

- N. Spencer, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6550; e) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- [7] a) F. Vögtle, W. M. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1295; b) M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 829; c) M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810; d) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459; e) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1773.
- [8] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Blower, M. Ciano, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, D. Philip, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 689.
- [9] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J.-F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177.
- [10] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795; b) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131. c) J. F. Stoddart, *An. Quim.* **1993**, *89*, 51; d) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375; e) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469; f) H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 429.
- [11] FAB-MS wurde an einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer mit einem DS90-Datensystem durchgeführt. Zu Erzeugung des Atomstrahls diente eine angepaßte Sattelfeldquelle (Ion Tech Ltd.) bei 7 keV und ein Röhrenstrom von 2 mA. Der Primärstrahl wurde mit Krypton erzeugt, und die Proben wurden in einer auf einem Edelstahlprobenkopf aufgebrachten Schicht von wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro Zehnerpotenz *m/z*-Werte.
- [12] M. Vetter, G. Schill, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 3079.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **4-4PF<sub>6</sub> · 4MeCN**: monoklin, *a* = 35.075(10), *b* = 14.171(3), *c* = 20.020(6) Å,  $\beta$  = 119.43(2) $^\circ$ ; *V* = 8669 Å<sup>3</sup>, Raumgruppe *C2/c*, *Z* = 4,  $\rho$  = 1.44 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Cu<sub>Kα</sub>) = 18 cm<sup>-1</sup>, 4063 unabhängige Reflexe mit  $||F_0|| > 4\sigma(||F_0||)$ ,  $2\theta < 116^\circ$  verfeinert zu *R* = 0.116, *Rw* = 0.129.
- [14] Siemens-P4/RA-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans, Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; die Nicht-Wasserstoffatome auf Hauptbesetzungsstufen wurden anisotrop, die Atome auf Nebenbesetzungsstufen wurden isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Die OC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O-Achse der 1,5-Dioxynaphthalingruppe ist um 34° zur äquatorialen Ebene des tetrakationischen Cyclophans, die definitionsgemäß durch seine vier Methylenkohlenstoffatome aufgespannt wird, geneigt.
- [16] Die Abstände zwischen H-4 und H-8 an den Naphthalinringen und den Zentren ihrer unmittelbar benachbarten *p*-Xylylringe betragen 2.99 Å und die C-H···Zentrum-Winkel 143°. Im Fall der C-H···O-Wechselwirkungen zwischen einem Wasserstoffatom des *p*-Xylylringen und den zentralen Sauerstoffatomen der Polyetherketten, liegen die H···O-Abstände bei 2.49 Å und die C-H···O-Winkel bei 167°. Für die C-H···O-Wechselwirkungen zwischen den  $\alpha$ -CH-Wasserstoffatomen der Bipyridiniumgruppe und den gleichen Sauerstoffatomen findet man H···O-Abstände von 2.47 Å und CH···O-Winkel von 169°.
- [17] Die Länge ist definiert als der Abstand zwischen den Zentren der beiden *p*-Xylylringe und die Breite als der Abstand zwischen den Zentren der Bindung(en), die die Pyridiniumringe verknüpfen.
- [18] Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX400-Spektrometer bei 400.13 MHz aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Me<sub>4</sub>Si bezogen (mit Hilfe der CHD<sub>2</sub>COCHD<sub>2</sub>- oder CHD<sub>2</sub>CN-Signale).

## Sphärische Cyclophosphazene-Dendrimere bis zur fünften Generation\*\*

François Sournies, François Crasnier, Marcel Graffeuil, Jean-Paul Faucher, Roger Lahana, Marie-Christine Labarre und Jean-François Labarre\*

Dendrimere, d. h. hochverzweigte, funktionalisierte Moleküle, die in iterativen Reaktionssequenzen zugänglich sind, eröffnen den Zugang zu Generationen neuartiger Materialien. In der Organischen, der Supramolekularen und/oder der Polymerchemie wird ihnen große Aufmerksamkeit zuteil<sup>[1]</sup>. Bisher enthalten nur wenige dieser Makromoleküle Hauptgruppenelemente wie Silicium<sup>[2]</sup>, Germanium<sup>[3]</sup> oder Phosphor<sup>[4]</sup>. Bevor kürzlich Majoral et al.<sup>[5]</sup> und unsere Gruppe<sup>[6, 7]</sup> nahezu gleichzeitig über zwei Arten neutraler Phosphor-Dendrimere berichteten, waren nur Phosphor-Dendrimere mit geladenen Kaskadenstrukturen bekannt<sup>[4]</sup>. Die Dendrimere von Majoral haben eine an Blumenkohl erinnernde Struktur mit  $\text{SPCl}_3$  als Kern, 46 pentavalenten Phosphoratomen und 48 terminalen Funktionalitäten [Aldehydgruppen oder P-Cl-Bindungen (Molekulargewicht 11268 bzw. 15381)]. Die Synthese weiterer Generationen mit bis zu 384 funktionellen Gruppen (Molekulargewicht 94146) wird in Majora's Gruppe gegenwärtig bearbeitet<sup>[8]</sup>.

