

das H-Atom an P3 ergeben sich zwei mögliche Lagen oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene, die etwa gleich besetzt sind.

Der Strukturtyp von **9** ist unseres Wissens neu. Betrachtet man jedoch nur Teile des Gerüsts wie beispielsweise den Ausschnitt C1-C2-C4-P2-P3-P5-P7, so ergeben sich gewisse Ähnlichkeiten mit Organopolyphosphanen vom Typ P_nR₃^[15].

Der Ligand im olivbraunen Eisenkomplex (PCCMe₃)₃Fe **10** (Abb. 2b) ist ein polycyclisches Heptamer von **1**. Die Substanz ist, wie die Röntgenstrukturanalyse ergab, nach der Aufarbeitung partiell an P2 und P3 oxidiert^[16, 19b]. Der Metallkomplexeil dieser paramagnetischen Gerüstverbindung weist 16 Valenzelektronen am Eisen auf, wobei P6, C7 und P7 des nur über eine σ -Bindung mit dem Käfig verknüpften Vierrings einen 1,3-Diphosphallyl-Liganden bilden, während C1, P1 und C2 als 2-Phosphallyl-Ligand koordinieren. Eine weitere Koordinationsstelle wird durch das freie Elektronenpaar von P5 besetzt. Im Vergleich zu anderen 16 VE-Komplexen des Eisens ist **10** sehr stabil^[17] – vermutlich eine Folge des Chelateffekts und der sterischen Abschirmung des Metalls durch die *tert*-Butylgruppen.

Der aus fünf Einheiten von **1** aufgebaute Käfigteil von **10** weist eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Pentamer **7** auf. Der wesentliche Unterschied liegt darin, daß die Atome des Dreirings in **7** hier als Phosphallyl-Ligand auftreten und der Kontakt zwischen den in **7** miteinander verbundenen Phosphoratomen in **10** durch das Eisenatom hergestellt wird. Ansonsten nehmen alle Phosphoratome und CR-Fragmente entsprechende Plätze ein, und die Bindungswinkel und -längen sind sehr ähnlich.

Angesichts der Vielzahl der möglichen Isomere liegt es nahe, solche strukturellen Gemeinsamkeiten von **7** und **10** als Hinweis auf eine chemische Beziehung zu werten. Weitere experimentelle Untersuchungen müssen klären, ob die analoge ekliptische Anordnung sowohl der Triphospholyl-Liganden von **6**^[7] als auch der Basisfünfringe von **8** ein Zufall ist.

Experimentelles

Bei -18°C werden 11.24 g (112.4 mmol) **1** und 1.45 g (5 mmol) **2** in 40 mL Toluol unter N_2 zusammengegeben und 24 h gerührt, wobei sich die Temperatur langsam Raumtemperatur annähert. Das Toluol und 68.3 mmol nicht umgesetztes **1** werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Petrolether 40/60 aufgenommen und vielfach chromatographiert (Säule und MPLC; Kieselgel 60 Merck/5% Wasser; Petrolether, Toluol, THF und binäre Mischungen dieser Lösungsmittel). Dabei werden vierzehn farbige Fraktionen isoliert, von denen bislang **3**, **4**, **5**, **6** und **10** (sauerstofffrei [19b], Zers. 220°C) identifiziert werden konnten.

Erhitzt man den Rückstand bei 1 Pa auf 100°C , destillieren **3** und 1-Methyl-naphthalin vollständig ab. Der Rückstand wird wieder mehrfacher MPLC unterworfen, wobei teilweise neue Fraktionen auftreten. **7** ($\text{Fp} = 255^{\circ}\text{C}$) kristallisiert aus einer braunen Petroletherfraktion. **8** und **9** fallen als Kristallgemenge ohne scharfe Schmelzpunkte innerhalb von 14 d aus einer rotvioletten Petroletherlösung aus, die dabei an Farbintensität verliert. Die Kristalle können manuell sortiert werden.

Setzt man $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ Wasser als stationäre Phase bei der Chromatographie ein, so läßt sich nach Elution der Hauptkomponenten des Gemisches mit THF ein brauner Rückstand vom Kopf der Säule mobilisieren, aus dem nach Einengen teilweise oxidiertes **10** auskristallisiert.

Die Ausbeuten an den isolierten kristallinen Verbindungen **7**–**10** betragen jeweils knapp 1%. Die NMR-Spektren der diagnostischen Spezies **7**–**9** sind sehr komplex; ihre Analyse ist noch nicht abgeschlossen. **10** liefert stark verbreiterte und paramagnetisch verschobene ¹H-NMR-Signale; ¹³C- und ³¹P-NMR sind nicht beobachtbar.

