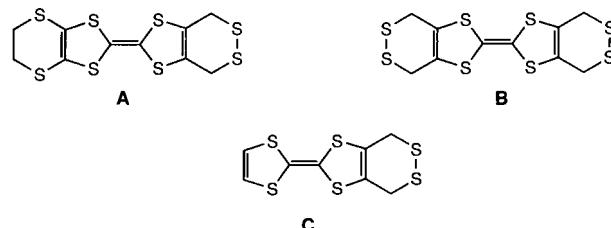


- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1362–1364.
- [3] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1366.
- [4] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565. Der Al-Al-Abstand ist nur 4% länger als in $\text{Al}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113–1118).
- [5] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37–40.
- [6] O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346–356. Der In-In-Abstand ist ca. 40% länger als in $\text{In}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139–154).
- [7] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57–C60. Der Ti-Ti-Abstand ist ca. 85% länger als in $\text{Ti}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681–683).
- [8] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116–3119.
- [9] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172–174.
- [10] R. Blom, H. Werner, J. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 293–299.
- [11] Höhere Reinheit steigert die thermische Stabilität von $[\text{GaCp}^*]$ bei Raumtemperatur nicht; es wird gelb, Zersetzung begleitet von der Abscheidung metallischer Partikel setzt ein. Raman- und NMR-Spektren der Lösungen bei Temperaturen zwischen -40 und $+20^\circ\text{C}$ weisen auf ein Gleichgewicht mit zwei Spezies hin, möglicherweise vom Typ $[\text{GaCp}^*]_n \rightleftharpoons n[\text{GaCp}^*]$. Beide Serien von Spektren können mit der Präsenz von sowohl Hexameren als auch Monomeren interpretiert werden. Raman-Spektren: $(\text{GaCp}^*)_6$ mit tiefliegenden α_1 -Schwingungen bei 158 cm^{-1} (Ga_6), bei 130 cm^{-1} (Cp^*) und eine Ring-Kipp-Schwingung gemischt mit der out-of-plane-Mode von fünf CH_3 -Liganden des Cp^* -Rings bei 331 cm^{-1} ; GaCp^* -Monomer-Gerüstschwingungen bei 318 cm^{-1} und 180 cm^{-1} (Schulter). In beiden Normalmoden sind Ga-Cp^* -Streck- und Out-of-plane-Schwingungen der CH_3 -Reste stark gemischt. NMR-Spektren: Das bei -50°C breite Singulett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 1.738$ wird bei auf 10°C steigender Temperatur schärfer und zu hohem Feld verschoben ($\delta = 1.672$); ein zusätzliches Signal, das zunächst als Schulter beobachtet wird ($\delta = 1.803$, -30°C) zeigt sich bei 10°C bei $\delta = 1.741$ als scharfes Signal. Erstes kann man einem Hexamer, letzteres einem Monomer zuordnen. Jedoch lässt sich mit beiden spektroskopischen Untersuchungen die Bildung eines tetrameren statt eines hexameren Clusters nicht zweifelsfrei ausschließen.
- [12] Röntgenstrukturanalyse: Stoe-Stadi-IV-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung. Dimensionen der Elementarzelle (200 K): $a = b = 1993.3(3)$, $c = 1317.0(3)$ pm, $\alpha = \beta = 90.00$, $\gamma = 120.00^\circ$, $V = 4531.9(13) \times 10^6\text{ pm}^3$, Raumgruppe $\overline{R}\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 18$, $\rho_{\text{ber}} = 1.352\text{ gcm}^{-3}$, $F(000) = 1908$, ω -Scan, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.671\text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 36.96^\circ$, 2240 gemessene Reflexe, davon 751 symmetrieeinabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1050$); 621 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(|F|)$ wurden als beobachtet betrachtet. Rechnung mit SHELXS, 105 Parameter verfeinert, H-Atome mit Riding-Modell platziert, $R1 = 0.0869$, $wR2 = 0.0872$ (alle Daten), finale ΔF -Synthese-Maximum und -Minimum + 0.389 bzw. $-0.326 \times 10^{-6}\text{ epm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (BRD), unter der Hinterlegungsnummer CSD-406387 angefordert werden.
- [13] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924–5946.
- [14] *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Blackie, Glasgow, 1993.
- [15] Ebenso ändern sich die Strukturparameter von monomerem $[\text{InCp}^*]$ nicht signifikant mit der Aggregation [6]. Im Gegensatz dazu verursacht die Aggregation eine geringfügige Verkürzung des Metall-Ring-Abstandes in $[\text{AlCp}^*]$ (was zu $[\text{Al}_2\text{Cp}^*]$ führt) [4, 8] und eine erhebliche Aufweitung des Abstandes in $[\text{TCp}^*]$ (was zu polymerem $[\text{TCp}^*]_x$ führt) [7, 10].
- [16] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243–251; H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, K. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789–790. Es gibt eine zweite Modifikation von $[\text{TCp}^*]$, in welchem die TiCp^* -Moleküle in nahezu linearen Ketten angeordnet sind (H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 7–13).
- [17] Siehe z. B. A. J. Downs, C. R. Pulham, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 171–232.

