

- H) = 176 Hz, 1J (C, $^{117/119}\text{Sn}$) = 15.2 Hz, 5C; NiCp), 117.4 (d, 1J (C, H) = 165 Hz, 2J (C, $^{117/119}\text{Sn}$) = 13.2 Hz, 5C; (μ -Cp) Sn_2); ^{119}Sn (^1H)-NMR: δ = 313.3; ^{13}C -Cp-MAS-NMR: δ = 9.9 (br. s, 4C; SiMe), 36.2 (12C; C-CH₃), 53.6 (d, asymmetrische Quadrupolaufspaltung ^{14}N : 100.3 Hz, 4C; C-CH₃), 89.4 (5C; NiCp), 116.9 (5C; (μ -Cp) Sn_2).
- [4] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961.
- [5] Strukturbestimmung mit Siemens-AED2; Mo α -Strahlung, Programmsystem SHELXTL [11a]. 3: Monoklin, $P2_1/n$, a = 9.484(12), b = 11.455(11), c = 16.661(14) Å, β = 91.20(9)°, Z = 2; 1650 Reflexe mit 77 $F_0 < 2\sigma$, 183 Parameter, R = 0.0309, R_w = 0.0314. 4: Monoklin, $P2_1/c$, a = 11.749(8), b = 9.886(4), c = 16.567(19) Å, β = 93.64(2)°, Z = 2; 1679 Reflexe mit 39 $F_0 < 1\sigma$, 229 Parameter, R = 0.0231, R_w = 0.0196. Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen von 3 und 4 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56681, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] I. A. Ronova, N. V. Alekseev, *Zh. Strukt. Khim.* **1966**, 7, 886.
- [7] C. Pluta, K. R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1321.
- [8] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 97.
- [9] P. G. Harrison, T. J. King, J. A. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2097.
- [10] a) M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 263; b) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, 37, 1375.
- [11] a) G. Sheldrick, SHELXTL: Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, 1990; b) E. Keller, SCHAKAL-88, Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, 1988.

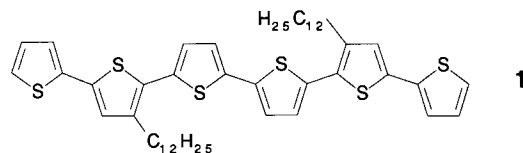
Didodecylsexithiophen – Modellverbindung für die Erzeugung und Charakterisierung von Ladungsträgern in konjugierten Ketten**

Von Peter Bäuerle*, Uwe Segelbacher, Kai-Uwe Gaudl, Dieter Huttenlocher und Michael Mehring

Oligothiophene sind die inzwischen am häufigsten untersuchten Modellverbindungen für elektrisch leitfähige Polymere^[1]. Die hervorragenden Eigenschaften, die in manchen Belangen die der entsprechenden Polymere übertreffen^[2], werden durch schrittweisen chemischen Aufbau erreicht, der zu definiert verknüpften Verbindungen mit kontrollierter Ketten- und Konjugationslänge führt. Die Stabilität der Oligothiophene in neutraler und oxidiert Form ermöglicht so die genaue Untersuchung der elektronischen Struktur und der Ladungsträger, die für die Leitfähigkeit entlang den konjugierten Ketten verantwortlich sind^[3]. Da Oligothiophene ($n \leq 5$) im oxidierten Zustand sehr reaktiv und mit zunehmender Kettenlänge ($n \geq 6$) extrem schwerlöslich sind, werden Charakterisierungen in Lösung, bei denen kooperative Wechselwirkungen wie im Festkörper ausgeschlossen sind, einmal durch Blockieren der reaktiven endständigen Positionen im Oligomer^[4] bzw. durch Einführen von lösungsvermittelnden Alkylgruppen^[5] möglich.

Wir haben in diesem Zusammenhang 3''',4'-Didodecyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-Sexithiophen **1** syntheti-

siert, dessen Alkylsubstituenten, im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten^[5b-d], an eine festgelegte Position gebunden sind und dessen Struktur durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse gesichert ist^[6,7]. **1** ist die erste Verbindung dieser Art, die sowohl bis zu einem stabilen Dikation oxidiert als auch bis zu einem stabilen Dianion reduziert werden kann. Im folgenden berichten wir über die Herstellung und Charakterisierung der Redoxzustände von **1**; beim Radikalkation $1^{+\bullet}$ wird zusätzlich eine Dimerisierung zu $(1)_2^{2+}$ beobachtet.



