

2,3,6,7,10,11-Hexakis[(4-heptylphenyl)ethynyl]triphenylen **2b** ($C_{108}H_{120}$, $M_r = 1418.2$). Ausbeute 23%, hellgelbe Nadeln aus Aceton, Fp ($K \rightarrow N_D$) = 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-heptyl)triphenylen ($C_{60}H_{72}$, $M_r = 793.2$): Ausbeute 14–20%, hellgelbes, zum Teil kristallisierendes Öl; IR (CCl_4): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2235$ ($C \equiv C$); $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum: $\delta = 8.53$ (s; Triphenylen-H), 2.5 (t, $^3J(\text{H,H}) \approx 7 \text{ Hz}$; $C \equiv C-CH_2$), 1.7 (tt, $^3J(\text{H,H}) \approx 7 \text{ Hz}$; $\beta-CH_2$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 127.96$ und 125.35 (2 s; innere und äußere Triphenylen-C ohne Zuordnung), 126.99 (d; Triphenylen-CH), 95.12 und 79.65 (2 s; $C \equiv C$), 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-decyl)triphenylen ($C_{78}H_{108}$, $M_r = 1045.7$): Ausbeute 13%, hellgelbe Kristalle nach Flash-SC (Kieselgel 60, Heptan/Ethylacetat 150/1), Fp ($K \rightarrow I$) ca. 37 °C (PM), 41.0 °C (DSC, $\Delta H = 63.0 \text{ kJ mol}^{-1}$); IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2235$ ($C \equiv C$); $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum: $\delta = 8.5$ (s; Triphenylen-H), 2.5 (t, $^3J(\text{H,H}) \approx 7 \text{ Hz}$; $C \equiv C-CH_2$), 1.7 (tt, $^3J(\text{H,H}) \approx 7 \text{ Hz}$; $\beta-CH_2$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 127.96$ und 125.37 (2 s; innere und äußere Triphenylen-C ohne Zuordnung), 126.96 (d; Triphenylen-CH), 95.12 und 79.66 (2 s; $C \equiv C$), 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. Heppke, H. Kitzerow, F. Oestreicher, S. Quentel, A. Ranft, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 6* (1988) 71.
- [6] R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutz, 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 **1a–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 Exzerpt 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. Destrad, G. Fug, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **59** (1980) 109; 5×10^8 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.

[H₂Ru₆(CO)₁₆(μ-C₆H₄O)]: Bindung von fünf Metallatomen an ein Phenolmolekül**

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^[1]. Da sie als Endprodukte solcher Reaktionen nur mäßig stabile Komplexe mit Carbonylmethylverbindungen bilden, werden sie selten als Liganden untersucht^[2]. Mit dem Ziel, auch an ihnen die Tragfähigkeit der

Cluster-Oberflächen-Analogie^[3] in bezug auf Struktur und Reaktivität zu erproben, haben wir uns der Clusterchemie organischer OH-Verbindungen zugewendet. Hier sind einige wichtige Bindungstypen bekannt^[4], aber auch die Beobachtung, daß man Os₃(CO)₁₂ in Alkohol synthetisiert^[5], und die Bemerkung über Ru₃(CO)₁₂: „the corresponding reactions with alcohols are complex and will be reported later“^[6].

Zwanzig Jahre und eine Publikation^[7] später finden wir nun, daß man mit den heutigen Kenntnissen die Komplexbildung organischer Sauerstoffverbindungen mit Carbonylrutheniumverbindungen in Maßen präparativ kontrollieren kann. Als Beleg dafür stellen wir den Titelkomplex [H₂Ru₆(CO)₁₆(μ-C₆H₄O)] vor, der sich in knapp 30% Ausbeute beim Erhitzen von Ru₃(CO)₁₂ mit überschüssigem Phenol in siedendem Cyclohexan bildet^[8].

