

Differenz-Fourier-Karte betrug $0.08(2) \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [17] C. J. Gilmore, MITHRIL 83. A Multiple Solution Direct Methods Program, University of Glasgow, 1983.
- [18] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [19] Bei 22°C erhielten wir für 1/(D₄)Harnstoff $a = 14.844(3)$, $b = 7.879(1)$, $c = 25.623(5) \text{ \AA}$, $\beta = 103.14(1)^\circ$ und für 1/Harnstoff $a = 14.839(3)$, $b = 7.883(1)$, $c = 25.616(6) \text{ \AA}$, $\beta = 103.10(1)^\circ$.
- [20] 1/(D₄)Harnstoff (hexagonale Form), Zellkonstanten bei 23°C : $a = b = 8.270(2)$, $c = 10.977(4) \text{ \AA}$; zum Vergleich: Octylacetat/Harnstoff bei 20°C ($a = b = 8.221(2)$, $c = 11.015(3) \text{ \AA}$) und weitere Verbindungen aus Lit. [3–5].
- [21] K. D. M. Harris, S. P. Smart, M. D. Hollingsworth, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991*, 87, 3423.
- [22] a) S. J. Peters, M. D. Hollingsworth, J. C. Huffman, unveröffentlicht. b) Gegenbeispiel: A. B. Jaffe, D. S. Malament, E. P. Slisz, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8515.

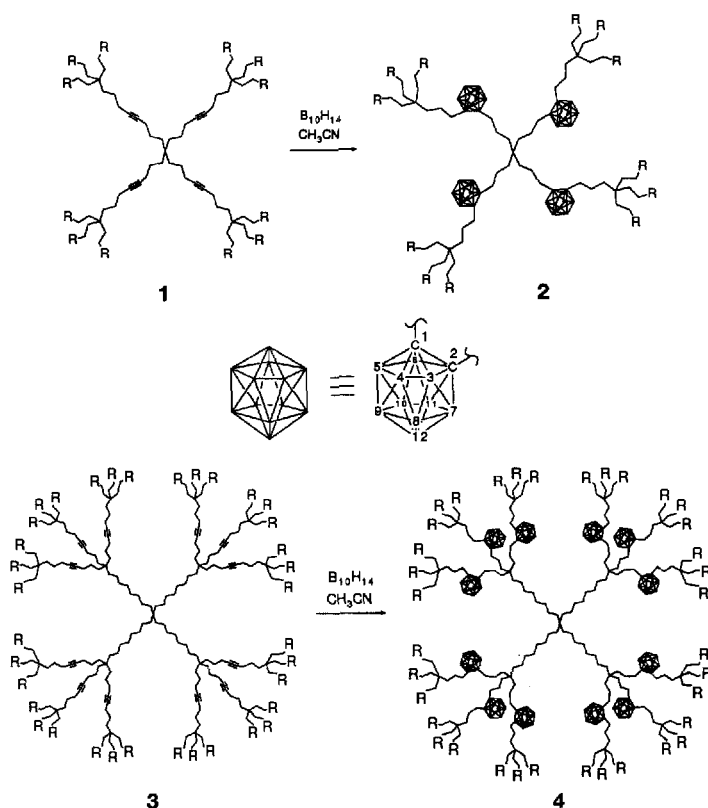
Chemische Umsetzungen im Inneren einer Vorstufe von unimolekularen Micellen: Bor-Supercluster durch ortsspezifische Addition von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ an Kaskadenmoleküle**

George R. Newkome*, Charles N. Moorefield, John M. Keith, Gregory R. Baker und Gregory H. Escamilla

