

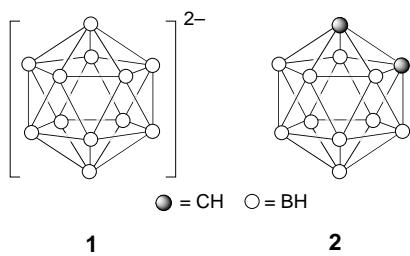
- [4] L. F. Tietze, J. Görlicher, *Synthesis* **1997**, 877–885; E. Mizuguchi, K. Achiwa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 2303–2306; T. Sugai, N. Watanabe, H. Ohta, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 371–376; S. Takano, Y. Shimazaki, K. Ogazawara, *Heterocycles* **1990**, 31, 917–921.
[5] T. Netscher, *Chimia* **1996**, 50, 563–567.
[6] M. Eggersdorfer, *Wirkstoffe* **1996**, 24–32 (Broschüre der BASF Aktiengesellschaft).
[7] D. Shintani, D. DellaPenna, *Science* **1998**, 282, 2098–2100.
[8] A. Stocker, H. Fretz, H. Frick, A. Rüttimann, W.-D. Woggon, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 1129–1134; A. Stocker, T. Netscher, A.

- Rüttimann, R. K. Müller, H. Schneider, L. J. Todaro, G. Derungs, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1721–1737; A. Stocker, A. Rüttimann, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1729–1738.
[9] A. d'Harlingue, B. Camara, *J. Biol. Chem.* **1985**, 260, 15200–15203.
[10] S. R. Norris, T. R. Barette, D. DellaPenna, *Plant Cell* **1995**, 7, 2139–2143.
[11] R. K. Müller, H. Schneider (Hoffmann-LaRoche AG), EP-B 0 735 033 A1, **1996**.

Ikosaedrische Bausteine: Weisen sie den Weg zu Dendrimeren mit zwölf primären Verzweigungen?

Catherine E. Housecroft*

Einer der frühen Fortschritte in der Borcluster-Chemie war die strukturelle Charakterisierung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ durch Lipscomb et al.^[1] und damit einhergehend die Bestätigung der Ikosaedersymmetrie dieses Käfigs. Im Verlauf der letzten 40 Jahre wurde eine erstaunliche Fülle von borhaltigen Clustern, inklusive solcher mit Carboran-Grundgerüsten, synthetisiert,^[2, 3] die den Theoretikern Anlaß zu scheinbar niemals endenden Fragen bezüglich der Bindungsverhältnisse und der Elektronenbilanz gegeben haben. Die ikosaedrischen Cluster $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ **1** und $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ **2** sowie die 1,7- und 1,12

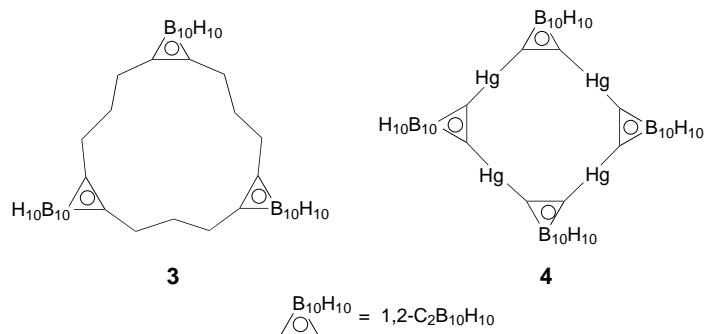


-Isomere von **2** gehören nach wie vor zu den am häufigsten untersuchten Clustern; ihre große Stabilität hat die Entwicklung einer breit gefächerten Chemie ermöglicht.

Bei der Mehrzahl der beschriebenen Verbindungen handelt es sich allerdings um Einzelkäfige. Über eine Mehrfachfunktionalisierung von Boran- und Carboranclustern wurde relativ selten berichtet. Frühe Beiträge hierzu waren Chlorierungen und Bromierungen von $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ und $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.^[4] In den letzten Jahren wurden weitere Erfolge erzielt, z.B. in den Arbeitsgruppen von Hawthorne (die Permethylierung von $C_2B_{10}H_{12}$, $Me_2C_2B_{10}H_{10}$ und verwandten Verbindungen sowie

