

- [1] a) D. A. Hopwood, F. Malpartida, H. M. Kieser, H. Ikeda, J. Duncan, I. Fujii, B. A. Rudd, H. G. Floss, S. Omura, *Nature* **1985**, 314, 642–644; b) S. Omura, H. Ikeda, F. Malpartida, H. M. Kieser, D. A. Hopwood, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1986**, 29, 13–19.
- [2] a) C. R. Hutchinson, I. Fujii, *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, 49, 201–238; b) D. A. Hopwood, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2465–2497; c) J. Rohr, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 963–967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 881–885; d) C. J. Tsoi, C. Khosla, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 355–362; e) D. E. Cane, *Science* **1994**, 263, 338–340; f) A. Bechthold, J. A. Salas in *Combinatorial Biosynthesis of Microbial Metabolites* (Hrsg.: G. Jung), WILEY-VCH, Weinheim, **1999**, im Druck; g) D. E. Cane, C. T. Walsh, C. Khosla, *Science* **1998**, 282, 63–68; h) C. R. Hutchinson, *Curr. Opin. Microbiol.* **1998**, 1, 319–329; i) P. F. Leadlay, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, 1, 162–168; j) C. Khosla, R. J. Zawada, *Trends Biotechnol.* **1996**, 14, 335–341; k) J. A. Salas, C. Méndez, *Trends Biotechnol.* **1998**, 16, 475–482.
- [3] a) H. Motamedi, A. Shafiee, S.-J. Cai, S. L. Streicher, B. H. Arison, R. R. Miller, *J. Bacteriol.* **1996**, 178, 5243–5248; b) J. Rohr in *Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds 1997* (Hrsg.: J. R. Heys, D. G. Melillo), 1. Aufl., Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 52, S. 267–271; c) Y. Q. Xue, D. Wilson, L. S. Zhao, H. W. Liu, D. H. Sherman, *Chem. Biol.* **1998**, 5, 661–667; d) R. J. Walczak, M. L. Dikens, N. D. Priestley, W. R. Strohl, *J. Bacteriol.* **1999**, 181, 298–304; e) H. Decker, S. Haag, G. Udvarnoki, J. Rohr, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1214–1217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1107–1110; f) S.-E. Wohler, G. Blanco, F. Lombó, E. Fernández, A. F. Braña, S. Reich, G. Udvarnoki, C. Méndez, H. Decker, J. Frevert, J. A. Salas, J. Rohr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10596–10601.
- [4] a) B. Shen, C. R. Hutchinson, *Biochemistry* **1993**, 32, 6656–6663; b) B. Shen, C. R. Hutchinson, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 30726–30733; c) H. Decker, H. Motamedi, C. R. Hutchinson, *J. Bacteriol.* **1993**, 175, 3876–3886; d) G. Udvarnoki, C. Wagner, R. Machinek, J. Rohr, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 643–645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 565–567; e) M. G. Anderson, C. L.-Y. Khoo, R. W. Rickards, *J. Antibiot.* **1989**, 42, 640–643.
- [5] a) S. E. Wohler, E. Künzel, R. Machinek, C. Méndez, J. A. Salas, J. Rohr, *J. Nat. Prod.* **1999**, 62, 119–121; b) W. A. Remers *The Chemistry of Antitumor Antibiotics, Vol. 1*, Wiley-Interscience, New York, **1979**, S. 133; c) J. D. Skarbek, M. K. Speedie in *Antitumor Antibiotics of the Aureolic Acid Group: Chromomycin A₃, Mithramycin A, and Olivomycin A, Vol. 1* (Hrsg.: A. Aszalos), CRC, Boca Raton, FL, **1981**, S. 191; d) R. Katahira, Y. Uosaki, H. Ogawa, Y. Yamashita, H. Nakano, M. Yoshida, *J. Antibiot.* **1998**, 51, 267–274; e) R. Katahira, M. Katahira, Y. Yamashita, H. Ogawa, Y. Kyogoku, M. Yoshida, *Nucl. Acid Res.* **1998**, 26, 744–755; f) M. Sastry, R. Fiala, D. J. Patel, *J. Mol. Biol.* **1995**, 251, 674–689.
- [6] a) J. Rohr, C. Méndez, J. A. Salas, *Bioorg. Chem.* **1999**, 27, 41–54; b) F. Lombó, G. Blanco, E. Fernández, C. Méndez, J. A. Salas, *Gene* **1996**, 172, 87–91; c) F. Lombó, K. Siems, A. F. Braña, C. Méndez, K. Bindseil, J. A. Salas, *J. Bacteriol.* **1997**, 179, 3354–3357; d) E. Fernández, U. Weißbach, C. Sánchez Reillo, A. F. Braña, C. Méndez, J. Rohr, J. A. Salas, *J. Bacteriol.* **1998**, 180, 4929–4937; e) E. Fernández, F. Lombó, C. Méndez, J. A. Salas, *Mol. Gen. Genet.* **1996**, 251, 692–698; f) F. Lombó, A. F. Braña, C. Méndez, J. A. Salas, *J. Bacteriol.* **1999**, 181, 642–647.
