

Weitere Einzelheiten zur Synthese dieser faszinierenden, phosphorhaltigen Dendrimere berichten J.-P. Majoral et al. auf den folgenden Seiten.

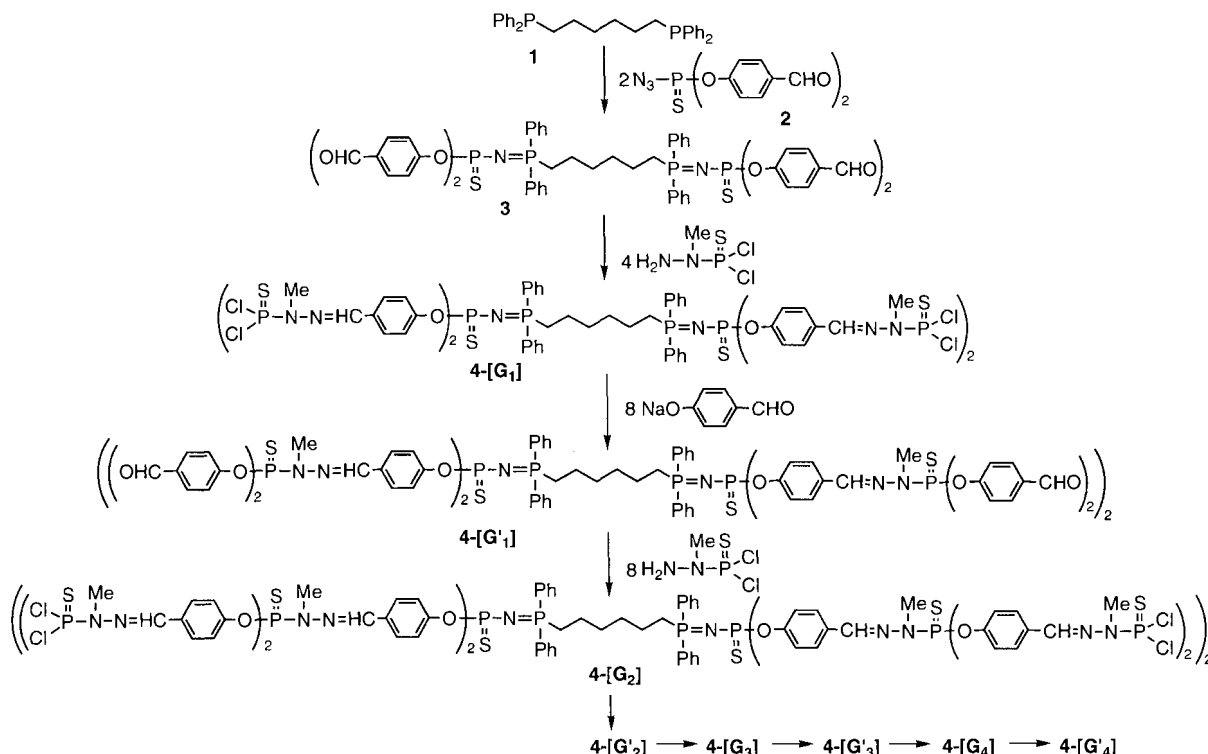
Chemoselektive Polyalkylierungen phosphorhaltiger Dendrimere**

Christophe Larré, Anne-Marie Caminade* und Jean-Pierre Majoral*

Das Einbringen von Phosphoratomen in das Rückgrat von Dendrimern ist aus mehreren Gründen von großem Interesse. Die Gegenwart von phosphorhaltigen Gruppen ermöglicht eine genaue ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung des Dendrimeraufbaus bis zu den höchsten Generationen, die bisher bei solchen Makromolekülen beschrieben wurden (Generation 12).^[1] Auch eröffnet die Reaktivität terminaler $\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ -Gruppen ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) Möglichkeiten zur Synthese einiger polyfunktionalisierter (di-, tri- oder tetra-funktionalisierter) Dendrimere.^[2] Darüber hinaus kann die Oberfläche von Dendrimern mit Metallkomplexfragmenten bedeckt werden,^[1a, 3] dabei fungieren die terminalen Phosphangruppen als Liganden. Auf diese Weise kann etwa die Größe dieser Makromoleküle elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden.^[1a]

tion enthalten,^[9] was zum ersten Mal zur selektiven Einführung von Ladungen in unterschiedliche Schichten der Makromoleküle führte: Im Kern, im Kern und auf der Oberfläche, innerhalb der Kaskadenstruktur (Kern und interne Generationen) oder sogar innerhalb der Kaskadenstruktur und auf der Oberfläche. Bis zu 322 Ladungen können chemoselektiv in das Gerüst eingebracht werden, wobei die erhaltenen Makromoleküle in einer Reihe von Lösungsmitteln recht gut löslich bleiben. Mit dieser Methode können Ladungen in verschiedenen Teilen des Dendrimergestüts erzeugt werden, wann und wo man will. Selbst der Kern eines Dendrimers der sechsten Generation (theoretisches Molekulargewicht 98 430) ist zugänglich.

