

## Experimentelles

Herstellung der kationischen Allyl-Pd-Phosphan-Komplexe: Eine Lösung von 1.00 Äquiv. des P,O-Liganden (0.05 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde zu einer Lösung von 0.05 mmol  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{cod})]\text{BF}_4^{[13]}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die Katalysatorlösung wurde nach 60 min Rühren bei 0 °C in der Katalyse eingesetzt.

## Hydrovinylisierung

Reaktion im Satzbetrieb: Die kalte Katalysatorlösung (0.05 mmol  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{P},\text{O})]\text{BF}_4$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurde mit einer PE-Spritze mit PTFE-Kanüle in einen im Eisbad vorgekühlten 75 mL Autoklaven aus rostfreiem Stahl überführt. Kaltes Styrol (4 mL; 34.8 mmol) wurde zugegeben und 30 bar Ethylen aufgepreßt. Die Reaktion wurde durch langsames Ablassen des Druckes beendet und die Reaktionsmischung durch Filtration durch basisches Aluminiumoxid vom Katalysator und von höheren Oligomeren befreit. Die Analyse der Produkte erfolgte durch Gaschromatographie.

Kontinuierliche Katalyse: Die in Ethanol aufbewahrte Membran (MPF-60-NF-Membran, Koch Int., Düsseldorf) wurde mit Aceton gewaschen und vorsichtig in den Membranreaktor überführt. Nach gründlichem Spülen der Membran mit mehreren 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde der Zufluß auf die Eduktlösungen (Ethenlösung: 10 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Volumenstrom 2.5 mL h<sup>-1</sup>; Styrollösung: 1.8 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Volumenstrom 2.5 mL h<sup>-1</sup>) umgestellt. Die Katalysatorlösung (0.05 mmol  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pd}(\text{P},\text{O})]\text{BF}_4$  in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurde über ein HPLC-Injektionsventil eingeschleust. Proben der Produktlösung wurden kontinuierlich genommen und gaschromatographisch analysiert.

Eingegangen am 2. November 1998 [Z12602]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1655–1658

**Stichwörter:** Dendrimere • Hydrovinylisierungen • Membranen • Palladium • P-Liganden

Yuka Fine Chemicals Co., Ltd.; Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), JP-A 6191138, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 227505d]; d) H. Nozima, N. Kawata, Y. Nakamura, K. Maruya, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Chem. Lett.* **1973**, 1163–1164; e) M. G. Barlow, M. J. Bryant, R. N. Hazeldine, A. G. Mackie, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 215–226; f) K. Kawamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 2512–2515; g) S. Hattori, H. Munakata, K. Tatsuoka, T. Shimizu (Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.), US-A 3803254, **1974** [*Chem. Abstr.* **1974**, 80, 145725]; h) G. Muller, J. I. Ordinas, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 125, 97–108.

- [7] a) B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 105–140; b) W. Jolly, G. Wilke in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1992**, S. 1024; c) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185–206; d) N. Nomura, J. Jin, H. Park, T. V. Rajanbabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 459–460. [8] R. Bayersdörfer, B. Ganter, U. Englert, W. Keim, D. Vogt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 187–194. [9] a) G. J. P. Britovsek, W. Keim, S. Mecking, D. Sainz, T. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1632–1634; b) G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, W. Keim, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 110, 77–87; c) W. Keim, H. Maas, S. Mecking, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 430–438. [10] Die Strukturen der neuen funktionalisierten Dendrimere wurden durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR, IR sowie FAB-MS aufgeklärt. [11] Die Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR, IR, FAB-MS und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Von der Komponente **7a** konnte wegen ihrer Luftempfindlichkeit keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden. [12] Auch im Satzbetrieb wird eine signifikante Induktionsperiode gemessen, die jedoch deutlich kürzer als die hier beobachtete Zeitspanne ist. Da der Katalysator zusammen mit dem Styrol in den Membranreaktor eingebracht wird, könnten sich zunächst Komplexe bilden, die sich von den im Satzbetrieb gebildeten Komplexen unterscheiden. [13] D. A. White, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 55–65.

