Erste magnetische Messungen mit der Titelverbindung zwischen Raumtemperatur und 78 K ergaben eine komplexe antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Ionen, ein Maximum des  $\chi_M$ -Wertes tritt bei ca. 260 K auf.

## Experimentelles

Herstellung von Einkristallen von **1**: Eine Lösung von 10 mL handelsüblichen Wassererglasses in 100 mL Wasser wurde mit 0.5 M Essigsäure auf pH ≈ 7 eingestellt. Danach wurde die Mischung in ein U-Rohr überführt und einen Tag stehengelassen, damit sich das Gel bilden konnte. Die Diffusion der wäßrigen Lösungen von K<sub>4</sub>[Re<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>(CN)<sub>12</sub>] (0.1 mmol L<sup>-1</sup>) und CuCl<sub>2</sub> (0.5 mmol L<sup>-1</sup>) in entgegengesetzter Richtung durch das Silicagel führte innerhalb von vier Wochen zu Einkristallen, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristalle wurden manuell vom Silicagel getrennt. Ausbeute: ca. 70 %. Unsere Versuche, die Titelverbindung durch bloßes Mischen der Lösungen der Ausgangsverbindungen zu erhalten, schlugen fehl. Die Verbindung kann jedoch auch durch langsame Diffusion der Reagentien durch eine Glasfritte (Porengröße einige μm) erhalten werden.

Eingegangen am 6. März 1998 [Z11563]

**Stichwörter:** Cluster • Cyanide • Kupfer • Rhenium • Schichtverbindungen

- [1] A. G. Sharp, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, 1976.
- [2] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1243–1280.
- [3] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Progr. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 283–391.
- [4] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguier, P. Veillet, *Science* **1993**, 262, 1554–1557.
- [5] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguier, *Nature* **1995**, 378, 701–703.
- [6] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, 268, 397–400.
- [7] M. Verdaguier, *Science* **1996**, 272, 698–699.
- [8] V. P. Fedin, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes, *Polyhedron* **1996**, 15, 485–488.
- [9] A. Slougui, Y. V. Mironov, A. Perrin, V. E. Fedorov, *Croatica Chemica Acta* **1995**, 68, 885–890.
- [10] V. P. Fedin, G. J. Lamprecht, T. Kohzuma, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1747–1752.
- [11] Y. V. Mironov, J. A. Cody, T. A. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 493–498.
- [12] V. P. Fedin, I. V. Kalinina, A. V. Virovets, N. V. Podberezhskaya, A. G. Sykes, *Chem. Commun.* **1998**, 233–234.
- [13] Y. V. Mironov, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *Z. Kristallogr.: New Cryst. Struct.* **1997**, 212, 308.
- [14] Y. V. Mironov, A. V. Virovets, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Zh. Strukt. Khim.*, im Druck.
- [15] Kristallstrukturdaten von [Cu<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>][Re<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Te)<sub>4</sub>(CN)<sub>12</sub>]: tetragonal, Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd, Z = 4, a = 10.236(1), c = 28.25(1) Å, V = 2960(1) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 4.240 g cm<sup>-3</sup>, μ = 23.006 mm<sup>-1</sup>; 1886 Reflexe aufgenommen, davon 1082 unabhängig (R<sub>int</sub> = 0.0398); min./max. Transmission 0.815/1.185, 58 Parameter, R(F) = 0.0319 und wR(F<sup>2</sup>) = 0.0693 für 667 Reflexe mit F<sub>o</sub><sup>2</sup> > 2σ(F<sub>o</sub><sup>2</sup>), Restelektronendichte 2.23 e Å<sup>-3</sup>. Die Datensammlung erfolgte mit einer Standardmethode bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (θ<sub>max</sub> = 30°).

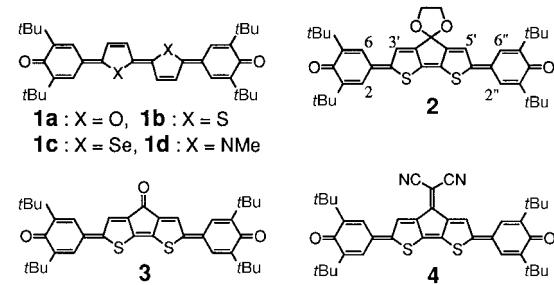
Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å), ω-Scan. Die Daten wurden mit vier Azimutal-Scans hinsichtlich Absorption korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop gegen F<sup>2</sup> verfeinert, für alle unabhängigen Reflexe wurde das Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren des SHELX-97-Programmpakets<sup>[16]</sup> verwendet, die Signale der Restelektronendichte liegen sehr nahe an den Schweratomen und entsprechen deshalb keinen chemisch sinnvollen Positionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408291 angefordert werden.

- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, 1997.
- [17] P. L. Dedert, T. Sorrell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3506–3517.
- [18] J. Sletten, A. Sorensen, M. Julve, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5054–5058.
- [19] IR (KBr): ν = 3360s, 2191vs, 2145s, 972m, 944w, 753vw, 495s, 451s, 416s cm<sup>-1</sup>.

## Das erste Heterotrichinon und das erste Di-cyanoheterotrichinonmethid, die eine fünfstufige Redoxreaktionssequenz eingehen\*\*

Kazuko Takahashi,\* Satoshi Fujita, Kimio Akiyama, Misao Miki und Kazunori Yanagi

In den letzten Jahren wurden im Bereich der molekularen und der supramolekularen Chemie viele Heterocyclen-haltige, konjugierte Verbindungen mit interessanten elektrochemischen und optischen Eigenschaften entwickelt.<sup>[1]</sup> Wir haben die Heteroquaterbenzochinone **1a–d** hergestellt, die eine intensive Absorptionsbande im Nah-IR(NIR)-Spektrum aufweisen und sich redoxamphoter verhalten.<sup>[2]</sup> Diese Chinone



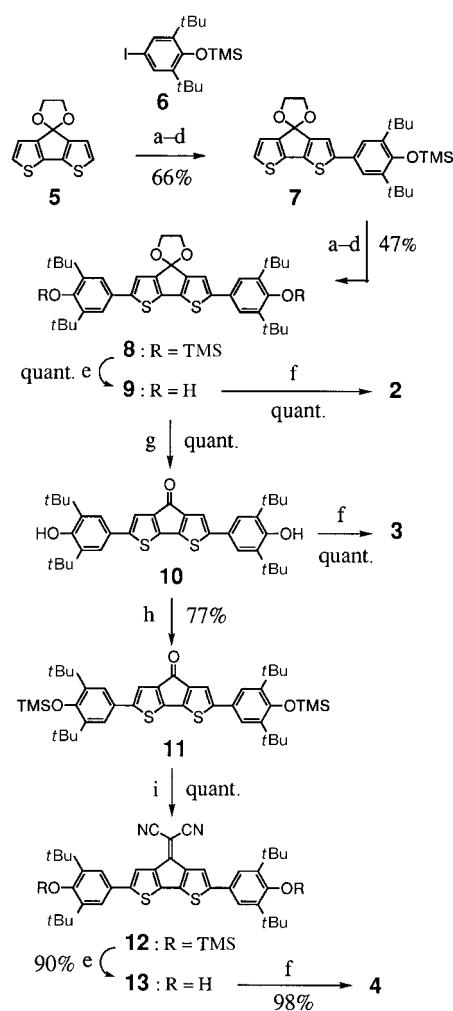
[\*] Prof. Dr. K. Takahashi, S. Fujita  
 Department of Chemistry, Graduate School of Science  
 Tohoku University  
 Sendai 980-8578 (Japan)  
 Fax: (+81) 22-217-6560  
 E-mail: tkazuko@synchem.chem.tohoku.ac.jp

Prof. Dr. K. Akiyama  
 Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University  
 Sendai, 980-8577 (Japan)  
 Dr. K. Yanagi, M. Miki  
 Biotechnology Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
 Takarazuka 665 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

liegen jedoch in Lösung bei Raumtemperatur in einer flexiblen Konformation vor, was bei elektrochemischer Reduktion zu instabilen Radikal-anionen führt. Weiterhin haben sie recht schwache Elektronenacceptor-Eigenschaften, was bisweilen von Nachteil ist, wenn die Chinone als funktionelle Moleküle eingesetzt werden sollen, z. B. als elektronenakzeptierende oder -transportierende Vermittler und als funktionelle Einheiten in supramolekularen elektrischen Systemen, die durch äußere elektrische Stimulation moduliert werden können.<sup>[3]</sup> Um eine neue Klasse von organischen Redoxsystemen zu entwickeln, die diese Nachteile nicht aufweisen, haben wir jetzt das neuartige Heterotrichinon **3** und das ebenfalls neuartige Dicyanheterotrichinon **4** als erste Heterotrichinoidverbindungen entworfen und hergestellt. Jede dieser Verbindungen sollte aufgrund der ausgeprägten Konjugation zwischen den drei endständigen elektronenziehenden Gruppen in einer starren Konformation vorliegen und somit starke Elektronenacceptor-Eigenschaften aufweisen, was die Bildung sowohl von stabilen Radikal-anionen als auch von Radikal-trianionen ermöglichen sollte. Tatsächlich konnten wir feststellen, daß **4** ein sehr charakteristisches elektrochemisches Verhalten und eine ausgeprägte Fähigkeit zur Elektronenaufnahme zeigt und dabei als redoxamphotere Verbindung eine neuartige fünfstufige Sequenz aus Einelektronen-Redoxreaktionen eingeht.

