

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **5**, **6b**, **7**, **9**, **10**, **11** und **12**.

| | |
|---|--|
| <p>5: farblose Kristalle, Schmp. 113–115 °C; $[\alpha]_D^{20} = -245.1$ ($c = 2$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.73$ (mc, 1H), 1.83 (dddd, 1H, $J = 5.9, 8.5, 13.3, 19.1$ Hz), 2.03 (mc, 1H), 2.24 (mc, 1H), 2.40–2.62 (m, 3H), 2.72–2.84 (m, 1H), 2.92 (ddd, 1H, $J = 4.3, 5.5, 17.1$ Hz), 3.74 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 6.99 (s, 1H), 7.16 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.99, 29.54, 29.73, 36.14, 36.53, 56.17, 60.05, 114.79, 127.66, 128.42, 128.51, 129.72, 147.82, 151.69, 154.54, 200.65$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$.</p> <p>6b: farblose Kristalle, Schmp. 102–104 °C; $[\alpha]_D^{20} = -1.2$, $[\alpha]_D^{25} = +33.7$ ($c = 2$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.64$–1.82 (m, 2H), 1.94–2.16 (m, 3H), 2.61–2.75 (m, 3H), 3.14 (ddd, 1H, $J = 6.6, 10.7, 10.8$ Hz), 3.80 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.47 (dd, 1H, $J = 1.1, 17.2$ Hz), 5.21 (dd, 1H, $J = 1.1, 10.5$ Hz), 5.87 (s, 1H), 6.34 (dd, 1H, $J = 10.5, 17.2$ Hz), 6.93 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.56, 23.81, 24.88, 32.22, 34.58, 50.85, 55.87, 57.80, 60.32, 113.76, 116.78, 127.79, 128.67, 128.84, 142.24, 147.94, 151.29, 203.54$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrClO}_3$.</p> <p>7: farblose Kristalle, Schmp. 178–179 °C; $[\alpha]_D^{20} = -35.7$ ($c = 2$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.29$ (dq, 1H, $J = 4.9, 12.6$ Hz), 1.70–2.20 (m, 3H), 2.23–2.45 (m, 4H), 2.61 (ddd, 1H, $J = 0.9, 7.3, 18.0$ Hz), 3.82 (s, 3H), 4.52 (dd, 1H, $J = 0.7, 17.0$ Hz), 4.71 (s, 1H), 5.14 (dd, 1H, $J = 0.7, 10.2$ Hz), 5.97 (dd, 1H, $J = 10.2, 17$ Hz), 6.71 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.94, 22.91, 26.45, 36.10, 39.35, 55.19, 56.64, 91.73, 114.69, 117.12, 123.84, 125.03, 126.83, 141.76, 142.94, 145.58, 206.46$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$.</p> <p>9: farblose Kristalle, Schmp. 175 °C; $[\alpha]_D^{20} = -15.0$ ($c = 1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.29$ (mc, 1H), 1.46–1.53 (m, 2H), 1.61 (mc, 1H), 1.70–1.82 (m, 2H), 1.90 (ddd, 1H, $J = 5.2, 10.3, 15.1$ Hz), 2.03–2.16 (m, 2H), 2.54 (mc, 1H), 2.68 (mc, 1H), 2.70 (s, 3H), 2.88 (ddd, 1H, $J = 5.2, 10.5, 15.7$ Hz), 3.34 (ddd, 1H, $J = 5.6, 10.5, 16.1$ Hz), 3.75 (mc, 1H), 3.84 (mc, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.94 (mc, 1H), 4.17 (mc, 1H), 4.59 (s, 1H), 6.60 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 6.74 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 7.48–7.58 (m, 3H), 7.72–7.74 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.05, 23.60, 23.89, 32.96, 34.51, 34.88, 37.03, 46.20, 46.53, 56.66, 64.85, 66.37, 93.37, 108.33, 113.87, 120.34, 125.39, 127.28, 129.04, 129.93, 132.48, 137.70, 141.91, 147.09$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{S}$.</p> <p>10: farblose Kristalle, Schmp. 115–117 °C; $[\alpha]_D^{20} = -24.1$ ($c = 1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ (dq, 1H, $J = 2.7, 12.8$ Hz), 1.38–1.62 (m, 2H), 1.66–1.93 (m, 3H), 2.43 (mc, 1H), 2.62 (s, 3H), 2.86 (ddd, 1H, $J = 5.4, 10.7, 16.0$ Hz), 3.18 (ddd, 1H, $J = 5.4, 10.7, 16.0$ Hz), 3.66–3.90 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 4.00 (mc, 1H), 4.20 (mc, 1H), 4.69 (s, 1H), 5.79 (dd, 1H, $J = 5.7, 9.6$ Hz), 6.36 (d, 1H, $J = 0.8, 9.6$ Hz), 6.63 (d, 1H, $J = 4.1$ Hz), 6.71 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.44–7.58 (m, 3H), 7.67–7.72 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.18, 31.31, 34.65, 36.47, 38.84, 45.25, 46.12, 56.27, 64.80, 66.42, 94.07, 108.01, 112.93, 117.55, 122.95, 123.05, 127.14, 128.87, 129.60, 132.30, 137.59, 143.78, 146.05$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{S}$.</p> <p>11: farblose Kristalle, Schmp. 173–175 °C; $[\alpha]_D^{20} = -173.3$ ($c = 1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (dq, 1H, $J = 2.3, 12.8$ Hz), 1.50–1.56 (m, 2H), 1.64–1.71 (m, 2H), 1.88 (td, 1H, $J = 4.9, 12.3$ Hz), 2.19–2.24 (m, 2H), 2.36 (dd, 1H, $J = 5.4, 18.3$ Hz), 2.41 (s, 3H), 2.53 (dd, 1H, $J = 3.8, 12.2$ Hz), 3.00 (d, 1H, $J = 18.3$ Hz), 3.11 (dd, 1H, $J = 2.6, 5.4$ Hz), 3.79 (mc, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.88 (mc, 1H), 4.11 (mc, 1H), 4.18 (mc, 1H), 4.48 (s, 1H), 6.62 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 6.74 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.03, 22.20, 33.22, 36.33, 42.37, 42.73, 43.45, 47.02, 56.43, 59.46, 64.77, 66.28, 94.24, 108.44, 113.40, 118.51, 126.18, 128.98, 142.07, 146.39$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$.</p> <p>12: farblose Kristalle, Schmp. 157–159 °C; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0$ (s, 18H), 1.29–1.81 (m, 12H), 1.97 (mc, 2H), 2.62 (mc, 4H), 3.68 (s, 6H), 3.72 (s, 6H), 6.73 (s, 2H), 6.88 (d, 2H, $J = 1.6$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.35, 26.62, 27.53, 29.57, 31.61, 34.82, 55.85, 60.50, 80.23, 111.63, 127.70, 129.43, 130.90, 131.08, 134.92, 146.51, 151.59$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{Si}_2$.</p> | |
|---|--|