Mit einem Abstandshalter, der wie hier das Diphosphan $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$ **1** ist oder ein anderes Polyphosphan sein kann, läßt sich ein neuer Kern zum Aufbau von Dendrimern herstellen. Dazu wird **1** mit dem Azid **2** unter Bildung des Tetraaldehyds **3** umgesetzt, der zwei $(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})$ -Einheiten enthält (Schema 1). Geht man von **3** als Kern aus, lassen sich nach einer bereits beschriebenen Strategie^[5a] Dendrimere der ersten (**4-[G₁]**, **4-[G'₁]**), der zweiten (**4-[G₂]**, **4-[G'₂]**), der dritten



Schema 1. Synthese der Dendrimere **4-[G₁]**–**4-[G'₄]**.

Bis heute wurden nur phosphorhaltige Dendrimere – bis zu solchen der dritten Generation – beschrieben, die innerhalb der Kaskadenstruktur (in jeder Generation) Ladungen tragen.^[4] Auch einige neutrale Phosphordendrimere sind bekannt;^[5–8] die ionischen Dendrimere sind ab der dritten Generation (40 Phosphoniumzentren) unlöslich.

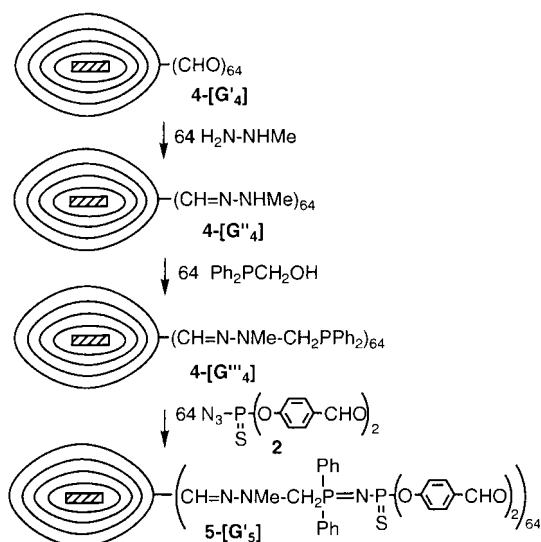
Wir beschreiben hier eine Synthesestrategie für phosphorhaltige Dendrimere, die Generationen unterschiedlicher Konstitu-

(**4-[G₃]**, **4-[G'₃]**) und der vierten Generation (**4-[G₄]**, **4-[G'₄]**) in hohen Ausbeuten herstellen (Schema 1). Alle diese neuen Dendrimere werden durch die $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{S})$ -Einheit zwischen jeder Generation verbunden.

Die Einführung einer neuen Wiederholungseinheit an der Oberfläche von **4-[G'₄]** ist in Schema 2 dargestellt. Dabei wird Methylhydrazin mit den 64 terminalen Aldehydgruppen von **4-[G'₄]** umgesetzt, wobei sich das Dendrimer **4-[G''₄]** bildet, das mit dem Phosphan $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{OH}$ (10 % Überschuß) zu **4-[G''''₄]** reagiert, eine Verbindung mit 64 terminalen Phosphangruppen. Im letzten Schritt der Herstellung der neuen Oberflächenschicht reagiert **4-[G''''₄]** mit dem Azid **2** (64 Äquiv.) in hoher Ausbeute zu **5-[G''₄]**, einem Dendrimer der fünften Generation mit 128 terminalen Aldehydgruppen und einer $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-$