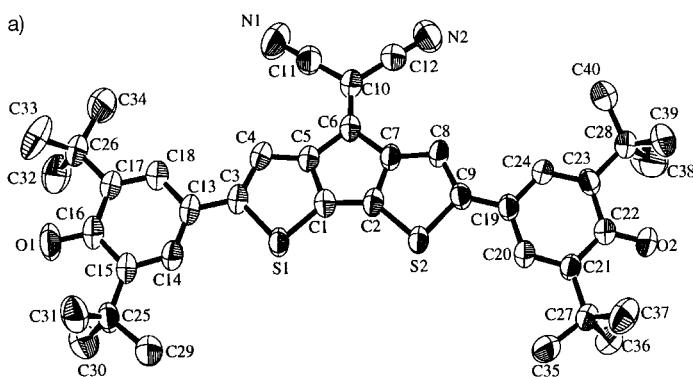
Das Heterotrichinon **3**, das Dicyanheterotrichinomethid **4** und das Ethylendioxyderivat **2** (eine Referenzverbindung für **3** und **4**) wurden, beginnend mit der Reaktion von **5**<sup>[4]</sup> mit **6**<sup>[5]</sup> hergestellt (Schema 1). Die Verbindungen **2–4**<sup>[6]</sup> sind sowohl als Feststoff als auch gelöst in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr stabil und liegen selbst in Lösung in einer starren Konformation vor, was sich in der Unterscheidbarkeit der H-2/2''- von den H-6/6''-Protonen der Sechsringe in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren äußert. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß das Molekül **4** eine annähernd planare Konformation aufweist (Abb. 1).<sup>[7]</sup> Der Torsionswinkel zwischen der Dicyanmethylengruppe und der zentralen 4H-Cyclopentadiopheneinheit und der zwischen den endständigen Sechsringen und dieser Einheit betragen 2.02° bzw. 2.31°. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2–4** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die IR-Frequenzen der Carbonylgruppen an den Sechsringen von **3** und **4** sind 6 bzw. 8 cm<sup>-1</sup> höher als die von **2**. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale von C-4/4'', C-1/1'' und C-3/5' von **3** und **4** treten bei niedrigerem Feld auf als die der entsprechenden Kohlenstoffatome von **2**. Dies deutet darauf hin, daß die C-4'-Carbonylgruppe und die Dicyanmethylengruppe an C-4' einen signifikanten elektronenziehenden Effekt auf die endständigen Sechsringe ausüben und daß der Einfluß der Dicyanmethylengruppe stärker ist als der der Carbonylgruppe. Diese Chinone weisen ein sehr intensives π-π\*-Absorptionmaximum bei 650–700 nm auf, das von einer schwachen n-π\*-Absorptionsbande der Carbonylgruppen in den Sechsringen bei 790–890 nm begleitet wird (Tabelle 1). Sowohl das π-π\*- als auch das n-π\*-Absorptionmaximum von **4** sind gegenüber denen von **2** deutlich bathochrom verschoben (um 30 bzw. 88 nm), während die bathochromen Verschiebungen von **3** viel kleiner sind. Laut MNDO-PM3-Rechnungen<sup>[8]</sup> liegt das LUMO von **4** (−2.764 eV) energetisch 0.13 eV niedriger als das von **3** (−2.631 eV) und 0.31 eV



Schema 1. a) BuLi (1.0 Äquiv.), Diethylether, 0°C, 1 h; b) ZnCl<sub>2</sub> (1.0 Äquiv.), THF, 0°C, 1.5 h; c) [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.5 Äquiv.), THF, DIBAH (0.1 Äquiv.), Raumtemp., 15 min; d) **6** (1.0 Äquiv.), THF, Raumtemp., 1 h; e) TBAF (2 Äquiv.), THF, 0°C, 2 min; f) PbO<sub>2</sub> (10 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 30 min; g) konz. HCl/THF (1/10), Raumtemp., 1 h; h) *N,N*-Bistrimethylsilylacetamid (BSA) (ca. 1.2 Äquiv.), CH<sub>3</sub>CN, 75°C, 1 h; i) CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> (1.2 Äquiv.), Benzol, Piperidin (kat.), Rückfluß, 22 h.

niedriger als das von **2** (−2.454 eV). Dagegen liegt das HOMO von **4** energetisch nur 0.07 eV unter dem von **3**. Folglich kann die große bathochrome Verschiebung der π-π\*- und der n-π\*-Banden von **4** hauptsächlich auf die Erniedrigung des LUMO von **4** zurückgeführt werden. Darauf weist auch die hohe Fähigkeit von **4** zur Elektronenaufnahme hin (siehe unten).

