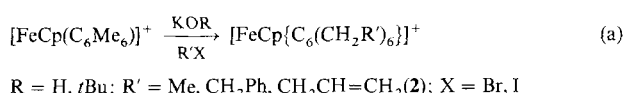


Eintopf-Multifunktionalisierung von Polymethylkohlenwasserstoff- π -Liganden – maximale Raumerfüllung durch Doppelverzweigung und Bildung von Arborolen**

Von Françoise Moulines, Bruno Gloaguen und Didier Astruc*

Wie de Gennes und Hervet richtig vorhersagten^[1], führt die Dendrimer-Strategie^[2–6], eine von Vögtle et al. stammende Idee^[2], nach einigen Generationen zu einer räumlichen Sättigung der äußeren Kugeloberfläche. Wir zeigen jetzt, wie sich die maximale Zahl funktioneller Verzweigungen in Arborolen mit einer Eintopfreaktion erreichen läßt. Hierbei wird die Tatsache, daß sich die Acidität der Methylsubstituenten von Polymethylkohlenwasserstoff-Liganden durch Komplexierung an kationische Organoübergangsmetall-Komplexfragmente erhöhen läßt^[7], für die Durchführung von Allylierungs- und Benzylierungsreaktionen genutzt. An ihre Grenzen stößt diese polysequentielle Strategie, wenn die Reagentien im Überschuß eingesetzt werden, nur durch die sterische Belastung in den Produkten.

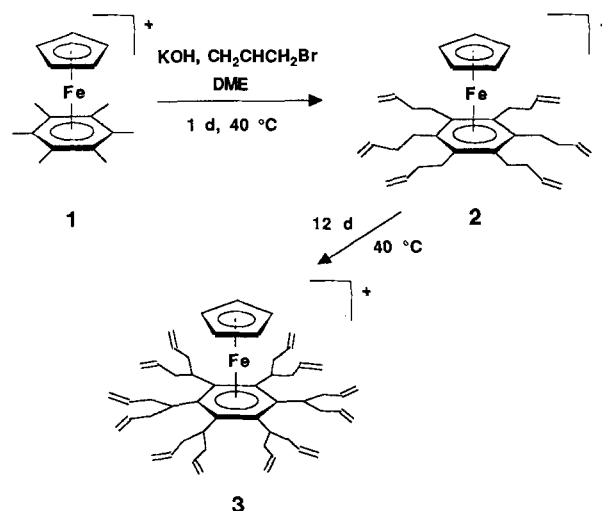
Bis jetzt hatten wir uns auf die Hexafunktionalisierung von Hexamethylbenzol konzentriert, die zu scheibenförmigen Molekülen führt^[8] [Gl. (a)]. Die Deprotonierungs-Allylierungs-Sequenzen von Gleichung (a) führen rasch dazu, daß an jedem Me-Substituenten ein H durch eine Allylgruppe ersetzt wird^[8a]. Wir konnten jetzt zeigen, daß sich diese Reaktion auch weiterführen läßt und in einem langsameren Schritt eine zweite Allylgruppe an jedem Benzylkohlenstoffatom eingeführt wird. Mit einem 20fachen Überschuß an Allylbromid und KOH in Dimethoxyethan (DME) bei 40 °C werden die zwölf Allylarme innerhalb von ca. zwölf Tagen eingebaut (das KOH wird dabei mehrmals erneuert).



