

Abb. 4. a) ^1H -NMR-Spektrum von entwässertem α -Cyclodextrin in $[\text{D}_6]$ DMSO (0.05 M). b) ^1H -SPINOE-NMR-Spektrum von α -CD, aufgenommen mit der in Abb. 2 gezeigten Pulssequenz nach Einleiten von negativ polarisiertem ^{129}Xe . c) wie b), aber ohne den Xenon-180°-Puls. d) ^1H -SPINOE-NMR-Spektrum, aufgenommen nach Einleiten von positiv polarisiertem ^{129}Xe . b)–d) $\tau = 0.63$ s und $\tau' = 0.37$ s.

Kernen nach $\sigma_n \sim r^{-6}$ ab.^[15] So kann aus dieser Beziehung auf ein Verhältnis von 1:1.5 für die relativen Abstände Xe-H5 und Xe-H1 geschlossen werden, wenn man indirekte NOEs vernachlässigt.^[17] Geht man von der Struktur von α -CD im Kristall aus,^[16] so ist ein Verhältnis zwischen 1:1.2 und 1:2 – entsprechend Xe-H5-Abständen von ca. 3 bis 6 Å und Xe-H1-Abständen von ca. 6 bis 8 Å – konsistent mit einem gemittelten Aufenthaltsort von Xenon in der hydrophoben CD-Tasche.

Diese Ergebnisse verdeutlichen das Potential von ^{129}Xe - ^1H -SPINOE-Experimenten für die Untersuchung von Struktur und Dynamik gelöster Moleküle und könnten bei NMR-Untersuchungen hydrophober Potentiale in Systemen helfen, in denen es hydrophobe Wechselwirkungen gibt, z. B. Einschlußverbindungen, Membranen und Proteine.

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z 10560]

Stichwörter: Cyclodextrine • Laserpolarisation • NMR-Spektroskopie • Wirt-Gast-Chemie • Xenon

- [1] Übersichten: a) J. Fraissard, T. Ito, *Zeolites* **1988**, *8*, 350–361; b) P. J. Barrie, J. Klinowski, *Prog. NMR Spectrosc.* **1992**, *24*, 91–108; c) J. Jokisaari, *ibid.* **1994**, *26*, 1–25; d) D. Raftery, B. Chmelka, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1994**, *30*, 111–158; e) T. Pietraß, H. C. Gaede, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 826–838.
- [2] a) A. Kastler, *J. Phys. Radium* **1950**, *11*, 255–265; b) M. A. Bouchiat, T. R. Carver, C. M. Varnum, *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5*, 373–375; c) T. G. Walker, W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69*, 629–642.
- [3] W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W. A. van Wijngaarden, X. Zeng, *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 3092–3110.
- [4] D. Raftery, H. Long, T. Meersmann, P. J. Grandinetti, L. Reven, A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 584–587.
- [5] a) M. S. Albert, G. D. Cates, B. Driehuys, W. Happer, B. Saam, C. S. Springer, Jr., A. Wishnia, *Nature* **1994**, *370*, 199–201; b) Y.-Q. Song, H. C. Gaede, T. Pietraß, G. A. Barrall, G. C. Chingas, M. R. Ayers, A. Pines, *J. Magn. Reson. A* **1995**, *115*, 127–130; c) J. R. Brookeman, J. P. Mugler III, B. Driehuys, C. D. Phillips, G. D. Cates, W. Happer, *Proc. RSNA 82nd Annu. Meet.* **1996**; d) S. D. Swanson, M. S. Rosen, B. W. Agranoff, K. P. Coulter, R. C. Welch, T. E. Chupp, 38th Experimental NMR Conference, Orlando, FL, USA, **1997**.