Untersuchungen des ersten S-Positionsisomers von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen**

Piétrick Hudhomme,* Philippe Blanchard,* Marc Sallé, Soazig Le Moustarder, Amédée Riou, Michel Jubault, Alain Gorgues und Guy Duguay

Seit über 20 Jahren ist man bemüht, das Tetrathiafulvalen (TTF)-Grundgerüst^[1] zu modifizieren, um eine erhöhte Dimensionalität der abgeleiteten Charge-Transfer(CT)-Salze zu begünstigen.^[2] Eine der erfolgreichsten Strategien ist die Einführung zusätzlicher Schwefelatome in die Peripherie des TTF-Grüstes. CT-Salze von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) sind die organischen Supraleiter mit der bisher höchsten Sprungtemperatur T_c .^[3, 4] Alle diese Salze haben eine zweidimensionale (2D) Struktur (z. B. β - und κ -Phasen). In neuerer Zeit wurde die wichtige Rolle der äußeren Schwefelatome auch in anderen leitfähigen und supraleitenden, von TTF-Derivaten abgeleiteten Salzen erkannt.^[5–7] Wir berichten hier über die S-Positionsisomere von BEDT-TTF und (Ethylenedithio)tetrathiafulvalen (EDT-TTF) **A**, **B** und **C** als neue Syntheseziele.



Schlüsselreaktionen der Strategie zur Synthese von Disulfiden vom Typ **A**–**C** sind: a) Umwandlung eines vicinalen Bis(hydroxymethyl)-TTFs **1**^[8] in die entsprechenden neuen Bis(sulfanylmethyl)-TTF-Derivate **2** und b) Bildung der Disulfidbrücke durch einen intramolekularen oxidativen Ringschluß. Wir stellen hier einen einfachen Zugang zu den neuen Verbindungen **3a** und **3b** vor (Schema 1) und berichten über ihre π -Donorfähigkeit. Diese wird durch vorläufige Experimente zur Elektrooxidation unter Bildung der Radikalkationensalze **3a**– PF_6 und **3a**– ClO_4 demonstriert, deren Strukturen – und die von neutralem **3a** – bestimmt wurden.

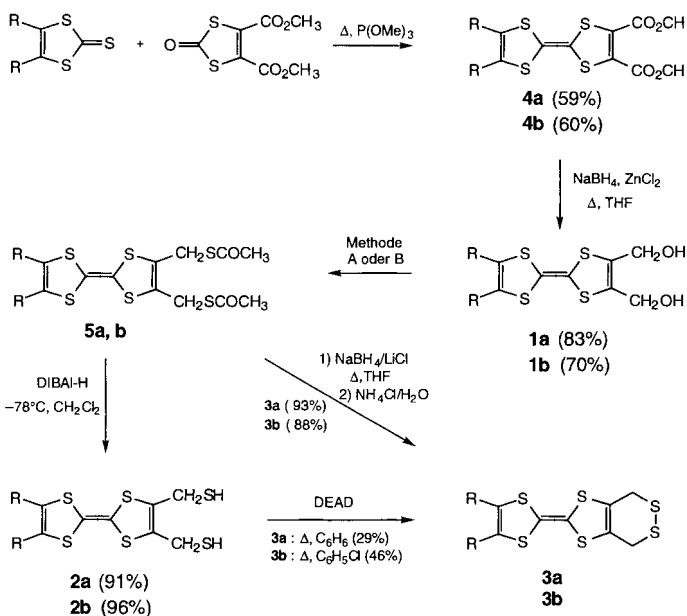
Die 2,3-Bis(hydroxymethyl)-TTF-Derivate **1a** und **1b** wurden nach unserer Standardprozedur hergestellt.^[8c] Kreuzkupplung eines 2-Thioxo- und eines 2-Oxo-1,3-dithiols mit Trimethylphosphit erbrachte die unsymmetrischen 2,3-Bismethoxy-carbonylderivate **4a** und **4b**. Die Reduktion der Estergruppen führte zu den 2,3-Bis(hydroxymethyl)-TTFs **1a** und **1b**. Die

