

dem Ergebnis genauer Rechnungen für das Stammolekül Cyclopentyl-Kation<sup>[20]</sup>. In einer delokalisierten verbrückten Struktur des 2-Norbornyl-Kations sollte eine solche Wechselwirkung nur klein sein, und die einzigen Bindungen, die zu einer hyperkonjugativen Stabilisierung beitragen könnten, sind die Bindungen C(3)-H und C(7)-H. Eine Analyse der berechneten Normalschwingungen zeigt, daß die CH-Streckschwingungsmoden mit den niedrigsten Wellenzahlen (2991 und 2988 cm<sup>-1</sup>) auch tatsächlich die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen C(3) und C(7) involvieren. Das Fehlen einer signifikanten, durch Hyperkonjugation hervorgerufenen Absenkung der Streckschwingungsfrequenzen ist ein weiterer, wenn auch negativer Beweis für die nichtklassische überbrückte Struktur des Kations. Die gleiche Schlußfolgerung wurde bereits vor etwa zwanzig Jahren aufgrund von sekundären kinetischen Isotopeneffekten bei Solvolysereaktionen von 2-Norbornylbrosylaten gezogen<sup>[21, 22]</sup>.

Eingegangen am 20. September 1989 [Z 3556]

CAS-Registry-Nummer:  
2-Norbornyl-Kation, 24321-81-1.

- [1] W. Koch, D. J. DeFrees, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1527.
- [2] Für jüngere Übersichten zur Diskussion um das 2-Norbornyl-Kation siehe  
a) C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983), 426; b) H. C. Brown, *ibid.* **16** (1983) 432; c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Saunders, *ibid.* **16** (1983) 440; d) C. Walling, *ibid.* **16** (1983) 448; e) H. C. Brown (mit Kommentaren von P. von R. Schleyer): *The Non-Classical Ion Problem*, Plenum, New York 1977; f) P. A. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, New York 1985, Kapitel 7.8.6 (S. 281).
- [3] K. Raghavachari, R. C. Haddon, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5915.
- [4] M. Yoshimine, A. D. McLean, B. Liu, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6185.
- [5] H. Vancic, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3742.
- [6] M. Saunders et al. haben kürzlich eine ähnliche Matrixisolationsmethode beschrieben. Dabei wird die Bildung von Acyl-Kationen aus den entsprechenden Acylchloriden IR-spektroskopisch beobachtet: R. M. Jarret, Ny Sin, T. Ramsey, M. Saunders, *J. Phys. Org. Chem.* **2** (1989) 51.
- [7] Ein weiterer Hinweis, daß tatsächlich das 2-Norbornyl-Kation erzeugt wurde, ist die Tatsache, daß aus 7-Chlornorbornan und aus 2-Chlornorbornan die gleiche Spezies (identisches Spektrum) erhalten wurde. Es ist bekannt, daß sich 7-Chlornorbornan in SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub> sehr schnell umlagert und nach Aufarbeitung zu 94% exo-Norbornol liefert; siehe P. von R. Schleyer, W. E. Watts, R. C. Fort, Jr., M. B. Comisarow, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5679. Einzelheiten werden in einer Arbeit über Wagner-Meerwein-Umlagerungen und Wasserstoffwanderungen in der kryogenischen Matrix veröffentlicht werden.
- [8] Für eine Beschreibung des Basissatzes und der Möller-Plesset-Störungstheorie siehe W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York 1986, Kapitel 4.
- [9] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople: GAUSSIAN 86, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, USA 1984.
- [10] R. F. Hout, B. A. Levy, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 234.
- [11] D. J. DeFrees, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 333.
- [12] E. D. Simandiras, N. C. Handy, R. A. Amos, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 1739.
- [13] Siehe auch die detaillierte Diskussion in Kapitel 6.3 (S. 226) von [8].
- [14] B. A. Hess, L. J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradník, *Chem. Rev.* **86** (1986) 709.
- [15] Für neuere Anwendungen siehe G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5183.
- [16] C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myhre, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 907, 7380.
- [17] T. Laube, *Angew. Chem.* **99** (1987) 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 560.
- [18] L. K. Montgomery, M. P. Grendze, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4749.
- [19] M. Saunders, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3571.
- [20] P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5475.
- [21] J. M. Jerkunica, S. Borcic, D. E. Sunko, *Chem. Commun.* **1967**, 1302.
- [22] Für eine Zusammenfassung späterer Verwendungen dieser Technik siehe S. 203 in [2e].

