

**Starre molekulare Halter mit räumlich getrennten 1,10-Phenanthrolin-, 4,5-Diazafluoren- oder 3,6-Di(2-pyridyl)-pyridazin-Einheiten als Liganden in Diruthenium-Komplexen: erste Untersuchungen zur Metall-Metall-Wechselwirkung \*\***

Ronald N. Warrener\*, Aurélio B. B. Ferreira, Austin C. Schultz, Douglas N. Butler, F. Richard Keene\* und Laurence S. Kelso

Für weitere Fortschritte auf dem Gebiet des intramolekularen Energie- und Elektronentransfers in großen molekularen Aggregaten ist ein leistungsfähiges Moleküldesign erforderlich. Werden Metallkomplexe als lichtsammelnder Chromophor<sup>[1]</sup> eingesetzt, spielen das Design und der Aufbau der Liganden eine wichtige Rolle. Der intramolekulare Elektronentransfer in Systemen, bei denen Metallkomplexe mit redoxaktiven Chromophoren gekuppelt waren, wurde untersucht; diese Systeme enthielten jedoch fast alle flexible Verknüpfungen<sup>[2]</sup>. Vor kurzem wurden elegante Synthesen vollständig konjugierter Dyaden mit 1,10-Phenanthrolin als zweizähnigem Liganden vorgestellt<sup>[3]</sup>, und wir beschrieben die ersten molekularen „Halter“, bei denen diese Liganden räumlich getrennt vorlagen<sup>[4]</sup>.

Wir berichten hier über die Synthese einer neuen Gruppe starrer Moleküle mit zwei zweizähnigen Ligandeinheiten, in denen die einzelnen Liganden (1,10-Phenanthrolin, 4,5-Diazafluoren oder 3,6-Di(2-pyridyl)pyridazin) durch ein alicyclisches Gerüst verbunden sind.

Mit diesen vielzeitig einsetzbaren molekularen Haltern (engl. molrac von molecular rack) können verbrückende Liganden entwickelt werden, in denen sich die koordinierenden Einheiten in definierter Weise räumlich trennen lassen. Dadurch wird die Untersuchung der Faktoren möglich, die die intramolekularen Energie- und Elektronentransferprozesse in vielkernigen Komplexen steuern. Diese Liganden eignen sich darüber hinaus auch als neue Reagentien zur Untersuchung von Selbstorganisationsphänomenen<sup>[5]</sup>. Als molekulare Halter wurden starre alicyclische Bausteine verwendet, da diese sich bei der Untersuchung metallfreier Dyaden und Triaden bewährt haben<sup>[6]</sup> und in einer wachsenden Zahl an Formen und Größen verfügbar sind<sup>[4, 7–10]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. N. Warrener, A. C. Schultz

Centre for Molecular Architecture, Central Queensland University Rockhampton, Queensland, 4702 (Australien)  
Telefax: Int. + 79/309917

E-mail: r.warrener@cqu.edu.au

Dr. F. R. Keene, L. S. Kelso

Department of Chemistry and Chemical Engineering

School of Molecular Sciences

James Cook University of North Queensland

Townsville, Queensland 4811 (Australien)

Telefax: Int. + 77/814600

E-mail: Richard.Keene@jcu.edu.au

Dr. A. B. B. Ferreira

Departamento de Química, ICE

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (Brasilien)

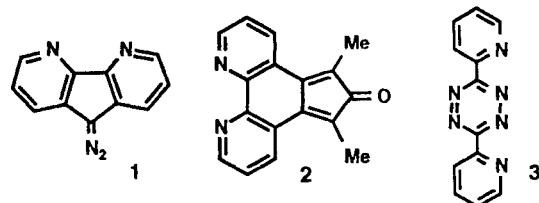
Dr. D. N. Butler

Department of Chemistry, York University

North York (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council (R.N.W., F.R.K.) und von der Central Queens University gefördert. Dr. G. A. Heath und Mitarbeiter sei für Ihre Mithilfe bei der Durchführung der spektroelektrochemischen Studien des zweikernigen Komplexes gedankt. R.N.W. dankt dem Australian Research Council für die Bewilligung eines ARC Senior Research Fellowship (1992–1996). D.N.B. dankt dem Centre for Molecular Architecture, Central Queensland University, für die Gewährung eines Senior Visiting Fellowship (1995).

