

- [3] Y. Laurent, J. Lang, M. T. Le Bihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 494–499.
- [4] Kristallstrukturanalysen: **1**: Dunkelrote Nadeln,  $0.01 \times 0.01 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , tetragonal,  $P4_2/mmm$  (Nr. 136),  $Z=2$ ,  $a=1452.32(16)$ ,  $c=360.83(6) \text{ pm}$  (Pulverdaten:  $a=1452.9(2)$ ,  $c=360.9(1) \text{ pm}$ );  $V=761.1 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $2\theta_{\text{max}}=44^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda=71.073 \text{ pm}$ ), Graphitmonochromator, Bruker-Smart-CCD-Diffraktometer ( $\omega$ -Scan),  $T=293(2) \text{ K}$ , 1777 gemessene Reflexe, 292 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.099$ , LP-Korrektur, keine weitere Absorptionskorrektur angewandt, SHELXTL-5.03 (Strukturlösung mit Direkten Methoden; Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Strukturverfeinerung gegen  $|F^2|$ ), 39 verfeinerte Parameter (alle Atome außer N4 und C anisotrop verfeinert), max./min. Restelektronendichte  $0.77/-0.73 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $R1=0.061/0.088$ ,  $wR2=0.123/0.136$ ,  $\text{GOF}=1.21/1.16$  (für 233 Reflexe  $F_o > 4\sigma(F_o)$ /für alle 292 symmetrieunabhängigen Reflexe). – **2**: Gelbgrüne, transparente Nadeln,  $0.03 \times 0.03 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch,  $Pnma$  (Nr. 62),  $Z=4$ ,  $a=1143.9(2)$ ,  $b=357.72(7)$ ,  $c=1384.4(3) \text{ pm}$  (Pulverdaten:  $a=1145.8(2)$ ,  $b=358.5(1)$ ,  $c=1386.4(3) \text{ pm}$ );  $V=566.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $2\theta_{\text{max}}=46.7^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda=71.073 \text{ pm}$ ), Graphitmonochromator, Bruker-Smart-CCD-Diffraktometer ( $\omega$ -scan),  $T=293(2) \text{ K}$ , 2271 gemessene Reflexe, 478 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}}=0.085$ , LP-Korrektur, keine weitere Absorptionskorrektur angewandt, SHELXTL-5.03 (Strukturlösung mit Direkten Methoden; Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Strukturverfeinerung gegen  $|F^2|$ ), 47 Parameter (alle Atome außer Kohlenstoff anisotrop verfeinert), max./min. Restelektronendichte:  $0.88/-0.72 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $R1=0.056/0.085$ ,  $wR2=0.115/0.126$ ,  $\text{GOF}=1.23/1.12$  (für 344 Reflexe  $F_o > 4\sigma(F_o)$ /für alle 478 symmetrieunabhängigen Reflexe). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410825 (**1**) und 410862 (**2**) angefordert werden.
- [5] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, 179–184.
- [6] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2263–2266.
- [7] Während der Überarbeitung des Manuskripts erlangten wir Kenntnis von einer ähnlichen Arbeit von P. Hoehn, R. Niewa, M. Ludwig und R. Kniep. Einige Resultate dieser Autoren bezüglich  $\text{Ca}_3\text{N}_2(\text{CN}_2)$  und einer weiteren, verwandten Phase wurden auf dem Poster P148 auf der 7th European Conference On Solid State Chemistry (ECSSC'99; 15.–18. September 1999, Universidad Complutense, Madrid) vorgestellt.