Bisher haben sich Wissenschaftler, die sich mit dendritischer (Kaskaden-)Polymerchemie beschäftigen, in erster Linie auf die Herstellung neuartiger Materialien durch sequentielle Verknüpfung monomerer Bausteine konzentriert und auf diese Weise die Eigenschaften wie Flexibilität, Löslichkeit, Porosität und Lipophilie im Inneren oder an der Oberfläche der neuen Makromoleküle gesteuert. Die Addition weiterer Monomere, d. h. die Bildung der Kaskade, wurde mit konvergenten und divergenten Methoden sowie mit Kombinationen der beiden Vorgehensweisen erreicht^[1]. Daß Moleküle über nichtbindende Wechselwirkungen in das Innere des Kaskadengerüsts eindringen können, zeigte das Konzept unimolekularer Micellen^[2]. Eine elegante Anwendung dieses Konzepts war die Beeinflussung der Löslichkeit polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser mit einem Polyetherkaskadenmolekül^[3]. Untersuchungen über die Möglichkeiten, funktionelle Gruppen spezifisch in das Innere eines Kaskadenmoleküls einzubringen und sie dort zu verändern, liegen kaum vor. Eine interessante Ausnahme ist eine Arbeit, in der Poly(benzylether)dendrimere zuerst mit Superbasen, anschließend mit Elektrophilen im Inneren funktionalisiert werden, wobei diese Reaktionen jedoch weder generations- noch gruppenspezifisch waren^[4]. Wir berichten hier über erste Ergebnisse, wie reaktive Zentren zwischen Verzweigungspunkten^[5]

nach der Kaskadenbildung und ohne Verkürzung der Zweige chemisch zu verändern sind. Bei den Verzweigungsschritten werden kovalent gebundene organische sowie halbmethyl- oder metallhaltige Gruppen oder alle möglichen Kombinationen solcher Einheiten in unterschiedlichen Generationen an genau definierten Positionen in die Kaskadenüberstruktur eingebaut. Auf diese Weise kann man schließlich funktionelle Gruppen, die in wäßrigen oder nichtwäßrigen Solventien unlöslich sind, im gewünschten Medium konzentrieren.

Die in unserer Arbeitsgruppe hergestellten unimolekularen Micellen aus Kohlenwasserstoffbasis, die sogenannten Micellane^[2], waren der Anstoß für Untersuchungen darüber, ob und wie man innere funktionelle Gruppen für *endo*- und *regiospezifische*^[6] chemische Umsetzungen im Inneren der Kaskadenmoleküle nutzen kann. Beim Aufbau der Micellane ließ die einfache, palladiumkatalysierte, heterogene Reduktion innerer Alkingruppen zu gesättigten Kohlenwasserstoffästen darauf schließen, daß die Kaskadenzweige flexibel sind, und sich eine durchlässige Struktur bildet. Diese Reduktion belegte, daß Reaktionen im Inneren von Kaskadenmolekülen möglich sind. Bei ersten Versuchen konzentrierten wir uns auf die Micellansäurevorstufen **1** und **3** (Schema 1), die Alkingruppen in der ersten bzw. zweiten Generation enthalten, und nutzten die Neigung von Alkingruppen, mit Decaboran ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) zu 1,2-Dicarbo-closo-dodecaboranen (*o*-Carboranen) zu reagieren. Die Mög-



Schema 1. Herstellung der Bor-Supercluster **2** und **4** aus den Polyalkynvorstufen **1** bzw. **3** in Toluol unter Rückfluß; die Numerierung der *o*-Carboraneinheit ist im Zentrum angegeben. $\text{R} = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

lichkeit, Borcluster in einem wäßrigen Medium zu solubilisieren, ist wegen ihres Einsatzes in der Krebsbehandlung bei der Bor-Neutroneneinfangtherapie^[7] (BNCT für Boron Neutron Capture Therapy) sowie ihrer Verwendung für katalytische Zwecke^[8] von Interesse.

[*] Prof. G. R. Newkome, J. M. Keith, Dr. G. R. Baker, G. H. Escamilla
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry, University of South Florida
Tampa, FL 33620 (USA)
Telefax: Int. + 813/974-4962
Dr. C. N. Moorefield
Tampa Bay Research Corporation

[**] Chemistry of Micelles, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-92-17331; 92-08925; 89-06792) und der von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Foundation gefördert. – 36. Mitteilung: G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 925.