## Hexaalkinyltriphenylen als neuer Typ nematisch-discotischer Kohlenwasserstoffe\*\*

Von Klaus Praefcke\*, Bernd Kohne und Dirk Singer

In der Gruppe der nicht-calamitischen, scheibenförmigen Flüssigkristalle sind Kohlenwasserstoffe eine Rarität<sup>[1–4]</sup>. Durch repetitive Pd-katalysierte Alkinierung bromierter Arene mit beliebig substituiertem Arylacetylen sind nun in einer Eintopfreaktion erstmalig großflächige, zentrosymmetrische, hochungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie analoge Heteroatom-haltige Flüssigkristalle mit ungewöhnlichen Eigenschaften einfach zugänglich geworden<sup>[1–4]</sup>. Besondere Beachtung verdienen diese neuartigen Mesogene wegen ihrer bevorzugt nematisch-discogenen Eigenschaften<sup>[1–4]</sup>. Weiterhin sind die kürzlich in den erstaunlich niedrig-viskosen N<sub>D</sub>-Phasen einiger Vertreter dieser Stoffklassen gefundenen elektrooptischen Feldeffekte<sup>[3–5]</sup> als sehr interessant hervorzuheben. Ähnliches ist auch für strukturell variable Multi(phenylethynyl)arene, z. B. Kohlenwasserstoffe der Reihen **1** und **2**, zu erwarten, die sogar Anwendungen denkbar sein lassen.

Die hier vorgestellten sieben neuen Kohlenwasserstoffe **1a–c**, **2a, b** sowie zwei Hexaalkinyl-substituierte Triphenylenderivate (siehe Experimentelles) haben wir durch Pd-katalysierte C-C-Kupplung<sup>[1–4]</sup> aus (4-Alkylphenyl)acetylen bzw. 1-Alkinen und Hexabrombenzol bzw. dem erst seit wenigen Jahren bekannten 2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen<sup>[6]</sup> erhalten. Während die letztgenannten beiden Kohlenwasserstoffe im Unterschied zu Hexaalkinylidenen von Benzol<sup>[11]</sup> keine flüssigkristallinen Phasen zeigen, sind die gelben, in Lösung (z. B. CHCl<sub>3</sub>) bläulich fluoreszierenden Kohlenwasserstoffe **1a–c** sowie **2a, b** monothermomesomorph, und zwar nematisch-discotisch mit dem im experimentellen Teil zu findenden Phasenumwandlungsdaten.

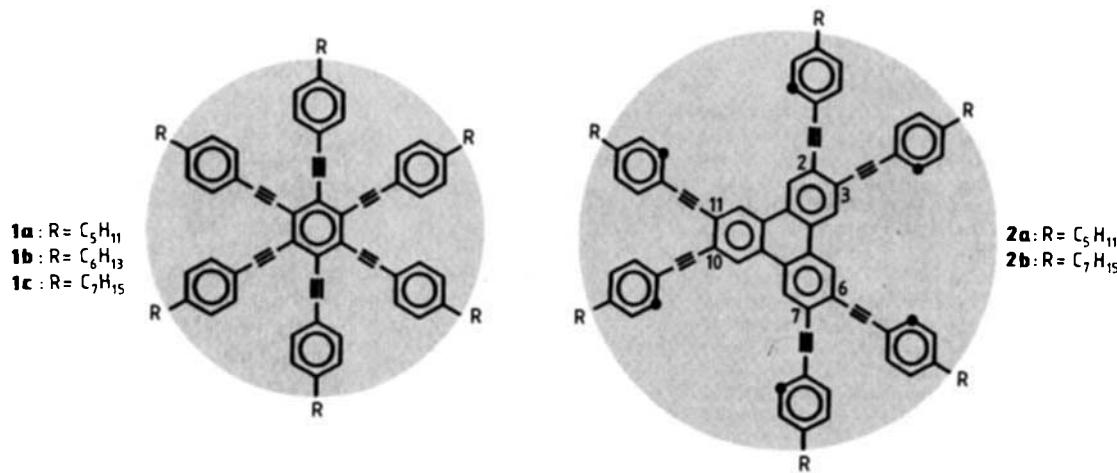
Beim Aufheizen der Mesogene **1a–c** und **2a, b** über deren Schmelzpunkte beobachtet man im Polarisationsmikroskop jeweils einzige die bei nicht-calamitischen Mesogenen bisher recht selten<sup>[1, 2]</sup> gefundene N<sub>D</sub>-Phase mit der typischen Fluidität, starken thermischen Fluktuationen sowie Schlieren- oder Marmortextur<sup>[2, 4, 7]</sup>. Diese Charakterisierung wird dadurch bestätigt, daß diese N<sub>D</sub>-Phasen mit denen von zwei durch Röntgenstrukturuntersuchungen als nematisch-discotisch bewiesenen Hexakis(phenylethynyl)derivaten von Benzol mischbar sind<sup>[4]</sup>. Bei langsamer Abkühlung der isotropen Schmelzen der Mesogene **1** und **2** unter die Klärtemperaturen oder nach Tempern ihrer N<sub>D</sub>-Phasen bilden sich nicht-doppelbrechende, pseudoisotrope Bereiche infolge homöotroper Orientierung der großflächigen Moleküle parallel zu den Oberflächen der Glasobjektträger.