Kontrollierte elektrochemische oder chemische Oxidation (mit Eisentrichlorid) und Reduktion (mit Kalium) führt zu den verschiedenen Redoxzuständen von **1**, die durch Cyclovoltammetrie, Absorptions- (Tabelle 1) und ESR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Das Cyclovoltammogramm zeigt im oxidativen Cyclus zwei reversible Wellen ($E_1^\circ = 0.34$ V und $E_2^\circ = 0.54$ V^[8]), die der Übertragung von je einem Elektron unter Bildung des Radikalkations $1^{+\bullet}$ bzw. des Dikations 1^{2+} entsprechen (Abb. 1). Das Erstoxidationspotential von **1** liegt nahe dem von Polythiophen ($E^\circ = 0.30$ V^[9]), das aufgrund der Kettenlängenverteilung im Polymer nur eine extrem breite Redoxwelle zeigt. Bedingt durch die löslichkeitssteigernden Alkylseitengruppen läßt sich auch die Reduktion von **1** untersuchen. Im reduktiven Cyclus des Cyclovoltammogramms sind zwei weitere reversible Einelektronenübertragungsschritte ($E_3^\circ = -2.27$ V und $E_4^\circ = -2.40$ V) unter Bildung des Radikalanions $1^{-\bullet}$ und des Dianions 1^{2-} sichtbar (Abb. 1).

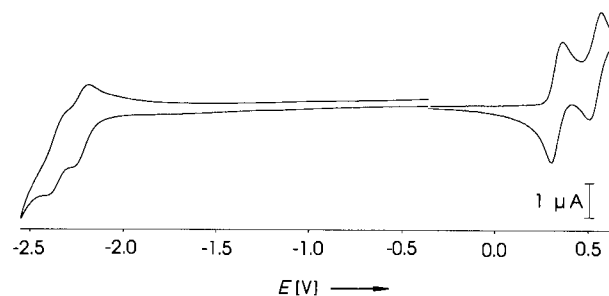


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **1** bei einer Durchfahrsgeschwindigkeit von 100 mVs⁻¹. Die Oxidation wurde in Dichlormethan, die Reduktion in THF aufgenommen. Potentiale sind gegen Ferrocen (Fc)/Fc⁺ angegeben.

Die Stabilität aller Redoxzustände ermöglicht deren absorptionsspektroskopische Charakterisierung. Im Vergleich zu dem unsubstituierten Sexithiophen **2** ($\lambda_{\text{max}} = 432$ nm; $E = 2.87$ eV)^[3] absorbiert das neutrale Dialkylsexithiophen **1** durch die sterische Wechselwirkung der Alkylketten mit dem konjugierten π -Elektronensystem erwartungsgemäß bei etwas kürzeren Wellen ($\lambda_{\text{max}} = 416$ nm; $E = 2.97$ eV). Diese Wechselwirkung ist auch bei der Struktur von **1** im Kristall, und zwar durch eine Verdrillung der relevanten Thiophenringe von 10.8°^[7], erkennbar.

Im Absorptionsspektrum von Radikalkation $1^{+\bullet}$ sind nun zwei Absorptionsbanden mit jeweils höherenergetischen Schultern [sh] zu beobachten ($E = 0.87, 1.14$ [sh], 1.60, 1.81[sh] eV) (Abb. 2 oben); die Banden sind bezüglich ihrer

[*] Dr. P. Bäuerle, Dr. K.-U. Gaudl
Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Dipl.-Phys. U. Segelbacher, Dipl.-Phys. D. Huttenlocher,
Prof. M. Mehring
2. Physikalisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 57, W-7000 Stuttgart 80

[**] Thiophene, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (TK 0325) gefördert. Dr. A. Grupp und Dr. S. Sariciftci danken wir für hilfreiche Diskussionen. – 8. Mitteilung [6].