Werden die Tetra- und Dodecaalkine **1** und **3** in Toluol mit einem Überschuß an durch Acetonitril aktiviertem $B_{10}H_{14}$ 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, so entstehen in Ausbeuten von 89 bzw. 77% die entsprechenden Tetra- und Dodeca-*o*-carborane **2** bzw. **4**^[9] als viskose Öle. Überschüssiges Decaboran wurde durch Zugabe von 10proz. HCl und Methanol und anschließendem Erhitzen unter Rückfluß (24 h) zersetzt.

Die Umsetzungen von **1** und **3** mit $B_{10}H_{14}$ können ^{13}C -NMR-spektroskopisch belegt werden. So verschwinden bei der Reaktion von **1** die ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 19.3$ ($C \equiv CCH_2$) und 80.9 ($C \equiv C$) und neue Signale bei $\delta = 23.5$ ($B_{10}H_{10}C_2CH_2CH_2$ und CH_2CH_2O) und 29.5 ($B_{10}H_{10}C_2CH_2$) tauchen auf (Tabelle 1). Auch die erwarteten Signale bei

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Bor-Supercluster **2** und **4–6** [a].

2: ^{13}C -NMR: $\delta = 23.5$ ($B_{10}H_{10}C_2CH_2CH_2$, CH_2CH_2O), 29.6 ($B_{10}H_{10}C_2CH_2$), 32.4 ($CH_2CH_2CH_2O$), 36.5 (C_4 , $B_{10}H_{10}C_2CH_2CH_2CH_2$), 71.2 (CH_2O), 72.8 ($OCH_2C_6H_5$), 127.3, 127.4, 128.3, 138.6 (C_6H_5); 1H -NMR: $\delta = 0.85$ –2.10 [m, (CH_2) $_3B_{10}H_{10}C_2(CH_2)_3C(CH_2CH_2)_3$, 136 H], 3.40 (br. s, CH_2O , 24 H), 4.46 (br. s, $OCH_2C_6H_5$, 24 H), 7.30 (br. s, C_6H_5 , 60 H); ^{11}B -NMR (1H -entkoppelt): $\delta = -19.6$ (s, $B_{3,6}$), 0.5 (m, $B_{4,5,7,11}$), 23.6 (s, $B_{8,10}$), 35.6 (br. s, $B_{9,12}$); ^{11}B -NMR (1H -gekoppelt) $\delta = -19.6$ (d, $B_{3,6}$, $J = 145.2$ Hz), 0.5 (m, $B_{4,5,7,11}$), 23.6 (d, $B_{8,10}$, $J = 119.5$ Hz), 35.6 (br. s, $B_{9,12}$); IR: $\tilde{\nu} = 3080, 3030, 2920, 2860, 2575, 1100, 745, 700\text{ cm}^{-1}$.

4: ^{13}C -NMR: $\delta = 22.5$ [$C(CH_2CH_2)_4$]^{int}, 23.5 [$C(CH_2CH_2)_4$]^{ext}, CH_2CH_2O], 29.0 [$C(CH_2CH_2CH_2CH_2)_4$]^{int}, 29.5 ($B_{10}H_{10}C_2CH_2$), 31.5 [$C(CH_2CH_2CH_2CH_2)_4$]^{int}, 32.6 ($CH_2CH_2CH_2O$), 36.6 [m, C_4 , $C_4(CH_2)_4$], 71.3 (CH_2O), 72.8 ($OCH_2C_6H_5$), 127.3, 127.4, 128.3, 138.6 (C_6H_5); 1H -NMR: $\delta = 0.70$ –2.15 [br. s, (CH_2) $_6$]^{int}, (CH_2) $_3B_{10}H_{10}C_2(CH_2)_3C(CH_2CH_2)_3$]^{ext}, 372 H], 3.41 (br. s, CH_2O , 72 H), 4.47 (br. s, $OCH_2C_6H_5$, 70 H), 7.30 (br. s, C_6H_5 , 180 H); ^{11}B -NMR (1H -entkoppelt): $\delta = -19.6$ (s, $B_{3,6}$), 0.5 (m, $B_{4,5,7,11}$), 23.6 (s, $B_{8,10}$), 35.6 (br. s, $B_{9,12}$); IR: $\tilde{\nu} = 3080, 3030, 2920, 2860, 2575, 1100, 745, 700\text{ cm}^{-1}$.

