

- [5] Die Verbindungen 6–8 wurden auch durch Zugabe der entsprechenden 3-Aryl-3-hydroxyhydroxamsäuren zu TFA (oder TFA/CDCl<sub>3</sub>) in Gegenwart eines Äquivalents Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) in situ erhalten. 6 und 7 sind aus den Alkoholen spontan zugänglich: K. B. Wiberg, D. J. Wasserman, E. J. Martin, M. A. Murcko, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6019. Die anschließende Bildung von 8 aus 7 sowie die des postulierten cyclischen Hydroxamsäureesters aus 6 erfolgen langsamer. Die 3-Aryl-3-hydroxyhydroxamsäuren 6 und 7 sowie Verbindung 8 wurden aus ihren Methyl- oder Ethylestern hergestellt: C. R. Hauser, W. B. Renfrow, Jr., *Org. Synth. Coll. Vol.* **1943**, 67–68.
- [6] Der Ring von Phenylcyclopropan öffnet sich bei der Addition von TFA mindestens zehnmal langsamer als bei der Reaktion von 4, und man erhält 1-Phenylpropyltrifluoracetat und die Friedel-Crafts-Dimere: (1-Phenylpropyl)phenylcyclopropan (*o:m:p* = 1:1:2).
- [7] N. Kornblum, R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1742.
- [8] Das Abreagieren von 4 wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch während 3–5 Halbwertszeiten durch Beobachten jedes der drei Signale verfolgt. Die für die Untersuchungen des Lösungsmittelisotopeneffekts erforderlichen identischen Reaktionsmedien (mit Ausnahme des Isotops) wurden durch Zugabe von 0.98 Äquivalenten H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O) zu TFAA bei identischer Substratkonzentration von 0.45 M hergestellt.
- [9] J. P. Richard, M. E. Rothenberg, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1361.
- [10] C. M. Brennan, I. Hunt, T. C. Jarvis, C. D. Johnson, P. D. McDonnell, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1780.
- [11] N.-Å. Bergman, Y. Chiang, A. J. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5954; M. M. Cox, W. P. Jencks, *ibid.* **1978**, *100*, 5956; A. J. Kresge, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 189; B. G. Cox, N. V. Truong, H. Schneider, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 515.
- [12] C. G. Swain, D. A. Kuhn, R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1553; R. Eliason, M. M. Kreevoy, *ibid.* **1978**, *100*, 7037.
- [13] Dies stimmt mit den kleinen Werten der Fraktionierungsfaktoren (fractionation factors), die von Kreevoy und Liang für Komplexe mit gebundenem Wasserstoffatom bestimmt und berechnet wurden, überein: M. M. Kreevoy, T. M. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3315. Das Schwingungsverhalten und die kinetischen Vorteile von „Low-barrier“-Wasserstoffbindungen werden in W. W. Cleland, M. M. Kreevoy, *Science* **1994**, *264*, 1887, diskutiert. Eine Anwendung auf die Wirkung der Serin-Protease zeigen P. A. Frey, S. A. Whitt, J. B. Tobin, *ibid.* **1994**, *264*, 1927.
- [14] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [15] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
- [16] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3203.
- [17] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809; K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312.

## Stereoselektive Synthesen von Peptidderivaten mit 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-1-amino-2-desoxy-β-D-glucopyranose durch Vierkomponentenkondensation