Unsere Dendrimere sind sphärische Gebilde, die aus geschickt synthetisierten  $D_{3h}$ -Cyclophosphazene-Kernen konstruiert werden konnten. So erhielten wir<sup>[6, 7]</sup> reine Cyclophosphazene-Hexapodane (wegen der sechs Tentakeln in Anlehnung an engl. Octopus für Tintenfisch als Sexapus bezeichnet) durch die regiospezifische Peraminolyse von Hexachlorcyclotriphosphazenen  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  mit langkettigen Diaminen  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n \geq 6$ ) auf ALPOT (50:11), d. h. auf einem mit einer bestimmten Menge Kaliumhydroxid imprägnierten Aluminiumoxid<sup>[9]</sup>. Sexapus-Einheiten eignen sich als dreidimensionale, polyfunktionelle Kerne zur Erzeugung sphärischer Cyclophosphazene-Dendrimere. (In ihrer Gestalt ähneln sie getrockneten Löwenzahnblüten und nicht wie die Dendrimere vom Tomalia-Typ<sup>[11]</sup> Blumenkohlröschen.) Ein Versuch zur Erzeugung sphäroider Dendrimere im Bereich der Kohlenstoffchemie wurde kürzlich von Fréchet „through the linkage of two cauliflower by their stumps“ unternommen<sup>[10]</sup>. Solche Dendrimere sind jedoch Sphäroide und nicht im strengen Sinne sphärische Objekte.

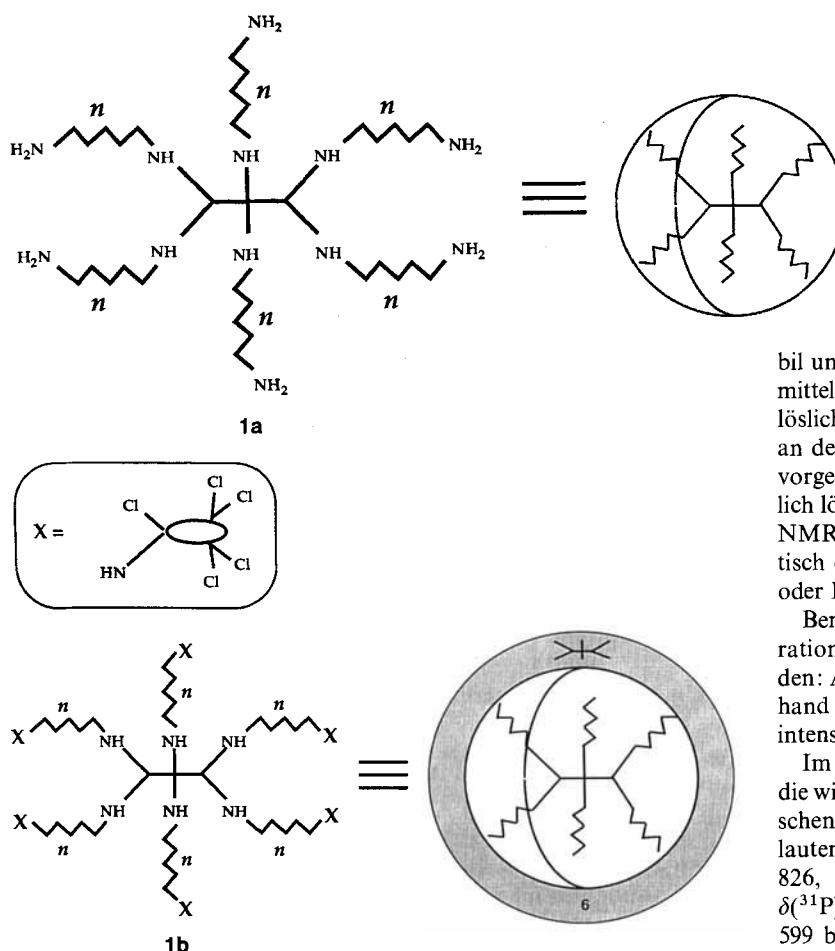
Aus Schema 1 ist ersichtlich, daß die Amino-Endgruppen der Tentakel in **1a** weiteren nucleophilen Angriffen zugänglich sind. Unser Dendrimer-Design basiert entsprechend auf einem Zwei-Stufen-Prozeß. Im ersten Schritt werden  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ -Bodenplatten (pentafunktionelle Fächer) auf das Ende eines jeden Tentakels aufgepflastert (man erhält die Verbindungen **1b** oder Generation 1) und im zweiten die Chloratome der  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ -Bodenplatten durch einen neuen Satz langkettiger Diamine  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n \geq 6$ ) ersetzt (man erhält die Verbindun-