Wie bei anderen Multi(phenylethynyl)arenen mit N<sub>D</sub>-Phasen<sup>[1–4]</sup> sind auch bei den neuen nematisch-discotischen Verbindungen **1a–c** sowie **2a, b** die für die Klärvorgänge (N<sub>D</sub> → I) durch Differentialkalorimetrie (DSC) ermittelten Umwandlungsenthalpien  $\Delta H_{N_D \rightarrow I}$  mit nur etwa 0.2 kJ mol<sup>-1</sup> auffällig klein<sup>[8]</sup>.

Die bei **2a, b** beobachteten stabilen Mesophasenbereiche ( $\Delta T_{N_D}$ ) sind mit 80 bzw. 54 K wesentlich breiter als bei den Hexakis(phenylethynyl)derivaten von Benzol **1a, c** mit gleichen Resten R (16 bzw. 32 K). **2** weist anders als **1** zwischen den in einer Ebene angenommenen, im Formelbild mit ●

[\*] Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke, Dr. B. Kohne, Dipl.-Chem. D. Singer  
Institut für Organische Chemie, C3, der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Flüssigkristalline Verbindungen, 52. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sfb 335, Teilprojekt C3), der Firma E. Merck (Darmstadt) und der Technischen Universität Berlin (UP, K und PA 1) gefördert. Frau S. Völzke danken wir für Assistenz im Laboratorium. – 51. Mitteilung: [12a].



markierten Kohlenstoffatomen drei etwa  $8.5 \text{ \AA}^{[9]}$  weite Buchten auf. Sieht man von diesem Unterschied in der Flächendeckung der „Kern“-Bereiche ab, so kann man die Breite der  $N_D$ -Phasen beider Flüssigkristallklassen als Funktion der Durchmesser ihrer Super-disc-artigen<sup>[10]</sup> Mesogen-„Kerne“ (grau unterlegt) betrachten. Während der „Kern“-Durchmesser von **1a–c** etwa  $19.5 \text{ \AA}^{[9]}$  beträgt, hat der Mesogen-„Kern“<sup>[11]</sup> von **2** sogar einen Durchmesser von etwa  $24 \text{ \AA}^{[9]}$ .

Die Bedeutung von „Kern“-Größe und -Geometrie für das flüssigkristalline Verhalten nicht-calamitischer Mesogene wird noch klarer durch Vergleich der jeweils  $N_D$ -Phasen bildenden, monomesomorphen Hexaine **1a, c** sowie **2a, b** mit Benzol bzw. Triphenylen als Zentrum im Mesogen-„Kern“ mit dem in Position 1–3 und 5–7 jeweils analog Alkin-substituierten Naphthalin<sup>[2]</sup>. Letztere Mesogene sind als Ellipsoide biaxial mit „Super-disc-Kern“-Durchmessern von etwa  $19.5$  und  $21.7 \text{ \AA}^{[2, 9]}$ . Diese Naphthalin-Derivate sind multimesomorph mit inverser Phasensequenz  $K \rightarrow N_D \rightarrow D_r \rightarrow D_b \rightarrow I$ ; bei Verlängerung der Alkylgruppen verschwinden die D-Phasen<sup>[2]</sup>.

