

- 1152; c) B. B. Snider, B. Yu-Fong Wan, B. O. Buckman, B. M. Foxman, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 328–334; d) A. De Mesmaeker, A. Waldner, P. Hoffmann, T. Mindt, *Synlett* **1993**, *871*–*874*; e) P. Renaud, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4601–4604; f) P. Renaud, P. A. Carrupt, M. Gerster, K. Schenk, *ibid.* **1994**, *35*, 1703–1706; g) P. Renaud, T. Bourquard, *ibid.* **1994**, *35*, 1707–1710.
- [4] Cyclische sulfinyierte Radikale wurden bereits untersucht: a) A. Waldner, A. De Mesmaeker, P. Hoffmann, T. Mindt, T. Winkler, *Synlett* **1991**, *101*–*104*; b) T. Toru, Y. Watanabe, M. Tsusaka, Y. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10464–10465; c) P. Renaud, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1305–1313; d) P. Renaud, M. Ribezzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7803–7804; e) P. Renaud, N. Moufid, L. H. Chen, D. P. Curran, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [5] Repräsentative Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von Sulfoxid (2.0 mmol), Bu<sub>3</sub>SnD (2.2 mmol) und AIBN (15 mg) wurde mit einer 300 W-Sonnenlichtlampe im angegebenen Lösungsmittel und gegebenenfalls unter Zusatz der entsprechenden Lewis-Säure 12 h bei 10 °C bestrahl. δ (<sup>1</sup>H): H<sub>s</sub>: 3a (3.96), **4a** (4.08); **3b** (3.90), **4b** (4.00); **3c** (4.35), **4c** (4.65); Me<sub>2</sub>: **3d** (1.58), **4d** (1.70).
- [6] Die energetisch günstigsten Konformationen A und B wurden durch semiempirische AM1-Berechnungen am Radikal **2a** ermittelt. Einzelheiten dieser Berechnungen werden gesondert veröffentlicht. Eine enge Analogie besteht zwischen den Strukturen der hier besprochenen Radikale und denen von Vinylsulfoxiden: S. D. Kahn, W. J. Hrehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7399–7400.
- [7] Wir nehmen hier an, daß die Übergangszustände Reaktanten-ähnlich sind. Vergleichbare Annahmen haben sich auch in einer Vielzahl anderer Fälle als nützlich erwiesen (Beispiele finden sich in Lit. [1, 2]).
- [8] Ein ähnlicher Ansatz wurde von Hart et al. verwendet, um den Einfluß von  $\alpha$ -ständigen Methylsubstituenten bei Alkoxy carbonyl-substituierten Radikalen zu erklären: D. J. Hart, R. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4457–4470.
- [9] T. Ledaal, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1683–1688.
- [10] Eine ähnliche Rolle von THF und Trifluorethanol wurde bei cyclischen Systemen bereits beobachtet (siehe Lit. [4a, d, e]).
- [11] Für den Einsatz von Lewis-Säuren zur Steuerung der Stereoselektivität von Radikalreaktionen siehe Lit. [4a, b, d, e] sowie Y. Guindon, J. F. Lavallée, M. Llinas-Brunet, G. Horner, J. Rancourt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9701–9702; K. S. Feldman, A. L. Romanelli, R. E. Ruckle, Jr., R. F. Müller, *ibid.* **1988**, *110*, 3300–3302; Y. Yamamoto, S. Onuki, M. Yumoto, N. Asao, *ibid.* **1994**, *116*, 421–422.
- [12] K. Maruoka, T. Itoh, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4573–4576; K. Ishihara, N. Hanaki, H. Yamamoto, *ibid.* **1991**, *113*, 7074–7075; K. Maruoka, T. Ooi, H. Yamamoto, *ibid.* **1990**, *112*, 9011–9013; K. Maruoka, A. B. Concepcion, N. Hirayama, H. Yamamoto, *ibid.* **1990**, *112*, 7422–7423; T. Hirukawa, T. Shudo, T. Kato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 217–225.
- [13] K. Nakamura, M. Higaki, S. Adachi, S. Oka, A. Ohno, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1414–1417.