[*] Dr. P. Hudhomme, Prof. G. Duguay
Laboratoire de Synthèse Organique
Université de Nantes

2 rue de la Houssinière, F-44072 Nantes Cedex 03 (Frankreich)
Telefax: Int. + 240 745 00
E-mail: hudhomme@chimie.univ-nantes.fr

Dr. P. Blanchard, Dr. M. Sallé, S. Le Moustarder, Prof. A. Riou,
Prof. M. Jubault, Prof. A. Gorgues
Ingenierie Moléculaire et Matériaux Organiques
Université d'Angers
2 Boulevard Lavoisier, F-49045 Angers Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 241 735 405
E-mail: blanchar@univ-angers.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. P. B. dankt dem Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR) für ein Stipendium und S. L. M. der Ville d'Angers für Förderung. Wir danken Dr. S. Jobic, Institut des Matériaux de Nantes, für Extended-Hückel-MO-Rechnungen.



Schema 1. **a:** R,R = SCH₃; **b:** R-R = SCH₂CH₂S. Synthese der Dilsulfid-TTFs **3** aus den Bis(hydroxymethyl)-TTFs **1**. Methode A: DEAD/PPH₃, CH₃COSH, THF, **5a:** 58%; Methode B: Me₂NCH(OEt₂)₂, CH₃COSH, Δ CH₂Cl₂, **5a:** 59%, **5b:** 60%.

dann naheliegende Reaktionssequenz – Tosylierung oder Bromierung und nucleophiler Ersatz mit Natriumhydrosulfid – schlug zwar fehl,^[19] doch führt die Mitsunobu-Reaktion^[10] zum Ziel. Durch Behandlung von **1a** mit dem Diethylazodicarboxylat/Triphenylphosphan(DEAD/PPh₃)-Komplex und anschließenden In-situ-Ersatz der entstehenden Abgangsgruppe mit Thioessigsäure nach Volante^[11] gelang eine Eintopfumwandlung in **5a**. Bei **1b** war aufgrund der gut bekannten Empfindlichkeit der SCH₂CH₂-Brücke gegen Basen^[12] diese Prozedur nicht zweckmäßig. Deshalb wurde die Hydroxygruppe mit *N,N*-Dimethylformamiddialkylacetal^[13] aktiviert. So wurde **1b** mit einem Überschuß von Thioessigsäure und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal in den entsprechenden Bis(thioester) **5b** in 60% Ausbeute überführt. Auch **5a** wurde auf diesem Weg aus **1a** in 58% Ausbeute erhalten.^[14] Die Dithiole **2a** und **2b** wurden durch Reduktion hergestellt und nach Reinigung an Florisil und Umkristallisation in 91% bzw. 96% Ausbeute als orangefarbene kristalline Pulver isoliert.^[15] Die oxidative Umwandlung der Dithiole in Disulfide^[16] wurde zuerst für **2a** mit Iod in Aceton/Ethanol versucht: Dabei wurde aufgrund der π -Donorfähigkeit des TTF-Gerüsts schnell ein dunkelgrüner CT-Komplex gebildet. Dieser reagierte langsam zu dem neutralen Disulfid **3a**, das nach Chromatographie an SiO₂ in Form roter glänzender Kristalle isoliert wurde (55%). Dieses Vorgehen ließ sich bei **3b** nur sehr schlecht reproduzieren, aber DEAD^[17] bewirkte wie erwartet die gewünschte Oxidation von **2a** zu **3a** (29% Ausbeute) und von **2b** zu **3b**, dem ersten S-Positionsisomer von BEDT-TTF (46% Ausbeute).^[18] Eine Umwandlung von **5** in **3** gelang auch in einer Eintopfreaktion durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart von Lithiumchlorid in siedendem THF und anschließende Behandlung mit einer wässrigen Ammoniumchloridlösung und Luftoxidation.