## „Amphiphile“ Spaltung von $\gamma$ -Stannylketonen mit ATPH/RLi: Enonfragmentierung durch eine Reaktionsfolge aus 1,4-Addition und Spaltung\*\*

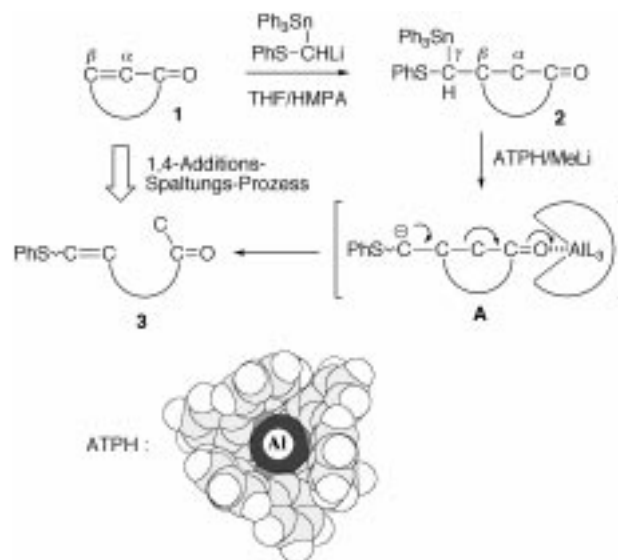
Yuichiro Kondo, Kana Kon-i, Atsuko Iwasaki, Takashi Ooi und Keiji Maruoka\*

In der organischen Synthese gibt es sehr viele Reaktionen zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, darunter auch solche zum Aufbau von Ringen. Im Unterschied dazu wurde dem umgekehrten Prozess, d. h. der selektiven

Ringspaltung durch Bruch von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt.<sup>[1–2]</sup> Sieht man davon ab, dass sie keine Bedeutung für die Synthese hat, ist die McLafferty-Umlagerung einer  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung von aliphatischen Carbonylverbindungen in der Massenspektrometrie ein typisches Beispiel für eine solche Reaktion.<sup>[3]</sup>

Die bisher bekannten Ringspaltungen lassen sich je nach Aktivierungsmuster in zwei Gruppen einteilen.<sup>[1]</sup> Bei den meisten Reaktionen wird durch die Aktivierung von elektrofugen oder nucleofugen Gruppen eine von Basen oder Säuren geförderte Fragmentierung ausgelöst.<sup>[4]</sup> Der andere, speziellere Fragmentierungstyp basiert auf der intramolekularen Push-pull-Wirkung von elektrofugen und nucleofugen Gruppen;<sup>[2c]</sup> hierzu gehören beispielsweise Retro-Aldolreaktionen.

Wir stellen hier eine konzeptionell neue, amphiphile Spaltung der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung von  $\gamma$ -Stannylketonen **2** vor, bei der Verbindungen des Typs **3** erhalten werden (Schema 1). Der Spaltung geht die 1,4-Addition des  $\alpha$ -Stannylcarbanions



Schema 1. 1,4-Addition und amphiphile Spaltung des Enons **1** mit ATPH/MeLi unter Bildung des Ketons **3**. L = 2,6-Diphenylphenoxy.

an das Enon **1** voraus, insgesamt ist dieser Ansatz ein neuartiger zweistufiger Prozess aus 1,4-Addition und Spaltung. Die neue Fragmentierung lässt sich als nucleophiler Angriff des elektrofugen Carbanions auf die elektrophil aktivierte Carbonylgruppe deuten (in diesem Zusammenhang bedeutet „amphiphil“: nucleophil nach vorheriger elektrophiler Aktivierung) und ist demnach einer dritten, bisher nicht erforschten Gruppe von Fragmentierungsreaktionen zuzuordnen. Der Erfolg dieser amphiphilen Spaltung beruht vor allem auf dem wirkungsvollen Einsatz eines kombinierten Systems aus Lewis-Säure und -Base, bestehend aus Aluminiumtris(2,6-diphenylphenoxid) (ATPH) und MeLi,<sup>[5]</sup> das die geeignete Push-pull-Verknüpfung der elektrofugen und nucleofugen Einheiten im Schlüsselintermediat **A** ermöglicht.

