

Deutliche Hinweise auf die intermediäre Bildung eines π -Carbonylkomplexes (siehe Schema 3) lieferte ein Versuch, in dem eine Mischung aus Isopropylalkohol und 2-Butanon unter H/D-Austauschbedingungen erhitzt wurde. Hierbei wurden als Reaktionsprodukte Aceton und 2-Butanol beobachtet, was vermutlich auf einen Austausch des koordinierten Ketons im Intermediat zurückzuführen ist. Über die Einzelheiten der mechanistischen Untersuchungen des intermolekularen Austauschs werden wir an anderer Stelle berichten.

Unsere Ergebnisse belegen, daß mit dem $[\text{Cp}'_2\text{Mo}]^{2+}$ -Komplex die Aktivierung von C-H-Bindungen in wäßriger Lösung gelingt. Wir werden unsere Untersuchungen zum Mechanismus des H/D-Austauschs und zur Anwendbarkeit des vorgestellten Systems auf andere Substrate fortsetzen.

Experimentelles

1: Eine Lösung von $[\text{Cp}'_2\text{MoH}_2]$ (1.04 g, 4.04 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.74 g, 3.90 mmol) in Aceton/Wasser (100 mL/1 mL) wurde 8 h unter N_2 zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich langsam grün, und ein grauer Niederschlag fiel aus. Filtration und Waschen des Niederschlags mit Benzol und Hexan lieferte ein mikrokristallines, graues Pulver (1.49 g, 86%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.45$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, 4H; *p*-OTs), 7.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, 4H; *p*-OTs), 5.96 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 8H; Cp'), 5.73 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 8H; Cp'), 2.28 (s, 6H; *p*-OTs-Me), 1.75 (s, 12H; Cp'-Me), 1.27 (s, 2H, OH); C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Mo}_2\text{O}_8\text{S}_2$: C 51.59, H 5.01; gef.: C 51.90, H 5.48; UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 578$ nm.

Für ein typisches Deuterierungsexperiment wurde unter N_2 eine Lösung von **1** (5–10 mg) und dem Substrat (20–30 μL) in D_2O (0.7 mL) hergestellt und in ein NMR-Röhrchen überführt, das anschließend abgeschmolzen wurde. Das Röhrchen wurde im Ölbad auf eine konstante Temperatur erhitzt, und die Reaktionen wurden ^1H - und $^2\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

Eingegangen am 24. Februar 1999 [Z13078]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2406–2408

Stichwörter: C-H-Aktivierung • Deuterium • Homogene Katalyse • Metallocene • Molybdän

- [1] a) *Aqueous Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: I. T. Horváth, F. Joó), Kluwer, Dordrecht, **1995**.
- [2] a) D. R. Tyler in Lit. [1b], S. 47–60; b) G. T. Baxley, W. K. Miller, D. K. Lyon, B. E. Miller, G. F. Nieckarz, T. J. R. Weakley, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6688–6693; c) A. Avey, D. R. Tyler, *Organometallics* **1992**, 11, 3856–3863.
- [3] a) M. M. Harding, G. Mokdsi, J. P. Mackay, M. Prodigalidad, S. W. Lucas, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2432–2437; b) L. Y. Kuo, M. G. Kanatzidis, M. Sabat, A. L. Tipton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9027–9045.
- [4] a) J.-G. Ren, H. Tomita, M. Minato, T. Ito, *Organometallics* **1996**, 15, 852–859; b) J.-G. Ren, H. Tomita, M. Minato, K. Osakada, T. Ito, *Chem. Lett.* **1994**, 637–640.
- [5] a) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5961–5967; b) S. L. Regan, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 260–261.
- [6] N. D. Silavwe, M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 204–211.
- [7] Die $^2\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 46.04 MHz mit einem Varian-Unity-NMR-Spektrometer unter Verwendung der Vorsättigungs-Pulssequenz aufgenommen, um die Intensität des D_2O -Signals zu reduzieren.
- [8] Die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der CD_3 -Signale bei 25 °C und der CH_3 -Signale bei 75 °C wird durch die