Eingegangen am 16. Februar 1989 [Z 3177]

- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
- [2] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484, zit. Lit.
- [3] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327, zit. Lit.
- [4] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold.* 59 (1985) 55.

- [5] H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* 8 (1989) 396.
- [6] M. Drieß, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C35.
- [7] **5** und **6** sind auch auf einem anderen Weg zugänglich: R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1146.
- [8] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [9] E. L. Allred, B. R. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2393.
- [10] **7**: $Pm\bar{a}$, $a = 9.918(3)$, $b = 16.472(6)$, $c = 17.155(5)$ Å, $V = 2803$ Å³, $Z = 4$, 1488 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_i$). Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 25^{\circ}$). Die Verfeinerung (167 Parameter, P und C anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor) ergab $R = 0.043$, $R_w = 0.028$ ($w = 1/\sigma_F^2$) [18].
- [11] R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1977.
- [12] E. C. Smith, J. C. Barborak, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433; A. P. Marchand, T.-C. Chou, J. D. Ekstrand, D. van der Helm, *ibid.* 41 (1976) 1438; P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson, R. H. Deng, *ibid.* 41 (1976) 1445.
- [13] **8**: $P\bar{1}$, $a = 10.149(5)$, $b = 12.188(6)$, $c = 12.356(6)$ Å, $\alpha = 98.76(4)$, $\beta = 98.57(4)$, $\gamma = 101.79(4)^{\circ}$, $V = 1462$ Å³, $Z = 2$, 3694 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_i$). Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 25^{\circ}$). Die Verfeinerung (456 Parameter, P und C anisotrop, eine Methylgruppe als starre Gruppe mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor für die H-Atome, die restlichen H-Atome in gefundenen Lagen isotrop verfeinert) ergab $R = 0.054$, $R_w = 0.042$ [18].
- [14] **9**: $P2_1$, $a = 10.562(2)$, $b = 10.106(1)$, $c = 17.061(4)$ Å, $\beta = 74.02(2)^{\circ}$, $V = 1751$ Å³, $Z = 2$, 4091 beobachtete Reflexe ($I > \sigma_i$). Zweiwreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 28^{\circ}$). Die Verfeinerung (505 Parameter, P und C anisotrop, Methylgruppen zum Teil als starre Gruppen mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor, zum Teil in gefundenen Lagen isotrop verfeinert) ergab $R = 0.051$, $R_w = 0.046$ [18].
- [15] M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419; H. G. von Schnering, W. Höhne, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243, zit. Lit.
- [16] **10** (mit Sauerstoff an P2 und P3; vgl. Abb. 2b): $P2_1/c$, $a = 10.068(5)$, $b = 34.36(4)$, $c = 12.202(10)$ Å, $\beta = 110.34(6)^{\circ}$, $V = 3957$ Å³, $Z = 4$, 4763 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_i$). Zweiwreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 25^{\circ}$). Die Verfeinerung (478 Parameter, Fe, P, O und C anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen) ergab $R = 0.066$, $R_w = 0.066$. Die Besetzungsdichte für die beiden Sauerstoffatome betrug ca. 0.5 und 0.3 [18, 19b].
- [17] H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1987) 153.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53825, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] Anmerkungen bei der Korrektur (17. April 1989): a) Diese Lücke wurde zwischenzeitlich geschlossen: T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), im Druck; b) Sauerstofffreies **10** konnte auch durch Kristallstrukturanalyse gesichert werden. Von den beiden Sauerstoffatomen abgesehen weisen die beiden Molekülstrukturen keine größeren Unterschiede auf.

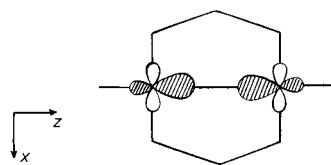
Eine Art agostische Gold-Ligand- und eine μ_3 -PPh₂-Koordination im „Hängematten“-Au₂Pt₂P₆-Skelett des Clusters [Au₂Pt₂(μ -PPh₂)₂(PPh₃)₄](PF₆)₂

Von Robert Bender, Pierre Braunstein*, Alain Dedieu und Yves Dusausoy

Die Addition von elektrophilen Metallreagentien an elektronenreiche (neutrale oder anionische) Komplexe ist eine