[\*] Prof. Dr. J.-F. Labarre, Dr. F. Sournies, Dr. F. Crasnier, Dr. M. Graffeuil, Dr. J.-P. Faucher, Dr. M.-C. Labarre  
Institut de Chimie Moléculaire Paul Sabatier, Laboratoire Structure & Vie  
Université Paul Sabatier  
118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

Telexfax: Int. + 61 251733  
Dr. R. Lahana

Oxford Molecular SA, X-Pole, Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

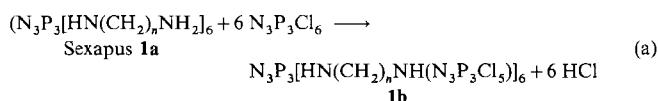
[\*\*] On the Scent of Dandelion Dendrimers. 3. Mitteilung. Die Autoren danken der Université Paul Sabatier (ACRU 1993–1994) und dem französischen Bildungsministerium (66.71.50) für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Dr. Suzanne Richelme für die Aufnahme der DCI/NH<sub>3</sub>- und FAB-Massenspektren sowie Dr. Alain Dall'Ava für die der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren. – 2. Mitteilung: [7].



Schema 1. Sexapus-Kerne **1a**, Vorstufen zu den Dendrimeren der ersten Generation, **1b**. Die mit  $n$  bezeichneten gezackten Linien stehen für die  $(\text{CH}_2)_n$ -Ketten innerhalb der  $-\text{HN}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ -Tentakel. Der zentrale  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ -Ring ist in der Fliege-Darstellung nach R. A. Shaw wiedergegeben.

gen **2a**). Anders gesagt führt die Anknüpfung von solchen  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ -Bodenplatten an Sexapus-Kerne zu Dendrimeren der ersten Generation, in denen die Zahl der Verknüpfungsstellen für die weitere Expansion im Vergleich zur Ausgangssituation in  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  um den Faktor 5 erhöht ist. Jede Zwei-Stufen-Operation führt also zur nächsten Dendrimer-Generation. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung solcher aus Sexapus-Kernen entstehender Dendrimere bis zur fünften Generation (**5b**). Darüber hinaus wurden die chemischen Eigenschaften der ersten und zweiten Generation (**1b** bzw. **2b**) vorab mit dem Ziel untersucht, mehr über den Punkt zu erfahren, an dem sterische Überfüllung und/oder Verlust der Löslichkeit weiteres Wachstum des Dendrimers verhindern.

Bei den Dendrimeren der ersten Generation, **1b**, handelt es sich um Polybino-Strukturen<sup>[11]</sup>, für deren Synthese bekanntlich polare Lösungsmittel notwendig sind. Toluol, das wir bei der Herstellung von **1a** verwendeten, war also für die Reaktion (a)



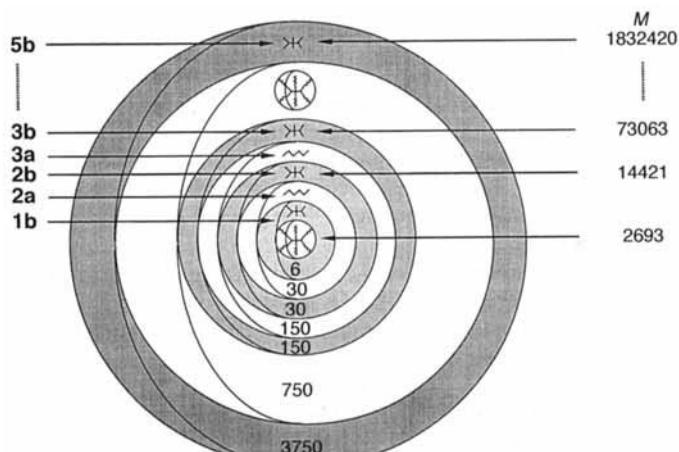
nicht mehr das geeignete Lösungsmittel, sondern mußte durch Diethylether ersetzt werden. Zusätzlich war  $\text{Et}_3\text{N}$  als Chlorwasserstoff-Fänger erforderlich. Erstaunlicherweise ließ sich diese Reaktion unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels nicht