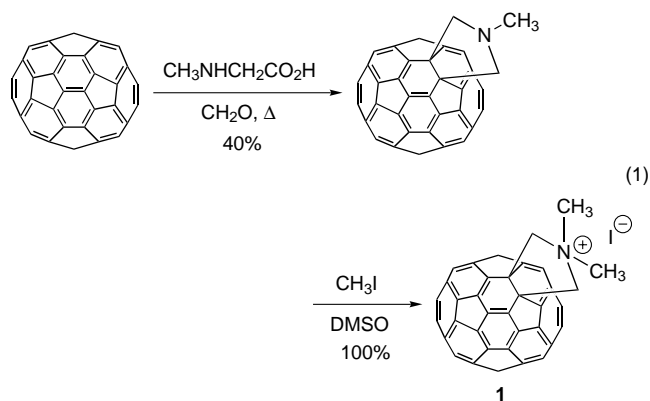
Verschiebung des Referenzsignals von Wasser mit steigender Temperatur verursacht. Bei 25 °C sind die ^1H - und $^2\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen gleich.

- [9] a) G. Parkin, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **1988**, 7, 2053–2082; b) G. Parkin, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1989**, 8, 1172–1179; c) M. Yoon, D. R. Tyler, *Chem. Commun.* **1997**, 639–640.
- [10] Ein verwandter Mechanismus wird für die Synthese von Alkoxohydridokomplexen aus Alkoholen und Ir-, Os-, Ru- und Pt-Verbindungen vorgeschlagen: a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4989–4990; b) D. P. Arnold, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2110–2116.

Supramolekulare Nanostrukturen durch Selbstorganisation eines C_{60} -Derivats: Nanostäbe und Vesikel**

Alan M. Cassell, C. Lee Asplund und James M. Tour*

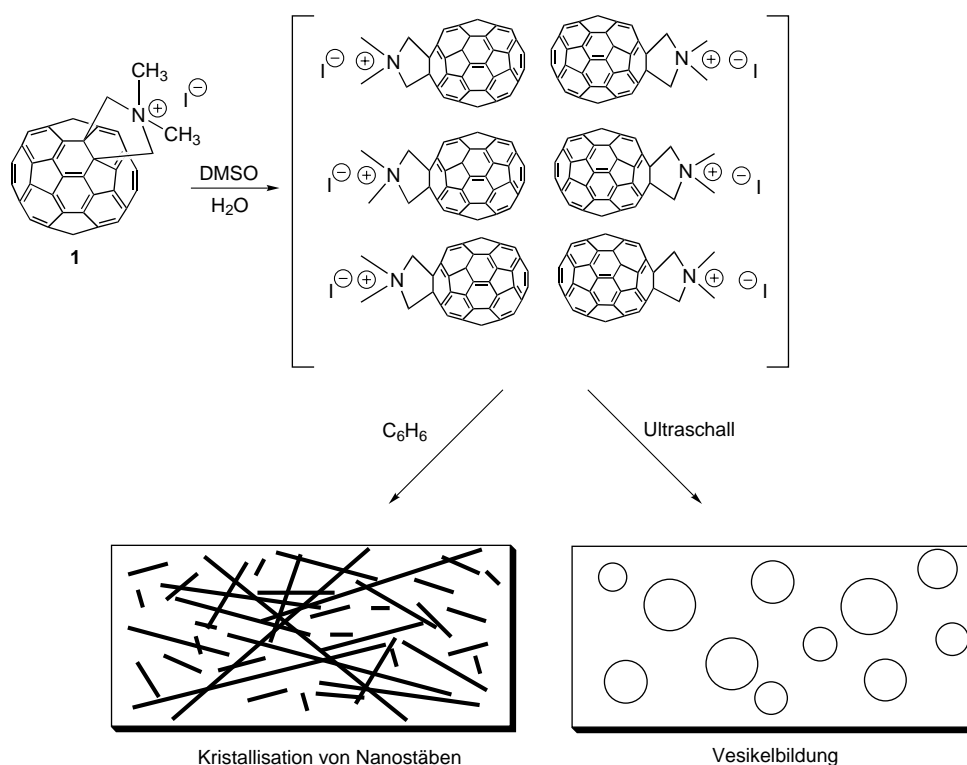
Erweiterte Fullerenstrukturen wie die in Kohlenstoff-Nanoröhren fanden bisher beträchtliches Interesse wegen ihrer Strukturen und Anwendungsmöglichkeiten.^[1] In ähnlicher Weise versprechen auch nicht erweiterte C_{60} -Derivate zahlreiche Anwendungen.^[1] Im Bemühen, die Kluft zwischen Selbstorganisation, erweiterten Strukturen und modifizierten Fullerenen zu überbrücken, beschreiben wir hier die Selbstassoziation eines C_{60} -Derivats zu Supramolekülen. C_{60} -*N,N*-Dimethylpyrrolidiniumiodid **1**,^[2] das sich in zwei Stufen aus C_{60} herstellen läßt [Gl. (1)], kann sich je nach Behandlung der Lösung zu Nanostäben oder Vesikeln zusammenlagern.