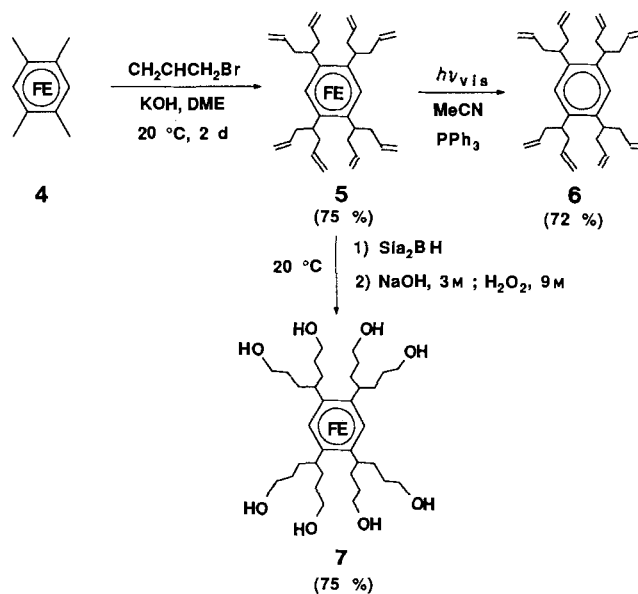
Die Bildung von 3, dem ersten Hexaisoalkylbenzol-Übergangsmetallkomplex, über 2 ist das Ergebnis von 24 Reaktionen, die von dem Protonenreservoir-Komplex 1 ausgehen (zwölf Deprotonierungen und zwölf Alkylierungen). Die Gesamtausbeute an 3 beträgt nur 17.5%, da die wachsende sterische Belastung in großem Umfang zur Abspaltung des CpFe⁺-Fragments führt. Die Struktur von 3 ist durch korrekte C-, H- und Fe-Analysen sowie die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gesichert^[9]. Besonders gut läßt sich der langsame zweite Verzweigungsschritt anhand der neuen Cp-Signale, die in den ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsproben auftreten, und des Integrationsverhältnisses verfolgen. Das Cp-Signal wird aufgrund des abschirmenden Effekts der *endo*-Allylketten zunehmend zu tieferem Feld verschoben, während die Zahl der Allylarme von sechs ($\delta = 4.65$, CD₃CN) auf zwölf ($\delta = 5$) wächst. Nur mit der Allylgruppe ist eine Doppelverzweigung möglich; Alkyl- und Benzylhalogenide ergeben auch unter drastischen Bedingungen nur einfache Seitenketten^[8c, d] [Gl. (a)].

[*] Prof. D. Astruc, Ing. F. Moulines, Dr. B. Gloaguen
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
Université Bordeaux I
351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique, der Université Bordeaux I und der Région Aquitaine gefördert. Wir danken den Drs. Martin Ruppelt, Andrew Van Sickle, David S. Brown und Bernard Barbe für ihre freundliche und wertvolle Hilfe bei den NMR-Untersuchungen.

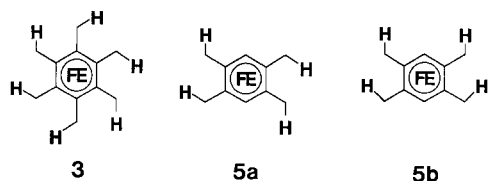


Die langsame Bildung und die Dekomplexierung des dodecafunktionellen Komplexes 3 zeigen, wie rasch die räumliche Überfüllung erreicht wird. Geht man von dem Durol-Komplex 4 (Schema 1) aus, treten solche Probleme erfreulicherweise nicht auf: Die Doppelverzweigung verläuft bei Raumtemperatur und rascher; dabei entsteht 5, ohne daß eine Dekomplexierung stattfindet. Der in 5 vorliegende octafunktionelle Ligand 6 kann leicht durch Photolyse mit sichtbarem Licht abgespalten werden^[10]. Zur Synthese des Octols 7 eignet sich die Hydroborierung mit anschließender alkalischer Oxidation^[11] (Schema 1).



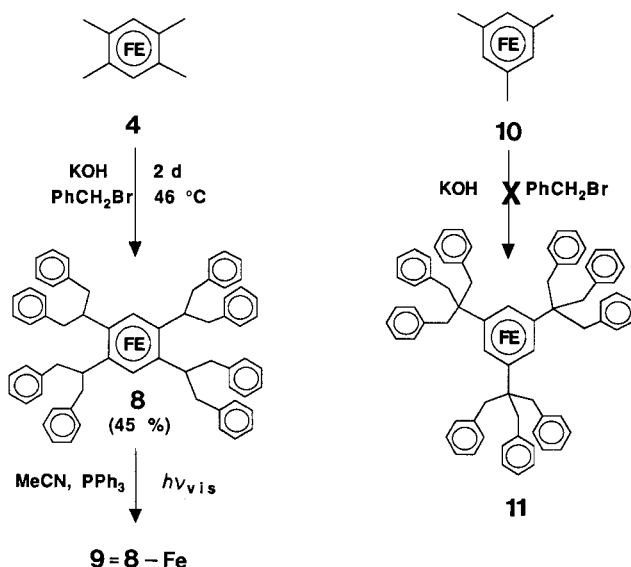
Schema 1. Synthesen ausgehend vom Durol-Komplex 4. FE = (η^5 -Cp)Fe⁺, Sia₂BH = Disiamylboran. Alle Kationen lagen als PF₆⁻-Salze vor.