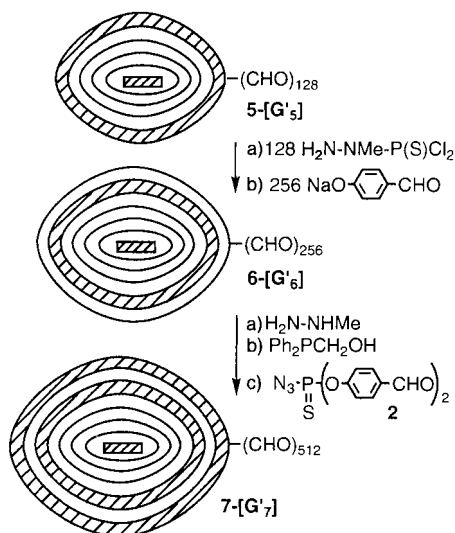
[*] Dr. A.-M. Caminade, Dr. J.-P. Majoral, C. Larré
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 5 61 55 30 03
E-mail: majoral@lcc-toulouse.fr oder caminade@lcc-toulouse.fr

[**] Wir danken dem CNRS und Rhône-Poulenc für Unterstützung.

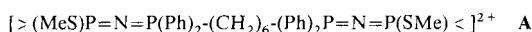
Schema 2. Synthese der Dendrimere 4-[G'₄], 4-[G''₄] und 5-[G'₅].

$\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{P}(\text{Ph})_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ -Einheit an der Oberfläche.

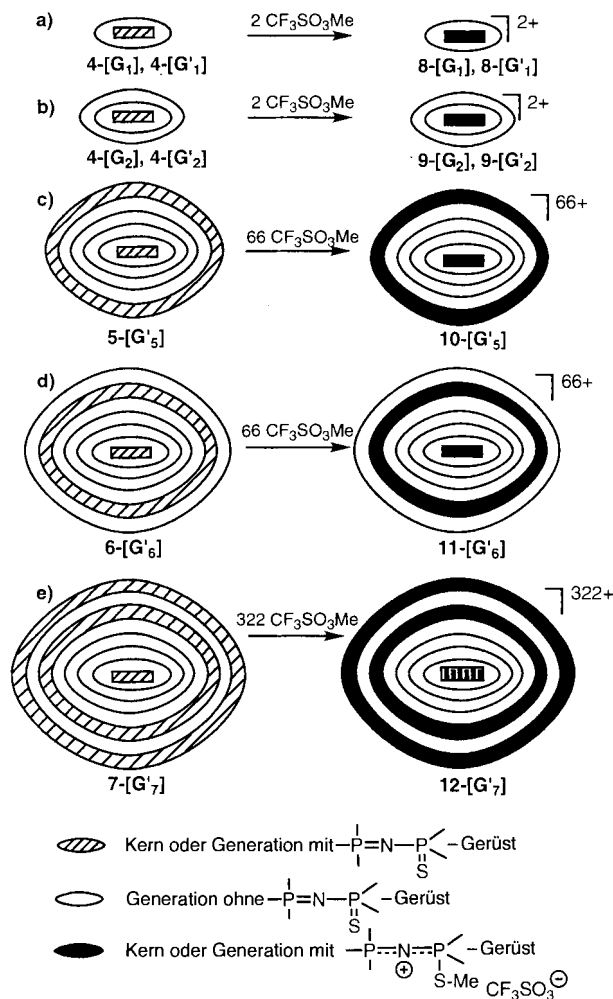
Mit den in den Schemata 1 und 2 dargestellten Strategien können auch die Dendrimere **6-[G'₆]** (sechste Generation, 256 terminale Aldehydgruppen) und **7-[G'₇]** (siebte Generation, 512 terminale Aldehydgruppen) erhalten werden (Schema 3).

Schema 3. Synthese der Dendrimere 6-[G'₆] und 7-[G'₇].

Der Aufbau der Dendrimere **4-[G₁]**–**4-[G'₁]**, **4-[G₂]**–**4-[G'₂]**, **5-[G'₅]**, **6-[G'₆]**, **7-[G'₇]** ist in Schema 4 gezeigt. Polykationische Dendrimere konnten leicht durch selektive Alkylierungen der Thiophosphorylgruppen der $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})$ -Einheiten hergestellt werden.^[10] So führt die Zugabe von Methyltrifluormethansulfonat (2 Äquiv.) zu **4-[G₁]** und **4-[G'₁]** zu den dikationischen Verbindungen **8-[G₁]** bzw. **8-[G'₁]**, die einen Kern des Typs **A** aufweisen.