## Ein allgemeiner Zugang zu neutralen, phosphorhaltigen Dendrimeren

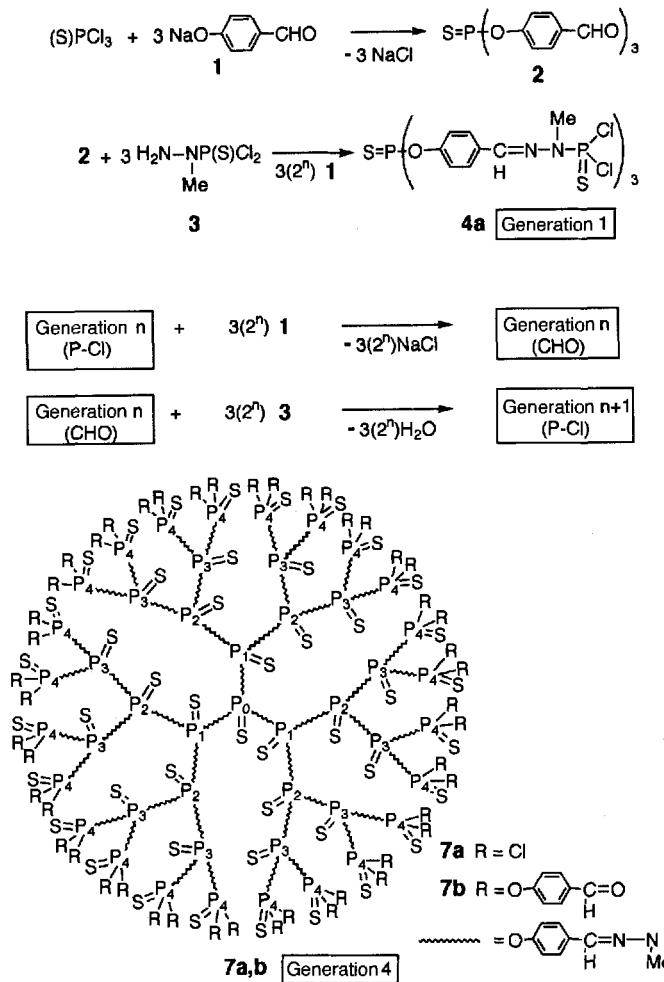
Nathalie Launay, Anne-Marie Caminade,  
Roger Lahana und Jean-Pierre Majoral\*

Dendrimere, hochverzweigte funktionalisierte Moleküle, die in repetitiven Reaktionsfolgen gebildet werden, ziehen beträchtliche Aufmerksamkeit in der Organischen, Supramolekularen und Polymerchemie auf sich<sup>[1]</sup>. Bisher enthalten jedoch nur wenige dieser Makromoleküle Hauptgruppenelemente wie Silicium<sup>[2]</sup> oder Phosphor<sup>[3]</sup>, und die bis zur dritten Generation hergestellten phosphorhaltigen Dendrimere weisen in der Kaskadenstruktur Ladungen auf<sup>[3]</sup>. Bis heute wurde kein Beispiel eines neutralen, phosphorhaltigen Dendrimers beschrieben. Wir berichten nun über die einfache, in hohen Ausbeuten durchführbare Synthese neutraler Kaskadenmoleküle bis zur vierten Generation, in denen

[\*] Dr. J.-P. Majoral, N. Launay, Dr. A.-M. Caminade  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 33 51 53 00 03  
Dr. R. Lahana  
Oxford Molecular SA, X-Pole, Ecole Polytechnique  
Palaiseau (Frankreich)

sowohl der Kern als auch die weiteren Verzweigungspunkte fünfwertige Phosphoratome sind. Diese Dendrimere enthalten an der Peripherie bis zu 48 der zwei reaktivsten funktionellen Gruppen in der Organischen Chemie (Aldehydgruppen) und der Chemie der Hauptgruppenelemente (Phosphor-Chlor-Bindungen).