Interessant ist, daß sich **4** und **3** hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens deutlich unterscheiden. Die Reduktion von **4** erfolgt, wie cyclovoltammetrisch festgestellt wurde, in drei aufeinanderfolgenden reversiblen Einelektronen-Transferschritten (Abb. 2), wobei das stabile Radikal-anion **4**<sup>·-</sup>, das Dianion **4**<sup>2-</sup> und das Radikal-trianion **4**<sup>3-</sup> gebildet werden. Dagegen wird **3** offenbar in einem einstufigen Zweielektronen-Transferprozeß bei einem Halbstufen-Reduktionspotential von −0.44 V gegen die Standard-Kalomel-elektrode (SCE) zum Dianion **3**<sup>2-</sup> und dieses weiter in einem einstufigen Einelektronen-Transfer bei −1.37 V (gegen SCE)



b)

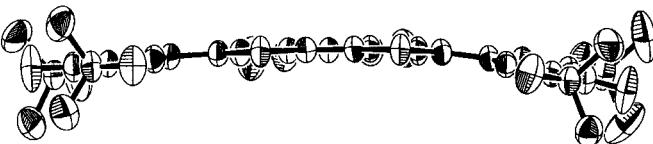


Abb. 1. Molekülstruktur von 4 (ORTEP-Darstellungen): a) Aufsicht, b) Seitenansicht.

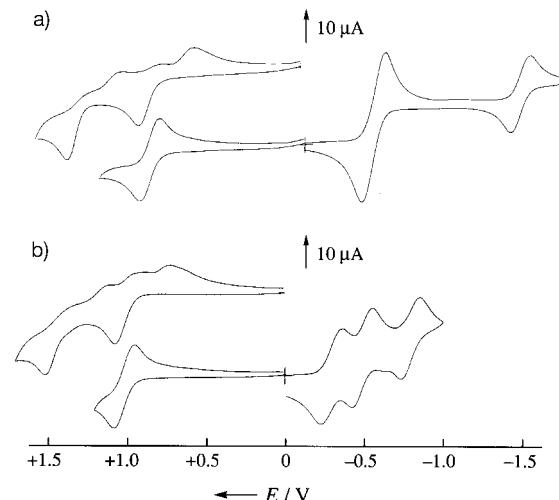


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von a) 3 und b) 4; Verbindung (1.0 mM); Elektrolyt:  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (ca. 0.1 M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, Durchfahrgeschwindigkeit  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , Referenzelektrode: SCE.

zum Radikaltrianion  $3^{\cdot-3^-}$  reduziert (Tabelle 2). Da **2** offenbar ebenfalls in einem einstufigen Zweielektronen-Transferprozeß zum Dianion  $2^{2-}$  bei  $-0.5 \text{ V}$  (gegen SCE) reduziert wird,

Tabelle 2. Oxidations- und Reduktionspotentiale<sup>[a]</sup> von **2–4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Verb.	$E_1^{\text{ox}}$	$E_{\text{p}2}^{\text{ox}}$	$E_1^{\text{red}}$	$E_2^{\text{red}}$	$E_3^{\text{red}}$	$\Delta E_{1-2}^{\text{red}}$	$\Delta E_{2-3}^{\text{red}}$	$E_1^{\text{sum}}[b]$
<b>2</b>	+0.88	+1.49	-0.50 (2e)	-	0	-	-	1.38
<b>3</b>	+0.98	+1.52	-0.44 (2e)	-1.37	0	0.93	0.93	1.42
<b>4</b>	+1.01	+1.51	-0.30	-0.50	-0.80	0.20	0.30	1.31

[a] In V gegen SCE, aus dem Cyclovoltammogramm erhalten (0.1 M TBAP, Durchfahrgeschwindigkeit  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ). [b]  $E_1^{\text{sum}} = E_1^{\text{ox}} + (-E_1^{\text{red}})$ .

sollte der Einelektronen-Transfer von **3** bei  $-1.37 \text{ V}$  der Reduktion der Carbonylgruppe am zentralen Fünfring entsprechen. Das Zusammenfallen des ersten und zweiten Einelektronen-Reduktionspotentials von **3** deutet auf eine kurze Lebensdauer von  $3^{\cdot-}$  und eine sehr kleine Coulomb-Abstoßung<sup>[9]</sup> in  $3^{2-}$  hin, der Großteil der negativen Ladungen von  $3^{2-}$  sollte sich dementsprechend wie in  $2^{2-}$  auf die voneinander getrennten Sauerstoffatome an den Sechsringen verteilen. In  $4^{2-}$  ist die Coulomb-Abstoßung im Vergleich zu der in  $3^{2-}$  erheblich größer: Der  $\Delta E_{1-2}^{\text{red}}$ -Wert ( $= E_2^{\text{red}} - E_1^{\text{red}}$ ) von **4** beträgt 0.2 V. Demnach sollten die negativ geladenen Zentren in  $4^{2-}$  näher zusammen liegen als in  $3^{2-}$ . Des Weiteren unterscheiden sich die Coulomb-Abstoßungen in  $4^{2-}$  und  $4^{3-}$  nicht wesentlich voneinander: Die Differenz der  $\Delta E_{1-2}^{\text{red}}$ - und  $\Delta E_{2-3}^{\text{red}}$ -Werte ist nicht sehr groß (Tabelle 2). Diese Befunde deuten darauf hin, daß die erste Einelektronen-Transferreaktion von **4** an der zentralen Dicyanmethylenegruppe bei  $-0.30 \text{ V}$  (gegen SCE) stattfindet und darauf der schrittweise zweite und dritte Einelektronen-Transfer auf jedes der Sauerstoffatome an den Sechsringen folgt. Das ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß die Dicyanmethylenegruppe an einen Cyclopentadienylienen-artigen ungesättigten Fünfring gebunden ist, was zu einer antiaromatischen  $4n\pi$ -Elektronenstruktur führen könnte, und daß das Radikal-anion durch den Beitrag der aromatischen Galvinoxyl-ähnlichen Einheiten erheblich stabilisiert würde, wenn die erste Einelektronen-Reduktion an einem der Sauerstoffatome an den Sechsringen stattfände.