Das erforderliche Addukt, 3-[Triphenylstannyl(phenylsulfanyl)methyl]cyclohexanon **4**, lässt sich leicht durch die Umsetzung von Cyclohexanon mit Triphenylstannyl(phenyl-


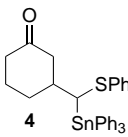
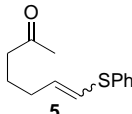

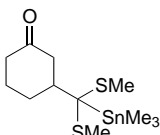
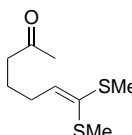

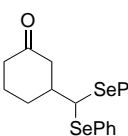
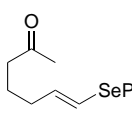

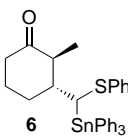
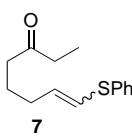

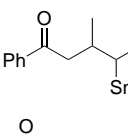
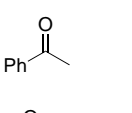

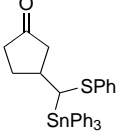
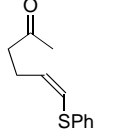

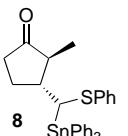
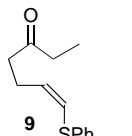

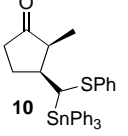
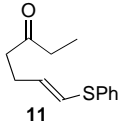

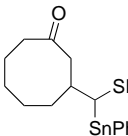
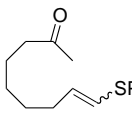
[\*] Prof. K. Maruoka, Y. Kondo, K. Kon-i, A. Iwasaki, Dr. T. Ooi  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Hokkaido University  
Sapporo, 060-0810 (Japan)  
Fax: (+81) 11-746-2557  
E-mail: maruoka@sci.hokudai.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

sulfanyl)methylolithium (aus Triphenylstannyl(phenylsulfanyl)methan mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF hergestellt<sup>[6]</sup>) in Anwesenheit von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  synthetisieren. Nach Komplexierung des  $\gamma$ -Stannylketons **4** mit ATPH (1.1 Äquiv.) in Toluol/Diethylether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  liefert die Addition von MeLi (3 Äquiv.) 7-Phenylsulfanyl-6-hepten-2-on **5** als Produkt der Spaltung der  $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$ -Bindung in 96 % Ausbeute ( $Z/E = 1.3:1$ ;

Nr. 1 in Tabelle 1). Die Push-pull-Wirkung des  $\gamma$ -Lithioketons bei der Komplexierung mit Lewis-saurem ATPH ist für den reibungslosen Verlauf der  $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$ -Bindungsspaltung unerlässlich. Ohne ATPH entsteht bei der Umsetzung des  $\gamma$ -Stannylketons **4** mit MeLi das gewünschte Produkt **5** nicht. Der Versuch, herkömmliche Lewis-Säuren wie  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  und  $\text{TiCl}_4$  anstelle von ATPH zu verwenden, führte zu unbefriedigenden Ergebnissen, weil MeLi die Lewis-Säuren angreift.

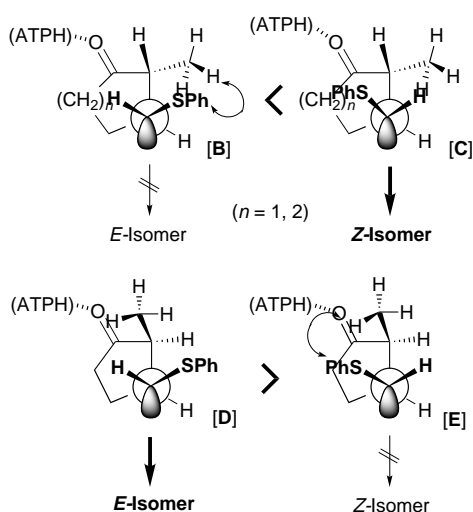
Tabelle 1. Ausgewählte Beispiele für die Reaktionsfolge aus 1,4-Addition und Spaltung von Enonen (für Details siehe *Experimentelles*).<sup>[a]</sup>

