

auch kovalente Derivate, d.h. Isomere, in denen beide Cl-Atome an Se-Atome gebunden sind, hergestellt werden konnten<sup>[3,4]</sup>. **1d** könnte also ebenfalls ionisch oder kovalent aufgebaut sein. Die thermische Instabilität von **1d** im Vergleich zur Stabilität der anderen Verbindungen der Reihe ist wahrscheinlich auf die labile NSeN-Gruppierung zurückzuführen. Deshalb sollten Proben von **1d**, wie bereits erwähnt<sup>[1,5]</sup>, bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden, um die Abspaltung von Chlor zu vermeiden.

Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß es weder gelingt,  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  durch Umsetzung mit  $\text{AgAsF}_6$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  in die bekannte Verbindung  $[\text{Se}_3\text{N}_2](\text{AsF}_6)_2$ <sup>[1,8]</sup> umzuwandeln, noch möglich ist,  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}^+$ -Salze durch Behandlung von  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  mit Chlorid-Acceptoren in Dichlormethan oder flüssigem  $\text{SO}_2$  herzustellen. Dies dürfte in beiden Fällen auf die Unlöslichkeit von  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  in den genannten Solventien zurückzuführen sein.

### Experimentelles

Unter trockenem  $\text{N}_2$  wurde eine Lösung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2]\text{Se}$  [17] (0.200 g, 0.5 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) zu einer Mischung aus  $\text{Se}_3\text{Cl}_2$  (0.0345 g, 0.15 mmol) und  $\text{SeCl}_4$  (0.143 g, 0.65 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Innerhalb von 20 h wurde die dunkelrote Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen ( $3 \times 5$  mL). 0.16 g (0.48 mmol)  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  **1d** wurden erhalten (Ausbeute 95%). Elementaranalyse: Ber.: Cl 21.12, N 8.34, Se 70.54%; gef.: Cl 20.73, N 9.02, Se 70.44%. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 829 (s), 584 (s), 571 (sh), 555 (vs), 424 (w).

Eingegangen am 12. Juni 1992 [Z 5402]

- [1] T. Klapötke in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steddel), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 409–427.
- [2] a) W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 102; b) A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1767; T. Chivers in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 793–870.
- [3] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1251.
- [4] A. Haas, J. Kasprzak, K. Angermann, P. Betz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, S. Werner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1895.
- [5] K. Dehncke, F. Schmock, K. F. Köhler, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 577.
- [6] Tatsächlich wurde die Umsetzung von Diselenidchlorid mit Trimethylsilylazid bereits früher beschrieben. Dabei wurde die Bildung einer explosiven, blau-schwarzen Se-N-Verbindung beobachtet: F. A. Kennett, G. K. MacLean, J. Passmore, M. N. S. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 851.
- [7] R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2188.
- [8] T. Chivers, P. W. Codding, W. G. Laidlaw, S. W. Liblong, R. T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1186.
- [9] S. Vogler, M. Schäfer, K. Dehncke, Z. Anorg. Allg. Chem. **1991**, 606, 73.
- [10] a) K. B. Sharpless, T. Mori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 269; b) M. Herberhold, W. Jellen, Z. Naturforsch. B **1986**, 41, 144.
- [11] F. Fockenberg, A. Haas, Z. Naturforsch. B **1986**, 41, 413.
- [12] J. Siivari, R. S. Laitinen, Y. Hiltunen, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, 65, 177, sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Achtung: Nach Lit. [5] läßt sich das Produkt problemlos bei Raumtemperatur handhaben. Nach unseren Erfahrungen ist das trockene Pulver extrem gefährlich und explodiert beispielsweise bei Kontakt mit einem Metallspatel. Man bewahrt es daher am besten in einem wasserfreien Kohlenwasserstoff auf.
- [14] In Lit. [5] wurden keine Werte aus Elementaranalysen angegeben.
- [15] Um die Explosionsgefahr beim Umgang mit dem schwarzen Pulver auf ein Minimum zu reduzieren, wurde eine ausgewogene Probe vor jeder Analyse mit Nujol vermischt. Chlorid wurde gravimetrisch an Proben der Größenordnung 100–300 mg entsprechend der in Lit. [16] angegebenen Vorgehensweise bestimmt. Elementaranalyse: Ber.: Cl 21.12, N 8.34, Se 70.54%; gef.: Cl 20.09, N 7.45, Se 72.68%. Dies sind Mittelwerte aus zwei (Se und Cl) und drei Bestimmungen (N). Um zufriedenstellende Analysenwerte zu erhalten, ist es unabdinglich erforderlich, frisch hergestellte Proben zu verwenden. Ältere Proben ergeben zu niedrige Chlorgehalte, z.B. 13.4 und 15.8 % für zwei Wochen alte Proben.
- [16] C. W. Cooper in *Selenium* (Hrsg.: R. A. Zingaro, C. W. Cooper), Van Nostrand Reinhold, New York, **1974**, S. 615.
- [17] M. Björgvinnsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5140.
- [18] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1415.