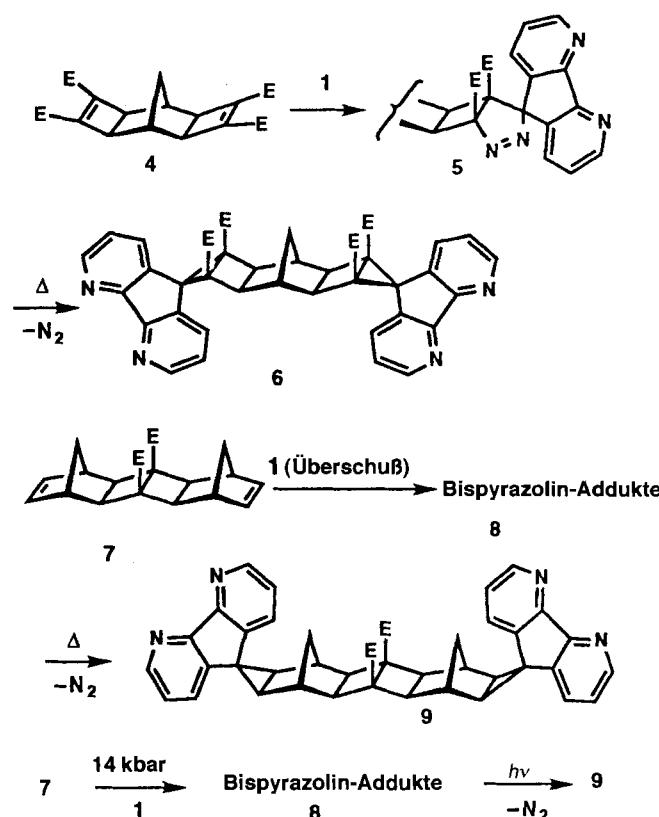
Olefinsche molekulare Halter haben meist Norbornen- oder Cyclobutencarbonsäurediester-Endgruppen (oder eine Mischung beider), wobei der dienophile Charakter jeweils verschieden ist. So können Norbornen-Endgruppen mit den Liganden 3,6-Di(2-pyridyl)pyridazin<sup>[9]</sup>, 1,10-Phenanthrolin<sup>[4]</sup> oder 4,5-Diazafluoren<sup>[10]</sup> (ausgehend von 3, 2 bzw. 1 als Cycloadditionsreagentien, Schema 1) funktionalisiert werden, und Cyclo-



Schema 1. Edukte für die Einführung der Liganden.

butencarbonsäurediester-Enden mit dem Phenanthrolin 2 oder dem Fluoren 1. Da die molekularen Halter, wie wir zeigen werden, an den Enden die gleichen oder verschiedene zweizähnige Liganden tragen können, und 4,5-Diazafluorenliganden senkrecht zur Ebene des Zentralgerüsts angeordnet sind, die beiden anderen Substituenten jedoch coplanar, sind zahlreiche Struktur- und Ligandenvarianten mit diesem Verfahren zugänglich.

Die molekularen Halter mit zwei Diazafluorenliganden (DAF) wurden mit 9-Diazo-4,5-diazafluoren (DADAF) 1 als DAF-Quelle synthetisiert. Die Umsetzung des Biscyclobutens 4<sup>[11]</sup> mit 1 im Überschuss (Schema 2) führte zur Bildung eines Paares von regiosomeren Pyrazolinen des Typs 5, die nicht ge-



Schema 2. Synthese von 6 und 9 mit coplanarer bzw. orthogonaler Anordnung der Ligandeneinheiten relativ zum Zentralgerüst.

trennt, sondern thermisch unter  $N_2$ -Abspaltung zum Bisliganden **6** (Bisligand = molekularer Halter mit zwei Ligandeneinheiten) umgesetzt wurden<sup>[12]</sup> (63% Ausbeute). Die  $^1H$ -NMR-Signale<sup>[13]</sup> von **6** sind in Einklang mit der wiedergegebenen Struktur. Die Reaktion ist allgemein anwendbar, und wir haben auch größere molekulare Halter mit zwei DAF-Liganden hergestellt<sup>[14]</sup>.