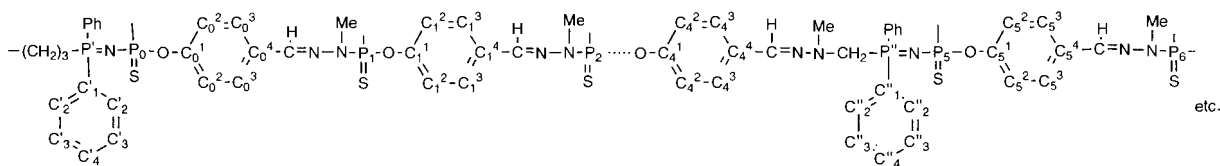
Die Oberfläche ist neutral und trägt entweder $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ - (**8-[G₁]**) oder $\text{P}(\text{S})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ -Gruppen (**8-[G'₁]**) (Schema 4a). Die Reaktionen lassen sich $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch

Schema 4. Polyalkylierungen der Dendrimere 4-[G₁], 4-[G'₁], 4-[G₂], 4-[G'₂], 5-[G'₅], 6-[G'₆], 7-[G'₇].

mühe los verfolgen, da anstelle der zwei Dubletts der neutralen $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{S})$ -Einheiten zwei Dubletts der kationischen $[-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{SMe})<]^{+}$ -Einheiten erscheinen (**4-[G₁]**: δ 20.1 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 35 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{Ph})_2$) und 51.9 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 35 \text{ Hz}$, $\text{P}_0 = \text{S}$); **8-[G₁]**: δ 28.6 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 17.3 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{SMe})$) und 33.0 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 17.3 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{Ph})_2$); **4-[G'₁]**: δ 20.6 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 36 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{Ph})_2$) und 53.2 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 36 \text{ Hz}$, $\text{P}_0 = \text{S}$); **8-[G'₁]**: δ 28.8 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 18 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{SMe})$) und 32.9 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 18 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{Ph})_2$)). Ohne Protonenentkopplung aufgenommenen ^31P -NMR-Spektren zufolge sind die externen $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen eindeutig nicht alkyliert.

Ähnliche Dialkylkationen können ausgehend von Dendrimern der zweiten Generation wie **4-[G₂]** (acht terminale $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ -Gruppen) und **4-[G'₂]** (16 terminale $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ -Gruppen) durch Umsetzen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (2 Äquiv.) hergestellt werden, wobei man **9-[G₂]** bzw. **9-[G'₂]** erhält (Schema 4b).

Noch interessanter ist das Ergebnis der Umsetzung des Dendrimers **5-[G'₅]** (fünfte Generation, 128 terminale $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ -Gruppen, zwei interne und 64 externe $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})$ -Gruppen) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (66 Äquiv., Schema 4c), die zu **10-[G'₅]** führt. Die Alkylierung findet wie erwartet an der Peripherie statt, die nun mit 64 $[-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{SMe})<]^{+}$ -Einheiten bedeckt ist, und auch am Kern (zwei $[-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{SMe})<]^{+}$ -Einheiten). ^31P -NMR-Spektren zufolge (protonenentkoppelt und -gekoppelt, selektive Einstrahlung; Abb. 1) ist der Kern und die Peripherie des Dendrimers alkyliert (zwei d bei



Schema 5. Zur Kennzeichnung der NMR-Daten verwendete Numerierung.

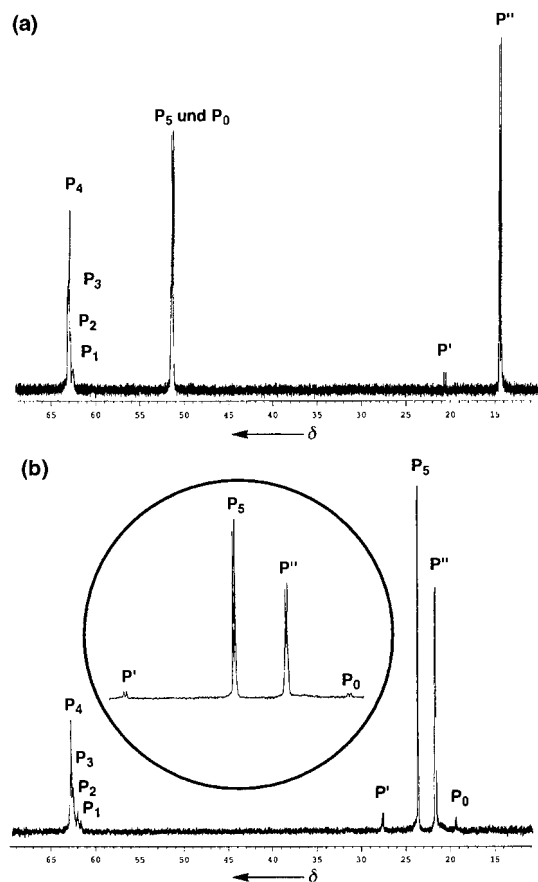


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektren von **5-[G₅]** (a) und **10-[G₅]** (b). Zur Numerierung der Phosphoratome siehe Schema 5.