[*] Prof. J. M. Tour,^[+] A. M. Cassell, C. L. Asplund
Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina
Columbia, SC 29208 (USA)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Rice University
Department of Chemistry and Center for Nanoscale Science and Technology
MS-222, 6100 Main Street, Houston, TX 77005 (USA)
Fax: (+1) 713-737-6250
E-mail: tour@rice.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research finanziert.



Schema 1. Herstellung der Nanostäbe und Vesikel aus **1** durch Selbstorganisation. Die Anordnung, die in den eckigen Klammern gezeigt ist, wurde nicht isoliert oder beobachtet. Die Darstellung soll nur verdeutlichen, daß Selbstorganisation dort erfolgen könnte, wo polare Gruppen nach außen in das polare Solvens (DMSO/H₂O) gerichtet sind, woraufhin sich eine Nanostabanordnung in der Benzolphase bildet.

Nanostäbe ließen sich aus einer Zweiphasenmischung gewinnen, indem man eine Lösung von **1** in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit einem Teil Wasser verdünnte und dann ein Teil Benzol zufügte (Schema 1). Dabei entstanden zwei Phasen, und diese Mischung wurde dann solange geschüttelt, bis sich eine Emulsion bildete, die sich nach 15 min unter Rückbildung der beiden Phasen wieder auflöste. Die Benzolphase

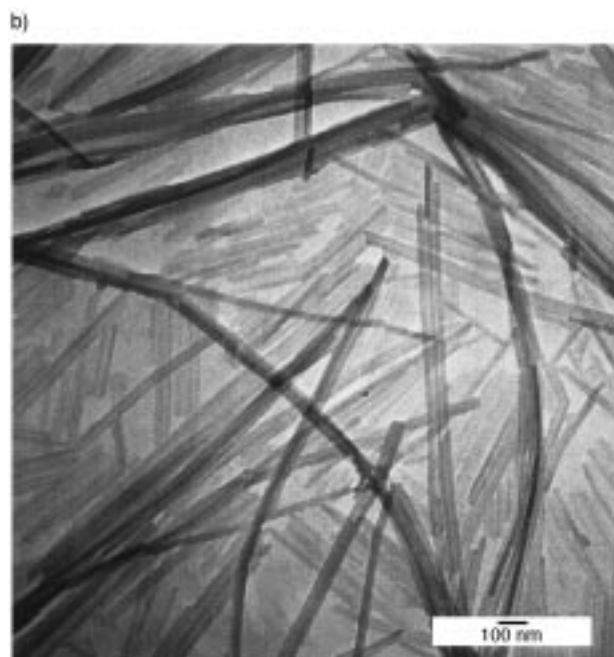
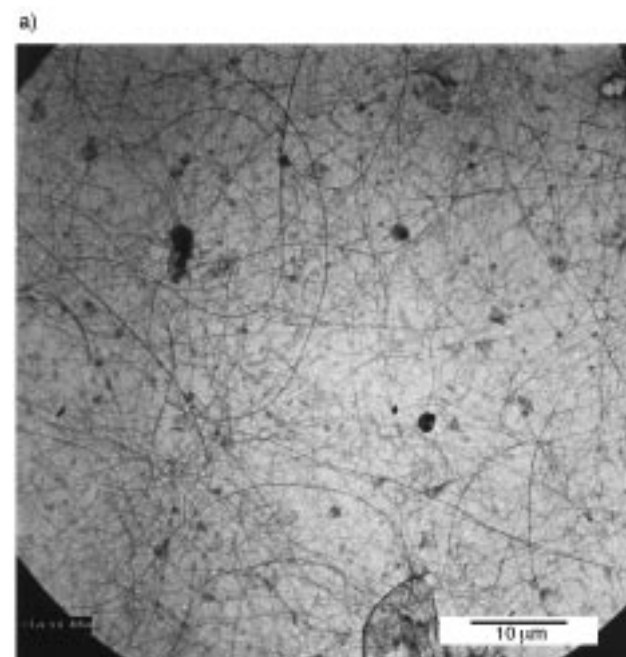