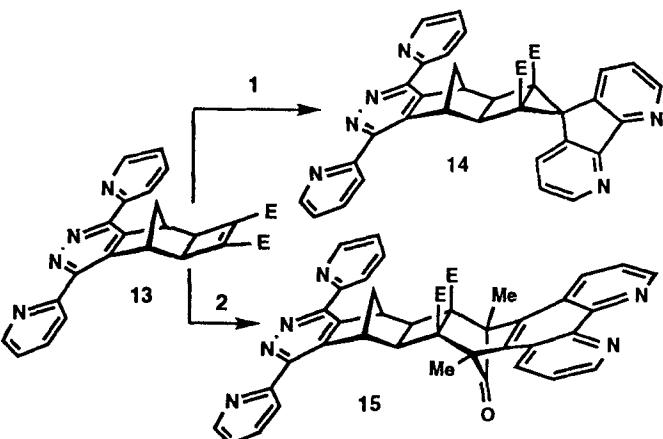
Die Addition von DADAF **1** an die  $\pi$ -Bindungen der Norbornenylreste des Bisolefins **7**<sup>[9]</sup> (Schema 2) verlief langsam und erforderte längeres Erhitzen unter Rückfluß (Toluol, 60 h). Zugabe von DADAF **1** in vierfachem Überschuß zu **7** (in drei Portionen verteilt über 60 h) lieferte **9** in 68% Ausbeute. Alternativ kann **9** auch durch eine photochemische Stickstoffabspaltung aus dem Bispyrazolin **8** synthetisiert werden, welches wiederum unter hohem Druck (14 kbar, Raumtemperatur, Dichlormethan) aus **7** und **1** entsteht.

Ein nur an einem Ende mit einer DAF-Einheit versehener molekularer Halter wurde bereits röntgenstrukturanalytisch charakterisiert<sup>[10]</sup>; wir erhielten von den hier beschriebenen Liganden bisher nur Mikrokristalle, die für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ungeeignet waren. Allerdings besteht bei molekularen Haltern eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten (SPARTAN, AM1) und röntgenographisch abgeleiteten Strukturparametern, so daß Molecular Modeling (AM1) zur Ermittlung von Parametern wie Abstand der Endgruppen und Molekülgestalt benutzt werden kann.

Als Edukt für 1,10-Phenanthrolin wurde das Cyclopentadienon **2**<sup>[4]</sup> eingesetzt, das als elektronenarmes Dien mit abnehmender Leichtigkeit mit Olefinen (in der Reihe Cyclobutencarbonsäureester > Benzonorbornen > Norbornen) reagierte<sup>[4]</sup>. Die Diels-Alder-Addition von **2** an das Biscyclobuten **4** verlief stereospezifisch und führte zunächst zum Monoaddukt **10** und dann zum Bisaddukt **11** (Schema 3). Die  $C_s$ -Symmetrie von **11** wird durch die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren und die angenommene Stereochemie durch die Hochfeldlage des Signals der Methylprotonen der Estergruppe (Singulett bei  $\delta = 3.14$ ) gestützt. Durch Reaktion von **10** mit DADAF **1** konnte **12** als erstes gemischtes System erhalten werden. Die chemischen Verschiebungen der beiden Signalsätze der Methylprotonen der Ester-

gruppe spiegeln die orthogonale Anordnung der beiden Liganden zueinander wider. Der Phenanthrolinligand schirmt die benachbarten Estergruppen ab ( $\delta = 3.16$ ), die senkrecht dazu angeordnete Diazafluoreneinheit entschirmt dagegen die anderen Methylgruppen ( $\delta = 3.60$ ).

