

Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. Standardabweichungen in Klammern. Numerierung der Gerüstatome wie in Gleichung (b)): Rh-N 2.400(4), Rh-B3 2.249(4), Rh-B6 2.227(5), Rh-B7 2.241(4), Rh-B11 2.262(4), Rh-P1 2.3386(9), Rh-P2 2.3652(9), Rh-H 1.61(6), N-B3 1.663(6), N-B4 1.695(5), N-B5 1.691(5), N-B6 1.728(5), B3-B4 1.851(7), B3-B7 1.800(7), B3-B8 1.776(6), B4-B5 1.782(6), B4-B8 1.726(9), B4-B9 1.738(6), B5-B6 1.886(7), B5-B9 1.736(7), B5-B10 1.758(8), B6-B10 1.792(6), B6-B11 1.772(8), B7-B8 1.828(8), B7-B11 1.790(6), B7-B12 1.786(6), B8-B9 1.789(7), B8-B12 1.786(6), B9-B10 1.764(6), B9-B12 1.774(8), B10-B11 1.783(8), B10-B12 1.777(7), B11-B12 1.782(6); Rh-N-B3 64.3(2), N-Rh-B3 41.8(1), Rh-N-B6 62.8(2), N-Rh-B6 43.7(1), B3-N-B4 66.9(3), N-B3-B4 57.4(3), B4-N-B5 63.5(2), N-B4-B5 58.1(2), B5-N-B6 67.0(3), N-B5-B6 57.5(2), B3-Rh-B7 47.3(2), Rh-B3-B7 66.1(2), B6-Rh-B11 46.5(2), Rh-B6-B11 67.8(2), B7-Rh-B11 46.8(1), Rh-B7-B11 67.2(2), B7-B3-B8 61.5(3), B3-B7-B8 58.6(3), B11-B6-B10 60.0(3), B6-B11-B10 60.5(3), B4-B8-B9 59.3(3), B8-B4-B9 62.2(3), B5-B10-B9 59.1(3), B10-B5-B9 60.6(3), B4-B3-B8 56.8(3), B3-B4-B8 59.4(3), B5-B6-B10 57.0(3), B6-B5-B10 58.8(3), B5-B4-B9 59.1(3), B4-B5-B9 59.2(3), B9-B8-B12 59.5(3), B8-B9-B12 60.2(3), B9-B10-B12 60.1(3), B10-B9-B12 60.3(3), B8-B7-B12 59.2(3), B7-B8-B12 59.2(3), B11-B10-B12 60.1(3), B10-B11-B12 59.8(3), B11-B7-B12 59.8(2), B7-B11-B12 60.0(2), P1-Rh-P2 96.38(3), P1-Rh-H 78(2), P2-Rh-H 92(2).

(2.40 Å) als die vier dem Rh-Atom benachbarten größeren B-Atome (2.23–2.26 Å). Dadurch geht die Planarität des Fünfecks, das vom Rh-Atom unter Bildung einer pentagonalen Pyramide überdacht wird, verloren (Winkel zwischen den Ebenen durch B3-N-B6 und B3-B7-B11-B6: 13.2°). Im Gegensatz zum Rh-Atom liegt das N-Atom wegen seiner Kleinheit weiter innen, als es der idealen Position entspricht, so daß die Winkel der fünf im N-Atom zusammenstoßenden Dreiecke dort größer als 60° sind (62.8–64.3°). Die pentagonale Pyramide mit dem Rh-Atom gegenüberliegenden Atom B9 als Spitze kommt der idealen Ikosaedergeometrie näher und hat eine nahezu planare Grundfläche (Winkel zwischen den Ebenen B8-B12-B10 und B8-B4-B5-B10: 3.7°). Mit Ausnahme der Dreiecke B3-B4-B8 und B5-B6-B10 weichen die zehn übrigen von B-Atomen gebildeten Dreiecke von der Regularität nur wenig ab. Die Struktur von 3 ist mit der von 4 und im Ikosaeder-Bereich auch mit der von $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}\}^{\text{2+}}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ^[8] verwandt.

3 ist eine Cluster-Verbindung vom *closo*-Typ mit sechsfach koordiniertem N-Atom. Mit der Struktur von 3 wird indirekt auch die *nido*-Struktur von 1 bestätigt, die wir bisher aus 2D-NMR-Spektren herleiteten^[2]. Orangefarbenes festes 3 kann man mindestens kurzzeitig an der Luft handhaben, und es ist bis oberhalb 100°C stabil.

