

- Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 828–829; d) M. Akita, M.-C. Chung, A. Sakurai, S. Sugimoto, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1997**, *16*, 4882–4888.
- [12] a) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 149–179; b) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21–40.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9**: Kristalle aus Aceton, $C_{41}H_{61}O_2P_2Rh$ ($M_r = 750.75$); Kristallabmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.891(1)$, $b = 13.328(1)$, $c = 25.797(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.29(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 4045.6(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.233 \text{ g cm}^{-3}$; $T = 173(2) \text{ K}$; $2\theta = 54.20^\circ$; 33 008 gemessene Reflexe, davon 8328 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0696$), 4799 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); IPDS (STOE), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Patterson-Methode (SHELXS-97; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1993**); $R_1 = 0.0357$, $wR_2 = 0.0629$ (für 4799 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0804$, $wR_2 = 0.0711$ (für alle 8328 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 18.10; max./min. Restelektronendichte $+0.483/-1.224 \text{ e \AA}^{-3}$. Eine Phenylgruppe (C18 bis C23) ist fehlgeordnet; zwei alternative Positionen wurden anisotrop verfeinert mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter mit den Besetzungsfaktoren 57.5 % und 42.5 %. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134997“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [15] H. Bibas, M. W. Wong, C. Wentrup, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 237–248.
- [16] A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, C8–C12.
- [17] a) N. E. Kolobova, V. V. Skripkin, G. G. Alexandrov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 293–300. b) N. E. Kolobova, T. V. Rozantseva, Y. T. Struchkov, A. S. Batsanov, V. I. Bakhmutov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 247–256.
- [18] B. E. Bolant-Lussier, R. P. Hughes, *Organometallics* **1982**, *1*, 635–639.
- [19] F. Leroux, R. Stumpf, H. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1225–1234.

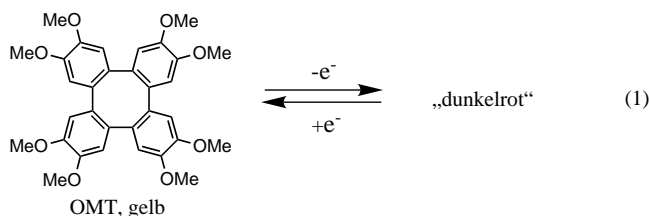
Reversible C-C-Kupplung in Octamethoxytetraphenylen – ein redoxgesteuerter molekularer Schalter**

Rajendra Rathore,* Pierre Le Magueres, Sergey V. Lindeman und Jay K. Kochi*

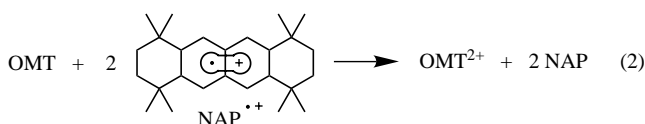
Die Konzeption und Synthese organischer Verbindungen, die als Sensoren, Schalter, elektrische Leiter, Ferromagneten, elektronische Schaltungen oder Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften von Interesse sind, wurden in den letzten Jahren intensiv vorangetrieben.^[1–3] Besonders interessant sind Substanzen, die deutliche Veränderungen physi-

kalischer Eigenschaften wie Magnetismus, Leitfähigkeit oder optisches Verhalten zeigen, wenn sie externen Stimuli, z. B. Hitze, Licht oder elektrischen Spannungen, ausgesetzt werden.^[4] Beim Design solcher Materialien macht man sich beispielsweise die elektronischen Wechselwirkungen zunutze, die in makrocyclischen oder supramolekularen Gebilden auftreten, die aus mehreren redoxaktiven Komponenten aufgebaut sind.^[5] Wir stellen hier ein methoxyliertes Tetraphenyl-Derivat vor, das wegen seiner drastischen Farbänderung beim Anlegen einer elektrischen Spannung als molekularer Schalter verwendet werden kann.