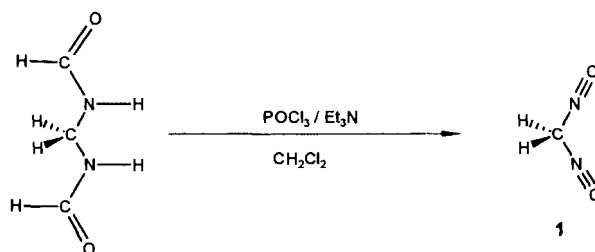
- [6] a) B. Driehuys, G. D. Cates, W. Happer, H. Mabuchi, B. Saam, M. S. Albert, A. Wishnia, *Phys. Lett. A* **1993**, *184*, 88–92; b) H. W. Long, H. C. Gaede, J. Shore, L. Reven, C. R. Bowers, J. Kritzenberger, T. Pietraß, A. Pines, P. Tang, J. A. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8491–8492.
- [7] G. Navon, Y.-Q. Song, T. Rööm, S. Appelt, R. E. Taylor, A. Pines, *Science* **1996**, *271*, 1848–1851.
- [8] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3731–3745.
- [9] K. Bartik, M. Luhmer, S. J. Heyes, R. Ottinger, J. Reisse, *J. Magn. Reson. B* **1995**, *109*, 164–168.
- [10] a) J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer, Dordrecht, **1988**; b) F. C. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2561–2571, 2572–2575.
- [11] Y. Xu, P. Tang, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1323*, 154–162.
- [12] Eine starke Xenonpolarisation sollte die Detektion von intermolekularen, skalaren (J -)Kopplungen zwischen Xenon und gelösten Molekülen ermöglichen. Der SPINOE könnte für gelöste Moleküle außerdem bedeutend erhöht werden, indem man verflüssigtes oder überkritisches laserpolarisiertes Xenon als Lösungsmittel verwendet.
- [13] A. J. Shaka, Royal Society of Chemistry NMR Meeting, Manchester, **1995**.
- [14] Bei β -Cyclodextrin, dessen Hohlraumdurchmesser 37% größer ist, sind die Kreuzrelaxationsraten etwa 100mal kleiner.
- [15] I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559–565.
- [16] W. Saenger, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 552–553.
- [17] S. J. F. Vincent, C. Zwaalen, G. Bodenhausen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 340–343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 343–346.

Synthese, Struktur und Koordinationschemie von Diisocyanmethan**

Jürgen Buschmann, Thilo Bartolmäs, Dieter Lentz,* Peter Luger, Ingo Neubert und Matthias Röttger

Vor etwas mehr als 30 Jahren berichtete Neidlein über die Synthese von Diisocyanmethan **1**.^[1] Dessen Existenz in Lösung konnte er jedoch nur über Derivatisierung nachweisen. Die Isolierung dieser Verbindung, die zum seit langem bekannten Malonodinitril^[2] und zum erst kürzlich von uns in analysenreiner Form synthetisierten und kristallstrukturanalytisch untersuchten Isocyanacetoneitril^[3] isomer ist, gelang damals nicht.

Trotz der von Neidlein beschriebenen selbst in Lösung geringen Stabilität von **1** gelang es uns, dieses bisher einzige bekannte geminale Isocyanid durch fraktionierende Kondensation einer Dichlormethanolösung im Hochvakuum in der auf -55°C gekühlten Vorlage in Form farbloser Kristalle zu isolieren. **1** schmilzt bei -15°C unter Braunfärbung und zersetzt sich ab -10°C explosionsartig zu einem braunschwarzen, schwerlösli-



[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, T. Bartolmäs, I. Neubert, M. Röttger
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424
E-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de
Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

chen Polymer, dessen starke Fluoreszenz selbst im Nah-IR-Bereich die Aufnahme eines Raman-Spektrums verhindert.

Unter Verwendung einer Gas-IR-Zelle mit angesetztem K hlfallensystem gelang es, von **1** ein IR-Spektrum in der Gasphase aufzunehmen. Die schwingungsspektroskopischen Daten wurden durch ein Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrum vervollständigt. Entsprechend der C_{2v} -Symmetrie von **1** beobachtet man zwei $N\equiv C$ -Valenzschwingungsbanden bei 2173 und 2157 cm^{-1} , von denen die Bande der symmetrischen Valenzschwingung in Übereinstimmung mit ab-initio-Rechnungen^[4] im IR-Spektrum nur geringe Intensität aufweist und als Schulter auf der hochfrequenten Seite der antisymmetrischen $N\equiv C$ -Bande erscheint. Struktursichernd sind das ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 4.99$), das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 46.8$ (CH_2), 162.5 (NC)) und das ^{14}N -NMR-Spektrum ($\delta = -215.3$, $\nu_{1/2} = 20\text{ Hz}$). Das Signal in diesem Spektrum weist die für Isocyanide typische chemische Verschiebung auf und, wegen des niedrigen Feldgradienten am Stickstoffatom, eine geringe Linienbreite.