Einkristalle von **3a** wurden durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) ergab, daß das zentrale TTF-Gerüst von **3a** fast planar ist; beide SCH_3 -Gruppen sind nach derselben Seite von der Molekülebene weggeknickt (42° bzw. 75°). Wie auch bei BEDT-TTF^[3a] ist der sechsgliedrige Ring um die S-S-Brücke

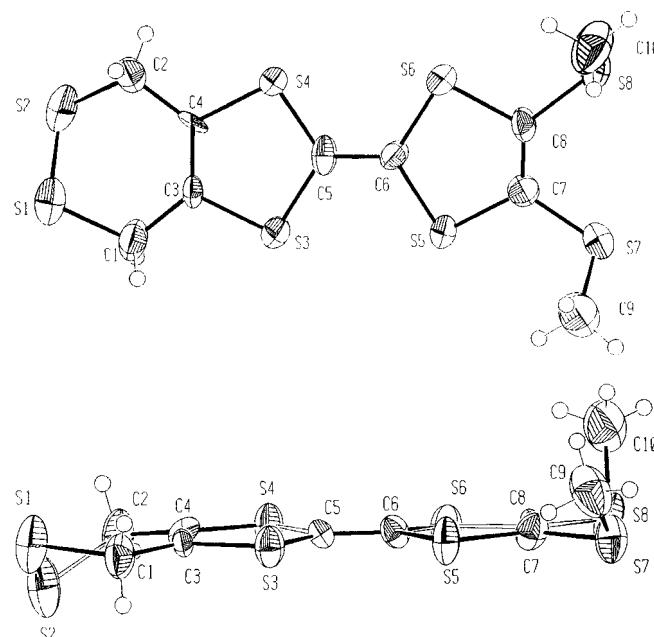


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur des neutralen Disulfid-TTFs **3a** im Kristall. Das zentrale TTF-Gerüst ist nahezu planar, die beide SCH_3 -Gruppen sind aber auf der Molekülebene abgeknickt.

hochgradig verzerrt und nimmt eine Halbsesselkonformation ein.

Eine Berechnung der Orbitalkoeffizienten des HOMO von **3a** wurde mit der Extended-Hückel-Methode durchgeführt. Wie erwartet erstreckt sich das HOMO über das TTF-Gerüst und die Schwefelatome der Methylsulfanylgruppen, während die äußeren Schwefelatome der Disulfidbrücke nur einen geringen Beitrag leisten (Abb. 2).

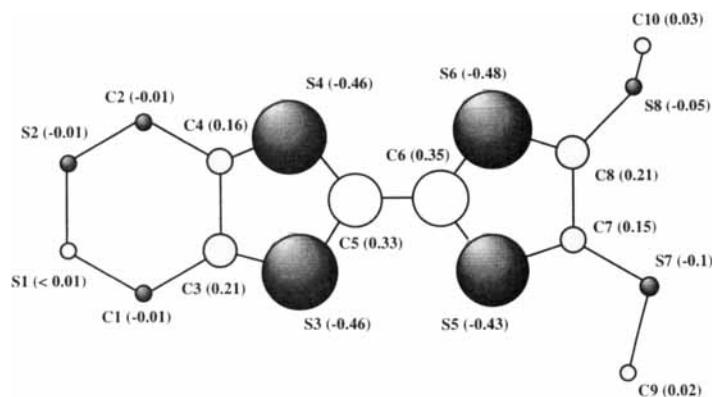


Abb. 2. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Disulfid-TTFs **3a**

Die Cyclovoltammogramme dieser neuen π -Donoren (D) zeigen zwei reversible Einelektronen-Oxidationen bei E_{pa1} und E_{pa2} (Tabelle 1), was für eine gute Stabilität der entsprechenden Radikalkationen $D^{\cdot+}$ und Dikationen D^{2+} spricht. Die Redoxpotentiale von **3b** liegen sehr nahe bei denen von BEDT-TTF.

Schwarze, glänzende, nadelartige Einkristalle von **3a**-PF₆ und **3a**-ClO₄ wurden durch Oxidation des Donors **3a** in Bu₄NPF₆- bzw. Bu₄NCLO₄-Lösungen (0.1 mol L⁻¹ in Chlorbenzol) an einer Platinenelektrode bei konstanter, geringer Stromdichte (0.5 μ A cm⁻²) gezüchtet. Beide Salze kristallisieren in den

Tabelle 1. Cyclovoltametrisch bestimmte Oxidationspotentiale E_{pa1} und E_{pa2} der Disulfid-TTFs **3a** und **3b** und einiger Vergleichsverbindungen. Bedingungen: Standard-Kalomelelektrode, Pt-Anode, 20 °C, Stickstoffatmosphäre, Bu₄NPF₆ 0.1 M in CH₂Cl₂, Scangeschwindigkeit 0.1 Vs⁻¹, c (Verb.) = 10⁻³ M.