### Arborole aus vielen lumineszierenden und redoxaktiven Übergangsmetallkomplexfragmenten\*\*

Von *Scolastica Serroni, Gianfranco Denti\**,  
*Sebastiano Campagna\*, Alberto Juris, Mauro Ciano*  
und *Vincenzo Balzani\**

Die Entwicklung von Strategien zur Synthese sehr großer Moleküle, Übermoleküle und Überkomplexe („Nanostrukturen“) mit spezifischer Funktionalität ist eine der Herausforderungen der heutigen Chemie<sup>[1]</sup>. „Kaskadenmoleküle“<sup>[2–4]</sup>, die auch als Arborole oder Dendrimere bezeichnet werden, sind in diesem Zusammenhang besonders faszinierend. Wir haben eine Methode entwickelt, um Übergangsmetallkomplex-Arborole mit interessanten photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften darzustellen, und berichten hier über unsere Synthesestrategie und die Eigenschaften eines lumineszierenden und redoxaktiven Arborols, das 22 Metallkomplexeinheiten enthält.

Die beschriebenen Arborole sind mehrkernige Metallkomplexe mit  $\text{Ru}^{II}$  als Metall-Ion, 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazin (2,3-dpp) als Brückenligand und 2,2'-Bipyridin (bpy) als endständigem Ligand (Abb. 1). Eine Erweiterung auf andere Metall-Ionen, z.B.  $\text{Os}^{II}$ , Brückenliganden, z.B. 2,5-dpp, und endständige Liganden, z.B. 2,2'-Bischinolin, ist leicht möglich<sup>[5]</sup>.

Die Synthesemethode, die in Schema 1 erläutert wird (Symbole siehe Abb. 1), nutzt die sukzessive Einführung und Entfernung einer Schutzgruppe, wobei der Komplex zum einen als Ligand, zum anderen als Metall aufgefaßt werden kann<sup>[5, 6]</sup>. Der erste Schritt ist die Darstellung eines

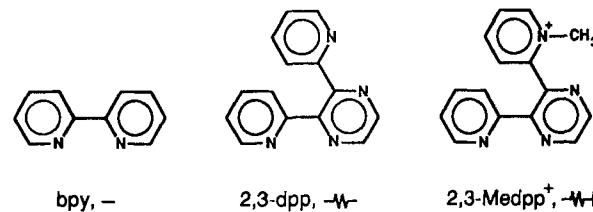


Abb. 1. Formeln, Abkürzungen und graphische Symbole der Liganden.