Octamethoxytetraphenylen^[6] (OMT) wurde ausgehend von 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol) nach einem Standardverfahren in exzellenter Ausbeute synthetisiert (siehe *Experimentelles*). Dieser sattelförmige Makrocyclus mit cofacialen Phenylgruppen (durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen) zeigt ein auffälliges elektrochromes Verhalten – einen auch noch nach mehreren Redoxcyclen reversiblen Farbwechsel von Gelb nach Rot [Gl. (1)].^[7]



Diese Farbänderung von OMT kann nicht nur durch elektrochemische Oxidation, sondern auch durch Oxidationsmittel wie aromatische Radikalkationen,^[8] das Nitrosyl-Kation^[9] oder Triethyloxonium-hexachloroantimonat^[10] herbeigeführt werden. So schlägt die Farbe der Lösung des Radikalkations eines Octahydronaphthacens^[11] (NAP^+) sofort nach der Zugabe von OMT von Blau nach Dunkelrot um [Gl. (2)]. Um die Stöchiometrie dieser Reaktion zu bestimm-



men, wurde eine Lösung von NAP^+ in Dichlormethan ($\lambda_{\text{max}} = 672 \text{ nm}$, $\epsilon = 9300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) portionsweise mit OMT versetzt und der Reaktionsverlauf UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 1). Die drei wohldefinierten isosbestischen Punkte ($\lambda_{\text{max}} = 350$, 420 und 610 nm) beweisen eindeutig die zeitgleiche Reduktion von NAP^+ und Oxidation von OMT. Das Spektrum veränderte sich bei der Zugabe von mehr als 0.5 Äquiv. OMT nicht mehr. Dies bestätigt die in Gleichung (2) angegebene Stöchiometrie.^[12]

Die dunkelrote Farbe der Lösung und die intensive Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$ mit $\epsilon_{521} = 31\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (in Dichlormethan) rührt somit vom Octamethoxytetraphenylendikation (OMT^{2+}) her. Die rote Lösung des OMT^{2+} -Ions wurde auch erhalten, wenn das bekannte Einelektronen-

[*] R. Rathore, J. K. Kochi, P. Le Magueres, S. V. Lindeman
Department of Chemistry, University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)
Fax: (1) 713-743-2709
E-mail: rrathore@bayou.uh.edu, jkochi@pop.uh.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation gefördert. Wir danken J. Hecht für die Voruntersuchungen.

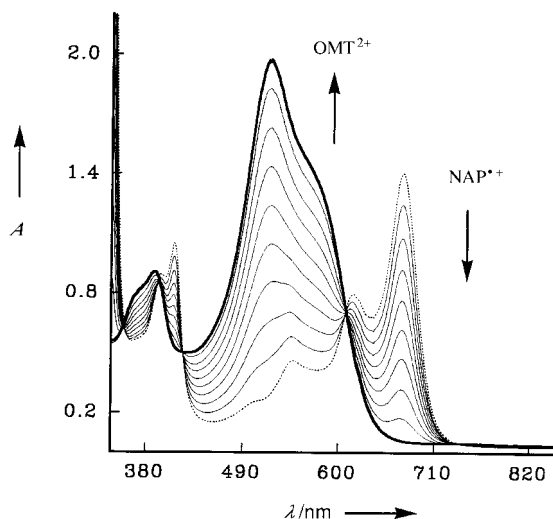
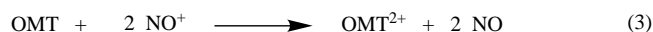


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren bei portionsweiser Zugabe von OMT (2.2×10^{-4} mmol) zu einer 0.15 mm Lösung von NAP^{+} (4.5×10^{-4} mmol) in Dichlormethan bei 25 °C.