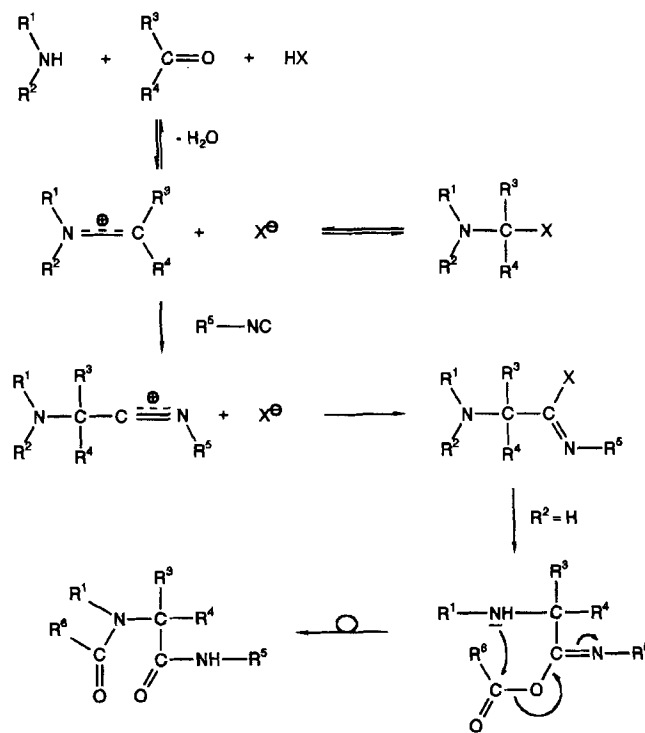
Stefan Lehnhoff, Matthias Goebel, Rosa Maria Karl, Roland Klösel und Ivar Ugi\*

Professor Miklos Bodanszky gewidmet

Synthesen, welche die gleichzeitige Umsetzung mehrerer Reaktanten im Eintopfverfahren ermöglichen, nennen wir Multikomponentenreaktionen (MCRs). A. Strecker<sup>[1]</sup> entdeckte 1850 die nach ihm benannte Reaktion, die in unserer Formulierung eine S-3CR ist und bei der Ammoniak, Carbonylverbindungen und Cyanwasserstoff zu α-Aminoalkylcyaniden reagieren, welche zu den entsprechenden Aminosäuren hydrolysierbar sind. Seit 1934 werden α-Aminosäuren durch die Bucherer-Bergs-Reaktion (BB-4CR)<sup>[2]</sup>, eine der ersten 4CRs, erhalten. Hellmann und Opitz<sup>[3]</sup>

erkannten, daß viele 3CRs vom Typ einer α-Aminoalkylierung von Nucleophilen (HO-3CR) sind. Passerini<sup>[4]</sup> fand 1921, daß Carbonylverbindungen mit Isocyaniden und Carbonsäuren α-Iminoester bilden, die sich dann irreversibel umlagern. Auch andere Säuren, wie etwa HN<sub>3</sub>, können verwendet werden<sup>[5]</sup>.

Obschon Isocyanide seit 1867<sup>[6]</sup> zugänglich sind, war die P-3CR ihre einzig nennenswerte Anwendung in der Organischen Synthese, bis 1958 ihre Synthese wesentlich vereinfacht wurde (Wasserabspaltung aus *N*-Formylamiden)<sup>[7,8]</sup>. Die Vierkomponentenkondensation (U-4CR) wurde 1959 entdeckt, und die meisten ihrer Varianten folgten innerhalb weniger Wochen (HX = H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Se, HN<sub>3</sub>, HNCO, HNCS, RCO<sub>2</sub>H)<sup>[9–11]</sup>. Von allen Multikomponentenreaktionen bietet die U-4CR die breitesten Variationsmöglichkeiten. Sie ist nicht nur Ausgangspunkt für alle höheren MCRs wie die AU-7CR<sup>[12]</sup>, sondern bietet bislang auch die mit Abstand besten Chancen für eine stereoselektive Reaktionsführung, wie sie zum Aufbau von Peptidderivaten notwendig ist. Darauf wurde bereits 1966 von M. Bodanszky und A. Ondetti hingewiesen<sup>[13]</sup>. Die präparativ wichtigste Variante ist die Umsetzung mit Carbonsäuren<sup>[8,11]</sup> (Schema 1). Dadurch werden unter anderem β-Lactamantibiotica, α-Aminosäuren und Peptidderivate zugänglich<sup>[11,14]</sup>.



