

- Standard [D₆]Aceton, Raumtemperatur): $\delta = 7.82 - 7.95$ (m, Phenyl-H); IR (KBr): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 1988$ sst, 1968 sst, 1947 st, 1938 st, 1926 st, 1912 st, 1902 st, 1887 m, 1880 m, 1864 m (C=O).
- [11] Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **2** und **3**: **2**: (AsPh₄)₂·(CH₃)₂CO: C₆₉H₄₆O₁₉As₂In₂Cl₂Mn₄, $M = 1849.29$, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 2462.8(8)$, $b = 1521.0(9)$, $c = 2221.1(8)$ pm, $\beta = 117.72(2)^\circ$, $V = 7365(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 298$ K, θ -Bereich $3.0^\circ < 2\theta < 52.5^\circ$, 7908 gemessene Reflexe, 4416 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 3850 unabhängige Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$), 396 verfeinerte Parameter, $R(R_w) = 0.064$ (0.052). **3**: (AsPh₄)₂: C₆₈H₄₀O₂₀As₂InMn₅, $M = 1716.44$, rhombisch, Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61), $a = 1930(1)$, $b = 2403(1)$, $c = 2922(1)$ pm, $V = 1355(1) \times 10^7$ pm³, $Z = 8$, $T = 298$ K, θ -Bereich $3.0^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$, 12151 gemessene Reflexe, 6410 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 5652 unabhängige Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$), 530 verfeinerte Parameter, $R(R_w) = 0.070$ (0.056). Die Messung erfolgte auf einem Siemens-(Nicolet-Syntex)-R 3-Vierkreis-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55887, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] von **2**: In1-Mn1 272.5(3), In1-Mn2a 269.2(2), In1-Mn2 265.0(2), In1-C11 248.8(4), Mn2-Mn2a 316.4(2); In1-Mn2-Mn2a 54.3(1), In1a-Mn2-Mn2a 53.1(1), Mn2-In1-Mn2a 72.6(1), Mn1-In1-C11 100.9(1), Mn1-In1-Mn2 128.8(1), Mn1-In1-Mn2a 130.4(1), C11-In1-Mn2a 108.7(1), C11-In1-M2 113.9(1).
- [13] W. Schulze, H. Hartl, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 189–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 185–186.
- [14] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 783–789.
- [15] H. Preut, H.-J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 47–53.

Ein Donorkäfig mit zwei Tetraphiafulvalen-Einheiten**

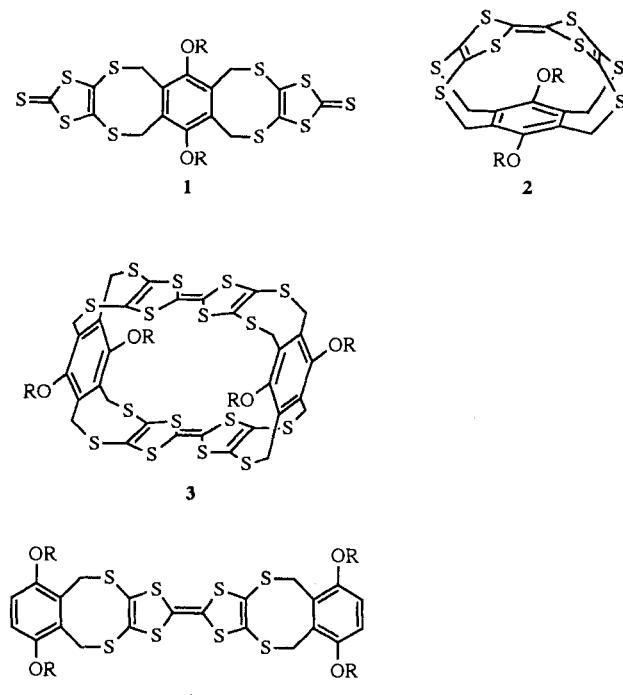
Von Martin Adam, Volker Enkelmann,
Hans-Joachim Räder, Jörg Röhrl und Klaus Müllen*