5: ^{13}C -NMR (D_3COD): $\delta = 27.4$ (CH_2CH_2OH), 30.6 ($B_{10}H_{10}C_2CH_2CH_2$), 33.6 ($CH_2CH_2CH_2O$, $B_{10}H_{10}C_2CH_2CH_2$), 37.9 (C_4), 64.0 (CH_2OH); 1H -NMR (D_3COD): $\delta = 1.05$ –1.80 (m, (CH_2) $_3B_{10}H_{10}C_2(CH_2)_3C(CH_2CH_2)_3$, 136 H), 3.44 (br. t, CH_2OH , 24 H); ^{11}B -NMR (D_3COD): $\delta = -14.5$ (br. s, $B_{3,6}$), -6.2 (br. s, $B_{4,5,7,11}$), 22.4 (s, $B_{8,10}$), 35.8 (br. s, $B_{9,12}$); IR: $\tilde{\nu} = 3700$ –3000, 2570 cm^{-1} .

6: ^{13}C -NMR: $\delta = 27.5$ ($CH_2CH_2CH_2O$), 29.0 [$C(CH_2CH_2CH_2CH_2)_4$]^{int}, 30.7 ($B_{10}H_{10}C_2CH_2CH_2$), 33.6 [$CH_2CH_2CH_2O$, $C(CH_2)_4$], 37.6 (C_4), 63.8 (CH_2OH); 1H -NMR: $\delta = 0.90$ –1.90 [br., (CH_2) $_6$]^{int}, (CH_2) $_3B_{10}H_{10}C_2(CH_2)_3C(CH_2CH_2)_3$]^{ext}, 472 H], 3.41 (br. t, CH_2OH , 72 H); ^{11}B -NMR (1H -entkoppelt) $\delta = -14.6$ (br. s, $B_{3,6}$), -6.2 (br. s, $B_{4,5,7,11}$), 22.6 (s, $B_{8,10}$), 35.8 (br. s, $B_{9,12}$); IR: $\tilde{\nu} = 3700$ –3000, 2920, 2860, 2575 cm^{-1} .

[a] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte spektroskopische und analytische Daten erhalten. Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker-360-MHz-AMX-Spektrometer mit $CDCl_3$ als Lösungsmittel (^{13}C -NMR: $\delta = 77.0$) und Me_4Si (1H -NMR, $\delta = 0$) bzw. $BF_3 \cdot Et_2O$ (^{11}B -NMR, $\delta = 0$) als internem Standard aufgenommen.

$\delta = 71.2$ (CH_2O) und 72.8 ($OCH_2C_6H_5$) werden beobachtet. Die ^{13}C -NMR-Signale von **2** und **4** sind verbreitert, wobei dieser Effekt beim Dodeca-*o*-carboran **4** ausgeprägter ist. Das Fehlen der ^{13}C -NMR-Signale der *o*-Carborankohlenstoffatome ($B_{10}H_{10}C_2$) wurde auf die schnelle Kernquadrupolrelaxation der benachbarten ^{11}B -Kerne und auf die Multiplizität des Signals^[10] zurückgeführt.

Die 1H -NMR-Signale von **2** und von **4** sind ebenfalls verbreitert und haben die erwarteten chemischen Verschiebungen [3.40 (CH_2O) und 4.46 ($OCH_2C_6H_5$)]; ein zentriertes Signal bei $\delta = 1.51$ (**2**, 136 H; **4**, 472 H) ist dem Kohlenwasserstoffgerüst zuzuordnen. In den IR-Spektren findet man auffallende Absorptionsbanden für B-H-Schwingungen bei 2575 cm^{-1} . Die ^{13}C - und die 1H -NMR-Spektren von **2** und **4** sind ebenso linienarm wie die von **1** und **3**, was ebenfalls auf eine vollständige Umsetzung im Kaskadenmolekülinneren hinweist. Die Verbreiterung der Signale spricht jedoch für eine verringerte Flexibilität der Zweige.