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen zur Nanostabbildung von **1** a) bei geringer Vergrößerung und b) bei starker Vergrößerung.

enthielt einen haarförmigen, flockigen Feststoff (75 % Ausbeute), der durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht wurde. Dabei ließen sich stabartige, über 70 µm lange Strukturen mit Durchmessern von 14–120 nm beobachten (Abbildung 1 a, b). Die genaue Anordnung von **1** in der supramolekularen Struktur und die Abstände zwischen den Molekülen sind nicht bekannt; daß jedoch solche erweiterten Fullerenstrukturen assoziieren können, ist schon bemerkenswert, besonders weil am Fullengerüst kein langer, hydrophober Schwanz hängt. Unseres Wissens ist kein ähnlicher Prozeß zur schnellen supramolekularen Assoziation von Fullerenen oder deren Derivaten in solch hoher Ausbeute bekannt.

Wir untersuchten den Spielraum der experimentellen Bedingungen dieses Prozesses.

Bei Konzentrationen unter 2.5 mM fand keine Selbstorganisation von **1** zu stabartigen Strukturen statt. Auch die genaue Abfolge der Lösungsmittelzugabe ist entscheidend: Gibt man zuerst Benzol und dann Wasser zur Lösung von **1** in DMSO und schüttelt dann, entstehen keine Nanostäbe. Um den Effekt des Lösungsmittels auf die Bildung von Nanostäben zu untersuchen, ersetzten wir Benzol durch Hexan, Cyclohexan,

Diethylether, Chloroform und Dichlormethan. Die Experimente mit den beiden letzten Lösungsmitteln blieben ohne schlüssiges Ergebnis, da sich dabei dickflüssige Lösungen bildeten, die weiß wie Milch waren. Mit Diethylether entstanden zwei klare Phasen, ohne daß sich ein Feststoff abschied. Durch TEM ließen sich in diesen Phasen keine Selbstorganisationsstrukturen nachweisen. Mit Cyclohexan und Hexan erhielt man viel kürzere Nanostäbe, 1–2 µm lang und mit Durchmessern ähnlich denen, die aus Benzol erhalten wurden.

Wir untersuchten auch Änderungen an **1**, die einen Einfluß auf die Assoziation zu Nanostäben haben könnten. Tauscht man das Gegenion in einer oberflächenaktiven Substanz aus, kann das die für Micellenbildung entscheidenden Parameter beeinflussen.^[3] So wirkte sich der Austausch von Iodid gegen Bromid, Chlorid oder Nitrat mit einer Ionenaustauschersäule tatsächlich auf die Bildung der Nanostäbe aus. Der Anionenaustausch wurde durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDAX) verfolgt. Bei Nitrat war der Nachweis des Gegenionenaustauschs gegeben, wenn durch EDAX kein Iodid mehr beobachtet werden konnte, da mit dieser Meßmethode die leichteren Elemente nicht erfaßt werden können. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Iodidsalz bildeten sich auch aus dem Bromid- und dem Nitratsalz, nicht aber aus dem Chloridsalz, Nanostäbe. Wir nehmen an, daß im Fall des Chloridsalzes von **1** ein festere Ionenpaar die Bildung von Nanostäben verhindert. Die TEM-Daten zeigen ein weites Spektrum für die Größe der Nanostäbe an, die sich aus den Salzen mit den verschiedenen Gegenionen bilden (Tabelle 1), die Mittelwerte hierfür sind jedoch ähnlich.