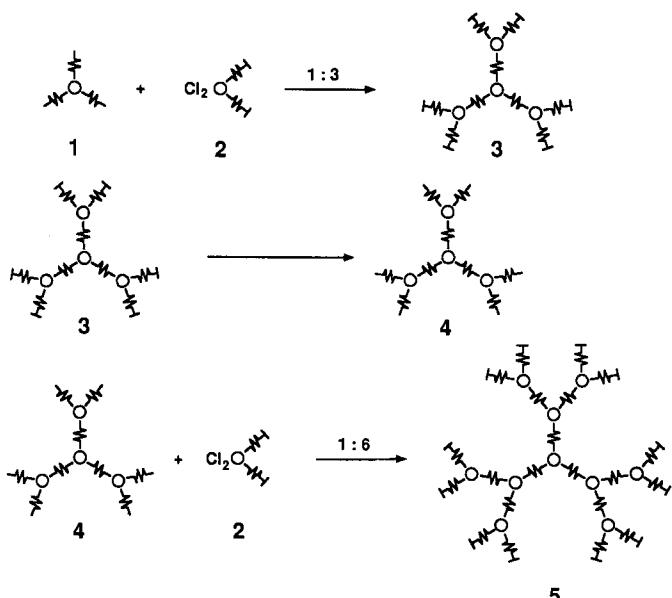
„Komplex-Ligand“-Kerns,  $[\text{Ru}(2,3-\text{dpp})_3]^{2+}$  **1**, der drei freie Chelatkoordinationsstellen enthält. An jede dieser Stellen läßt sich ein gabelförmiges Komplexfragment koordinieren (Schema 1, oben), wobei der neue Komplex  $[\text{Ru}(2,3-\text{Medpp})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  **2** als Baugruppe verwendet wird (2,3-Medpp<sup>+</sup> siehe Abb. 1). **2** enthält zwei leicht austauschbare  $\text{Cl}^-$ -Liganden und zwei Brückenliganden, deren spätere Koordinationsstellen durch Methylierung geschützt sind. Die Reaktion von **1** mit **2** führt zu dem neuen vierkernigen Metallkomplex **3** (erste Generation unserer Arborole). Die Entfernung der Schutzgruppen an den sechs äußeren Chelat-

[\*] Prof. Dr. G. Denti, Dr. S. Serroni  
Laboratorio di Chimica Inorganica  
Istituto di Chimica Agraria dell'Università  
I-56124 Pisa (Italien)

Dr. S. Campagna  
Dipartimento di Chimica Inorganica e Struttura Molecolare  
dell'Università  
I-98166 Messina (Italien)  
Prof. Dr. V. Balzani, Prof. Dr. A. Juris, Dr. M. Ciano  
Dipartimento di Chimica dell'Università  
und Istituto FRAE-CNR  
I-40126 Bologna (Italien)

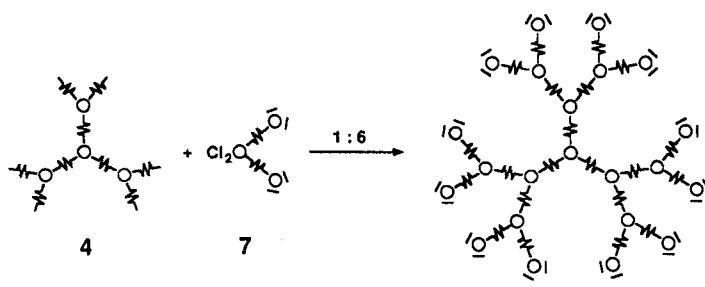
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine II und Forschungsprojekt 91.03355-CT03) gefördert. Wir danken V. Cacciari für die technische Unterstützung.

koordinationsstellen von **3** (Schema 1, Mitte) ergibt Verbindung **4**, an die nun sechs weitere Baugruppen **2** koordiniert werden können, wobei die „zweite Generation“, die Verbindung **5** (Schema 1, unten) entsteht. Im Prinzip kann dieses Verfahren zum Aufbau von noch größeren Strukturen wiederholt werden. Ersatz der Brückenliganden der Baugruppe **2** durch einfache Chelatliganden, z.B. bpy, führt in den zu **3** und **5** führenden Reaktionen zu Verbindungen, die „steril“ sind und nicht weiter als „Kerne“ für größere Strukturen dienen können.