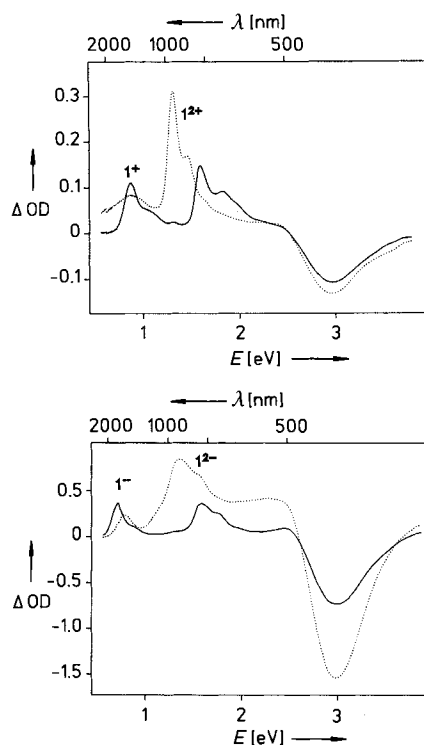


Abb. 2. Oben: Differenz-Absorptionsspektren zwischen Radikalkation $1^{\bullet+}$ (—) bzw. Dikation 1_2^{2+} (····) und 1 , wobei die Kationen durch chemische Oxidation mit Eisentrichlorid in Dichlormethan hergestellt wurden. Unten: Differenz-Absorptionsspektren zwischen Radikalanion $1^{\bullet-}$ (—) bzw. Dianion 1_2^{2-} (····) und 1 , wobei die Kationen durch chemische Reduktion mit elementarem Kalium in THF hergestellt wurden. OD = optische Dichte.

Struktur und Lage denen von $2^{\bullet+}$ [13] nahezu identisch (Tabelle 1). Demnach wurde beim Übergang von 1 zu $1^{\bullet+}$ das konjugierte System planarer. Temperaturabhängige Messungen zeigen, daß sich das Absorptionsspektrum mit abnehmender Temperatur ändert; nur zwei der Übergänge ($E = 1.60$ und 0.87 eV) können $1^{\bullet+}$ zugeschrieben werden. Bei tieferen Temperaturen verschwinden diese Übergänge nahezu, während die Banden bei $E = 1.81$ und 1.14 eV stärker hervortreten (Abb. 3). Diese Beobachtung läßt sich zwanglos durch ein reversibles Gleichgewicht zwischen Monokation $1^{\bullet+}$ und dimerem Radikalkation $(1_2)^{2+}$ erklären. Solche stabilen π -Dimere, die auch als Pimere bezeichnet werden, wurden schon für andere größere aromatische Kationen von Porphyrinen [10], Phthalocyaninen [11], Perylen [12] oder Viologen [13] beschrieben. In allen Fällen wird bei der Bildung der π -Dimere eine Blauverschiebung der Absorptionsbande(n) des Monokations und das gleichzeitige Entstehen eines langwelligeren Charge-Transfer-Übergangs beobachtet [14]. π -Dimerisierungen von Radikalkationen werden auch bei der Bildung von leitfähigen Radikalkationen-Salzen diskutiert [15].

Konzentrationserhöhungen führen zur Bevorzugung der Dimerisierung von $1^{\bullet+}$ zu $(1_2)^{2+}$ und auch ESR-Messungen belegen, daß es mit abnehmender Temperatur verstärkt zu einer Spinpaarung kommt, und das ESR-Signal von $1^{\bullet+}$

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der verschiedenen Redoxstufen von 1 im Vergleich zu 2 (Werte in Klammern von [3]).

	1	$1^{\bullet+}$	$(1_2)^{2+}$	1^{2+}	$1^{\bullet-}$	1^{2-}
E° [V] [a]		0.34		0.54	-2.27	-2.40
E_1 [eV] [b]	2.97 (2.87)	1.60 (1.59)	1.81 (1.81 [c])	1.47 (1.36)	1.58	1.36
E_2 [eV] [b]		0.87 (0.84)	1.12 (0.98 [c])	1.31 (1.24)	0.72	1.20

[a] Cyclovoltammetrisch ermittelte Redoxpotentiale gemessen gegen Fc/Fc^+ . [b] Absorptionsspektroskopisch ermittelte Übergangsenergien. [c] Diese Übergänge wurden bisher [3] dem Monokation $2^{\bullet+}$ zugeordnet.