- [1] Übersichten: a) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 193–313; b) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507–2515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2413–2420; c) J. M. J. Fréchet, *Science*, **1994**, 263, 1710–1715; d) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules-Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; e) N. Feuerbacher, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 1–18; f) D. Seebach, P. B. Rheiner, G. Greiveldinger, T. Butz, H. Sellner, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 125–164. [2] a) D. A. Tomalia, R. R. Dvornic, *Nature* **1994**, 372, 617–618; b) D. A. Tomalia, *Sci. Am.* **1995**, 272 (5), 62–66; c) N. Ardoin, P. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 875–909; d) E. C. Wiener, M. W. Brechbiel, O. A. Gansow, G. Foley, P. C. Lauterbur, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 77, 193–194; e) C. P. Palmer, *J. Chromatogr.* **1997**, 780, 75–92; f) A. Miedaner, C. J. Curtis, B. M. Barkley, D. L. Dubois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482–5490; g) D. Prévôte, A. Caminade, J. P. Majoral, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4834–4841; h) C. Larré, B. Donnadieu, A. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4029–4030. [3] a) J. L. Hoare, K. Lorenz, N. J. Hovestad, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. J. Canty, H. Frey, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, 16, 4167–4173; b) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1998**, 1003–1004. [4] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. W. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659–663. [5] a) U. Kragl, C. Dreisbach, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 684–685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 642–644; b) C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Synlett* **1996**, 387–388; c) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwikardi, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1526–1529; d) C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10274–10275. [6] a) B. Bogdanovic, B. Henc, H.-G. Karmann, H.-G. Nüssel, G. Walter, G. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* **1970**, 62, 34–44; b) A. Ozaki, T. Mizoroki, K. Maruya (Tokyo Institute of Technology), DE-A 2211745, **1973** [*Chem. Abstr.* **1973**, 78, 110835] c) S. Kitatsume, S. Otaba (Mitsubishi

## Selbstorganisation von Chinodimethanen über kovalente Bindungen: neues Prinzip zur Synthese von funktionellen Makrocyclen\*\*

Junes Ipaktschi,\* Rahman Hosseinzadeh und Peter Schlaf

Professor Fritz Vögtle zum 60. Geburtstag gewidmet

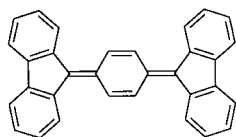
Die Entwicklung von Methoden zur Synthese von sehr großen Molekülen wie Dendrimern, Supramolekülen und Nanostrukturen mit spezifischen Funktionen sind in den letzten Jahren immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses

[\*] Prof. Dr. J. Ipaktschi, Dipl.-Chem. R. Hosseinzadeh, Dipl.-Chem. P. Schlaf  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Fax: (+49) 641-99-34309  
E-mail: Junes.Ipaktschi@org.chemie.uni-giessen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn A. Lippek und Prof. C. Elschenbroich (Marburg) für die Aufnahme des Cyclovoltammogramms und Dr. R. Krüger (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) sowie Dr. C. Urbanke (Medizinische Hochschule Hannover) für die Ermittlung der Molekülmassen von **3** und **5**. R.H. dankt dem iranischen Wissenschaftsministerium, Teheran, für ein Doktorandenstipendium.

gerückt.<sup>[1, 2]</sup> Wir haben eine Synthesestrategie entwickelt, welche auf einer gezielten Tetramerisierung von Grundeinheiten im letzten Syntheseschritt beruht.<sup>[3]</sup> Auf diese Weise gelangt man in einem Schritt von recht kleinen Molekülen zu großen und einheitlichen.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß das Chinodimethan-Derivat **1** sich in hoher Ausbeute zu einem kugelförmigen cyclischen Tetramer organisiert.<sup>[3, 4]</sup>