Schema 1. Die Kreise symbolisieren Rutheniumatome. Die anderen Symbole sind in Abbildung 1 erläutert.

Um die Durchführbarkeit der in Schema 1 skizzierten Synthesestrategie zu untersuchen, haben wir den 22kernigen<sup>[7]</sup> Metallkomplex **6** (Schema 2) dargestellt, der nach unserer Kenntnis der bisher größte Übergangsmetallkomplex des Werner-Typs ist. **1** wird wie beschrieben synthetisiert<sup>[5a, 8]</sup>. **2** wird durch Reaktion von 2,3-Medpp<sup>[19]</sup> mit  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Wasser/Ethanol 1:2 (v/v) in Gegenwart eines siebenfachen Überschusses LiCl erhalten (Ausbeute 90% nach Reinigung durch Gelpermeationschromatographie (GPC)). Die Reaktion von **2** mit **1** (Molverhältnis 3:1; Wasser/Ethanol 1:2; Vorbehandlung mit  $\text{AgNO}_3$ ) ergibt **3** in 70% Ausbeute nach Reinigung. Demethylierung der endständigen chelatbildenden Liganden von **3** (wasserfreies  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) im großen Überschuss, Rückfluß) führt zu **4** (Ausbeute 60% nach Reinigung). Die neuen Verbindungen **2–4** wurden durch ihre Elementaranalysen (als  $\text{PF}_6^-$ -Salz), NMR-, IR-, UV/VIS- und Lumineszenzspektren sowie Leitfähigkeiten und elektrochemisches Verhalten charakterisiert<sup>[10]</sup>. Die Reaktion von **4** mit der dreikernigen Baugruppe  $[\text{Ru}\{\mu\text{-}2,3\text{-dpp}\}\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$  **7**<sup>[19]</sup> ergibt schließlich **6** mit 73% Ausbeute nach Reinigung (Schema 2)<sup>[13, 14]</sup>. Ohne das Gegenion  $\text{PF}_6^-$  besteht **6** aus 1090 Atomen, hat eine relative Molekülmasse von 10890 und eine ungefähre Größe von 5 nm. Das Absorptionsspektrum erstreckt sich über den gesamten UV/VIS-Bereich ( $\epsilon = 681\,500\,\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei 284 nm und  $202\,400\,\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei 542 nm). **6** zeigt, wie erwartet, eine Lumineszenzbande für die außenstehenden  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\{\mu\text{-}2,3\text{-dpp}\}]^{2+}$ -Einheiten<sup>[5, 11e, f]</sup>, deren Maximum in Acetonitril bei Raumtemperatur bei 784 nm und im Methanol/Ethanol-Glas (4:1 (v/v)) bei 77 K bei 730 nm gefunden wird. Bei der elektrochemischen Oxidation wird ein „zwölffacher“ Ein-



Schema 2.

elektronenpeak bei 1.52 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) ( $\Delta E_p = 220\text{ mV}$ ) beobachtet, wie es für die Oxidation der zwölf gleichen und nur schwach wechselwirkenden äußeren Einheiten erwartet wird<sup>[5b, 17]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit haben wir eine allgemein anwendbare Synthesestrategie zur Darstellung von lumineszierenden und redoxaktiven Arborolen aus Übergangsmetallkomplexfragmenten entwickelt. Werden als Baugruppen verschiedene Komponenten gewählt, z.B.  $[\text{Cl}_2\text{Os}(2,3\text{-Medpp})_2]^{2+}$  oder  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(2,5\text{-Medpp})_2]^{2+}$  anstelle von **2**, wird es möglich sein, Arborole mit konzentrischen Schalen verschiedener chemischer Natur zu synthetisieren<sup>[5b]</sup>. Damit lassen sich Verbindungen mit hohem Ordnungsgrad aufbauen, die für das Design photochemischer molekularer Funktionseinheiten<sup>[18]</sup>, z.B. zur Umwandlung von Sonnenenergie<sup>[19]</sup>, verwendet werden könnten.