Durch Kristallisation aus einer Di thylether/Pentan-Lösung bei einer Abkühlung von -20°C auf -90°C in Schritten von $+5\text{ K}$ pro Tag konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 1). Zwar enthielt der untersuchte Kristall zwei Individuen im Verhältnis 2.22(2):1, doch ergibt die Analyse der Orientierungsmatrizes, daß nur die $0kl$ -Reflexe vollständig zusammenfallen und einige Reflexe mit $h = 5$ und 7 überlappen. Somit ließ sich die Struktur unter Annahme der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit Direkten Methoden lösen und unter Verwendung nicht berlappender sowie der skalierten Reflexe der nullten Schicht verfeinern (Tabelle 1).^[5] Bemerkenswerterweise kristallisieren auch die beiden zu **1** isomeren Verbindungen monoklin mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten.  quivalente Bindungslängen sind innerhalb von 3σ gleich. Nach einem Vergleich der Struktur von **1** mit Strukturen von Isocyaniden in der Gasphase^[6] und der aus der ab-initio-Rechnung erhaltenen Struktur erscheinen insbesondere die $N\equiv C$ -Bindungen aufgrund von Librationseffekten verkürzt.

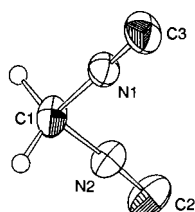
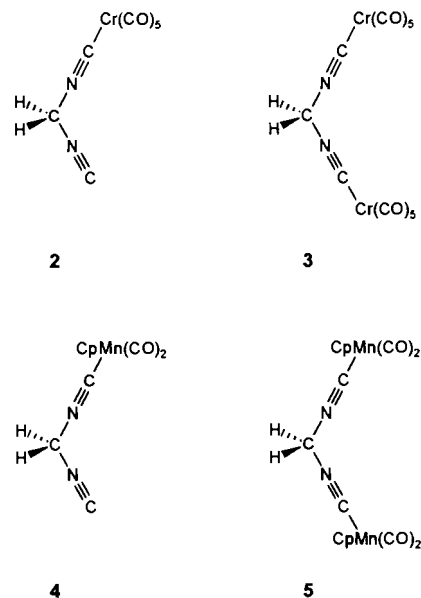


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP [7]) von Diisocyanmethan **1** im Kristall.

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel $^\circ$ in **1** im Vergleich zu den aus einer ab-initio-Rechnung erhaltenen Werten.

	Kristallstruktur	MP2/6-31G**
C–N	142.7(1), 142.5(1)	142.2
C≡N	115.5(1), 115.1(1)	119.0
C–H	94.6(20), 97.7(19)	109.3
N–C–N	110.4(1)	110.5
C≡N–C	177.7(1), 175.9(1)	178.6

Durch Koordination an Metallzentren wird **1** beträchtlich stabilisiert. Nach Umsetzung mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ kann man sowohl die monokoordinierten Produkte **2** und **4** als auch die dikoordinierten Komplexe **3** und **5**, in denen **1** als verbrückter Ligand fungiert, isolieren. Von **2** und **4** liegen Kristallstrukturanalysen vor (Abb. 2).^[5] Auffällig sind die großen Unterschiede der CN-Bindungslängen von freiem und koordiniertem Isocyanid in **2** und **4**, doch könnten sie ebenfalls auf Librationseffekte zurückzuführen sein. Signifikante Effekte treten bei den chemischen Verschiebungen der freien ($\delta = 162.0$) und koordinierten ($\delta = 210.5$) Isocyanidgruppen im ^{13}C -



NMR-Spektrum des Mangankomplexes **4** auf, die die durch Koordination bedingten elektronischen Unterschiede verdeutlichen.