1

Dieser spontane Selbstorganisationsprozeß wird gesteuert zum einen durch die bei der Tetramerisierung gebildeten vier schwachen  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ -Bindungen zwischen den Fluoreneinheiten und zum anderen durch die *gauche*-Anordnung dieser Einheiten zueinander.<sup>[3, 5]</sup> Weiterhin haben die Produkte die bemerkenswerte Eigenschaft, sich bei Energiezufuhr durch partielle Rückreaktion zu den Chinodimethaneinheiten reversibel blau-violett zu verfärben.<sup>[3]</sup>

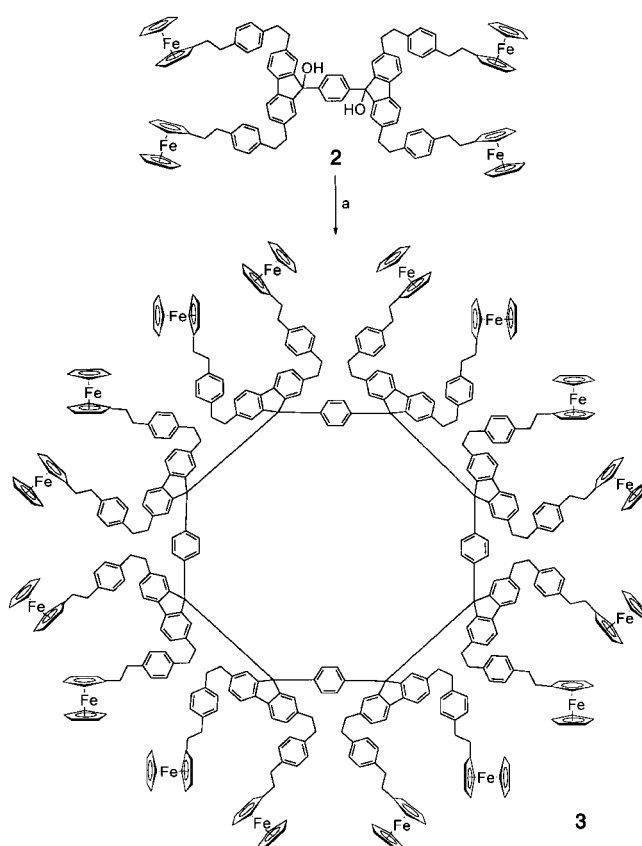
Wir haben diese Synthesestrategie für den Aufbau von hochverzweigten Systemen sowie mehrfach funktionalisierten Metallocenen geprüft, welche die Funktion der reversiblen Blaufärbung mit den potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von Seitenketten verbindet. Hier berichten wir über die Herstellung des Metallocens **3** mit 16 Ferroceneinheiten an der Peripherie des Moleküls sowie über die Synthese des Dendrimers **5**.

Wir haben diese Synthesestrategie für den Aufbau von hochverzweigten Systemen sowie mehrfach funktionalisierten Metallocenen geprüft, welche die Funktion der reversiblen Blaufärbung mit den potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von Seitenketten verbindet. Hier berichten wir über die Herstellung des Metallocens **3** mit 16 Ferroceneinheiten an der Peripherie des Moleküls sowie über die Synthese des Dendrimers **5**.

Schlüsselverbindungen zur Synthese von **3** und **5** sind das Diol **2** bzw. das Dichlorid **4**.<sup>[6]</sup> Diese werden aus den entsprechend substituierten Fluorennon-Derivaten und 1,4-Dilithiumbenzol in wenigen Schritten gewonnen.

