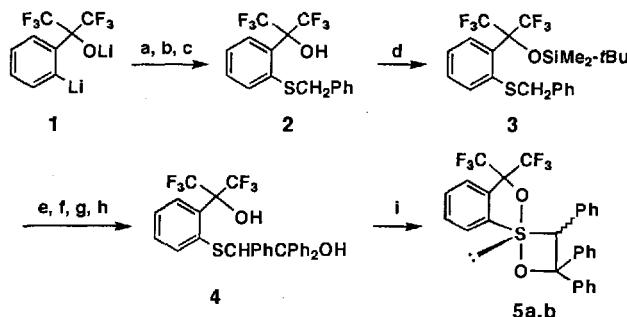


- [11] Alternativ wurde ausgehend von **3a** das entsprechende Methylthioglycosid hergestellt (Me_2SiMe_2 , Me_2SiOTf ; 89%) und zur Glycosylierung eingesetzt. Sowohl bei Verwendung von Methylsulfonylbromid/Silbertrifluormethansulfonat (NSB/AgOTf) als auch mit Dimethyl(methylthio)-sulfoniumtrifluormethansulfonat (DMTST) als Promotor dominieren Nebenreaktionen. Mit *N*-Jodsuccinimid/Trifluormethansulfonsäure (NIS/TFOH) läßt sich das Trisaccharid **6a** in 22% Ausbeute herstellen.
- [12] Zur Glycosylierung mit modifizierten Galatosen siehe auch: H. Paulsen, V. Rutz, I. Brockhausen, *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 747.
- [13] siehe Lit. [9] sowie K. Okamoto, T. Goto, *Tetrahedron* 1990, 46, 5835.
- [14] Mit DMTST als Promotor reagiert **6a** zu **7aa**/**7ab** in 33%, mit NIS/TFOH in 18% Ausbeute.
- [15] Zur Charakterisierung der Lactonbildung werden **7ab** und **7bb** durch hydrolytische Spaltung der Benzylether und Reduktion des Azids in **8ab** und **8bb** überführt. Belegend für die Struktur der 1,4'-Lactone ist die chemische Verschiebung des 4'-Protons der Galactose. Für vergleichbare Lactone siehe: a) M. Numata, M. Sugimoto, K. Koike, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* 1987, 163, 209; b) J. Gervay, J. M. Peterson, T. Oriyama, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 5465. Über die Entstehung verwandter 1,2'-Lactone wurden schon früher berichtet [7a, gl]: a) Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron* 1990, 46, 89; b) A. K. Ray, U. Nielsson, G. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 2256. - ^1H -NMR-Daten: **8ab**: (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$, 1/1), δ = 1.14 (d, $J_{6,5}$ = 6.5 Hz, 3H, 6-H, Fuc); 1.36–1.46 (m, 4H, CH_2); 1.54–1.71 (m, 4H, CH_2); 1.80 (dd, $J_{3\text{ax},3\text{eq}}$ = 13 Hz, $J_{3\text{ax},4}$ = 11.1 Hz, 1H, 3-H_{ax}, NeuNAc); 1.98, 2.00 (2s, 6H, NHAc); 2.48 (dd, $J_{3\text{eq},3\text{ax}}$ = 13 Hz, $J_{3\text{eq},4}$ = 5.2 Hz, 1H, 3-H_{eq}, NeuNAc); 2.89 (t, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 7.4 Hz, 2H, CH_2NH_2); 3.33 (m, 1H, 2-H, Gal); 3.62 (m, 1H, 2-H, Fuc); 3.77 (m, 1H, 5-H, NeuNAc); 4.17 (dd, $J_{3,2}$ = 9.4 Hz, $J_{3,4}$ = 4.1 Hz, 1H, 3-H, Gal); 4.31 (ddd, $J_{4,3\text{eq}}$ = 11.3 Hz, $J_{4,3\text{ax}}$ = 5.2 Hz, $J_{4,5}$ = 10.2 Hz, 1H, 4-H, NeuNAc); 4.46 (d, $J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 1H, 1-H, GlucNAc); 4.61 (d, $J_{1,2}$ = 7.8 Hz, 1H, 1-H, Gal); 5.01 (d, $J_{1,2}$ = 3.8 Hz, 1H, 1-H, Fuc); 5.37 (d, $J_{4,3}$ = 4 Hz, 1H, 4-H, Gal). **8bb**: (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$, 1/1), δ = 1.13 (d, $J_{6,5}$ = 6.5 Hz, 3H, 6-H, Fuc); 1.37 (d, $J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 3H, 6-H, Gal); 1.38–1.46 (m, 4H, CH_2); 1.52–1.63 (m, 4H, CH_2); 1.79 (dd, $J_{3\text{ax},3\text{eq}}$ = 12.7 Hz, $J_{3\text{ax},4}$ = 11.3 Hz, 1H, 3-H_{ax}, NeuNAc); 1.98, 2.04 (2s, 6H, NHAc); 2.47 (dd, $J_{3\text{eq},3\text{ax}}$ = 13.1 Hz, $J_{3\text{eq},4}$ = 5.3 Hz, 1H, 3-H_{eq}, NeuNAc); 2.91 (t, $J_{\text{H},\text{H}}$ = 7 Hz, 2H, CH_2NH_2); 4.12 (dd, $J_{3,4}$ = 4.1 Hz, $J_{3,2}$ = 9.4 Hz, 1H, 3-H, Gal); 4.34 (ddd, $J_{4,3\text{eq}}$ = 5.3 Hz, 1H, 4-H, NeuNAc); 4.44, 4.52 (d, $J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 2H, 1-H, Gal, GlucNAc); 5.01, 5.12 (2d, $J_{1,2}$ = 3.8 Hz, $J_{4,3}$ = 3.8 Hz, 2H, 1-H, Fuc, 4-H, Gal).
- [16] T. J. Martin, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 6123, zit. Lit.
- [17] W. Stahl, M. Ahlers, A. Walch, E. Bartnik, G. Kretzschmar, S. Grabley, R. Schleyerbach, *Eur. Pat. Nr.* 9319098.7 (Hoechst AG).
- [18] Die Synthese eines entsprechenden Sialyl-Lewis^x-Derivats sowie dessen Einbau in Glycopeptide stehen vor dem Abschluß. Für eine analoge Reaktion mit Lewis^x siehe: K. von dem Bruch, H. Kunz, *Angew. Chem.* 1994, 106, 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 101.
- [19] S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, Y.-C. Lin, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7549, zit. Lit.
- [20] Für eine detaillierte Beschreibung des HL-60-Zellassays mit rekombinantem E-Selectin siehe Lit. [17].