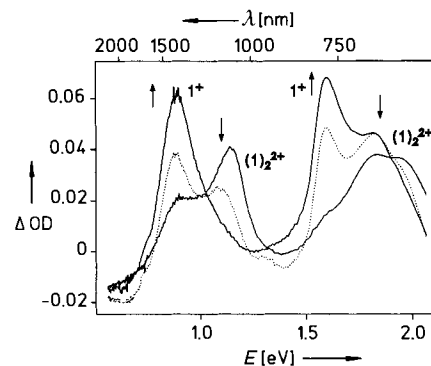


Abb. 3. Temperaturabhängige absorptionsspektroskopische Verfolgung des Dimeren-Gleichgewichts $1^{\bullet+} \rightleftharpoons (1_2)^{2+}$ beginnend bei 244 K (—), 274 K (····) und 294 K (—↑).

stark an Intensität abnimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, die anhand der Intensität der ESR-Signale bestimmt wurde, ergibt sich eine Dimerisierungsenthalpie von ca. $\Delta H = -21$ kcal mol $^{-1}$. Obwohl seit vielen Jahren bekannt, wurde bei der Diskussion der Eigenschaften von leitfähigen Polymeren eine Dimerisierung bislang übersehen, so daß erst vor kurzem erstmals über die Dimerisierung eines Terthiophen-Radikalkations berichtet wurde. Mit $\Delta H = -10$ kcal mol $^{-1}$ ist hier die Dimerisierungstendenz entsprechend der Molekülgröße nur halb so groß [16]. Auch die temperaturabhängige Untersuchung einer Reihe von Oligothiophenen (Trimer bis Pentamer) mit kombinierter in-situ-UV/VIS/NIR- und -ESR-Spektroskopie zeigt eindeutig die Abhängigkeit der Dimerisierungstendenz der entsprechenden Radikalkationen von der Kettenlänge [17].

Weiteroxidation von $1^{\bullet+}$ führt zu Dikation 1^{2+} , dessen Absorptionsspektrum eine strukturierte Bande mit zwei Maxima ($E = 1.47$ und 1.31 eV) zeigt (Abb. 2 oben). Diese sind im Vergleich zu den Absorptionen von 2^{2+} wiederum zu höheren Energiewerten verschoben. Temperaturabhängige Messungen ergeben in diesem Fall keine Änderung des Absorptionsspektrums und schließen ein weiteres Dimeren-Gleichgewicht aus.

Durch sukzessive chemische Reduktion von 1 werden Monokation $1^{\bullet-}$ und Dianion 1^{2-} erzeugt. Im Vergleich zu den Kationen $1^{\bullet+}$ und 1^{2+} sind insgesamt die π - π^* -Übergänge der Anionen $1^{\bullet-}$ und 1^{2-} zu niedrigeren Energien verschoben (Tabelle 1). Radikalanion $1^{\bullet-}$ zeigt eine strukturierte Bande mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 781$ nm ($E = 1.59$ eV). Ähnlich Radikalanionen von Oligo-*p*-phenylvinylenen [18] wird bei $\lambda_{\text{max}} = 1725$ nm ($E = 0.72$ eV) eine ungewöhnlich langwellige Absorption im NIR-Bereich gefunden (Abb. 2 unten). Ein ESR-Spektrum von $1^{\bullet-}$ beweist dessen paramagnetisches Verhalten. 1^{2-} hat in Analogie zu 1^{2+} eine Bande mit einem Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 912$ nm ($E = 1.35$ eV; Abb. 2 unten). Obwohl für Radikalanionen bekannt [19], kann eine Dimerisierung bei den anionischen Redoxstufen von 1 nicht beobachtet werden.

ESR-Messungen, die zur eindeutigen Identifizierung der paramagnetischen Radikalkationen $1^{\bullet+}$ und $1^{\bullet-}$ herangezogen wurden, ermöglichen auch die Bestimmung der Spindichteverteilungen. Die *g*-Faktoren ($g = 2.0023$ bzw. 2.0046) sind in Übereinstimmung mit denen der Radikalkationen von unsubstituierten Oligothiophenen [20] und dotiertem Poly(3-methylthiophen) [21]. Der im Vergleich zu $1^{\bullet+}$ weit größere *g*-Faktor von $1^{\bullet-}$ deutet auf eine signifikante Beteiligung der Schwefelatome im SOMO von $1^{\bullet-}$ hin. Im Gegensatz dazu ist die elektronische Struktur des Radikalkations $1^{\bullet+}$ aufgrund weit geringerer Beteiligung der Schwefelatome im SOMO einem *cis*-Polyensystem ähnlicher. Durch Simulation