Wie die Naphthalin-Derivate bilden auch die Triphenylen-Derivate **2a, b** leicht Komplexe mit zahlreichen funktionalisierten Carboxycyclen (z. B. Cyclohexylchlorid, Chlor-, Nitrobenzol), wobei sich der Mesophasentyp ändert (Umwandlung der  $N_D$ -Phasen in columnare Mesphasen!)<sup>[13]</sup>. Über weitere Dotiereffekte mit typischen Acceptor-molekülen (z. B. 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on) sowohl an niedermolekularen als auch an polymeren Flüssigkristallen liegen seit kurzem erste Mitteilungen vor<sup>[12]</sup>.

Die Kohlenwasserstoffe **1a–c** und (wegen ihrer größeren „Kern“-Durchmesser) mehr noch die des Typs **2** sind aufgrund ihrer enantiotropen  $N_D$ -Phasen sowie wegen ihres stark ungesättigten Charakters potentielle Modellsubstanzen<sup>[1, 13]</sup> zum Studium der in Pechen und Pyrolyseprodukten von Kohlenwasserstoffen beschriebenen „carbonaceous“ Mesphasen<sup>[14]</sup>.

### Experimentelles

Die sieben neuen Hexaalkinylaren-Derivate wurden in jeweils 2 mmol-Ansätzen aus Hexabrombenzol bzw. 2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen [6] mit im Überschub (z. B. für **1a, b** 20 mmol, für **2a, b** 36 mmol) verwendeten monosubstituierten Ethinen nach bewährtem CC-Kupplungsprinzip [1–4] hergestellt. Reaktionsbedingungen: 100–120 °C Badtemperatur, 25–180 h, Argon-Atmosphäre (z. B. für **2a, b** 38 h bei 100 °C in 30 mL  $\text{NEt}_3$  mit 250 mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ , 250 mg CuI und 500 mg  $\text{Ph}_3\text{P}$ ; für **1a, c** 180 bzw. 43 h in 20 mL  $\text{NEt}_3$  mit 100 mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ , 100 mg CuI und 250 mg  $\text{Ph}_3\text{P}$ ). Zur Aufarbeitung wurde mit Petrolether (PE,  $K_p = 30$ – $70^\circ\text{C}$ ) oder Ether versetzt, filtriert, mit 2 M Salzsäure sowie mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration im Vakuum zur Trockene eingedampft. Die Produkte **1a–c** wurden durch Flash-Säulenchromatographie an 100 mL Kieselgel 60 (E. Merck, 230–400 mesh), Elutionsmittel PE/Essig-

säureethylester(EE) 100/1, und mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton und Heptan gereinigt. Die Triphenylen-Hexaine **2a, b** wurden durch Säulenchromatographie an jeweils 400 mL Kieselgel 60 (E. Merck, 70–230 mesh), Elutionsmittel PE/EE 100/1, und anschließendes Umkristallisieren gereinigt: **2a**: 2 × aus Aceton, 1 × aus Heptan, 3 × aus Aceton mit 30% 1,2-Dichlorbenzol und 6 × aus Aceton; **2b**: 1 × aus Aceton mit 30% 1,2-Dichlorbenzol und 20 × aus Aceton. Die Phasenumwandlungsdaten wurden durch Polarisationsmikroskopie (PM, Leitz Laborlux 12 Pol mit Heiztisch Mettler FP 82, Heizrate gewöhnlich  $1 \text{ K min}^{-1}$ ) und DSC (Mettler TA 3000/DSC 30 S und Graph Ware TA 72, Heizrate gewöhnlich  $5 \text{ K min}^{-1}$ ) ermittelt.