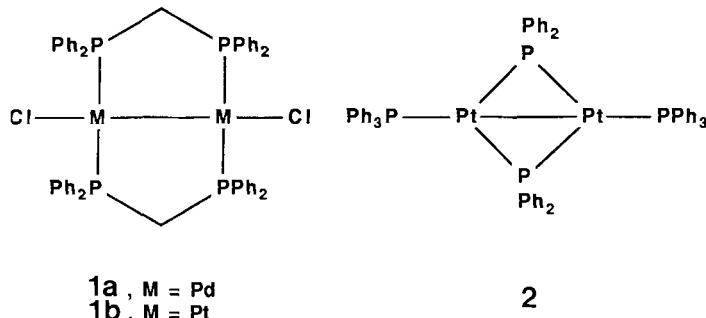
- [*] Dr. P. Braunstein, Dr. R. Bender
Laboratoire de Chimie de Coordination
UA 416 CNRS, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
- Dr. A. Dedieu
Laboratoire de Chimie Quantique
ER 139 CNRS, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
- Prof. Y. Dusausoy
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie
UA 809 CNRS, Université de Nancy I
B.P. 239, F-54506 Vandoeuvre-les-Nancy (Frankreich)

Methode zum stufenweisen Aufbau von Heterometall-Clustern^[1]. So wurde beispielsweise das Verhalten der Metall-Metall-Bindung in Dipalladium(I)- und Diplatin(I)-Komplexen wie **1** gegenüber $HgCl_2$ und Elektrophilen der 11. Gruppe eingehend untersucht^[2]. Aus diesen 30-Elektronen-Komplexen entstehen entweder unter direkter Einbeziehung der Bindung zwischen den beiden d⁹-Metallzentren^[2a, b] – genauer des HOMO, gebildet aus der bindenden Kombination der beiden d_{z²}-Orbitale (Schema 1) – „A-Frame“-Clu-



Schema 1. HOMO von Komplexen des Typs **1**.

ster, oder sie reagieren zu höherkernigen Clustern. Letztere sind das Resultat von Umlagerungen, die auf die hohe Reaktivität der M–Cl-Bindung von **1** gegenüber dem elektrophilen Agens zurückzuführen sind^[2c, d]. Wir fanden nun, daß der 30-Elektronen-Komplex **2**^[3], der ebenfalls eine Bin-



dung zwischen d⁹-Pt-Zentren, nicht aber eine M–Cl-Bindung aufweist, mit $[Au(PPh_3)]^\oplus$ anders, und zwar unter Bildung einer neuartigen Floßstruktur, reagiert. Diese enthält eine Art agostische $Au(PPh_3)$ -Gruppe und einen beginnend dreifach überbrückenden Diphenylphosphido-Liganden.

Die Reaktion von **2** in CH_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten $[(Ph_3P)AuCl]$ führt in Gegenwart von $TiPF_6$ unter Abscheidung von $TiCl$ zu einer roten Lösung von **3**^[4] [Gl. (a)].

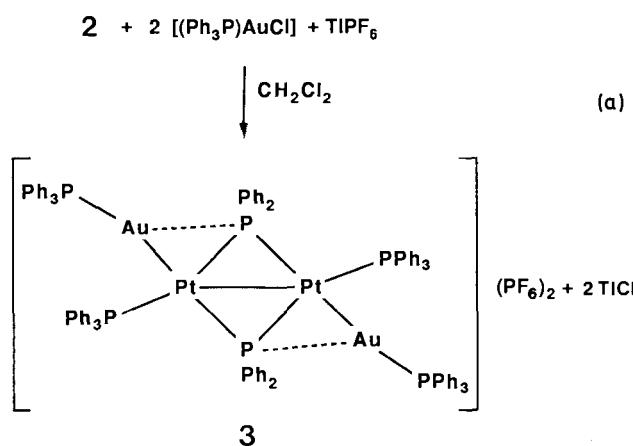


Abbildung 1 zeigt die durch eine Röntgenbeugungsanalyse ermittelte Struktur des Kations von **3** im Kristall^[5]. Das

$Pt_2Au_2P_6$ -Gerüst ist pseudo- C_2 -symmetrisch mit der zweizähligen Achse durch die Mitte der Pt1-Pt2-Bindung, senkrecht zur besten Ebene durch Pt1, Pt2, P4 und P6. Eine leichte Faltung des $Pt_2Au_2P_6$ -Floßes entlang den Kanten Pt1-P4 und Pt2-P6 führt zu der beobachteten „Hängemat-