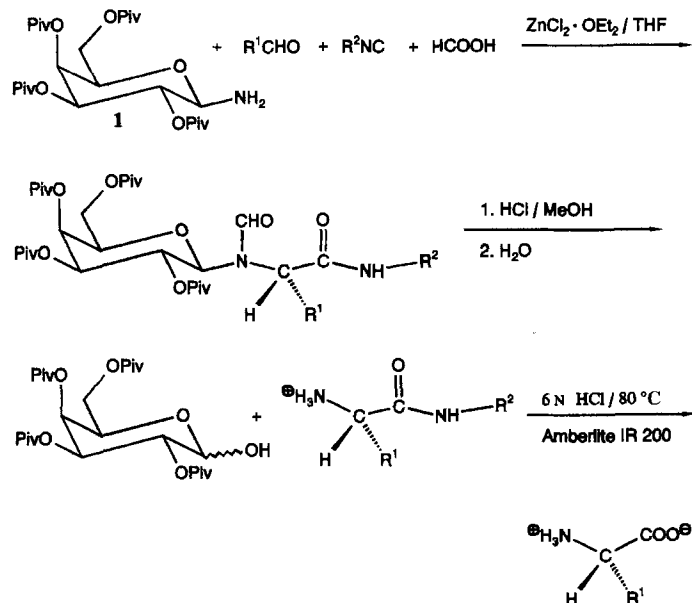
Schema 1. U-4CR mit X = R<sup>6</sup>COO.

In der Folgezeit wurden die komplexen Reaktionsmechanismen durch mathematische Modelle recht gut erfaßt<sup>[15]</sup>, so daß stereoselektive U-4CRs mit Hilfe chiraler α-Aminoalkylferrocene durchgeführt werden konnten<sup>[16]</sup>. Diese durch die Herrmann-Reaktion (He-3CR) hergestellten chiralen Auxiliare lassen sich von dem bei der U-4CR gebildeten Peptidstrang unter milden Bedingungen abspalten und werden dabei sogar zurückgewonnen<sup>[7]</sup>. Die Nachteile des Verfahrens liegen abgesehen von den nicht ganz befriedigenden *de*-Werten in der mäßigen Produktausbeute und in der geringen Stabilität der Ferrocenderivate.

Im letzten Jahrzehnt wurden viele Methoden zur Herstellung chiraler α-Aminosäuren und ihrer Derivate entwickelt, jedoch

[\*] Prof. Dr. I. Ugi, Dr. S. Lehnhoff, Dr. M. Goebel, Dr. R. M. Karl, Dr. R. Klösel  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-82747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3290

handelt es sich in allen Fällen um vielstufige Synthesen – in einigen Fällen bis zu zehn Stufen<sup>[18]</sup>. Kunz et al. verwendeten 1-Amino-2,3,4,6-tetra-*O*-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranose **1** als chirales Templat in der U-4CR, um eine Reihe von Aldehyden mit *tert*-Butylisocyanid und Ameisensäure in *N*-formylierte Derivate der entsprechenden  $\alpha$ -D-Aminosäure zu überführen. Durch Acidolyse bei hoher Temperatur und anschließende Amidspaltung konnten die  $\alpha$ -D-Aminosäuren in Enantiomerenüberschüssen von mehr als 90 % erhalten werden<sup>[19, 20]</sup> (Schema 2). Andere



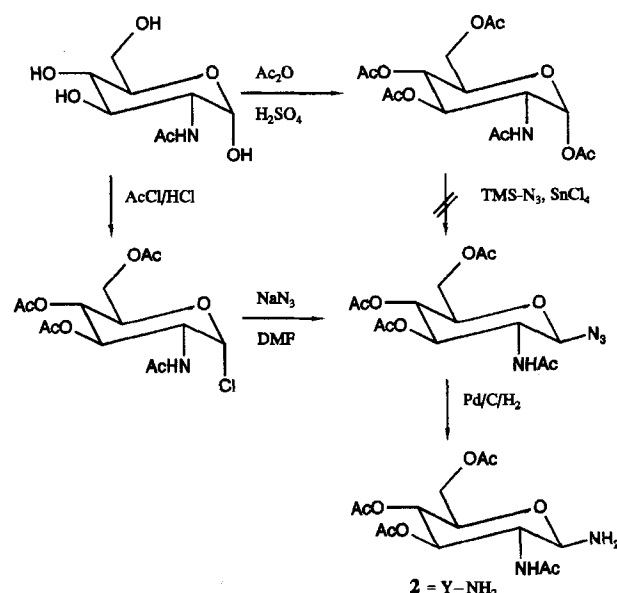
Schema 2. Stereoselektive  $\alpha$ -Aminosäuresynthese mit 1-Galactopyranosylaminen nach Kunz et al.;  $R^2 = t\text{Bu}$ .