Die hier beschriebenen Hexaine **1** und **2** sind in fester Phase multimorph mit reproduzierbaren Fest/Fest-Umwandlungen und/oder bilden – in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte der Probe – metastabile Modifikationen. Der als Schmelzpunkt angegebene Wert bezieht sich jeweils auf die höchstschmelzende Kristallmodifikation, in die die Proben unter Umständen erst durch geeignete thermische Vorbehandlung (z. B. Temperung oder zweites Aufheizen) vollständig umgewandelt werden müssten. Es bedeuten  $K$  kristalline,  $N_D$  nematisch-discotische und  $I$  isotrope Phase.

**Hexakis[(4-pentylphenyl)ethynyl]benzol **1a**** ( $C_{84}H_{90}$ ,  $M_r = 1099.7$ ): Ausbeute 46%, gelbe Kristalle aus Heptan,  $F_p$  ( $K \rightarrow N_D$ ) =  $169.5^\circ\text{C}$  (PM),  $170.4^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 44.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Klärpunkt ( $N_D \rightarrow I$ ) ≈  $187^\circ\text{C}$  (PM, wegen starker Zersetzung konnte diese Umwandlungstemperatur nur näherungsweise bestimmt werden, wozu eine frische Probe knapp unterhalb des durch eine vorangehende Messung grob erfassten Temperaturbereiches in den Heiztisch gebracht und mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  erneut gemessen wurde),  $184.9^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Heizrate  $10 \text{ K min}^{-1}$ ); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2220$  ( $C \equiv C$ ); UV/VIS (Cary 118, Hexan):  $\lambda_{max} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 373$  (sh, 4.946), 350 (5.199);  $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum (Bruker WH 400,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.6$  und  $7.2$  (2 d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) \approx$  je 8 Hz; Phenyl-H *ortho* bzw. *meta* zu  $C \equiv C$ ), 2.6 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) \approx$  7.5 Hz;  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.7 (tt,  $^3J(\text{H}, \text{H}) \approx$  je 7.5 Hz;  $\beta\text{-CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (Bruker AM 270, off resonance,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143.89$  (s; Phenyl- $C\text{-CH}_2$ ), 131.83 und 128.48 (2 d; je 2 × Phenyl-CH), 127.37 und 120.66 (2 s; 2 × Phenyl- $C\text{-C} \equiv C$ ), 99.42 und 87.20 (2 s;  $C \equiv C$ ), 35.99, 31.50, 30.88, 22.52 und 13.98 (4 t, 1 q; Pentyl-C).

**1b, c** wurden analog erhalten; ihre Spektren stimmen mit denen von **1a** gut überein.

**Hexakis[(4-hexylphenyl)ethynyl]benzol **1b**** ( $C_{90}H_{102}$ ,  $M_r = 1183.8$ ): Ausbeute 57%, gelbe Kristalle aus Aceton,  $F_p$  ( $K \rightarrow N_D$ ) =  $123.7^\circ\text{C}$  (PM),  $124.4^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 38.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Klärpunkt ( $N_D \rightarrow I$ ) =  $142.0^\circ\text{C}$  (PM),  $142.9^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

**Hexakis[(4-heptylphenyl)ethynyl]benzol **1c**** ( $C_{96}H_{114}$ ,  $M_r = 1268.9$ ): Ausbeute 52%, gelbe Kristalle aus Aceton,  $F_p$  ( $K \rightarrow N_D$ ) =  $98.2^\circ\text{C}$  (PM),  $99.0^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 44.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Klärpunkt ( $N_D \rightarrow I$ ) =  $131.2^\circ\text{C}$  (PM),  $132.6^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