Verbindung	E_{pa1} [V]	E_{pa2} [V]	ΔE_p [V]
BEDT-TTF	0.51	0.92	0.41
3a	0.51	0.91	0.40
3b	0.49	0.93	0.44
2a [20]	0.49	0.90	0.41
2b [20]	0.48	0.90	0.42
5a	0.50	0.89	0.39
5b	0.48	0.91	0.43

P2₁/c-Gruppe, sind isostrukturell und enthalten in der Elementarzelle ein unabhängiges Donormolekül. Die Donoreinheit von **3a**-PF₆ ist mit Ausnahme der terminalen Disulfidbrücke nahezu planar (Abb. 3). Beide Schwefelatome dieser Brücke werden an zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 57/43 gefunden und sind Teil zweier hochgradig verzerrter Halbsesselkonformationen des äußeren Disulfidheterocyclus [$d(S1a-S2a) = 2.015(8)$ Å und $d(S1b-S2b) = 2.05(1)$ Å]. Anders als beim neutralen Molekül befinden sich die beiden SCH₃-Gruppen in **3a**-PF₆ mit Diederwinkeln von 8.15° und 3.95° für (C9-S7-C7-S5) bzw. (C10-S8-C8-S6) praktisch in der Molekülebene. Dieser ausgeprägte Konformationsunterschied zwischen neutralen und oxidierten Zuständen wurde schon in anderen Radikalkationensalzen MeS-substituierter TTF-Derivate beobachtet.^[21] Er ermöglicht eine kompakte Packung des **3a**-PF₆-Salzes. Wie erwartet ist die zentrale C5-C6-Bindung in **3a**-PF₆ [$d(C5-C6) = 1.368(13)$ Å] länger als im neutralen **3a** [$d(C5-C6) = 1.347(15)$ Å].^[22]

Die Donormoleküle sind entlang der *a*-Achse in einer Kopf-Schwanz-Anordnung gepackt, was zu dimeren Einheiten im Stapel führt (Abstand zwischen den Molekülen im Dimer 3.42 Å, Abstand zwischen den Dimeren 3.64 Å). Im Stapel gibt es in den Dimeren einige S···S-Kontakte [$d(S6-S'5) = d(S5-S'6) = 3.51$ Å, $d(S3-S'8) = d(S8-S'3) = 3.51$ Å, $d(S4-S'7) = d(S7-S'4) = 3.55$ Å], die kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.70 Å) sind. Im Kristall von **3a**-PF₆ sind die Molekülionen in der *bc*-Ebene senkrecht angeordnet (Abb. 3 oben). Aufgrund ihrer niedrigen Orbitalkoeffizienten im HOMO von **3a** sollten S1 und S2 nicht wesentlich an der elektronischen Delokalisierung teilnehmen.^[23] Dennoch gibt es S···S-Kontakte zwischen Stapeln, an denen diese S-Atome beteiligt sind, was durch kurze intermolekulare Abstände in der *bc*-Ebene gezeigt wird: $d(S1a-S3) = 3.59$ Å, $d(S2a-S3) = 3.56$ Å, $d(S1b-S3) = 3.63$ Å, $d(S2b-S3) = 3.60$ Å (Abb. 3 oben). Die Disulfidbrücke von **3a** scheint also eine Rolle für den Assoziationsmodus des Netzwerks zu spielen.

Bis jetzt haben wir keine Salze durch Oxidation von **3b** erhalten. Versuche in dieser Richtung sowie zur Synthese der neuen Donoren **B** und **C** sind unser nächstes Ziel. Bemerkenswert ist der einfache Zugang zu den Sulfanyl-methyl-TTFs. Diese sind aufgrund ihres redoxaktiven TTF-Gerüsts und ihrer SH-Gruppen gleichfalls vielversprechende π -Donoren und sollten sich leicht in Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerke einbauen^[2, 24] und zu Dithiolato-Komplexen umsetzen lassen.^[25]

Experimentelles

Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende analytische und passende spektroskopische Daten.

3a: Schmp. 173–174 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (s, 6 H, SCH₃), 3.48 (s, 4 H, CH₂SSCH₂). MS: m/z (%): 386 (16) [M⁺], 324 (29), 322 (100), 307 (29), 274 (16), 172 (21).