Die Reduktion des Diols **2** mit  $SnCl_2/HCl$ -Lösung bei Raumtemperatur in THF als Lösungsmittel führt in 82% Ausbeute zum Makrocyclus **3** (Schema 1). Das Ergebnis der Molekülmassenbestimmung mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge stimmt mit der Summenformel von  $C_{448}H_{400}Fe_{16}$  überein. Die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur von **3**.<sup>[7]</sup> Bedingt durch die  $S_4$ -Symmetrie der Molekülkonformation beobachtet man für **3** im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zwei charakteristische Signale bei  $\delta = 65.45$  und  $65.24$  für die C9-Atome der Fluoreneinheiten. Aufschlußreich für die Konstitution sind zwei  $^1H$ -NMR-Signale für die Protonen der inneren Benzolringe bei  $\delta = 8.70$  und  $8.26$ , die als breite Dubletts erscheinen, und jeweils zwei Singulets bei  $\delta = 5.93/5.90$  und  $7.85/7.72$ .<sup>[8]</sup> Wegen der  $S_4$ -Symmetrie des Moleküls geben die Protonen am unsubstituierten Cp-Ring der Ferrocenylgruppen Anlaß zu vier Singulets bei  $\delta = 4.09$ ,  $4.07$ ,  $3.98$  und  $3.97$ .

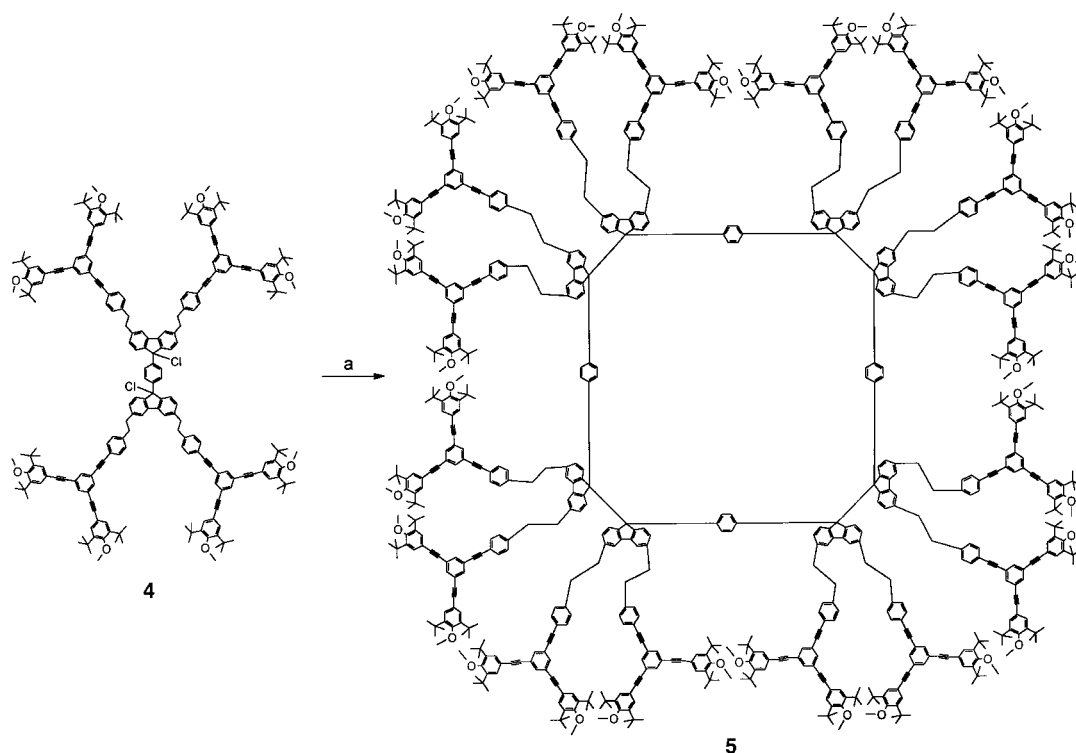
Cyclovoltammetrisch wurde festgestellt, daß alle Ferroceneinheiten in **3** bei  $E_{1/2} = 0.49$  V reversibel oxidiert werden.<sup>[9]</sup> Eine Redoxaufspaltung sukzessiver Elektronentransferprozesse wurde nicht beobachtet. Die Zahl der pro Molekül **3** übertragenen Elektronen wurde durch Zugabe von  $[(\eta^6-C_6H_6)_2Cr]$  im Verhältnis 1:16 und Vergleich der beiden Peakströme ermittelt, deren Verhältnis angenähert 1:1 beträgt. Die Abweichung wird durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für beide Moleküle hervorgerufen, deren Ursache in ihrer unterschiedlichen Größe liegt.