- [7] J. Rohr, U. Weißbach, C. Beninga, E. Künzel, K. Siems, K. U. Bindseil, F. Lombó, L. Prado, A. F. Braña, C. Méndez, J. A. Salas, *Chem. Commun.* **1998**, 437–438.
- [8] L. Prado, E. Fernández, U. Weißbach, G. Blanco, L. M. Quirós, A. F. Braña, C. Méndez, J. Rohr, J. A. Salas, *Chem. Biol.* **1999**, 6, 19–30.
- [9] L. Prado, F. Lombó, A. F. Braña, C. Méndez, J. Rohr, J. A. Salas, *Mol. Gen. Genet.* **1999**, 261, 216–225.
- [10] a) H. Decker, H. Motamedi, C. R. Hutchinson, *J. Bacteriol.* **1993**, 175, 3876–3886; b) H. Motamedi, C. R. Hutchinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 4445–4449; c) R. G. Summers, E. Wendt-Pienkowski, H. Motamedi, C. R. Hutchinson, *J. Bacteriol.* **1992**, 174, 1810–1820.
- [11] I. Aguirrezabalaga, unveröffentlichte Ergebnisse, **1999**.
- [12] a) E. Künzel, S.-E. Wohler, C. Beninga, S. Haag, H. Decker, C. R. Hutchinson, G. Blanco, C. Méndez, J. A. Salas, J. Rohr, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1675–1678; b) es ist etwas unerwartet, dass **13** eine Carboxymethylgruppe enthält, da bislang kein Carboxymethyltransferase-Gen, ähnlich *dauC*,^[13c–g] im Mithramycin-Gencluster (*mtm*) gefunden werden konnte. Jedoch könnte entweder eine der gefundenen *mtm*-Methyltransferasen (MtmMI, MtmMII, MtmC)^[6a] auch für diese Carboxymethylierung verantwortlich sein, oder es erfolgte eine spontane Reaktion mit Methanol während der Aufarbeitung.
- [13] a) H. Tobe, A. Yoshimoto, T. Ishikura, H. Naganawa, T. Takeuchi, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1982**, 35, 1641–1645; b) C. Wagner, K. Eckardt, G. Schumann, W. Ihn, D. Tresselt, *J. Antibiot.* **1984**, 37, 691–692; c) K. Eckardt, D. Tresselt, G. Schumann, W. Ihn, C. Wagner, *J. Antibiot.* **1985**, 38, 1034–1039; d) K. Eckardt, C. Wagner, *J. Basic Microbiol.* **1988**, 28, 137–144; e) N. C. Connors, P. L. Bartel, W. R. Strohl, *J. Gen. Microbiol.* **1990**, 136, 1887–1894; f) W. R. Strohl, P. L. Bartel, N. C. Connors, C.-B. Zhu, D. C. Dosh, J. M. Beale, H. G. Floss, K. Stutzmann-Engwall, S. L. Otten, C. R. Hutchinson in *Biosynthesis of Natural and Hybrid Polyketides by Anthracycline-Producing Streptomyces* (Hrsg.: C. L. Hershberger, S. W. Queener, G. Hegemann), American Society Microbiology, Washington, DC, **1989**, S. 68–84; g) P. L. Bartel, N. C. Connors, W. R. Strohl, *J. Gen. Microbiol.* **1990**, 136, 1877–1886; h) C. Wagner, K. Eckardt, W. Ihn, G. Schumann, C. Stengel, W. F. Fleck, D. Tresselt, *J. Basic Microbiol.* **1991**, 31, 223–240; i) A. Grimm, K. Madduri, A. Ali, C. R. Hutchinson, *Gene* **1994**, 151, 1–10; j) M. L. Dickens, J. Ye, W. R. Strohl, *J. Bacteriol.* **1995**, 177, 536–543; k) V. B. Rajgarhia, W. R. Strohl, *J. Bacteriol.* **1997**, 179, 2690–2696.
- [14] a) B. Shen, H. Nakayama, C. R. Hutchinson, *J. Nat. Prod.* **1993**, 56, 1288–1293; b) Premithramycinon H **13** kann nicht nachgewiesen werden, wenn das Gen *tcnH* fehlt, nicht einmal in Spuren; c) die Autoren danken den Gutachtern für diesen und andere wichtige Hinweise.
- [15] a) Für experimentelle Details bezüglich des Antitumor-Tests siehe auch Lit. [3f]; b) P. Skehan, R. Storeng, D. Scudiero, A. Monks, J. MacMahon, D. Vistica, J. T. Warren, H. Bokesch, S. Kenney, M. R. Boyd, *J. Natl. Canc. Inst.* **1990**, 82, 1107–1112.
- [16] a) M. J. Bibb, S. Biró, H. Motamedi, J. F. Collins, C. R. Hutchinson, *EMBO J.* **1989**, 8, 2727–2736; b) W. O. Bullock, J. M. Fernández, J. N. Short, *Biotechniques* **1987**, 5, 376; c) D. A. Hopwood, M. J. Bibb, K. F. Chater, T. Kieser, C. J. Bruton, H. M. Kieser, D. J. Lydiate, C. P. Smith, J. M. Ward, H. Schrepf: *Genetic manipulation of Streptomyces. A laboratory manual*, The John Innes Foundation, Norwich, UK, **1985**; d) J. Sambrook, E. F. Fritsch, T. Maniatis: *Molecular cloning: a laboratory manual*, 2. Aufl., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY, **1989**.