Der erste Schritt besteht in der Reaktion von Trichlorothiophosphor(v) (1 Äquivalent) mit dem Natriumsalz von 4-Hydroxybenzaldehyd, **1** (3 Äquivalente), zu **2**. Die anschließende Zugabe des Hydrazinderivats **3** führt quantitativ zu **4a**, einem Dendrimer der ersten Generation mit sechs P-Cl-Bindungen (Schema 1). Durch Wiederholung dieser Schritte gelingt die



Schema 1. Dendrimerensynthese.

weitere Umsetzung zu Kaskadenmolekülen der zweiten, dann der dritten und schließlich der vierten Generation (Schema 1). In jedem Reaktionszyklus lassen sich abwechselnd terminale Aldehyd- und Dichlorothiophosphoryl-Funktionen quantitativ einbauen, die jeweils für weiterführende Reaktionen verfügbar bleiben. Es ist nicht nötig, Schutzgruppen einzuführen und wieder zu entfernen, und als Nebenprodukte fallen nur Natriumchlorid und Wasser an! Alle Verbindungen, einschließlich denen der vierten Generation **7a** (Molekulargewicht: 11 269) und **7b** (15 381), sind stabil und sehr gut in einer Vielzahl von organischen Solventien (Chloroform, THF etc.) löslich. Alle Dendrimere wurden durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen charakterisiert (Tabelle 1). Die Massenspektrometrie (FAB oder Elektronenspray) ist bis zur zweiten Generation anwendbar (**5b**:  $m/z$ : 3418 ( $[M+1]^+$ )).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 4–7 [a].