Das Bis-1,3-dithiol-2-thion-Derivat **1** liefert bei Einwirkung von Phosphorigsäureestern die Tetraphiafulvalen(TTF)-Käfigverbindung **2** (Schema 1)^[11]. Als Folge der starken Verbiegung innerhalb der TTF-Einheit zeigt **2** ein von planaren Tetraphiafulvalenen deutlich abweichendes Verhalten bei Ladungsübertragungsreaktionen. Wie wir nun feststellten, erfolgt bei der anodischen Oxidation von **2** eine überraschende Metathese-ähnliche Dimerisierung unter Bildung des „vergrößerten“ Cyclophans **3**. Der Käfig des leicht zugänglichen Makrocyclus **3** besteht aus zwei Hydrochinon- und zwei TTF-Einheiten und wird damit von vier guten Donoren gebildet.

Zur Herstellung von **3** wird der Cyclus **2** in Dichlormethan bei einem konstanten anodischen Potential von 1.0 V elektrolysiert^[22], wobei sich an der Elektrode ein grünschwarzer mikrokristalliner Feststoff abscheidet. Die ESR-spektroskopische Untersuchung einer aus **2a** hergestellten Probe belegt deren paramagnetischen Charakter. Der g-Faktor beträgt 2.0093^[33] und kommt somit dem für gelöste Radikalkationen des TTF-Stammkörpers gefundenen Wert von $g = 2.00838$ nahe^[44].

Wird das Elektrolyseprodukt in Dimethylsulfoxid gelöst, so verschwindet im Laufe von sechs bis acht Stunden die grünschwarze Farbe der Lösung, und es scheidet sich ein gelber, sehr schwerlöslicher Feststoff ab, der aufgrund spektroskopischer Daten^[55] sowie der Kristallstrukturanalyse als **3** identifiziert wurde (**3a**: 53%; **3b**: 44%; **3c**: 47%)^[61]. In den FD-Massenspektren der Verbindungen **3** findet sich im

Bereich zwischen m/z 500 und 2000 nur der Molekülepeak (m/z 1148 (100%) für **3a**, 1204 (100%) für **3b** und 1316 (100%) für **3c**)^[17]. Das UV/VIS-Spektrum von **3c** zeigt die Absorptionen der Hydrochinoneinheiten bei $\lambda = 227$ nm ($\epsilon = 47129$) und der TTF-Fragmente bei $\lambda = 307$ (17807), 330 (22578) sowie 422 nm (2632). Die Lage der Absorptionsmaxima steht in guter Übereinstimmung mit denen der acyclischen Referenzverbindung **4** [$\lambda = 227$ nm ($\epsilon = 27855$), 314 nm (16143), 333 nm (15813), 417 nm (2239)], die wir unabhängig hergestellt haben^[81].



Schema 1. Verbindungen 1–3: a, R = Propyl; b, R = Butyl; c, R = Hexyl. 4: R = Hexyl.

Die Kristallstruktur von **3b** (Abb. 1) zeigt^[19], daß die beiden TTF-Einheiten nicht vollständig planar sind. Die Abwinkelung wird hier, im Gegensatz zu **2**, in Richtung des Hohlraumzentrums beobachtet und ist auch erheblich geringer. Insgesamt weist der Makrocyclus eine hantelförmige Gestalt auf und ist somit „selbstfüllend“, da ein größerer intermolekularer Hohlraum vermieden wird^[10]. Die Distanz zwischen den beiden Benzolringen beträgt 11 Å. Demgegenüber liegt der transanulare Abstand zwischen den zentralen Fulvalen-Doppelbindungen der beiden TTF-Einheiten mit 3.8 Å im Bereich von van-der-Waals-Abständen. Bei der im