C-14 bestimmt. Die Krümmung des Phenanthrenons **5** bewirkt, daß die Vinylgruppe und das Bromatom bevorzugt an die konvexe Seite des Moleküls addiert werden. Stereospezifisch verläuft dann die Bildung der beiden Heterocyclen durch $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion und Radikalcyclisierung. Die Synthese kommt daher ohne chirale Hilfestellung seitens der Reagentien aus. Die Verwendung von Schutzgruppen, die nur als solche fungieren, ist auf ein Minimum (das C-6-Ethylenketal) beschränkt.

Eingegangen am 21. Juni 1996 [Z9249]

Stichworte: Cuprate • Morphin-Alkaloide • Totalsynthesen

- [1] Einen exzellenten Überblick über die Totalsynthese von Morphin-Alkaloiden bieten: a) T. Hudlicky, G. Butora, S. P. Fearnley, A. G. Gum, M. R. Stabile in *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol. 18 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1996**, S. 43; b) M. Maier in *Organic Synthesis Highlights II* (Hrsg.: H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**, S. 357; c) G. Szántay, G. Dörnyei in *The Alkaloids*, Vol. 45 (Hrsg.: G. A. Cordell, A. Brossi), Academic Press, New York, **1994**, S. 127.
- [2] a) C. Y. Hong, N. Kado, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11028; b) K. A. Parker, D. Focas, *ibid.* **1992**, *114*, 9688; c) M. A. Tius, M. A. Kerr, *ibid.* **1992**, *114*, 5959; d) J. E. Toth, P. R. Hamann, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4694; e) P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. Shell, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195.
- [3] a) *Organocopper Reagents, A Practical Approach* (Hrsg.: R. K. Taylor), Oxford University Press, **1994**; b) B. H. Lipshutz in *Organometallics in Synthesis*, Kap. 4 (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **1994**; c) B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135; d) P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1992**.
- [4] Alternativ wurden die Claisen- und [2,3]-Wittig-Umlagerung erfolgreich angewendet. Beide Wege konnten parallel zueinander verfolgt werden, da die konjugierte Addition an ein Alkenon erfolgt, das bei Reduktion den für die sigmatropen Umlagerungen nötigen Allylalkohol liefert.
- [5] R. Ghosh, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1944**, 506.
- [6] Flash-Chromatographie; Cellulosetriacetat von Merck, (Bestell-Nr. 16362); Methanol als Eluens; 0.5 g 5/200 g Cellulosetriacetat.
- [7] E. Nakamura in Lit. [3a]; b) S. Matsuzawa, Y. Horiguchi, E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 349; c) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6019.
- [8] J. Mulzer, J. W. Bats, D. Trauner, *Synlett*, eingereicht.
- [9] a) K. E. Harding, B. A. Clement, L. Moreno, J. Peter-Katalinic, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 940; b) P. M. Wege, R. D. Clark, C. H. Heathcock, *ibid.* **1976**, *41*, 3144.
- [10] a) M. Ihara, A. Katsumata, M. Egashira, S. Suzuki, Y. Tokunaga, K. Fukumoto, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5560; b) M. J. Chapdelaine, M. Hulce, *Org. React.* **1990**, *38*, 225.