auf ALPOT (50:11) durchführen, da die Reaktionsprodukte mit keinem Elutionsmittel von dem festen Träger abgelöst werden konnten.

Die weitere Umsetzung zu Kaskadenmolekülen der zweiten (**2b**), dritten (**3b**), vierten (**4b**) und fünften Generation (**5b**) gelang durch Wiederholung des beschriebenen Zwei-Stufen-Prozesses (Schema 2). Bei jedem Schritt werden die Reaktanten in der jeweils richtigen Stöchiometrie eingesetzt. Chlorwasserstoff sowie die zugehörigen Hydrochloride sind die einzigen Nebenprodukte! Alle Dendrimere sind stabil und in einer ganzen Reihe von organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Diethylether etc.) hervorragend löslich. Sämtliche Zwischenprodukte mit Aminogruppen an der Peripherie (d. h. **2a**, **3a**, **4a** und **5a**) sind in den vorgenannten Lösungsmitteln nicht mehr löslich, deutlich löslich dagegen in Wasser. Alle Dendrimere konnten NMR- und IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Massenspektrometrie (FAB oder Elektronenspray) ließ sich bis zu **2a** einsetzen.

Bemerkenswerterweise konnte die Bildung jeder Generation leicht  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden: Alle Phosphorzentren sind bei jeder Generation anhand ihrer chemischen Verschiebungen und der Signalintensitäten zu unterscheiden.

Im folgenden beschreiben wir die Kaskadenmoleküle, die wir ausgehend von **1a**,  $n = 6$ , erhielten. Die physikalischen Daten der Reaktanten zur Synthese von **1b**,  $n = 6$ , lauten: für das Sexapus:  $\delta^{(31)\text{P}} = 18.4$  (s),  $m/z$  ( $\text{MH}^+$ ) 826,  $\nu(\text{NH}_2)$   $3410 \text{ cm}^{-1}$  (br.), und für  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ :  $\delta^{(31)\text{P}} = 20.1$  (s),  $m/z$  ( $\text{MH}^+$ ) 345,  $\nu_s(\text{PCl})$  und  $\nu_{as}(\text{PCl})$  599 bzw.  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Zwei Tage später waren die beiden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bei 18.4 und 20.1 ppm verschwunden. Statt dessen zeigten sich die Signale eines  $\text{A}_2\text{B}$ -Systems (peripheres  $\text{PCl}_2$  und peripheres  $\text{PClNH}$ ) sowie ein Singulett für die Kern-Phosphoratome. Gleichzeitig traten statt der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{P-Cl}$ -Schwingungen von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  Schwingungen bei 589 und  $513 \text{ cm}^{-1}$  auf, die für das Dendrimer der ersten Generation charakteristisch sind. Darüber hinaus läßt sich auch  $\nu(\text{NH}_2)$  des Edukt-Sexapus bei  $3410 \text{ cm}^{-1}$  nicht mehr beobachten; es verbleibt lediglich eine  $\nu(\text{NH})$ -Streckschwingung bei  $3234 \text{ cm}^{-1}$ .



Schema 2. Das allgemeine Muster für die schrittweise Synthese von Dendrimeren der fünften Generation. Links sind die Formelnummern, in der Mitte die Zahl der terminalen Funktionalitäten und rechts die Molekulargewichte  $M$  (für  $n = 6$ ) der Dendrimere der Generationen 1, 2, 3 und 5 angegeben.

Die Daten der  $^{31}\text{P}$ -NMR- und der FT-IR-Spektroskopie reichen also zur eindeutigen Charakterisierung von **1b**,  $n = 6$ , aus.