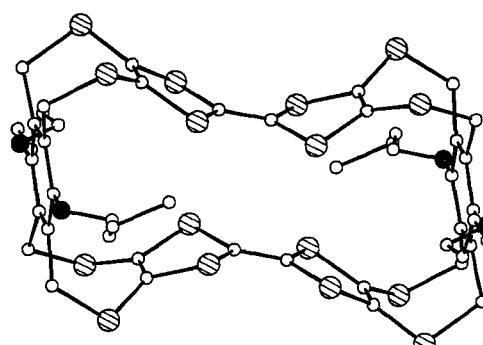
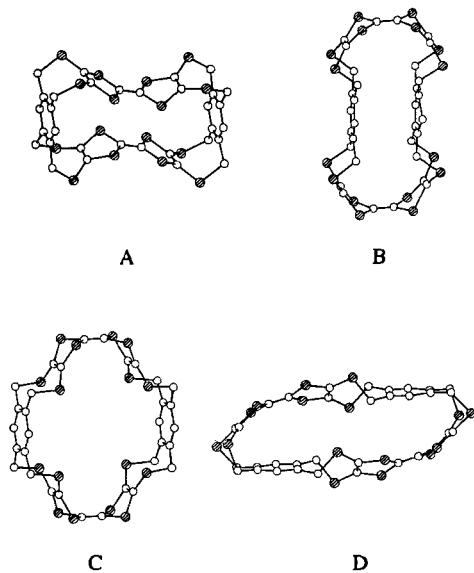


Abb. 1. Kristallstrukturanalyse von **3b**. Weiße Kugeln sind C-Atome, schraffierte S-Atome und schwarze O-Atome.

Festkörper vorliegenden Konformation mit vier wannenförmigen Achtringen ist eine Einlagerung von Acceptor-molekülen zwischen den TTF-Einheiten nicht möglich. Kraftfeldrechnungen zeigen allerdings, daß **3** noch andere Konformationen (Schema 2, **B–D**) einnehmen kann^[11]. Die Kristallstruktur schließt also keineswegs Konformationen in Lösung aus, die eine Einlagerung von Gastmolekülen ermöglichen können.



Schema 2. Konformationen von **3** (ohne Alkoxy-substituenten, ermittelt mit MMX 89.0). Weiße Kugeln sind C-Atome, schraffierte S-Atome.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **3**^[12] zeigt drei ideal reversible Oxidationen bei $E_{1/2}^1 = 0.36$ V (2e), $E_{1/2}^2 = 1.01$ V (1 e) und $E_{1/2}^3 = 1.06$ V (1 e). Die Erstoxidation entspricht einer simultanen Elektronenabgabe aus beiden TTF-Einheiten, während die nachfolgenden Oxidationswellen der Dritt- und Viertbeladung zuzuweisen sind. Die elektronische Wechselwirkung der beiden Donoruntereinheiten ist offenbar gering, da zwischen Erst- und Zweitoxidation keine und zwischen Dritt- und Viertoxidation nur eine sehr schwache Peakseparation von 0.05 V beobachtet wird.

Im Cyclovoltammogramm des monomeren Käfigs **2** (Abb. 2) erkennt man eine irreversible Oxidationswelle bei 0.93 V, unmittelbar anschließend zeigen sich schon die zur Bildung des Tri- und Tetrakations von **3** korrespondierenden Oxidationswellen. Zudem findet sich die Erstoxidationswelle

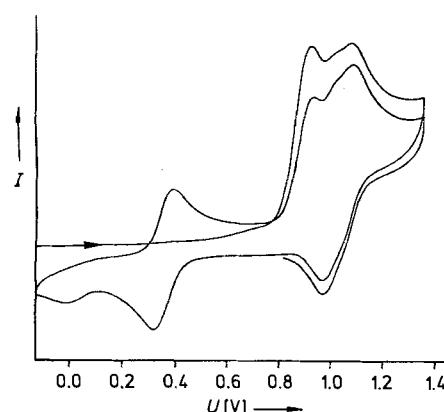


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **2a** (Potentiale vs. SCE, Dichlormethan, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, 0°C, 100 mVs⁻¹).

von **3** im zweiten Durchlauf des Cyclovoltammogramms von **2** auch dann, wenn der erste Durchlauf nur bis 0.93 V ausgeführt wird. Beide Befunde zeigen, daß die Bildung von **3** beim Potential von 0.93 V bereits abgeschlossen ist. Deshalb wird dem paramagnetischen Produkt der präparativen Elektrolyse von **2** die Struktur des Bisradikalkations von **3** zugewiesen, das sich aufgrund der im Gegensatz zum cyclovoltammetrischen Experiment deutlich höheren Konzentrationen als Hexafluorophosphatsalz abscheidet^[13]. Die Bildung von **3** beim Lösen des Elektrolyseprodukts in Dimethylsulfoxid lässt sich somit als Rückreduktion der bisradikalkationischen Stufe zur Neutralverbindung verstehen. Der Zerfall von Ladungsübertragungs(CT)-Komplexen in Lösung unter Rückbildung der neutralen Ausgangskomponenten ist auch in anderen Fällen beobachtet worden^[14].

