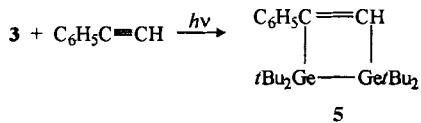


Bindungsspaltungen wie bei **1** zu Tetra-*tert*-butyldigermen, das beispielsweise mit Phenylacetylen in einer [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung des 1,2-Digermacyclobutens **5** abgefangen werden kann, dessen Konstitution durch die Röntgenstrukturanalyse^[11] (Abb. 2) gesichert ist.



Diese Umsetzungsweise ist nicht selbstverständlich, da das einzige bisher bekannte Tetraalkyldigermen $\text{R}_2\text{Ge}=\text{GeR}_2$, $\text{R}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, zwar im Kristall stabil ist, in Lösung hingegen ausschließlich als Singulett-Germylen (-Germandiyl) reagiert^[15].

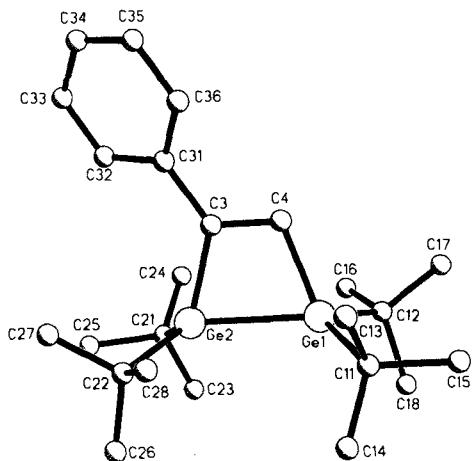


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Ge1-Ge2 253.1(6); Ge1-Ge2-C3 73.0(3), Ge2-C3-C4 107.0(6), C3-C4-Ge1 107.8(6), C4-Ge1-Ge2 72.2(3).

Experimentelles

4: Eine Lösung vom 100 mg (0.18 mmol) **3** in 50 mL *n*-Hexan wird auf -78°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 46 mg (0.18 mmol) Iod in 30 mL *n*-Hexan versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur, Einengen der Lösung auf 30 mL und Abkühlen auf -25°C resultieren 120 mg (83% Ausbeute) farblose Nadeln von **4**, Schmp. (Enantiomere) 122 °C, Schmp. (Racemat) 101 °C. ¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.44 (s, 36 H), 1.57 (s, 18 H); ¹³C-NMR (75.44 MHz, C_6D_6): δ = 33.13 (C_p), 34.46 (C_p), 37.02 (C_q), 37.34 (C_q); MS (CI, Isobutan): m/z (%): 687 (54), $M^+ - 1$). Korrekte C,H,I-Analyse.

5: Eine Lösung von 150 mg (0.27 mmol) **3** und 73 mg (0.71 mmol) Phenylacetylen in 70 mL *n*-Hexan wird bei -25°C so lange (ca. 4 h) mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ150) belichtet, bis kein **3** mehr nachweisbar ist (DC). Nach dem Austausch von *n*-Hexan gegen Toluol und Abkühlen auf -25°C resultieren 36 mg (27%) gelbe Kristalle von **5**, Schmp. 96 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.30 (s, 18 H), 1.33 (s, 18 H), 7.27 (m, 5 H), 7.82 (s, 1 H); ¹³C-NMR (75.44 MHz, CDCl_3): δ = 29.99 (C_p), 30.07 (C_q), 32.18 (C_q), 32.25 (C_p), 126.78, 126.99, 128.16, 142.46, 152.29, 173.43; MS (CI, Isobutan): m/z (%): 476 (28, $M^+ - t\text{Bu}$). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 20. Januar 1995 [Z 7649]