- [11] T. K. Kawabata, P. A. Grieco, H.-L. Sham, H. Kim, J. Y. Jaw, S. Tu, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3347.
- [12] T. H. Chan, M. A. Brook, T. Chaly, *Synthesis* **1983**, 203.
- [13] T. Tsunoda, Y. Yamamiya, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1639.
- [14] T. Kametani, Y. Suzuki, T. Honda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 1372.
- [15] a) D. D. Weller, H. Rapoport, *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 1173; b) I. Ijima, J. Minamikawa, A. E. Jacobson, A. Brossi, K. C. Rice, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1463; c) K. C. Rice, *ibid.* **1980**, *45*, 3135.
- [16] J. Mulzer in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E21a, Kap. A.2.1 (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart **1995**, S. 91.
- [17] Vgl. Lit. [2a]: 14 Stufen (6.5%); Lit. [2b]: 13 Stufen (9.5%); Lit. [12c]: 9 Stufen (29%).

„Goldene“ Pyrazolatringe – Dreikernkomplexe, die bei Raumtemperatur columnare Mesophasen bilden**

Joaquín Barberá, Anabel Elduque, Raquel Giménez, Luis A. Oro* und José Luis Serrano*

Das Interesse an supramolekularen columnaren Verbindungen nimmt zu, da diese viele Eigenschaften aufweisen, die für die Photonik, die Elektronik und den Ionentransport erforderlich sind^[1]. Der Einbau von Metallatomen in mesogene Verbindun-

[*] Prof. J. L. Serrano, Dr. J. Barberá, R. Giménez
Dpto de Química Orgánica, Facultad de Ciencias-ICMA
Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009 Zaragoza (Spanien)
Telefax: Int. +76/761209
E-mail: bros@msf.unizar.es
Prof. L. A. Oro, Dr. A. Elduque
Dpto de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias-ICMA
Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009 Zaragoza (Spanien)
Telefax: Int. +76/761143
E-mail: oro@msf.unizar.es

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Proyecto MAT93-0104 und MAT94-0717-CO2-01) und der Diputación General de Aragón (Forschungsspendium für R. G.) gefördert.

gen war eine Erweiterung auf dem Gebiet der columnaren Flüssigkristalle^[2] und führte zugleich zu neuen Eigenschaften, die auf die Metallatome zurückzuführen sind, wie Farbe, leichte Polarisierbarkeit, Paramagnetismus etc. Wir haben uns in der Vergangenheit mit der Herstellung mesogener Pyrazole beschäftigt. Ursprünglich wollten wir columnare Phasen, die Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen, herstellen (Schema 1, **A** und **B**). Im Fall von Pyrazolen schlug dieser Plan allerdings fehl^[3], und es war notwendig, die Dimerisierung durch kovalente Bindungen wie in **C** zu erzwingen^[4].

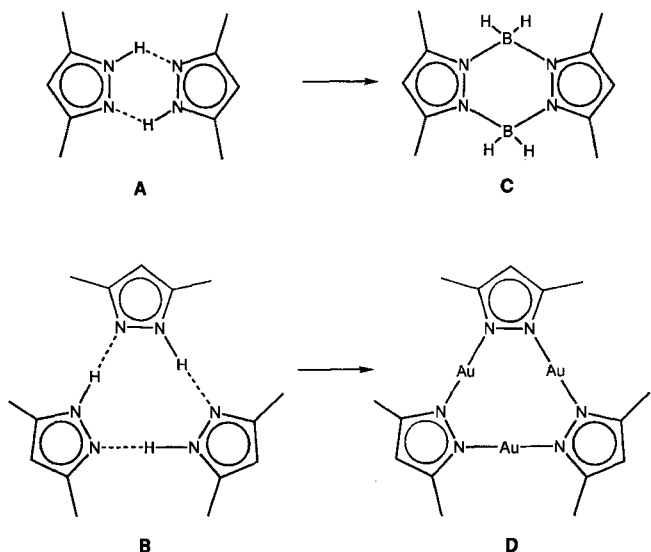
Im Fall der Trimere **B** beschlossen wir in Anlehnung an frühere Untersuchungen, neuartige mesogene Goldverbindungen vom Typ **D** herzustellen, da die Münzmetalle dafür bekannt

sind, Trimere wie $[M(pz)]_3$ (pz = Liganden vom Pyrazolat-Typ) zu bilden^[5]. Diese Komplexe könnten neuartige supramolekulare Strukturen und interessante Reaktivitäten aufweisen^[5a, 6].