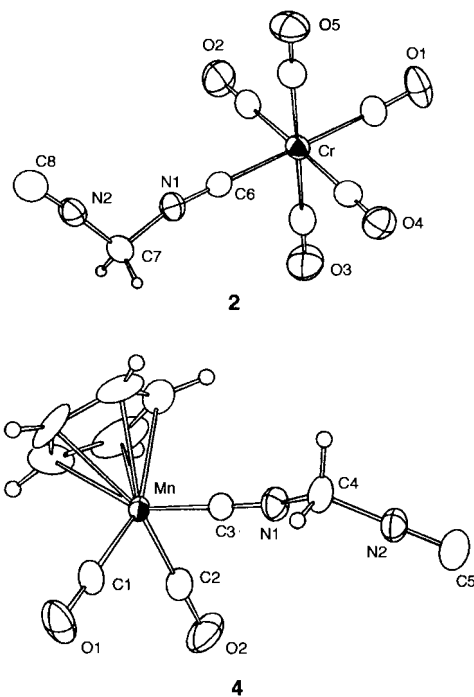


Abb. 2. Molekülstruktur (ORTEP [7]) von **2** und **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel $^\circ$: **2**: Cr–CO_{trans} 188.6(4), Cr–CO_{cis} 188.7(4)–190.9(4), Cr–C6 197.4(4), C6–N1 115.8(4), N1–C7 142.9(5), C7–N2 139.8(5), N2–C8 114.2(6); N2–C7–N1 111.2(3), C6–N1–C7 166.8(4), C8–N2–C7 175.6(5). **4**: Mn–C3 1.835(3), C3–N1 1.172(4), C4–N1 1.418(4), C4–N2 1.436(4), C5–N2 1.155(4), N1–C4–N2 109.9(3), C3–N1–C4 159.2(3), C5–N2–C4 178.0(3).

Experimentelles

1: Bis(formylamino)methan (1.02 g, 10 mmol) wird in 25 mL Dichlormethan suspendiert, mit Triethylamin (5.1 g, 50 mmol) versetzt und auf -60°C gekühlt. Phosphorylchlorid (2 mL, 22 mmol) wird tropfenweise zugegeben. Nach Erwärmung auf -20°C wird noch 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung versetzt und zweimal mit 20 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über KOH getrocknet und anschließend bei 10^{-3} mbar fraktionie-

rend kondensiert. In der auf -55°C gekühlten Vorlage werden 500 mg (75.8%) farblose Kristalle von **1** erhalten. Schmp. -15°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 4.99$ (CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 46.8$ (CH_2), 162.5 (NC); $^{14}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C , ext. NH_4NO_3): $\delta = -215.3$ (NC); IR(g): $\tilde{\nu} = 2987$ (vw), 2170 (sh), 2132 (vs), 1380 (m), 996 (m), 941 (w), 712 (m) cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu} = 2997$ (m), 2956 (s), 2173 (s), 2157 (m), 1444 (m), 1361 (m), 1263 (m), 984 (w), 924 (m), 269 (m), 253 (w), 150 (w), 100 (w) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 66 (M^+), 40 (CH_2NC^+), 28 (CH_2N^+).