Stichworte: Germaniumverbindungen · Enantiomerentrennung · Trigermane

- [1] Übersichten: T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902; T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 131.
[2] S. Masamune, S. A. Batcheller, J. Park, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1888.
[3] T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* **1988**, *7*, 2015.
[4] S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *27*, 3383.
[5] T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1159.
[6] W. Ando, T. Tsumuraya, *Organometallics* **1988**, *7*, 1882; T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *ibid.* **1990**, *9*, 2061.
[7] Übersicht: Y. Kabe, W. Ando, *Adv. Strain Org. Chem.* **1993**, *3*, 59.
[8] M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 335.
[9] M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 39.
[10] M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, C25.
[11] 4: $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Ge}_2\text{I}_2$, $M_r = 814.27$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1794.3(6)$, $b = 1982.3(5)$, $c = 903.5(3)$ pm, $V = 3214(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.683$ g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, Wyckoff-Scan, 7382 unabhängige Reflexe, 6649 beobachtete unabhängige Reflexe ($F > 3\sigma(F)$), F_0 /Parameter-Verhältnis = 25.2, Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem, $R = 0.048$, $R_w = 0.044$. Aufgrund der systematischen Auswertung der Reflexe $h\bar{k}\bar{l}$ und $\bar{h}k\bar{l}$ und der in **4** enthaltenen Schweratome gelingt unter Anwendung des „Hamilton's Ratio Test“ [16] die Bestimmung der absoluten Konfiguration. — **5**: $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{Ge}_2$, $M_r = 475.78$; triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 1166(2)$, $b = 1355(3)$, $c = 826(2)$ pm, $\alpha = 93.1(2)$, $\beta = 91.3(2)$, $\gamma = 105.4(2)^\circ$, $V = 1256(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$ g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, Wyckoff-Scan, 5763 unabhängige Reflexe, 4546 beobachtete unabhängige Reflexe ($F > 3\sigma(F)$), F_0 /Parameter-Verhältnis = 19.3. Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem, $R = 0.077$, $R_w = 0.063$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401472 (**5**) und CSD-401473 (**4**) angefordert werden.
[12] M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1129.
[13] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1848**, *26*, 535.
[14] Übersichten: A. Collet, M.-J. Brienne, J. Jacques, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 215; J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, Wiley, New York, 1981; E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1994.
[15] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480.
[16] D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 734.
[17] Mittelwert für Ge-Ge-Bindungen mit sterisch anspruchlosen Substituenten an den Germaniumatomen, der dem doppelten Kovalenzradius entspricht.

Optische molekulare Funktionseinheiten: reversibel photoschaltbare Fluorophore zum zerstörungsfreien Lesen optischer Speichermedien**

Gerasimos M. Tsivgoulis und Jean-Marie Lehn*

Systeme, bei denen die reversible Modulierung einer bestimmten elektronischen Eigenschaft, beispielsweise der Konjugation, durch externe Auslöser wie Licht möglich ist, sind Grundkomponenten in der Entwicklung molekularer und supramolekularer Funktionseinheiten^[11]. Dies ist der Fall bei organischen, photochromen Verbindungen^[2–10], von denen einige in bezug auf ihre Verwendung als optische Speichermedien^[2–4] bemerkenswerte Eigenschaften wie geringe Ermüdungsscheinungen und/oder ausgeprägte thermische Stabilität aufweisen. Für die praktische Anwendung im Bereich optischer Informationsspeicher müssen photochrome Materialien jedoch eine Vielzahl von Kriterien erfüllen^[21], wobei ein besonderes Problem in der sogenannten Lese-Instabilität (readout instability) besteht. Obwohl einige