Nachbarposition zum O-Atom tragen, gelang uns die Synthese pentakoordinierter 1,2-Oxaphosphetane, 1,2-Oxasiletane und 1,2-Oxastannetane, welche Intermediate der Wittig-, Peterson- bzw. Zinn-Peterson-Reaktion sind^[3]. Erst kürzlich berichteten wir, daß beim Erhitzen von 1,2-Oxaselenetanen weder Olefine noch Oxirane gebildet werden^[4]. Dieses außergewöhnliche Ergebnis veranlaßte uns, die Reaktivität eines tetrakoordinierten $1,2\lambda^4$ -Oxathietans^[5], eines neuen Typs von Sulfuraten^[6], zu untersuchen. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Thermolyse von **5a**, des ersten tetrakoordinierten $1,2\lambda^4$ -Oxathietans.

Das Dilithiumderivat **1**^[7] wurde nacheinander mit elementarem Schwefel, Benzylbromid und wäßrigem NH_4Cl zu dem Benzylsulfid **2** in 86% Ausbeute umgesetzt. Schützen der Hydroxygruppe von **2** mit einer *tert*-Butyldimethylsilylgruppe (88%), Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA), Reaktion mit Benzophenon (95%) und Desilylierung mit $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ (95%) ergab das β -Hydroxyalkylsulfid **4**. Oxidative Cyclisierung von **4** mit Br_2 lieferte **5a** in einer Ausbeute von 37%, wobei **4** in 26% Ausbeute zurückgewonnen werden konnte (Schema 1). Interessanterweise ist die Phenylgruppe an der 3-Position wichtig für die Isolierung des 1,2-Oxathietans^[8]; normalerweise wirkt eine Phenylgruppe in dieser Position bei Oxetanen mit Elementen der 14. und 15. Gruppe destabilisierend und beschleunigt die Oleinbildung.