2, 3: $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (770 mg, 3.5 mmol) wird in 50 mL wasserfreiem THF gelöst und 6 h mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Das entstandene CO wird mehrmals im Vakuum entfernt. Zu dieser Reaktionslösung wird **1** (500 mg, 7.6 mmol) in 10 mL trockenem THF bei -40°C gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 30 min an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan 3/1 chromatographisch gereinigt. Aus der ersten Fraktion werden 200 mg (12.7%) farblose Kristalle von **3** isoliert. Schmp. 162°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 5.28$ (CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 51.2$ (CH_2), 177.6 (NC), 214.1 (CO_{cis}), 215.6 (CO_{trans}); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2160$ (w), 2132 (m), 2069 (m), 2042 (s), 1957 (vs) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 450 (M^+), 422 ($M^+ - \text{CO}$), 394 ($M^+ - 2\text{CO}$), 366 ($M^+ - 3\text{CO}$), 338 ($M^+ - 4\text{CO}$), 310 ($M^+ - 5\text{CO}$), 282 ($M^+ - 6\text{CO}$), 254 ($M^+ - 7\text{CO}$), 232 ($[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_2)]^+$), 226 ($M^+ - 8\text{CO}$), 204 ($[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_2)]^+$), 198 ($M^+ - 9\text{CO}$), 176 ($[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_2)]^+$), 170 ($M^+ - 10\text{CO}$), 148 ($[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_2)]^+$), 120 ($[\text{Cr}(\text{CO})(\text{CNCH}_2)]^+$), 92 ($[\text{Cr}(\text{CNCH}_2)]^+$), 52 (Cr^+); 28 (CO^+). Aus der zweiten Fraktion werden 580 mg (64.2%) hellgelbe Kristalle von **2** erhalten. Schmp. 101°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 5.13$ (CH_2); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2160$ (w), 2136 (m), 2059 (m), 1962 (vs) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 258 (M^+), 230 ($M^+ - \text{CO}$), 204 ($M^+ - 2\text{CO}$), 174 ($M^+ - 3\text{CO}$), 146 ($M^+ - 4\text{CO}$), 118 ($M^+ - 5\text{CO}$), 52 (Cr^+).

4, 5: $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ (780 mg, 3.8 mmol) wird in 80 mL trockenem THF gelöst und 6 h mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Das entstandene CO wird mehrmals im Hochvakuum entfernt. Zu dieser Reaktionslösung wird **1** (250 mg, 3.8 mmol) in 10 mL trockenem Dichlormethan bei -40°C gegeben. Man erwärmt auf Raumtemperatur, läßt 30 min rühren und reinigt das Produktgemisch chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan 1/1. Aus der ersten Fraktion werden 60 mg (3.8%) gelbe Kristalle von **5** isoliert. Schmp. 85°C . IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2028$ (vs), 1942 (vs), 1919 (m) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 418 (M^+), 362 ($M^+ - 2\text{CO}$), 216 ($[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_2)]^+$), 160 ($[\text{CpMn}(\text{CNCH}_2)]^+$), 120 ($[\text{CpMn}]^+$), 55 (Mn^+). Aus der zweiten Fraktion werden 180 mg (19.6%) gelbe Kristalle von **4** erhalten. Schmp. 76°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 4.71$ (5H; C_5H_5), 5.01 (2H; CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 50.1$ (CH_2), 83.4 (C_5H_5), 162.0 (NC), 210.5 (NC), 228.1 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2147$ (m), 2086 (m), 2010 (m), 1903 (vs) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 242 (M^+), 186 ($M^+ - 2\text{CO}$), 120 ($[\text{CpMn}]^+$), 55 (Mn^+).

Eingegangen am 17. April 1997 [Z 10359]

Stichwörter: Chrom · C-Liganden · Isocyanide · Mangan · Übergangsmetalle

mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F^2 mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 145 verfeinerte Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.325/-0.282 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. – **4:** Monoklin, $P2_1/a$, $a = 1214.3(4)$, $b = 584.8(2)$, $c = 1430.1(5) \text{ pm}$, $\beta = 97.77(3)^{\circ}$, $V = 10.062(6) \times 10^8 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.598 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 1826 gemessene, 1753 kristallographisch unabhängige und 1495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $2\theta_{\text{max.}} = 49^{\circ}$, ω - 2θ -scan, 113 K, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 1.289 \text{ mm}^{-1}$), $R(F)_{\text{obs}} = 0.0355$, $wR(F^2)_{\text{all}} = 0.0972$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0538 P)^2 + 0.9895 P]$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, anisotrope Temperaturfaktoren für C-, N-, O- und Mn-Atome, H-Atome isotrop verfeinert. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F^2 mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 136 verfeinerte Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.695/-0.422 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100304“ 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@chemcrs.cam.ac.uk).