Generationsabhängige, intramolekulare CT-Komplexbildung in einem dendrimeren Elektronenschwamm mit Viologengerüst

Susanne Heinen und Lorenz Walder*

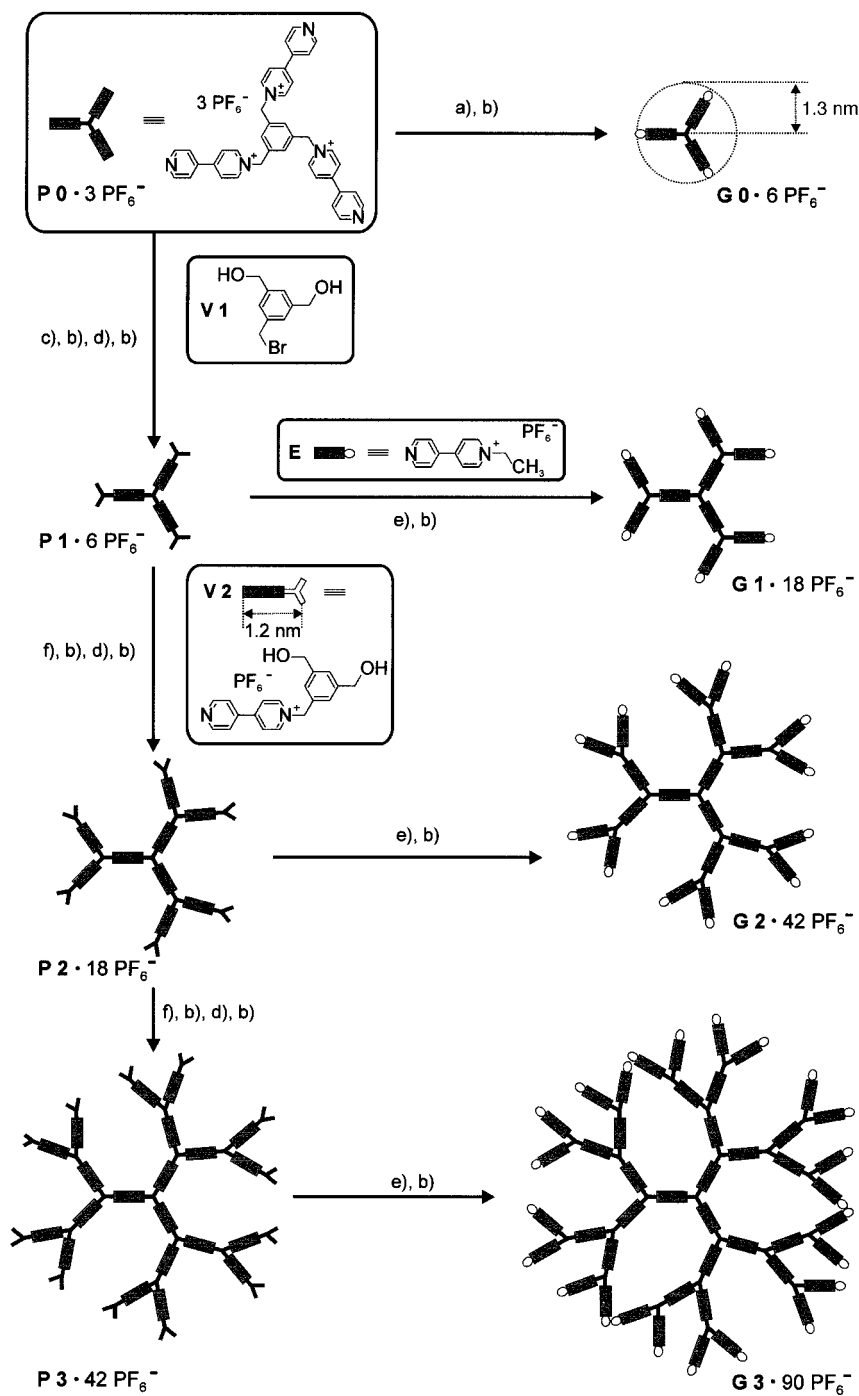
Nachdem in den vergangenen zwanzig Jahren effiziente Wege zur Kaskadensynthese von Dendrimern zugänglich gemacht worden sind, interessieren heute insbesondere synergistische Phänomene, die durch die Dendrimertopologie im Zusammenspiel mit gezielt eingebauten molekularen Funktionen zustande kommen.^[1] Eine wichtige Klasse bilden dabei redoxaktive Funktionen, die a) im Kern,^[2, 3] b) in der Peripherie^[4–7] oder c) im Kern, in der Peripherie und in den Ästen vorliegen können.^[8–11] Die resultierenden dendritischen Ef-