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Enraf-Nonius-MACH3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Kristallstrukturanalyse von **3a**: C₁₀H₁₀S₈, M_r = 386.67, rotes Plättchen ($1 \times 0.04 \times 0.03$ mm³), monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, a = 5.096(5), b = 11.726(4), c = 25.804(7) Å, β = 94.88(5)^o, V = 1536(2) Å³, Z = 4, $\rho_{ber.}$ = 1.665(1) g cm⁻³, $\lambda(Mo_K\alpha)$ = 0.71073 Å, 5140 Reflexe ($2 < \theta < 30$ ^o) wurden bei 298 K gemessen, 861 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden für die Verfeinerung benutzt, 163 verfeinerte Parameter, R = 0.058, R_w = 0.059. – **3a**-PF₆: C₁₀H₁₀S₈PF₆, M_r = 531.67, schwarze Nadeln ($1 \times 0.07 \times 0.03$ mm³), monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, a = 7.088(9), b = 21.260(7), c = 12.763(4) Å, β = 87.64(6)^o, V = 1922(3) Å³, Z = 4, $\rho_{ber.}$ = 1.838(1) g cm⁻³, $\lambda(Mo_K\alpha)$ = 0.71073 Å, 6278 Reflexe ($2 < \theta < 30$ ^o) wurden bei 298 K gesammelt, 1208 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden für die Verfeinerung benutzt, 244 verfeinerte Parameter, R = 0.056, R_w = 0.057.

Die Leitfähigkeit von **3a**-PF₆ wurde bei Raumtemperatur mit der Zweisondentechnik zu $< 10^{-5}$ S cm⁻¹ bestimmt.

3a-ClO₄: C₁₀H₁₀S₈ClO₄, M_r = 486.15, schwarze Nadeln ($0.6 \times 0.06 \times 0.04$ mm³), monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, a = 7.039(5), b = 20.927(7), c = 12.551(4) Å, β = 92.93(5)^o, V = 1846(2) Å³, Z = 4, $\rho_{ber.}$ = 1.749(1) g cm⁻³, $\lambda(Mo_K\alpha)$ = 0.71073 Å, 3627 Reflexe ($2 < \theta < 25$ ^o) wurden bei 298 K gesammelt, 688 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden zur Verfeinerung benutzt. 168 verfeinerte Parameter, R = 0.062, R_w = 0.064. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100062“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

3b: Schmp. 236–238 °C (Chlorbenzol). ¹H-NMR (CS₂/CDCl₃): δ = 3.27 (s, 4 H, SCH₂CH₂S), 3.45 (s, 4 H, CH₂SSCH₂). MS: m/z (%): 384 (15) [M⁺], 322 (32), 320 (100), 294 (17), 292 (64), 216 (15), 172 (47).

Eingegangen am 1. Juli,

veränderte Fassung am 21. Oktober 1996 [Z 9277]

Stichworte: Heterocyclen · Leitfähige Materialien · Radikalkationen · Schwefelheterocyclus · Tetrathiafulvalen

- [1] a) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1993**, *14*, 245–390; b) J. Garin, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, *62*, 249–304, zit. Lit.
- [2] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1481–1496.
- [3] a) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA **1992**; b) J. P. Farges, *Organic Conductors. Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [4] a) D. Jérôme, *Science* **1991**, *252*, 1509–1514; b) J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. K. Kwok, M. H.

Abb. 3. Zwei Ansichten der Molekülpackung von **3a**-PF₆. Oben: Projektion auf die *bc*-Ebene; die äußeren Schwefelatome nehmen an S···S-Kontakten zwischen den Stapeln teil. Unten: Ansicht senkrecht zur Packungssachse *a*: die Donormoleküle sind in einer Kopf-Schwanz-Anordnung gepackt.