Die Dendrimere der zweiten Generation, **2b**, entstehen durch nucleophile Substitution der 30 Chloratome von **1b** durch 30 Diamino-Einheiten (dies ergibt **2a**) und nachfolgendes Aufpropfen von 30  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ -Einheiten auf die Enden der 30 neuen Tentakel. Da diese Aminolyse auf ALPOT (50:11) nur in geringer Ausbeute ( $\leq 25\%$ ) gelang, wichen wir wieder auf  $\text{Et}_3\text{N}$  als Chlorwasserstoff-Fänger und das polare Lösungsmittel Diethylether aus. Nach 48 h Reaktionszeit erhielten wir hellgelbe, sirupöse Öle, die sich als  $\text{Et}_2\text{O}$ -Clathrate erwiesen. Röhren dieser Öle (ca. 12 h mit einem Magnetruhrer) mit einem großen Überschuss an *n*-Heptan ergab die  $\text{Et}_2\text{O}$ -freie Substanz **2b**,  $n = 6$ , als weißes Pulver. Deren physikalische Daten lauten:  $\delta(^{31}\text{P}) = 18.8$  (s, Hauptsignal), 19.3, 22.0 (je s, Nebensignale);  $\nu_s(\text{NH}_2) 3393$ ,  $\nu_{as}(\text{NH}_2) 3333$ ,  $\delta(\text{NH}_2) 1583 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Umwandlung von **2a** in **2b** geschieht durch Aufpropfen von 30  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ -Einheiten auf die Enden der 30 Tentakel. Die Veränderungen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR- und FT-IR-Spektren entsprechen exakt denen, die wir beim Übergang von **1a** zu den Dendrimeren der ersten Generation, **1b**, beschrieben haben, d.h. Verschwinden des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Singulets zugunsten eines  $\text{A}_2\text{B}$ -Systems und Auftreten von  $\nu_s(\text{PCl})$ - und  $\nu_{as}(\text{PCl})$ -Streckschwingungen.

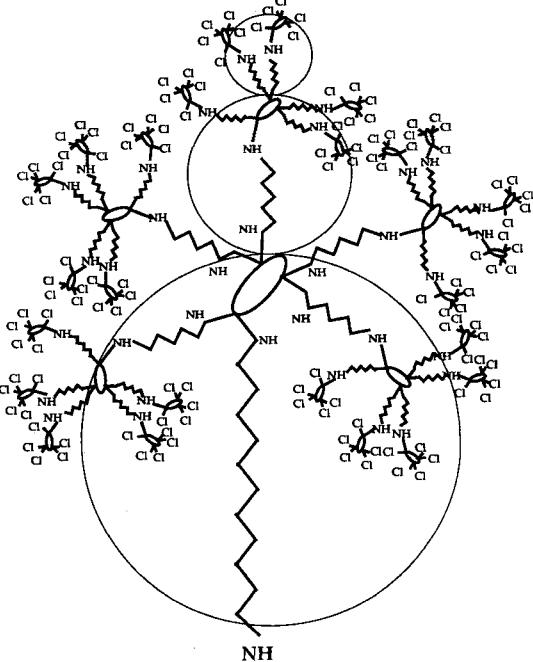
Der Reinheitsgrad auf jeder Stufe wurde durch Dünnschichtchromatographie (Elutionsmittel Toluol/CCl<sub>4</sub> 3/1) überprüft. Bis zur dritten Generation, bei der ein kleinerer Fleck für ein Nebenprodukt auftrat, wurde immer nur ein Fleck beobachtet. Offensichtlich handelt es sich bei der Verunreinigung um eine unvollständig substituierte Spezies, in der einige Amino-Endgruppen von **3a** erhalten geblieben sind. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die Reaktionsprodukte **3b** in organischen Lösungsmitteln nicht vollständig löslich sind (was für jede Verbindung vom Typ **b** der Fall sein sollte). Ein kleiner Teil (weniger als 10 Gew.-%) ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, dafür aber in Wasser löslich (wie jede Vorstufe vom Typ **a**).

Die strikte Einhaltung der stöchiometrischen Verhältnisse scheint also ab den Dendrimeren der dritten Generation nicht mehr sinnvoll zu sein; vielmehr erfordert die saubere Herstellung dieser Verbindungen einen Überschuß von ca. 10% des Reaktanten  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  bezogen auf die Stöchiometrie von 1:30.