- 4a:** weißes Pulver; Schmp. 70–71 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.5$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_1} = 14$  Hz, 9H,  $\text{P}_1\text{-N-Me}$ ), 7.1 (dd,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.6$ ,  ${}^4J_{\text{HP}_0} = 1.6$  Hz, 6H,  $\text{H-C}_2$ ), 7.7 (d,  ${}^4J_{\text{HP}_1} = 2.5$  Hz, 3H,  $\text{CH=N}$ ), 8.0 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 6H,  $\text{H-C}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.2$  (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 13.2$  Hz,  $\text{P}_1\text{-N-CH}_3$ ), 120.9 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_0} = 5.1$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 128.3 (s,  $\text{C}_3$ ), 131.4 (s,  $\text{C}_4$ ), 139.8 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_1} = 18.7$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 151.0 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_0} = 7$  Hz,  $\text{C}_1$ )
- 4b:** weißes Pulver; Schmp. 74–75 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.4$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_1} = 10.9$  Hz, 9H,  $\text{P}_1\text{-N-Me}$ ), 7.3 (dd,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.6$ ,  ${}^4J_{\text{HP}_0} = 1.5$  Hz, 6H,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 7.4 (dd,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.6$ ,  ${}^4J_{\text{HP}_1} = 1.5$  Hz, 12H,  $\text{C}_2'\text{-H}$ ), 7.6 (s, 3H,  $\text{CH=N}$ ), 7.7 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 6H,  $\text{C}_3\text{-H}$ ), 7.8 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 12H,  $\text{C}_3'\text{-H}$ ), 9.9 (s, 6H,  $\text{CHO}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.3$  (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 13.9$  Hz,  $\text{P}_1\text{-N-CH}_3$ ), 120.9 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_0} = 5.0$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 121.3 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_1} = 5.4$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 127.8 (s,  $\text{C}_3$ ), 130.8 (s,  $\text{C}_3'$ ), 131.7 (s,  $\text{C}_4$ ), 133.0 (s,  $\text{C}_4'$ ), 138.6 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_1} = 13.3$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 150.6 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_0} = 7.3$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 154.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 7.3$  Hz,  $\text{C}_1'$ ), 190.1 (s,  $\text{CHO}$ )
- 5a:** gelbes Pulver; Schmp. 81 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.40$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_1} = 11.6$  Hz, 9H,  $\text{P}_1\text{-N-Me}$ ), 3.45 (d,  ${}^3J_{\text{HP}_2} = 14.1$  Hz, 18H,  $\text{P}_2\text{-N-Me}$ ), 7.0–8.0 (m, 45H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH=N}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.2$  (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 13.1$  Hz,  $\text{P}_2\text{-N-CH}_3$ ), 32.5 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 13.6$  Hz,  $\text{P}_1\text{-N-CH}_3$ ), 120.9 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_0} = 4.1$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 121.3 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_1} = 4.1$  Hz,  $\text{C}_2'$ ), 127.8 (s,  $\text{C}_3$ ), 128.1 (s,  $\text{C}_3'$ ), 130.9 (s,  $\text{C}_4$ ), 131.9 (s,  $\text{C}_4'$ ), 138.1 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_1} = 13.1$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 140.0 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_2} = 19.1$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 150.5 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_0} = 11.6$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 151.2 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 8.7$  Hz,  $\text{C}_1'$ ), 154.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_2} = 7.3$  Hz,  $\text{C}_1''$ ), 190.1 (s,  $\text{CHO}$ )
- 5b:** gelbes Pulver; Schmp. 111 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.7$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_{1-2}} = 10.9$  Hz, 27H,  $\text{P}_{1-2}\text{-N-Me}$ ), 7.2–8.0 (m, 93H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH=N}$ ), 9.9 (s, 12H,  $\text{CHO}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.3$  (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 13.2$  Hz,  $\text{P}_2\text{-N-CH}_3$ ), 32.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 13.1$  Hz,  $\text{P}_1\text{-N-CH}_3$ ), 120.9 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_0} = 4.8$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 121.3 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_{0-1}} = 4.6$  Hz,  $\text{C}_2'$  und  $\text{C}_2''$ ), 127.6 (s,  $\text{C}_3$ ), 127.8 (s,  $\text{C}_3'$ ), 130.8 (s,  $\text{C}_4$ ), 131.2 (s,  $\text{C}_4'$ ), 133.0 (s,  $\text{C}_4''$ ), 138.2 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_1} = 16$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 138.9 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_2} = 14.6$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 150.5 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_0} = 7.3$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 150.9 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 8.7$  Hz,  $\text{C}_1'$ ), 154.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_2} = 7$  Hz,  $\text{C}_1''$ ), 190.1 (s,  $\text{CHO}$ )