- Whangbo, J. E. Schirber, *ibid.* **1991**, *252*, 1501; c) H. Mori, *Int. J. Mod. Phys. A* **1994**, *8*, 1–45; J. A. Schlueter, J. M. Williams, U. Geiser, J. D. Dudek, S. A. Sirchio, M. E. Kelly, J. S. Gregar, W. K. Kwok, J. A. Fendrich, J. E. Schirber, W. R. Bayless, D. Naumann, T. Roy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *1311*–1312.
- [5] Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1340–1343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1222–1225, zit. Lit.
- [6] a) J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 233–237; b) M. C. Rovira, J. J. Novoa, J. Tarrés, C. Rovira, J. Veciana, S. Yang, D. O. Cowan, E. Canadell, *ibid.* **1995**, *7*, 1023–1027.
- [7] Zu schwefelreichen TTF-Derivaten, die leitfähige Salze bilden, siehe auch: a) M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubeker, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1196–1198; b) M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubeker, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 417–426.
- [8] a) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2685–2688; b) P. Blanchard, G. Duguay, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 701–705; c) P. Blanchard, G. Duguay, J. Cousseau, M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubeker, P. Batail, *Synth. Met.* **1993**, *55*–57, 2113–2117.
- [9] Auf die Schwierigkeiten, aus der direkt an das TTF-Gerüst gebundenen Hydroxymethylgruppen eine gute Abgangsgruppe zu erzeugen, wurde schon früher hingewiesen. Nach unserem Wissen wurde bislang nur die Reaktion von Trifluoressigsäureanhydrid mit 2-Hydroxymethyl-TTF zur Trifluoracetat-Abgangsgruppe beschrieben: T. Nozdry, D. Clémenceau, J. Cousseau, V. Morisson, A. Gorgues, J. Orduna, S. Uriel, J. Garin, *Synth. Met.* **1993**, *55*–57, 1768–1771.
- [10] Übersichten: a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28; b) D. L. Hughes, *Org. React.* **1992**, *42*, 335–656.
- [11] a) R. P. Volante, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3119–3122; b) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *74*, 47.
- [12] V. Y. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Synthesis* **1992**, 1071–1072.
- [13] R. F. Abdulla, R. S. Brinkmeyer, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1675–1735.
- [14] Mit Dineopentylacetat wurde keine Verbesserung beobachtet: I. Fujii, H. Togame, M. Yamamoto, K. Kanematsu, I. Takayanagi, F. Konno, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 2282–2285.
- [15] Auf dieser Stufe waren keine Produkte der Luftoxidation, wie etwa Disulfide, nachweisbar; trotzdem wurde bei der Reinigung von **2a** durch Säulenchromatographie an Kieselgel auch das oxidierte Disulfid **3a** als Nebenprodukt (10% Ausbeute) erhalten.
- [16] a) G. Capozzi, G. Modena in *The Chemistry of the Thiol Group*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1974**, 785–839; b) I. V. Koval, *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 735–750.
- [17] a) F. Yoneda, K. Suzuki, Y. Nitta, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 727–729; b) T. Mukaiyama, K. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *56*, 5907–5908; c) V. Bockelheide, J. L. Mondt, *ibid.* **1970**, *14*, 1203–1206.
- [18] Diese Ausbeute wurde auch bei Verwendung von 2,2'-Dithiobis(benzothiazol) nicht besser, das sich zur Synthese von Disulfiden unter milden Bedingungen eignet: E. Brzezinska, A. L. Ternay, Jr., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8239–8244.
- [19] M. A. Fox, H. Pan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6519–6527.
- [20] Eine irreversible Oxidation, die die Bildung der S-S-Bindung zugeordnet werden kann, wird bei ca. 2.4 V beobachtet; trotzdem waren alle Versuche, **2a** elektrochemisch in **3a** umzuwandeln, erfolglos.
- [21] Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2368–2372; b) T. Mori, H. Inokuchi, Y. Misaki, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, *ibid.* **1994**, *67*, 661–667.
- [22] Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an verwandten TTF-Derivaten: a) C. Livage, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, C. Coulon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 761–771; b) K. A. Abboud, M. B. Clavenger, G. F. de Oliveira, D. R. Talham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1560–1562; c) L. Ouahab, M. Fettouhi, J. F. Halet, V. M. Yartsev, C. Garigou-Lagrange, P. Delhaes, C. Sourisseau, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 399–408.
- [23] Wie von einem Gutachter angemerkt wurde, wird eine ähnliche senkrechte Donoranordnung auch bei dem eindimensionalen Leier (TTF)Cl_{0.77} beobachtet: B. A. Scott, S. J. La Placa, J. B. Torrance, B. D. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6631–6639. Zusätzlich zu den sehr niedrigen Werten der S₁- und S₂-Koeffizienten kann man auch eine Aufhebung der bindenden und antibindenden Wechselwirkungen zwischen orthogonal benachbarten TTFs in Betracht ziehen.
- [24] a) P. Blanchard, K. Boubeker, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, J. D. Martin, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, P. Batail, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 579–581; b) T. Inoue, H. Yamochi, G. Saito, K. Matsumoto, *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1139–1140; c) J. J. Novoa, M. H. Whangbo, J. M. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *181*, 25–42; d) J. J. Novoa, F. Mota, M. H. Whangbo, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 54–58; e) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120; f) A. Pépincaud, K. Boubeker, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4101–4112; g) A. Dolbecq, M. Fourmigué, P. Batail, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 83–88.
- [25] N. Le Narvor, N. Robertson, E. Wallace, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, P. N. Bartlett, M. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 823–828, zit. Lit.