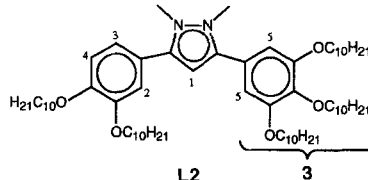
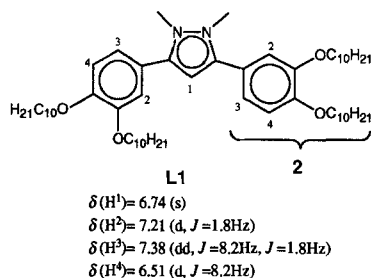
Zwar sind mesogene Komplexe mit unterschiedlichen Liganden und Metallen beschrieben, allerdings keine columnaren Strukturen mit Dreikernkomplexen oder Goldatomen. Wir berichten hier über den ersten Komplex mit drei Goldatomen, der bei Raumtemperatur eine hexagonale columnare Mesophase bildet.

Kaliumsalze der nichtmesogenen Pyrazolatliganden, die sich von 3,5-Bis-(3',4'-di-*n*-decyloxyphenyl)pyrazol **L1** und 3-(3',4',5'-Tri-*n*-decyloxyphenyl)-5-(3'',4''-di-*n*-decyloxyphenyl)pyrazol **L2** ableiten, reagieren mit $[AuCl(tht)]$, tht = Tetrahydrothiophen, zu den Dreikernkomplexen **C1** und **C2**. Die Nuclearität der Komplexe wurde durch Molekülmassenbestimmung und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt. Über verwandte trinucleare Goldpyrazolate wurde schon früher berichtet^[5].

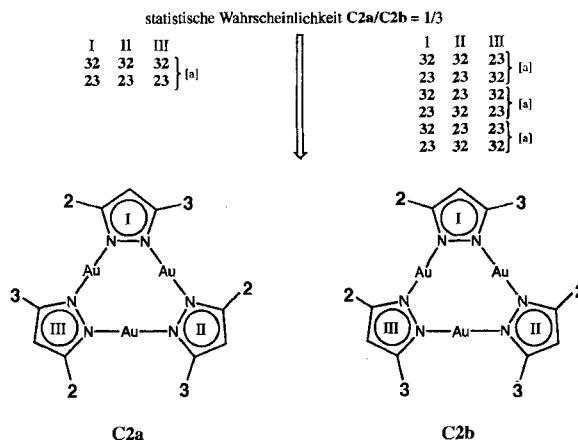
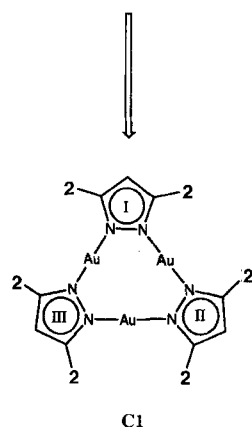
Die Komplexe **C1** und **C2** bilden hexagonale columnare Mesophasen. Diese wurden lichtmikroskopisch, mit der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) und durch Röntgenbeugung untersucht. Die wichtigsten Daten, die dabei erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Verbindung **C1** schmilzt bei 59 °C unter Bildung der columnaren Phase, der Klärpunkt liegt bei 64 °C. Die frisch hergestellte Verbindung **C2** weist die gleiche Mesophase bei Raumtemperatur auf und wird bei 59 °C isotrop. Beim Übergang von der isotropen Flüssigkeit zur Mesophase kann während des Abkühlprozesses eine leichte Hysterese festgestellt werden (etwa 9 bzw. 4 K). In beiden Fällen bleibt die Mesophase bis -30 °C erhalten. Verbindung **C1** kristallisiert allerdings nach fünf oder sechs Stunden bei Raumtemperatur. Verbindung **C2** ist mehrere Wochen als hexagonale Mesophase haltbar; erst dann setzt eine sehr langsame Kristallisation ein. Die Texturen können lichtmikroskopisch mit polarisiertem Licht untersucht werden und sind fächerförmig (Abb. 1), was für hexagonale columnare Mesophasen charakteristisch ist.