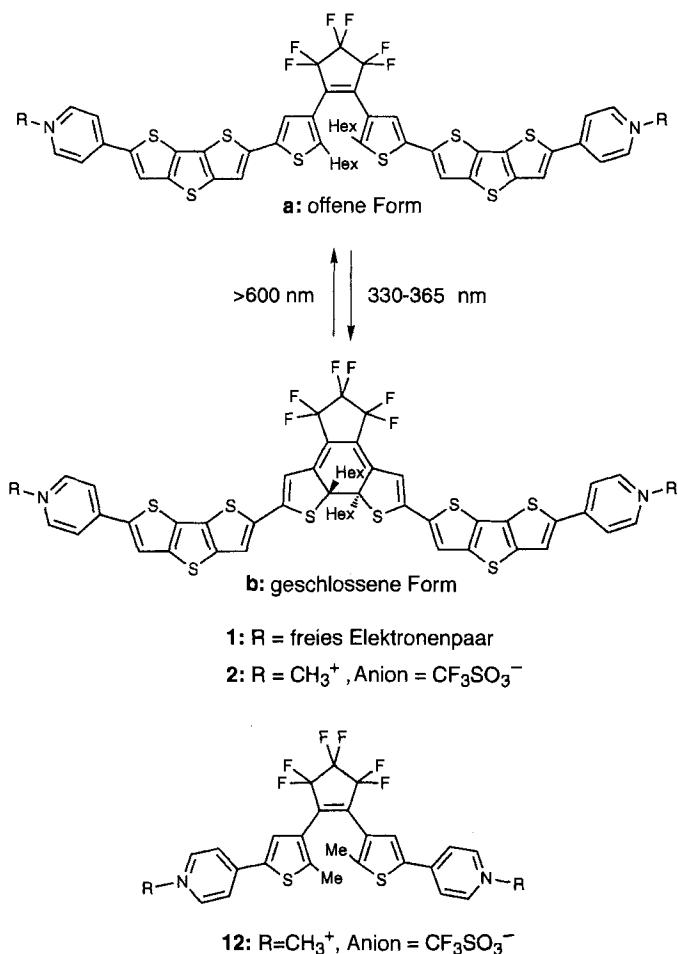
[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. G. M. Tsivgoulis
Collège de France
Chimie des Interactions Moléculaires, UPR No. 285, CNRS
11, place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 42 71 356

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union im Rahmen des Human Capital and Mobility-Programms gefördert. Wir danken S. Gilat und Dr. S. H. Kawai für hilfreiche Diskussionen.

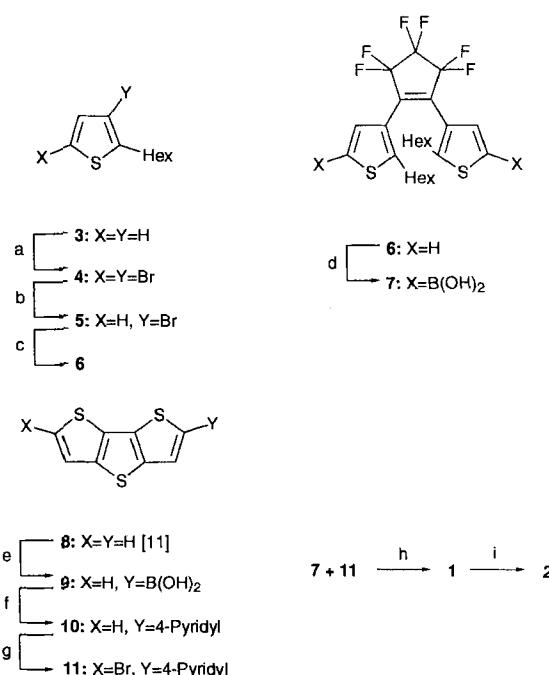
Lösungsansätze dafür vorgeschlagen worden sind^[3, 5, 8, 10], bleibt die Entwicklung von Materialien für zerstörungsfreie Leseprozesse eine große Herausforderung^[2, 3].

Diarylethene, insbesondere Bis(thien-3-yl)-Derivate, haben ausgezeichnete photochrome Eigenschaften^[6–8]; sie können reversibel von einer nichtplanaren, farblosen, offenen Form in eine planare, farbige, geschlossene Form überführt werden, in der sich die Konjugation über das gesamte Molekülgerüst erstreckt^[7]. Daher lassen sich die über elektronische Delokalisierung beeinflußbaren elektrischen und optischen Eigenschaften, aber auch Strukturmerkmale wie Löslichkeit, Chiralität, und molekulare Erkennung mit der jeweils vorliegenden Form des Systems stark verändern.