Schema 1. a) 3.7 M  $SnCl_2$ /konz. HCl-Lösung, THF, 4 h, Rückfluß.

Das Prinzip der Synthese von **3** wurde auf die Herstellung von **5** angewendet. Die Synthese ging in diesem Fall vom Dichlorid **4** aus, welches durch Umsetzung mit  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  in 63% Ausbeute **5** gab (Schema 2). Die Molekülmasse von 12642 Dalton wurde mit matrixunterstützter Laserdesorption/ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-Massenspektrometrie bestätigt. Auch in diesem Fall haben die großen Substituenten die gezielte Tetramerisierung nicht verhindert oder verändert. Bedingt durch das Substitutionsmuster am Fluorenring beobachtet man für **5** ein infolge der intramolekularen Dynamik zeitlich gemitteltes NMR-Spektrum, welches im Vergleich mit dem von **3** eine doppelt so hohe Molekülsymmetrie erscheinen läßt. So treten zwei der insgesamt jeweils vier Protonen am inneren Benzolring im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 8.06$  als breites Singulett<sup>[8]</sup> und die Signale für H2/H7 und H1/H8 der Fluoreneinheiten bei  $\delta = 6.52$  und  $6.06$  auf.<sup>[10]</sup> Die scheinbar höhere Symmetrie von **5** im Vergleich zu der von **3** macht sich auch in den NMR-Spektren in der Zahl der Signale für die Protonen der *tert*-Butylgruppen ( $\delta = 1.39$  und  $1.37$ ), der Methoxygruppen ( $\delta = 3.65$  und  $3.63$ ) und der C9-Atome der Fluoreneinheiten ( $\delta = 64.97$ ) bemerkbar.

Wir nehmen an, daß bei der Reduktion von **2** bzw. **4** mit  $SnCl_2$  zuerst das entsprechend substituierte Chinodimethan-Derivat vom Typ **1** gebildet wird. Dieses tetramerisiert anschließend in einem sukzessive ablaufenden Prozeß selektiv zu **3** bzw. **5**. Die Bildung dieser Makrocyclen in sehr hoher Ausbeute führen wir darauf zurück, daß die neu gebildeten C-C- $\sigma$ -Bindungen recht schwach sind und während der Cyclisierung reversibel gespalten werden.<sup>[11]</sup> Dies führt dazu,



Schema 2. a)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Benzol, 30 min, RT.

daß Fehler im Strukturaufbau rückgängig gemacht werden können. Die durch sterische Faktoren bedingte *gauche*-Anordnung der an Position 9 verknüpften Fluoreneinheiten begünstigen ihrerseits einen Ringschluß zu **3** bzw. **5**.

Analog zum Grundkörper werden **3** und **5** beim Erhitzen in einem Lösungsmittel wie z. B. Cyclohexan ab  $T \approx 50^\circ\text{C}$  blauviolett (**3**:  $\lambda_{\text{max}} = 582\text{ nm}$ ; **5**:  $\lambda_{\text{max}} = 587\text{ nm}$ ). Beim Abkühlen entfärbt sich die Lösung. Dieser Vorgang ist in einer inerten Atmosphäre beliebig oft wiederholbar. Die blauviolette Farbe tritt auch beim Verreiben dieser Verbindungen auf.

Das hier vorgestellte Prinzip der Selbstorganisation von vier Grundeinheiten zu einem großen Makrocyclen kann als Basis für die Synthese von neuartigen Makromolekülen dienen, die zudem die Fähigkeit aufweisen, sich reversibel durch mechanischen Druck zu verfärben.