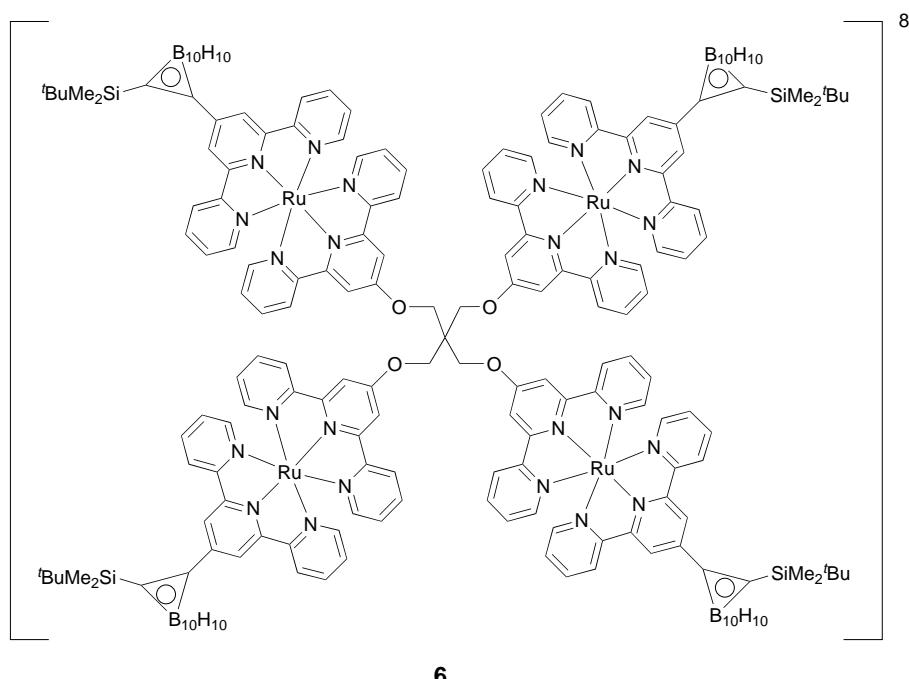
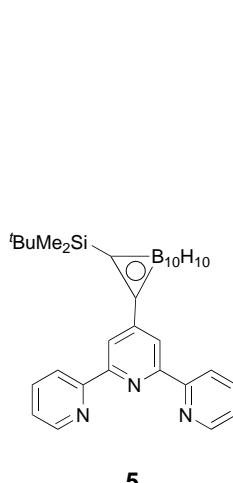
die Synthese von $1,2-C_2H_2B_{10}(CHCl_2)_{10}$),^[5–7] Paetzold (perbromierte, -iodierte und -methylierte Derivate der Azaborane $4-ClC_6H_4NB_9H_9$ und $MeNB_{11}H_{11}$),^[8] Wilbur (die Periodierung von 1,2- und 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ und von Carboranen mit einem Kohlenstoffatom)^[9] und Michl (die Synthese von $[CB_{11}Me_{12}]^-$ und dem stabilen Radikal $CB_{11}Me_{12}^\cdot$, dem ersten isolierten neutralen metallfreien Borcluster-Radikal).^[10, 11] Die Mehrfachfunktionalisierung des Käfigs ist ein bedeutender Schritt vorwärts und sollte einen Durchbruch bei der Entwicklung eines neuen Gebiets der Boran- und Carborancluster-Chemie ermöglichen, in dem Borcluster zu einem festen Bestandteil der supramolekularen Chemie werden könnten.

Bisher hat die Funktionalisierung der Kohlenstoffatome von Carboran-Käfigen zu zahlreichen Derivaten geführt, wobei der Einbindung von Clustern in cyclische Anordnungen im Hinblick auf unserer Thematik besondere Bedeutung zukommt. Beispiele sind arenekoppelte Systeme,^[12] ein verwandtes cyclisches Trimer, das von Wade und Mitarbeitern durch Behandlung von $2,6-Br_2H_3C_5N$ mit $1,7-Cu_2-1,7-C_2B_{10}H_{10}$ erhalten wurde,^[13] sowie Makrocyclen vom Typ **3** und **4** aus



der Hawthorne-Gruppe.^[14–16] Besonders interessant ist der Makrocyclus **4**, da er als Wirt für ein Halogenid-Ion fungiert, womit wir einer Zusammenführung von Boran- und supra-