Oxidationsmittel $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ und OMT im Verhältnis 2:1 in Dichlormethan bei -20°C gelöst wurden. Die quantitative Bildung von OMT^{2+} gemäß Gleichung (3) wurde spektrophotometrisch nachgewiesen.^[13]



Es sei betont, dass OMT mit Hilfe bekannter Eielektronen-Oxidationsmittel zu OMT^{2+} oxidiert werden kann [siehe Gl. (2) und (3)]. Damit ist auch eine Oxidation von OMT durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) unter Verwendung von Tetrachlor-*para*-benzochinon (Chloranil; $E_{\text{red}}^0 = 0.02$ V vs. SCE) als Elektronenacceptor möglich. Die hellgelbe Lösung von OMT, Chloranil und Trifluoressigsäure (ca. 1 %) in Dichlormethan ist im Dunkeln längere Zeit stabil; wird sie aber kurzzeitig dem Licht einer Quecksilberdampfampe ausgesetzt, erscheint sofort die charakteristische rote Farbe des OMT-Dikations.^[14] Wird statt Chloranil das stark oxidierend wirkende 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ; $E_{\text{red}}^0 = 0.60$ V vs. SCE) unter sonst identischen Bedingungen verwendet, wird OMT^{2+} auch im Dunkeln in hervorragender Ausbeute gebildet.^[15]

Das intensiv farbige OMT^{2+} -Ion ist in Dichlormethan bei Raumtemperatur sehr stabil. Dunkelrote Einkristalle seines Hexachloroantimonats konnten bequem durch langsame Diffusion von Toluol in eine Lösung des Dikations bei -23°C erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse beweist die hexacyclische Struktur von OMT^{2+} (Abbildung 2). Anstatt des sattelförmigen Achtrings der neutralen Form liegt in der oxidierten ein *cis*-verknüpftes Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst vor. Die Zweielektronenoxidation von OMT führt zur spontanen Bildung einer C-C-Bindung zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen C1 und C5 gegenüberliegender Phenylenringe (C1-C5 = 1.56 Å, Abbildung 3)^[16]. Mit dieser Bindungsbildung gehen eine Rehybridisierung ($\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$) von C1 und C5^[17] und die Bildung eines Paares kationischer Cyclohexadienylringe einher, die eine beträchtliche chinoidale Verzerrung aufweisen.^[18]

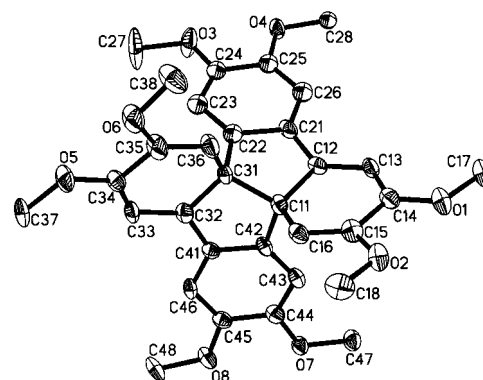


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des hexacyclischen OMT^{2+} (die Wasserstoffatome und das SbCl_6^- -Gegenion sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

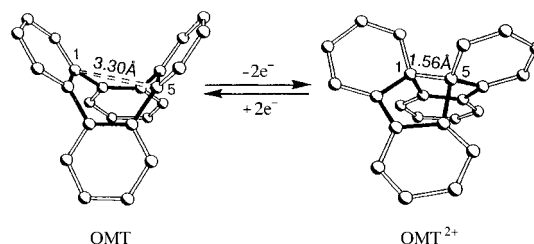


Abbildung 3. Strukturänderung bei der Oxidation von OMT zu OMT^{2+} . Im Dikation sind C1 und C5 des OMT-Achtrings durch eine C-C-Bindung verknüpft. C1 und C5 sind in Abbildung 2 als C11 bzw. C31 bezeichnet.

Die Reversibilität der redoxgesteuerten Strukturänderung (Abbildung 3) wurde durch voltammetrische Untersuchungen nachgewiesen. Das Cyclovoltammogramm der Oxidation von OMT ist irreversibel (Abbildung 4a), wobei das anodische Spitzenpotential bei $E_{\text{ox}} = 1.25$ V (vs. SCE) der Oxidation von OMT zu OMT^{2+} und das kathodische Spitzenpotential bei $E_{\text{red}} = 0.25$ V (vs. SCE) der Reduktion von OMT^{2+} zu OMT entspricht.^[7] Diese Zuweisung wird durch das irreversible Cyclovoltammogramm der Reduktion von OMT^{2+} (hergestellt durch Oxidation von OMT mit zwei Äquivalenten $\text{NO}[\text{PF}_6]$) bestätigt, das identische Spitzenpotentiale aufweist (Abbildung 4b). Beide in Abbildung 4 dargestellten