[*] Prof. Dr. L. Walder, Dipl.-Chem. S. Heinen
Institut für Chemie, OCII, Universität Osnabrück
Barbarastraße 7, 49069 Osnabrück (Deutschland)
Fax: (+49) 541-969-12-58
E-mail: LoWalder@rz.uni-osnabrueck.de

fekte betreffen unter anderem Redoxprotein-Mimetik,^[3] Redox-Gradienten,^[11] Charge-Transfer(CT)-Komplex-basierte Leitfähigkeit,^[7] Elektronenreservoirs,^[4] oder Redox-Sensorik.^[12]

Wir stellen hier eine neue, zum Typ c) gehörende, homologe Reihe elektroaktiver Dendrimere vor. Aufgebaut aus einem Viologengerüst vereinigen sie bis zu 45 4,4'-Bipyridinium-Einheiten in einem Molekül, die alle elektrochemisch zugänglich sind und dem Dendrimer Elektroenschwammeeigenschaften verleihen. Elektrochemische Messungen ergaben nicht nur eine erstaunlich gute Korrelation zwischen hydrodynamischem Dendrimerradius und der Dendrimergeneration, sondern deuteten erstmals auch auf eine elektrochemisch schaltbare und generationenabhängige Bildung eines CT-Komplexes auf der Radikalkationstufe.