$\delta = 20.4$ und 51.2 , $^2J_{\text{P,P}} = 34.0$ Hz für **5-[G₅]**; zwei d bei $\delta = 25.1$ und 33.4 , $^2J_{\text{P,P}} = 18.5$ Hz für **10-[G₅]** und ebenso die Peripherie des Dendrimers (zwei d bei $\delta = 14.2$ und 52.1 , $^2J_{\text{P,P}} = 31$ Hz für die oberen $>\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})<$ -Einheiten von **5-[G₅]**; zwei d bei $\delta = 27.4$ und 29.3 , $^2J_{\text{P,P}} = 17.5$ Hz für die oberen Einheiten von **10-[G₅]**) (Schema 4c).^[11] Wie bereits zuvor bei den Dendrimern der ersten und zweiten Generation erwähnt, wurden keine der anderen inneren $\text{P}=\text{S}$ -Gruppen alkyliert.

Bemerkenswerterweise kann der Kern des Dendrimers **6-[G₆]** (sechste Generation: Zwei $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})$ -Verknüpfungen auf dem Kern, 64 auf der fünften und eine höhere Generation mit 256 terminalen $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ -Gruppen) in definierter Weise alkyliert werden, wie sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch zeigen ließ (Schema 4d).^[12] Die Bisalkylierung des Kerns wird natürlich von der Alkylierung der 64- $(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})$ -Fragmente der fünften Generation begleitet, so daß das polykationische Makromolekül **11-[G₆]** entsteht, das deshalb Ladungen sowohl auf dem Kern als auch innerhalb der Kaskadenstruktur enthält und eine neutrale Oberfläche hat. Auch hier werden die anderen $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen nicht alkyliert. Damit ist zum ersten Mal gezeigt worden, daß der Kern dieses Dendrimers der sechsten Generation für bestimmte Reaktionen zur Verfügung steht.

Wir haben auch die Alkylierung des Dendrimers der siebten Generation **7-[G₇]** (322 $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})$ -Fragmente: zwei auf dem Kern, 64 auf der fünften Generation, 256 an der Oberfläche) untersucht. Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (322 Äquiv.) zu **7-[G₇]** lieferte das Dendrimer **12-[G₇]** (Schema 4e). ^{31}P -NMR-Experimente ließen keinen Zweifel daran, daß die fünfte und siebte Dendrimergeneration alkyliert wurden,^[11] sie konnten aber keinen Aufschluß darüber geben, ob auch der Kern alkyliert wurde, da die entsprechenden Signale wegen denen der zentralen $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{SMe})<]^+-$ Einheiten nicht detektiert werden konnten. Weitere Untersuchungen an den hier vorgestellten 24 Dendrimern sind im Gange.

Eingegangen am 19. August,
veränderte Fassung am 28. Oktober 1996 [Z 9470]