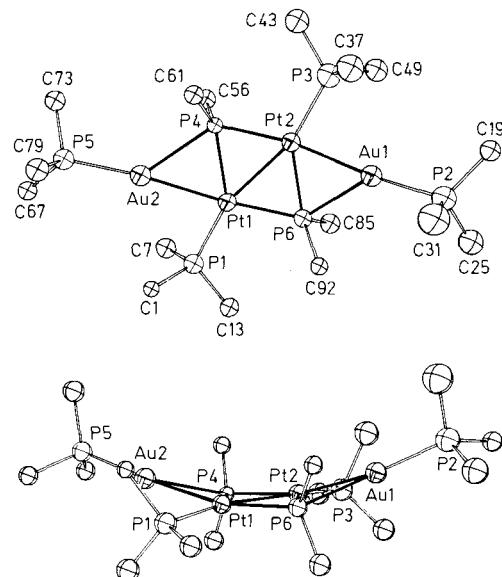
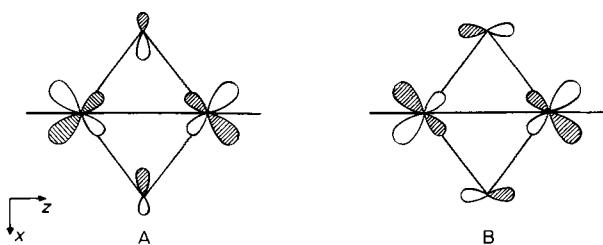


Abb. 1. 1. Zwei Ansichten der Struktur des Kations von **3** im Kristall. Nur die *ipso*-C-Atome der Ph-Gruppen sind gezeigt. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt1-Pt2 2.660(2), Pt1-Au2 2.667(1), Pt2-Au1 2.634(1), Pt1-P1 2.294(8), Pt1-P4 2.341(7), Pt1-P6 2.301(7), Pt2-P3 2.263(8), Pt2-P4 2.308(7), Pt2-P6 2.315(7), Au1-P2 2.306(8), Au1-P6 2.682(7), Au2-P4 2.629(7), Au2-P5 2.288(8); Au2-Pt1-Pt2 115.5(1), Au1-Pt2-Pt1 117.3(1), Au2-Pt1-P4 62.9(2), Au1-Pt2-P6 65.3(2), Au2-Pt1-P6 165.0(2), Au1-Pt2-P4 164.4(2), Au2-Pt1-P1 82.3(2), Au1-Pt2-P3 80.4(2), P4-Pt1-P2 54.5(2), P6-Pt2-P1 54.6(2), P4-Pt1-P6 109.5(2), P6-Pt2-P4 110.2(2), P4-Pt1-P1 141.8(3), P6-Pt2-P3 142.4(3), Pt2-Pt1-P1 162.2(2), Pt1-Pt2-P3 162.3(2), Pt2-Pt1-P6 55.0(2), Pt1-Pt2-P4 55.7(2), P6-Pt1-P1 107.8(3), P4-Pt2-P3 106.9(3), Pt2-Au1-P2 169.6(2), Pt1-Au2-P5 173.3(2), Pt2-Au1-P6 51.6(2), Pt1-Au2-P4 52.5(2), P6-Au1-P2 135.0(3), P4-Au2-P5 132.2(3), Pt1-P6-Pt2 70.4(2), Pt1-P4-Pt2 69.8(2), Pt1-P6-Au1 130.1(3), Pt2-P4-Au2 131.6(3), Pt2-P6-Au1 63.1(2), Pt1-P4-Au2 64.6(2).

ten-Konformation“. Die Winkel zwischen den Ebenen Pt1-Au2-P4 und Pt2-Au1-P6 und der besten Ebene durch Pt1, Pt2, P4 und P6 betragen 15.6 bzw. 17.9°. Der Pt1-Pt2-Abstand ist mit 2.660(2) Å länger als der in **2** (2.604(1) Å), die Abstände Pt1-Au2 (2.667(1) Å) und Pt2-Au1 (2.634(1) Å) sind mit anderen bekannten Pt-Au-Bindungslängen vergleichbar^[9].

Besonders hervorzuheben ist zum einen, daß die Addition von $[Au(PPh_3)]^\oplus$ an das $Pt_2(\mu-P)_2$ -Gerüst von **2** von außen erfolgt und nicht wie bei **1** eine $Pt_2[\mu-Au(PPh_3)]$ -Einheit gebildet wird, zum anderen, daß die Abstände Au1-P6 und Au2-P4 mit 2.682(7) bzw. 2.629(7) Å ausreichend kurz sind, daß bindende Wechselwirkungen und damit eine beginnende μ_3 -Bindungsform für die μ -PPh₃-Liganden nahegelegt werden. Die Atome Au1 und Au2 befinden sich 0.737(1) bzw. 0.646(1) Å außerhalb der mittleren Pt1-Pt2-P4-P6-Ebene. μ_3 -Phosphido-Gruppen waren bisher nur in $Li^{[10a]}$ und Cu-Komplexen^[10b, c] gefunden worden. Man beachte, daß die Struktur von **3** aufgrund der Isolobalbeziehung zwischen $Au(PPh_3)$ und H auch die Existenz von mehrkernigen Systemen mit verbrückenden Phosphan-Liganden nahelegt.