Wir haben die beiden photoschaltbaren Verbindungen **1** und **2**^[11] entwickelt, in denen sich ein ausgedehntes konjugiertes



System zwischen zwei kondensierten Dithieno(thiophen)-Einheiten bilden kann. Die Synthese von **1** und **2** (Schema 1) erfolgte mit der Zielsetzung, a) das Konzept schaltbarer molekularer Drähte^[7] auszubauen, b) neue Absorptionsbanden einzuführen und ihr Verhalten im Hinblick auf den Schaltprozeß zu untersuchen und c) die UV/Vis-Absorptionsbanden im Vergleich zu denen bekannter Systeme bathochrom zu verschieben. Wir berichten hier von den optischen Eigenschaften des neuen Bausteins **2**, der viele der zur praktischen Anwendung photochromer, organischer Stoffe notwendigen Voraussetzungen erfüllt, insbesondere die der thermischen Stabilität, der geringen Ermüdungsscheinungen, der Ansprechbarkeit im Bereich der Wellenlängen von Diodenlasern, der reversiblen, nahezu vollständigen Über-



Schema 1. Synthese der Verbindungen **1** und **2** a) Br_2 , $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (52%); b) $n\text{BuLi}$, Et_2O (-78°C), dann MeOH (92%); c) $n\text{BuLi}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (-78°C), dann THF , C_5F_8 (55%); d) $n\text{BuLi}$, $\text{Et}_2\text{O}/\text{kat. LDA}$, dann B(OBu)_3 ; e) $n\text{BuLi}$, Et_2O (-78°C), dann B(OBu)_3 (83%); f) 4-Bromopyridin, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, aq. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{THF}$ (72%); g) *N*-Bromsuccinimid, $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (90%); h) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, aq. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{THF}$ (40–55%); i) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$, CH_2Cl_2 (81%); Hex = *n*-Hexyl.

führbarkeit in beide Schaltzustände und schließlich der zerstörungsfreien Lesefähigkeit.

Die photochemischen Eigenschaften von **2** in bezug auf die wechselseitige Umwandlung von offener und geschlossener Form wurden durch Bestrahlung von Methanol-Lösungen (1×10^{-5} M und 2×10^{-6} M in einer $1 \times 1 \text{ cm}$ Quarzküvette) unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der offenen Form **2a** und der geschlossenen Form **2b** sind in Abbildung 1 dargestellt. Strahlt man in die intensivste Bande

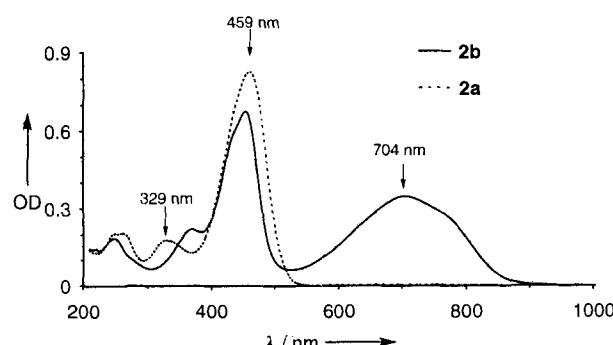


Abb. 1. Absorptionsspektren der Formen **2a** und **2b** (1×10^{-5} M in MeOH).

von **2a** ($\lambda_{\text{max}} = 459 \text{ nm}$; $\epsilon = 92\,800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) durch ein optisches Fenster von 400–500 nm ein^[12], so resultiert keine Strukturveränderung. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten ähnlicher Verbindungen^[7, 8] sowie zu dem der Stammverbindung **1**, bei denen beim Bestrahlten mit der Wellenlänge der Hauptbande die jeweilige offene Form nahezu quantitativ in die geschlossene überführt wird. Tatsächlich ist **1a** photochemisch so aktiv, daß die Umwandlung zur geschlossenen Form **1b** bereits bei Tages-