Das Radikal-anion **4<sup>·-</sup>** (tiefrot) und die Radikal-trianionen **4<sup>3-</sup>** (tieforangefarben) und **3<sup>3-</sup>** (gelb) sind äußerst stabile Verbindungen, die gut aufgelöste EPR-Spektren liefern (Abb. 3). Diese wurden bei der Elektrolyse von **3** und **4** in Dichlormethan mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Elektrolyt bei Raumtemperatur erhalten, während **3<sup>·-</sup>** EPR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte. Die Hyperfeinstruktur(hfs)-Konstanten  $a^{\text{H}}(2\text{H}) = 0.065 \text{ mT}$  und  $a^{\text{N}}(2\text{N}) = 0.106 \text{ mT}$ , die aus den EPR-Spektren von **4<sup>·-</sup>** erhalten werden, können jeweils den Protonen H-3' und H-5' bzw. den beiden äquivalenten Stickstoffatomen den CN-Gruppen zugeordnet werden. Diese hfs-Muster stimmen vollkommen mit den

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2–4**.

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta^{\text{[a]}}$					IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] CO(6) <sup>[b]</sup> CO(5) <sup>[c]</sup> oder CN	Vis/NIR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda$ [nm] ( $\lg \epsilon$ )	
	C-4/4''	C-1/1''	C-3'/5'	C-4'	C-7'a/7'b		$\pi-\pi^*$	n- $\pi^*$ <sup>[d]</sup>
<b>2</b>	185.42	126.24	117.70	104.68	142.23	1583	–	606 (4.85), 660 (5.29), 718 sh (4.70)
<b>3</b>	185.54	128.62	120.61	179.53	144.29	1589	1714	615 (4.84), 665 (5.27)
<b>4</b>	185.62	129.27	123.48	149.95	139.71	1591	2225	637 (4.96), 692 (5.15)

[a] 150 MHz,  $\text{SiMe}_4$ . [b] Die CO-Frequenz des Sechsringes. [c] Die CO-Frequenz des Fünfrings. [d] Diese Bande zeigte eine Blauverschiebung beim Wechsel von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel.