Die ungewöhnliche Bindung in **3** kann anhand einer Fragment-MO-Analyse^[11] basierend auf Extended-Hückel-Berechnungen^[12, 13] verstanden werden. Die beiden höchsten besetzten Orbitale in diesem System (A und B, Schema 2) werden hauptsächlich durch die bindende bzw. antibin-

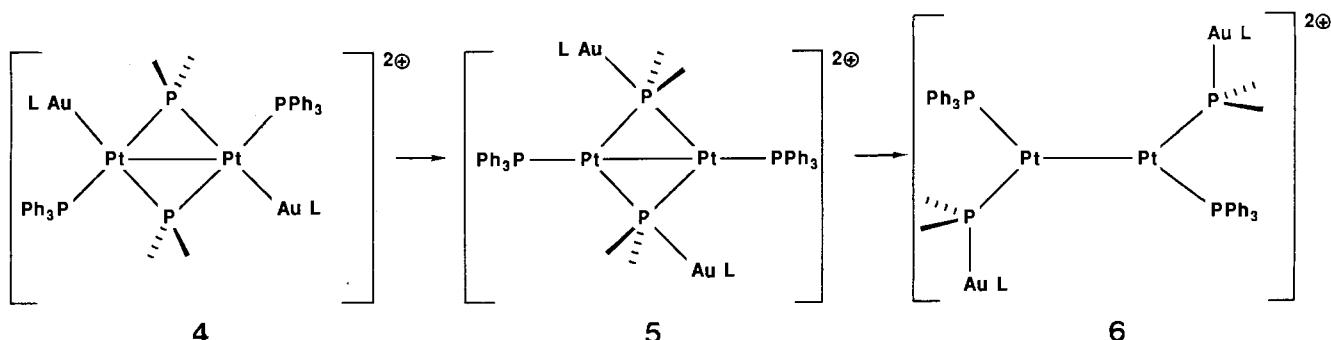


Schema 2. Die beiden höchsten besetzten Orbitale von Komplexen des Typs 2.

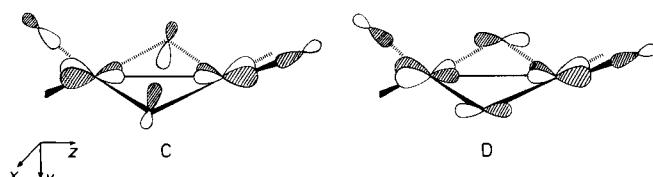
dende Kombination der beiden d_{xz} -Orbitale beschrieben. Die bindende Kombination der beiden d_{z^2} -Orbitale, die zur Metall-Metall-Bindung führt, liegt energetisch viel tiefer. Daher wechselwirken vorwiegend die Orbitale A und B mit dem unbesetzten Acceptororbital des eintretenden Elektrophils. Da diese beiden Orbitale nach außen (weg von der Metall-Metall-Bindung) polarisiert sind^[17], sollte der Angriff auf das $\text{Pt}_2(\mu\text{-P})_2$ -Gerüst von außen erfolgen. Ein leichtes Abweichen der Ph_3P -Pt-Pt-Winkel von 180° in der Molekülebene, wie es in 3 beobachtet wurde, führt zu keiner nennenswerten Modifizierung von A und B, öffnet aber einen reaktiven

rüsts). Daß die Au-PPh_3 -Achse in Richtung des Pt-Zentrums weist ($\text{P-Au-Pt } 171^\circ$) und nicht zwischen das Pt-Atom und die Phosphido-Brücke, ist sicherlich der beste Beweis dafür, daß die $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-Pt}$ -Wechselwirkung über die $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au-PPh}_2$ -Wechselwirkung dominiert.