Die NMR-Spektren von 3 und 5–7 lassen die Ausrichtung^[12a] der ineinandergreifenden verzweigten Substituenten erkennen. Während bei 3 eine einzige eingefrorene Ausrichtung vorliegt, sind die Substituenten an den beiden Seiten in 5 und 7 unabhängig voneinander ausgerichtet (Schema 2), wobei die *endo*- und *exo*-Allylverzweigungen auf der NMR-Zeitskala bis 100 °C unterscheidbar sind. In der freien aromatischen Verbindung 6 ist die gekoppelte Rotation der Arme dagegen zu rasch für eine NMR-spektroskopische Auflösung (nur ein Allyltyp laut ¹H-NMR-Spektrum bis 500 MHz).

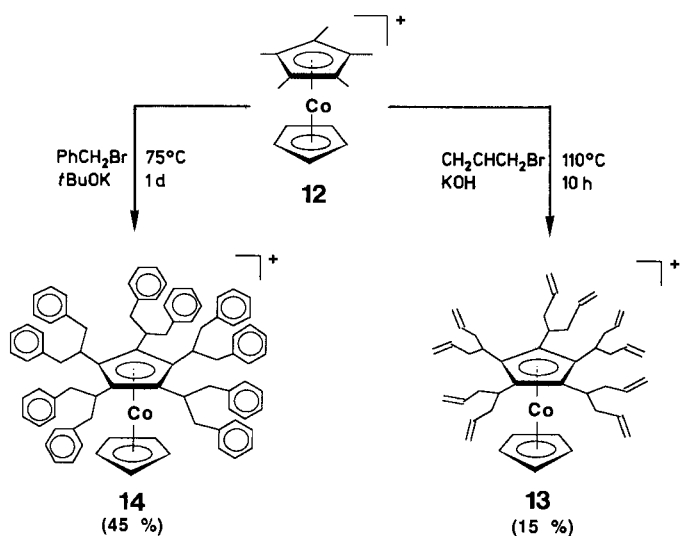


Schema 2. Ausrichtung der Arme in **3** und **5**. Bei **5** sind zwei Orientierungen möglich (a und b). Die Allylgruppen fehlen aus Gründen der Übersichtlichkeit.

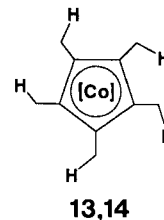
Die Reaktion von **4** mit Benzylbromid und KOH in DME bei 46 °C lieferte reines **8**^[9], dessen Photolyse mit sichtbarem Licht den freien Liganden **9** ergab. Eine Dreifachverzweigung von **10** zu **11** gelang jedoch trotz vieler Versuche auch unter drastischen Bedingungen nicht; die Höchstzahl an Benzylarmen betrug bei diesen Umsetzungen sieben oder acht^[12b]. Dies zeigt, daß das sterische Limit vor der dritten Benzylisierung der drei Benzylkohlenstoffatome erreicht ist (die ungewöhnliche Reaktion von **10** mit Allylbromid wird später publiziert werden^[12b]).



Obwohl die Me-Substituenten des C₅Me₅-Liganden in **12**^[13] weniger sauer sind als die von C₆Me₆ in **1**, tritt die Doppelverzweigung leichter ein, da der Winkel C-Mittelpunkt-C in C₅Me₅ (72°) größer ist als in C₆Me₆ (60°)^[14]. Daher findet bei **12** eine Decaallylierung und Decabenzylie-



ung unter Bildung von **13** bzw. **14**^[9] statt. Wie bei **1** werden auch hier die Ausbeuten durch die Kombination von verringerter Reaktivität und Dekomplexierung, die durch die hohe sterische Belastung hervorgerufen wird, reduziert, und die einzige verwirklichte Ausrichtung (Schema 3) ist auf der NMR-Zeitskala bis oberhalb von 100 °C eingefroren.