Schema 1. a) S_8 , THF, 0°C; Raumtemperatur (RT), ca. 15 h; b) PhCH_2Br , 0°C; RT, 3 h; c) wäßrige NH_4Cl -Lösung; d) $t\text{BuMe}_2\text{SiOTf}$, Et_3N , CH_2Cl_2 , 0°C; RT, 20 h; e) 2 Äquiv. LDA, THF, -78°C, 5 min; f) $\text{Ph}_2\text{C=O}$, THF, -78°C, 15 min; g) wäßrige NH_4Cl -Lösung; h) 2 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NF}$, THF, 0°C, 30 min; i) 1.2 Äquiv. Br_2 , 2.4 Äquiv. Et_3N , CCl_4 , 0°C; RT, ca. 15 h.

Synthese, Struktur und Thermolyse eines tetrakoordinierten $1,2\lambda^4$ -Oxathietans^{**}

Takayuki Kawashima*, Fumihiko Ohno und Renji Okazaki*

Schwefel-Ylide reagieren mit Carbonylverbindungen in der Corey-Chaykovsky-Reaktion^[1] zu Oxiranen, Phosphor-Ylide in der Wittig-Reaktion regioselektiv zu Olefinen^[2]. Bei Arbeiten über Oxetane, die hochkoordinierte Hauptgruppenelemente in

[*] Prof. Dr. T. Kawashima, Prof. Dr. R. Okazaki, F. Ohno
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6899

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch ein Kurata Research Grant (T. K.) und ein Grant-in-Aid for Scientific Research (B) Nr. 04553062 (T. K.) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. Wir danken Dr. N. Tokito, University of Tokyo, für die Röntgenstrukturanalyse von **5a**. Den Firmen Shin-Etsu Chemical, Central Glass und Tosoh Akzo Co. Ltd. danken wir für Spenden der Silylchloride, des Hexafluorcumylalkohols bzw. von Alkylolithiumverbindungen.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **5a** wird für das *ortho*-Proton des „Martin-Liganden“ eine Tieffeldverschiebung (δ = 8.50–8.53) beobachtet. Dies ist eine typische Eigenschaft von Verbindungen mit trigonal-bipyramidaler (TBP) Struktur^[3a, b, d, 6b, c, e]. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **5a** enthält zwei Quartetts bei $\delta_{\text{F}} = -76.0$ und -76.7 ($^4J(\text{F},\text{F}) = 8.1$ Hz), die auf die Chiralität des S-Atoms zurückzuführen sind.

Die Röntgenstrukturanalyse von **5a** ergab, daß die Struktur der des Oxaselenetans **6** sehr ähnelt. Die Phenylgruppe an der 3-Position steht *cis* zum freien Elektronenpaar des Schwefelatoms (Abb. 1)^[9]. Die beiden Sauerstoffatome nehmen die apicalen Positionen ein, während die beiden Kohlenstoffatome und das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen besetzen. Der Bindungswinkel O1-S1-O2 weicht um 12.6(3)° von 180° ab. Die S1-O1-Bindung (1.863(5) Å) ist so lang wie die S-O-Bindung (1.832(5) Å) des Sulfurans **7**^[6b]. Die S1-O2-Bindung (1.764(5) Å) ist recht kurz, was aber für TBP-Strukturen mit elektronisch verschiedenen apicalen Gruppen typisch ist^[3a, 4, 6c, e]. Beide Bindungen sind jedoch viel länger als die S-O-Bindung (1.667(4) Å) des β -Sultins **8**^[5a]. Der Torsionswinkel