Eingegangen am 1. Juli 1992 [Z 5443]

- [1] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; b) *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Woltjen), North Holland, Amsterdam, **1988**; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; d) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [2] E. Buchlein, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155; siehe auch: H.-B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, Nr. 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 12 (Highlight).
- [3] Neuere Arbeiten: a) T. Nagasaki, M. Ukon, S. Arimori, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 608; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1178; c) C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583; d) K. R. Gopidas, A. R. Leheny, G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *ibid.* **1991**, *113*, 7335; e) K. Shahrai, H. Hart, *ibid.* **1990**, *112*, 3687.
- [4] Übersichtsartikel: D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138.
- [5] a) S. Campagna, G. Denti, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1500; b) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944; c) G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, V. Ricevuto, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 507.
- [6] G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Helvetica Chimica Acta Verlag und VCH, Basel bzw. Weinheim, **1992**, S. 153.
- [7] 22kernig = docosanuclear; siehe P. B. Block, W. H. Powell, W. C. Ferrelus, *Inorganic Chemical Nomenclature*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**.
- [8] K. J. Brewer, W. R. Murphy, Jr., S. R. Spurlin, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 882.
- [9] S. Serroni, G. Denti, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [10] NMR:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** und **3** in  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$  zeigen zahlreiche Signale zwischen  $\delta = 4.20$  und 4.47, die den *N*-Methylgruppen verschiedener Stereoisomere der Probe zugeordnet werden können. Diese Signale verschwinden nach Demethylierung vollständig und lassen sich auch in **4** nicht nachweisen. Leitfähigkeiten ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $1.0 \times 10^{-3}\text{ M}$  Lösungen in Acetonitril, 20°C): **2**, 364.0; **3**, 874.7; **4**, 472.3. IR [5, 9, 11]: Die charakteristischen Banden liegen für die verbrückenden 2,3-dpp-Liganden als System von vier Banden zwischen 1470 und 1390  $\text{cm}^{-1}$ , für die nicht verbrückenden bei 990  $\text{cm}^{-1}$  und für die *N*-methylierten bei 1626  $\text{cm}^{-1}$ . UV/VIS-Spektren (Acetonitril) [5, 11]: Innerligandbanden des 2,3-dpp-Liganden:  $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}])$ : **2**, 304 (25100); **3**, 296 (13700); **4**, 264 (10800); Metall-Ligand-CT-Bande:  $\lambda_{\max} [\text{nm}]$

( $\epsilon [M^{-1}cm^{-1}]$ ): **2**, 575 (8490); **3**, 456 (42600); **4**, 461 (38200). Lumineszenz bei 298 K (in Acetonitril) [**5**]:  $\lambda_{max}$  [nm]: 3, 714; **4**, 722; bei 77 K in Methanol/Ethanol 4:1 (v/v) [**5**]:  $\lambda_{max}$  [nm]: 3, 700; **4**, 698. Verbindung **2** luminesziert nicht. Elektrochemische Oxidation (Potentiale [V] vs SCE; Anzahl der umgesetzten Elektronen;  $\Delta E_p$  [mV]) [12]: **2**: +0.63, 1, 70, 3: +1.70, 3, 110; die elektrochemische Analyse von **4** wurde durch Adsorption der Verbindung an den Elektroden verhindert.

