

**Stichworte:** Bindungstheorie • Cluster • Gemischtvalente Verbindungen • Nickel • S-Liganden

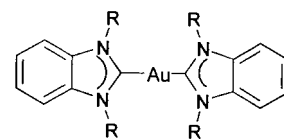
- [1] I. Dance, K. Fisher, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637.  
 [2] D. Fenske, H. Krautscheid, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 321.  
 [3] D. Fenske, A. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 307.  
 [4] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenel, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993.  
 [5] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 61.  
 [6] A. Müller, G. Henkel, *Chem. Commun.* **1996**, 1005.  
 [7] *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg. J. R. Lancaster), VCH, Weinheim **1988**.  
 [8] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.  
 [9] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.  
 [10] D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99.  
 [11] a) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29; b) D. M. P. Mingos, T. Slee, Z. Lin, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 383.  
 [12] B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1251.  
 [13] R. B. King, *Chemical Application of Topological and Graph Theory*, Elsevier, Amsterdam, **1983**.  
 [14] P. Alemany, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8290.  
 [15] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.  
 [16] Single-point-Rechnungen an  $[\text{Ni}_5(\mu_4\text{-S})(\mu_2\text{-SH})_5]^-$  mit der experimentell bestimmten Struktur wurden auf dem RHF-Niveau durchgeführt. Für Schwefel und Wasserstoff wurde der 6-31G\*-Basissatz und für Nickel ein effektives Rumpfpotential (effective core potential, ECP) mit dem LanL2DZ-Basissatz verwendet. Bei den Rechnungen an  $[\text{Ni}_{20}(\mu_5\text{-Se})_2(\mu_4\text{-Se})_{10}(\mu_2\text{-SeH})_{10}]^-$  wurde sowohl für Nickel als auch für Selen ein ECP mit dem LanL2MB-Basissatz verwendet.  
 [17] G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 657.  
 [18] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *80*, L31.  
 [19] K. Matsumoto, H. Nakano, S. Ooi, *Chem. Lett.* **1988**, 828.  
 [20] C. L. Cahill, K. Tan, R. Novoseller, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1996**, 1677.

## Eine einfache Synthese ungewöhnlicher flüssigkristalliner Gold(I)-dicarbene\*\*

Kwang Ming Lee, Ching Kuan Lee und Ivan J. B. Lin\*

Die über schwache Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen vermittelte Selbstorganisation von Molekülen zu supramolekularen Aggregaten ist in den letzten Jahren zu einer wichtigen Forschungsrichtung geworden.<sup>[1]</sup> Flüssigkristalle (liquid crystals, LCs) sind ein Aspekt dieses Themas.<sup>[2]</sup> Metallhaltige Flüssigkristalle (Metallomesogene, MLCs) weisen zusätzliche Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Struktur und Eigenschaften wie Farbe und Polarisierbarkeit auf.<sup>[3]</sup> Das Design stabiler MLCs bleibt eine Herausforderung. Viele MLCs zersetzen sich am Klärpunkt, so daß ihre Anwendbarkeit begrenzt ist. Wir beschäftigen uns mit dem chemischen Verhalten von Gold(I). Gold(I)-Verbindungen werden in der Medizin verwendet, sie haben bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften, und aurophile Wechselwirkungen sind wichtig für den Aufbau su-