Schema 3. Ausrichtung der Arme in **13** und **14** von oben betrachtet. Die Allyl- bzw. Benzylgruppen fehlen aus Gründen der Übersichtlichkeit. [Co] = (η^5 -Cp)Co⁺.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach einer Aktivierung durch kationische Übergangsmetall-Komplexfragmente CpM⁺ (M = Fe, Co) Eintopf-Octa-, -Deca- und -Dodeca-funktionalisierungen von π -Liganden durchgeführt werden konnten. Mit dieser Doppelverzweigung und Mehrfach-funktionalisierung von π -Liganden nähert man sich dem sterischen Limit, wie die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten, die Dekomplexierung und die Tatsache, daß eine Einführung von drei Benzylgruppen an den drei Benzylkohlenstoffatomen von **10** nicht möglich ist, zeigen. Die neuen Moleküle haben eine spezifische Topologie und könnten in Zukunft zum Einschluß von Gastmolekülen (zeitselektive Arzneimittelzufuhr), zur Anknüpfung von Mehrfach-Redoxzentren und als Synthesebausteine in einer supramolekularen^[15, 16] metallorganischen Chemie dienen.

Eingegangen am 2. Oktober 1991 [Z 4984]

CAS-Registry-Nummern:

1, 53702-66-2; **2**, 116927-70-9; **3**, 139494-26-1; **4**, 83542-60-3; **5**, 139494-28-3; **6**, 139494-23-8; **7**, 139523-80-1; **8**, 139494-30-7; **9**, 139494-24-9; **10**, 32757-45-2; **12**, 126580-33-4; **13**, 139494-32-9; **14**, 139494-34-1; H₂C=CHCH₂Br, 106-95-6; PhCH₂Br, 100-39-0; Sia₂BH, 1069-54-1.

- [1] P.-G. de Gennes, H. J. Hervet, *Phys. Lett. (Paris)* **1983**, 44, 351.
- [2] E. Bulheim, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [3] a) G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1176, zit. Lit.
- [4] D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138, zit. Lit.
- [5] a) Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4592; b) H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, S. Masamune, *ibid.* **1990**, 112, 7077.
- [6] a) C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638; b) I. Amato, *Sci. News (Washington D.C.)* **1990**, 138, 288; c) Y.-X. Chen, *Youji Huaxue* **1990**, 10, 289.
- [7] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 377; *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 47; Tetrahedron Report Nr. 157 (*Tetrahedron* **1983**, 39, 4027); in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 4 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, New York, **1987**, S. 625–731.
- [8] a) F. Moulines, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1347; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 614; c) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5445; d) J.-R. Hamon, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, M. McGlinchey, D. Astruc, *ibid.* **1982**, 104, 7549; e) zur Synthese von [FeCp(C₆H₄Me₆)_n]⁺-Salzen (n = 0–6) siehe I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257 und [7].
- [9] Die neuen Verbindungen (hier durchgängig als PF₆⁻-Salze) ergaben befriedigende Elementaranalysen sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Komplex **3**: oranges glasartiges Harz; ber. für C₃₅H₇₁FePF₆: C 70.04, H 7.82, Fe 6.16%; gef. C 69.81, H 7.74, Fe 6.25% (CNRS Centre, Lyon-Villeurbanne); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CD₃CN): zwei Sätze von Allyl-Signalen für die *endo*- und die *exo*-Arme; δ = 137, 138.4 (CH = CH₂), 115.7, 118 (CH = CH₂), 31.2, 35.7 (CH-CH₂-CH), 38.4 (Ar-CH₂), 104.1 (C₅H₅); ¹H-NMR (250 MHz, CD₃CN): δ = 5.5–6 (CH = CH₂), 4.8–5.1 (CH₂ = CH), 2–2.7 (CH-CH₂-CH), 3.9 (ArCH), 5.0 (Cp). IR (KBr):