Läßt man Smiths Dien<sup>[15]</sup> in der von uns beschriebenen Weise<sup>[9]</sup> mit 3,6-Di(2-pyridyl)-s-Tetrazin **3**/DDQ (DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon) reagieren, tritt eine Reaktion bevorzugt am Norbornen- $\pi$ -Zentrum ein, dabei entsteht **13**. Behandlung von **13** mit DADAF **1** (Schema 4) liefert dann den gemischten Bisliganden **14**, bei dem die beiden Ligandeneinheiten wiederum senkrecht zueinander angeordnet sind.



Schema 4. Synthese gemischter Bisliganden mit senkrecht (**14**) oder nahezu parallelen angeordneten Ligandeneinheiten (**15**).

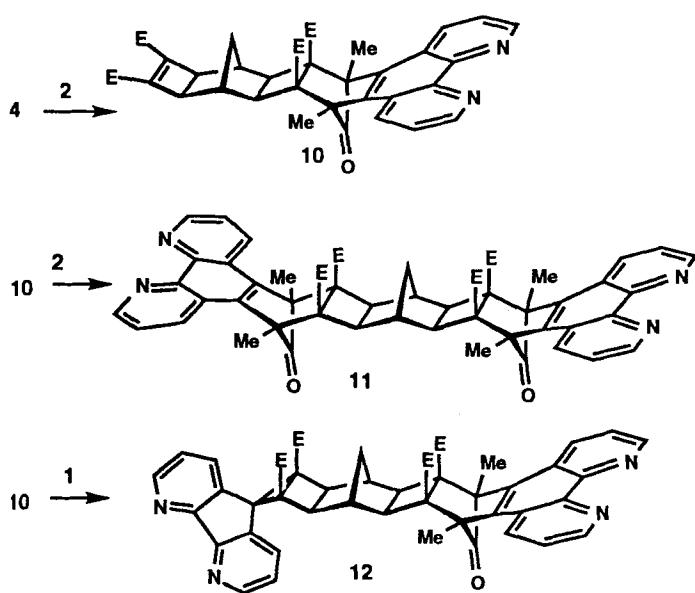
Die alternative Umsetzung von **13** mit **2** ergibt den Bisliganden **15** mit parallelen Ligandeneinheiten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit **1** (für 4,5-Diazafluoren), **2** (für 1,10-Phenanthrolin) und **3** (für 3,6-Di(2-pyridyl)pyridazin) eine vielfältig einsetzbare Gruppe von Edukten zur Anbindung von Liganden an molekulare, bisolefinische Halter gefunden werden konnte, mit denen in einfachen Cycloadditionsreaktionen doppeltzweizähnige Liganden aufgebaut werden konnten.

Die verbrückten Dirutheniumkomplexe  $[(Ru(bpy)_2(\mu-BL))_4]^+$  ( $BL = \mathbf{6}, \mathbf{9}$  und  $\mathbf{11}$ ; bpy = 2,2'-Bipyridin) wurden durch Reaktion der entsprechenden Liganden mit  $[Ru(bpy)_2(CF_3SO_3)_2]$  im Überschuß unter Mikrowellenbedingungen in Chloroform/2-Methoxyethanol-Mischungen synthetisiert<sup>[16, 17]</sup>. In allen drei Fällen deuteten elektrochemische Studien (Cyclovoltammetrie und differentielle Pulsvoltammetrie) auf einen Oxidationsschritt ( $n = \text{zwei Elektronen, coulometrisch bestimmt}$ ) hin. Auch spektroelektrochemische Untersuchungen in Acetonitril-Lösungen bei  $-32^\circ\text{C}$  lieferten keine Anzeichen für die intermedäre Auftreten eines  $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}$ -Zustands, die  $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}$ -Form dieser Komplexe ist also in Bezug auf die Disproportionierung offensichtlich thermodynamisch nicht begünstigt.