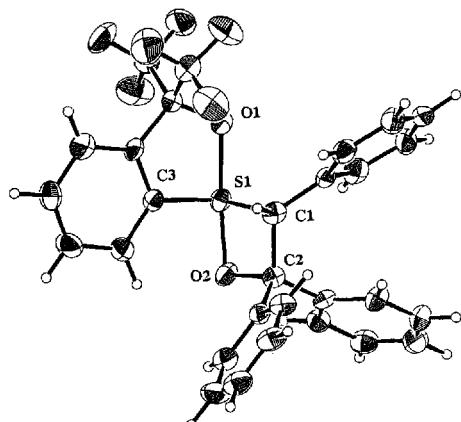
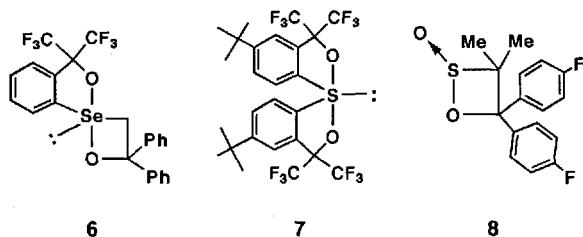


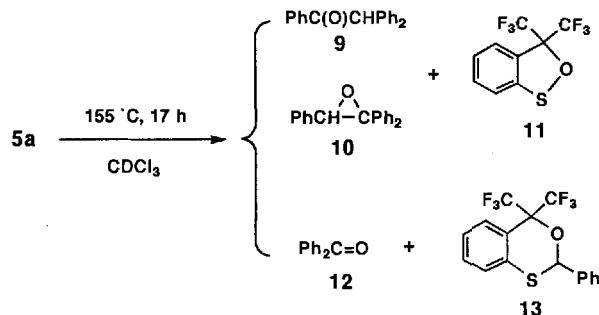
Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [$^{\circ}$] und Torsionswinkel [$^{\circ}$]: S1-O1 1.863(5), S1-O2 1.764(5), S1-C1 1.837(8), S1-C3 1.801(7), C1-C2 1.574(9), C2-O2 1.448(8); O1-S1-O2 167.4(3), O1-S1-C3 86.1(3), C1-S1-O2 77.2(3), S1-C1-C2 89.4(4), C1-C2-O2 96.0(5), S1-O2-C2 96.6(4); O2-S1-C1-C2 6.2(4), S1-C1-C2-O2 $-7.5(5)$.

kel S1-C1-C2-O2 ($-7.5(5)^{\circ}$) ist kleiner als der von **8** (S-C-C-O (14.7°)). Dies deutet auf einen fast planaren viergliedrigen Ring hin, eines der Strukturmerkmale solcher Oxetane^[3, 4].

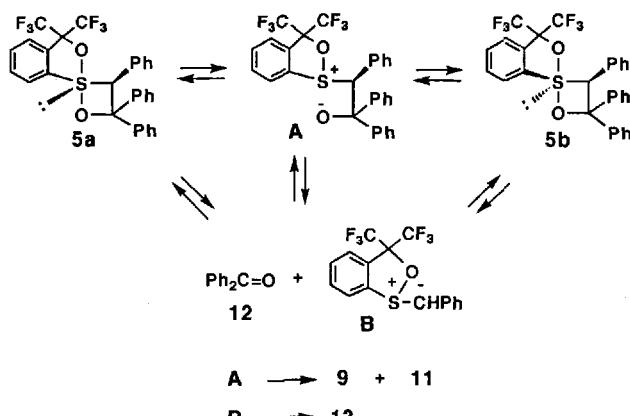


Die Thermolyse von **5a** (Schema 2) wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die zu **5b** gehörenden Signale erschienen unmittelbar nach Reaktionsbeginn. Das Verhältnis (**5a**:**5b**) blieb nach 1 h konstant (95:5). Schließlich wurden das cyclische Sulfenat **11** (52%) und das cyclische Thioacetal **13** (31%) als fluorhaltige Verbindungen gebildet. Das Oxiran **10** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch in Spuren nachgewiesen. HPLC-Trennung (Säule: JAIGEL 1H + 2H, Japan Analytical Industry) ergab das durch Wanderung einer Phenylgruppe gebildete Keton **9** in 47%, Benzophenon **12** in 33% und **13** in 31% Ausbeute. Verbindung **11** konnte jedoch nicht isoliert werden. Wie die Thermolyse des Oxaselenetans ergab auch die des Oxathietans **5a** kein Olefin. Vermutlich reicht die Bindungsenergie einer Chalkogen-Sauerstoff-Doppelbindung, selbst die einer Schwefel-Sauerstoff-Bindung, nicht aus, um eine Reaktion vom Wittig-Typ einzugehen. Das durch die Heterolyse der S-O-Bindung gebildete Betain **A** reagiert unter Spaltung der C-S-Bindung mit Wanderung einer Phenylgruppe (zu **9**^[10] und **11**) sowie unter Eliminierung des Ketons **12** und Bildung von **B** (Schema 3).