- [11] a) Y. Fuchs, S. Lofters, T. Dieter, W. Shi, R. Morgan, T. C. Strekas, H. D. Gafney, A. D. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 269; b) W. R. Murphy, Jr., K. J. Brewer, G. Gettliffe, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 81; c) K. Kalyanasundaram, M. K. Nazeeruddin, *ibid.* **1990**, *29*, 1888; d) T. S. Akasheh, I. Jibril, A. M. Shram, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 171; e) G. Denti, S. Campagna, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4750; f) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *ibid.* **1991**, *30*, 3728.
- [12] Als Lösungsmittel wurde Acetonitril und als Leitsalz Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat verwendet. Die Cyclovoltammogramme wurden gewöhnlich mit einer Scangeschwindigkeit von  $20\text{ mVs}^{-1}$  aufgenommen. Die Differentialpulsvoltammetrie wurde mit einer Scangeschwindigkeit von  $20\text{ mVs}^{-1}$  bei einer Pulshöhe von 50 mV und einer Dauer von 50 ms ausgeführt. Referenz war Ferrocen ( $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ ). Die „Mehrerelektronenatur“ einiger Peaks wurde, wie in [5b] beschrieben, nachgewiesen.
- [13]  $[\text{Ru}(\mu\text{-2,3-dpp})\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_4$  **7** (0.084 g, 0.042 mmol), gelöst in Wasser/Ethanol 1:1 (v/v) (5 mL), wurde mit Silbernitrat (0.014 g, 0.084 mmol) behandelt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von  $[\text{Ru}(\mu\text{-2,3-dpp})\text{Ru}(2,3\text{-dpp})_2](\text{PF}_6)_8$  **4** (0.025 g, 0.007 mmol) in Ethylenglykol (3 mL) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sieben Tage unter Rückfluss gekocht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch wiederholtes Zentrifugieren wurde AgCl abgetrennt, die Mutterlauge im Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt und festes  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  im Überschuss (in 2 mL Methanol und 10 mL Diethylether) zugesetzt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und dann durch GPC an Sephadex G-75 mit Acetonitril als Laufmittel gereinigt. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer auf 2 mL eingeengt und das Produkt **6** durch Zugabe von Diethylether (15 mL) als ilariotes Pulver ausgefällt. Ausbeute: 0.086 g (73%) nach Reinigung. Anal. ber. mit  $25\text{H}_2\text{O}$ : C 36.2, H 2.6, N 10.0; gef. C 35.9, H 2.3, N 10.4. Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ] ( $1.0 \times 10^{-3}\text{ M}$  Lösung in Acetonitril, 20 °C): 2297.4. IR: System von vier Banden zwischen 1470 und 1390  $\text{cm}^{-1}$ , typisch für verbrückendes 2,3-dpp. Die für nicht-verbrückendes 2,3-dpp charakteristische Bande bei 990  $\text{cm}^{-1}$  wird nicht gefunden.

- [14] Prinzipiell existieren von den Komplexen **1–7** verschiedene Isomere abhängig von der Anordnung der Liganden um die Metall-Ionen. Eine sorgfältige Analyse des 2D-COSY-400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der  $[\text{Ru}(2,3\text{-dpp})]^2+$ -Vorstufe, die eine vollständige Zuordnung aller Signale ermöglichte [15], hat ergeben, daß das gereinigte Material als Gemisch der *mer*- und *fac*-Isomere vorliegt, wobei das *mer*-Isomer mit 92% überwiegt. Der Oligometallkomplex kann infolge der Tatsache, daß jedes Metallzentrum auch ein stereogenes Zentrum ist, ein Gemisch verschiedener Diastereomere sein. Aus diesem Grund sind Strukturuntersuchungen an diesen Systemen schwierig [11e]. Die Unterschiede, die sich durch die Anwesenheit isomerer Spezies ergeben, sollten sich in den hier beschriebenen elektrochemischen und spektroskopischen Ergebnissen nicht bemerkbar machen [16].
- [15] G. Predieri, C. Vignali, G. Denti, S. Serroni, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [16] R. Hage, A. H. J. Dijkhuis, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, B. E. Buchanan, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2185.
- [17] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.
- [18] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, England, **1991**, Kapitel 12.
- [19] a) R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7099; b) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.