Schema 1.



$\delta(H^1) = 6.74$ (s), 6.77 (s), 6.75 (s), 6.79 (s)
 $\delta(H^2) = 7.18$ (d, $J = 2$ Hz), 7.21 (d, $J = 2$ Hz), 7.22 (d, $J = 2$ Hz), 7.26 (d, $J = 2$ Hz)
 $\delta(H^3) = 7.37$ -7.44 (m)
 $\delta(H^4) = 6.44$ (d, $J = 8.4$ Hz), 6.45 (d, $J = 8.4$ Hz), 6.51 (d, $J = 8.4$ Hz), 6.52 (d, $J = 8.4$ Hz)
 $\delta(H^5) = 6.96$ (s), 6.98 (s), 7.05 (s), 7.06 (s)



Schema 2. Zuordnung der 1H -NMR-Signale der aromatischen Protonen in den Komplexen **C1** sowie **C2a** und **C2b** und statistische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Isomere von Verbindung **C2**. [a] Die mit diesen statistischen Wahrscheinlichkeiten auftretenden Produkte sind strukturell äquivalent.

Tabelle 1. Optische und thermische Eigenschaften der Komplexe **C1** und **C2** sowie Röntgenbeugungsparameter der Mesophasen.

| Verb. | mesomorphe Eigenschaften [a] | a [b] |
|-----------|--------------------------------------|-------|
| C1 | C 59 (112.1) [c] D_{hd} 64 (2.8) I | 32.4 |
| | - [d] D_{hd} 55 (2.2) I | |
| C2 | C 36 [e] D_{hd} 59 (5.8) I | 31.7 |
| | - [d] D_{hd} 55 (4.8) I | |

[a] C, kristalline Phase; D_{hd} , ungeordnete hexagonale columnare Phase (ungeordnet heißt, daß keine Periodizität entlang der Säulenhauptachse auftritt); I, isotrope Phase; T [°C] (ΔH [kJ mol⁻¹]). Temperaturen geben den Beginn des Übergangs an; Heiz- und Abkühlgeschwindigkeiten 10 K min⁻¹. [b] Intercolumnarer Parameter [Å]. [c] Dieser Übergang findet nur beim erstmaligen Erhitzen statt. [d] Abkühlungs-scan, die D_{hd} -Phase bleibt unverändert bei -30 °C. [e] Dieser Übergang findet nur statt, wenn die Verbindung mehrere Wochen, nachdem sie erhalten wurde, erstmalig erhitzt wird. Die Enthalpie konnte nicht gemessen werden, da die Probe nicht vollständig kristallin war.



Abb. 1. Fächerförmige Textur der D_{hd} -Phase von Verbindung **C1** bei 20 °C zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren.

Um mehr Informationen über die Strukturen der unterschiedlichen Phasen von **C1** und **C2** zu erhalten, wurden die Mesophasen beider Verbindungen sowie die kristalline Phase von **C1** bei Raumtemperatur durch Röntgenbeugung analysiert. Die feste Phase von **C2** konnte nicht untersucht werden, da sie nicht vollständig kristallisierte. Die Röntgenbeugungsmuster der Mesophasen beider Verbindungen enthalten einen Satz scharfer Peaks im Bereich kleiner Winkel mit reziproken Abständen im Verhältnis 1:√3:√4:√7. Diese Peaks sind die (1 0)-, (1 1)-, (2 0)- und (2 1)-Reflexe eines zweidimensionalen hexagonalen Netzwerks mit der Gitterkonstante $a = 32.4$ Å für **C1** und 31.7 Å für **C2** (vgl. Tabelle 1). Dies ist in Einklang mit einer hexagonalen columnaren Mesophase, bei der die Säulenhauptachsen an den Knotenpunkten des zweidimensionalen Netzwerks auftreten und in Richtung der c -Achse orientiert sind. Da keine weiteren Peaks im Röntgenbeugungsmuster vorhanden sind, kann eine Periodizität entlang der „Säulen“ ausgeschlossen werden. Demnach ist kein Reflex mit dem Miller-Index $l \neq 0$ festzustellen, und im Bereich großer Winkel tritt nur ein breiter, diffuser Halo bei 4.4 Å auf, der auf die gemittelte Korrelation zwischen gestapelten Makrocyclen und aliphatischen Ketten über kleine Abstände zurückzuführen ist.