Das Syntheschema der Generationen 0 bis 3 entspricht der „divergenten Methode mit vorgeformten Verzweigungen“ (Schema 1).^[13] Der bekannte innere trifunktionelle Initiator **P0**·3PF₆⁻ besteht aus einem Mesitylenderivat, welches an den drei Benzyl-C-Atomen jeweils eine 4,4'-Bipyridiniumeinheit trägt.^[14] Die drei peripheren Stickstoffatome in **P0**·3PF₆⁻ lassen sich mit primären Benzyl- oder Alkylbromiden und -chloriden quantitativ umsetzen. Die Rolle der „vorgeformten Verzweigungsstelle“ **V1** fällt 1,3-Di(hydroxymethyl)benzylbromid zu. Der einheitlich resultierende, sechswertige Alkohol wurde durch Umsetzung mit HBr/AcOH zum Hexabromid **P1**·3PF₆⁻ aktiviert (Schritt d) in Schema 1). Die direkte Umsetzung von **P0**·3PF₆⁻ mit 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzol scheiterte an inter- und intramolekularen Vernetzungen. Der Verzweigungsbaustein **V2** mit reaktivem Pyridinstickstoffzentrum und zwei benzyli-schen Hydroxyfunktionen wurde zur Herstellung der Vorstufen **P2**·18PF₆⁻ und **P3**·42PF₆⁻ verwendet. Durch repetitive Abfolge der Schritte f), b) und d) (Schema 1) ließ sich die Dendrimervorstufe **P1**·3PF₆⁻ um jeweils eine Generation vergrößern. Aus Gründen der Löslichkeit wurde nach jedem Reaktionsschritt ein Anionentausch (Schritt b)) durchgeführt. Die nullte Generation **G0**·6PF₆⁻ wurde durch Alkylierung der Vorstufe mit Etyliodid in MeCN erhalten, während die Dendrimere **G1** bis **G3** durch Umsetzung der jeweiligen Vorstufe mit *N*-Ethyl-4,4'-bipyridinium-hexafluorophosphat **E** in MeCN als entsprechende Hexafluorophosphat-Salze in guter Ausbeute anfielen. Die Produkte waren gemäß NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse rein – abgesehen von einem variablen Wasseranteil



Schema 1. Herstellung der dendritischen Polykationen **G0** bis **G3**; a) EtI/MeCN; b) NH₄PF₆/H₂O; c) **V1**/MeCN; d) HBr/AcOH; e) **E**/MeCN; f) **V2**/MeCN.

(siehe *Experimentelles*). Matrixassistierte Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-MS-Experimente blieben erfolglos, womöglich aufgrund der hohen Ladungen dieser Verbindungen.^[15]

Die Cyclovoltammogramme (DMF/0.1M TBAPF₆; TBA = *t*BuN⁺) der Dendrimere **G0** bis **G3** zeigen zwei chemisch reversible Wellen ähnlich denen von monomerem Dibenzylviologen mit Peakseparierungen im Bereich von 70–80 mV bei Potentialvorschubgeschwindigkeiten bis 100 mVs⁻¹. Die Form der zweiten Welle deutet auf eine Adsorption auf der Elektrode auf Stufe der Neutralverbindung hin. Die Redox-

zentren in den Dendrimern gehen keine wesentlichen intramolekularen Wechselwirkungen, abgesehen von einer schwachen Coulomb-Destabilisierung des dikationischen Zustandes, die sich in einem Trend zu positiveren E_1^0 -Werten mit steigender Generation n äußert (Tabelle 1). Die durch präparative Elektrolyse coulometrisch ermittelten n_{exp} -Werte

Tabelle 1. Physikalisch-chemische Daten und Simulationsresultate.

	G0	G1	G2	G3
M [g mol ⁻¹]	1542.7	4658.1	10888.9	23350.4
E_1^0 [mV] ^[a]	-310	-295	-275	-252
n_{exp} ^[b]	2.9	9.1	20.4	43.4
n_{theor} ^[b]	3	9	21	45
D_{exp} [cm ² s ⁻¹] ^[c]	2.05×10^{-6}	1.23×10^{-6}	8.8×10^{-7}	6.5×10^{-7}
r_h [nm] ^[d]	1.2 ± 0.1	2 ± 0.2	2.8 ± 0.2	3.8 ± 0.2
$r_{1,\text{ber.}}, r_{2,\text{ber.}}$ [nm] ^[e]	1.3, 0.4	2.6, 1.8	3.7, 2.6	4.6, 3.7
P_{tot} [%] ^[f]	7.4	23.6	25.1	29.3
P_{per} [%] ^[g]	(11.2)	36	44	55

[a] Erstes Reduktionspotential, spektroelektrochemisch bestimmt (DMF/0.1 M TBAPF₆, gegen Ag/AgCl). [b] Pro Molekül übertragene Elektronen, theoretisch (n_{theor}) und durch Elektrolyse (n_{exp}) bestimmt. [c] Diffusionskoeffizient aus dem diffusionslimitierten Strom an der rotierenden Scheibenelektrode, bestimmt mit der Levich-Gleichung.^[16] [d] Hydrodynamischer Kugelradius, aus D_{exp} mit der Stokes-Gleichung berechnet. [e] Großer und kleiner Radius des Dendrimerellipsoids aus MM⁺-Simulation.^[17] [f] Prozentualer Anteil von Pimeren (aus der Analyse von Abbildung 2a bei 537 und 605 nm), bezogen auf die Zahl sämtlicher Viologeneinheiten im Dendrimer. [g] Prozentualer Anteil von Pimeren (aus der Analyse von Abbildung 2a bei 537 und 605 nm), bezogen auf die Zahl der Viologeneinheiten in der äußersten Schale.