Dennoch lassen sich weitere Vorstufen und Generationen von Dendrimeren mit Sexapus-Kernen bis zur fünften Generation synthetisieren, allerdings nimmt der Anteil an Verunreinigungen (d.h. an unvollständig substituierten Spezies) langsam aber stetig mit der Molekülgröße zu. Eine effiziente Möglichkeit zur Umgehung dieser Schwierigkeit basiert auf folgender Überlegung: Die drei aufeinanderfolgenden Schritte, Aufpropfen von  $n$  Verknüpfungselementen, danach von  $n \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ -Fächern und schließlich von  $5n$  Verknüpfungselementen, sind im Ergebnis exakt identisch mit dem einmaligen Aufpropfen von  $n$  Sexapus-Molekülen! In Schema 2 ist entsprechend dieser direktere Weg zu **5b** ausgehend von **3b** gezeigt. Diese Prozedur vermindert das Risiko der Nebenproduktbildung ganz erheblich.

Wir möchten hier anmerken, daß die Cyclophosphazenen-Dendrimere in unseren Augen UFOs (ungeöhnlich faszinierende Objekte!), aufgebaut aus „fraktalen“ Strukturen, sind (Schema 3), bei denen die Verlängerung (ein Diamino-Tentakel + ein  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ -Fächer) ad libitum fortgesetzt werden kann. Mathematik<sup>[12]</sup> und/oder Chemie werden die Obergrenze dieser Konstruktionen definieren.

Die Strukturen von **1b**, **2a**, **2b** und **3a** mit  $n = 6$  wurden auch unter Verwendung des Molecular-Modeling-Programmpakets MAD<sup>[13]</sup> auf einem IBM-RISC-6000-Rechner berechnet. Die Bausteine  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  und  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHN}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ ,



Schema 3. Die „fraktale“ Struktur der Dendrimere der dritten Generation.

wurden konstruiert und ihre Strukturen minimiert; für die Konformationsanalyse wurde ein Algorithmus für eine verzweigte Suche<sup>[14]</sup> mit einem erweiterten MM2-Kraftfeld<sup>[15]</sup> und einer Newton-Raphson-Minimierung verwendet. Das Kraftfeld wurde anhand der Ergebnisse von Röntgenkristallstruktur- und Elektronenbeugungsanalysen angepaßt. Fünf Iterationen wurden zum Aufbau des vollständigen Moleküls, in dem sterische Wechselwirkungen vermieden werden, durchgeführt. Abbildung 1 zeigt die resultierenden Strukturen. Eine sorgfältige Auswertung dieser Strukturen ergibt, daß die Limitierung des Dendrimerwachstums innerhalb der Cyclophosphazenenreihe eher aus dem Füllen der Lücken um den Initiatorkern herum als aus einer Sättigung der peripheren Bindungsstellen, wie von de Gennes<sup>[12]</sup> vorhergesagt, resultiert. Unserer Ansicht nach sollte diese wichtige Erkenntnis gegenüber der „externen Sättigung der aktiven Zentren an der Peripherie des Dendrimers“ bei der Konstruktion künftiger Dendrimere stärker berücksichtigt werden.

Inzwischen konnten wir durch einmalige säulenchromatographische Reinigung an  $\text{SiO}_2$  mit *n*-Hexan/Diethylether (2/1) als Elutionsmittel auch die reinen Dendrimere der vierten und fünften Generation erhalten und versuchen, sie zu kristallisieren.

### Experimentelles

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AC-200-Spektrometer mit 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externem Standard, die DCI- und FAB-Massenspektren auf einem Ribermag-R1010-H-Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen. Hexachlorcyclotriphosphazenen (Reinheitsgrad  $\geq 99.8\%$ ) wurde uns von Shin Nisso Kako, zur Verfügung gestellt, die primären Diamine (Reinheitsgrad  $\geq 98\%$ ) von Fluka geliefert.

Kaliumhydroxid auf Aluminiumoxid-Träger: Kaliumhydroxid (Prolabo Rectapur, 11 g) in  $\text{H}_2\text{O}$  (250 mL) wurde mit neutralem Aluminiumoxid für die Chromatographie (Fluka, Typ 207C, 90–110 mesh, 50 g) vermischt. Nach einer Rührzeit von 5 min wurde das Wasser bei reduziertem Druck abgezogen und das resultierende Pulver 24 h bei 70 °C getrocknet. Das Produkt [ALPOT (50:11)] kann ohne Verlust an Aktivität mehrere Monate im Exsiccator aufbewahrt werden.