Stichworte: Alkylierungen • Dendrimere • Kaskadenmoleküle • Phosphor

- [1] a) M. Slany, M. Bardaji, M. J. Casanove, A. M. Caminade, J. P. Majoral, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9764; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] a) N. Launay, M. Slany, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3799; b) M. L. Lartigue, M. Slany, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1417.
- [3] M. Bardaji, M. Kustos, A. M. Caminade, J. P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics*, im Druck.
- [4] a) K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1084; b) K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 987; c) R. Engel, K. Rengan, C. S. Chan, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 181.
- [5] a) N. Launay, A. M. Caminade, R. Lahana, J. P. Majoral, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1589; b) C. Galliot, D. Prévôté, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5470; c) N. Launay, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *ibid.* **1995**, *117*, 3282; d) N. Launay, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] a) A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5482; b) A. M. Herring, B. D. Steffey, A. Miedaner, S. A. Wander, D. L. DuBois, *ibid.* **1995**, *34*, 1100.
- [7] a) F. Sournies, L. Labrousse, M. Graffeuil, F. Crasnier, J. P. Faucher, M. C. Labarre, J. F. Labarre, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *89*, 47; b) F. Sournies, F. Crasnier, M. Graffeuil, J. P. Faucher, R. Lahana, M. C. Labarre, J. F. Labarre, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 578.
- [8] R. H. E. Hudson, M. J. Damha, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2119.
- [9] Die Herstellung von Schicht-Block-Dendrimern ist beschrieben worden: K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 1059; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8405.
- [10] Die selektive Alkylierung der Thiophosphorylgruppe des $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})<$ -Fragments kann leicht mit der Polarität dieser Einheiten erklärt werden: $-(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S}^-)<$. Wird Methyltrifluormethansulfonat in großem Überschuß verwendet, kann die Alkylierung der $\text{HC}=\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})$ -Gruppe unter drastischeren Bedingungen erfolgen, aber das entstandene Produkt zersetzt sich schnell.
- [11] δ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, CD_3COCD_3 oder CDCl_3) der Verbindungen: **4-[G₁]**, **4-[G₂]**, **5-[G₂]**, **7-[G₂]**, **9-[G₂]**, **10-[G₂]**, **12-[G₂]** (siehe Schema 5 für die verwendete Numerierung). **4-[G₁]**: $\delta = 20.4$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 34.8$ Hz, P'), 52.0 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 34.8$ Hz, P₀), 62.3 (s, P₁), 63.2 (s, P₂); **4-[G₂]**: $\delta = 20.4$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 34.8$ Hz, P'), 51.1 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 34.8$ Hz, P₀), 60.5 (s, P₂), 62.6 (s, P₁); **5-[G₂]**: $\delta = 14.2$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 31$ Hz, P'), 20.4 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 34.0$ Hz, P'), 51.2 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 31$ Hz, P₅ und P₀), 62.9 (brs, P₁, P₂, P₃, P₄); **6-[G₂]**: $\delta = 13.6$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 31.2$ Hz, P'), 20.4 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 34.0$ Hz, P'), 52.4 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 31.2$ Hz, P₅ und P₀), 60.6 (s, P₀), 63.0 (m, P₁, P₂, P₃, P₄); **7-[G₂]** (δ P' und δ P₀ nicht detektiert), 13.7 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 28.4$ Hz, P'), 14.3 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 31.8$ Hz, P'), 51.4 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 31.8$ Hz, P₁), 52.8 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 28.4$ Hz, P₅), 61.9 (brs, P₁, P₂, P₃, P₄), 63.0 (s, P₀); **9-[G₂]**: $\delta = 22.5$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 16$ Hz, P₀), 27.9 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 16$ Hz, P'), 62.0 (s, P₁), 63.0 (s, P₂); **10-[G₂]**: $\delta = 19.6$ (brd,

$^2J_{P_0, P'} = 18.5$ Hz, P_0), 21.9 (d, $^2J_{P', P_5} = 17.5$ Hz, P''), 23.8 (d, $^2J_{P_5, P''} = 17.5$ Hz, P_3), 27.9 (d, $^2J_{P', P_0} = 18.5$ Hz, P'), 62.5 (s, P_1), 62.7 (s, P_2), 63.0 (s, P_3), 63.3 (s, P_4); $^{11}\text{B}\{G_4\}$: siehe Lit. [12]; $^{12}\text{C}\{G_4\}$: $\delta = P_0$ und $\delta P'$ nicht detektiert, 20.2 (d, $^2J_{P', P_5} = 17$ Hz, P''), 21.1 (d, $^2J_{P'', P_7} = 11.9$ Hz, P'''), 23.1 (d, $^2J_{P_7, P'''} = 11.9$ Hz, P_1), 23.8 (d, $^2J_{P_5, P''} = 17$ Hz, P_3), 61.4 (m, P_1 , P_2 , P_3 , P_4), 62.5 (s, P_0).