**2,3,6,7,10,11-Hexakis[(4-pentylphenyl)ethynyl]triphenylen **2a**** ( $C_{96}H_{96}$ ,  $M_r = 1249.7$ ): Ausbeute 35%, hellgelbe Kristalle aus Aceton,  $F_p$  ( $K \rightarrow N_D$ ) =  $156.2^\circ\text{C}$  (PM),  $156.8^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 36.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Klärpunkt ( $N_D \rightarrow I$ ) =  $236.6^\circ\text{C}$  (PM, wegen starker Zersetzung wurde eine frische Probe knapp unterhalb des durch eine vorangehende Messung erfassten Temperaturbereiches in den Heiztisch gebracht und mit einer Heizrate von  $1 \text{ K min}^{-1}$  erneut gemessen),  $237.1^\circ\text{C}$  (DSC,  $\Delta H = 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2220$  ( $C \equiv C$ ); UV/VIS (Heptan):  $\lambda_{max} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 367$  (sh, 5.176), 345.0 (5.370), 314.0 (sh, 5.001);  $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum:  $\delta = 8.6$  (s; Triphenylen-H), 7.6 und 7.2 (2 d,  $^3J(\text{H}, \text{H}) \approx$  je 8 Hz; Phenyl-H *ortho* bzw. *meta* zu  $C \equiv C$ ), 2.6 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) \approx$  7.8 Hz;  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.7 (tt,  $^3J(\text{H}, \text{H}) \approx$  je 7.5 Hz;  $\beta\text{-CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 143.18$  (s; Phenyl- $C\text{-CH}_2$ ), 131.99 und 128.30 (2 d; je 2 × Phenyl-CH), 127.97 und 124.77 (2 s; innere und äußere Triphenylen-C ohne Zuordnung), 126.67 (d; Triphenylen-CH), 120.79 (s; Phenyl- $C\text{-C} \equiv C$ ), 94.62 und 88.41 (2 s;  $C \equiv C$ ), 36.04, 31.68, 30.99, 22.64 und 14.13 (4 t, 1 q; Pentyl-C). **2b** wurde analog erhalten; seine Spektren stimmen mit denen von **2a** gut überein.

2,3,6,7,10,11-Hexakis[(4-heptylphenyl)ethinyl]triphenylen **2b** ( $C_{108}H_{120}$ ,  $M_r = 1418.2$ ). Ausbeute 23%, hellgelbe Nadeln aus Aceton,  $F_p$  ( $K \rightarrow N_D$ ) = 121.3 °C (PM), 122.0 °C (DSC,  $\Delta H = 41.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Klärpunkt ( $N_D \rightarrow I$ ) = 174.8 °C (PM), 176.6 °C (DSC,  $\Delta H = 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

2,3,6,7,10,11-Hexakis(1-heptylphenyl)triphenylen ( $C_{60}H_{72}$ ,  $M_r = 793.2$ ): Ausbeute 14–20%, hellgelbes, zum Teil kristallisierendes Öl; IR ( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 2235 (C≡C);  $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum:  $\delta = 8.53$  (s; Triphenylen-H), 2.5 (t,  $^3J(H,H) \approx 7 \text{ Hz}$ ; C≡C-CH $_2$ ) 1.7 (tt,  $^3J(H,H) \approx 7 \text{ Hz}$ ;  $\beta$ -CH $_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 127.96$  und 125.35 (2 s; innere und äußere Triphenylen-C ohne Zuordnung), 126.99 (d; Triphenylen-CH), 95.12 und 79.65 (2 s; C≡C), 31.19, 28.55, 22.31, 19.77 und 14.01 (4 t, 1 q; Pentyl-C).

2,3,6,7,10,11-Hexakis(1-decynyl)triphenylen ( $C_{78}H_{108}$ ,  $M_r = 1045.7$ ): Ausbeute 13%, hellgelbe Kristalle nach Flash-SC (Kieselgel 60, Heptan/Ethylacetat 150/1),  $F_p$  ( $K \rightarrow I$ ) ca. 37 °C (PM), 41.0 °C (DSC,  $\Delta H = 63.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); IR ( $CHCl_3$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 2235 (C≡C);  $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum:  $\delta = 8.5$  (s; Triphenylen-H), 2.5 (t,  $^3J(H,H) \approx 7 \text{ Hz}$ ; C≡C-CH $_2$ ), 1.7 (tt,  $^3J(H,H) = 7 \text{ Hz}$ ;  $\beta$ -CH $_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 127.96$  und 125.37 (2 s; innere und äußere Triphenylen-C ohne Zuordnung), 126.96 (d; Triphenylen-CH), 95.12 und 79.66 (2 s; C≡C), 31.91, 29.25, 29.07, 28.69, 22.68, 19.82 und 14.09 (6 t, 1 q, aliphatische CH $_2$  und CH $_3$ ).