Säurekomponenten als Ameisensäure wurden nicht verwendet, da nur formylierte Primärprodukte die Möglichkeit zu dieser recht drastischen Spaltungsmethode boten. Peptide waren daher nicht zugänglich.

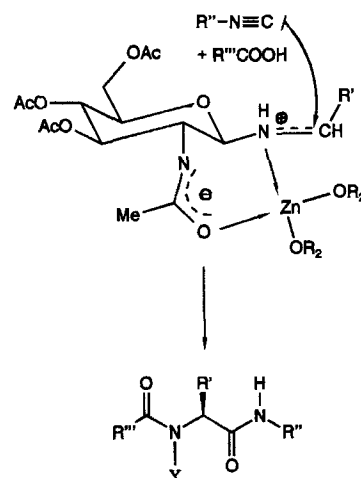
Diese Ergebnisse regten uns dazu an, *O*-alkylierte 1-Aminopyranosen in analoger Weise einzusetzen, und es wurde eine Reihe von Peptidderivaten hergestellt, wobei sich der glycosidische Rest acidolytisch unter schonenden Bedingungen mit einigen, meist schwefelhaltigen Nucleophilen entfernen ließ<sup>[21]</sup>. Die Spaltungsausbeuten waren aber nur mäßig und die Produkteinheitlichkeit teilweise nicht gegeben, jedoch war die Stereoselektivität ähnlich gut wie bei Kunz et al.

Eine deutliche Verbesserung brachte die Verwendung der acetylierten Aminoglucopyranose **2**<sup>[22]</sup>. Sie ist aus preiswert erhältlichem „*N*-Acetylglucosamin“ in drei einfach durchzuführenden Stufen herstellbar<sup>[23, 24]</sup> (Schema 3). Das bei einer Umsetzung gemäß Schema 2 aus einem Aldehyd und dem Amin **2** gebildete Imin ergibt mit Zinkchlorid einen starren Komplex, der zusammen mit einer deutlich bevorzugten *trans*-Konfiguration des Imins bei hinreichend niedriger Temperatur dem als Nucleophil agierenden Isocyanid ausschließlich einen Rückseitenangriff ermöglicht (Schema 4). Die erzielten Diastereomerenüberschüsse liegen meist über 99 %, d.h. es ist kein zweites Diastereomer nachweisbar. Lediglich Acetaldehyd und *n*-Propionaldehyd als kleinste Aldehydkomponenten geben geringe Mengen des zweiten Diastereomers (*de* = 89 bzw. 94 %, Tabelle 1).

Während das Induktionsvermögen der von Kunz et al. verwendeten Amintemplate stark von den Acylresten und deren räumlicher Positionierung am Pyranosylgerüst abhängt, spielen



Schema 3. Synthese der acetylierten 1-Aminoglucopyranose **2**. TMS = Trimethylsilyl.



Schema 4. Mechanismus der stereoselektiven U-4CR mit dem Amin **2**.  $R = \text{Et}$ ,  $Y = \text{Zuckerrest}$  (siehe Schema 3).

diese Faktoren bei dem hier vorgestellten System keine Rolle. Es konnte daher auf die preiswerte Glucose mit einem äquatorialen Substituenten an C4 und der einfachen Acetylgruppe als Acylrest zurückgegriffen werden. Das Zinksalz dagegen, welches auch als Iminbildungskatalysator dient, ist essentiell, da ohne es die Induktion durch **2** nahezu Null ist. Andere Metallsalze, z.B.  $\text{MgBr}_2$ , zeigen teilweise ähnliche Effekte, keines davon ermöglicht aber vergleichbar gute Resultate. Die Ausbeuten liegen typischerweise in der Größenordnung von 80 % (Tabelle 1), wobei die besten Ausbeuten meist bei  $-40^\circ\text{C}$  erzielt wurden, während die Selektivitäten bei dieser Temperatur schon deutlich niedriger sind als bei  $-75^\circ\text{C}$ . Bei Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$  sind neben sich weiter verschlechternden *de*-Werten auch sinkende Ausbeuten zu verzeichnen.