Nr.	Enon	Reagens	Solvens	1,4-Addukt	Ausb. [%] <sup>[b,c]</sup>	Reagens	Solvens	Spaltungsprodukt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup> (Verh.) <sup>[d]</sup>
1		$\text{Ph}_3\text{Sn}$ $\text{PhS-CHLi}$	HMPA/THF		93	ATPH/MeLi	PhMe/Et <sub>2</sub> O		96 (1.3:1)
2		$\text{Me}_3\text{Sn}$ $(\text{MeS})_2\text{-CLi}$	HMPA/THF		77	ATPH/MeLi	PhMe/THF		85
3		$\text{PhSe}$ $\text{PhSe-CHLi}$	ATPH/THF		73	ATPH/BuLi	PhMe/THF		63
4		$\text{Ph}_3\text{Sn}$ $\text{PhS-CHLi}$	HMPA/THF, dann MeI		77	ATPH/MeLi	PhMe/Et <sub>2</sub> O		76 (6:1)
5		$\text{Ph}_3\text{Sn}$ $\text{PhS-CHLi}$	HMPA/THF		64	ATPH/MeLi	PhMe/Et <sub>2</sub> O		92
6		$\text{Ph}_3\text{Sn}$ $\text{PhS-CHLi}$	HMPA/THF		93	ATPH/MeLi	PhMe/Et <sub>2</sub> O		56
7		$\text{Ph}_3\text{Sn}$ $\text{PhS-CHLi}$	HMPA/THF, dann MeI		83	ATPH/MeLi	PhMe/Et <sub>2</sub> O		87
8		$\text{Ph}_3\text{Sn}$ $\text{PhS-CHLi}$	HMPA/THF		82	ATPH/MeLi	PhMe/Et <sub>2</sub> O		89
9		$\text{Ph}_3\text{Sn}$ $\text{PhS-CHLi}$	ATPH/THF		57	ATPH/MeLi	PhMe/THF		85 (1.2:1)

[a] Die Reaktion wurde mit ATPH (1.1 Äquiv.) und RLi (3 Äquiv.; R = Me, Bu) in Toluol/Diethylether bei  $-20^{\circ}\text{C}$  oder Toluol/THF (1:1) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführt (Reaktionszeit 20 min). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Das Diastereomerenverhältnis der Produkte bezüglich der neuen C-C-Bindung beträgt ca. 1:1 (Nr. 1 und 4–9). [d] Die  $Z:E$ -Verhältnisse der Spaltungsprodukte wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

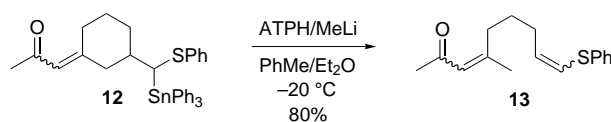
Weitere ausgewählte Beispiele für die neue 1,4-Additions-Spaltungs-Reaktion von Enonen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; sie belegen die Effektivität unseres Ansatzes. Neben Triphenylstannyll(phenylsulfanyl)methylolithium eignen sich auch Bis(methylsulfanyl)(trimethylstannyll)methylolithium und Bis(phenylselenanyl)methylolithium als Reagentien für die 1,4-Addition (Nr. 2 und 3), was das Synthesepotential für weitere Umsetzungen der Spaltungsprodukte erhöht. Ein Prozess aus 1,4-Addition und Alkylierung erweitert die Einsatzmöglichkeiten unseres Ansatzes für die Synthese (Nr. 4 und 7).

Die stereochemischen Verhältnisse an den Doppelbindungen, die bei der vorgestellten amphiphilen Spaltung neu gebildet werden, verdienen eine genauere Betrachtung. Die *trans*-konfigurierten Addukte **6** und **8** lieferten die Spaltungsprodukte **7** und **9** mit hoher *Z*-Selektivität (Tabelle 1, Nr. 4 und 7). Das Diastereomerenverhältnis bezüglich der neu gebildeten C-C-Bindung bei den 1,4-Addukten **6** und **8** beträgt ca. 1:1; daher muss die Konformation der intermediär gebildeten Carbanionen für den stereochemischen Verlauf des Spaltungsprozesses ausschlaggebend sein, wobei das Konformer **C** (Schema 2;  $n = 1$  oder 2) aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen der PhS- und der CH<sub>3</sub>-Gruppe gegenüber **B** ( $n = 1$  oder 2) begünstigt ist. Ein solcher sterischer Effekt wirkt auch bei der amphiphilen Spaltung des *cis*-konfigurierten Addukts **10**; durch Bevorzugung des Konformers **D** gegenüber **E** (Schema 2) entsteht das (*E*)-Isomer **11** (Tabelle 1, Nr. 8).