### Experimentelles

**3**: 150 mg (88  $\mu\text{mol}$ ) **2** wurden in einem Schlenk-Rohr in 20 mL entgastem THF gelöst; die Lösung wurde mit 2 mL (5.3 mmol)  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$ -Lösung versetzt und 4 h unter Rückfluß gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1/2–1/1) chromatographiert. Es wurden 120 mg (18  $\mu\text{mol}$ , 82 %) eines gelben Pulvers erhalten. Schmp.  $150^\circ\text{C}$  (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.70$  (br. d,  $J = 7.70\text{ Hz}$ , 4H), 8.26 (br. d,  $J = 7.70\text{ Hz}$ , 4H), 7.85 (br. d & s, 8H), 7.72 (s, 4H), 7.48–6.55 (m, 84H), 6.14 (s, 16H), 5.93 (s, 4H), 5.90 (s, 4H), 4.12–3.80 (m, 64H), 4.09 (s, 20H), 4.07 (s, 20H), 3.98 (s, 20H), 3.97 (s, 20H), 2.95–2.15 (m, 128H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.93$ –137.11 (22 Signale für C), 133.08–118.19 (22 Signale für CH), 89.22–67.20 (13 Signale für Cp), 65.45 (C), 65.24 (C), 38.56–31.21 (14 Signale für  $\text{CH}_2$ ); Molekülmasse: ber. für  $\text{C}_{448}\text{H}_{400}\text{Fe}_{16}$ : 6677.7; gef.:  $7200 \pm 800$  (analytische Gleichgewichts-Ultrazentrifugation); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{448}\text{H}_{400}\text{Fe}_{16}$ : C 80.58, H 6.04; gef.: C 80.28, H 6.00.

**5**: 161 mg (50  $\mu\text{mol}$ ) **4** wurden in 5 mL entgastem Benzol mit 1 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unter Argon in einem Schlenk-Rohr bei RT 30 min gerührt und dann ca. 14 h stehengelassen. Die Lösung wurde durch ALOX (basisch) filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1/1) durch Kieselgel filtriert: 100 mg (7.9  $\mu\text{mol}$ , 63 %) **5**. Schwach orange-farbener Feststoff. Schmp.  $180^\circ\text{C}$  (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.06$  (br. s, 8H), 7.63–7.58 (m, 24H), 7.56 (d,  $J = 1.4\text{ Hz}$ , 16H), 7.51 (d,  $J = 1.3\text{ Hz}$ , 16H), 7.46–7.30 (m, 112H), 7.21 (br. s, 8H), 7.18 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 16H), 7.02 (d,  $J = 8.2\text{ Hz}$ , 16H), 6.95 (d,  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 8H), 6.52 (d,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 8H), 6.06 (d,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 8H), 3.65 (s, 48H), 3.63 (s, 48H), 3.07–2.84 (m, 32H), 2.83–2.64 (m, 32H), 1.39 (s, 288H), 1.37 (s, 288H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 160.86$ –140.80 (11 Signale für C), 133.85–129.03 (6 Signale für CH), 124.78–120.60 (5 Signale für C), 119.32 (CH), 117.41 (C), 91.85–86.74 (8 Signale für  $\text{C}=\text{C}$ ), 64.97 (C), 64.76 (OMe), 64.75 (OMe), 38.37 ( $\text{CH}_2$ ), 37.95 ( $\text{CH}_2$ ), 36.05 (C), 36.03 (C), 32.12 (Me); MS (MALDI-TOF):  $m/z$ : 12643.9; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{928}\text{H}_{976}\text{O}_{32} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 86.71, H 7.67; gef.: C 86.69, H 8.10.