Als Säurekomponente sind, ausreichende Löslichkeit vorausgesetzt, alle nicht zu starken Säuren denkbar: Während Umsetzungen mit Ameisensäure zu hohen Ausbeuten führen ( $> 80\%$ ), entstehen bei Verwendung von Trifluoressigsäure größere Mengen an Neben- und Zersetzungsprodukten. Aromatische und heteroaromatische Aldehyde ergeben, anders als mit alkylierten 1-Aminopyranosen, keine stabilen Iminochelate. Bei den Isocyaniden ist eine mittlere bis hohe Nucleophilie not-

Tabelle 1. Auswahl von Kondensationsprodukten, die bei Reaktionen gemäß Schema 2 mit dem Amin **2** erhalten wurden; in den Formeln sind die neu gebildeten Stereozentren (alle D-konfiguriert) mit einem Stern gekennzeichnet; die eingesetzten Aminosäurederivate waren alle L-konfiguriert.

Verbindung	maximale Ausbeute (%)	maximales <i>de</i> (%)	Verbindung	maximale Ausbeute (%)	maximales <i>de</i> (%)
	85	>99		80	99
	80	>99		90	>99
	82	>99		5	—
	81	89		17	92
	79	>99		10	—
	72	94		7	—
	50	>99		83	>99
	50	98			

wendig, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch abnimmt. So wurden bei Umsetzungen mit (*para*-Toluolsulfonyl)methylisocyanid selbst nach mehr als zehn Tagen weniger als 10% Produkt isoliert. Als Lösungsmittel kommen THF und Methanol in Frage, halogenhaltige Lösungsmittel führen zu einer sehr starken Bevorzugung der P-3CR, was sie ebenso ungeeignet sein läßt wie unpolare (Lösbarkeit desamins!) oder bei  $-75^{\circ}\text{C}$  viskos werdende Lösungsmittel. Bei dieser Temperatur liegen die Reaktionszeiten einschließlich der Zeit für die Vorkondensation des Imins bei etwa sechs Tagen. Weitere Einschränkungen konnten nicht gefunden werden. Alle in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden ohne spezielle Abwandlungen mit der Eintopfmethod erhalten.

Die Synthese längerer Peptidstränge wird zur Zeit untersucht, wie auch die Möglichkeit einer Adaption für die Synthese von Cyclopeptiden. Des weiteren wird an der Herstellung eines kom-

plementären Templats gearbeitet, das die entsprechenden L-Derivate zugänglich machen soll. Eine wichtige Eigenschaft des hier verwendeten Aminoglycosids ist seine Fähigkeit zur Bildung von Dihydrooxazolen und seine damit leichtere Abspaltbarkeit vom Peptidstrang. Sowohl eine acidolytisch katalysierte als auch eine reduktive Spaltung konnten bereits realisiert werden. Da hier jedoch im Hinblick auf Ausbeute und allgemeine Anwendbarkeit noch Optimierungsbedarf besteht, werden wir darüber zu einem späteren Zeitpunkt berichten. Ein Ansatzpunkt ist die Variation des Amidrests an C2 von **2**, was nicht nur das Spaltungsverhalten, sondern auch die Diastereoselektivität bei höheren Reaktionstemperaturen verbessern könnte.

## Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur stereoselektiven U-4CR: Je 10 mmol desamins **2** und des jeweiligen Aldehyds werden unter Argon in 90 mL THF oder Methanol bei der

gewünschten Temperatur (Standard ist  $-75^{\circ}\text{C}$ ) gelöst. Anschließend werden 2.5 g Molekularsieb (Porenweite 4 Å) und 11 mmol des Metallkatalysators (Standard ist  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) zugegeben.