licht sehr schnell und quantitativ abläuft. Dagegen kann eine Transformation von **2a** nach **2b** (Ausbeute 92%) nur durch Bestrahlen mit Wellenlängen kleiner 400 nm erreicht werden. Die Rück-Umwandlung zu **2a** gelingt in Ausbeuten über 98%, wenn **2b** etwa 30 min mit Licht der Wellenlängen größer 600 nm bestrahlt wird^[13]. Unter diesen Bedingungen genügt eine Bestrahlungsdauer von etwa 10 min, um Umwandlungen in beide Richtungen in Ausbeuten zwischen 70 und 75% zu erzielen. Der photochemische Ringschluß gelang nicht zu 100%, sondern kam bei einem Umsatz von etwa 92% zum Erliegen. Das Vorliegen eines photostationären Gleichgewichts wurde dadurch bestätigt, daß in Lösungen von **2b**, die mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt wurden, die Konzentration an **2a** bis zu einem Umsatz von 8% exponentiell anwuchs.

Die geschlossene Form **2b** zeigt eine intensitätsstarke, breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 704$ nm ($\epsilon = 41\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ in MeOH; $\epsilon = 43\,300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ in CH_3CN), die gegenüber der entsprechenden Bande^[7] von **12** ($\lambda_{\max} = 662$ nm, $\epsilon = 16\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ in CH_3CN) 42 nm rotverschoben und etwa 2.7 mal intensiver ist. Ein relativ kleiner solvatochromer Effekt kann in den Lösungsmitteln MeOH, CH_3CN und DMSO ($\lambda_{\max} = 704, 707$ bzw. 724 nm) beobachtet werden. Verbindungen, die im Bereich zwischen 650 und 830 nm absorbieren, sind für praktische Anwendungen von großem Interesse^[21].

Im Absorptionsspektrum von **2a** sind mindestens drei Bänder zwischen 210 und 400 nm ($20\,000 < \epsilon < 26\,000$) zu erkennen (Abb. 1). Um die auf den Ringschluß zurückzuführende Bande zu identifizieren, wurden Lösungen von **2a** unter Verwendung des Monochromators des Fluorimeters mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge zwischen 250 und 400 nm bestrahlt. Nur das Einstrahlen in die Bande bei $\lambda_{\max} = 329$ nm bewirkt die Umwandlung von **2a** in **2b**. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn Lösungen von **2a** mit gleichstarken UV-Lampen (6 W) der Wellenlängen 365, 312 und 254 nm bestrahlt wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Umwandlung der offenen Form **2a** in die geschlossene Form **2b** durch Bestrahlen von Methanolösungen über einen Zeitraum von 1, 2, 4 und 6 min bei unterschiedlichen Wellenlängen λ .

	Umsatz von 2a \rightarrow 2b [%]			
	1 min	2 min	4 min	6 min
365 nm	9.5	19.0	36.5	50.0
312 nm	8.0	17.0	32.5	44.5
254 nm	3.0	6.5	12.0	18.0

Die thermische Stabilität von **2a** und **2b** in Methanol wurde untersucht, indem ihre Lösungen in der Dunkelheit a) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehr als 15 Tagen und b) bei 60 °C für fünf Stunden gelagert wurden. In beiden Fällen konnte UV/Vis-spektroskopisch keine Veränderung nachgewiesen werden. Selbst wenn **2a** an Luft für zwei bis drei Tage dem Tageslicht ausgesetzt wurde, wurde keinerlei Zersetzung beobachtet. Trotzdem wurden alle photochemischen Experimente unter einer Inertgasatmosphäre (N_2) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen änderten sich die UV/Vis-Spektren auch nach zehn Photocyclen^[14] nicht.