[12] Ausgewählte spektroskopische Daten (CD_3COCD_3) von $^{11}\text{B}\{G_4\}$ (siehe Schema 5 für die verwendete Numerierung): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 20.2$ (brd, $^2J_{P_0, P'} = 14$ Hz, P_0), 20.8 (brd, $^2J_{P', P_5} = 13$ Hz, P''), 24.7 (d, $^2J_{P_5, P''} = 13$ Hz, P_3), 26.9 (d, $^2J_{P', P_0} = 14$ Hz, P'), 61.0 (s, P_0), 62.3 (s, P_1), 62.7 (s, P_2), 63.1 (s, P_3), 63.6 (s, P_4). ^1H -NMR: Signal der zentralen CH_2 -Gruppe nicht detektiert, 2.55 (m, 198 H, CH_3SP_0 und CH_3SP_5), 2.94 (m, 192 H, $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2)$), 3.45 (brs, 564 H, $\text{CH}_3\text{N}(\text{P})$), 4.81 (m, 128 H, $\text{CH}_2\text{P}''$), 6.88–8.05 (m, 2944 H, C_6H_4 , C_6H_5 und $\text{CH}=\text{N}$), 9.90 (s, 256 H, CHO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Signal der zentralen CH_2 -Gruppe sowie C'_1 , C'_2 , C'_3 , C'_4 und C'_5 nicht detektiert; 13.5 (d, $^2J_{C, P_0} = 5.0$ Hz, CH_3SP_0), 13.6 (d, $^2J_{C, P_5} = 5.0$ Hz, CH_3SP_5), 33.0 (d, $^2J_{C, P_1-2-3-4-6} = 14.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{NP}_{1-2-3-4-6}$), 39.1 (d, $^3J_{C, P''} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{P}''$), 56.5 (d, $^1J_{C, P''} = 74.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{P}''$), 121.5 (brs, C'_2), 122.1 (d, $^3J_{C, O-1-2-3-5-6-7} = 5.0$ Hz, C'_0 , C'_1 , C'_2 , C'_3 , C'_4 , C'_5), 121.7 (q, $^1J_{C, F} = 321.0$ Hz, CF_3SO_3^-), 129.0 (s, C'_2), 129.3 (s, C'_0 , C'_1 , C'_3 , C'_4 , C'_5), 129.7 (d, $^3J_{C, P''} = 12.1$ Hz, C'_3), 131.5 (s, C'_4), 131.7 (s, C'_0), 131.7 (d, $^2J_{C-2, P''} = 10.0$ Hz, C'_2), 131.9 (brs, C'_0 , C'_1 , C'_2 , C'_3 , C'_4), 132.5 (s, C'_4), 134.0 (m, $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{CH}_2\text{P}''$), 134.2 (s, C'_4), 140.6 (d, $^3J_{C, P_1-2-3-4-6} = 14.1$ Hz, $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{P}_{1-2-3-4-6}$), 150.3 (brs, $^2J_{C, P_4} = ^2J_{C, P_5} = 9.0$ Hz, C'_4 , C'_5), 151.4 (m, C'_1 , C'_3 , C'_4), 155.3 (d, $^2J_{C, P_0} = 6.0$ Hz), 191.1 (s, CHO). ^{19}F -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 2.68$ (s, CF_3SO_3).

Isolierung einer nicht-ikosaedrischen Zwischenstufe der Isomerisierung eines ikosaedrischen Metallacarborans**

Shirley Dunn, Georgina M. Rosair, Rhodri L. Thomas, Andrew S. Weller und Alan J. Welch*

Über den Mechanismus der Umlagerung von ikosaedrischen Carboranen, ihren C-substituierten Derivaten und ihren Heteroatomanaloga wird seit der Veröffentlichung der 1,2 \rightarrow 1,7-Isomerisierung von *closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ vor mehr als 30 Jahren^[1] noch immer spekuliert. Auf der Basis von experimentellen Befunden (z. B. Produktverteilungen) und theoretischen Betrachtungen wurde eine Vielzahl von Mechanismen vorgeschlagen.^[2] Unseres Wissens haben bis jetzt die in der Regel für diese Isomerisierungen nötigen hohen Temperaturen die Isolierung einer Zwischenstufe verhindert; die Identifizierung einer solchen Spezies ist aber wichtig, um die Bedeutung der einzelnen vorgeschlagenen Mechanismen zu beurteilen. Verbindungen, die sterisch stark überladen sind, können eine für die Isomerisierung von ikosaedrischen Metallacarboranen erforderliche Temperatur aufweisen, die deutlich niedriger ist.^[3] Wir berichten hier, daß solche sterische Überladung zur erstmaligen Isolierung und Charakterisierung eines Intermediates einer Ikosaeder-Ikosaeder-Umlagerung geführt hat. Diese Zwischenstufe hat eine geschlossene, aber nicht-ikosaedrische Struktur und wurde zuvor nur theoretisch identifiziert.^[2f]

Die Reaktion von $\text{Na}_2[7\text{-Ph-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ und $[(\text{CH}_3\text{-CN})_2\text{MoBr}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ in THF bei 0 °C liefert das Metallacarboran 1^- als Benzyltrimethylammonium(BTMA $^+$)-Salz in

guten Ausbeuten. BTMA $^+ 1^-$ zeigt zwei Banden in der Carbonylregion des IR-Spektrums bei 1924 und 1833 cm^{-1} (CH_2Cl_2). Die kristallographische Untersuchung^[4] bestätigt (Abb. 1), daß 1^- die erwartete ikosaedrische Struktur mit einer 3,1,2-MoC $_2$ -Heteroatomanordnung aufweist.