Die Struktur des Clusters 3 ist daher das Ergebnis eines Feinausgleichs mehrerer bindender Wechselwirkungen. Sie kann auch als Ergebnis einer Art agostischen, der klassischen agostischen $\text{M} \leftarrow \text{H} - \text{C}$ -Wechselwirkung ähnlichen Dreizentren-Zweielektronen-Wechselwirkung im $\text{Au}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}$ -Ring interpretiert werden. Tatsächlich wurden ähnliche agostische $\text{M} \leftarrow \text{Au} - \text{C}$ -Wechselwirkungen beschrieben^[20]. Aber in 3 tritt die agostische Wechselwirkung zwischen $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ und dem $\mu\text{-PPh}_2$ -Liganden und nicht zwischen $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ und dem Pt-Atom auf. Man könnte diese beiden Situationen konzeptionell verbinden, indem man sie als „eingefrorene“ Zwischenstufen der Umwandlung der beiden Extrema 4 und 5 ineinander betrachtet. Berechnungen, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden wird, zeigen, daß die Umwandlung von 4 in 5 orbital-symmetrieverlaubt ist. Aufgrund eines möglichen Triplett-Grundzustands von 5 könnten allerdings Spinerhaltungsprobleme auftreten. Die weitere Umwandlung 5 \rightarrow 6 dage-



Kanal für das eintretende $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^\oplus$, indem die beiden bindenden Wechselwirkungen C und D (Schema 3) möglich



Schema 3. Bindende Wechselwirkungen zwischen den $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}$ -Acceptororbitalen und den Orbitalen A und B aus Schema 2.

werden. Die leichte Abweichung von $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ aus der Ebene scheint mehr elektronische als sterische Gründe zu haben: Der elektrophile Angriff in der Pt_2P_4 -Ebene erforderte ein stärkeres Abweichen der Ph_3P -Pt-Pt-Winkel von 180° , was zu einer Destabilisierung der d_{xz} -Orbitale und ihrer Polarisierung in Richtung der Metall-Metall-Bindung führen würde^[18]. Insgesamt würde das System dadurch destabilisiert und die Metall-Metall-Bindung geschwächt.

Ist der kurze Au-P-Abstand zwischen den $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ - und $\mu\text{-PPh}_2$ -Gruppen auf bindender Wechselwirkungen zurückzuführen? Die Fragment-MO-Analyse ergibt in der Tat ein endliches Überlappungsintegral^[19]. Allerdings ist die Wechselwirkung ziemlich schwach, zumindest schwächer als die Wechselwirkung der $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ -Einheit mit den d_{xz} -Orbitalen, und zwar aufgrund des ungünstigeren Energieunterschieds (die Orbitale der überbrückenden PPh_2 -Fragmente liegen energetisch viel tiefer als die d-Orbitale des Metallge-

gen ist unter Beibehaltung der C_{2h} -Symmetrie symmetrieverboten. Dasselbe Verhalten zeigt ein System, das beim isolobalen Ersatz der $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ -Gruppe durch H (oder eine Alkylgruppe) resultiert, wobei der erste Schritt des Prozesses interessanterweise einer reduktiven Eliminierung am Metall entspricht^[21].

Eingegangen am 6. Februar 1989 [Z 3158]

[1] a) Beiträge hierzu in P. Braunstein (Hrsg.): *Recent Advances in Di- and Polynuclear Chemistry* (New J. Chem. 12 (1988) 307–720), zit. Lit.; b) R. Bender, P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, *Polyhedron Symp. in-Print* N° 8 (1988) 2271.

[2] a) P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4185; b) G. J. Arsenault, L. Manjolovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *Angew. Chem.* 99 (1987) 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 86; c) P. Braunstein, M. A. Luke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *ibid.* 99 (1987) 802 bzw. 26 (1987) 768; d) [1 a], S. 429.

[3] N. J. Taylor, P. C. Chieh, A. J. Cart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 448.

[4] Eine Mischung von 100 mg (0.2 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ und 70 mg (0.2 mmol) TiPF_6 in CH_2Cl_2 wird 15 min unter Stickstoff gerührt. 128 mg (0.1 mmol) Komplex 2 werden zugegeben, und die resultierende rote Lösung wird 2 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren von TiCl_3 , Überschichten der Lösung mit 40 mL Hexan und Kühlen auf -20°C erhält man rote Kristalle von 3 (80%). Bei Verwendung von nur 1 Äquivalent $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ wird ebenfalls nur 3 gebildet, und etwa 50% 2 werden zurückgewonnen. – 3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, H_3PO_4 ext.): $\delta = 228$ (m, $^1\text{J}(\text{PPt}) = 2190$, $^1\text{J}(\text{PP}) = 1550$, $^2\text{J}(\text{PP}) = 225$, $^3\text{J}(\text{PP}) = 68$ Hz, $\mu\text{-PPh}_2$), 50.8 (komplexes m, Ph_3PAu), 26.5 (d mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1\text{J}(\text{Ppt}) = 4600$, $^2\text{J}(\text{PP}) = 225$ Hz, Ph_3Ppt), -143.4 (hept, PF_6^\ominus).