Schema 2. Das stereochemische Ergebnis der amphiphilen Spaltung der Ketone **6**, **8** und **10** mit ATPH/MeLi zu den Ketonen **7**, **9** bzw. **11**.

Die hier vorgestellte neue amphiphile Spaltung von  $\gamma$ -Stannylenonen eröffnet neue Möglichkeiten für die selektive organische Synthese von funktionalisierten Ketonen ausgehend von käuflichen oder synthetisch leicht zugänglichen Enonen. Darüber hinaus wurde der neue Bindungsspaltungsprozess erfolgreich auf die selektive Spaltung der C $_{\gamma}$ -C $_{\delta}$ -Bindung des  $\alpha,\beta$ -Enons **12** übertragen (*E/Z*  $\approx$  1:1), wobei das  $\alpha,\beta$ -Enon **13** in 80 % Ausbeute erhalten wurde (Schema 3; Verhältnis (3*E*,8*E*):(3*E*,8*Z*):(3*Z*,8*E*):(3*Z*,8*Z*) = 45:30:15:10).



Schema 3. Selektive C $_{\gamma}$ -C $_{\delta}$ -Bindungsspaltung des Enons **12**.

### Experimentelles

Reaktionsfolge aus 1,4-Addition und Spaltung von Cyclohexenon (Tabelle 1, Nr. 1): Zu einer LDA-Lösung (aus Diisopropylamin (231  $\mu$ L, 1.65 mmol) und einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan (0.94 mL, 1.5 mmol) in THF bei 0 °C hergestellt, Reaktionszeit 30 min) wurde bei –78 °C eine Lösung von Phenylsulfanyl(triphenylstannyll)methan in THF (710 mg, 1.5 mmol) gegeben. Die Mischung wurde auf –20 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die schwach gelbe Lösung wurde erneut auf –78 °C abgekühlt und HMPA (287  $\mu$ L, 1.65 mmol) und 2-Cyclohexen-1-on (96  $\mu$ L, 1 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei –78 °C gerührt und dann in Wasser gegossen. Nach dem Extrahieren mit Diethylether wurden die organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Ethylacetat/Hexan, 1:4). **4** fiel als farbloser Feststoff an (529 mg, 0.93 mmol; 93 % Ausbeute). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 7.16–7.77 (m, 20H; Ph), 3.72 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.4 Hz, 1H für ein Diastereomer; CH(SPh)(SnPh<sub>3</sub>)), 3.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H für ein Diastereomer; CH(SPh)(SnPh<sub>3</sub>)), 1.43–2.50 (m, 9H; COCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> und CH).

Eine Lösung von 2,6-Diphenylphenol (406 mg, 1.65 mmol) in Toluol (4.5 mL) wurde sorgfältig entgast. Bei Zugabe einer 1.0 M Lösung von Me<sub>3</sub>Al in Hexan (0.55 mL, 0.55 mmol) bei Raumtemperatur unter Argon entwickelte sich sofort Methangas. Die resultierende gelbe Lösung wurde 30 min gerührt und ohne Reinigung eingesetzt. Nach Zugabe des  $\gamma$ -Stannyllketons **4** (285 mg, 0.5 mmol) in Toluol (0.5 mL) und Diethylether (5 mL) bei –78 °C wurde die Lösung auf –20 °C erwärmt und eine 1.0 M etherische Lösung von MeLi (1.5 mL, 1.5 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde 20 min bei –20 °C gerührt und dann in 1 N HCl-Lösung gegossen. Nach dem Extrahieren mit Diethylether wurden die organischen Extrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Elutionsgradient: Dichlormethan/Hexan, 1:3  $\rightarrow$  Ethylacetat/Hexan, 1:9). **5** fiel als farbloses Öl an (106 mg, 0.479 mmol; 96 % Ausbeute). Das *Z*:*E*-Verhältnis von **5** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zu 1.3:1 bestimmt; *Z*-Isomer: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 7.17–7.42 (m, 5H; Ph), 6.25 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.4, 1.3 Hz, 1H; C=CHSPh), 5.78 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.4, 7.2 Hz, 1H; CH=C), 2.49 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 2H; COCH<sub>3</sub>), 2.27 (dq, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3, 1.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>C=C), 2.15 (s, 3H; COCH<sub>3</sub>), 1.74 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>); *E*-Isomer: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 7.17–7.42 (m, 5H; Ph), 6.17 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.0, 1.3 Hz, 1H; C=CHSPh), 5.91 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.4, 15.0 Hz, 1H; CH=C), 2.47 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 2H; COCH<sub>3</sub>), 2.18 (dq, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3, 1.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>C=C), 2.15 (s, 3H; COCH<sub>3</sub>), 1.72 (quint, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>).