Synthese von **1a**,  $n = 6$ : Zunächst wurden 150 g ALPOT (50:11) mit einer Lösung von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (11.96 g) in 400 mL Toluol versetzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 25 °C entfernt, um das  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  auf der Aluminiumoxid-Oberfläche zu fixieren. Anschließend wurde das System mit 6 Äquiv. 1,6-Diaminohexan (24.16 g) in 200 mL Toluol versetzt und wie zuvor das Lösungsmittel unmittelbar darauf im Vakuum entfernt. Zweifaches Waschen des festen Trägers mit je

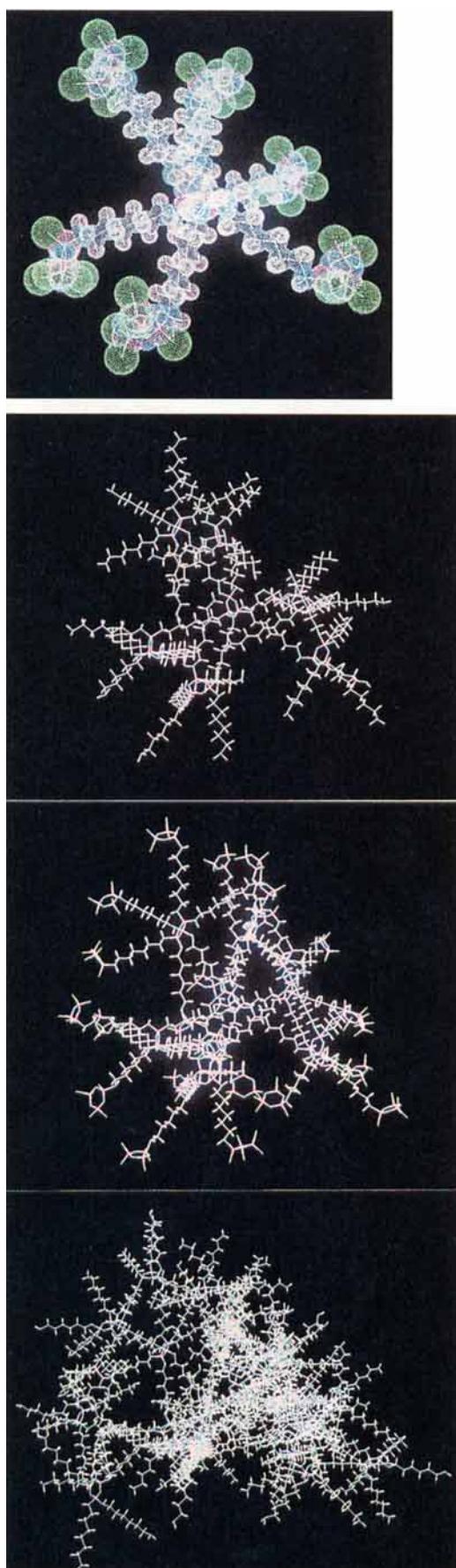


Abb. 1. Von oben nach unten: Die Strukturen der Dendrimere **1b**, **2a**, **2b** und **3a** nach Molecular-Modeling-Studien.

200 mL des Elutionsmittels Toluol ergab 15.75 g (55.5%) **1a**,  $n = 6$ .  ${}^{31}\text{P}$ -NMR (81.015 MHz):  $\delta = 18.3$  (s); DCI/NH<sub>3</sub>-MS:  $m/z$ : 826 ( $M^+$ ), 710 ( $M^+ - \text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ), 594 ( $M^+ - 2(\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2)$ ); FAB-MS (Glycerin/Thioglycerin (80/20) als Matrix):  $m/z$ : 826, 710, 594, 498 ( $M^+ - 3(\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ). Die Aminolyse von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  mit 1,6-Diaminohexan auf ALPOT (50:11) liefert also unmittelbar die reine sechsarmige Spezies (das Hexapodan oder Sexapus **1a**,  $n = 6$ ) als hygroskopisches, mikrokristallines Pulver (Schmp. 39 °C). Darüber hinaus geht die Persubstitution der sechs Chloratome von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  durch Tentakel mit dem Verschwinden der intensiven Vibrationsbanden  $\nu_{\text{as}}(\text{PCl})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{PCl})$  von  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  bei 600 bzw. 520  $\text{cm}^{-1}$  und mit dem Auftreten von  $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3382 und 3319  $\text{cm}^{-1}$  einher.