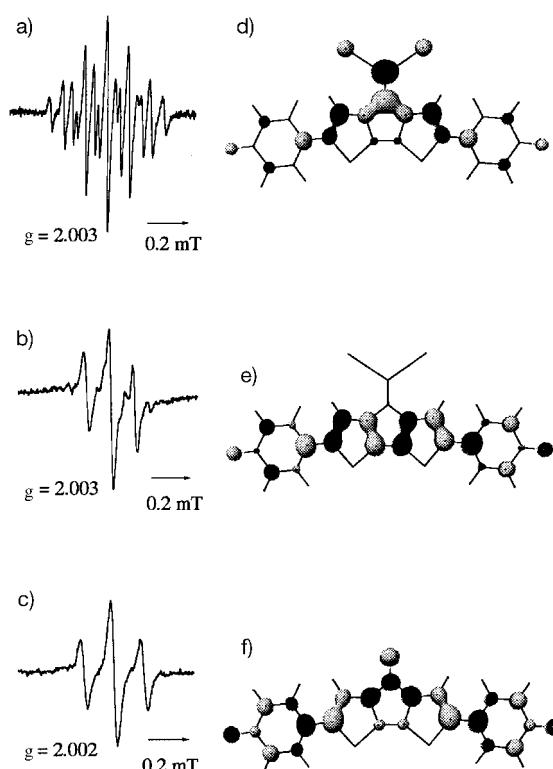


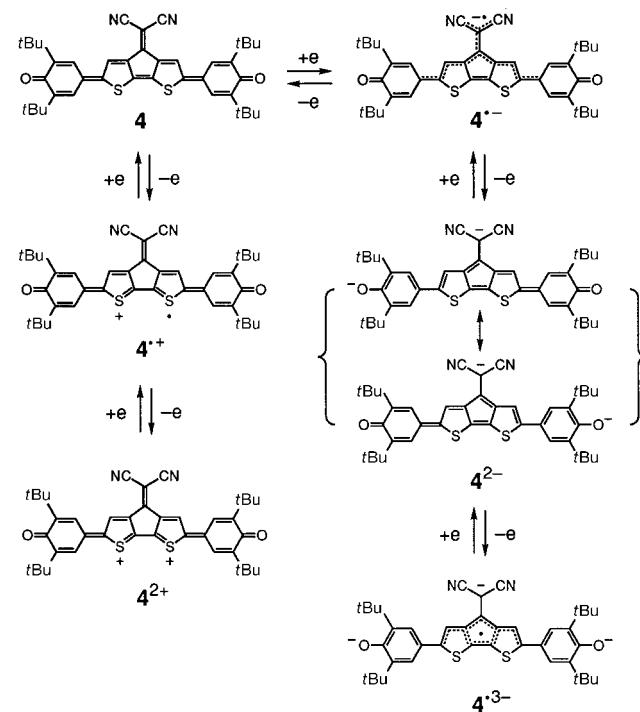
Abb. 3. EPR-Spektren von a)  $4^{\cdot-}$ , b)  $4^{\cdot+}$  und c)  $3^{\cdot+}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur sowie graphische Darstellung der  $\pi$ -AO-Koeffizienten im d) LUMO von **4**, e) NLUMO von **4** und f) NLUMO von **3**, die aus PM3-Rechnungen erhalten wurden. Die *tert*-Butylgruppen wurden für die Rechnungen durch Wasserstoffatome ersetzt.

auffallend großen  $\pi$ -AO-Koeffizienten an der Dicyanmethylengruppe und an den benachbarten Kohlenstoffatomen C-2', C-3', C-3'a, C-4', C-4'a, C-5' und C-6' des LUMO von **4** überein (Abb. 3d). Somit wurde das Vorliegen einer signifikanten Spindichte an der Dicyanmethylengruppe und den angrenzenden Kohlenstoffatomen in  $4^{\cdot-}$  bestätigt. Das ungepaarte Elektron in  $4^{\cdot+}$  wird hauptsächlich über die Kohlenstoffatome der Cyclopentadi thiopheneinheit delokalisiert: Aus dem EPR-Spektrum von  $4^{\cdot+}$  (Abb. 3b) wurde eine hfs-Konstante  $a^{\text{H}}(2\text{H}) = 0.122 \text{ mT}$  erhalten, die H-3' und H-5' zugeordnet werden kann; die Cyclopentadi thiophen-Kohlenstoffatome weisen recht große  $\pi$ -AO-Koeffizienten im NLUMO von **4** auf (Abb. 3e). Das ungepaarte Elektron von  $3^{\cdot+}$  wird hauptsächlich über die Carbonylgruppe im Fünfring und die benachbarten Kohlenstoffatome C-2', C-3', C-3'a, C-4', C-4'a, C-5' und C-6' delokalisiert, worauf die hfs-Konstante  $a^{\text{H}}(2\text{H})$  (0.15 mT), die H-3' und H-5' zugeordnet wird, aus dem EPR-Spektrum von  $3^{\cdot+}$  (Abb. 3c) und die großen  $\pi$ -AO-Koeffizienten an diesen Atomen im NLUMO von **3** (Abb. 3f) hindeuten. Diese EPR-spektroskopischen Analysen lassen erkennen, daß die Spindichte in den Galvinoxyl-ähnlichen Einheiten in  $4^{\cdot-}$  und  $3^{\cdot+}$  vermutlich sehr gering ist, obwohl die  $\pi$ -Koeffizienten der Phenoxyeinheiten nicht verschwindend klein sind.<sup>[10]</sup> Diese charakteristischen Eigenschaften von **3** und **4** können durch den bemerkenswerten Unterschied in den Fähigkeiten zur Elektronenaufnahme zwischen der Dicyanmethylengruppe an C-4' und der C-4'-Carbonylgruppe

erklärt werden. Es ist auch überraschend, daß das Reduktionspotential durch den Austausch der Oxo- durch eine Dicyanmethylengruppe um 1.07 V zu positiveren Werten hin verschoben wird!