Man läßt mehrere Stunden rühren, bis die Iminbildung abgeschlossen ist. Dann werden 10.4 mmol des Isocyanids, gelöst in 5 mL vorgekühltem Lösungsmittel, und anschließend 10.4 mmol der betreffenden Säure, gelöst oder suspendiert in 5 mL vorgekühltem Lösungsmittel, zugefügt. Danach wird bei konstanter Temperatur so lange gerührt, bis das Amin dünnstichtchromatographisch nicht mehr nachzuweisen ist. Das Reaktionsgemisch wird rasch durch eine Schicht Celite (1 cm) gezogen und diese mit etwa 20 mL Dichlormethan nachgewaschen. Danach fügt man unter kräftigem Rühren ein Gemisch aus 15 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 65 mL Methanol hinzu und läßt weitere 5 min rühren. Nachfolgend wird die Suspension von Ungelöstem abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige, oft zur Schaumbildung neigende Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und überschüssiges Isocyanid durch Extraktion mit wäßriger Weinsäurelösung (bei *tert*-Butylisocyanid) oder durch mehrstündiges Behandeln mit Essigsäure (bei schwerflüchtigen Isocyaniden) beseitigt. Anschließend wird mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen (jeweils 250 mL), über Natriumsulfat getrocknet und das Solvens entfernt.

Nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum entsteht in fast allen Fällen ein kristalliner Schaum, der oft bereits analysenrein ist. Andernfalls wird das Produkt durch Chromatographie und Umkristallisation gereinigt.

Eingegangen am 14. Dezember 1994,  
gekürzte Fassung am 15. Februar 1995 [Z 7551]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Peptidsynthesen · Vierkomponentenreaktionen

- [1] A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, 75, 27.
- [2] H. Bergs, *Chem. Zentralbl.* **1993**, 27, 1001; H. T. Bucherer, W. Steiner, *Z. Prakt. Chem.* **1934**, 140, 291.
- [3] H. Hellmann, G. Opitz,  $\alpha$ -Aminoalkylierung, VCH, Weinheim, **1960**.
- [4] M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51 II, 126, 181; *ibid.* **1926**, 56, 826; M. Passerini, G. Ragni, *ibid.* **1931**, 61, 964.
- [5] I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, Vol. 20, Academic Press, New York, **1971**; I. Ugi, S. Lohberger, R. Karl in *Comprehensive Organic Chemistry: Selectivity for Synthesis Efficiency*, Vol. 20 (Hrsg.: B. M. Trost, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 46.
- [6] A. Gautier, *Ann. Chem. Pharm.* **1867**, 142, 289; *ibid.* **1867**, 144, 114; *Ann. Chim. Phys.* **1869**, 17, 103, 203.
- [7] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 267; *ibid.* **1962**, 74, 9; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 6.
- [8] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2802.
- [9] C. Steinbrückner, Dissertation, Universität München, **1961**.
- [10] I. Ugi, R. Meyer, U. Fetzner, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 386.
- [11] C. Steinbrückner, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2814.
- [12] I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 38, 340; *Endeavour* **1994**, 18, 115.
- [13] M. Bodanszky, M. A. Ondetti in *Peptide Synthesis* (Hrsg.: G. A. Olah, Wiley Interscience, New York, **1966**, S. 127.
- [14] G. Neyer, J. Achatz, B. Danzer, I. Ugi, *Heterocycles* **1990**, 20, 863.
- [15] I. Ugi, G. Kaufhold, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 709, 11.
- [16] F. Siglmüller, R. Herrmann, I. Ugi, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5931.
- [17] R. Herrmann, G. Hübener, F. Siglmüller, I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 251.
- [18] R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Aminoacids*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, **1989**; J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, **1991**; D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber, *Mod. Synth. Methods* **1986**, 4; U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1799–1806;  *$\alpha$ -Amino Acid Synthesis* (Hrsg.: M. J. O'Donnel); *Tetrahedron* **1988**, 44, 5253–5614.
- [19] H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 557.
- [20] H. Kunz, W. Pfeirengle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 651; *Tetrahedron* **1988**, 44, 5487.
- [21] M. Goebel, I. Ugi, *Synthesis* **1991**, 1095.
- [22] S. Lehnhoff, Dissertation, Technische Universität München, **1994**.
- [23] F. Micheel, A. Klemer, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1961**, 16, 95.
- [24] W. Pfeiderer, E. Bühler, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3022.