Eingegangen am 27. November 1998 [Z12717]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1658–1660

**Stichwörter:** Chinodimethan • Dendrimere • Ferrocene • Makrocyclen • Selbstorganisation

- [1] Über Selbstorganisation und supramolekulare Chemie: a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1–11 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; c) *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Vol. 1–6 (Hrsg.: J. F. Stoddart), RSC, Cambridge, **1989**, **1991**, **1994–1996**; d) P. Ball, *Designing the Molecular World*, Princeton University Press, **1994**; e) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393–401; f) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196; g) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc.*

- Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44; h) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260.
- [2] Dendrimere: a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; b) A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 233–240; c) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1681–1712; d) H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, 30, 75–85; e) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507–2514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2413–2420; f) D. A. Tomalia, H. E. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 193–314.
- [3] J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, E. Dreiseidler, R. Goddard, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1821–1834.
- [4] G. Wittig, E. Dreher, W. Reuther, H. Weidinger, R. Steinmetz, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 726, 188–200.
- [5] In Makrocyclen vom Typ **3** und **5** ist das 9,9'-Diphenyl-9,9'-bi[9H-fluoren] als Teilstruktur enthalten. Zur Konformationsanalyse von Bifluorenylen siehe auch: a) G. A. Olah, L. D. Field, M. I. Watkins, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1761; b) S. Kajigaeshi, S. Fujisaki, I. Aizu, H. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 3569; c) D. A. Dougherty, F. M. Llort, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **1978**, 34, 1301; d) W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1916.
- [6] P. Schlaf, noch unveröffentlichte Ergebnisse; R. Hosseinzadeh, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Die Strukturen zweier, durch Methyl- bzw. Ethylgruppen substituierter Derivate von **3** und **5** haben wir kristallographisch ermittelt und die NMR-Daten dieser Verbindungen analysiert.<sup>[3]</sup> Demnach haben diese Makrocyclen eine Konformation mit  $S_4$ -Symmetrie. Im Falle der unsubstituierten sowie der an den Positionen 3 und 6 der Fluorene substituierten Derivate ist ein Übergang zwischen zwei gleichwertigen Konformationen mit  $S_4$ -Symmetrie möglich, was zu zeitlich gemittelten NMR-Spektren führt. Diese Informationen dienen als Grundlage für die Zuordnung der Strukturen von **3** und **5**.
- [8] Bei den Derivaten, die an den Positionen 2 und 7 des Fluorenringes substituiert sind, beobachtet man für die inneren Benzolprotonen vier breite Dubletts (*ortho*- und *meta*-Kopplung) und für die Fluorenprotonen vier Gruppen mit jeweils einem Singulett und zwei Dubletts. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind für die insgesamt acht C9-Atome der Fluoreneinheiten zwei Signale bei  $\delta = 65$ –66 zu sehen. Bei 3,6-substituierten Derivaten treten für die Protonen der inneren Benzolringe zwei breite Singulett (nur *meta*-Kopplung) auf, während die Protonen der Fluoreneinheiten zwei Gruppen von je einem Singulett und zwei Dubletts bilden. Die acht C9-Atome führen hier im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu einem Signal bei  $\delta \approx 65$ . Die charakteristischen Signale dieser Verbindungen verteilen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum über einen Bereich von  $\delta \approx 8.70$  bis 5.60. Sie werden teilweise durch Substituentenabsorptionen verdeckt oder überlagern sich gegenseitig und können daher nicht alle zugeordnet werden. Für die Strukturzuordnung werden daher die besonders tieffeld- bzw. hochfeldverschobenen Signale herangezogen.
- [9] Gemessen in THF/0.1M  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  an Glaskohlenstoff gegen gesättigte Kalomelelektrode, 298 K,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .
- [10] Von jeweils sechs chemisch verschiedenen Protonen am Fluorenring sind zwei bei höheren Feld getrennt beobachtbar.
- [11] Dissoziationsenergien von 9,9'-Bifluorenyl-Derivaten: K. Rakus, S.-P. Verevkin, J. Schätzer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1095–1103; E. M. Arnett, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6967–6975.