Die  $E_1^{\text{red}}$ -Werte werden in der Reihe **2** < **3** < **4** in Übereinstimmung mit der Erhöhung der Fähigkeit der Gruppe an C-4' zur Elektronenaufnahme positiver (Tabelle 2). Diese Reihenfolge entspricht dem Ausmaß der Stabilisierung der LUMO-Niveaus dieser Verbindungen. Die Chinone **2**–**4** sind redoxamphotere Verbindungen: Sie gehen zwei aufeinanderfolgende Einelektronen-Oxidationen ein, wobei die entsprechenden Radikalkationen und Dikationen dieser Chinone analog zu denen von **1b** gebildet werden.<sup>[2]</sup> Die  $E_1^{\text{ox}}$ -Werte von **2**–**4** steigen mit zunehmender Fähigkeit der Gruppe an C-4' zur Elektronenaufnahme, aber der Grad der Erhöhung ist beim Übergang von **3** zu **4** recht klein. Da der  $E_1^{\text{sum}}$ -Wert ( $= E_1^{\text{ox}} + (-E_1^{\text{red}})$ )<sup>[11]</sup>, der ein geeignetes Maß für die Amphoterie einer Verbindung ist, bei **4** am kleinsten ist, hat **4** auch die höchste Amphoterie.

Die Redoxreaktionssequenz von **4** läuft nach den vorliegenden Befunden entsprechend der in Schema 2 dargestellten Route ab. In der Tat ist **4** das erste Beispiel für eine



Schema 2. Fünfstufige Sequenz aus Einelektronen-Redoxreaktionen von **4**.

redoxamphotere Verbindung mit abgeschlossener Schale, das eine fünfstufige Sequenz aus reversiblen Einelektronen-Redoxreaktionen eingeht und eine große Fähigkeit zur Elektronenaufnahme aufweist. Verbindungen, die mehr als vierstufige Sequenzen aus Einelektronen-Redoxreaktionen eingehen, sind sehr selten, obwohl ein Beispiel für eine redoxamphotere Verbindung mit abgeschlossener Schale bekannt ist, die eine sechsstufige Redoxreaktionssequenz, allerdings mit sehr niedrigem Reduktions- und sehr hohem

Oxidationspotential, eingeht.<sup>[12]</sup> Einige Beispiele für offensichalige Radikale, die sechsstufige Redoxreaktionssequenzen eingehen, sind ebenfalls bekannt.<sup>[13]</sup> Dariüber hinaus haben wir festgestellt, daß durch Einbeziehung von Dicyanmethylen- und Carbonylgruppen in Trichinoidsysteme offensichtlich erfolgreich neuartige und einzigartige Redoxsysteme erhalten werden können.

Eingegangen am 19. Januar 1998 [Z11375]

**Stichwörter:** Chinone • Heterocyclen • Radikalionen • Redoxchemie

- [1] Neuere Beispiele: K. Takahashi, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 127; G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1119; M. Munakata, L. P. Wu, T. K. Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Furuichi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3305; M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 206; T. Saika, T. Iyoda, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 591; S. Tarutani, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, K. Takahashi, *Chem. Lett.* **1997**, 627.
- [2] a) K. Takahashi, A. Gunji, K. Yanagi, M. Miki, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4784; b) K. Takahashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5483.
- [3] Neuere Beispiele: T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolo, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 648; F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090; J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fisher, H. Kunkey, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494; A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2664.
- [4] P. Jordens, G. Rawson, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 273.
- [5] K. Takahashi, T. Suzuki, K. Akiyama, Y. Ikegami, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4576.
- [6] Zufriedenstellende Elementaranalysen und spektroskopische Daten wurden für alle neuen Verbindungen erhalten. Ausgewählte physikalische Daten für **2**: metallisch grünes Pulver; Schmp. >300°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (36H, s, tBu), 4.42 (4H, s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.14 (2H, s, H-3', H-5'), 7.18 (2H, d, J = 2.5 Hz, H-2, H-2"), 7.32 (2H, d, J = 2.5 Hz, H-6, H-6"); <sup>13</sup>C-NMR, IR und Vis/NIR: siehe Tabelle 1; MS: m/z (%): 642 (100) [M<sup>+</sup>]. – **3**: goldene Nadeln; Schmp. 291–292°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.34 (18H, s, tBu), 1.35 (18H, s, tBu), 7.16 (2H, d, J = 2.6 Hz, H-2, H-2"), 7.31 (2H, d, J = 2.6 Hz, H-6, H-6"), 7.50 (2H, s, H-3', H-5'); <sup>13</sup>C-NMR, IR und Vis/NIR: siehe Tabelle 1; MS: m/z (%): 598 (100) [M<sup>+</sup>]. – **4**: goldene Kristalle; Schmp. 264–265°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (36H, s, tBu), 7.12 (2H, d, J = 2.5 Hz, H-2, H-2"), 7.33 (2H, d, J = 2.5 Hz, H-6, H-6"), 7.92 (2H, s, H-3', H-5'); <sup>13</sup>C-NMR, IR und Vis/NIR: siehe Tabelle 1; MS: m/z (%): 646 (100) [M<sup>+</sup>].
- [7] Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle von **4**, die entlang der α-Achse Fläche-auf-Fläche-gestapelt vorliegen, wobei die Dicyanmethylengruppen in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die Elementarzelle enthält 1.5 Moleküle des Lösungsmittels Benzol. Kristallstrukturdaten von **4** (C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> · 1.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): M<sub>r</sub> = 764.07, triklin, Raumgruppe Pī (Nr. 2); a = 11.211(2), b = 20.738(3), c = 10.006(2) Å, α = 97.76(1), β = 106.54(1), γ = 91.04(1)<sup>o</sup>; V = 2211.2(6) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.147 g cm<sup>-3</sup>; Z = 2; F(000) = 814; CuKα-Strahlung (λ = 1.54178 Å); T = 296 K. Von allen 7029 aufgenommenen Reflexionen wurden 6558 unabhängige und 3227 mit I > 3σ(I) gefunden. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms DIRIDIF92 erhalten. Der endgültige R-Faktor ist 0.054, und der R<sub>w</sub>-Faktor ist 0.073. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101013“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] J. J. Stewart, *J. Compt. Chem.* **1989**, *10*, 211.
- [9] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79.
- [10] Die hfs-Konstante für H-2/2"/6/6" (4H) wurde eindeutig bei den Radikalionen von Heterotribenzochinonen beobachtet, trotz der recht geringen Spindichte an den Galvinoxyl-ähnlichen Einheiten.<sup>[5]</sup> Die NLUMO-Koeffizienten dieser Einheiten sind bei den Tetra-tert-butyl-Derivaten kleiner, wie die Rechnungen ergaben. Die g-Werte von **4**<sup>-</sup>, **4**<sup>3-</sup> und **3**<sup>3-</sup> unterscheiden sich kaum voneinander. Dies kann hauptsächlich der fehlenden Spindichte an den Schwefelatomen zugeschrieben werden.
- [11] E<sub>1</sub><sup>sum</sup> beschreibt die Spanne zwischen dem Oxidations- und dem Reduktionspotential. Ein kleiner E<sub>1</sub><sup>sum</sup>-Wert ist dabei mit einer hohen Amphoterie der Verbindung gleichzusetzen: K. Nakasuij, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1432; Lit. [2b], zit. Lit.
- [12] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 202.
- [13] J. Rieser, G. A.-Elenien, K. Wallenfels, H. Baumgärtel, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2363; T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuij, T. Takui, I. Murata, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 439.