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von 66 mg 1 [2] in 3 mL THF gibt man bei –78°C 0.49 mL 1 M Li[BH₃] in THF. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur entfernt

man alles Flüchtige im Vakuum, nimmt in 3 mL THF auf, gibt 0.38 g tmeda zu, engt ein, wäscht den Rückstand dreimal mit Pentan und erhält nach dem Trocknen 0.180 g (99%) 2. – NMR-Spektren in [D₆]THF bei 25°C: ¹H-NMR (299.95 MHz, TMS): δ = –3.59 (br, μ-H), 0.16 (H 1), 0.53 (H 9/10), 0.75 (H 5), 1.34 (H 4/6), 1.70 (H 2/3), 1.85 (H 8/11), (Messung und Zuordnung der BH-Signale als Kreuzpeaks im 2D-¹B-¹H-NMR-Spektrum), 2.15 und 2.31 (2s im Verhältnis 3:1, tmeda), 4.08 (br, NH); ¹¹B-NMR (96.23 MHz, Et₂O · BF₃): δ = –42.8 (d, J = 147 Hz, B1 (B5, B2/3, B4/6)), –25.0 (d, J = 147 Hz, B9, 10 (B5, B4/6, B8/11)), –22.8 (d, J = 147 Hz, B5 (B1, B9/10, B4/6)), –17.6, (d, J = 171 Hz, B2/3 (B1, B6/4)), –15.4 (d, J = 146 Hz, B4/6 (B1, B9/10, B5, B3/2, B8/11)), –10.9 (d, J = 147 Hz, B8/11 (B9/10, B4/6)) (in Klammern die im 2D-¹B-¹¹B-NMR-Spektrum, Impulsfolge COSY 45, korrelierten B-Atome; erwartungsgemäß [2] kein Kreuzpeak beobachtbar zwischen B2/3 und B11/8 wegen der gemeinsamen Nachbarschaft des N-Atoms). IR (CH₂Cl₂): ν[cm^{–1}] = 3365 (NH), 2522 (BH).

3: Von 0.24 g 1 in 4 mL THF ausgehend, verfährt man wie bei 2, tropft aber, anstatt tmeda zuzugeben, das in 5 mL THF aufgenommene Produkt bei –78°C zu einer Suspension von 1.62 g [(Ph₃P)₂PhCl] in 10 mL Toluol, röhrt 3 h bei Raumtemperatur, filtriert den orangefarbenen Feststoff und wäscht ihn zweimal mit je 5 mL Toluol. Nach der säulenchromatographischen Reinigung in CH₂Cl₂ an Silicagel wird die Lösung auf 20 mL eingeeignet und mit 20 mL Pentan überschichtet. Bei –40°C kristallisiert 0.83 g (54%) 3 · CH₂Cl₂ · 0.5C₆H₁₂. NMR-Spektren von 3 in CD₂Cl₂ bei 25°C: ¹H-NMR (299.9 MHz, TMS): δ = –14.70 (d/t, ¹J(Rh,H) = 29 Hz, ²J(P,H) = 20 Hz, 1H, RhH), 1.19–3.02 (10H, BH), 3.05 (s, 1H, NH), 7.06–7.26 (30H, Ph); ¹¹B-NMR (96.23 Hz, Et₂O · BF₃): δ = –19.21 und –15.01 (d, J = 146 Hz, bzw. s, br, 4B), –2.59 und 1.86 (m bzw. d, J = 146 Hz, 6B). IR(CH₂Cl₂): ν[cm^{–1}] = 3318 (NH).

Eingegangen am 3. Juni 1991 [Z 4670]

- [1] B. Štibr, J. D. Kennedy, T. Jelinek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1309.
- [2] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroat. Chem.* 1 (1990) 461.
- [3] J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem. 103* (1991) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 175.
- [4] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegener, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1818.
- [5] J. Buchanan, E. J. M. Hamilton, D. Reed, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 677.
- [6] T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4674; G. E. Hardy, K. P. Callahan, C. E. Strouse, M. F. Hawthorne, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 264.
- [7] Kristalldaten: $a = 9.807(4)$, $b = 18.512(6)$, $c = 24.152(9)$ Å, $\beta = 96.57(3)$ °, $V = 4356(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.346 \text{ g cm}^{-3}$, P_2/n (Nr. 14); ENRAF-Nomius CAD 4; Meßtemperatur 228 K; $\mu(\text{CuK}\alpha) = 53.2 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1812$; 6179 Reflexe mit $5 < \theta < 59^\circ$, 4706 symmetrieeunabhängige mit $I > 2\sigma(I)$ in Strukturlösung und Verfeinerung für 507 Parameter; empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS [9]; Pentan fehlgeordnet um $\overline{1}$; $R = 0.061$, $R_w = 0.076$, $w^{-1} = 1/\sigma(F_i)$; H-Atom an Rh mit festem isotropen Temperaturfaktor verfeinert, die übrigen H-Atome in Struktur faktorrechnung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55495, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [8] X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, K. Nestor, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 681.
- [9] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 159.

Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen mit substituierten Azamakrocyclen: Induktion columnarer Mesophasen durch molekulare Erkennung

Von Andrea Liebmann, Carlo Mertesdorf, Thomas Plesnivy, Helmut Ringsdorf* und Joachim H. Wendorff

Coronanden, wie beispielsweise [18]Krone-6, komplexieren Metall-Ionen besonders gut. Während bei Kronenethern Al-

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. C. Mertesdorf, T. Plesnivy

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

J.-J.-Becher-Weg 18 · 20, W-6500 Mainz

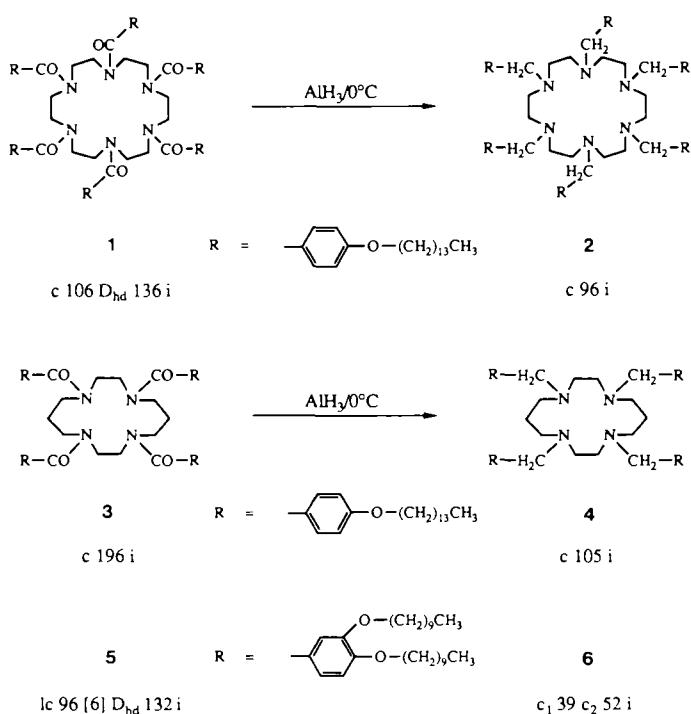
Dipl.-Phys. A. Liebmann, Prof. Dr. J. H. Wendorff

Deutsches Kunststoff-Institut

Schloßgartenstrasse 6 R, W-6100 Darmstadt

kalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen mit hoher Bildungskonstante eingelagert werden können, zeigen die Stickstoff-Analoga besondere Affinität zu Übergangsmetall-Ionen^[1]. Darüber hinaus lassen sich die Azamakrocyclen durch Substitution am Stickstoffatom in discoide Verbindungen überführen, die im Falle acylierter Verbindungen discotische Flüssigkristallphasen bilden können^[2]; ihr Komplexierungsvermögen ist jedoch gering. Uns gelang nun, diese beiden Aspekte der Coronandenchemie, die Bildung von Wirt/Gast-Komplexen und deren Selbstorganisation zu flüssigkristallinen Phasen, zusammen zu verwirklichen.

Hexa(*p*-tetradecyloxybenzoyl)hexacyclen **1** bildet zwischen 106 und 136 °C eine columnar-discotische Mesophase (D_{hd})^[3], die von Malthéte et al. aufgrund des zentralen Hohlraumes innerhalb der Columnen als tubular bezeichnet wurde^[2]. Mit gasvolumetrisch eingestellten Lösungen von AlH_3 in THF gelingt die Reduktion von **1** in hoher Ausbeute (83%) zum nicht flüssigkristallinen Amin **2** (Schema 1)^[4]. Auf die gleiche Weise wurden die Cyclamderivate **4** und **6**^[5] aus den acylierten Tetraazamakrocyclen **3**^[3] bzw. **5**^[6] dargestellt (Schema 1), von denen lediglich das acht Flügelgruppen tragende Derivat **5** eine Mesophase bildet.