## Berührungsloses elektrolytisches Abscheiden von Palladiumkatalysatoren\*\*

Jean-Claude Bradley\* und Zhongming Ma

Durch elektrolytisches Abscheiden („Elektrodeponieren“) lassen sich prinzipiell die Eigenschaften von Metallkatalysatoren recht bequem verändern. So wurde dieses Verfahren intensiv genutzt, um Metallkatalysatoren auf leitfähigen Substraten wie Kohlenstoff, Metallen oder leitfähigen Oxiden aufzubringen.<sup>[1–4]</sup> Als verwandte Methode, Oberflächen mit modifizierten Katalyseeigenschaften zu erhalten, kann die Abscheidung bei „Unterspannung“ angesehen werden.<sup>[5, 6]</sup> Allerdings ist bei auf diese Art hergestellten Katalysatoren die Deponatfläche im wesentlichen auf die Elektrodenoberfläche begrenzt. Um größere Oberflächen präparieren zu können, wurde das Deponieren im Innern von Polymeren wie Polyvinylpyridin,<sup>[7, 8]</sup> Polyvinylessigsäure<sup>[9]</sup> und Nafion<sup>[10–13]</sup> aktiv erforscht. Ein kürzlich entwickelter ähnlicher Ansatz ist die Elektrodeponierung in dünnen Gelbeschichtungen.<sup>[14]</sup> Wegen der Schwierigkeit, einen Ohmschen Kontakt oder einen Kontakt durch Elektronen zwischen dem Träger und dem wachsenden Elektrodeponat zu gewährleisten und zugleich eine hochdurchlässige Struktur für die schnelle Diffusion der Reagentien und eine große Oberfläche beizubehalten, sind diese Ansätze auf nur wenige Mikrometer dicke Schichten beschränkt. Außerdem sind kleine, isolierte Deponate mit dieser Methode normalerweise nicht zugänglich, weil sie eine elektrisch zusammenhängende Struktur von der Elektrode bis in die Matrix hinein erfordert. Wir beschreiben nun eine Methode, elektrodeponierte Katalysatoren zu präparieren, die auf elektrischen Feldern basiert und keinen physischen Kontakt zwischen der Spannungsquelle und den Deponaten erfordert. Dieser Ansatz, als dipolare Elektrodeponierung bezeichnet, ermöglicht nicht nur ein Abscheiden über mehrere Zentimeter des Trägers, sondern auch, den Ort des Deponats festzulegen.

Andere Versuche, die Dicke elektrodeponierter Katalysatoren zu erhöhen, umfassen die Verwendung elektrisch leitfähiger Polymere, z. B. von Polypyrrol,<sup>[15–17]</sup> Polyanilin<sup>[18–21]</sup> und auf Viologen basierenden Polymeren.<sup>[22]</sup> Aber wegen anisotroper Feldverteilungen und des endlichen Widerstands des leitfähigen Polymers ist es unwahrscheinlich, daß mit dieser Methode ein homogenes Abscheiden von Deponaten mit einer Dicke von mehr als einigen Mikrometern möglich sein wird. Darüber hinaus ist die Wahl des Trägers auf leitfähige Polymere, die in Kontakt zu einer Elektrode sind, eingeschränkt. Eine Methode, die den elektrischen Kontakt zum leitfähigen Träger vermeidet, ist die Photoelektrodepo-

[\*] Prof. J.-C. Bradley, Dr. Z. Ma  
Department of Chemistry, Drexel University  
32nd and Chestnut Streets  
Philadelphia, PA 19104 (USA)  
Fax: (+1) 215-895-1265  
E-mail: bradlejc@post.drexel.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Drexel University gefördert. Folgenden Personen danken wir für ihre Hilfe: Marc Monthieux, Colleen Bodnar, Shanthi Christaffer, Mike McGee, Gordon Wiggs, Al Ferguson, Paul Grant, Nicole Pudvah, Nick Stahl und Samuel G. Stephens.