Epimerisierung und Fragmentierung zum Ausgangsketon wurde für solche hypervalenten Oxetane bisher nicht beobachtet^[11]. Vermutlich stehen **5** und/oder Betain **A** im Gleichgewicht mit dem Keton **12** und dem Sulfonium-Ylid **B**. Letzteres geht eine Pummerer-Umlagerung unter Bildung von **13** ein (Schema 3). Die Anwesenheit eines Oxirans im Thermolysat deutet darauf hin, daß ein 1,2 λ^4 -Oxathietan ein Intermediat der Corey-Chaykovsky-Reaktion sein könnte.



Schema 2.



Schema 3. Möglicher Mechanismus der Thermolyse von **5a**.

Experimentelles

Eine Stammlösung von Brom in CCl_4 (0.17 M, 3.1 mL, 1.2 Äquiv.) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von **4** [12] (238 mg, 0.43 mmol) und Et_3N (0.15 mL, 1.04 mmol) in CCl_4 (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 15 h gerührt. Der Niederschlag wurde mit einem Glasfilter abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte zwei Sätze von zwei Quartetts, die zu den Diastereomeren **5a** und **5b** (4:1) gehören. Reinigung mittels Flash-Chromatographie (SiO_2 , Hexan/ CH_2Cl_2 (2:1)) ergab **5a** (88 mg, 37%), wobei **4** (62 mg, 26%) zurückgehalten wurde. **5b** konnte jedoch nicht isoliert werden. Durch Umkristallisation aus Ether-Hexan wurden analytisch reine farblose Platten erhalten. Einzelne Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden im gleichen Lösungsmittel gezüchtet. – **5a**: Schmp. = 151.0–154.0 °C (Zers.); korrekte Elementaranalyse; hochauflösendes MS (70 eV) ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$ ($M^+ - \text{Ph}$): m/z 469.0697, gef. 469.0688; ^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 6.73 (s, 1 H), 7.04 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 7.4 Hz, 2 H), 7.12–7.25 (m, 9 H), 7.30 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 7.8 Hz, 2 H), 7.40–7.42 (m, 2 H), 7.56–7.60 (m, 2 H), 7.62 (br, 1 H), 8.50–8.53 (m, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 80.41 (s), 83.93 (sept, $^2\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 31 Hz), 94.21 (s), 122.12 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 288 Hz), 122.49 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 288 Hz), 125.07 (s), 126.03 (br s), 127.06 (s), 127.09 (s), 127.10 (s), 127.67 (s), 127.87 (s), 128.35 (s), 128.81 (s), 130.54 (s), 130.83 (s), 131.57 (s), 131.59 (s), 132.33 (s), 132.49 (s), 138.54 (s), 142.73 (s), 148.19 (s); ^{19}F -NMR (253.8 MHz, CDCl_3 , 27 °C, FCCl_3): δ = -76.0 (q, $^4\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 8.1 Hz), -76.7 (q, $^4\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 8.1 Hz).

Ein eingegangen am 16. Mai 1994 [Z 6939]