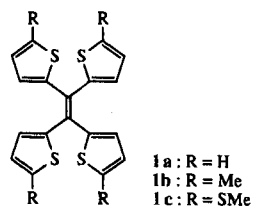
$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 830 (\text{PF}_6^-)$, 1640 C = C). – Komplex **8**: gelbe Kristalle nach Umkristallisation aus Aceton/Ethanol 1/1 bei -20°C ; ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FePF}_6$: C 76.06, H 6.02, Fe 4.98%; gef. C 76.11, H 6.11, Fe 5.13%; ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CD_3COCD_3): zwei Sätze von Benzyl-Signalen für die *endo*- und die *exo*-Arme; $\delta = 140.4$, 139.3 (quart. C_6H_5), 127.5, 130 (C_6H_5), 41.2, 42.6 (CH_2), 110.4 (quart. $\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_4$), 83.54 (CH_{ArFe}); ^1H -NMR (250 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 7.45$, 6.31 (C_6H_5 , *exo*), 7.14, 6.68 (C_6H_5 , *endo*), 3.43, 3.62 (CH_2 , *exo*), 2.80, 2.70 (CH_2 , *endo*), 6.49 (CH_{ArFe}), 5.32 (C_5H_3). – Komplex **14**: gelbbraune Kristalle nach Umkristallisation aus Aceton/Ethanol 1/1; ber. für $\text{C}_{85}\text{H}_{80}\text{CoPF}_6$: C 78.2, H 6.18, Co 4.51%; gef. C 78.31, H 6.07, Co 4.59%; ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3): zwei Sätze von Benzyl-Signalen; $\delta = 41.6$, 44.2 (CH_2), 128–132.5 (CH_{Ar}), 42.3 (CH_2CHCH_2), 108.5 (C_5R_5), 86.3 (C_5H_5). – Die ^{13}C -NMR-Signale wurden mit Hilfe von Off-Resonance- und DEPT-Techniken zugeordnet. Die NMR-Spektren der anderen Fe- und Co-Komplexe lassen – im Gegensatz zu denen der freien Arene **6** – ebenfalls deutlich *exo*- und *endo*-Arme erkennen.

- [10] a) T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1986; b) D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 417.
 [11] H. Brown in *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York, **1975**, S. 52.
 [12] a) K. Mislow, *Chimia* **1986**, 40, 395; b) J.-L. Fillaut, N. de Beaumont, B. Gloaguen, D. Astruc, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [13] Zur Synthese von **12** siehe U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 640.
 [14] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4607.
 [15] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
 [16] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **1991**.

Tetrathienylethylene, eine neue Klasse von Elektronendonoren – Stabilisierung um 90° verdrehter Dikationen durch Bildung von Polymethin-Einheiten**

Von Takanori Suzuki, Hiroaki Shiohara, Masayuki Monobe, Tomoo Sakimura, Shoji Tanaka, Yoshiro Yamashita und Tsutomu Miyashi*

Mehrstufige Redoxsysteme^[1] haben in letzter Zeit wegen ihrer besonderen Eigenschaften wie Leitfähigkeit und organischer Ferromagnetismus besonderes Interesse erregt. Während Thiophen-Bausteine bereits mehrfach in thienochinoider^[2] oder kondensierter Form^[3] zum Design neuartiger Molekülstrukturen herangezogen wurden, ist über ihre Verwendung als Endgruppe von Redoxsystemen noch nicht berichtet worden. Die Stabilisierung eines Carbenium-Ions durch Thiophen-Bausteine^[4] veranlaßte uns nun zur Synthese einfacher, dennoch bislang unbekannter Tetrakis(2-thienyl)-ethylene **1**, die sich als starke Zweielektronen-Donoren erwiesen, wobei ihre Dikationen durch die Bildung von zwei Polymethin-Einheiten stabilisiert sind.