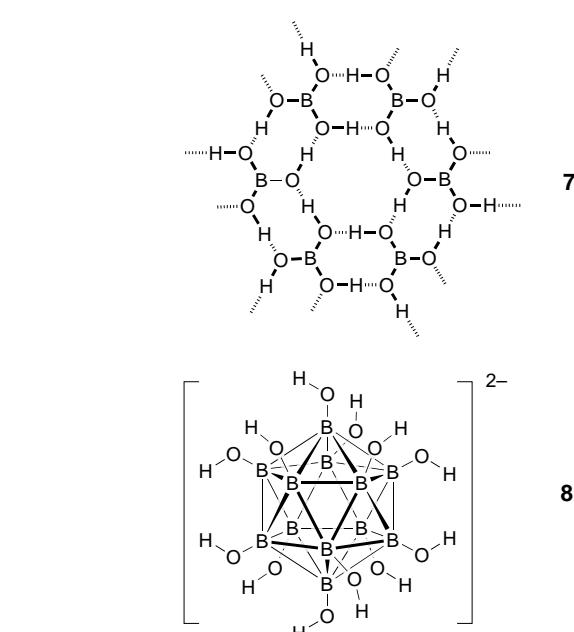
[*] Prof. Dr. C. E. Housecroft
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-1014
E-mail: housecroft@ubaclu.unibas.ch



molekularer Chemie näher kommen. Der Schutz der Kohlenstoffatome im C_2B_{10} -Käfig hat den Zugang zu einem Hg_3 (Käfig)₃-Makrocyclus ermöglicht, der durch Hg-B-Verknüpfungen stabilisiert ist.^[17] Dieser Schritt stellt eine wichtige, von Hawthorne et al. entwickelte Synthesestrategie besonders heraus:^[18] die Herstellung von mono- oder di-C-geschützten Carboranclustern, die eine gezielte Synthese von monosubstituierten Clustern bzw. wegen des vollständigen Schutzes der Kohlenstoffatome die Synthese von B-funktionalisierten Verbindungen ermöglicht. Eine alternative Methode zum Schutz der Kohlenstoffatome wurde von Teixidor, Viñas und Mitarbeitern entwickelt.^[19]

Unsere eigene Gruppe hat sich in jüngster Zeit die Verknüpfung von Cluster- und supramolekularen Chemie zum Ziel gesetzt; der Weg über den Schutz der Kohlenstoffatome hat zur Synthese z.B. des 2,2':6,2"-Terpyridin-Derivats **5** und zum Einbau von $C_2B_{10}H_{10}$ -Cluster-Einheiten in die Oberfläche einer Reihe von Dendrimeren geführt; ein Beispiel für letzteres ist **6**, ein Dendrimer der ersten Generation. Hier sind die Wechselwirkungen, die das System „supramolekular“ werden lassen, koordinative Bindungen: Die oktaedrische Koordinationssphäre jedes Ru^{II} -Zentrums dirigiert, ausgehend von einem tetraedrischen Kohlenstoffatom, den Aufbau.^[20]

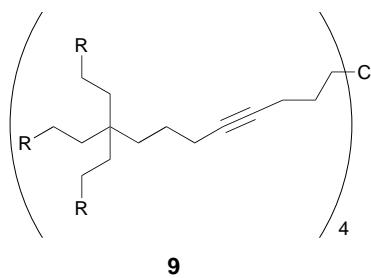
Für den Aufbau supramolekularer Systeme mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen gibt es eine Fülle von Beispielen, unter denen das Eis und die DNA zu den am häufigsten zitierten gehören. Wasserstoffbrückenbindungen sind auch für die Stabilisierung der kristallinen Netzwerke von Borsäure, **7**, und Boratmineralien essentiell. Dieser Punkt wird in der Einführung der Publikation von Hawthorne et al. herausgestellt,^[21] in der über die per-borhydroxylierten Borocluster $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ **8**, $[1-H-1-CB_{11}(OH)_{11}]^-$ und $1,12-H_2-1,12-C_2B_{10}(OH)_{10}$ berichtet wird; die Strukturdaten von **8** und $1,12-H_2-1,12-C_2B_{10}(OH)_{10}$ belegen, daß die ikosaedrischen Käfige erhalten geblieben sind.



Die perhydroxierten Derivate wurden aus den Alkalimetallsalzen von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und $[CB_{11}H_{12}]^-$ bzw. aus 1,12-(CH_2OH)₂-1,12- $C_2B_{10}\text{H}_{10}$ und 30proz. Wasserstoffperoxid unter Rückfluß hergestellt. Für eine ausreichende Löslichkeit in Wasser mußte 1,12-(CH_2OH)₂-1,12- $C_2B_{10}\text{H}_{10}$ anstelle von 1,12- $C_2B_{10}\text{H}_{10}$ verwendet werden; die CH_2OH -Substituenten wurden im Verlauf der Reaktion in H-Substituenten umgewandelt. Die Bildung eines wasserstoffbrückengebundenen, supramolekularen Netzwerks erkennt man z.B. an der Wasserunlöslichkeit von 1,12- $H_2-1,12-C_2B_{10}(OH)_{10}$; diese Verbindung kristallisiert als Dihydrat, und an den Wasserstoffbrücken des Gitters sind die OH-Gruppen des Käfigs, die Kristallwasser-Moleküle und die CH-Gruppen des Käfigs beteiligt. Die Alkalimetallsalze von **8** zeigen einen interes-