stimmen mit den Einwaagen (n_{theor}) zu ca. 95 % überein (Tabelle 1). Die diffusionslimitierten Ströme i_l für die elektrochemische Reduktion von **G0** bis **G3** an der rotierenden Scheibenelektrode erfüllen die Levich-Gleichung ($i_l \sim \omega^{1/2}$; ω = Winkelgeschwindigkeit) und ermöglichen die Berechnung der Diffusionskoeffizienten D_{exp} (Tabelle 1 und Abbildung 1a).^[16] Mit der Stokes-Gleichung, d. h. unter Annahme von harten Kugeln, wurden daraus die hydrodynamischen Dendrimerradien r_h berechnet (Tabelle 1). MM⁺-Berechnung^[17] zufolge liegt allerdings selbst **G3** als Ellipsoid vor (Halbachsen $r_{1,\text{ber.}}$ und $r_{2,\text{ber.}}$, Tabelle 1). Die experimentellen Radien liegen jeweils zwischen den berechneten Werten für die große und die kleine Halbachse. In Abbildung 1b sind die experimentellen Radien r_h gegen die Dendrimergeneration n aufgetragen. Es besteht eine erstaunlich gute Linearität mit einer Steigung von 0.86 nm pro Generation, einem y-Abschnitt von 1.16 nm und einem Korrelationsfaktor R^2 von 0.9968. Der aus der Steigung erhaltene Wert entspricht 72 % der theoretischen Länge der pro Generationensprung eingeschobenen Mesitylbipyridiniumeinheit (ca. 1.2 nm).^[17]

Ein neuartiger, elektrochemisch schaltbarer und zudem generationenabhängiger, intramolekularer CT-Komplex wurde gefunden. Alle Dendrimere weisen unter spektroelektrochemischen Bedingungen (präparative Elektrolyse in Kombination mit einer Durchflussküvette) insgesamt reversibles Verhalten auf, d. h. komplette Entfärbung bei 0 V und Blau- bis Violettfärbung nach Reduktion bei -0.48 V gegen Ag/AgCl. Die Banden bei 370, 540, und 800–1100 nm in den Vis-Spektren deuten dabei auf einen beachtlichen Anteil an