Schema 1. (Temperaturen in °C).

Die Umsetzung der hochflexiblen cyclischen Amine mit Übergangsmetallsalzen führt zu den entsprechenden Wirt/Gast-Systemen, die mit Ausnahme des rein glasartigen **6**· $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexes ebenso wie die konformativ starren cyclischen Amide Flüssigkristallinität aufweisen^[7]. Tabelle 1 gibt das Phasenverhalten der Metallkomplexe wieder.

Im folgenden soll auf das 1:2- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ /2-System näher eingegangen werden, das polarisationsmikroskopisch, differentialkalorimetrisch und durch Röntgenstreuungsanalyse als flüssigkristallin charakterisiert wurde. Unter dem Polarisationsmikroskop ist beim Aufheizen die Doppelbrechung der enantiotropen Flüssigkristallphase bis zu einer Temperatur von etwa 53 °C sichtbar. Nachdem zunächst keine spezifische Textur zu erkennen ist, führt 3 h Temperiern bei ca. 40 °C zur Bildung charakteristischer Schlieren. Die in Abbildung 1

Tabelle 1. Phasenverhalten der Übergangsmetallkomplexe[a].

Komplex	Verhältnis Wirt : Gast	Phasenübergänge <i>T</i> [°C]
2 · $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	2:1[7]	c 30 N _c 60 [b] i
2 · $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1:1	c 29 lc 95 i
4 · $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1:1	c 18 lc [c]
6 · $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1:1	g 67 i

[a] c = kristallin; N_c = nematisch-columnar; i = isotrop; lc = flüssigkristallin; g = glasartig. [b] 1. Kühlkurve des DSC-Thermogramms; c) Zersetzung ab 160 °C.

wiedergegebene Textur zeigt die für eine nematische Phase typischen Singularitäten von $s = -1/2$ und $s = -1$. Die der Kühlkurve des DSC-Thermogramms (DSC = Differential Scanning Calorimetry) zu entnehmende Enthalpie für den Übergang zwischen flüssigkristalliner und isotroper Phase liegt darüber hinaus in einer Größenordnung, die mit einem Übergang in eine gering geordnete, nematische Phase vereinbar ist. Eine makroskopisch planare Orientierung der Mesophase, die sich dadurch auszeichnet, daß Auslösung zwischen gekreuzten Polarisatoren senkrecht und parallel zur Scherrichtung auftritt, läßt sich problemlos durch mechanische Scherung erreichen.

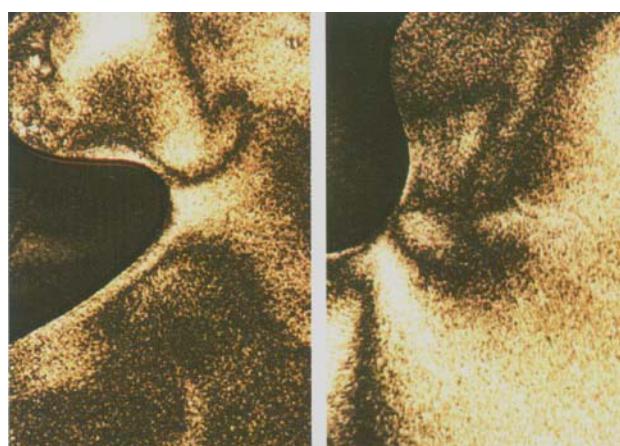


Abb. 1. Nematische Schlierentextur des 2 · $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexes mit Singularitäten von $s = -1/2$ (links) und $s = -1$ (rechts).

Das Röntgenstreuendiagramm des Komplexes zeigt einen diffusen Reflex bei kleinen Winkeln und einen Halo im Weitwinkelbereich. Der zu dem Halo im Weitwinkelbereich korrespondierende Abstand von 4.5 Å entspricht dem für Flüssigkristalle und Flüssigkeiten typischen Streuverhalten von Paraffinketten. Der Reflex bei 39.0 Å kann der Ausdehnung der scheibenförmigen Mesogene zugeordnet werden. Formal würde das Streuverhalten des Flüssigkristalls somit für eine discotisch-nematische Ordnung (N_D) der komplexierten Azamakrocyclen sprechen, die durch mechanische Scherung leicht zugängliche, polarisationsmikroskopisch beobachtbare planare Orientierung der hochviskosen Mesophase legt jedoch eine columnare Ordnung nahe. Der diffuse Reflex bei 39.0 Å würde demnach zum gemittelten Abstand zwischen den Columnen korrespondieren. Für das Fehlen eines Streureflexes, der aus dem Abstand zwischen den Makrocyclen in der Column resultiert, sind prinzipiell zwei Erklärungen denkbar. Zum einen könnte dies auf eine generelle Unordnung der mesogenen Einheiten in der Column hinweisen, was einer neuen nematisch-columnaren Phase (N_{cd}) entsprechen würde. Ebenso interessant ist die Möglichkeit eines

Sprungprozesse der Metall-Kationen zwischen den Ligandenmolekülen, der für Sauerstoffcoronanden in Lösung bereits vorgeschlagen wurde^[8].