Die feste Phase der Verbindung **C1** liefert ein komplexeres Röntgenbeugungsmuster mit einer Vielzahl von Peaks, das leicht einem dreidimensionalen C -zentrierten orthorhombischen Netzwerk mit den Zellparametern $a = 28.5$, $b = 66$, $c = 9.4$ Å zugeordnet werden kann. Für vier Moleküle ($Z = 4$) in der Elementarzelle beträgt die berechnete Dichte für diese Struktur 1.17 g cm⁻³. Die Fläche, die ein Molekül in dieser Struktur einnimmt, beträgt $28.5 \times 66/2 = 940$ Å² und ist damit ähnlich der Fläche pro Molekül in der Mesophase $32.4 \times 32.4 \times \sqrt{3}/2 = 909$ Å². Dies ist ebenso ein Hinweis auf eine Stapelung der Moleküle entlang der c -Achse im festen Zustand wie

die Tatsache, daß der Parameter c viel kleiner ist als a und b . Da die Elementarzelle C -zentriert ist, befinden sich zwei Moleküle bei 0,0,0 und 1/2,1/2,0. Sind die anderen beiden bei $z = 1/2$ lokalisiert, beträgt der Stapelabstand $9.4/2 = 4.7$ Å, ein typischer intermolekularer Abstand in scheibenförmigen Molekülen^[7]. Die Duplizität des c -Parameters kann anhand der Struktur des Einkristalls des analogen Goldkomplexes ohne die aliphatischen Ketten, die von Fackler et al.^[5c] bestimmt wurde, plausibel erklärt werden: Es liegt eine korrelierte Organisation vor, in der dicht gestapelte benachbarte Makrocyclen so gegeneinander verdreht sind, daß sich die Goldatome eines Moleküls auf den Pyrazolringen des darunter liegenden Nachbarn befinden, während das übernächste Molekül (mit einem Abstand von 9.4 Å entlang der c -Achse) wieder die gleiche Orientierung aufweist. Alle Versuche, Einkristalle der Verbindung **C1** zu züchten, schlugen fehl.

Beim Vergleich der Zellparameter wird deutlich, daß der Übergang von der kristallinen zur Flüssigkristallphase der Verbindung **C1** als eine Verzerrung der ab -Ebene angesehen werden kann (vgl. Abb. 2) mit gleichzeitigem Verlust der periodischen Ordnung über einen weiten Bereich entlang der c -Achse.

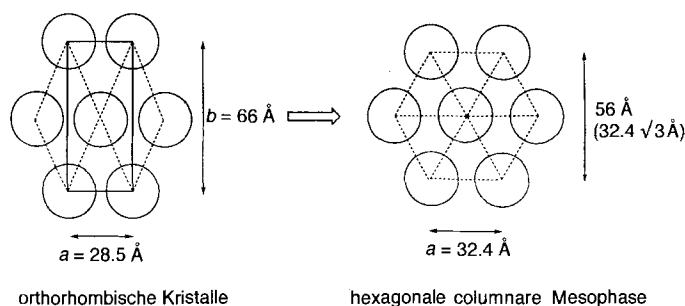


Abb. 2. Schematischer Ablauf des Übergangs von der festen zur Mesophase in der ab -Ebene der Verbindung **C1**; Blick entlang der c -Achse. Der Übergang hat eine Dehnung des orthorhombischen Gitters entlang der a -Achse und eine Stauchung entlang der b -Achse zur Folge; das Verhältnis b/a wird $\sqrt{3}$ (charakteristisch für hexagonale Struktur).

Das unterschiedliche mesogene Verhalten von **C1** und **C2** kann anhand ihrer Struktureigenschaften erklärt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **C1** deutet auf die Bildung nur eines Isomers hin, eine Folge der freien Drehbarkeit um die C(Pyrazol)-C(Benzol)-Bindung in Lösung. Nur ein Typ eines aromatischen Rings konnte nachgewiesen werden. Die Verbindung **C2**, die zwei unterschiedlich substituierte aromatische Substituenten an den Pyrazolatgruppen trägt, weist dagegen ein komplizierteres ¹H-NMR-Spektrum auf. Vier Signale wurden für jedes der unterschiedlichen Wasserstoffatome des Pyrazolat-zentrums und der Phenylringe gefunden (Schema 2). Erstaunlicherweise weisen die vier Signale ähnliche Intensitäten auf. Die Spektren sind in Einklang mit dem Vorliegen von zwei Isomeren, **C2a** und **C2b**, im Verhältnis 1:3. Isomer **C2a** hat D_{3h} -Symmetrie; die Substituenten **2** und **3** an den Pyrazolatringen sind damit magnetisch äquivalent. Allerdings sind die Pyrazolat-substituenten in Isomer **C2b** asymmetrisch angeordnet, so daß drei Geometrien möglich sind (Schema 2).