Wie bereits erwähnt, ist die starke Absorption von **2a** bei 459 nm photochemisch inaktiv. In dem gleichen Bereich weist auch die geschlossene Form **2b** eine mäßig aktive Bande, die nur 19% intensitätsschwächer ist und das Maximum nahezu dieselbe Wellenlänge ($\lambda_{\max} = 454$ nm) hat, auf. Diese beiden Absorptionsen lassen sich den [Pyridyl-Dithieno(thiophen)-Thiophen]-Einheiten zuordnen, wie auch der Vergleich mit dem Spektrum

dieses isolierten Molekülfragments nahelegt. Wegen der nur geringen Unterschiede ihrer Absorptionskoeffizienten sind diese Bänder jedoch kaum von Interesse für zerstörungsfreie Leseprozesse. Es wurde daher nach anderen, mit diesen Bändern zusammenhängenden Eigenschaften gesucht.

Die offene Form **2a** zeigt nach Anregung durch Einstrahlen von Wellenlängen zwischen 400 und 500 nm eine starke Emission bei 589 nm (Abb. 2), die geschlossene Form **2b** fluoresziert

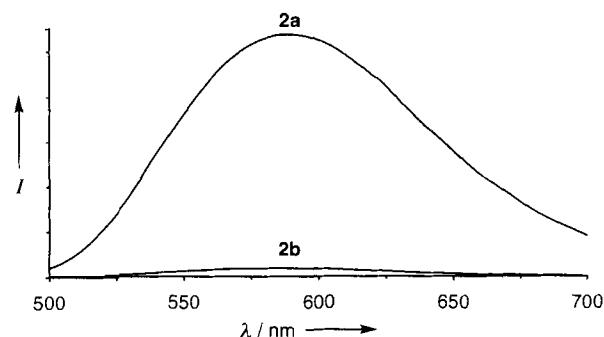


Abb. 2. Emissionsspektren der Formen **2a** und **2b** ($2 \times 10^{-6}\text{ M}$ in MeOH; Anregungswellenlänge: 459 nm)

jedoch nur schwach (ca. 3 % der Intensität von **2a**), was vermutlich – zumindest teilweise – auf die Verunreinigung von **2b** mit **2a** zurückzuführen ist^[15, 16]. Es ist uns gegenwärtig nicht möglich, die strukturellen und/oder konjugativen Ursachen für dieses sich drastisch unterscheidende Fluoreszenzverhalten zu benennen.

Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß bei beiden Formen **2a**, **b** die Absorptionsbanden, die nach Anregung des Systems zur Fluoreszenzdiskriminierung führen, photochemisch nahezu inaktiv sind, während zwei andere Absorptionsbanden dazu genutzt werden können, offene und geschlossene Form ineinander umzuwandeln. Im Idealfall müssen die Bänder in der Region zwischen 400 und 500 nm vollständig inaktiv sein, um sie für zerstörungsfreie Leseprozesse nutzbar zu machen. Wie bereits erwähnt, ist die Bande der offenen Form bei 459 nm völlig inaktiv, während die geringe Aktivität der entsprechenden Bande der geschlossenen Form ($\lambda_{\max} = 454$ nm) beim Bestrahlen mit einer 300 W-Wolframlampe zwischen 400 und 500 nm nur zur langsamen Ringöffnung mit weniger als 10% Umsatz pro Stunde führt. Um die Verbindungen **2** hinsichtlich ihrer Fluoreszenzeigenschaften zu untersuchen, wurden Bestrahlungen in einem engen Anregungswellenlängenbereich durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen (Tabelle 2), daß die „Schalt-position“ nach einer Stunde bei 459 nm (1 nm Anregungsbereich) tatsächlich nahezu unbeeinflußt bleibt (weniger als 1%). Ein größerer Anregungsbereich von 2.5 nm ergab nur geringfügige Veränderungen.

Tabelle 2. Umwandlungen zwischen offener (**2a**) und geschlossener Form (**2b**) bei verschiedenen Bedingungen in MeOH.