Die protonenentkoppelten ^{11}B -NMR-Spektren^[11] der Poly(*o*-carborane) **2** und **4** zeigen ähnliche Muster mit Signalen bei $\delta = -19.6, 0.5, 23.6$ und 35.6. Die Signale der Borkerne an den Carboranpositionen 4, 5, 7 und 11 (Abb. 1) unterscheiden sich in ihrer Lage kaum, obwohl man dies vielleicht aufgrund der Tatsache, daß zwei dieser Atome zum Kaskadenmolekülinneren hin und die anderen beiden zur Oberfläche hin orientiert sind, erwartet hätte. Wahrscheinlich sind diese Positionen ähnlich, da sie jeweils von Bishomoneopentyl-Einheiten umgeben sind. Im nichtprotonenentkoppelten

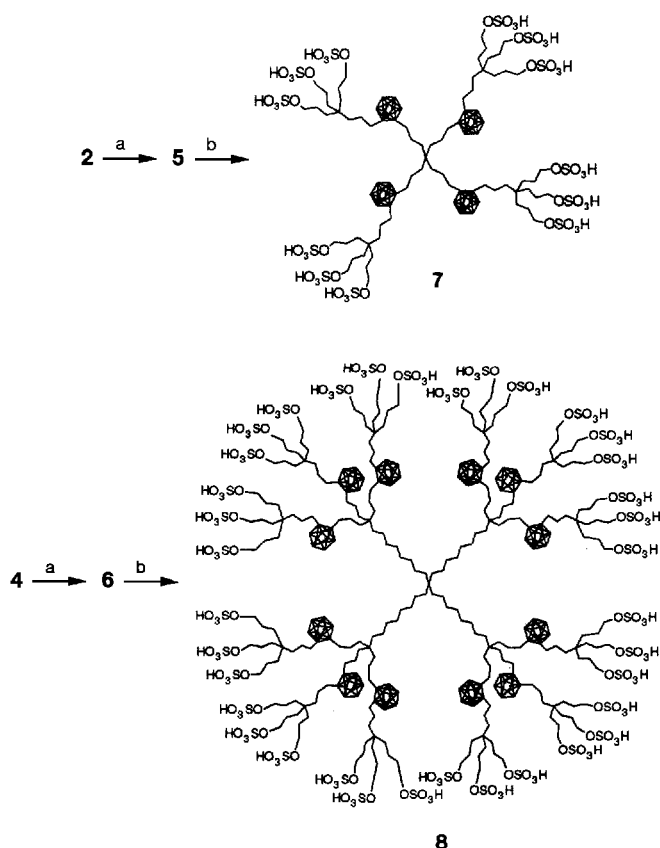


Abb. 1. Protonenentkoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum von **2** (oben) und **4** (unten). Zahlen geben die resonierenden Boratome an.

^{11}B -NMR-Spektrum von **2**

werden die Signale bei $\delta = -19.6$ ($J = 145.2$ Hz) und bei $\delta = 23.6$ ($J = 119.5$ Hz) zu Dubletts aufgespalten.

Die Stabilität von Carboraneinheiten unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ist gut bekannt^[12]. So lieferte die Umsetzung von **2** mit $PdO_2 \cdot x H_2O$, Cyclohexen und $EtOH$ ^[13] glatt den Dodecaalkohol **5** (Ausbeute: 91%; Schema 2). Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren von **2** und **5**, so fällt das Fehlen der Signale im Arenbereich sowie das der Signale bei $\delta = 71.2$ und 72.8 im Spektrum von **5** auf. Neue Signale werden bei $\delta = 63.8$ (CH_2OH), 33.6 ($CH_2CH_2CH_2O$) und 27.4



Schema 2. Synthese der wasserlöslichen Bor-Supercluster **7** und **8** über die Polyole **5** bzw. **6** durch Umwandlung der Endgruppen in Sulfateinheiten. a: $PdO_2 \cdot x H_2O$, Cyclohexen, $EtOH$, 4 Tage unter Rückfluß; b: $ClSO_3H$, 0 °C, 1 h.