Diese Befunde weisen auf eine schwache Wechselwirkung zwischen den Metallzentren hin und sind in Einklang mit kürzlich veröffentlichten Resultaten für einen Komplex, in dem zwei Diazafluoreneinheiten durch ein Adamantylgerüst verknüpft waren<sup>[18]</sup>.

Wie schon angemerkt<sup>[18, 19]</sup>, schließt eine solche schwache Wechselwirkung einen schnellen Energie- oder Elektronenaustausch zwischen den Komponenten nicht aus, und photophysikalische Untersuchungen zu den Ru/Ru-, Ru/Os- und Os/Os-



Schema 3. Die Umsetzung des Cyclopentadienons **2** mit **4** führt zum Monoaddukt **10** und mit weiterem **2** zum Bisliganden **11**, während die Reaktion von **10** mit DADAF **1** den gemischten Bisliganden **12** ergibt.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten einiger Verbindungen.

6: Schmp. > 340 °C (Zers.); Ausbeute 63%. <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 8.86 (dd, J = 1.2, 4.8 Hz, 2H), 8.73 (dd, J = 1.4, 4.8 Hz, 2H), 8.01 (dd, J = 1.2, 8.1 Hz, 2H), 7.87 (dd, J = 1.4, 8.1 Hz, 2H), 7.41 (dd, J = 4.8, 8.1 Hz, 2H), 7.24 (dd, J = 4.8, 8.1 Hz, 2H), 3.63 (s, 12H), 3.09 (s, 4H), 2.93 (s, 2H), 2.65 (s, 2H); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 165.6, 160.1, 157.2, 150.2, 150.0, 136.6, 134.9, 133.5, 131.9, 122.5, 122.3, 52.2, 46.5, 44.6, 42.2, 38.9, 38.7.
9: Schmp. > 340 °C (Zers.); Ausbeute 68%. <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 8.66 (brd, J = 4.7 Hz, 4H), 7.98 (dd, J = 1.2, 8.3 Hz, 2H), 7.15–7.35 (m, 6H), 3.78 (s, 6H), 2.86 (s, 4H), 2.73 (s, 4H), 2.14 (brs, 4H), 1.95 (s, 4H).
10: Schmp. 290 °C (Zers.); Ausbeute 14%. <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 9.20 (dd, J = 4.2, 1.5 Hz, 2H), 8.54 (dd, J = 8.5, 1.5 Hz, 2H), 7.65 (dd, J = 8.4, 4.3 Hz, 2H), 3.81 (s, 6H), 3.16 (s, 6H), 2.69 (s, 2H), 2.65 (s, 2H), 2.15 (s, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.85 (d, J = 12.6 Hz, 1H), 1.40 (d, J = 12.6 Hz, 1H).
11: Schmp. 315 °C (Zers.); Ausbeute 68%. <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 9.21 (dd, J = 4.2, 1.5 Hz, 4H), 8.54 (dd, J = 8.5, 1.6 Hz, 4H), 7.65 (dd, J = 8.4, 4.2 Hz, 4H), 3.14 (s, 12H), 3.01 (s, 2H), 2.10 (s, 4H), 2.09 (s, 12H), 1.96 (s, 2H).
12: Schmp. 281 °C (Zers.); Ausbeute 44%. <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 9.23 (dd, J = 4.2, 1.5 Hz, 2H), 8.85 (dd, J = 4.8, 1.0 Hz, 1H), 8.71 (dd, J = 4.7, 1.3 Hz, 1H), 8.54 (dd, J = 8.5, 1.6 Hz, 2H), 8.03 (bd, J = 7.3 Hz, 1H), 7.84 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 7.68 (dd, J = 8.4, 4.3 Hz, 2H), 7.43 (dd, J = 8.0, 4.8 Hz, 1H), 7.21 (dd, J = 8.1, 4.8 Hz, 1H), 3.60 (s, 6H), 3.16 (s, 2H), 2.87 (s, 2H), 2.85 (s, 2H), 2.73 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 2.31 (s, 2H), 2.12 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 2.10 (s, 6H).
14: Schmp. 262–263 °C (Zers.); Ausbeute 51%. <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 8.65–8.75 (m, 4H), 8.63 (brd, J = 7.8 Hz, 2H), 7.95 (dd, J = 1.4, 8.1 Hz, 1H), 7.87 (ddd, J = 1.8, 7.8, 7.8 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 1.0, 8.1 Hz, 1H), 7.33 (ddd, J = 1.1, 4.8, 7.8 Hz, 2H), 7.24 (dd, J = 4.8, 8.1 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 4.8, 8.1 Hz, 1H), 4.70 (s, 2H), 3.70 (s, 6H), 3.03 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 3.23 (s, 2H), 1.93 (d, J = 10.8 Hz, 1H). EI-MS (%): m/z: 606 (M <sup>+</sup> , 3.1), 334 (38), 272 (86), 243 (22), 95 (25).
15: Schmp. 301 °C (Zers.); Ausbeute 85%. <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 9.22 (dd, J = 4.2, 1.6 Hz, 2H), 8.80 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 2H), 8.64–8.60 (m, 4H), 7.92 (ddd, J = 7.8, 7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.67 (dd, J = 8.5, 4.3 Hz, 2H), 7.40 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H), 4.83 (s, 2H), 3.24 (s, 6H), 2.51 (s, 2H), 2.27 (d, J = 11.3 Hz, 1H), 2.11 (s, 6H), 1.73 (d, J = 11.3 Hz, 1H).