## Drei neuartige Strukturtypen von polymeren Mo/Ag/S-Komplexen\*\*

Heng Yu, Wenjian Zhang, Xintao Wu,\* Tianlu Sheng, Quanming Wang und Ping Lin

Schwefelkomplexe von Übergangsmetallen sind von großer biologischer und industrieller Bedeutung.<sup>[1]</sup> Die bahnbrechenden Arbeiten von Müller et al.<sup>[2]</sup> haben vor allem die Forschungen über Mo(W)/Cu(Ag)/S-Verbindungen weit vorangebracht. Seit der ersten Charakterisierung von [PPh<sub>4</sub>]<sub>n</sub>[MoAgS<sub>4</sub>]<sub>n</sub> durch Raman-Spektroskopie<sup>[3]</sup> sind viele eindimensionale polymere W/Ag/S-Verbindungen synthetisiert worden. Ihre Strukturen werden durch die Ladungszahl und die Größe der Kationen kontrolliert; dabei gibt es eine Vielzahl von Strukturtypen, z. B. einfache lineare Ketten,<sup>[4a]</sup> Doppelketten,<sup>[5]</sup> Zickzack-Ketten,<sup>[6]</sup> eindimensionale Ketten, in denen quadratische Einheiten über Ag-Atome<sup>[7]</sup> verbunden sind, und helicale Ketten.<sup>[8]</sup> Nur wenige polymere Mo/Ag/S-Komplexe sind bisher röntgenkristallographisch charakterisiert worden.<sup>[4]</sup> Wir berichteten über die Selbstorganisation von [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[WS<sub>4</sub>] und AgNO<sub>3</sub>, die zu verschiedenen polymeren Ketten führte.<sup>[5–8]</sup> Nachdem es uns nicht gelang, eine analoge Selbstorganisation von [MoS<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und AgNO<sub>3</sub> zu erreichen, haben wir jetzt eine neue Methode entwickelt:

[\*] Prof. X. Wu, H. Yu, W. Zhang, T. Sheng, Q. Wang, P. Lin  
State Key Laboratory of Structural Chemistry und  
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter  
Chinese Academy of Sciences  
Fuzhou 350002 (China)  
Fax: (+86) 591-371-4946  
E-mail: wxt@ms.fjirsm.ac.cn

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom State Key Laboratory of Structural Chemistry am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter der Chinesischen Akademie der Wissenschaften, von der nationalen Wissenschaftsstiftung sowie von den Wissenschaftsstiftungen der Chinesischen Akademie der Wissenschaften und der Provinz Fujian gefördert.