Als Triebkraft für die ringerweiternde Dimerisierung kann der Abbau der Ringspannung beim Übergang von **2** nach **3** angeführt werden. Ungeklärt ist bislang, bei welchem Ladungszustand von **2** (Radikalmonokation oder -dikation) die primäre C-C-Verknüpfung erfolgt und wie anschließend die Bindungsumlagerung innerhalb des Vierzentrensystems der Fulvalen-Kohlenstoffe verläuft.

Der Makrocyclus **3** bildet mit Iod, 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) und 2,3,5,6-Tetrafluortetracyanchinodimethan (TCNQF₄) CT-Komplexe, während mit Tetra-cyanochinodimethan (TCNQ) oder Tetracyanethylen (TCNE) keine Reaktion beobachtet wird. Die Pulverleitfähigkeit bei Raumtemperatur von **3a**(I₃)_{1.8} beträgt $\sigma_{RT} = 6.1 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹ und $\sigma_{RT} = 1.2 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹ für **3a**(PF₆)_{1.7}^[15]. Voraussetzung für das Zustandekommen elektrischer Leitfähigkeit in TTF-Radikalkationensalzen ist die Bildung von engen S-S-Kontakten in Donorstackeln oder zweidimensionalen Netzwerken. Die gemessenen σ -Werte zeigen deshalb, daß in Radikalkationensalzen von **3** sowohl enge intra- als auch intermolekulare TTF-Kontakte möglich sind. Versuche zur Gewinnung einkristalliner Ladungsübertragungs-Komplexe von **3** sind im Gange.

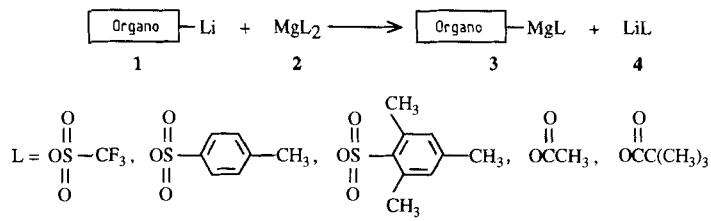
Eingegangen am 18. September 1991 [Z 4921]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 117408-79-4; **2b**, 138572-23-3; **2c**, 117408-80-7; **3a**, 138572-19-7; **3a**(I₃), 138572-25-5; **3a**(PF₆), 138572-26-6; **3b**, 138572-20-0; **3c**, 138572-21-1; **4**, 138572-22-2.

- [1] J. Röhrich, P. Wolf, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1429–1430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1377–1378.
- [2] Potentialangabe vs. SCE; Elektrolysedauer: 30 Minuten, Temperatur: 20°C, Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat.
- [3] Spektrum einer Lösung in Dimethylacetamid (Linienbreite 1.1 Gauss). Im Festkörperspektrum wird eine drastische Linienverbreiterung auf 19.0 Gauss beobachtet.
- [4] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1453–1454.
- [5] Aufgrund der geringen Löslichkeit von **3a–c** konnten keine ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden. Immerhin gelang die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums von **3c** (400 MHz, [D₆]J-1,2,4-Trichlorbenzol, 60°C): δ = 1.16 (t, 12 H, OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.55 (m, 16 H, OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.73 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.06 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.43 (t, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 4.45 (s, 16 H, SCH₂).
- [6] Hinweise auf oligomere oder polymere Kondensationsprodukte von **2** liegen nicht vor. Als Nebenprodukte werden niedermolekulare Verbindungen gefunden, deren Entstehung sich mit einer Öffnung der 1,4-Dithiaclooctan-Ringe erklären läßt.
- [7] Für **3a** und **3b** liegen korrekte Elementaranalysen vor. Eine Massenfeinbestimmung mit Peakmatching unter FAB-Ionisierungsbedingungen bestätigt die für **3c** erwartete Elementarzusammensetzung (gef.: $m/z = 1316.058401$, ber.: $m/z = 1316.064910$).
- [8] Die Herstellung von **4** gelingt analog der Synthese des Bisxylylen-dithiatrathiafulvalens (entspricht **4** ohne Hexyloxy-Substituenten) (L. M. Gol'denberg, R. N. Lyubovskaya, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1986**, *6*, 855–856) ausgehend von 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(hexyloxy)-benzol, das durch Williamson-Veretherung von 2,3-Dimethyl-p-hydrochinon und anschließende NBS-Bromierung zugänglich ist.