Tabelle 1. Daten aus TEM-Aufnahmen für Nanostäbe aus **1** mit verschiedenen Gegenionen.^[a]

	NO ₃ [−]	Br [−]	I [−]
mittlerer Durchmesser [nm]	44	39	53
Zahl der untersuchten Proben	25	50	55
geringster Durchmesser [nm]	14	9	14
größter Durchmesser [nm]	245	112	120

[a] Fehler für alle aufgeführten Meßwerte ±10%.

Die Strukturen, die sich aus den erweiterten Fullerenen bilden, ließen sich zwar isolieren und trocknen, Ultraschall zerstörte jedoch die Assoziante. Wenn auch nicht alle Materialeigenschaften dieser Nanostäbe untersucht wurden, so ist doch ihre leichte Selbstorganisation und ihre einfache Handhabung bemerkenswert.

Es gibt neben der Einwirkung von Ultraschall auf Lösungen von oberflächenaktiven Substanzen noch zahlreiche weitere Methoden zur Erzeugung von Vesikeln. Behandelte man wäßrige Lösungen von **1** mit Ultraschall, konnte man durch TEM nur schlecht definierte Strukturen beobachten, die keine Stäbe enthielten. Vesikel konnte man nicht erkennen; erst nachdem man die Suspension über einen 0,45-µm-Filter geschickt hatte, erhielt man eine klare Suspension, die bei der TEM-Aufnahme (Abbildung 2) eindeutig die Bildung von Vesikeln mit Durchmessern von 10–70 nm und Wandstärken von 3–6 nm anzeigte.^[4] Stäbe ließen sich nicht beobachten; der überwiegende Teil der vermessenen Bereiche enthielt lediglich diese Vesikelstrukturen. Doch auch hier

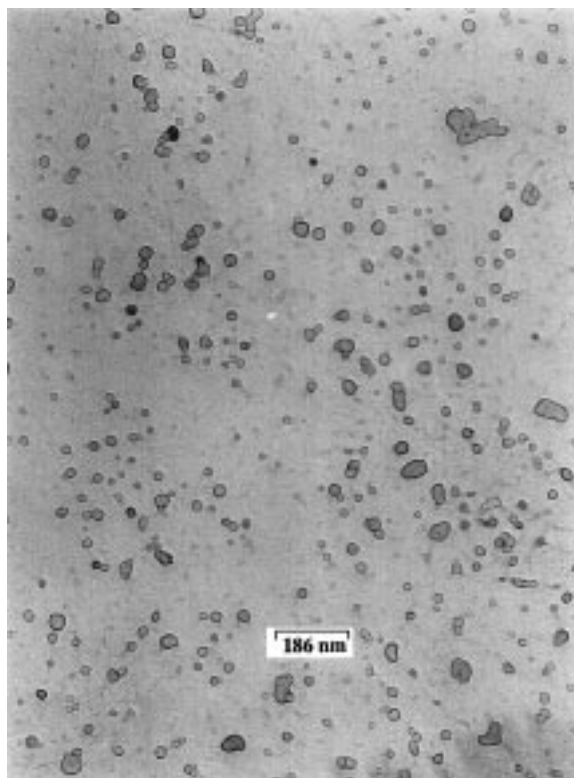


Abbildung 2. TEM-Aufnahme von Vesikeln aus **1** nach der Filtration.

zeigt sich, daß ein einfaches Fullerenderivat rasch zu Nanometerstrukturen assoziieren kann.

Diese Ergebnisse zeigen, daß über eine einfache Modifizierung der Lösungsmittelbedingungen die verschiedensten supramolekularen Nanostrukturen aus Fullerenen leicht zugänglich sind. Zusätzliche Reaktionen wie eine photochemische Quervernetzung führen möglicherweise zu kovalent verknüpften und damit stabileren supramolekularen Strukturen.^[5] Die umfangreiche Chemie der Fullerene und der oberflächenaktiven Substanzen sollte Wege zu anderen Derivaten und Reaktionsbedingungen eröffnen, aus denen man dann mit diesen hochkonjugierten Bausteinen weitere supramolekulare Strukturen erhalten kann.