- 6a:** gelbes Pulver; Schmp. 131–132 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.35$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_{1-2-3}} = 11.5$  Hz, 27H,  $\text{P}_{1-2-3}\text{-N-Me}$ ), 3.40 (d,  ${}^3J_{\text{HP}_1} = 14.2$  Hz, 36H,  $\text{P}_3\text{-N-Me}$ ), 7.2–7.8 (m, 105H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH=N}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.2$  (d,  ${}^2J_{\text{CP}_1} = 13.1$  Hz,  $\text{P}_3\text{-N-CH}_3$ ), 32.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_{1-2}} = 13.0$  Hz,  $\text{P}_{1-2}\text{-N-CH}_3$ ), 121.2 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_{0-1}} = 4.9$  Hz,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2'$ ,  $\text{C}_2''$ ), 127.7 (s,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_3'$ ), 128.1 (s,  $\text{C}_3'$ ), 130.9 (s,  $\text{C}_4$ ), 131.5 (s,  $\text{C}_4'$ ), 132.0 (s,  $\text{C}_4''$ ), 138.5 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_{1-2}} = 13.5$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 140.2 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_3} = 18.5$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 150.5 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_{0-1}} = 6.9$  Hz,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_1'$ ), 151.3 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_2} = 7.5$  Hz,  $\text{C}_1''$ )
- 6b:** gelbes Pulver; Schmp. 121 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.3$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_{1-2-3-2}} = 10.8$  Hz, 63H,  $\text{P}_{1-2-3}\text{-N-Me}$ ), 7.2–7.8 (m, 201H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH=N}$ ), 9.9 (s, 24H,  $\text{CHO}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.3$  (d,  ${}^2J_{\text{CP}_{1-2-3-2}} = 13.8$  Hz,  $\text{P}_{1-2-3}\text{-N-CH}_3$ ), 121.3 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_{0-1-2-2}} = 4.9$  Hz,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2'$ ,  $\text{C}_2''$ ), 127.6 (br. s,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_3'$ ,  $\text{C}_3''$ ), 130.7 (s,  $\text{C}_3'$ ), 131.1 (s,  $\text{C}_4$ ), 131.5 (s,  $\text{C}_4'$ ), 132.0 (s,  $\text{C}_4''$ ), 133.0 (s,  $\text{C}_4'''$ ), 138.5–139.3 (m,  $\text{CH=N}$ ), 150.5 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_{0-1}} = 6.1$  Hz,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_1'$ ), 150.9 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_2} = 6.2$  Hz,  $\text{C}_1''$ ), 154.6 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_3} = 7.4$  Hz,  $\text{C}_1'''$ ), 189.9 (s,  $\text{CHO}$ )
- 7a:** gelbes Pulver; Schmp. 124 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.30$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_{1-2-3-3}} = 10.9$  Hz, 63H,  $\text{P}_{1-2-3}\text{-N-Me}$ ), 3.40 (d,  ${}^3J_{\text{HP}_4} = 13.4$  Hz, 72H,  $\text{P}_4\text{-N-Me}$ ), 7.2–7.7 (m, 225H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH=N}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.2$  (d,  ${}^2J_{\text{CP}_4} = 13.1$  Hz,  $\text{P}_4\text{-N-CH}_3$ ), 32.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_{1-2-3-3}} = 13.1$  Hz,  $\text{P}_{1-2-3}\text{-N-CH}_3$ ), 121.2 (br. s,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2'$ ,  $\text{C}_2''$ ,  $\text{C}_2'''$ ), 127.7 (s,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_3'$ ,  $\text{C}_3''$ ), 128.0 (s,  $\text{C}_3'''$ ), 130.8 (s,  $\text{C}_4$ ), 131.4 (s,  $\text{C}_4'$ ), 131.6 (s,  $\text{C}_4''$ ), 138–138.5 (m,  $\text{CH=N}$ ), 140.1 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_4} = 18.1$  Hz,  $\text{CH=N}$ ), 150.5–151.0 (m,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_1'$ ,  $\text{C}_1''$ ), 151.2 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_3} = 7.2$  Hz,  $\text{C}_1'''$ )
- 7b:** weißes Pulver; Schmp. 131–132 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.3$  (d,  ${}^3J_{\text{HP}_{1-2-3-4}} = 8.9$  Hz, 135H,  $\text{P}_{1-2-3-4}\text{-N-Me}$ ), 7.2–7.7 (m, 417H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH=N}$ ), 9.9 (s, 48H,  $\text{CHO}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.1$ – $32.4$  (m,  $\text{P}_{1-2-3-4}\text{-N-CH}_3$ ), 121.2 (d,  ${}^3J_{\text{CP}_{0-1-2-3-4}} = 4.3$  Hz,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2'$ ,  $\text{C}_2''$ ,  $\text{C}_2'''$ ), 127.6 (s,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_3'$ ,  $\text{C}_3''$ ,  $\text{C}_3'''$ ), 130.8 (s,  $\text{C}_4$ ), 131.1 (s,  $\text{C}_4'$ ), 131.5 (s,  $\text{C}_4''$ ), 132.9 (s,  $\text{C}_4'''$ ), 138.0–140.0 (m,  $\text{CH=N}$ ), 150.0–150.5 (m,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_1'$ ,  $\text{C}_1''$ ), 150.8 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_3} = 6.2$  Hz,  $\text{C}_1'''$ ), 154.4 (d,  ${}^2J_{\text{CP}_4} = 7.4$  Hz,  $\text{C}_1''''$ ), 190.0 (s,  $\text{CHO}$ )