$[1\text{-Ph-3,3-(CO)}_2\text{-3-(}\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{)-3,1,2-closo-MoC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^- 1^-$

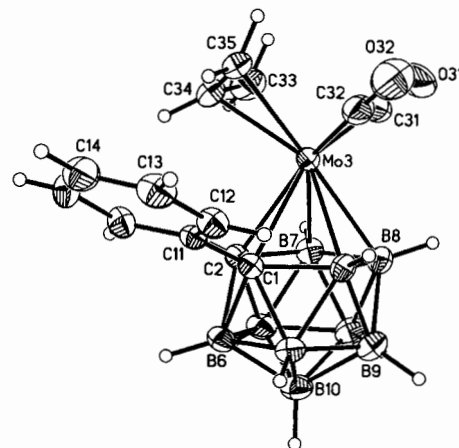


Abb. 1. Perspektivische Darstellung von 1^- . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.616(4), C1-C11 1.509(4), Mo3-C1 2.438(3), Mo3-C2 2.418(3), Mo3-C31 1.914(4), Mo3-C32 1.918(4), Mo3-C33 2.335(4), Mo3-C34 2.234(4), Mo3-C35 2.379(3), C31-O31 1.161(4), C32-O32 1.163(4); C31-Mo3-C32 79.4(2).

Ausgehend vom Diphenylcarborananion wird kein entsprechendes Produkt erhalten. Die Umsetzung von $\text{Na}_2[7,8\text{-Ph}_2\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ mit dem gleichen Metallsubstrat unter identischen Bedingungen liefert BTMA $^+ 2^-$, dessen IR-Banden bei deutlich höheren Frequenzen liegen (1954 und 1893 cm^{-1}). Die kristallographischen Untersuchungen^[5] von BTMA $^+ 2^-$ ergeben eine nicht-ikosaedrische *closo*-Struktur, wobei zwei Ecken (besetzt von Kohlenstoffatomen) je vier und zwei Ecken (eine besetzt von Mo) je sechs Bindungen zu anderen Clusteratomen aufweisen (Abb. 2). Es gibt nur eine Mo-C-Clusterverknüpfung, und bezeichnenderweise sind die beiden Käfigkohlenstoffatome deutlich voneinander getrennt.

$[\text{Ph}_2(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MoC}_2\text{B}_9\text{H}_9]^- 2^-$

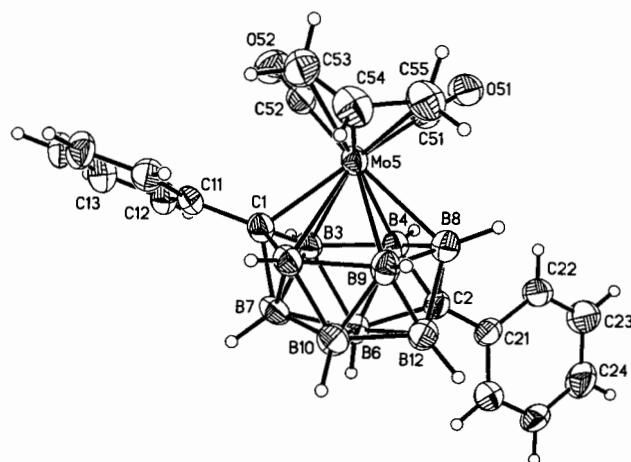


Abb. 2. Perspektivische Darstellung von 2^- (Numerierung analog zu Lit. [2f]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C11 1.495(10), C2-C21 1.478(10), Mo5-C1 2.260(7), Mo5-C51 1.950(8), Mo5-C52 1.986(9), Mo5-C53 2.395(9), Mo5-C54 2.248(9), Mo5-C55 2.338(9), C51-O51 1.155(9), C52-O52 1.150(9); C51-Mo5-C52 79.4(3).

[*] Prof. A. J. Welch, S. Dunn, Dr. G. M. Rosair, Dr. R. L. Thomas, Dr. A. S. Weller
Department of Chemistry, Heriot-Watt University
Edinburgh EH144AS (Großbritannien)

[**] Steric Effects in Heteroboranes, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert. Wir danken der Heriot-Watt University für die Unterstützung von G. M. R. und R. L. T. sowie der Callery Chemical Company für großzügige Decaboranspenden. – 15. Mitteilung: R. L. Thomas, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997, im Druck.