Experimentelles

Zur TEM wurde ein Hitachi-H-8000-Elektronenmikroskop verwendet mit Beschleunigungsspannungen zwischen 100 und 200 keV. Die mit einem Kohlenstofffilm (Electron Microscopy Sciences) überzogenen Kupfergitter (150 mesh) wurden im Electron Microscopy Center an der University of South Carolina hergestellt oder von Ted Pella, Inc. gekauft. Wasser (HPLC-Qualität, dreifach destilliert) und Dowex-1-Ionenaustauscherharz wurden von Sigma Aldrich bezogen. Bei den Versuchen zur Vesikelbildung wurden Polytetrafluorethylen-Filter verwendet. EDAX-Messungen wurden mit einem Hitachi-S-2500A-Abtastelektronenmikroskop ausgeführt, das mit einem Kevex-Detektor ausgerüstet war. Zur Vesikelbildung wurde ein Ultraschallbad (Branson-Model-5200) verwendet.

Herstellung der Nanostäbe: Eine Lösung von **1** in DMSO (150 µL, 3,4 mM) wurde mit filtriertem, destilliertem Wasser (150 µL) gemischt. Nach 5 min wurde Benzol (300 µL) hinzugegeben, worauf sich zwei Phasen bildeten. Beim Schütteln dieser Mischung bildete sich eine Emulsion, die sich nach 15–30 min wieder in zwei Phasen auftrennte. Die Stäbe befanden sich in der Benzolphase (75 % Ausbeute). Für die TEM-Aufnahmen wurde ein 2-µL-Tropfen der Suspension mit den Nanostäben auf die mit Kohlenstoff

beschichteten TEM-Gitter gebracht. Das Lösungsmittel auf dem Gitter wurde dann mit einem Filterpapier aufgesaugt und so entfernt.

Herstellung der Vesikel: Eine Spatelspitze von **1** (0.001 g, 0.0011 mmol) wurde in dreifach destilliertes Wasser (3 mL) gegeben und 12 h beschallt. Filtrierte (0.45-µm-Filter) und nicht filtrierte Proben wurden durch TEM untersucht.

Eingegangen am 11. März 1999 [Z13146]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2403–2405

Stichwörter: Fullerene • Nanostrukturen • Supramolekulare Chemie • Vesikel

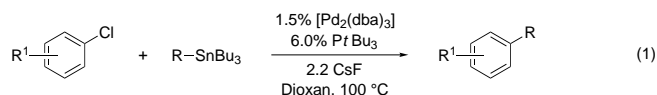
- [1] a) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**; b) *Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: R. S. Ruoff, K. M. Kadish), Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1995**; c) F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6086; d) U. Jonas, F. Cardullo, P. Belik, F. Diederich, A. Gügel, E. Harth, A. Herrmann, L. Isaacs, K. Müllen, H. Ringsdorf, C. Thilgen, P. Uhlmann, A. Vasella, C. A. A. Waldruff, M. Walter, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 243; e) S. Ravaine, F. Le Pecq, C. Mingotaud, P. Delhaes, J. C. Hummelen, F. Wudl, L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9551; f) Y. Xiao, Z. Yao, D. Jin, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5557; g) K. Chen, W. B. Caldwell, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1193; h) C. J. Hawker, P. M. Saville, J. W. White, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3503; i) A. M. Cassell, W. A. Scrivens, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1528.
- [2] a) R. Bullard-Dillard, K. E. Creek, W. A. Scrivens, J. M. Tour, *Biorg. Chem.* **1996**, 24, 376; b) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.
- [3] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, VCH, New York, **1988**.
- [4] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5401.
- [5] Y. P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12705.