Da die beiden Isomere in unterschiedlichen Verhältnissen vorliegen, wird die Wechselwirkung zwischen den Molekülen behindert. Diese Wechselwirkung ist allerdings notwendig, um den kristallinen Zustand herbeizuführen, so daß Verbindung **C2** lange Zeit als Mesophase bei Raumtemperatur beständig ist. Verbindung **C1**, die nur in Form eines Isomers vorliegt und weniger aliphatische Kettenenden hat, kristallisiert dagegen leichter,

schmilzt bei 59 °C und existiert nur in einem engen Temperaturbereich während des Erhitzens als Mesophase.

Studien zur Reaktivität dieser trinuclearen Verbindungen zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen und zur Synthese neuer Substanzen mit D_{3h} -Symmetrie (die für die nichtlineare Optik interessant sind) werden zur Zeit durchgeführt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff mit Schlenk-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und frisch destilliert. $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ [8], **L1** und **L2** wurden nach bekannten Methoden hergestellt [3].

C1: Eine Lösung von **K-L1** – (in situ hergestellt durch Reaktion von 263 mg (0.312 mmol) **L1** in Aceton (20 mL) mit **KOH** in Methanol (1 mL, 0.309 M) – wurde tropfenweise einer Suspension von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (100 mg, 0.312 mmol) in Aceton (10 mL) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach Zugabe von Hexan (10 mL) und Filtration über Kieselgur wurde eine farblose Lösung erhalten. Die Lösung wurde auf ca. 1 mL eingedunstet und eine Mischung aus Ether (1 mL) und Methanol (10 mL) zugefügt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. **C1** wurde durch Säulenchromatographie (Hexan/Dichlormethan, 4/1) gereinigt; es wurde ein farbloses mikrokristallines Produkt erhalten. Ausbeute: 40%. Passende Elementaranalyse für $\text{C}_{165}\text{H}_{273}\text{N}_6\text{Au}_3\text{O}_{12}$: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 55 °C): δ = 0.83–0.87 (m, 36H), 1.24–1.47 (m, 168H), 1.70–1.80 (m, 24H), 3.74 (t, J = 6.4 Hz, 12H), 3.92 (t, J = 6.4 Hz, 12H), 6.51 (d, J = 8.2 Hz, 6H, H4), 6.74 (s, 3H, H1), 7.21 (d, J = 1.8 Hz, 6H, H2), 7.38 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.8 Hz, 6H, H3); IR (Nujol, NaCl-Pille): ν (C=N und ArC=C) = 1607, 1589, 1528, 1501 cm^{-1} ; ν (C=O) = 1261 cm^{-1} ; MS (FAB⁺): m/z : 3123 ($[\text{M}-1]^+$); M_r (ber.) = 3124.0, M_r (gef.) = 3020.0.

C2 wurde analog zu **C1** hergestellt; ausgehend von **L2** (312 mg, 0.312 mmol), **KOH**/MeOH (1 mL, 0.309 M) und $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (100 mg, 0.312 mmol) wurde ein farbloses wachsartiges Produkt erhalten. Ausbeute: 35%. Passende Elementaranalyse für $\text{C}_{195}\text{H}_{333}\text{N}_6\text{Au}_3\text{O}_{15}$: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 55 °C): δ = 0.84–0.89 (m, 45H), 1.26–1.49 (m, 210H), 1.65–1.79 (m, 30H), 3.59–3.92 (4t, 30H), 6.44, 6.45, 6.51, 6.52 (4d, J = 8.4 Hz, 3H, H4), 6.74, 6.75, 6.77, 6.79 (4s, 3H, H1), 6.96, 6.98, 7.05, 7.06 (4s, 6H, H5), 7.18, 7.21, 7.22, 7.26 (d, J = 2 Hz, 3H, H2), 7.37–7.44 (m, 3H, H3); IR (Nujol, NaCl-Pille): ν (C=N und ArC=C) = 1586, 1524, 1494 cm^{-1} ; ν (C=O) = 1259, 1239 cm^{-1} ; MS (FAB⁺): m/z : 3593 (M^+); M_r (ber.) = 3592.8, M_r (gef.) = 3432.8.

Eingegangen am 17. Juni 1996 [Z 9235]

Stichworte: Flüssigkristalle • Goldverbindungen • Metallomesogene

- [1] a) B. Ros in *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, 1996, Kap. 11; b) *Organic Materials for Photonics* (Hrsg.: G. Zerbi), North Holland, Amsterdam, 1993; c) M. Matsumoto, H. Tachibana, T. Nakamura in *Organic Conductors: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: J. S. Farges), Marcel Dekker, New York, 1994, Kap. 16; d) P. Di Marco, G. Giro, *ibid.* Kap. 17; e) *Molecular Electronics Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Marcel Dekker, New York, 1982.
- [2] a) J. Barberá in *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, 1996, Kap. 4; b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 117, 2215; c) D. W. Bruce in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, 1992; d) A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* 1991, 103, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 375.
- [3] J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.* 1992, 11, 887.
- [4] J. Barberá, R. Giménez, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* 1994, 6, 470.
- [5] a) G. Minghetti, G. Banditelli, F. Bonati, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 658; b) B. Bovio, F. Bonati, G. Banditelli, *Inorg. Chim. Acta* 1984, 87, 25; c) H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 26.
- [6] a) F. Bonati, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* 1973, 60, C43; b) R. G. Raptis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5003.
- [7] A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.* 1983, 80, 149.
- [8] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* 1989, 26, 85.