Eingegangen am 9. Juni 1999,  
ergänzte Fassung am 2. August 1999 [Z13540]

- [1] Übersichtsartikel: a) *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1041; b) C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 1.
- [2] Neuere selektive Ringspaltungen durch Bruch von C-C-Bindungen: a) J. Grimshaw, R. J. Haslett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 174; b) M. Takayanagi, N. Umamori, K. Tanino, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12635; c) H. Harayama, T. Kuroki, M. Kimura, S. Tanaka, Y. Tamaru, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2352.
- [3] *Mass Spectrometry of Organic Ions* (Hrsg.: F. W. McLafferty), Academic Press, New York, **1963**.
- [4] Ein ähnlicher Fragmentierungstyp wurde von Hamon et al. beschrieben: D. P. G. Hamon, G. F. Taylor, R. N. Young, *Synthesis* **1975**, 428.

Allerdings wurde eine solche Fragmentierung niemals bis zur „Synthesereife“ entwickelt.

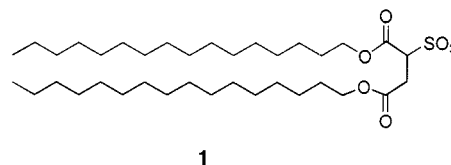
- [5] ATPH kann durch Umsetzung von 2,6-Diphenylphenol (3 Äquiv.) mit  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol bei Raumtemperatur synthetisiert werden (Reaktionszeit 30 min). Andere Anwendungen in der Synthese: a) K. Maruoka, H. Imoto, S. Saito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4131; b) K. Maruoka, I. Shimada, H. Imoto, H. Yamamoto, *Synlett* **1994**, 519; c) K. Maruoka, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9091; d) S. Saito, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2928; e) T. Ooi, Y. Hokke, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1181; f) T. Ooi, Y. Kondo, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1183; g) S. Saito, M. Shiozawa, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 813; h) S. Saito, H. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1959, zit. Lit.
- [6] T. Kauffmann, R. Kriesemann, A. Hamsen, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1818.

## Molekulare Dispersion von Ketten aus den gemischtvalenten Komplexen $[\text{M}(\text{en})_2][\text{MCl}_2(\text{en})_2]$ (M: Pt, Pd, Ni) und anionischen Amphiphilen in organischen Lösungsmitteln\*\*

Nobuo Kimizuka,\* Sang Ho Lee und Toyoki Kunitake

Die definierte Veränderung anorganischer Nanostrukturen durch organische Moleküle ist ein wichtiges Feld der derzeitigen Nanochemieforschung.<sup>[1, 2]</sup> Es sind zwar bereits viele künstlich erzeugte anorganische Nanostrukturen bekannt,<sup>[1]</sup> im Regelfall sind diese jedoch unlöslich und existieren lediglich als Grundstrukturtypen in Festkörpern. Die linearen, halogenverbrückten Platinkomplexe  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$  (en = Ethylendiamin) gehören zu den pseudo-eindimensionalen anorganischen Systemen, die in kristalliner Form eingehend charakterisiert worden sind.<sup>[4]</sup> Diese eindimensionalen Ketten existieren nur im Kristall und dissoziieren beim Auflösen in Wasser zu Molekülkomplexen. Wir haben vor kurzem einen Ansatz entwickelt, bei dem eindimensionale Platinkomplexe unter Strukturverlust in organischen Lösungsmitteln solubilisiert werden, indem sie in lipophile supramolekulare Systeme überführt werden.<sup>[3]</sup> Durch Einführung des anionischen Lipids **1** als Gegenion wurde der eindimensionale Komplex  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2]$  in organischen Lösungsmitteln in Form mesoskopischer supramolekularer Aggregate löslich.<sup>[3]</sup> Hier beschreiben wir die