In diesem Zusammenhang weist das bei einem Vergleich der IR-Spektren von Ligand und Ligand/Co(NO₃)₂-System zu beobachtende quantitative Verschwinden der C-H-Streckschwingung der Methylengruppen, die den Donorzentren benachbart sind, darauf hin, daß der Ligand vollständig komplexiert vorliegt (vgl. Abb. 2), was von dem erwähnten dynamischen Prozeß herrühren könnte^[9]. Demgegenüber

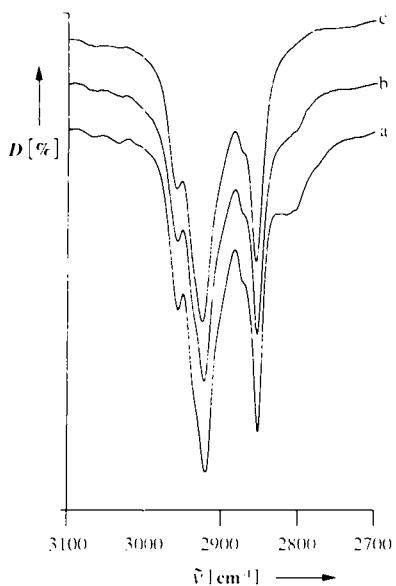


Abb. 2. FT-IR-Spektren von a) reinem Ligand 2 und den Komplexen b) 2·Co(NO₃)₂ (3:1) sowie c) 2·Co(NO₃)₂ (2:1).

tritt im Falle einer 3:1-Mischung die beim freien Liganden zu beobachtende Schulter wieder auf. Prinzipiell wäre diese Beobachtung auch durch Bildung eines Sandwich-Komplexes erklärbar, diese Möglichkeit erscheint aber aufgrund des Fehlens eines Streureflexes, der aus dem Abstand der Cobalt-Ionen in einer solchen Struktur resultieren würde und mit der doppelten „Dicke“ des Azamakrocyclus gleichzusetzen wäre, unwahrscheinlich, so daß der einzelne Makrocyclus als Repetitionseinheit des Flüssigkristalls anzusehen ist^[10].

Eine Entscheidung über die molekulare Struktur dieses Systems, vor allem hinsichtlich der genauen Packung der Makrocyclen in der Columne, ist erst nach weiteren spektroskopischen Untersuchungen möglich. Die Phaseninduktion und eine mögliche supramolekulare Struktur der Komplexe in der Mesophase sind schematisch in Abbildung 3 angedeutet.

Ein Vergleich zwischen den substituierten Hexacyclenen 1 und 2 macht den Einfluß der Moleküldynamik auf die Phaseneigenschaften deutlich und ermöglicht einen Einblick in

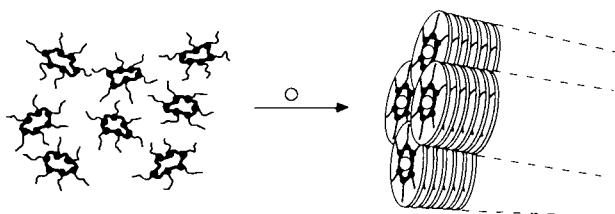


Abb. 3. Schematische Darstellung der Induktion einer columnar-discotischen Mesophase durch Komplexbildung von Übergangsmetall-Ionen mit substituierten Azamakrocyclen.

die Ursachen der hier beschriebenen Phaseninduktion. Im Falle des Amids 1 ist infolge des partiellen Doppelbindungscharakters der exocyclischen C—N-Bindung die Rotation um diese Bindungssachse erheblich eingeschränkt, und der Makrocyclus liegt somit im wesentlichen in einer starren Konformation vor. Demgegenüber erfolgt beim Amin 2 aufgrund der ungehinderten Flügelgruppenrotation und der Stickstoffinversionsschwingung ein schneller Konformationswechsel^[11]. Die Überführung des Amins in den Komplex beeinflußt gerade diese Bewegungsdynamik des Liganden entscheidend; durch die Koordination an das Cobalt-Ion erfährt das Hexacyclengerüst eine erhebliche Konformationsfixierung und bildet auf diese Weise die konstituierende Einheit des Flüssigkristalls. Hierin unterscheidet sich dieses System grundlegend von den Phthalocyaninen, die auch als freie Liganden weitgehend starr sind und flüssigkristalline Phasen bilden.