Eingegangen am 29. August 1989 [Z 3527]

- [1] B. Kohne, K. Praefcke, *Chimia* 41 (1987) 196, zit. Lit.
- [2] K. Praefcke, B. Kohne, K. Gutbier, N. Johnen, D. Singer, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 233.
- [3] K. Praefcke, B. Kohne, unveröffentlichte Ergebnisse; D. Singer, *Diplomarbeit FB 5*, Technische Universität Berlin 1989.
- [4] M. Ebert, D. A. Jungbauer, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke, *Liq. Cryst.* 4 (1989) 53.
- [5] G. Heppe, H. Kitzerow, F. Oestreich, S. Quentel, A. Ranft, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. B* 6 (1988) 71.
- [6] R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutze, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* 38 (1982) 863.
- [7] D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [8] Auf eine Diskussion weiterer interessanter Ergebnisse zum Phasenübergang  $N_D \rightarrow I$  bei Verbindungen des „Kern“-Typs in 1 im Vergleich zum  $N \rightarrow I$ -Übergang calamitischer/fadenförmiger Flüssigkristalle wird hier verwiesen [4].
- [9] Ein Maß nach Dreiding-Modellen: der Abstand zwischen den Zentren der jeweils ersten noch in der Scheibenebene liegenden Elemente der aliphatischen Seitenketten (bezüglich 1 **a–c** sowie **2a, b** vgl. Formelbild).
- [10] B. Kohne, K. Praefcke, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 121.
- [11] Bezüglich bekannter „Kerne“ in nicht-calamitischen, scheibenförmigen und thermomesomorphen Verbindungen siehe [1, 2], zit. Lit.
- [12] a) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, M. Ebert, J. H. Wendorff, K. Praefcke, B. Kohne, *Adv. Mater.* 2 (1990), im Druck; b) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. 101* (1989) 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 914.
- [13] Vgl. hierzu nachstehendes, unsere Ansicht stützendes Excerpt aus J.-C. Dubois, J. Billard in A. C. Griffin, J. F. Johnson (Hrsg.): *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Bd. 4, Plenum Press, New York 1984, S. 1054: „Interest in the  $D_f$  phase (Anm.:  $D_f \equiv N_D$ ) as a model for the carbonaceous mesophases [H. Gasparoux, C. Destrade, G. Fug, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 59 (1980) 109;  $5 \times 10^8$  tons per year] is understood [C. J. Atkinson, J. R. Landes, H. Marsh, *Br. Polym. J.* 13 (1981) 1], but until now no pure discogenic hydrocarbon has been made. This void will be filled later.“
- [14] J. D. Brooks, G. H. Taylor, *Carbon* 3 (1965) 185; J. E. Zimmer, J. L. White, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 38 (1977) 177; S. Otami, *ibid.* 63 (1981) 249.

## $[H_2Ru_6(CO)_{16}(\mu-C_6H_4O)]$ : Bindung von fünf Metallatomen an ein Phenolmoleköl \*\*

Von D. Scott Bohle und Heinrich Vahrenkamp\*

Alkohole, Ester und ähnliche Verbindungen gehören zu den wichtigen Produkten der metallkatalysierten CO-Hydrierung, z. B. bei der Fischer-Tropsch-Reaktion oder der Methanol-Synthese<sup>[1]</sup>. Da sie als Endprodukte solcher Reaktionen nur mäßig stabile Komplexe mit Carbonylmutterverbindungen bilden, werden sie selten als Liganden untersucht<sup>[2]</sup>. Mit dem Ziel, auch an ihnen die Tragfähigkeit der

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. D. S. Bohle  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert.

Cluster-Oberflächen-Analogie<sup>[3]</sup> in bezug auf Struktur und Reaktivität zu erproben, haben wir uns der Clusterchemie organischer OH-Verbindungen zugewendet. Hier sind einige wichtige Bindungstypen bekannt<sup>[4]</sup>, aber auch die Beobachtung, daß man  $Os_3(CO)_{12}$  in Alkohol synthetisiert<sup>[5]</sup>, und die Bemerkung über  $Ru_3(CO)_{12}$ : “the corresponding reactions with alcohols are complex and will be reported later”<sup>[6]</sup>.