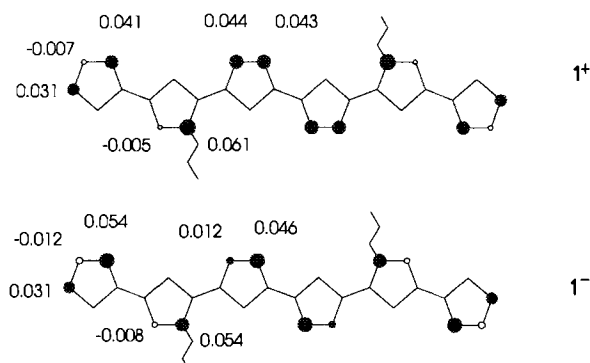


Abb. 4. Experimentell ermittelte Spindichteverteilung des Radikalkations $1^{\bullet+}$ (oben) und des Radikalanions $1^{\bullet-}$ (unten). Der Radius der Kreise ist proportional zur Spindichte, nicht ausgefüllte Kreise stellen negative Spindichten dar.

der ESR-Spektren und begleitende Simulationsrechnungen^[22] wurde eine vorläufige Bestimmung und Zuordnung der Spindichte durchgeführt. In Abbildung 4 sind die auf diese Weise ermittelten Spindichteverteilungen dargestellt. Auffallend ist, daß neben der erwarteten Lokalisation von Spindichte an den endständigen α -C-Atomen in beiden paramagnetischen Spezies die größten Hyperfeinkopplungskonstanten und höchsten Spindichten an β -C-Atomen lokalisiert sind. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, daß es während der oxidativen Polymerisation von Heterocyclen, wie Thiophenen und Pyrrolen, schon bei sehr kurzen Kettenlängen zu Fehlknüpfungen durch α , β - oder Vernetzungen durch β , β -Kupplungen kommt, die die konjugierte Kette stören bzw. unterbrechen. Ähnliche Ladungsverteilungen wurden für Pyrrololigomere berechnet^[23].

Die genaue Charakterisierung der elektronischen Struktur der verschiedenen Redoxzustände von **1** wird durch deren Stabilität und Löslichkeit ermöglicht. Mit der temperaturabhängigen Bildung der diamagnetischen dimeren Radikalkationen ($1_2^{\bullet+}$) in Lösung wurde eine neue Alternative zur Beschreibung des Dotierverhaltens von Polythiophenen und leitenden Polymeren allgemein eröffnet. Hierbei ist als erster Dotierungsschritt die Bildung entsprechender Dimere in Ergänzung zu Polaronen und Bipolaronen denkbar. Dieser Sachverhalt kann leicht zur Erklärung des Phänomens herangezogen werden, daß die ESR-Aktivität von Polaronen in leitenden Polymeren^[21] und von Radikalkationen in längeren Oligomeren^[5a] nur bei unerwartet niedrigen Dotierungen oder überhaupt nicht nachgewiesen werden konnten. Trotzdem widersprechen die hier beschriebenen Beobachtungen nicht notwendigerweise dem Auftreten von Polaronen- bzw. Bipolaronenbändern in hochdotierten konjugierten Polymeren. Desweiteren wurden mit den anionischen Redoxzuständen von **1** erstmals Modelle für negativ geladene Defekte in Thiophenkettens vorgestellt. Die n-Dotierung von Polythiophen gelingt sonst nur unter extremen Bedingungen^[24].

Eingegangen am 31. August 1992 [Z 5547]

- [1] Z. Xu, D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 267, 339–342; C. vanPham, A. Burckhardt, R. Shabana, D. D. Cunningham, H. B. Mark, Jr., H. Zimmer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 46, 153–168; F. Martinez, R. Voelkel, D. Naegel, H. Naarmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 167, 227–232; J. Nakayama, T. Konishi, M. Hoshino, *Heterocycles* **1988**, 27, 1731–1754; H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino, K. Fukuda, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 87–97; D. D. Cunningham, L. Laguren-Davidson, H. B. Mark, Jr., C. vanPham, H. Zimmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1021–1023; J. Nakayama, T. Konishi, S. Murabayashi, M. Hoshino, *Heterocycles* **1987**, 26, 1793–1796.
- [2] B. Xu, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 592–594.
- [3] D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.* **1990**, 39, 243–260.
- [4] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 102–107.