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

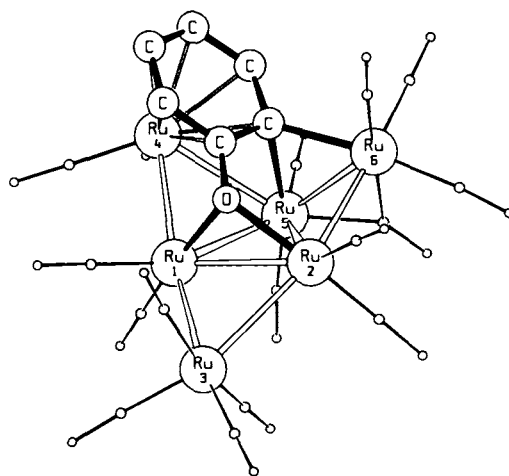


Abb. 1. Schematische Struktur von [H₂Ru₆(CO)₁₆(μ-C₆H₄O)] im Kristall.

die oxidative Addition des Phenols zu einem Komplex [Ru₃(CO)₁₀(μ-H)(μ-OR)]^[7] führen, der hier in der Ru1-Ru2-Ru3-O-Einheit noch zu erkennen ist. Im Sinne einer *ortho*-Metallierung am β -C-Atom des Phenols^[4b] dürfte dann die zweite Ru₃-Einheit Ru4-Ru5-Ru6 angegriffen werden, die durch η^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 Ru₃-Einheit ankondensiert wird. Es entsteht eine stark gewellte „Floß“-Struktur^[10] der Rutheniatome, von denen nur Ru3 nicht an den Phenyl-olat-Liganden geknüpft ist. Gegen die Betrachtung des C₆H₄O-Ru₅-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^[2, 4], 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 C₆H₄O-Ligand ist als 10-Elektronen-Donor zu zählen (6e vom aromatischen π -System, 1e aus der *ortho*-Metallierung, 3e von der μ -OR-Einheit). Addiert man hierzu die Elektronen der 2 H- und 16 CO-Liganden, kommen der floßförmigen Ru₆-Einheit 44 Ligandenelektronen zu, zwei

* 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.

mehr als zur Erfüllung der 18-Elektronen-Regel für alle Rutheniumatome erforderlich wären. Ein derartiger Elektronenüberschuß wurde schon früher bei diesem Strukturtyp beobachtet und theoretisch gerechtfertigt^[11].

Die drei Bindungsmodi des C₆H₄O-Fragments (η^6 des Arens, M-C-M-Dreizentrenbindung und μ -OR-Koordination) sind jeder für sich in Ru- und Os-Komplexen nicht ungewöhnlich^[12]. Zusammen kommen sie im Titelkomplex erstmals vor. Sie demonstrieren einerseits, wie weit die „Beladung“ eines so einfachen Moleküls wie des Phenols mit Metallatomen gehen kann, andererseits, wie die Vielfachkoordination die sehr offene Metallatomanordnung stabilisieren kann. Im Kontext der Cluster-Oberflächen-Analogie machen sie auf die Möglichkeit zur mehrfachen Funktionalisierung des Substrats (hier des Phenols) und die Verformbarkeit der Oberfläche durch die Anknüpfung des Substrats aufmerksam.

Eingegangen am 15. September 1989 [Z 3550]

CAS-Registry-Nummern:

[H₂Ru₆(CO)₁₆(μ -C₆H₄O)], 124620-65-1; Ru₃(CO)₁₂, 15243-33-1; Phenol, 108-95-2.

- [1] R. A. Sheldon: *Chemicals from Synthesis Gas*, D. Reidel, Dordrecht 1983.
- [2] Vgl. für die häufigsten Carbonylmetallverbindungen G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, Pergamon, Oxford 1982.
- [3] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91.
- [4] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. A. Kilty, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2859; b) K. A. Azam, A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, L. New, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 1086.
- [5] B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Inorg. Synth.* 13 (1972) 92.
- [6] G. R. Crooks, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, *J. Chem. Soc. A* 1969, 797.
- [7] S. Aime, M. Botta, R. Gobetto, D. Osella, F. Padovan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 253.
- [8] 0.50 g (0.78 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 0.74 g (7.8 mmol) Phenol, 4 d in 20 mL siedendem Cyclohexan. Nach Entfernen von C₆H₁₂ und C₆H₅OH im Vakuum Chromatographie mit Hexan/CH₂Cl₂ (10:1 bis 4:1) über Kieselgel. Nach 0.20 g (40%) Ru₃(CO)₁₂ erhält man 0.13 g (29%) [H₂Ru₆(CO)₁₆(μ -C₆H₄O)]. Schwarze Kristalle, Fp = 180 °C (Zers.); IR (CH₂Cl₂): $\bar{\nu}$ = 2122 w, 2083 m, 2051 vs, 2031 m, 1983 sh, 1957 m, 1791 w cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS) ABCD-Muster mit Signalschwerpunkten bei δ = 3.63, 4.27, 6.08 und 6.87, Hydridsignale bei -11.78 und -21.72.
- [9] Strukturdaten: monoklin, C2/c, a = 3686.5(5), b = 905.2(5), c = 1827.5(4) pm, β = 102.23(3)°, Z = 8, 3165 Reflexe, R = 0.038. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54069, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J. R. Goutsmith, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640; *ibid.* 1983, 246.
- [11] P. Sundberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1307; D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *Organometallics* 2 (1983) 435.