Verallgemeinerung unseres Ansatzes durch Anwendung auf gemischtvalente Palladium- und Heterometallkomplexe. Die Morphologie der Aggregate, ihre spektroskopischen Eigenschaften und ihre thermische Stabilität in Chloroform werden diskutiert.



**1**

Die ternären supramolekularen Komplexe wurden durch Mischen wässriger Lösungen der Komplexe  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$  und  $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$  (12.7 M, 1 mL) mit der wässrigen Doppelschichtmembran **1** (in der  $\text{Na}^+$ -Form, 12.7 M, 4 mL) bei Raumtemperatur erhalten. Es bildeten sich sofort intensiv farbige Niederschläge von  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  (dunkelgrün),  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  (gelb) bzw.  $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  (rot), die dreimal mit je 5 mL entionisiertem Wasser und zweimal mit je 5 mL Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurden. Die Stöchiometrie der Komplexe wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Die beobachteten Farben unterscheiden sich von denen der Ethylendiamin-Komponentenkomplexe und werden Elektronentransferübergängen zwischen verschiedenen Metallzentren in den über Chlor verknüpften Komplexen zugeschrieben ( $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{IV}}$ ).<sup>[4, 5]</sup> Dies belegt, dass die gemischtvalenten Strukturen als Lipidkomplexe erhalten blieben. Die ternären Komplexe lassen sich mit Ultraschall leicht ohne Farbverlust in Chloroform dispergieren. Auch beim erwähnten Platinkomplex  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  blieb die Intervallenz-Elektronentransferabsorption in Chloroform erhalten,<sup>[3]</sup> so dass die polyionische Komplexbildung mit anionischen Amphiphilen eine generelle Methode ist, um halogenverbrückte, gemischtvalente Komplexe in organischen Lösungsmitteln unter Strukturverlust zu solubilisieren.

In Abbildung 1 sind Transmissions-Elektronenmikrographien von  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  (a),  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  (b) und  $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  (c) in Chloroform dargestellt. Diese Proben wurden nicht angefärbt. Die dunklen Partien werden den Metallkomponenten gemischtvalenter Komplexe zugeordnet. Der Palladiumkomplex bildet stäbchenförmige Strukturen mit Stärken von 60–120 nm und Längen von 2.5–17  $\mu\text{m}$  (a). Der Heterometallkomplex  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  hingegen lieferte nur unregelmäßige Nanostrukturen (b). Bänderbruchstücke erkennt man bei  $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$  (c), dessen Struktur somit der des Platinkomplexes  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{1})_4$ <sup>[3]</sup> ähnelt. Der daraus ersichtliche Einfluss der Metallzentren auf die Aggregatmorphologie ist bemerkenswert.

Abbildung 2 zeigt die UV/Vis-Spektren der vier Komplexe. Die farbigen Dispersionen waren über einen Zeitraum von einem Monat stabil. Die Absorptionsmaxima liegen bei  $\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$  (2.80 eV,  $\epsilon = 33733 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , a), 524 nm (2.37 eV,  $\epsilon = 21833 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , b), 590 nm (2.10 eV,  $\epsilon = 27667 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , c) und 910 nm (1.36 eV,  $\epsilon = 31567 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , d). Diese Banden treten bei den Ethylendiamin-Komponentenkomplexen nicht

[\*] Dr. N. Kimizuka, Dr. S. H. Lee, Prof. T. Kunitake  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Graduate School of Engineering, Kyushu University  
Hakozaki 6-10-1, Fukuoka 812-8581 (Japan)  
Fax: (+81)92-6423611  
E-mail: kimitcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaften, Sport und Kultur gefördert (Nr. 08CE2005). S.H.L. dankt der koreanischen Stiftung für Natur- und Ingenieurwissenschaften (KOSEF).