- [6] D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4020; L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *73*, 494.
- [7] C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge (TN), **1970**; modifizierte Version: XPM, Zortep, L. Zsolnai, Universität Heidelberg, **1996**.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1993**.
- [10] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 63; K. N. Trueblood, W. B. Schweizer, THMA 11, A Thermal Motion Analysis Program, ETH Zürich, **1987**.

Diacetylenverknüpfte Poly(phenylsulfanyl)-substituierte Benzole als Basis für reduzierbare molekulare Stäbe im Nanometerbereich**

Marcel Mayor, Jean-Marie Lehn,*
Katharina M. Fromm und Dieter Fenske

Starre, nanometergroße Verbindungen mit Elektronenakzeptor-Untereinheiten sind als reduzierbare molekulare Drähte für die Entwicklung molekularer und supramolekularer elektronischer und photonischer Funktionseinheiten von großem Interesse.^[1–3] Sie können als Konnektoren zwischen zwei Komponenten dienen und weisen wegen ihrer ausgedehnten π -Konjugation ausgezeichnete nichtlineare optische Eigenschaften auf.^[4] Während die gut untersuchten Systeme aus konjugierten, elektronenreichen Gruppen wie Thiophenen, Pyrrolen^[5] durch Oxidation elektronisch leitfähig werden (p-Dotierung), sind für n-Dotierung geeignete Drähte durch Reduktion zugänglich und verfügen möglicherweise über eine höhere Mobilität der Elektronen.

Molekulare Drähte auf der Grundlage carotinoider konjugierter Ketten mit Pyridiniumendgruppen („Caroviologene“)

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. M. Mayor
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 388411020

Dr. K. M. Fromm, Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS (URA 422), vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Collège de France (Postdoc-Forschungsgelder für M. M.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoc-Stipendium für K. M. F.) unterstützt.

- [1] R. Neidlein, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 382.
- [2] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, **1920**, Bd. 2, S. 589; **1929**, I. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 256; **1942**, II. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 535; **1961**, III. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 1634; **1976**, IV. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 1892.
- [3] J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger, G. Perpetuo, D. Scharn, S. Willemsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 914.
- [4] Gaussian 92, Revision C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Anders, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburg (PA), **1992**.
- [5] Kristallstrukturanalysen: **1:** Monoklin, $P2_1/n$, $a = 631.0(3)$, $b = 768.6(2)$, $c = 799.3(2) \text{ pm}$, $\beta = 99.81(3)^{\circ}$, $V = 3.820(2) \times 10^8 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.149 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 3479 gemessene, 1606 kristallographisch unabhängige und 1224 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $2\theta_{\text{max.}} = 70^{\circ}$, ω - 2θ -scan, 126 K, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 0.078 \text{ mm}^{-1}$), $R(F)_{\text{obs}} = 0.0526$, $wR(F^2)_{\text{all}} = 0.1571$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0649 P)^2 + 0.0747 P]$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, anisotrope Temperaturfaktoren für C- und N-Atome, H-Atome isotrop verfeinert. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F^2 mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 54 verfeinerte Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.325/-0.192 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Der Versuch einer Librationskorrektur mit dem Programm THMA11 [10] ergibt folgende Bindungslängen: N1–C1 143.9, N2–C1 143.4, N1–C3 116.0, N2–C2 116.0, C1–H1 95.2, C1–H2 90.2 pm. – **2:** Monoklin, $C2/c$, $a = 2499.6(7)$, $b = 588.2(2)$, $c = 2057.2(6) \text{ pm}$, $\beta = 134.62(2)^{\circ}$, $V = 21.529(2) \times 10^8 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.593 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 4905 gemessene, 3008 kristallographisch unabhängige und 1634 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $2\theta_{\text{max.}} = 60^{\circ}$, ω -scan, 293 K, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 1.068 \text{ mm}^{-1}$), $R(F)_{\text{obs}} = 0.0582$, $wR(F^2)_{\text{all}} = 0.1357$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0497 P)^2 + 0.0 P]$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, anisotrope Temperaturfaktoren für C-, O-, N- und Cr-Atome, H-Atome isotrop verfeinert. Startkoordinaten