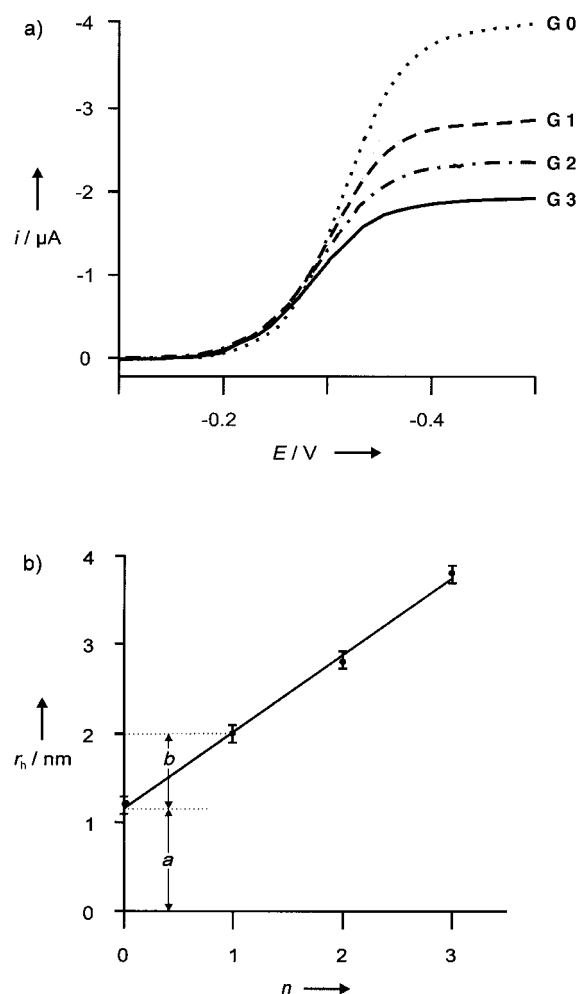


Abbildung 1. a) Strom-Spannungs-Kurven für die Reduktion von **G0** bis **G3** an der rotierenden Scheibenelektrode bei konstanter Konzentration der Viologeneinheiten ($n_{\text{theor}} c(\text{Dendrimer})$). Aus den Plateaustromen wurden die Diffusionskoeffizienten berechnet. b) Hydrodynamische Radien r_h [nm] als Funktion der Generation n ; y-Abschnitt $a = 1.16$ nm, Steigung $b = 0.86$ nm pro Generation.

„Pimeren“, das sind CT-Komplexe zwischen jeweils zwei Viologen-Radikalkationen, hin.^[18] Der Pimerenanteil in **G0** bis **G3** wurde durch quantitativen Vergleich der Dendrimerenspektren mit Literaturdaten für reine Pimere sowie für reine monomere Radikalkationen ermittelt (Tabelle 1, Abbildung 2).^[18] Es fällt auf, dass mit steigender Generationen-zahl der Pimerenanteil P_{tot} stetig wächst (Tabelle 1, Abbildung 2a). Da keine Veränderung der CT-Banden als Funktion der Dendrimerkonzentration beobachtet wird, liegt offenbar eine intramolekulare Pimerisierung benachbarter Viologen-Radikalkationen vor. Wie aus der Literatur bekannt,^[18] ist die Pimerisierung stark distanzabhängig. Wir vermuten, dass die für die Pimerenbildung notwendige *cisoid*e Konformation von jeweils zwei *meta*-ständigen Viologen-Radikalkationen, insbesondere in der äußersten Schale, mit steigender Generation begünstigt wird. Entsprechend wird unter Vernachlässigung des Wertes für **G0** eine nahezu lineare Abhängigkeit des auf die äußerste Schale bezogenen Pimerenanteils P_{per} mit der Generationenzahl gefunden (Abbildung 2b).

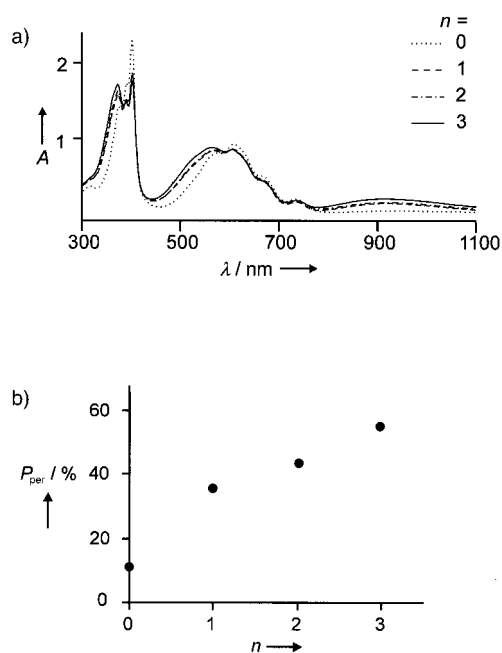


Abbildung 2. a) Generationenabhängige Pimerisierung: UV-Vis-Spektren von 3-, 9-, 21- und 45-fach reduziertem **G0**, **G1**, **G2** bzw. **G3** bei $n_{\text{theor}}c(\text{Dendrimer}) = 3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ (spektroelektrochemische Zelle mit einer Länge von 2 mm); b) der aus der Analyse der Daten aus Abbildung 2a bei 537 und 605 nm erhaltene, auf die peripheren Schale bezogene Pimerisierungsgrad P_{per} als Funktion der Generation n .

Inwieweit sich die beobachteten CT-Eigenschaften, sowie auch Assoziationsreaktionen auf Stufe der vollständig oxidierten Dendrimere für molekulare Erkennungsphänomene nutzen lassen, ist Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen in unserem Labor.

Experimentelles

$^1\text{H-NMR}$: 250 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS; $^{13}\text{C-NMR}$: 63 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS.

G0·6PF₆[−]: $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.92 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12H), 8.39 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12H), 7.66 (s, 3H), 5.83 (s, 6H), 4.68 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 6H), 1.65 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 151.1, 150.1, 146.2, 145.8, 135.3, 132.3, 127.8, 127.6, 64.0, 58.2, 16.0; C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_6\text{F}_{36} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 34.63, H 3.23, N 5.39; gef.: C 34.85, H 3.58, N 5.36.