Alkylidinwolframverbindungen, die an planaren Oberflächen mit vier Sauerstoffatomen verankert sind: erschöpfende Alkylierung eines Calixarenwolframkomplexes**

Luca Giannini, Euro Solari, Antonio Zanotti-Gerosa, Carlo Floriani*, Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Die Alkylidinmetall-Funktionalität hat in der organischen Synthese und hauptsächlich in der Katalyse besondere Bedeutung^[1]. Verwendet worden ist sie in Verbindungen mit unterschiedlichen metallhaltigen Fragmenten, wobei wegen der Reaktivität und der Katalyseeigenschaften besonders Metalle der sechsten Gruppe bevorzugt wurden, deren weitere Liganden Alkoxygruppen waren^[2]. In diesem Zusammenhang wurde solchen Liganden große Aufmerksamkeit zuteil, die einer sauerstoffhaltigen Oberfläche ähneln^[3]. Um zu Modellverbindungen zu gelangen, die an Oxokomplexe^[4, 5] gebundene Alkylidinmetallgruppen aufweisen, funktionalisierten wir einen Metall-Calix[4]arenkomplex. Als Reaktant verwendeten wir $[\text{cis-Cl}_2\text{W}(\text{calix}[4]\text{aren})]$ **1**^[5c]. Bei unseren Untersuchungen stellten wir fest, daß **1** zu $[\text{trans-Cl}_2\text{W}(\text{calix}[4]\text{aren})]$ **2** isomerisiert, so daß **2** nunmehr selektiv synthetisiert werden kann. Diese Art von Isomerisierung wird von Lewis-Säuren unterstützt (WCl_6 im Überschuß, AlCl_3). Die Struktur von **2** wurde sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Alkyliert man **1** (Schema 1) mit einem geeigneten Reagens im Verhältnis 1:3 erhält man problemlos das Alkylidinderivat. War das Metall/Alkylierungsreagens-Verhältnis niedriger, wurden Mischungen reduzierter und alkylierter Produkte erhalten, die derzeit untersucht werden. Die Reaktion ist vom Alkylsubstituenten und von der Art des Alkylierungsreagens unabhängig. Sowohl für den Reaktionsweg (α -Eliminierung versus Reduktion) als auch bei der Trennung der entstehenden Magnesium- und Lithiumhalogenide spielte das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Die Reaktion verlief über eine doppelte α -Eliminierung, die anscheinend nicht auf der Alkyl- oder der Alkyldenstufe angehalten werden kann^[6].

Die Komplexe **3–5** sind vollständig charakterisiert worden; **3**^[7] und **4** wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Struktur von **3** besteht aus dem $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{calix}[4]\text{aren})]$ -Anion (Abb. 1) und dem zentrosymmetrischen $[\text{Mg}(\text{py})_6]^{2+}$ -Ion. Es sind zwei weitere Pyridinmoleküle in der Elementarzelle vorhanden, wovon sich eins im Hohlraum des Calix[4]arens befindet. Die aromatischen an O1, O2, O3 und O4 gebundenen Ringe wurden mit A, B, C bzw. D bezeichnet. Das Wolframzentrum ist quadratisch-pyramidal von den vier O-Atomen des Calix[4]arens an der Grundfläche der Pyramide und vom C-Atom C45 des Phenylalkylidinliganden an der Spitze umgeben. Die W-C45-Bindung hat Dreifachbindungscharakter (1.722(7) Å)^[8] und bildet mit der auf der planaren O₄-Fläche stehenden Normalen einen Winkel von 1.9(3)°. Das Wolframzentrum ist um 0.328(1) Å aus der O₄-Ebene in Richtung von C45 verschoben. Die W-O-Bindungslängen, die in einem engen Bereich liegen,

[*] Prof. Dr. C. Floriani, L. Giannini, Dr. E. Solari, Dr. A. Zanotti-Gerosa
Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
BCH 3307, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. +21/692 3905

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
Dipartimento di Chimica, Università di Parma
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Grant Nr. 20-40268.94) und von Ciba-Geigy SA (Basel, Schweiz) unterstützt.