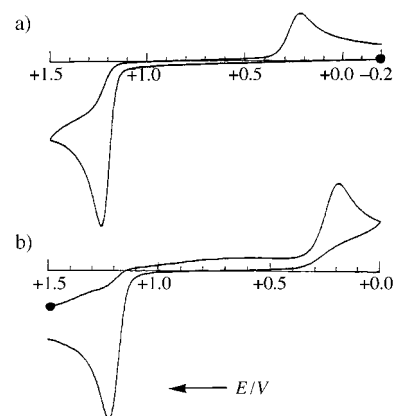
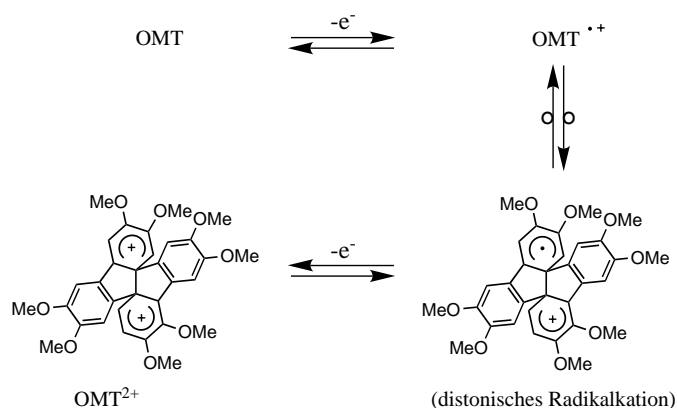


Abbildung 4. a) Cyclovoltammogramm von 5 mM OMT (erster Durchlauf, positiver Vorschub) und b) Cyclovoltammogramm von 5 mM $\text{OMT}^{2+}(\text{PF}_6^-)$ (erster Durchlauf, negativer Vorschub) in wasserfreiem, 0.2 M $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ enthaltendem Dichlormethan bei 25 °C und einer Vorschubgeschwindigkeit von $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

Cyclovoltammogramme können mindestens hundertmal ohne Anzeichen einer Zersetzung wiederholt werden. Dieses elektrochemische Verhalten ist bezeichnend für ein chemisch reversibles, aber elektrochemisch irreversibles Redoxsystem.^[19]

Die Cyclovoltammogramme können leicht simuliert werden,^[20] wenn man einen aus den spektroskopischen und Strukturdaten abgeleiteten ECE-Mechanismus (Schema 1)^[21] zugrunde legt. Hierbei wird zunächst in einer Einelektronen-oxidation ein Radikalkation gebildet, das unter Bildung einer



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der Oxidation von OMT zum Dikation.

intramolekularen C-C-Bindung in ein distonisches Radikalkation übergeht.^[22] In diesem umgelagerten Radikalkation ist die Abtrennung eines zweiten Elektrons bei niedrigerem Potential^[23] begünstigt, was schließlich zur Bildung des stabilen Dikations OMT²⁺ führt.

Die einfache, elektrochemisch gesteuerte Umwandlung $\text{OMT} \rightleftharpoons \text{OMT}^{2+}$ (Abbildung 3) nach einer Zweielektronen-Redoxreaktion erfüllt die drei wichtigsten Kriterien für den Aufbau molekularer Schalter, nämlich Bistabilität, Reversibilität und – wegen der auffälligen Farbänderung – gute Erkennbarkeit.