## Übertragung elektronischer Anregungsenergie in Ethinyl-verbrückten Terpyridin- $\text{Ru}^{\text{II}}$ - $\text{Os}^{\text{II}}$ -Komplexen\*\*

Vincent Grosshenny, Anthony Harriman\* und Raymond Ziessel\*

Ein Teil des gegenwärtigen Interesses an Materialien für die molekulare Elektronik richtet sich auf Moleküle, die über räumlich getrennte, redoxaktive Komponenten verfügen, die in elektronischer Wechselwirkung miteinander stehen<sup>[1, 2]</sup>. Dazu müssen molekulare Multikomponenten-Systeme dargestellt werden, deren Konformationen genau festgelegt sind und deren wohldefinierte Untereinheiten auf die richtige Weise angeordnet sind. Für den Aufbau linearer Moleküle mit großer räumlicher Trennung zwischen den redoxaktiven terminalen Komponenten bieten sich Alkene<sup>[3]</sup>, Alkine<sup>[4–6]</sup> und Polyphenyl-Derivate<sup>[7]</sup> als Abstandhalter (Spacer) an. Diese Brücken erleichtern die elektronische Fernkopplung zwischen den terminalen Untereinheiten, und zumindest im Falle von Alkinen und Polyphenyl-Derivaten treten keine Probleme durch die Bildung von Stereoisomeren auf. Tatsächlich wurden kürzlich Verbindungen hergestellt, in denen Alkene<sup>[8]</sup> und Polyphenyl-Derivate<sup>[7]</sup> photoinduzierte „Through-bond“-Energie- oder Elektronenübertragungen über erhebliche Entfernungen (20 Å) ermöglichten.

Es wurde auch vorgeschlagen, Alkine als effiziente Brücken in Elektronendonor/-acceptor-Systemen<sup>[9]</sup> und in der Entwicklung neuartiger Chromophore<sup>[10]</sup> einzusetzen. Der Einbau von Alkineinheiten ist außerdem ein einfaches Mittel, die Triplettlebensdauer von Bis(terpy)-Metallkomplexen (terpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) zu verlängern und, im Fall von Bis(terpy)ruthenium(II) **1** (siehe Abb. 1) als Komponente molekularer Systeme, einen schlechten Photosensibilisator entscheidend zu verbessern<sup>[11, 12]</sup>. Wir berichten hier, daß Alkinbrücken sowohl bei 295 als auch bei 77 K eine schnelle intramolekulare Triplettenergieübertragung von der Bis(terpy)ruthenium(II)- zur Bis(terpy)osmium(II)-Einheit ermöglichen, wie auch schon für molekulare Systeme berichtet wurde, die einen oder zwei Phenylringe<sup>[7]</sup>, eine 1,4-Bis(ethinyl)bicyclo[2.2.2]octan-Einheit<sup>[11a]</sup> oder eine 1,4-Bis(ethenyl)bicyclo[2.2.2]octan-Einheit<sup>[11b]</sup> als Abstandhalter aufweisen.

Die  $\text{PF}_6$ -Salze der Ethinyl-verbrückten Monoruthenium(II)-Komplexe **3** und **4** (Abb. 1) wurden durch Reaktion des ditopischen Bis(terpy)-Liganden mit  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$ , (dmsO = Dimethylsulfoxid) und Anionenaustausch mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  dargestellt<sup>[15, 12]</sup>. Die  $\text{PF}_6$ -Salze der zweikernigen  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{II}}$ -Komplexe **5** und **6** wurden durch Reaktion von  $[\text{Os}(\text{terpy})(\text{O})_2(\text{OH})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit **3**-( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> bzw. **4**-( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> in einem  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel dargestellt<sup>[13]</sup>. Die Verbindungen wurden chromatographisch (Aluminiumoxid) und durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  (53 % Ausbeute für **5**-( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub> und 23 % Ausbeute für **6**-( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub>) gereinigt. Alle neuen Verbindungen wurden mit UV/VIS-, Emissions- und FT-IR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

[\*] Prof. A. Harriman

Center for Fast Kinetics Research  
The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)  
Telefax: Int. + 512/471-6095

Dr. R. Ziessel, V. Grosshenny  
Laboratoire de Chimie, d'Electronique et de Photonique Moléculaires  
Ecole Européenne de Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg  
IPCMS, URM 46  
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88 41 68 25

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.