Synthese von **1b**,  $n = 6$ : Die Reaktion (a) wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  mit  $\text{Et}_3\text{N}$  als HCl-Fänger 48 h lang durchgeführt und als beendet angesehen, sobald das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Singulett von **1a**,  $n = 6$ , verschwunden war. Das Produkt ist in  $\text{CDCl}_3$  löslich.  ${}^{31}\text{P}$ -NMR (81.015 MHz):  $A_2\text{B}$ -System ( $\delta(\text{PClNH}) = 18.7$  (t),  $\delta(\text{PCl}_2) = 21.3$  (d),  ${}^2J(\text{P},\text{P}) = 46.6$  Hz),  $\delta(\text{P},\text{Kern}) = 22.0$  (s). FAB-MS = ((meta-Nitrobenzyl)octylether (MNBE) als Matrix):  $m/z$ : 2693 ( $M^+$ ). Wir mussten MNBE anstelle der üblichen Glycerin/Thioglycerin-Mischung verwenden, da die 30 Chloratome von **16**,  $n = 6$ , in situ durch Glycerol- und Thioglycerol-Reste verdrängt werden, was zu Molekülen mit Massen weit über 2000 führt, die jenseits des Meßbereichs des Detektors liegen. Das IR-Spektrum zeigt eine neue  $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3234  $\text{cm}^{-1}$  und im Bereich von 400–600  $\text{cm}^{-1}$  wurde keine ( $\text{PCl}$ )-Bande mehr beobachtet.

Die Verbindungen **2a/2b**, **3a/3b**, **4a/4b** und **5a/5b** mit  $n = 6$  wurden analog zu **1a/1b** unter Beachtung der jeweils erforderlichen stöchiometrischen Verhältnissen hergestellt. Die durchschnittlichen Ausbeuten für die Einzelreaktionen **1a**  $\rightarrow$  **1b**, **1b**  $\rightarrow$  **2a**, **2a**  $\rightarrow$  **2b**, **2b**  $\rightarrow$  **3a**, **3a**  $\rightarrow$  **3b**, **3b**  $\rightarrow$  **4a**, **4a**  $\rightarrow$  **4b**, **4b**  $\rightarrow$  **5a** und **5a**  $\rightarrow$  **5b** betrugen 90, 67, 75, 77, 80, 65, 92, 69 bzw. 80 %. Dies ergibt eine Gesamtausbeute für das Zielmolekül **5b** von 9 %. Bezogen auf das Molekulargewicht liefert 1 g **1a** unter diesen Bedingungen daher 199 g **5b**. Mikroanalytische Daten werden nicht angegeben, da die erheblichen Veränderungen im relativen C- und Cl-Gehalt beim Übergang von einer Stufe zur nächsten die unzweifelhafte Identifizierung jeder Stufe ermöglichen [6].

Eingegangen am 10. Oktober 1994 [Z 7387]

## Stichworte: Dendrimere · Phosphorverbindungen

- [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. McKelburger, 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. Kawamura, 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. Muzafarov, 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*; D. Seyerth, D. Y. Son, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Organometallics* **1994**, *13*, 2682.
- [3] P. Mazerolles, V. Huc, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] 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.
- [5] N. Launay, A.-M. Caminade, R. Lahana, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1589.
- [6] F. Sournies, L. Labrousse, M. Graffeuil, F. Crasnier, J.-P. Faucher, M.-C. Labarre, J.-F. Labarre, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *89*, 47.
- [7] F. Sournies, C. Fouga, M. Graffeuil, J.-P. Faucher, F. Crasnier, M.-C. Labarre, J.-F. Labarre, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *90*, 159.
- [8] N. Launay, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [9] F. Sournies, M. Graffeuil, B. Séguès, F. Crasnier, D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, J.-F. Labarre, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *86*, 1; B. Séguès, F. Sournies, F. Crasnier, J.-F. Labarre, *ibid.* **1994**, *88*, 123.
- [10] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710.
- [11] Bino bezeichnet eine Einheit aus zwei  $\text{N}_3\text{P}_3$ -Ringen und einer Diaminobrücke: G. Guerch, J.-F. Labarre, R. Lahana, R. Roques, F. Sournies, *J. Mol. Struct.* **1983**, *99*, 275; P. Castera, J.-P. Faucher, M. Granier, J.-F. Labarre, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *32*, 37.
- [12] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L 351.
- [13] Das Programm MAD kann von Oxford Molecular Ltd., Oxford Science Park, The Magdalen Centre, Sandford on Thames, GB-OX44GA Oxford, bezogen werden.
- [14] M. Lipton, C. Still, *J. Comput. Chem.* **1988**, *9*, 343.
- [15] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551.