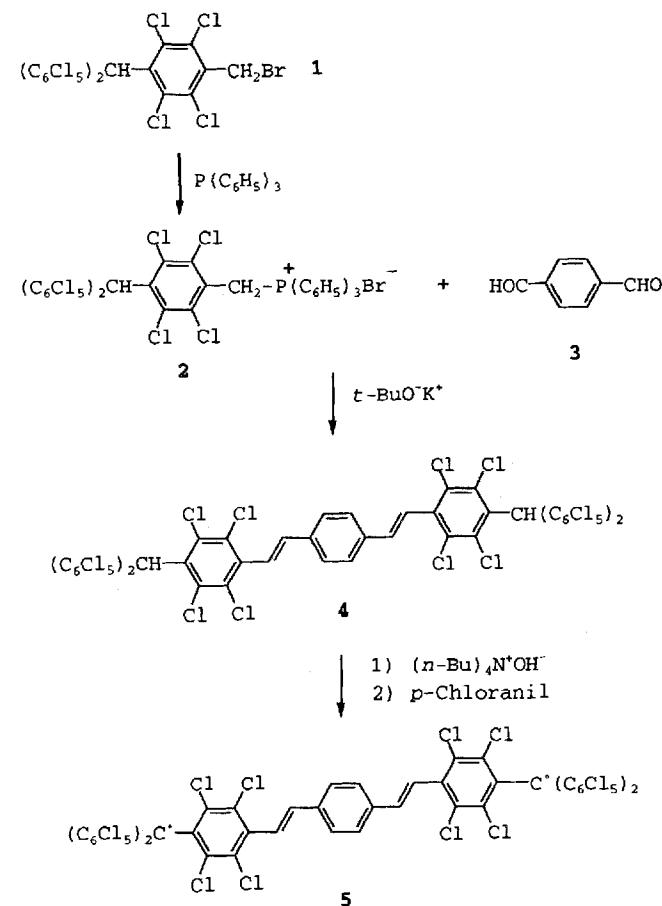
- [1] A. W. Johnson, R. B. LaCount, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 417–423; E. J. Corey, M. Chaykovsky, *ibid.* **1962**, *84*, 3782–3783; J. Aubé in *Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity, Strategy, and Efficiency in Modern Synthetic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, Kap. 3.2, S. 822–825.
- [2] Übersichten: I. Gosney, A. G. Rowley in *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. I. G. Cadogan), Academic Press, New York, 1979, S. 17–153; B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.
- [3] a) T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4008–4010; b) T. Kawashima, N. Iwama, R. Okazaki, *ibid.* **1992**, *114*, 7598–7599; c) *ibid.* **1993**, *115*, 2507–2508; d) T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 941–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 869–870.
- [4] T. Kawashima, F. Ohno, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10434–10435.

- [5] β -Sultine: a) M. D. M. Gray, D. R. Russell, D. J. H. Smith, T. Durst, B. P. Gimbarzhevsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1826–1830, zit. Lit.; β -Sultone: b) I. L. Knunyants, G. A. Sokolski, *Angew. Chem.* 1972, 84, 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 583–595; c) M. Nagayama, O. Okumura, S. Noda, H. Mandai, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1974, 47, 2158–2161, zit. Lit.
- [6] Neuere Übersichten: a) R. A. Hayes, J. C. Martin, *Sulfurane Chemistry in Organic Sulfur Chemistry, Theoretical and Experimental Advances*, (Hrsg.: F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini), Elsevier, Amsterdam, 1985, Kap. 8; Siehe beispielweise: b) E. F. Perozzi, J. C. Martin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6735–6744; c) L. J. Adzima, E. N. Duesler, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 4001–4005; d) S. Ogawa, Y. Matsunaga, S. Sato, I. Iida, N. Furukawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1141–1142; e) I. Kapovits, J. Rábai, D. Szabó, K. Czakó, Á. Kucsmán, G. Argay, V. Fülop, A. Kálmán, T. Koritsánszky, L. Pákányi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1993, 847–853.
- [7] E. F. Perozzi, R. S. Michalak, G. D. Figuly, W. H. Stevenson III, D. B. Doss, M. R. Ross, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 1049–1053.
- [8] 3-Unsubstituierte tetrakoordinierte 1,2-Oxathietane sind sehr feuchtigkeits- und luftempfindlich und werden leicht zu den entsprechenden Dihydroxysulf-oxiden hydrolysiert [4].
- [9] $C_{29}H_{20}F_6O_2S$, $M_r = 546.53$, Kristallgröße $0.950 \times 0.600 \times 0.150$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.439(4)$, $b = 9.092(3)$, $c = 29.111(2)$ Å, $\beta = 91.85(1)$ °, $V = 2497(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.454$ g cm $^{-3}$, $R = 0.069$ ($R_w = 0.076$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Obwohl Produkt 9 wohl teilweise durch Umlagerung des Oxirans 10 gebildet wird, glauben wir – in Kenntnis der Thermolyse von 1,2-Oxaselenanen [4] –, daß der Hauptanteil von 9 auf dem in Schema 3 gezeigten Weg entsteht.
- [11] Ähnliche, durch einen Alkohol unterstützte Epimerisierung: F. Ramirez, I. Ugi, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. E. Pilot, C. P. Smith, D. Marquarding, P. Gillespie, P. Hoffmann, *Phosphorus* 1971, 1, 1–16.
- [12] Farbloses viskoses Öl: zufriedenstellende 1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren.