Das Auftreten einer breiten Mesophase beim Cu^{II}-Komplex des Amins 4^[12], dessen zugrundeliegendes Amid 3 aufgrund einer zu geringen Raumerfüllung der Flügelketten nicht flüssigkristallin ist, macht aber auch deutlich, daß die durch Komplexbildung eines Metall-Ions bedingte Induktion einer mesomorphen Phase nicht nur ein Effekt der beschriebenen Konformationsfixierung ist. Möglicherweise ist in diesem Fall die Wechselwirkung zwischen den Zentraleinheiten hinreichend groß, um den Nachteil geringer Packungsdichte der Alkylketten auszugleichen. Erste Suszeptibilitätsmessungen an diesem System lassen eine elektronische Kopplung zwischen den Metall-Ionen vermuten. Die vielfältigen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Ringgröße und Substitutionsmuster der Azamakrocyclen einerseits und des Zentral- und Gegenions andererseits eröffnen ein breites Spektrum an neuartigen Metallomesogenen^[13].

eingegangen am 24. April.

ergänzte Fassung am 19. Juli 1991 [Z 4589]

- [1] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1875.
- [2] J. M. Lehn, J. Malthète, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1794.
- [3] C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 1757.
- [4] N. M. Yoon, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2927. *Arbeitsvorschrift* für 2: 216 mg (0.10 mmol) 1[3], gelöst in 2 mL THF, werden unter Stickstoff langsam zu 2.30 mL einer auf 0 °C gekühlten 0.35 M Lösung von Aluminiumhydrid in THF getropft, und anschließend wird zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 0.5 mL THF Wasser (1:1) abgebrochen. Durch Zusatz einer geringen Menge verdünnter Natronlauge läßt sich das Reaktionsprodukt besser vom Aluminiumhydroxidniederschlag abfiltrieren. Man wäscht den Hydroxidniederschlag gründlich mit Chloroform, trocknet das Filtrat mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Das auf diese Weise annähernd rein erhaltene Produkt wird noch zweimal aus Ethylacetat umkristalliert. Ausbeute: 172 mg (83.0%) weißes Kristallpulver; Fp = 96 °C (DSC; 20 °C pro min.); R_f (Chloroform/Methanol 10:1) = 0.50; Elementaranalyse in Übereinstimmung mit den berechneten Werten. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, 18H; CH₃), 1.20–1.50 (m, 132H; (CH₂)₁₁), 1.76 (m, 12H; O—CH₂—CH₂), 2.56 (s, 24H; CH₂—N—CH₂), 3.37 (s, 12H; N—CH₂), 3.91 (t, 12H; CH₂—O), 6.75 (d, 12H; aromat. 3,5), 7.04 (d, 12H; aromat. 2,6); IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 1250 (v, C—O), 1514, 1613 (v, C=C).
- [5] *Arbeitsvorschrift* für 4: Reaktionsführung wie bei der Synthese von 2. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgt nach Waschen des Hydroxidniederschlags mit THF, Ether und Chloroform, Vereinigen der organischen Phasen, Trocknen mit Natriumsulfat und „Abrotieren“ der Lösungsmittel durch Flash-Chromatographie (Chloroform/Methanol, 80:1) und Umkristallisation aus Essigester. Ausbeute: 61.5%; Fp = 105 °C (DSC; 20 °C pro min.); R_f (Chloroform/Methanol, 10:1) = 0.52; Elementaranalyse in Übereinstimmung mit den berechneten Werten. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, 12H; CH₃), 1.10–1.50 (m, 88H; (CH₂)₁₁), 1.78 (m, 12H; O—CH₂—CH₂ + N—CH₂—CH₂), 2.47, 2.56 (m, 16H; N—CH₂—CH₂—CH₂—N + N—CH₂—CH₂—N). 3.36 (s, 8H; N—CH₂), 3.86 (t, 8H; CH₂—O), 6.77 (d, 8H; aromat.), 7.13 (d, 8H; aromat.); IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 1257 (v, C—O), 1513, 1612 (v, C=C).
- [6] *Arbeitsvorschrift* für 6: Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei der Synthese von 4. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Flash-