- [5] a) A. Yassar, D. Delabouglise, M. Hmyene, B. Nessak, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 490–494; b) D. Delabouglise, M. Hmyene, G. Horowitz, A. Yassar, F. Garnier, *ibid.* **1992**, 4, 107–110; c) W. ten Hoeve, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5887–5889; d) E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, 41, 473–478; e) D. M. deLeeuw, *ibid.*, im Druck (Proc. Int. Conf. Synth. Met. Göteborg, 1992).
- [6] P. Bäuerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Würthner, K.-U. Gaudl, M. Balparda Caro, P. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, im Druck.
- [7] P. Bäuerle, K.-U. Gaudl, F. Pfau, S. Henkel, unveröffentlicht. Die Röntgenstrukturanalyse von Sexithiophen **1** und von der entsprechenden Vorstufe 3'-Dodecyl-2,2':5',2"-terthiophen zeigen übereinstimmend einen Torsionswinkel bezüglich der durch die Alkylseitenkette sterisch gehinderten Thiophenringe von 10.8° bzw. 11.0°. Von **1** konnten aufgrund der geringen Größe der untersuchten Kristalle und der damit verbundenen schwachen Reflexe bisher noch nicht alle Bindungswinkel und -längen mit befriedigender Genauigkeit erhalten werden. Auf eine weitere Diskussion der Röntgenstruktur soll deshalb an dieser Stelle verzichtet werden.
- [8] Oxidationen an **1** wurden in Dichlormethan, Reduktionen in Tetrahydrofuran mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Leitelektrolyt bei einer Konzentration von 5×10^{-4} mol L⁻¹ gemessen. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibe mit 1 mm Durchmesser, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet, die nach jeder Messung gegen Ferrocen geeicht wurde.
- [9] Polythiophen wurde von uns unter identischen Bedingungen vermessen.
- [10] J. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7996–8001.
- [11] E. Ough, Z. Gasyna, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2301–2310.
- [12] K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1768–1774.
- [13] W. Geuder, S. Hünig, A. Sacy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1665–1677.
- [14] Nachdem beim Dimer ($1_2^{\bullet+}$) die Absorptionsbanden gegenüber $1^{\bullet+}$ blauverschoben sind, vermuten wir, daß noch eine langwellige Charge-Transfer-Absorption im NIR-Bereich vorhanden ist ($E < 0.6$ eV), die aber aufgrund von Lösungsmittelabsorptionen in diesem Bereich nicht mehr detektiert werden kann.
- [15] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* **1982**, 66, 303–313.
- [16] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J.-F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2728–2730.
- [17] U. Segelbacher, P. Bäuerle, D. Huttenlocher, A. Grupp, M. Mehring, unveröffentlicht.
- [18] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 492–493.
- [19] R. H. Boyd, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2927–2929.
- [20] A. Alberti, L. Favoretto, G. Seconi, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, **1990**, 931–935.
- [21] M. Schärli, H. Kiess, G. Harbecke, W. Berlinger, K. W. Blazey, K. A. Müller, *Springer Ser. Solid State Sci.* **1988**, 76, 277–280.
- [22] ENDOR-Messungen waren nicht möglich und auch gezielt deuterierte Substanzen waren nicht vorhanden, so daß mit einem INDO-Programm (M. Plato, E. Tränkle, W. Lubitz, F. Lendzian, K. Möbius, *Chem. Phys.* **1986**, 107, 185–196) die Spindichteverteilungen und Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet wurden. Hierbei wurden die angepaßten Hyperfeinwerte mit den theoretisch berechneten verglichen und so eine Zuordnung getroffen. Eine detaillierte Darstellung der ESR-Ergebnisse folgt. (D. Huttenlocher, A. Grupp, P. Bäuerle, M. Mehring, unveröffentlicht.)
- [23] R. J. Waltman, J. Bargon, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3963–3970.
- [24] M. Aizawa, S. Watanabe, H. Shinohara, H. Shirakawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 264–265.

Neue Polysulfidorhenium-Halbsandwichkomplexe

Von Max Herberhold*, Guo-Xin Jin und Wolfgang Milius

In den letzten zwei Jahrzehnten konnten viele Oligo- und Polysulfidokomplexe synthetisiert werden^[1,2]. Dabei hat sich herausgestellt, daß Rheniumkomplexe mit schwefelreicher Koordinationssphäre – ähnlich wie die schon ausführlicher untersuchten Molybdän- und Wolframkomplexe^[3,4] – strukturell interessante Modelle für Metallsulfid-Ka-

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. G.-X. Jin^[+], Dr. W. Milius
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth

[+] Ständige Adresse:
Institut für Koordinationschemie
Universität Nanjing (Volksrepublik China)