[a] Korrekte C,H,N,P-Analysen aller Verbindungen.  $\text{C}_1$  (= *ipso*),  $\text{C}_2$  (= *ortho*),  $\text{C}_3$  (= *meta*),  $\text{C}_4$  (= *para*): Kohlenstoffatome der an den Phosphorkern gebundenen Phenoxygruppen.  $\text{C}'_1$ ,  $\text{C}'_2$ ,  $\text{C}'_3$ ,  $\text{C}'_4$ : Kohlenstoffatome der an  $\text{P}_1$  gebundenen Phenoxygruppen (erste Generation).  $\text{C}''_1$ ,  $\text{C}''_2$ ,  $\text{C}''_3$ ,  $\text{C}''_4$ ,  $\text{C}'''_1$ ,  $\text{C}'''_2$ ,  $\text{C}'''_3$ ,  $\text{C}'''_4$  und  $\text{C}''''_1$ ,  $\text{C}''''_2$ ,  $\text{C}''''_3$ ,  $\text{C}''''_4$ : Kohlenstoffatome der Phenoxygruppen, die an  $\text{P}_2$  (zweite Generation),  $\text{P}_3$  (dritte Generation) bzw.  $\text{P}_4$  (vierte Generation) gebunden sind.

Bemerkenswert ist, daß der Aufbau einer neuen Generation leicht durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann: Die Phosphoratome sind in jeder Generation anhand ihrer chemischen Verschiebungen und der Intensitäten der einzelnen Signale unterscheidbar (Abb. 1 und Tabelle 2).

Um sich von der Struktur des Dendrimers 7b ein Bild machen zu können, wurde sie mit dem Molecular-Modeling-Programm MAD<sup>[4a]</sup> auf einer SGI Indigo XS24 R4000 berechnet. Das Basistemplat N–N(CH<sub>3</sub>)–P(S)[O–*p*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)–CH=O]<sub>2</sub> wurde aufgebaut und minimiert; für die Konformationsanalyse wurde ein Baumstruktur-Suchalgorithmus<sup>[4b]</sup> mit einem erweiterten MM2-Kraftfeld und einem Newton-Raphson-Minimizer ver-

wendet. Das Kraftfeld wurde an die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen angepaßt. Anschließend wurde das ganze Molekül in vier Iterationen aus jeweils drei Schritten von den externen Enden bis zum Phosphorkern aufgebaut. Zum Schluß wurde das erhaltene Templat dreimal an den Phosphorkern (S)P[O–*p*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)–CH=O]<sub>3</sub> „polymerisiert“ und so das gesamte Dendrimer erhalten, das einer letzten Überprüfung unterworfen wurde, um sterische Kontakte zu vermeiden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 2.

Die vorgestellte Methode sollte auch zur Synthese von Dendrimeren, die abwechselnd Thiophosphoryl- und Phosphorylgruppen oder ausschließlich Phosphorylgruppen enthalten, ge-

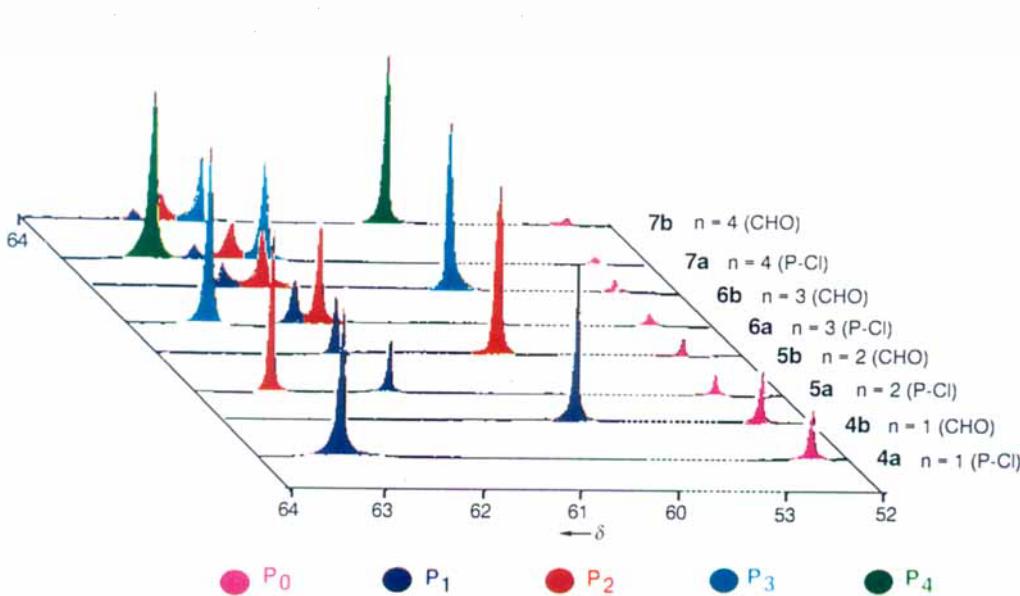


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (81.01 MHz) der Dendrime in  $\text{CDCl}_3$ .  $n$  = Generation.