Experimentelles

Synthese von OMT: Kristallines 2,2'-Dibrom-3,4,3',4'-tetramethoxybiphenyl wurde aus 1,2-Dibrom-3,4-dimethoxybenzol (hergestellt aus Veratrol) und *n*-Butyllithium nach einem Standardverfahren erhalten.^[24] [Schmp. 151–152 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.87 (s, 6H), 3.92 (s, 6H), 6.77 (s, 2H), 7.12 (s, 2H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 56.31, 56.36, 114.07, 115.22, 134.13, 148.15, 149.26; GC-MS: *m/z*: 432 [*M*⁺]]. Die weitere Umsetzung verlief nach einer bekannten Methode:^[25] 2,2'-Dibrom-3,4,3',4'-tetramethoxybiphenyl (7.58 g, 17.5 mmol) wurde in wasserfreiem Diethylether (200 mL) suspendiert. Bei –78 °C wurde eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (15.5 mL, 38.6 mmol) tropfenweise zugegeben. Die dunkelgelbe Mischung wurde 1 h gerührt und danach mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid (4.7 g, 35 mmol) versetzt. Das resultierende grüne Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 12 h gerührt. Die wässrige Aufarbeitung lieferte einen gelben Rückstand, der über Kieselgel mit Ether/Dichlormethan (1/1) als Eluens filtriert wurde. Das erhaltene Produkt (OMT zusammen mit ca. 10 % 2,3,6,7-Tetramethoxybiphenyl) wurde durch Umkristallisieren aus Ether gereinigt. Reines OMT wurde in Form hellgelber Prismen erhalten (1.7 g, 46 %). Schmp. 260–262 °C (aus Ether); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.82 (s, 24H), 6.66 (s, 8H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 55.99, 112.42,

134.02, 147.85; GC-MS: *m/z*: 544 [*M*⁺]; Elementaranalyse: C₃₂H₃₂O₈: gef. (ber.): C 70.28 (70.57), H 5.52 (5.92).

Kristallstrukturanalyse: Die Intensitätswerte wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Detektor unter Verwendung von MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei –150 °C bestimmt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden^[26] gelöst und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert.

Kristalldaten für OMT: Ein geeigneter Kristall (Abmessungen: 0.8 × 0.6 × 0.5 mm) eines 2:1-Komplexes aus OMT und 2,3,6,7-Tetramethoxybiphenyl wurde durch Umkristallisieren aus Ethanol/Dichlormethan bei 0 °C erhalten: [2C₃₂H₃₂O₈ · C₁₆H₁₆O₄], *M_r* = 1361.44, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 11.2651(2), *b* = 12.4218(3), *c* = 13.3150(2) Å, α = 96.350(1), β = 109.833(1), γ = 92.559(1)°, ρ_{ber.} = 1.303 Mg m^{–3}, *V* = 1735.20(6) Å³, *Z* = 1, 25 533 gemessene Reflexe, darunter 15 301 symmetrisch nicht äquivalente, *R*1 = 0.0718 und *wR*2 = 0.1288 für 15 286 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*).

Kristalldaten für OMT²⁺: Ein geeigneter Kristall (Abmessungen: 0.3 × 0.2 × 0.15 mm) wurde durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung von OMT²⁺ in Dichlormethan bei –23 °C erhalten: [C₃₂H₃₂O₈ · 2SbCl₆ · 2CH₂Cl₂], *M_r* = 1383.33, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/c, *a* = 17.1786(10), *b* = 10.0095(5), *c* = 29.460(2) Å, β = 90.577(1)°, ρ_{ber.} = 1.814 Mg m^{–3}, *V* = 5065.4(5) Å³, *Z* = 4, 30 818 gemessene Reflexe, darunter 12 612 symmetrisch nicht äquivalente, *R*1 = 0.0741 und *wR*2 = 0.1431 für 12 563 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*).

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-133990 und CCDC-133991“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 1. September 1999 [Z13951]

- a) L. Fabbri, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 198; b) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267, zit. Lit.; c) R. Rathore, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1585.
- a) W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60; b) J.-M. Tour, J. Schumm, D. L. Pearson, *Macromolecules* **1994**, 27, 2348; c) D. K. Das-Gupta in *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**, S. 47–71; d) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350; e) D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, 245, 843.
- a) H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1399; b) M. Takeshita, C. F. Soong, M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7717; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154.
- a) D. J. Cardenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11980; b) T. Suzuki, H. Takahashi, J.-I. Nishida, T. Tsuji, *Chem. Commun.* **1998**, 1331; c) T. Suzuki, M. Kondo, T. Nakamura, T. Fukushima, T. Miyashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 2325.
- a) P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mathersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3951, zit. Lit.; b) R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10863.
- Das scheibenförmige Hexamethoxytriphenylen ist planar und wurde wegen seiner flüssigkristallinen Eigenschaften eingehend untersucht. Dagegen wurde das homologe Octamethoxytetraphenylen (OMT) bisher nicht beschrieben.
- Die durch elektrochemische Oxidation von OMT erhaltene, dunkelrote Lösung war EPR-inaktiv. Sowohl durch elektrochemische Reduktion als auch durch eine Behandlung mit Zinkstaub konnte OMT quantitativ zurückerhalten werden.
- Radikalkationensalze, die sich von anellierten Hydrochinonethern ableiten (*E*_{red}⁰ = 1.1–1.3 V vs. SCE), sind nützliche Einelektronen-Oxidationsmittel: R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1994**, 60, 4399.