Bis(1,4,7-trithiacyclononan)gold-Dikation: Ein paramagnetischer, einkerniger Au^{II}-Komplex **

Von Alexander J. Blake, John A. Greig, Alan J. Holder,
Timothy I. Hyde, Anne Taylor und Martin Schröder*

Der makrocyclische potentielle 6-Elektronen-Donor
[9]anS₃ (1,4,7-Trithiacyclononan), der Metall-Ionen vor-

[*] Dr. M. Schröder, Dr. A. J. Blake, J. A. Greig, Dr. A. J. Holder,
Dr. T. I. Hyde, A. Taylor
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert. J.A.G. dankt Amersham International sowie dem SERC für den CASE Award.

zugsweise facial bindet^[11, 21], kann sich auch derart koordinieren, daß er sich den stereochemischen Gegebenheiten einer Reihe von Übergangsmetallen anpaßt^[31]. Im Rahmen unserer Untersuchungen von [9]anS₃-Komplexen der Übergangsmetalle der sechsten Periode^[3a] berichten wir hier über den ersten strukturell charakterisierten einkernigen Au^{II}-Komplex [Au([9]anS₃)₂]²⁺.

Die Reaktion von KAuC1₄ mit zwei Äquivalenten [9]anS₃ in siedendem wäßrigem HBF₄ (40 %)/MeOH lieferte eine rotbraune Lösung, die nach Zugabe von Wasser mit CH₃NO₂ extrahiert wurde. Die CH₃NO₂-Lösung wurde gefiltert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH₃CN aufgenommen. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether fiel in einer Ausbeute von 50 % der Komplex [Au([9]anS₃)₂](BF₄)₂ aus. [Au([9]anS₃)₂]²⁺ zeigt charakteristische Banden im UV/VIS-Spektrum bei λ = 398 (ϵ = 7990) und 234 nm (15 000 M⁻¹ cm⁻¹) sowie ein starkes ESR-Signal bei g_{av} = 2.010 (T = 77 K). Ferner wird eine deutliche Hyperfeinkopplung mit dem ¹⁹⁷Au-Kern (I = 3/2, 100 %) beobachtet (A_{av} = 57.3 G) (Abb. 1).

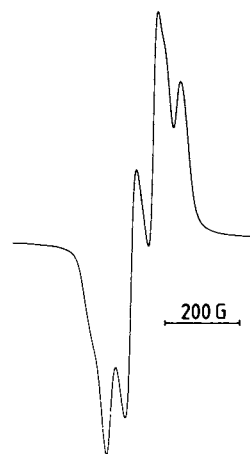


Abb. 1. ESR-Spektrum von [Au([9]anS₃)₂]²⁺ in CH₃CN bei 77 K.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [Au([9]anS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN wurden aus CH₃CN/Et₂O erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse^[4] des Komplexes (Abb. 2) bestätigt eindeutig, daß eine einkernige d⁹-Au^{II}-Spezies vorliegt: Im zentrosymmetrischen Kation ist Au^{II} an sechs Thioether-Donoreinheiten gebunden (Au-S1 2.839(5), Au-S4 2.462(5), Au-S7 2.452(5) Å). Die beiden [9]anS₃-Makrocyclen bilden folglich einen Käfig um das d⁹-Au^{II}-Zentrum; wegen des Jahn-Teller-Effekts ergibt

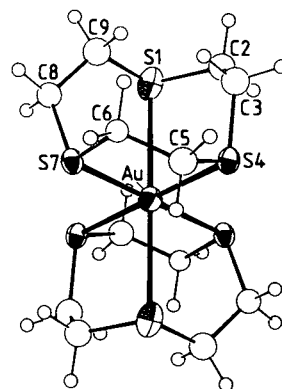


Abb. 2. Struktur von [Au([9]anS₃)₂]²⁺ im Kristall.