## Hocheffiziente Synthese von Lipiden mit Riesenringen\*\*

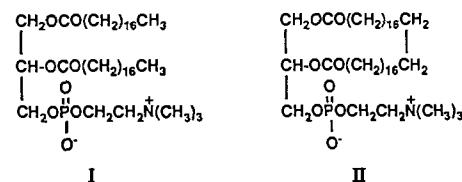
Von Fredric M. Menger\*, Stephen Brochini und Xiangyang Chen

Phospholipide sind ein Hauptbestandteil biologischer Membranen. Sie enthalten zwei Alkylketten mit je 14–18 Kohlenstoffatomen (siehe z.B. **I**). Da die Ketten nur an

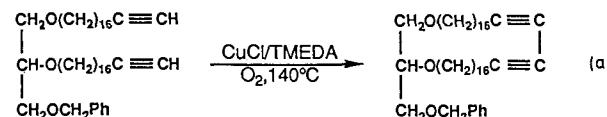
[\*] Prof. Dr. F. M. Menger, S. Brochini, X. Chen  
Department of Chemistry, Emory University  
Atlanta, GA 30322 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dow Chemical Co. und den National Institutes of Health gefördert.

den Esterenden verknüpft sind, haben sie innerhalb der Membrandoppelschicht eine gewisse Beweglichkeit, aufgrund derer sie sich verbiegen, umorientieren und miteinander in Wechselwirkung treten können<sup>[1]</sup>. Wir fragten uns nun, wie sich das Membranverhalten, z.B. die thermotropen Eigenschaften<sup>[2]</sup> und die Permeabilität<sup>[3]</sup> ändert, wenn die beiden freien Enden der Alkylketten wie in **II** verbunden werden und unabhängige Bewegungen somit eingeschränkt sind. Die Beantwortung dieser Frage erforderte die Synthese



von Lipiden mit „Riesenringen“ (Gigantocyclen) bis zu einer Größe von 72 Atomen<sup>[4]</sup>. Ein Verfahren für den Aufbau der gigantocyclischen Lipide<sup>[5]</sup> sollte mit hohen Ausbeuten verlaufen, um für die anschließenden physikalisch-chemischen Untersuchungen<sup>[2, 3]</sup> ausreichende Mengen zu garantieren. Ferner sollte der Syntheseweg flexibel genug sein, um neben den cyclischen Diestern die analogen Diether herstellen zu können, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit Lipiden thermophiler Archaeabakterien von Interesse sind<sup>[6]</sup>. Wir beschreiben hier ein neues Syntheseversfahren, das auf der Glaser-Oxidation von Dialkinylderivaten beruht [Gl. (a)].



Bei langsamer Zugabe von Dialkinylderivaten (Einspritzpumpe, 4–5 h) und höherer Temperatur als gewöhnlich (140 °C) sind die Ausbeuten stets reproduzierbar hoch (Tabelle 1). Diese Methode scheint besser zu sein als jene, die für die Synthese der beiden einzigen bisher bekannten cyclischen Lipide verwendet wurden<sup>[5]</sup>.

Tabelle 1. Ausbeuten der Hochtemperatur-Glaser-Cyclisierung für sieben gigantocyclische Lipide [a].

Lipid	Ringglieder	Ausb. [%]
Diester	32	52
Diester	36	64
Diester	40	60, 68
Diether	32	78, 79
Diether	36	83
Diether	40	77, 78, 85
Diether	44	71

[a] Die Umsetzungen wurden mit 0.9 bis 2.8 g Diin wie im Text beschrieben durchgeführt. Die Ausbeuten sind für säulenchromatographisch gereinigte Produkte angegeben.

Die Totalsynthese des cyclischen Ether-Lipids **13** mit der Hochtemperatur-Glaser-Cyclisierung als Schlüsselschritt ist in Schema 1 wiedergegeben. Die entsprechenden cyclischen Phospholipid-Diester wurden durch Veresterung von (*R*)-3-Benzoyloxy-1,2-propandiol mit zwei Äquivalenten einer Fettsäure mit terminaler Dreifachbindung und weitere Umsetzung wie bei **10 → 13** in Schema 1 synthetisiert.