Auch Pyranosyl-RNA bildet Haarnadel-Strukturen**

Ronald Micura, Martin Bolli, Norbert Windhab und Albert Eschenmoser*

Professor Gerhard Quinkert zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung der Ribozyme^[2, 3] hat nicht zuletzt auch eine Ausweitung unserer Vorstellungen über den Inhalt der Begriffe Genotyp und Phänotyp bewirkt. Auf molekularer Ebene implizieren diese nicht notwendigerweise eine Verkörperung unterschiedlicher Stoffklassen, wobei Stoffe der einen Klasse die Synthese von Stoffen der anderen codieren, sondern Geno- und Phänotyp können Aspekte ein und derselben Stoffklasse sein, indem die Funktionen des Genotyps über die *konstitutionelle* und jene des Phänotyps über die *konformativ* Vielfalt dieser einen Stoffklasse wahrgenommen werden.^[4] Die intrinsische Bedingtheit der Konformation durch die Konstitution tritt dabei an die Stelle der Codierung der Synthese des Phänotyps durch den Genotyp. Die Vereinfachung, die diese konzeptionelle Entwicklung für das Problem des Entwurfs ätiologischer Modelle der Biogenese gebracht hat, findet unter anderem in der Idee von einer „RNA-Welt“^[5] ihren Ausdruck.

Bei der chemischen Ätiologie des Strukturtyps der natürlichen Nucleinsäuren^[6] werden Nucleinsäure-Analoga, die aus chemischer Sicht nach dem Kriterium der Selbstkonstituierbarkeit als natürliche Alternativen des Strukturtyps der RNA in Betracht gekommen wären, bezüglich biologisch relevanter, chemischer Eigenschaften systematisch mit der natürlichen RNA verglichen. Ein oligonucleotidisches genetisches System muß mehrere chemische Eigenschaften aufweisen, damit es als solches funktionieren kann: In der Reihenfolge steigenden Anspruchs sind dies die Speicherung kombinatorischer struktureller Information durch Basenpaarung, die Fähigkeit zur Selbstduplikation, eine durch die Sequenzvielfalt „codierte“ Konformationsvielfalt und sequenzspezifische (und damit potentiell „vererbbar“) katalytische Eigenschaften, die als (phänotypische) Selektionsfaktoren bei Replikationsfolgen agieren können.^[7]

Untersuchungen an der Pyranosyl-RNA („p-RNA“) haben ergeben, daß bei dieser RNA-Alternative nicht nur ein stärkeres, sondern auch ein selektiveres Paarungssystem als bei der RNA vorliegt.^[8–11] Diese überraschenden Merkmale des Pyranosyl-Isomers der natürlichen RNA sind zurückzuführen auf die konstitutionell vorgegebene, ausgeprägte Neigung zwischen (approximierten) Rückgrat- und Basenpaar-Achsen sowie auf die konformativ Rigidität des p-RNA-Pyranosylrings und damit auf eine im Vergleich zum Furansyrling kleinere Zahl frei drehbarer Bindungen im Rückgrat (Abb. 1). Ange-

[*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, R. Micura, M. Bolli
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 1/632-1043

Dr. N. Windhab
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität, Biozentrum
Marie-Curie-Straße 9, D-60439 Frankfurt/Main

[**] Chemie der Pyranosyl-RNA, 6. Mitteilung. Chemie von α -Aminonitrilen, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Ciba-Geigy AG, Basel, und der Schuleitung der ETH Zürich unterstützt. R. M. dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für ein Schrödinger-Stipendium, N. W. der BASF AG, Ludwigshafen, für ein Forschungsstipendium und A. E. Prof. Dr. C. R. Noe für großzügiges Gastrecht am Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Frankfurt. Dr. Uwe Pieles (Ciba-Geigy AG, Basel) danken wir für die Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren. – 5. bzw. 20. Mitteilung: Lit. [1].