- [9] E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4962.
- [10] R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5847.
- [11] Das kristalline Hexachloroantimonat des stabilen Radikalkations von 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydronaphthacen ($E_{\text{red}}^0 = 1.34$ V vs. SCE) wurde durch Umsetzen der neutralen Verbindung mit $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ erhalten: R. Rathore, P. Le Magueres, J. K. Kochi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Die Stöchiometrie in Gleichung (2) wurde auch durch Coulometrie bei konstantem Potential (1.25 V vs. SCE) bei 0 °C in Dichlormethan bestätigt (0.2 M Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat als Leitsalz).
- [13] Das freigesetzte NO-Gas wurde durch UV/Vis- und IR-Spektroskopie identifiziert; siehe Lit. [8, 9].
- [14] Photoangeregtes Chloranil ist ein starkes Einelektronen-Oxidationsmittel ($E_{\text{red}}^0 = 2.15$ V vs. SCE) und oxidiert zahlreiche aromatische Verbindungen zu Radikalkationen: R. Rathore, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11468.
- [15] Siehe: R. Rathore, J. K. Kochi, *Acta. Chem. Scand.* **1998**, *52*, 114.
- [16] Die Methoxygruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.
- [17] Die Bindungswinkel [°] um C11 und C31 in OMT^{2+} : C12-C11-C31 105.2, C12-C11-C42 112.6, C16-C11-C12 114.7, C16-C11-C42 106.4, C16-C11-C31 116.8, C42-C11-C31 100.5, C32-C31-C11 105.1, C32-C31-C22 106.5, C36-C31-C32 114.1, C36-C31-C11 117.8, C36-C31-C22 110.7, C11-C31-C22 101.3.
- [18] Zur Definition von chinoidaler Verzerrung siehe: R. Rathore, S. V. Lindeman, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6931.
- [19] a) M. Horner, S. Hünig, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6122; b) R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8630.
- [20] D. K. Gosser, P. H. Rieger, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1159. Ein Fortran-Ausdruck oder die PC-Version (Turbo Pascal 5) des Programms sind bei D. K. Gosser, City College, City University of New York, erhältlich. Prof. Gosser hat uns dankenswerterweise eine Kopie der PC-Version überlassen.
- [21] Andere (oxidative) Synthesen von Biarylen laufen möglicherweise nach einem ähnlichen ECE-Mechanismus ab: A. Ronlan, O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7132.
- [22] Das Auftreten distonischer Radikalkationen in Synthesen von Biarylen wurde schon häufig beschrieben: O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1984**, *20*, 55, zit. Lit. Die Bildungsgeschwindigkeit des distonischen Radikalkations (siehe Schema 1) wurde auf $k > 10^6 \text{ s}^{-1}$ geschätzt. Grundlage hierfür waren zeitaufgelöste Absorptionsmessungen bei Elektronentransferlöschung von photoangeregtem Chloranil (siehe Lit. [14]). So zeigte das Transientspektrum, das 1 μs nach der Laseranregung (10 ns) von Chloranil (8 mm) in Gegenwart von OMT (10 mm) aufgenommen wurde, eine Absorptionsbande bei 450 nm mit einer Schulter bei 420 nm. Neben dieser für das Chloranil-Radikalanion charakteristischen Bande traten bei 370 nm und ungefähr 660 nm (schwach, breit) zwei weitere Banden auf, die unter Vorbehalt dem distonischen Radikalkation zugeordnet wurden, da die charakteristischen Absorptionen der Radikalkationen von Dimethoxybenzolen und methoxylierten Biphenylen fehlten (siehe: T. Shida, *Electronic Absorption Spectra*, Elsevier, New York, **1988**).
- [23] Radikale vom Cyclohexadienyl-Typ werden bekanntlich bei ungefähr 0 V (vs. SCE) oxidiert: O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1984**, *20*, 55; siehe auch: R. C. Haddon, S. V. Chichester, S. M. Stein, J. H. Marshall, A. M. Muijsce, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 711.
- [24] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 447.
- [25] M. Iyoda, S. M. Humayun, A. Vorasingha, Y. Kuwatani, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5393.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität von Göttingen, **1986**.