(CH₂CH₂O) beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** findet man ein schlecht aufgelöstes Triplett bei $\delta = 3.43$ (CH₂OH); Signale bei tiefem Feld fehlen, was ebenfalls für die vollständige Abspaltung der Schutzgruppen R spricht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum weist Signale bei $\delta = 37.8$ (B_{9,12}) und 22.4 (B_{8,10}) auf, die nahezu mit denen von **2** übereinstimmen; die Signale von B_{4,5,7,11} ($\delta = -6.2$) und B_{3,6} ($\delta = -14.5$) sind jedoch stark verbreitert. Wird **4** unter den gleichen reduktiven Bedingungen umgesetzt, entsteht in 87% Ausbeute das Polyol **6**, das sehr ähnliche ¹³C-, ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren liefert wie **5**.

Die Polyole **5** und **6** wurden durch Umsetzung mit ClSO₃H^[14] in die entsprechenden Polysulfate **7** bzw. **8** (Schema 2) überführt und so (bei hohen und niedrigen pH-Werten) wasserlöslich gemacht. Die Reaktion der Alkohole zu den gewünschten Bor-Superclustern **7** und **8** wurde durch ¹³C-NMR- (Signale bei $\delta = 68.5$ (CH₂OSO₃H) und 29.5 (B₁₀H₁₀C₂CH₂)) und ¹H-NMR-Spektroskopie (breite Signale bei $\delta = 3.72$ (CH₂OSO₃H) und 1.35 [(CH₂)₃B₁₀H₁₀C₂(CH₂)₃C{CH₂CH₂}₃]) bestätigt. Wird der pH-Wert einer Lösung von Dodecasulfattetra-*o*-carboran **7** in D₂O durch Zugabe von festem Na₂CO₃ erhöht, beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals der endständigen Sulfatomethylenheiten auf $\delta = 3.98$.

Computererzeugte raumfüllende Modelle^[15] der Bor-Supercluster mit wasserlöslichen oder auch nichtwasserlöslichen Endgruppen zeigen, daß in den Kaskadenmolekülen ein beträchtliches „Leervolumen“ vorhanden ist, in dem mehrere icosaedrische *o*-Carboraneinheiten Platz finden. Mit Röntgenstrukturdaten^[16] wurden einzelne Icosaeder erzeugt, die einen Durchmesser von 5.6 Å aufweisen. Für die vollständig gestreckte Konformation wurde der Abstand zwischen den interessierenden Verzweigungszentren vor und nach der Behandlung mit B₁₀H₁₄ zu 11.1 bzw. 9.6 Å bestimmt.

Wir konnten somit zeigen, daß das Innere eines Kaskadenmoleküls in einem genau definierten Abstand von der Oberfläche modifiziert werden kann. Mit einer guten Planung beim Aufbau des Kaskadenmoleküls sollte es möglich sein, eine Reihe von metall- oder nichtmetallhaltigen Bausteinen ortsspezifisch kovalent im Molekül zu binden, es sei denn, daß die maximale Packungsdichte bereits erreicht ist. Außerdem sollte man in aufeinanderfolgenden Generationen unterschiedliche oder auch gleiche Gastmoleküle einbauen können. Derzeit arbeiten wir am Aufbau von Kaskadenmolekülen mit kovalent gebundenen metallhaltigen und organischen Gruppen in ihrem Inneren.