Tabelle 2.  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebungen und Molekulargewichte  $M$  der Dendri-mere 4–7.

Ver-bindung	$n$	Zahl der terminalen Funktionen PCl/CHO	$P_0$	$P_1$	$\delta(^{31}\text{P})$ [a]	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$M$
4a	1	6/-	52.3	63.1					909
4b	1	-/6	52.5	60.4					1423
5a	2	12/-	52.6	62.0	63.2				2389
5b	2	-/12	52.7	62.2	60.6				3417
6a	3	24/-	52.7	62.3	62.0	63.2			5349
6b	3	-/24	52.7	62.7	62.3	60.4			7405
7a	4	48/-	52.5	62.7	62.3	62.0	63.1		11269
7b	4	-/48	52.5	62.9	62.7	62.3	60.4		15381

[a]  $P_0$ : Phosphorkern;  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  und  $P_4$ : Phosphoratome der ersten, zweiten, dritten bzw. vierten Generation.

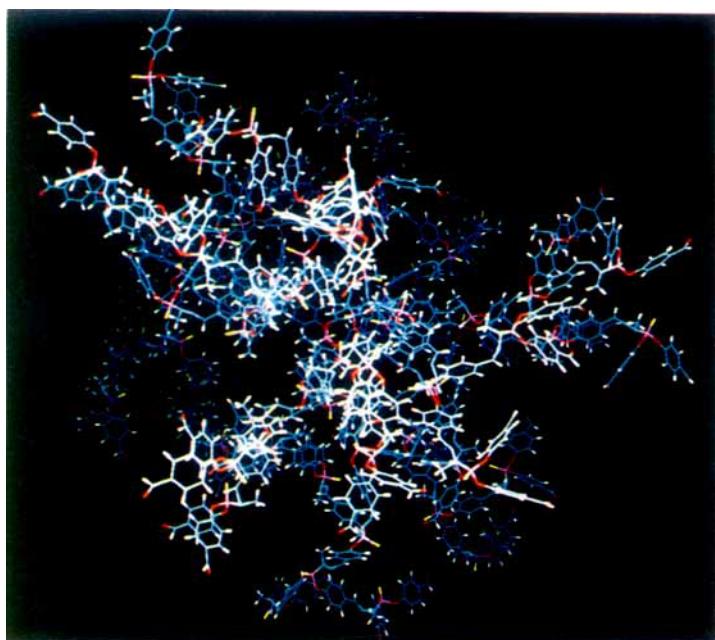


Abb. 2. Molecular-Modeling-Struktur des Dendrimers 7b.

eignet sein, da analoge Reaktionen mit  $\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)\text{POCl}_2$  8, gefolgt von 3 (oder umgekehrt) oder nur mit 8 durchgeführt werden können<sup>[5]</sup>. Umsetzungen mit 7a oder 7b<sup>[6]</sup>, um andere funktionelle Gruppen (Amino-, Phosphino-, Vinyl-, Allyl-, Säuregruppen) einzuführen, werden zur Zeit durchgeführt, und die Verwendung dieser Kaskadenmoleküle in Katalyse und Koordinationschemie wird untersucht.

## Experimentelles

7a: Eine Lösung des Polyaldehyds 6b (0.0166 mmol, 0.123 g) in 4 mL  $\text{CHCl}_3$  wird bei 25 °C zu einer Lösung des frisch hergestellten Hydrazinderivats 3 (0.4 mmol, 0.072 g) in 4 mL  $\text{CHCl}_3$ , die 4 Å-Molekularsieb enthält, gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wird 12 h gerührt und anschließend filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbes Pulver, das mit 10 mL Ether gewaschen wird.

7b: Eine Lösung von 7a (0.01 mmol, 0.113 g) in 5 mL THF wird zu einer Suspension des Natriumsalzes 1 (0.48 mmol, 0.069 g) in 5 mL THF getropft. Nach 12 h Rühren bei 25 °C wird abfiltriert. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum resultierende weiße Pulver wird mit 10 mL Ether gewaschen.