wichtig sind Regeln zur Voraussage und Kontrolle der Elektronenübertragung in Verbindungen dieser Art. Es sind zwar viele Organometallverbindungen dieses Typs bekannt, aber bis jetzt sind nur wenige rein organische Verbindungen mit verschiedenen Oxidationsstufen innerhalb eines Moleküls synthetisiert und untersucht worden^[2], denn sie sind sehr instabil.

Polychlorierte Triphenylmethyl-Radikale sind gewöhnlich thermisch und chemisch recht stabil. Zusätzlich bilden diese elektroaktiven Teilchen durch chemische oder elektrochemische Reaktion die entsprechenden Anionen und Kationen, die ebenfalls relativ stabil sind^[3]. Daher schien es interessant, symmetrische Moleküle aus zwei von diesen Radikalen, die durch verschiedene Brücken miteinander verbunden sind, herzustellen. Diese Diradikale könnten durch partielle Reduktion oder Oxidation in die entsprechenden Radikal-anionen bzw. -kationen überführt werden. Die Produkte hätten verschiedene Oxidationsstufen innerhalb eines Moleküls und könnten daher interessante Long-range-Elektronentransfer-Phänomene zeigen. Gleichzeitig ermöglichen diese symmetrischen Diradikale Untersuchungen über den Einfluß des Oxidationsgrades jedes Redoxzentrums im Molekül auf die Elektronenübertragung.

Wir berichten hier über die Untersuchung des Radikal-anions von 5. Dieses Diradikal enthält zwei Perchlortriphenylmethyl-Radikale, die über eine all-trans-p-Divinylbenzol-Brücke verknüpft sind. Die Brücke führt zu einem nominellen Abstand von etwa 18.9 Å zwischen den Redoxzentren. Der Abstand zwischen den beiden Methyl-C-Atomen wurde mit Hilfe eines Kalotten-modells bestimmt und ist von Rotationen um Einfachbindungen in der Divinylbenzol-Brücke nahezu unabhängig. Zu Vergleichszwecken wurde das Monoradikal 7 hergestellt.



Nanometergroße, rein organische Moleküle mit unterschiedlichen Oxidationsstufen an den Enden und langreichweitigem Elektronentransfer – Synthese sowie optische und EPR-Untersuchungen des Radikal-anions eines Bis(triarylmethyl)-Diradikals **

Jacques Bonvoisin*, Jean-Pierre Launay, Concepció Rovira und Jaume Veciana*

Es ist eine der großen Herausforderungen, molekulare Drähte von wenigstens 100 Å Länge zu entwerfen und herzustellen. Derartige Strukturen sind bisher fast nur durch Lithographie erhalten worden^[1]. Ein molekularer Draht besteht aus mindestens zwei Redoxzentren, die über eine Brücke miteinander verknüpft sind. Eine der Hauptaufgaben dieser Brücke ist, Elektronen von einer Stelle zur anderen zu übertragen. Besonders

[*] Dr. J. Bonvoisin, Dr. J.-P. Launay
Molecular Electronics Group, CEMES-LOE/CNRS
29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 6225-7999

Dr. J. Veciana, Dr. C. Rovira
Institut de Ciències de Materials de Barcelona
Campus de la U.A.B.
E-08193-Bellaterra (Spanien)
Telefax: Int. + 3/580-5729

[**] Diese Arbeit wurde vom Programa Nacional de Nuevos Materiales (CICYT., Fördernummer MAT 91/0553) und vom Programa Nacional de Química Fina (CIRIT-CICYT., Fördernummer QFN91-4220-C01) gefördert. J.-P. L. und J. B. danken dem CNRS für finanzielle Unterstützung.