Zwanzig Jahre und eine Publikation<sup>[7]</sup> später finden wir nun, daß man mit den heutigen Kenntnissen die Komplexierung organischer Sauerstoffverbindungen mit Carbonylrutheniumverbindungen in Maßen präparativ kontrollieren kann. Als Beleg dafür stellen wir den Titelkomplex  $[H_2Ru_6(CO)_{16}(\mu-C_6H_4O)]$  vor, der sich in knapp 30% Ausbeute beim Erhitzen von  $Ru_3(CO)_{12}$  mit überschüssigem Phenol in siedendem Cyclohexan bildet<sup>[8]</sup>.

Die Strukturanalyse (vgl. Abb. 1<sup>[9]</sup>) läßt eine Vermutung über den Verlauf der Reaktion zu: Im ersten Schritt dürfte

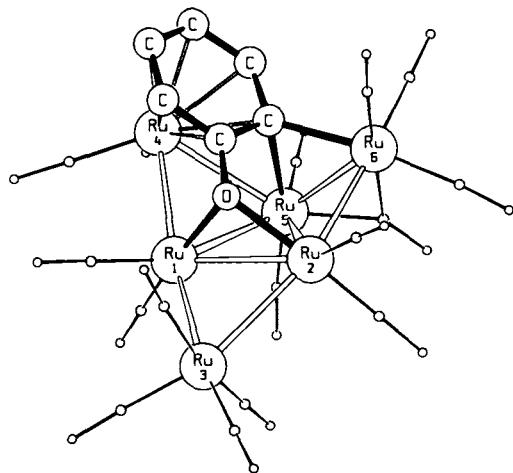


Abb. 1. Schematische Struktur von  $[H_2Ru_6(CO)_{16}(\mu-C_6H_4O)]$  im Kristall.

die oxidative Addition des Phenols zu einem Komplex  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-H)(\mu-OR)]$ <sup>[17]</sup> führen, der hier in der Ru1-Ru2-Ru3-O-Einheit noch zu erkennen ist. Im Sinne einer *ortho*-Metallierung am  $\beta$ -C-Atom des Phenols<sup>[4b]</sup> dürfte dann die zweite Ru<sub>3</sub>-Einheit Ru4-Ru5-Ru6 angegriffen werden, die durch  $\eta^6$ -Koordination des Phenylrings an Ru4 geöffnet und über vier neue Metall-Metall-Bindungen (Ru1-Ru4, Ru1-Ru5, Ru2-Ru5, Ru2-Ru6) an die erste Ru<sub>3</sub>-Einheit ankondensiert wird. Es entsteht eine stark gewellte „Floß“-Struktur<sup>[10]</sup> der Rutheniumatome, von denen nur Ru3 nicht an den Phenyl-olat-Liganden geknüpft ist. Gegen die Betrachtung des  $C_6H_4O$ -Ru<sub>5</sub>-Fragments als doppelt C-metalliertes Derivat des Cyclohexadienons sprechen die einheitlichen C-C-Bindungslängen im Ring [139–144(1) pm] und der C-O-Abstand von 136(1) pm, der dem im freien Phenol entspricht. Die Längen der verbrückenden Ru-O- und Ru-C-Bindungen (Ru1-O 217(1), Ru2-O 213(1), Ru5-C 234(1), Ru6-C 221(1) pm) des Phenyl-olat-Liganden liegen im bekannten Bereich<sup>[2, 4]</sup>, wobei jedoch die Asymmetrie der Ru5-C-Ru6-Brücke und der sehr lange Ru5-C-Abstand auffallen. Die beiden Hydridoliganden werden über den beiden längsten und am wenigsten von CO-Gruppen abgeschirmten Kanten Ru2-Ru3 (308 pm) und Ru2-Ru5 (311 pm) vermutet; die übrigen Ru-Ru-Bindungen sind 277–304 pm lang.

Der  $C_6H_4O$ -Ligand ist als 10-Elektronen-Donor zu zählen (6 e vom aromatischen  $\pi$ -System, 1 e aus der *ortho*-Metallierung, 3 e von der  $\mu$ -OR-Einheit). Addiert man hierzu die Elektronen der 2 H- und 16 CO-Liganden, kommen der floßförmigen Ru<sub>6</sub>-Einheit 44 Ligandenelektronen zu, zwei