- Chromatographie (Chloroform, Methanol, 80:1) und nachfolgende Umkristallisation aus Aceton. Ausbeute: 72.8%; $F_p = 52$ °C (DSC; 20 °C pro min); R_f (Chloroform/Methanol, 10:1) = 0.52; Elementaranalyse in Übereinstimmung mit den berechneten Werten. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, 24 H; CH_2), 1.10–1.55 (m, 112 H; $(\text{CH}_2)_n$), 1.74 (m, 20 H; $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2+\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2.41, 2.51 (m, 16 H; $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 3.26 (s, 8 H; $\text{N}-\text{CH}_2_2$), 3.78 (t, 8 H; CH_2-O), 3.91 (t, 8 H; CH_2-O), 6.69 (s, 8 H; aromat. 2,5), 6.93 (s, 4 H; aromat. 6); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1261$ (v, C=O), 1516, 1590 (v, C=C).
- [6] G. Lattermann, *Liq. Cryst.* 6 (1989) 619. Nach G. Lattermann treten beim Cyclamerivat **5** unterhalb der D_{hd} -Phase weitere Phasenübergänge auf, deren Natur bislang nicht geklärt ist. S. Schmidt, G. Lattermann, 19. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 4.–6. April 1990.
- [7] Die Komplexierung der Übergangsmetall-Ionen mit den Aminen erfolgt durch Lösen der entsprechenden Äquivalente Ligand und Metallsalz in wasserfreiem THF und zweitägigem Röhren bei Raumtemperatur im Falle von Amin **2** und einstündigem Röhren im Falle der Cyclamerivate. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Trocknen im Ölumpenvakuum fallen die Komplexe von **2** als bräunliche ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) oder leicht grüne Substanzen ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) an. Im Falle der Tetraazamacrocyclen kann bei Zugabe des Liganden ein sofortiger Farbumschlag der vorher blauen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach grün beobachtet werden, der mit dem Auftreten einer Charge-Transfer-Bande im UV/VIS-Spektrum verbunden ist. Die festen Komplexe sind ebenso intensiv grün. Im Falle des $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexes tritt im Verlauf der Komplexierung eine Oxidation des Zentralions durch Luftsauerstoff ein, die für die Phaseninduktion von entscheidender Bedeutung ist. Bei völligem Ausschluß von Luftsauerstoff und damit jeglicher Oxidation ist keinerlei Farbumschlag zu beobachten, und im IR-Spektrum ist zudem kein Anzeichen einer Komplexierung zu erkennen. Der nach Abrotieren des Lösungsmittels anfallende Feststoff zeigt darüber hinaus lediglich eine Schmelzpunktserniedrigung gegenüber dem reinen Liganden und keinerlei Mesophasenbildung.
- [8] F. L. Dickert, W. Gmeiner, W. Gumbrecht, H. Meißner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 228.
- [9] Darüber hinaus zeigt das IR-Spektrum des Komplexes eine intensive Bande bei 1384 cm^{-1} , die der zweifach entarteten Strettschwingung von ionisch koordiniertem Nitrat zugeordnet werden kann. Vgl. hierzu N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 804.
- [10] Vgl. beispielsweise die Untersuchungen an den discotischen Mesphasen bildenden Bis(octaoalkoxyphthalocyaninato)lutetium-Koordinationsverbindungen, bei denen Sandwich-Komplexe die Reptionseinheiten des Flüssigkristalls sind: C. Piechocki, J. Simon, J. J. Andre, D. Guillon, P. Petit, A. Skoulios, P. Weber, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 124.
- [11] Deutlich wird diese unterschiedliche Bewegungsdynamik von Amid und Amin bereits bei einem Vergleich der in Lösung aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ Spektren. In Falle des acylierten Hexacyclens **1** zeigen die aromatischen Protonen sowie die Methylenprotonen des Makrocycles bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale, während beim Amin infolge des schnellen Konformationswechsels scharfe Banden auftreten, die beim Amid erst bei erhöhter Temperatur beobachtet werden können. Eine Beschreibung der bei benzoylsubstituierten Hexacyclenen auftretenden Kovalenzphänomene findet sich bei: D. Tatarsky, K. Banerjee, W. T. Ford, *Chem. Mater.* 2 (1990) 138.
- [12] Erste Röntgenbeugungsmessungen lassen auf eine D_{hd} -Phase schließen.
- [13] Überblick über das Gebiet der metallhaltigen Flüssigkristalle: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* 103 (1991) 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 375.