[5] Kristalldaten von 3: orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 31.770(5)$, $b = 24.724(3)$, $c = 23.720(2)$ Å, $V = 18.632$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.765$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 9583$, $\lambda = 0.70930$ Å, $\mu(\text{MoK}_{\alpha 1}) = 115.6$ cm $^{-1}$, 15140 Reflexe mit $1 < 2\theta < 25^\circ$, Enraf-Nonius-CAD4-4F-Diffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scan mit $\omega = 0.8 + 0.35 \tan \theta$, $\sin \theta/\lambda_{\text{max.}} = 0.596$ Å $^{-1}$; Kristalldimensio-

nen $0.1 \times 0.1 \times 0.12$ mm. Datenreduktion mit dem SDP-Programmpaket [6], empirische Absorptionskorrektur mit Difabs [7]. Die Metallatome wurden mit Direkten Methoden gefunden, die übrigen Nicht-H-Atome über anschließende Differenz-Fourier-Synthese [8]. Für alle H-Atome wurden die Positionen berechnet, und sie wurden mit festen isotropen thermischen Parametern ($B = 5$ Å) in die Verfeinerung einbezogen. Die Struktur wurde mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode verfeinert (4494 Reflexe mit $I/\sigma(I) \geq 6$; $R = 0.057$, $R_w = 0.062$, Fehler in der Beobachtung einer Einheitsmasse = 0.25. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53789, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] *SDP Structure Determination Package*, Enraf-Nonius, Delft 1977.
- [7] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 159.
- [8] G. M. Sheldrick: *Programs for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1976.
- [9] T. Blum, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini in [1 a], S. 539, zit. Lit.
- [10] a) R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7459; b) D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 551; c) F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 956.
- [11] R. Hoffmann, *Science (Washington)* 211 (1981) 995.
- [12] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36 (1962) 3179; *ibid.* 37 (1962) 2872.
- [13] Rechnungen: Die Pt- und Au-Parameter für die Extended-Hückel-Rechnungen wurden aus [14] und [15] übernommen. In dieser Arbeit wurde die modifizierte Wolfsberg-Helmholtz-Formel [16] verwendet. Für 3–6 wurden idealisierte C_2 -symmetrische Strukturen angenommen.
- [14] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7240.
- [15] S. Komiyama, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7255.
- [16] J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
- [17] Die beiden d_{xz} -Orbitale sind nach außen, weg von der Metall-Metall-Bindung polarisiert, um das „out-of-phase“-Mischen mit den σ - und π -Orbitalen der beiden PPh_3 -Brückenliganden, das zur Abstoßung führt, zu minimieren.
- [18] Die Minimierung der abstoßenden Wechselwirkungen mit dem einsamen Elektronenpaar der terminalen Phosphan-Liganden, die größer werden als die abstoßenden Wechselwirkungen mit den Orbitalen der Brückenliganden, erfordert diese umgekehrte Polarisierung.
- [19] Das Überlappungsintegral zwischen dem sp-Hybridorbital von $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ und dem π -Orbital des PPh_3 -Fragments beträgt 0.31 (zum Vergleich: 0.26 und 0.28 für die Überlappung mit den d_{xz} -Komponenten von A bzw. B (Schema 2)).
- [20] a) V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, E. R. Rossinskaja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 338; b) G. A. Carriero, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, M. J. Went, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2545; c) A. D. Horton, M. J. Mays, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 424.
- [21] Eine ähnliche Alkylverschiebung wurde für ein einkerniges Pd-System analysiert und erwies sich ebenfalls als symmetrieraubt: J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1.