Eingegangen am 11. Oktober 1993 [Z 6405]

- [1] Eine kürzlich erschienene Übersicht: H.-B. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571.
- [2] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *ibid.* **1991**, *103*, 1207 bzw. **1991**, *30*, 1178; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, US-A 5154853, 13. Oktober 1992.
- [3] C. J. Hawker, K. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1287.
- [4] L. Lochmann, K. L. Wooley, P. T. Ivanova, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7043.
- [5] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, *34*, 75.
- [6] Die Bezeichnungen *endo* und *regio* beschreiben Reaktionen, die im Inneren der Kaskadenüberstruktur bzw. an bestimmten Positionen ablaufen.
- [7] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 950; H. Nemoto, J. G. Wilson, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 435; M. Miura, D. Gabel, G. Oenbrink, R. G. Fairchild,

Tetrahedron Lett. **1990**, *31*, 2247; H. Ketz, W. Tjarks, D. Gabel, *ibid.* **1990**, *31*, 4003.

- [8] J. Plešček, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269.
- [9] Nomenklaturvorschlag für Kaskadenmoleküle: G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, J. G. Traynham, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 641. Danach ist **4** als [36-Kaskade:methan[4]:(nonylidin):(5,6-(1,2-dicarbo-closo-dodecaboran)nonylidin):(2-oxapentyl)benzol] zu bezeichnen.
- [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* (Hrsg.: P. Dichtl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, New York, **1978**, S. 103–104.
- [11] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams in *Electron Deficient Boron And Carbon Clusters*, Wiley-Interscience, New York, **1991**, S. 105–110.
- [12] R. N. Grimes in *Carboranes* (Hrsg.: P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1970**, Kap. 6.
- [13] G. M. Anantharamaiah, K. M. Sivanandaiah, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1* **1977**, 490.
- [14] S. R. Sandler, W. Karo in *Organic Functional Group Preparations, Vol 12-III* (Hrsg.: H. H. Wasserman), Academic Press, New York, **1989**, S. 141.
- [15] Theoretische Berechnungen und raumfüllende Modelle wurden mit einer Silicon-Graphics-4D50GT-Graphik-Workstation unter Verwendung der Quanta-Molecular-Modeling-Software (erhältlich bei Molecular Simulations) durchgeführt.
- [16] D. Voet, W. B. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1679.

Hydroxylamin, Hydrazin und Diazen als einzähnige Liganden in Ruthenium- und Osmiumkomplexen**

Tan-Yun Cheng, Adrian Ponce, Arnold L. Rheingold und Gregory L. Hillhouse*

Diazen HN=NH zählt zu den reaktivsten Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen und disproportioniert bereits bei -150°C in der kondensierten Phase zu N₂ und N₂H₄^[1]. Trotzdem ist dieses Molekül von großer Bedeutung, beispielsweise als Reagens bei der stereoselektiven *cis*-Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen oder als mögliche Zwischenstufe in anorganischen und bioanorganischen N₂-Reduktionsprozessen^[2]. Diazen wird in Lösung, besonders in flüssigem NH₃^[3], und durch Koordination an Übergangsmetallzentren stabilisiert, wobei es meist als Brückenligand über die freien Elektronenpaare seiner beiden N-Atome an zwei Metallzentren gebunden ist^[4]. Wir berichten hier über die Synthese von neuen Diazenruthenium- und -osmiumkomplexen sowie über die erste strukturelle Charakterisierung von Komplexen mit η^1 -koordinierten H₂NNH₂- und HN=NH-Liganden.

Die Hydridokomplexe **1a** und **1b** reagieren mit Trifluormethansulfonsäure zu H₂ und den entsprechenden Trifluormethansulfonatokomplexen **2a** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2071$, 2006; $\tilde{\nu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3) = 1329$ cm⁻¹) bzw. **2b** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2054$, 1985; $\tilde{\nu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3) = 1335$ cm⁻¹).

Hydroxylamin und Hydrazin verdrängen den CF₃SO₃-Liganden, wobei die Salze **3** bzw. **4** entstehen, in denen Hydroxylamin bzw. Hydrazin über eines der Stickstoffatome einzähnig an das

[*] Prof. G. L. Hillhouse, T.-Y. Cheng, A. Ponce
Searle Chemistry Laboratory, Department of Chemistry
The University of Chicago
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)
Telefax: Int. + 312/702-0805

Prof. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (GM-41650 für G. L. H.) und der Amoco Foundation (undergraduate research fellowship für A. P.) gefördert.