*mer-[Cr(CO)₃(η^4 -norbornadien)(η^2 -ethen)]: eine Schlüsselverbindung zum mechanistischen Verständnis der photokatalytischen Dien-Hydrierung mit Carbonylchrom-Komplexen***

Von Dietmar Chmielewski, Friedrich-Wilhelm Grevels*, Jürgen Jacke und Kurt Schaffner

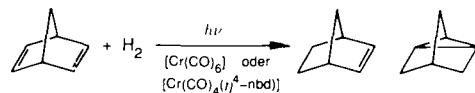
Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die photokatalytische Hydrierung von Norbornadien (NBD) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ oder $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ als Vorstufe

[*] Prof. Dr. F.-W. Grevels, Dipl.-Chem. D. Chmielewski, Dr. J. Jacke, Prof. Dr. K. Schaffner
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, W-4330 Mülheim an der Ruhr

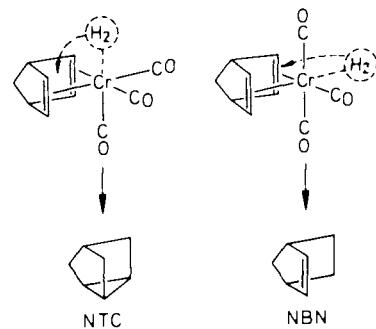
[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Contract SC1-0007-C, EDB) gefördert.

der katalytisch aktiven Spezies^[1–4] liefert Norbornen (NBN) und Nortricyclen (NTC) im Verhältnis von etwa 1:3 (Schema 1). Konjugierte Diene werden selektiv *cis*-1,4-hydriert^[5–8]. Fragen nach den Details der photochemischen



Schema 1. Norbornen (NBN) und Nortricyclen (NTC) entstehen ungefähr im Verhältnis 1:3. Norbornadien = NBD.

Aktivierung sowie des weiteren Reaktionsablaufs wurden in zahlreichen Arbeiten angesprochen. Nach jüngsten IR-spektroskopischen Befunden^[9,10], sowohl mit konventioneller Spektroskopie bei tiefer Temperatur in Edelgasmatrizen und -lösungen als auch zeitaufgelöst bei Raumtemperatur, wird $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ durch photolytische CO-Abspaltung in *fac*- und *mer*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$ überführt. Beide Komplexfragmente^[11] addieren Wasserstoff^[10], der anschließend auf den Norbornadienliganden übertragen werden kann. Damit lassen sich die zwei Hydrierungsprodukte plausibel erklären (*mer*-Isomer: 1,2-Hydrierung → NBN; *fac*-Isomer: homo-1,4-Hydrierung → NTC (Schema 2).



Schema 2.

Wir berichten hier nun über die photochemische Synthese und den Einsatz des thermisch labilen Komplexes *mer*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-ethen})]$ **1**, dessen Ethenligand leicht zu ersetzen ist. Damit bietet sich **1** als Quelle für das reaktive $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$ -Fragment an, mit der die katalytische Norbornadien-Hydrierung im Dunkeln, getrennt von der photochemischen Induktion durchgeführt werden kann, um so tieferen Einblick in den Reaktionsablauf zu gewinnen.

Man erhält **1** in kristalliner, analytischer reiner Form durch Belichten von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ in Ethen-gesättigter Lösung bei -50 °C und anschließender Aufarbeitung unterhalb von -30 °C (Schema 3). Die strukturelle Zuordnung stützt sich auf den Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des analogen Wolfram-Komplexes^[1,2], der röntgenographisch untersucht wurde. In fester Form ist **1** auch bei Raumtemperatur für eine begrenzte Zeit handhabbar. Seine Labilität zeigt sich in Lösung, in der er sich oberhalb -10 °C unter Abscheidung unlöslicher Produkte und Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ zersetzt. Sind andere Liganden ($\text{L} = \text{Trimethylphosphit}, E\text{-Cycloocten}, \text{CO}, {}^{13}\text{CO}$) vorhanden, so verdrängen diese das koordinierte Ethen in glatter Reaktion unter Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})(\text{L})]$.

Im Überschuß vorhandenes Norbornadien wird in H_2 -gesättigter Lösung durch **1** katalytisch hydriert. Ohne Belichtung laufen bei einem Substrat-Katalysator-Verhältnis von 200:1 ca. 100 Cyclen ab, bis die Katalyse nach etwa 2 h zum