λ (Bedingungen)	Umsatz nach 30 min Bestrahlung [%]	
	2a \rightarrow 2b	2b \rightarrow 2a
> 610 nm (Sperrfilter) [13]	0	> 98
365 nm (UV-Lampe)	ca. 92 (max.)	ca. 8
400–500 nm (Fensterfilter) [12]	< 0.5	ca. 5
459 nm (2.5 nm Breite)	< 0.5	2
459 nm (1.0 nm Breite)	–	< 0.5

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das photochrome System **2** sich wie ein optischer Schalter verhält, der mit einer lichtinduzierten Fluoreszenz durch Anregung in einem Wellenlängenbereich, der keine Auswirkung auf den Schaltprozeß hat, gekoppelt ist. Da die Anregung bei 459 nm die fluoreszierende, offene Form **2a** unverändert läßt und die nichtfluoreszierende, geschlossene Form **2b** nur sehr geringfügig beeinflußt (1 % nach einer Stunde), kann die gegenseitige Umwandlung zwischen **2a** und **2b** zum Schreiben und Löschen genutzt werden, während Leseprozesse bei beiden Formen über den Fluoreszenz/Nichtfluoreszenz-Kontrast durchgeführt werden können. Im Prinzip kann eine große Anzahl von Fluoreszenz-Lesevorgängen mit **2a** durchgeführt werden^[17] bevor signifikante Beeinträchtigungen auftreten. Die Kombination dieser Eigenschaften eröffnen einen vielversprechenden Zugang zu molekularen Bausteinen mit zerstörungsfreier Lesemöglichkeit in optischen Speichermedien.

Eingegangen am 27. Dezember 1994 [Z 7575]

Stichworte: Fluoreszenz · Molekulare Schalter · Optische Lese- prozesse · Photochromie

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; *ibid.* **1990**, *102*, 1347 bzw. **1990**, *29*, 1304.
- [2] a) J. Whitt in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 467; b) M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *227*, 263; B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267.
- [3] Y. Yokoyama, T. Yamane, Y. Kurita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 722.
- [4] S. Nakamure, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136; H. G. Heller, *Chem. Ind. (London)* **1978**, 193.
- [5] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8715; M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, T. Eriguchi, *ibid.* **1994**, *116*, 9894; M. Irie, O. Miyatake, R. Sumiya, M. Hanazawa, Y. Horikawa, K. Uchida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 155.
- [6] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803; M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, Suppl. 28-3, 215; K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1311; Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *ibid.* **1991**, *64*, 789; M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *206*; S. Iwata, Y. Ishihara, C.-P. Qian, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3726; T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *2123*.
- [7] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439.
- [8] S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 011.
- [9] J.-F. Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.* **1994**, 1521; J. Huusonen, J. Schulz, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2267.
- [10] M. Irie, K. Sayo, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7671; F. Tatezono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1993**, *32*, 3987.
- [11] Einzelheiten zur Synthese sowie den spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften von **1** und **2** werden an anderer Stelle veröffentlicht. Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und mikroanalysatisch vollständig charakterisiert. Die Verbindungen **1a, b** ergaben korrekte Elementaranalysen und FAB-Massenspektren; von **2a, b** wurden nur FAB-Massenspektren erhalten. Über die Synthese des Dithieno(thiophens) **8** wurde von F. de Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645 berichtet. **1** ist in vielen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Aceton, THF, höheren Alkoholen löslich, geringfügig sogar in Hexan. Im Gegensatz dazu ist das zweifach positiv geladene **2** in unpolaren oder mittelpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, CHCl_3 , CH_2Cl_2 und Aceton unlöslich, löst sich jedoch in sehr polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN , DMSO, DMF und MeOH.
- [12] Der verwendete Fensterfilter (window filter) hatte folgende Spezifikation: 425–475 nm, Durchlässigkeit: 68%; $\lambda < 400$ nm und $\lambda > 500$ nm: Durchlässigkeit < 3 %.
- [13] Der verwendete Sperrfilter (cut-off-filter) hatte folgende Spezifikation: $\lambda > 620$ nm: Durchlässigkeit = 83%; $\lambda < 585$ nm: Durchlässigkeit < 1 %.
- [14] Die Umwandlung zur geschlossenen Form war in diesen Photocyclen auf einen Umsatz von 70–75 % bei 10 min Bestrahlung begrenzt. Die Ringöffnung wurde dagegen vollständig durchgeführt, d. h. es wurde ca. 30 min bestrahlt, um etwaige Veränderungen in den Spektren zu kontrollieren. Im Gegensatz zu Versuchen in MeOH zerstellt sich **2a** zum Teil in aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO oder CH_3CN , wenn man Wellenlängen kleiner 400 nm einstrahlt.