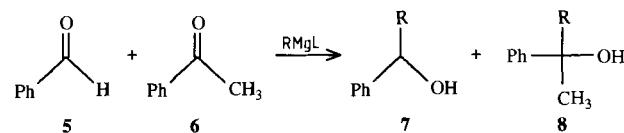
- [9] Die Züchtung von kristallographisch analysierbaren Einkristallen gelang durch Kristallisation von **3b** in 1,2-Dichlorbenzol bei langsamem Abkühlen (Abkühlrate: 2 °C pro h; Starttemperatur: 180 °C). Die Kristalle enthalten ein Molekül 1,2-Dichlorbenzol pro Molekül **3**. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). $C_{50}H_{48}Cl_2O_4S_{16}$, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 12.840$, $b = 13.816$, $c = 18.748 \text{ \AA}$, $\beta = 107.35^\circ$, $V = 3174.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 61.175 \text{ cm}^{-1}$, 3766 Reflexe, davon 2585 beobachtet ($F > 3\sigma(F)$; $F_0 > 4$). Die Kristalle erfuhren beim Abkühlen auf Temperaturen unterhalb von 0 °C irreversible Schädigungen durch eine Phasenumwandlung. Die Datensammlung wurde daher bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Lösung der Struktur gelang durch Patterson-Suche mit Hilfe des in seiner Bindungsgeometrie bekannten Donorfragments. Das im Kristall fehlgeordnete 1,2-Dichlorbenzol wurde als „rigid body“ verfeinert. Eine der beiden Butyleseitengruppen weist ebenfalls eine Fehlordnung durch zwei statistisch gleich besetzte Orientierungen auf. In Abbildung 1 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine der beiden Fehlordnungen gezeigt. Im letzten Verfeinerungscyclus sind die berechneten H-Atome im „riding mode“ mit isotropen Temperaturkoeffizienten, C, Cl, O und S mit anisotropen Temperaturkoeffizienten versehen worden ($R = 0.066$, $R_w = 0.069$ und $w = 1$ für 346 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55737, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J.-Y. Ortholand, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1402–1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1394–1396.
- [11] Mit MMX 89.0 durchgeföhrte Rechnungen ergeben, daß die Energien der Konformere **B**, **C** und **D** über denjenigen der im Festkörper gefundenen Konformation **A** liegen. Wir danken Herrn H. Kolshorn, Universität Mainz, für die Durchführung der Rechnungen.
- [12] Potentiale vs. SCE mit Ferroceneichung ($E_{1/2} = 0.31 \text{ V}$), Dichlormethan, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, 100 mVs⁻¹.
- [13] Die Elementarzusammensetzung des Produkts der Elektrolyse von **2a** entspricht der Summenformel $3a(\text{PF}_6)_{1.7}$.
- [14] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258–2268.
- [15] Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte an Pulverpreßlingen mit einer Zweipunktmessung.



Schema 1. Magnesierung von Carbanionen als Methode zur Steuerung der Chemo- und Stereoselektivität. Organo = CH_3 , $n\text{C}_4\text{H}_9$, $i\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{PhC}\equiv\text{C}$, C_6H_5 .

1 mit Magnesium-Salzen MgL_2 **2** transmetalliert. Da wir noch nicht die Struktur und das Schlenk-Gleichgewicht untersucht haben, ist die gewählte Schreibweise **3** als formal zu betrachten^[6].