Die erste allgemein anwendbare Methode zur Stille-Kreuzkupplung von Arylchloriden**

Adam F. Littke und Gregory C. Fu*

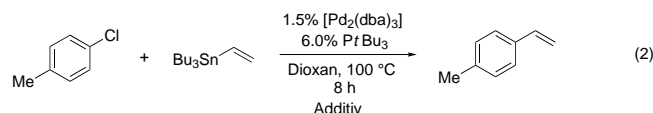
Die Stille-Kreuzkupplung von Organozinnverbindungen mit Aryliodiden, -bromiden und -triflaten (-OSO₂CF₃) ist eine leistungsfähige und weitverbreitete Methode zur C-C-Verknüpfung.^[1] Obwohl die Arylchloride häufiger vorkommen

und billiger sind als die anderen Kupplungspartner,^[2] wurden bisher nur elektronenarme Arylchloride in Stille-Reaktionen eingesetzt.^[3–5] Wir beschreiben im folgenden eine allgemeine Lösung für dieses seit langem bestehende Problem: Die Verwendung von *Pr*Bu₃ als Ligand für Palladium und von CsF zur Aktivierung des Zinnreagens führt zur effizienten Kupplung einer Reihe von Arylchloriden mit einem breiten Spektrum von Organozinnverbindungen [Gl. (1); R¹ = OMe, NH₂, *o*-Me usw.; R = Vinyl, Allyl, Ph, Bu usw.].



Vor kurzem entdeckten wir und andere, daß palladiumkatalysierte Kupplungen von Arylchloriden mit Aminen,^[6] Arylboronsäuren,^[7] Ketonenolaten^[8] oder Alkenen^[9] mit dem elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen *Pr*Bu₃ als Ligand gelingen. Bei unseren Arbeiten erwies sich [Pd₂(dba)₃]/*Pr*Bu₃ (dba = Dibenzylidenacetone) als besonders wirksames Katalysatorsystem.^[7a, 9a] Leider hatten unsere Versuche, diesen Katalysator in der Stille-Reaktion von *p*-Chlortoluol mit Tributyl(vinyl)zinn einzusetzen, nur begrenzten Erfolg (Tabelle 1, Nr. 1).

Tabelle 1. Wirkung von Additiven auf die [Pd₂(dba)₃]/*Pr*Bu₃-katalysierte Kreuzkupplung von 4-Chlortoluol mit Tributyl(vinyl)zinn [Gl. (2)].



Nr.	Additiv (1.1 Äquiv.)	Ausb. [%] ^[a]
1	–	12
2	TAS-F	4
3	TBAF · 3 H ₂ O	24
4	KF	28
5	CsF	50
6	CsF (2.2 Äquiv.)	59
7	NEt ₃	16
8	Cs ₂ CO ₃	40
9	NaOH	42

[a] Nach 8 h (GC); Mittelwert aus zwei Reaktionen.

Da hypervalente Organozinnverbindungen im allgemeinen reaktiver (nucleophiler) sind als ihre vierwertigen Vorstufen und da Zinn fluorophil ist,^[10] entschlossen wir uns zu untersuchen, ob durch die Zugabe von Fluorid eine effizientere Kreuzkupplung erreicht werden kann, indem die Zinn/Palladium-Transmetallierung möglicherweise erleichtert wird.^[11, 12] Die Methode der Fluorid-Aktivierung wurde von anderen bereits erfolgreich auf verschiedene Kreuzkupplungen angewendet,^[13] aber nicht auf Stille-Reaktionen von Arylchloriden. Kosugi et al. berichteten kürzlich sogar, daß die Stille-Kupplung von Arylchloriden mit dem Katalysatorsystem [Pd(dba)₂]/PPh₃/TBAF nicht gelingt (TBAF = Bu₄NF).^[14] Unsere Untersuchungen ergaben dagegen, daß sich Tris(dimethylamino)schwefel(trimethylsilyl)difluorid (TAS-F) nachteilig auf die Kreuzkupplung mit dem [Pd₂(dba)₃]/*Pr*Bu₃-Katalysatorsystem auswirkt (Tabelle 1,

[*] Prof. Dr. G. C. Fu, A. F. Littke
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-258-7500
E-mail: gcf@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Alfred P. Sloan Foundation, von der American Cancer Society, von Bristol-Myers Squibb, von der Camille und Henry Dreyfus Foundation, von der National Science Foundation (Young Investigator Award, mit Mitteln von Merck, Pharmacia & Upjohn, Bayer und Novartis), vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Diplomanden-Forschungsstipendium für A.F.L.), von Pfizer sowie von Procter & Gamble gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.