G1·18PF₆[−]: $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.93–8.90 (m, 36H), 8.42–8.36 (m, 36H), 7.66 (s, 9H), 7.64 (s, 3H), 5.83 (s, 24H), 4.67 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 12H), 1.65 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 151.1, 151.0, 150.1, 146.3, 146.2, 145.8, 135.3, 132.3, 132.2, 127.9, 127.8, 127.6, 64.0, 58.2, 16.0; C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{138}\text{H}_{138}\text{N}_{18}\text{P}_{18}\text{F}_{108} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 35.18, H 3.08, N 5.35; gef.: C 35.13, H 3.21, N 5.32.

G2·42PF₆[−]: $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.93–8.90 (m, 84H), 8.41–8.39 (m, 84H), 7.66 (br.s, 30H), 5.83 (s, 60H), 4.67 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 24H), 1.64 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 151.1, 151.0, 150.1, 146.2, 145.7, 135.3, 135.2, 132.2, 132.1, 127.9, 127.8, 127.6, 64.0, 58.1, 15.9; C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{324}\text{H}_{318}\text{N}_{42}\text{P}_{42}\text{F}_{252} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C 35.45, H 3.01, N 5.36; gef.: C 35.23, H 3.01, N 5.33.

G3·90PF₆[−]: $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.93–8.90 (m, 180H), 8.42–8.39 (m, 180H), 7.67 (br.s, 66H), 5.83 (s, 132H), 4.67 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 48H), 1.64 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 72H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 151.1, 151.0, 146.2, 145.7, 135.3, 135.2, 132.2, 127.9, 127.8, 127.6, 64.0, 58.1, 15.9; C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{696}\text{H}_{678}\text{N}_{90}\text{P}_{90}\text{F}_{540} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$: C 35.18, H 3.07, N 5.30; gef.: C 35.02, H 3.18, N 5.23.

Eingegangen am 18. August 1999 [Z13896]

- [1] A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 233–240.
- [2] H. F. Chow, I. Y. K. Chan, C. C. Mak, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8633–8636.
- [3] P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1773–1801.
- [4] F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J. L. Fillaut, M. H. Delville, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1132–1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1075–1077.
- [5] C. F. Shu, H. M. Shen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 47–52.
- [6] G. D. Storrer, K. Takada, H. D. Abruna, *Langmuir* **1999**, 15, 872–884.
- [7] L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1005–1010.
- [8] G. R. Newkome, R. Guther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Perezcordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2159–2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2023–2026.
- [9] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 26–34.
- [10] M. Osawa, M. Hoshino, S. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **1999**, 18, 112–114.
- [11] T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12155–12156.
- [12] C. Valerio, J. L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2588–2589.
- [13] N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 875–909.
- [14] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **1995**, 751–753.
- [15] P. R. Ashton, K. Shibata, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2902–2905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2781–2783.
- [16] D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 1. Aufl., Wiley, NY, **1974**, S. 93.
- [17] Die Modellierung (Geometrieoptimierung) wurde mit dem MM⁺-Programm des Hyperchem-5.0-Programmpakets ohne Berücksichtigung der Anionen in der Gasphase durchgeführt; Hyperchem, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 (USA).
- [18] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, 1665–1677.

Die Bildung eines hochungesättigten Cyclobutenons durch [C₂+C₁+C₁]-Kupplung einer Alkynyl-, einer Allenyliden- und einer CO-Einheit in der Koordinationssphäre von Rhodium(II)**

Juan Gil-Rubio, Birgit Weberndörfer und Helmut Werner*

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

Metall-assistierte C-C-Kupplungen gehören zu den wichtigsten Prozessen in der metallorganischen Chemie.^[1] Im Anschluss an unsere Arbeiten zur Synthese von Vinyliden-Metallverbindungen ausgehend von Alkinen hatten wir darüber berichtet, dass die quadratisch-planaren Rhodiumkomplexe *trans*-[RhR(=C=CR¹R²)(PiPr₃)₂] (R = Methyl, Vinyl,

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. J. Gil-Rubio, Dipl.-Chem. B. Weberndörfer Institut für Anorganische Chemie der Universität Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland) Fax: (+49) 931-888-4605 E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Europäischen Kommission (Contract ERBFMBICT960698) unterstützt.