- [15] Die einzige Möglichkeit, reines **2b** zu erhalten, besteht in seiner Synthese aus **1b**, da der photochemische Ringschluß von **2a** mit maximal 92 % Umsatz verläuft. Eine Verunreinigung durch die offene Form wird auch durch ähnliche λ_{max} -Werte und die ähnliche Form der Emissionsbanden der beiden Verbindungen angedeutet.
- [16] Ähnlich wie **2** zeigt auch **1a** in *n*-Pentanol starke Emissionsbanden (465 und 444 nm nach Anregung bei 395 nm), wogegen die geschlossene Form nur schwach (ca. 1 %) luminesziert.
- [17] Vorausgesetzt, daß eine Bestrahlungsdauer von 1 Sekunde benötigt wird, um zur Fluoreszenz anzuregen (ein Wert, der deutlich unterschritten werden kann), können mehr als 10^4 Lesevorgänge an der schwach photoaktiven, geschlossenen Form **2b** durchgeführt werden, wobei weniger als 10 % in die offene Form zurück verwandelt werden.

Synthese, Struktur und Eigenschaften zwei- und dreikerniger Ru^{II} -Komplexe mit rechenartiger Struktur**

Garry S. Hanan, Claudia R. Arana, Jean-Marie Lehn* und Dieter Fenske

Das Design vorprogrammierter organischer und anorganischer Komponenten, die sich zu festgelegten Strukturen selbstorganisieren, ist gegenwärtig ein Forschungsschwerpunkt der supramolekularen Chemie^[1, 2]. Liganden mit geeigneten Koordinationsstellen in der richtigen Anordnung können von Metall-Ionen entsprechend einem durch ihre Koordinationsgeometrie festgelegten Algorithmus gelesen werden, wobei spontan die gewünschte anorganische Struktur entsteht. Auf dem Gebiet der Selbstorganisation anorganischer Verbindungen haben wir uns mit verschiedenen Arten solcher Systeme befaßt: doppelt-^[3, 4] und tripelhelicale^[5] Komplexe, wobei die Helicate tetraedrisch und oktaedrisch koordinierende Metallzentren enthalten können, zylindrische Mehrkomponenten-Käfigkomplexe^[6] sowie Verbindungen mit gitterartig angeordneten Metall-Ionen^[7].

Die letztgenannte Gitterstruktur gehört zu einer großen Gruppe geordneter, anorganischer, zweidimensionaler Strukturen. In der Reihenfolge steigender Komplexität kann man die Strukturen dieser Verbindungen als Rechen $[n]\text{R}$, Leiter $[2n]\text{L}$ und Gitter $[m \times n]\text{G}$ bezeichnen (Abb. 1), wobei $[n]$, $[2n]$ und $[m \times n]$ die Anzahl der Metallzentren in den R-, L- und G-Strukturen und n (für ein quadratisches Gitter) die Ordnung angeben. Entsprechend erweiterte, dreidimensionale Strukturen sind denkbar.

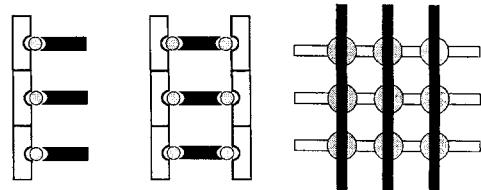


Abb. 1. Anorganische Verbindungen mit Rechen- (links), Leiter- (Mitte) und Gitterstruktur (rechts).

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, G. S. Hanan, Dr. C. R. Arana
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 88 41 10 20

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

[**] G. S. H. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) für ein Doktorandenstipendium, C. R. A. für Postdoktorandenstipendien der Jubiläums- und Chateaubriand-Stiftung.