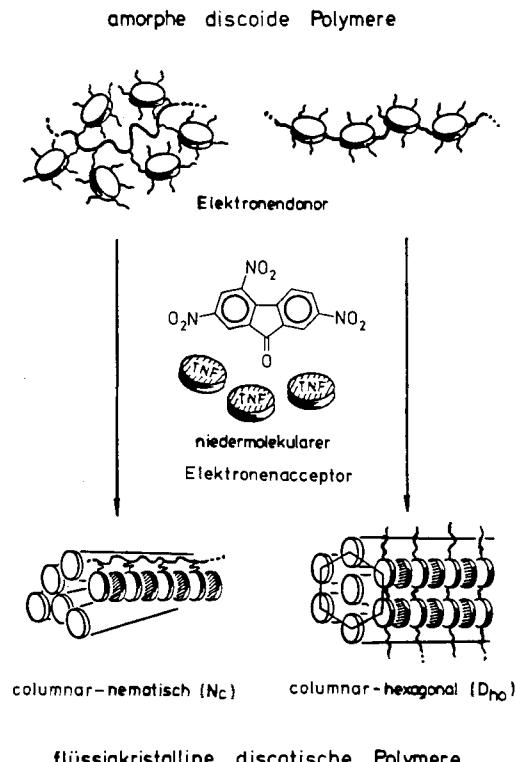
Induktion flüssigkristalliner Phasen: Discotische Systeme durch Dotierung amorpher Polymere mit Elektronenacceptoren

Von Helmut Ringsdorf*, Renate Wüstefeld, Elfriede Zerta,
Martina Ebert und Joachim H. Wendorff

Dotieren von Flüssigkristallen: Von den Zusammenhängen zwischen der Struktur und den Eigenschaften niedermolekularer wie polymerer Flüssigkristalle^[1] interessieren insbesondere die zwischen dem molekularen Aufbau und den Eigenschaften wie Farbe^[2a], Ferroelektrizität^[2b], Photoreaktivität^[2c] und nichtlinearer optischer Aktivität^[2d]. Diese Eigenschaften lassen sich durch chemische Synthese, aber auch durch das Mischen von Flüssigkristallen variieren^[2a, b, d].

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. R. Wüstefeld, Dipl.-Chem. E. Zerta
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz
Dipl.-Phys. M. Ebert, Prof. Dr. J. H. Wendorff
Deutsches Kunststoff-Institut
Schloßgartenstraße 6 R, D-6100 Darmstadt

Wir fanden nun, daß sich durch die Dotierung elektronenreicher discoider Polymere mit Elektronenacceptoren nicht nur Funktionalitäten einführen, sondern zugleich auch Mesophasen in nicht-flüssigkristallinen Polymeren induzieren lassen. Infolge der Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen ordnen sich die scheibenförmigen Molekülteile der Seitengruppen- oder Hauptkettenpolymere zu Kolumnen, was zu discotisch-columnaren Mesophasen führt (Abb. 1).



flüssigkristalline discotische Polymere

Abb. 1. Schematische Darstellung der Induktion von discotischen Mesophasen in amorphen discoiden Polymeren über Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit niedermolekularen Elektronenacceptoren. Links: Seitengruppenpolymere; rechts: Hauptkettenpolymere; TNF = 2,4,7-Trinitrofluoren als Acceptor. D_{h0} = discotic hexagonal ordered (hexagonale Fernordnung von Kolumnen, deren Scheiben in regelmäßigen Abständen (ordered) gestapelt sind); N_c = nematic columnar (nematische Ordnung, d. h. ausschließlich eine Orientierungsfernordnung von Kolumnen, deren Scheiben ebenfalls in regelmäßigen Abständen gestapelt sind). Anders als in der N_c -Phase liegen in der bekannten discotisch-nematischen N_p -Phase [3] nicht Kolumnen, sondern einzelne Scheiben in nematischer Ordnung vor.

Während die Funktionalisierung von Flüssigkristallen durch Dotierung intensiv untersucht wurde^[2a, b, d], ist die Bildung von Mesophasen durch Mischung nicht-flüssigkristalliner Substanzen bisher nur durch wenige Beispiele stabförmiger niedermolekularer Verbindungen belegt^[4]. Die hier diskutierte Induktion von Mesophasen in amorphen discoiden Polymeren hat besondere Bedeutung, da zwar zahlreiche amorphe discoide^[5], jedoch nur wenige discotische Polymere^[6, 7] bekannt sind.

Für die Induktionsversuche wurden Polyacrylate^[8] und Polyester^[9] verwendet, die scheibenförmige, elektronenreiche Triphenylene-Einheiten enthalten. Induktionsmittel waren Fluorenonderivate^[10] unterschiedlicher Acceptorstärke: 2,4,7-Trinitrofluoren (TNF) und 2,4,7-Trinitrofluoren-9-ylidenmalonsäuredinitril (TNF-CN). Die Dotierung der Polymere erfolgte durch Mischen in Lösung^[11], die Charakterisierung der funktionalisierten Polymere durch Polarisationsmikroskopie, Differentialkalorimetrie und Röntgenbeugung^[12].