Analoga der hier beschriebenen Komplexe sind im Gange, um die Auswirkungen von Faktoren wie der räumlichen Trennung auf derartige Prozesse kennenzulernen.

Eingegangen am 29. April 1996 [Z 9078]

**Stichworte:** Cycloadditionen · Cyclopentadienone · Diels-Alder-Reaktionen · Rutheniumverbindungen

- [1] A. Juris, S. Barigelli, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
- [2] a) J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelli, L. Decola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993; b) K. S. Schanze, K. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1180; c) L. F. Cooley, S. L. Larson, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10694; d) C. K. Ryu, R. Wang, R. H. Schmehl, S. Ferrere, M. Ludwikow, J. W. Merkert, C. E. L. Headford, C. M. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 430; e) S. L. Mecklenburg, B. M. Peek, J. R. Schoonover, D. G. McCafferty, C. G. Wall, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *ibid.* **1993**, 115, 5479; f) K. A. Opperman, S. L. Mecklenburg, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5295.
- [3] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P. Launay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1799; M. J. Crossley, P. L. Burn, S. J. Langford, J. K. Prashar, *ibid.* **1995**, 1921.
- [4] R. N. Warrener, M. A. Houghton, A. C. Schultz, F. R. Keene, L. S. Kelso, R. Dash, D. N. Butler, *Chem. Commun.* **1996**, 1151.
- [5] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 733; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *ibid.* **1994**, 106, 2432 bzw. **1994**, 33, 2284.
- [6] J. M. Lawson, D. C. Craig, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron* **1995**, 51, 3841; K. Kumar, R. J. Tepper, Y. Zeng, M. B. Zimmt, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4051, zit. Lit.
- [7] a) R. N. Warrener, S. Wang, L. Maksimovic, P. M. Tepper, D. N. Butler, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6141; b) R. N. Warrener, G. M. Elsey, M. A. Houghton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1417; c) R. N. Warrener, G. Abbenante, R. G. Solomon, R. A. Russell, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7639; d) R. N. Warrener, L. Maksimovic, G. M. Elsey, D. N. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1831; e) R. N. Warrener, G. Abbenante, C. H. L. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3645; f) R. N. Warrener, I. G. Pitt, E. E.