Direkte Beobachtung eines chiralen Phasenüberganges in einer zweidimensionalen Molekülschicht**

Matthias Böhringer,* Wolf-Dieter Schneider und Richard Berndt

Stereospezifische Wechselwirkungen zwischen den Enantiomeren eines chiralen Moleküls können zur spontanen Trennung einer racemischen Mischung in die enantiomerenreinen Bestandteile führen.^[1] In dreidimensionalen Systemen ist die Bildung solcher Konglomerate eher die Ausnahme als die Regel. In den meisten Fällen kristallisiert eine racemische Mischung entweder als Racemat mit einer Einheitszelle, die aus der gleichen Anzahl an Molekülen entgegengesetzter Händigkeit besteht, oder als Festkörper mit statistischer Verteilung der Enantiomere auf die Gitterplätze. Es wurde erstmalig von Stewart und Arnett postuliert, dass eine Einschränkung der Moleküle auf zwei Dimensionen (2D) die chiralen Wechselwirkungen zwischen Enantiomeren verstärken kann.^[2] Die überwiegende Zahl von 2D-Systemen, die bislang experimentell im Hinblick auf eine spontane Brechung der chiralen Symmetrie untersucht wurden, sind Langmuir-Filme amphiphiler Moleküle mit einem oder mehreren asymmetrischen C-Atomen.^[2–7] Eckhardt et al. beobachteten mit dem Rasterkraftmikroskop die Bildung enantiomorpher molekularer Strukturen aus der racemischen Mischung eines chiralen Amphiphils und schlossen daraus auf chirale Segregation.^[4] Jedoch kann bereits die chirale Stapelung achiraler Moleküle zu enantiomorphen Strukturen führen.^[8–12] Die Beobachtung händiger supramolekularer Strukturen allein ist daher nicht hinreichend, um auf chirale Phasentrennung zu schließen.

Ein unmittelbarer Beweis für chirale Segregation ist die direkte Bestimmung der molekularen Händigkeit an Einzelmolekülen. Das Rastertunnelmikroskop (RTM) wurde erfolgreich eingesetzt, um die Konformation und Chiralität von Molekülen zu bestimmen.^[13, 14] Lopinski et al. konnten die absolute Konfiguration der Liganden an einem chiralen Zentrum bestimmen.^[14] Mit derselben Methode gelang es De Feyter et al., die Positionen asymmetrischer C-Atome innerhalb homochiraler Domänen eines Terephthalsäurederivates zu lokalisieren.^[15] Im Folgenden beschreiben wir erstmalig die direkte Beobachtung eines chiralen Phasenübergangs von einem Konglomerat bei niedrigen in ein Racemat bei hohen Molekülbedeckungen. Die Händigkeit

[*] Dr. M. Böhringer,^[†] Prof. Dr. W.-D. Schneider
Institut de Physique de la Matière Condensée
Université de Lausanne
1015 Lausanne (Schweiz)
Prof. Dr. R. Berndt
Christian-Albrechts-Universität Kiel
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

[†] Neue Adresse:
Robert Bosch GmbH, RtW1/FIWI4
Postfach 1342, 72703 Reutlingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7121-35-1593
E-mail: Matthias.Boehringner@de.bosch.com

[**] Die Autoren danken K. Morgenstern, F. Mauri, A. de Vita, und R. Car für hilfreiche Diskussionen.