Die so hergestellten Agentien **3** addieren glatt an Carbonylverbindungen analog herkömmlichen Grignard-Agentien RMgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Zumindest bei Alkyl- und Arylmagnesiumcarboxylaten RMgOC(O)R ist dies nicht selbstverständlich, denn Carboxylat-Salze haben auch elektrophilen Charakter und könnten im Sinne einer Gilman-Ketonsynthese abreagieren^[7]. Die ersten Hinweise für präparativ interessante Ligandeneffekte ergaben sich bei einer einfachen Studie zur Chemoselективität. Werden **1:1**-Gemische von Aldehyden **5** und Ketonen **6** mit jeweils einem Äquivalent der Agentien RMgL im Rahmen von Konkurrenzversuchen umgesetzt, so resultiert eine Aldehyd-Selективität zugunsten der Addukte **7**. Im Gegensatz dazu führen die klassischen Alkylmagnesiumhalogenide zu ca. **2:1**-Gemischen der Carbonyladdukte **7** und **8**. Hohe Aldehyd-Selективität ist auch bei der Reaktion von Organotitan-Agentien RTiL_3 die Regel und basiert unter anderem auf sterischen Effekten, die durch die sperrigen Liganden **L** am Titan hervorgerufen werden^[1, 8].



Schema 2. Produktverhältnis **7:8** (in Abhängigkeit von RMgL): 55:45 (CH_3MgBr), 95:5 (CH_3MgOTs), 99:1 ($\text{CH}_3\text{MgOC(O)C(CH}_3)_3$), 60:40 ($n\text{BuMgBr}$), 99:1 ($n\text{BuMgOTs}$).

Trotz beachtlicher Fortschritte ist das Cram/Anti-Cram-Problem bei Additionen an α -chirale Aldehyde des Typs **9** noch immer nicht allgemein gelöst^[9–12]. Tabelle 1 dokumentiert, daß sich auch hier Ligandeneffekte bei Grignard-Additionen positiv auswirken. Die beobachtete Cram-Selективität ist vergleichbar mit derjenigen analoger Reaktionen von Organotitan-Agentien^[10] oder höher als bei Reaktionen anderer selektiver metallorganischer Agentien^[11]. Ferner können verzweigte Alkyreste wie Isopropyl addiert werden, die im Rahmen der Titan-Chemie ausschließlich zu unerwünschten Reduktionen führen^[11].

Eine weitere präparative Herausforderung ist die stereoselektive Addition von Arylmetall-Agentien an substituierte Cyclohexanonderivate, denn „flache“ Agentien dieser Art führen zu **1:1**- oder **2:1**-Gemischen von Alkoholen mit axial- und äquatorialgebundener OH-Gruppe^[13]. Im Falle von **4-tert-Butylcyclohexanon 12a** sind die Ligandeneffekte bei den hier untersuchten Grignard-Additionen bemerkenswert (Tabelle 2). Während das herkömmliche Agens PhMgBr (wie auch PhLi) ein **1:1**-Gemisch von **13a** und **14a** liefert^[13], führt das sperrige Analogon $\text{PhMgOSO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ zu einer Diastereoselektivität von 90 % zugunsten von **13a**^[14].

Ligandeneffekte bei Grignard-Additionen **

Von Manfred T. Reetz*, Nicholas Harmat und
Rainer Mahrwald

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine wichtige Methode zur Steuerung der Chemo- und Stereoselektivität von „Carbanionen“ ist die Titanierung mit Agentien des Typs CITiL_3 ($\text{L} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2$, usw.)^[11]. Da die Richtung und das Ausmaß der Selektivität bei Carbonyladditionsreaktionen in hohem Maße vom Liganden **L** abhängt, ermöglicht eine solche Transmetallierung unter anderem die Nutzung von Ligandeneffekten in der Carbanionen-Chemie. Obwohl in jüngster Zeit auch andere Metalle in ähnlicher Weise erprobt wurden (so z.B. Cer^{-[2]}, Eisen^{-[3]} und Ytterbium-Salze^[4]), hat man den möglichen Einfluß von Liganden auf die Selektivität bislang nicht untersucht; gleiches gilt für die klassischen Grignard-Agentien^[5]. Wir berichten hier über die ersten systematischen Untersuchungen von Ligandeneffekten bei der Addition von Organomagnesium-Agentien an Carbonylverbindungen. Zur Herstellung der neuen Grignard-Agentien **3** wurden Organolithium-Verbindungen

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. N. Harmat, Dr. R. Mahrwald
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260 und Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.