santen Trend in ihren Löslichkeiten: Das Cs^+ -Salz kann aus Wasser umkristallisiert werden, während die Li^+ -, Na^+ - und K^+ -Salze bei der Zugabe von MCl ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) zu dem in Wasser gelösten Cs^+ -Salz ausfallen. Dieser Trend ist auf die Fähigkeit von **8** zurückzuführen, als polyhapto-Ligand zu fungieren und so die Hydratsphären der kleineren M^+ -Ionen unter Bildung eines wasserstoffbrückengebundenen Netzwerks zu verdrängen, was zur Bildung eines unlöslichen Salzes führt.

Die wasserstoffbrückengebundenen Aggregate der Cluster von Hawthorne und Mitarbeitern sind schon für sich betrachtet faszinierend. Sie deuten das Potential von $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ **8** für die Entwicklung von Verbindungen an, die aus einer Vereinigung der Chemie von polyedrischen Boranen und Boraten resultieren können.^[21] Die Isolierung ikosaedrischer Käfige mit von OH-Substituenten bedeckten Oberflächen wirft darüber hinaus aber natürlich die Frage nach deren Verwendung als zentrale Einheit von Dendrimeren auf.^[22] Der Kern ist starr, und die Anordnung der „Arme“ innerhalb der ersten Generation sollte sterisch günstig sein. Von uns wurden Dendrimere vom Typ **6** aus polyhydroxylierten Kernen wie Pentaerythrit hergestellt.^[20, 23] Dabei sind unser Ziel oberflächenfunktionalisierte Dendrimere. Einen anderen Ansatz zur Erzeugung von carboranhaltigen Dendrimeren verfolgten Newkome et al. mit der Reaktion von dendritischen Gerüsten wie **9** mit $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.^[24] Neben unserer



Strategie und der von Newkome et al. eröffnet die von Hawthorne et al. einen völlig neuen Weg zu perhydroxylierten Clustern. Werden ein sternförmiges, zwölfarmiges Molekül, gefolgt von dendritischen Derivaten erreichbare Ziele sein?

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2717–2719

Stichwörter: Bor • Carborane • Dendrimere • Polyhydroxy-Verbindungen

- [1] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4427–4428.
- [2] T. Onak in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 411–457; R. N. Grimes in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 459–542; L. J. Todd in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 217–255; L. J. Todd in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 257–273; L. Barton, D. K. Srivastava in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 275–372; R. N. Grimes in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 373–430.

stry, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 459–542; L. J. Todd in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 543–553.

- [3] T. Onak in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 217–255; L. J. Todd in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 257–273; L. Barton, D. K. Srivastava in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 275–372; R. N. Grimes in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 373–430.
- [4] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [5] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332–1334.
- [6] A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1212–1217.
- [7] a) W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2653–2655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2536–2537; b) T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5601–5602.
- [8] P. Lomme, M. Roth, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1227–1231.
- [9] R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9041–9044.
- [10] B. T. King, Z. Janousek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313–3314.
- [11] B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10902–10903.
- [12] R. Coulth, M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 19–29.
- [13] W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 249–255.
- [14] W. Jiang, I. T. Chizhevsky, M. D. Mortimer, W. L. Chen, C. B. Knobler, S. E. Johnson, F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5417–5426.
- [15] Siehe beispielsweise: M. F. Hawthorne, X. G. Yang, Z. P. Zheng, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 245–254; X. G. Yang, C. B. Knobler, Z. P. Zheng, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7142–7159; Z. P. Zheng, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, G. G. Kong, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1235–1243.
- [16] Highlight: R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1350–1352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1289–1290.
- [17] Z. P. Zheng, M. Diaz, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12338–12339.
- [18] F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1384–1390.
- [19] C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabó, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3844–3845.
- [20] D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, 1823–1824.
- [21] T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1130–1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1062–1064.
- [22] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [23] E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Cattalini, D. Phillips, *New J. Chem.* **1998**, 193–200.
- [24] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, J. M. Keith, G. R. Baker, G. H. Escamilla, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 701–703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 666–668.