- Nunn, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 621; g) R. N. Warrener, *Chem. Aust.* **1992**, 59, 578; h) R. N. Warrener, P. Groundwater, I. G. Pitt, D. N. Butler, R. A. Russell, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1885; i) R. N. Warrener, D. A. Evans, R. A. Russell, *ibid.* **1984**, 25, 4833; j) D. N. Butler, P. M. Tepper, R. A. Gau, R. N. Warrener, W. H. Watson, R. P. Kashyap, *ibid.* **1995**, 36, 6145.
- [8] R. N. Warrener, I. G. Pitt, D. N. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1340.
- [9] a) R. N. Warrener, G. M. Elsey, I. V. Sankar, D. N. Butler, P. Pekos, C. H. L. Kennard, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6745; b) D. N. Butler, R. A. Gau, P. M. Tepper, R. N. Warrener, *ibid.* **1996**, 37, 2825.
- [10] R. N. Warrener, A. B. B. Ferreira, E. R. T. Tieckink, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2161.
- [11] T. Mitsudo, K. Kokurya, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4492.
- [12] Setzt man weniger DADAF ein und gibt die ganze Menge auf einmal zu, kann das Monoaddukt isoliert werden.
- [13] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, IR-Spektroskopie); die Summenformeln wurden durch Mikroanalyse oder Massenspektrometrie ermittelt.
- [14] A. B. B. Ferreira, R. N. Warrener, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4273.
- [16] M. J. Ridd, D. J. Gakowski, G. E. Sneddon, F. R. Keene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1949.
- [17]  $[\{Ru(bpy)_3\}_2(\mu-6)](PF_6)_4$ : Ausbeute 82%;  $\lambda_{max}$  (Metall-Ligand-Charge-Transfer, MLCT) = 448 nm ( $\epsilon = 25\,300\text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ), CH<sub>3</sub>CN-Lösung;  $E_{1/2}$  (Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>) = +1.04 V (gegen Ag/Ag<sup>+</sup>, 0.1 M [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN, Pt-Arbeitselektrode).  $[\{Ru(bpy)_3\}_2(\mu-9)](PF_6)_4$ : Ausbeute 88%;  $\lambda_{max}$  (MLCT) = 448 nm ( $\epsilon = 26\,100\text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ), CH<sub>3</sub>CN-Lösung;  $E_{1/2}$  (Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>) = +0.97 V (gegen Ag/Ag<sup>+</sup>, 0.1 M [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN, Pt-Arbeitselektrode).  $[\{Ru(bpy)_3\}_2(\mu-11)](PF_6)_4$ : Ausbeute 92%;  $\lambda_{max}$  (MLCT) = 450 nm ( $\epsilon = 31\,400\text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ), CH<sub>3</sub>CN-Lösung;  $E_{1/2}$  (Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>) = +1.06 V (gegen Ag/Ag<sup>+</sup>, 0.1 M [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN, Pt-Arbeitselektrode).
- [18] L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelli, L. Flamigni, P. Belser, S. Bernhard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, 114, 534.
- [19] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1991.

## Decakis(dichlormethyl)-1,12-dicarba-closo-dodecaboran(12): Tarnung eines ikosaedrischen Carborans mit sperrigen funktionellen Substituenten\*

Wei Jiang, Carolyn B. Knobler und  
M. Frederick Hawthorne\*

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Ikosaedrische Carborane sind strukturell einzigartig und werden wegen ihrer Eigenschaften sowohl in der organischen als auch in der Boranchemie verwendet. Sie sind thermisch und chemisch ausgesprochen stabil und können Substituenten in starren Anordnungen räumlich fixieren, so daß ihre Derivate als Baueinheiten für modular zusammengesetzte Verbindungen von Interesse sind<sup>[1]</sup>. Anders als Substitutionen an den Gerüst-kohlenstoffatome von Carboranen<sup>[2]</sup> verlaufen Substitutionen an den BH-Einheiten des Gerüstes wegen der fehlenden regiospezifischen Kontrolle uneinheitlich, weshalb sie von be-

[\*] Prof. M. F. Hawthorne, Dr. W. Jiang, Dr. C. B. Knobler  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)  
Telefax: Int. + 310/825 5490  
E-mail: mh@chem.ucla.edu

[\*\*] Camouflaged Icosahedral Carboranes, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9314037) gefördert. – 1. Mitteilung: Lit. [5].