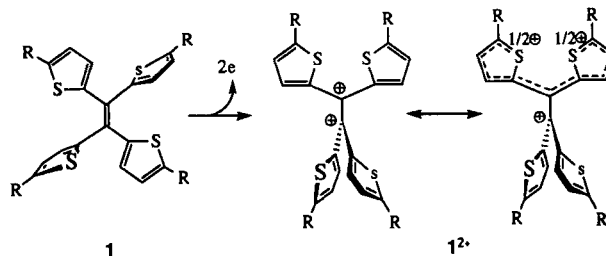


[*] Prof. Dr. T. Miyashi, Dr. T. Suzuki, H. Shiohara, M. Monobe, T. Sakimura
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Tohoku University
 Sendai 980 (Japan)

Dr. S. Tanaka, Prof. Dr. Y. Yamashita
 Institute for Molecular Science
 Okazaki 444 (Japan)

[**] Wir danken Dr. Kimio Akiyama und Prof. Dr. Yusaku Ikegami, Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University, für die Aufnahme und Auswertung des ESR-Spektrums.

Unsubstituiertes **1a**^[5] konnte in 41 % Ausbeute durch reduktive Kupplung von Bis(2-thienyl)keton^[6] mit TiCl_4/Zn ^[7] in siedendem THF erhalten werden. Umsetzung von **1a** mit $n\text{BuLi}$ in THF im Überschuß und anschließende Zugabe von Methylidiodid oder Dimethyldisulfid ergab die tetrasubstituierten Derivate **1b**^[5] bzw. **1c**^[5] in einer Ausbeute von 71 bzw. 48 %.



Schema 1. Die Konformationen von **1** und 1^{2+} gemäß der Röntgenstrukturanalyse von **1c** bzw. 1^{2+} .

Das Cyclovoltammogramm von **1a** weist wie das von Tetraphenylethylen einen irreversiblen Redoxübergang auf, doch das Oxidationspotential E^{ox} ^[8] des ersteren ist mit +0.91 V wesentlich niedriger als das des zweiten (+1.36 V). Die an der reaktiven α -Position des Thiophen-Rings substituierten Verbindungen **1b** und **1c** dagegen gehen reversible einwellige Zweielektronen-Oxidationen ein ($E^{\text{ox}} = +0.70$ bzw. +0.55 V). Das Oxidationspotential von **1c** ist nahezu

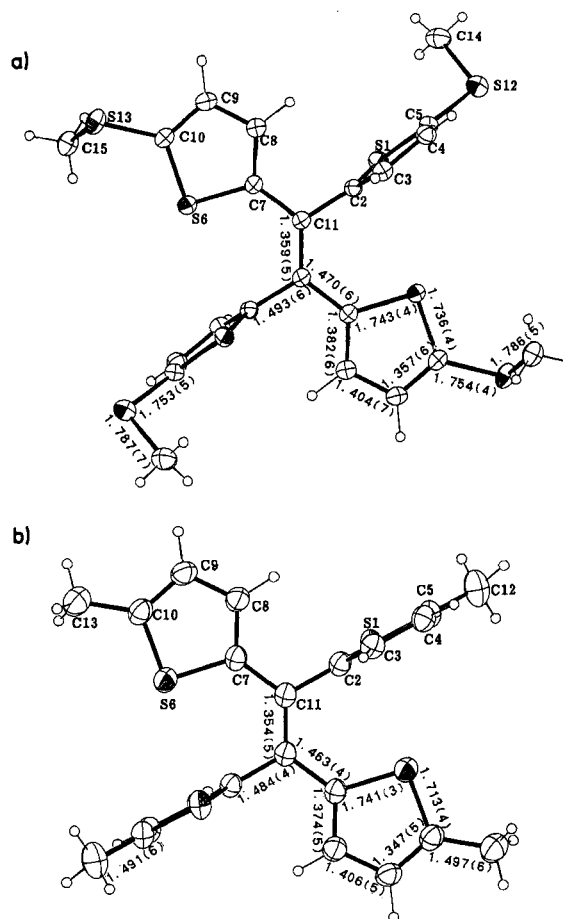


Abb. 1. Strukturen der neutralen Moleküle **1c** (a) und **1b** (b) im Kristall. Die beiden Molekülhälften sind jeweils durch ein Inversionszentrum symmetrieverknüpft. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Weitere Bindungslängen: S1–C2, S1–C5, C2–C3, C3–C4 und C4–C5 1.728(4), 1.730(5), 1.353(6), 1.418(7), 1.360(7) (**1c**) sowie 1.725(3), 1.728(4), 1.360(4), 1.417(5) bzw. 1.351(5) bzw. (**1b**).