Eingegangen am 12. Februar 1994 [Z 6689]

- [1] Übersichten: D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. 1990*, **102**, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990*, **29**, 138; H. B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid. 1992*, **104**, 1609 bzw. **1992**, **31**, 1571; M. F. Ottaviani, S. Bossmann, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc. 1994*, **116**, 661, zit. Lit.
- [2] H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc. 1990*, **112**, 7077; L. J. Mathias, T. W. Carothers, *ibid. 1991*, **113**, 4043; E. A. Rebrov, A. M. Muzaferov, V. S. Papkov, A. A. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR 1989*, **309**, 376; A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993*, **1400**.
- [3] K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990*, 1084; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1991*, 987; R. Engel, K. Rengan, C. S. Chan, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 1993*, **77**, 221.
- [4] a) MAD kann von Oxford Molecular Ltd., Oxford Science Park, The Magdalene Centre, Sandford on Thame, OX4 4GA Oxford (Großbritannien), angefordert werden. b) M. Lipton, C. Still, *J. Comput. Chem. 1988*, **9**, 343.
- [5] N. Launay, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, noch unveröffentlicht.
- [6] Entsprechend der von Newkome et al. [7] vorgeschlagenen systematischen Nomenklatur kann 7a und 7b wie folgt bezeichnet werden: 7a: [48-Kaskade: thiophosphat[3]:{(phenoxy-4-(thiophosphonomethylhydrazino)methylen)<sup>4</sup>:chlorid}; 7b: [48-Kaskade: thiophosphat[3]:{(phenoxy-4-(thiophosphonomethylhydrazino)methylen)<sup>4</sup>:phenoxy-4-aldehyd}].
- [7] G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, J. G. Traynham, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 1993*, **31**, 641.

## Ein effizienter Zugang zu Organocer(IV)-Komplexen: Synthese und Struktur von Bis[1,3,6-tris(trimethylsilyl)cyclooctatetraen]cer(IV)\*\*

Ulrike Kilimann, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke und Frank T. Edelmann\*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese stabiler Organometallverbindingen von vierwertigem Cer gehört zu den präparativen Herausforderungen im Bereich der metallorganischen f-Elementchemie<sup>[1]</sup>. Hauptursache für das Scheitern zahlreicher Versuche zur Synthese von Organocer(IV)-Komplexen ist die ausgeprägte oxidierende Wirkung des Cer(IV)-Ions ( $E^0$  für  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  in  $\text{HCl}$ : + 1.28 V; in 8 M  $\text{HClO}_4$ : + 1.87 V<sup>[2]</sup>). Daher werden  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  oder  $[\text{pyH}]_2[\text{CeCl}_6]$  ( $\text{pyH}$  = Pyridinium-Kation) bei Reaktionen mit metallorganischen Reagentien wie  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  ausnahmslos zu Cer(III)-Produkten reduziert. Eine Reihe von Komplexen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{CeX}]$  und  $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{CeX}_2]$  ( $X = \text{H}, \text{BH}_4, \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CN}, \text{NCO}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{OR}, \text{O}_2\text{CR}, \text{SR}, \text{NH}_2, \text{Alkyl, Aryl})$ , die in den siebziger Jahren beschrieben wurden<sup>[3–6]</sup>, erwies sich durchweg als falsch charakterisiert<sup>[1]</sup>. Auch bei „ $[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ce}]^{+}$ "<sup>[3]</sup> konnte nachgewiesen werden, daß es sich in Wirklichkeit um  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ce}(\text{thf})]$  handelte<sup>[7]</sup>. Zu den wenigen eindeutig charakterisierten Organocer(IV)-Komplexen gehört Bis(cyclooctatetraen)cer(IV) 1, das auch Bis(8jannulen)cer(IV)



oder Cerocen genannt wird und von erheblichem theoretischen Interesse ist<sup>[8, 9]</sup>, sowie dessen 1,1-Dimethyl-derivat  $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me})_2]$ <sup>[10]</sup>. Komplex 1 wurde bereits 1976 von Cesca et al. entdeckt<sup>[11]</sup>; durch seine pyrophore Natur und die geringe

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. T. Edelmann, Dr. U. Kilimann, Dr. R. Herbst-Irmer, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-3373

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG gefördert.