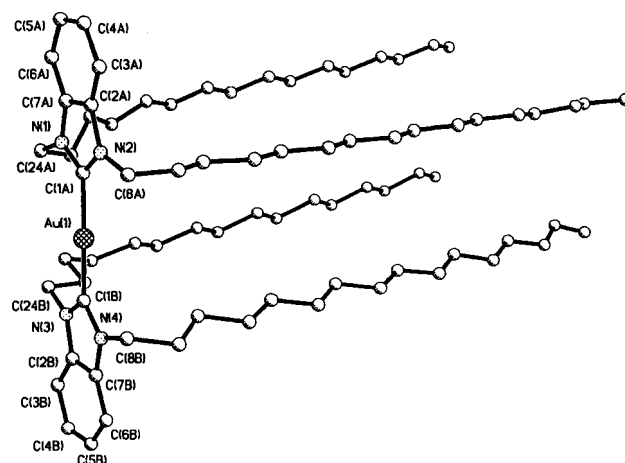
pramolekularer Aggregate. Diese Gründe und die inhärente thermische Stabilität von 1,3-disubstituierten Imidazol-2-yliden(imy)-Metall-Komplexen ließen uns die Synthese flüssigkristalliner Bis(1,3-dialkylbenzimidazol-2-yliden)gold(I)-bromide  $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{-bimy})_2\text{Au}]\text{Br}$  ( $n = 12, 14, 16$ ) **1** lohnend erscheinen.



$[(\text{R})_2\text{-bimy})_2\text{Au}]\text{Br}$  **1** ( $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 12, 14, 16$ ),

Gold(I)-carbene wurden über Methoden wie die Addition von Alkoholen oder Aminen an koordinierte Isocyanide,<sup>[4a, b]</sup> Carbenttransfer von Wolframkomplexen,<sup>[4c]</sup> Alkylierung von Gold(I)-2-pyridin oder Gold(I)-2-thiazol<sup>[4d]</sup> oder andere unerwartete Reaktionen hergestellt.<sup>[4e]</sup> Bei diesen Umsetzungen wurden Basen wie KOBu, NaH oder LiBu verwendet, die Lösungsmittel mußten getrocknet und die Reaktionen mußten unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Zunächst versuchten wir, die Verbindungen **1** durch Reaktion von 1,3-Dialkylbenzimidazolozolium $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{-bim}]^+$ -Salzen mit AgOAc, NaH oder LiBu in wasserfreien THF darzustellen. Die Ausbeuten waren aber gering und es war Vorsicht geboten, um Zersetzungsreaktionen zu vermeiden. In den letzten zehn Jahren haben wir die Phasentransferkatalyse (PTC) für die Synthese von Metall-Yliden<sup>[5]</sup> und die Hydrolyse von Pt-dppm-Komplexen (dppm =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) genutzt.<sup>[6]</sup> Die Idee, die PTC auch für die Darstellung von **1** zu verwenden, erschien logisch. Es stellte sich heraus, daß die PTC einen hervorragenden Zugang zu **1** bietet. So führt die Behandlung von  $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$  mit  $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{-bim}]\text{Br}$  ( $n = 12, 14, 16$ ) unter PTC/ $\text{OH}^-$ -Bedingungen zur Bildung von **1** in Ausbeuten  $> 80\%$ .

Die Struktur<sup>[7]</sup> des Kations  $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{-bimy})_2\text{Au}]^+$  im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Jedes Molekülkation hat vier Alkylketten, die „senkrecht“ zu den bimy-Ringen angeordnet



sind und alle in dieselbe Richtung zeigen, was nicht notwendigerweise der Fall sein muß, wie die Beispiele von Pyridiniumsalzen<sup>[8]</sup> und eines Cyaninfarbstoffs zeigen.<sup>[9]</sup> Betrachtet man die Ebene, die von zwei bimy-Ringen und einem Goldatom gebildet wird, als „Tischfläche“, so ähnelt die Molekülgeometrie des Kations einem Tisch mit vier leicht deformierten Beinen. Jede Tischfläche bildet Br...O-Brücken, was zu einer fischgrätenartigen Anordnung in der Ebene führt. Die Verzahnung zweier solcher Ebenen mit sich durchdringenden Alkylketten ergibt eine Doppelschicht mit einer Dicke von ca. 22 Å. Die Stapelung dieser Doppelschichten führt zu einer lamellaren Struktur (Abb. 2) mit einem Wiederholungsabstand von ca. 26 Å und ei-

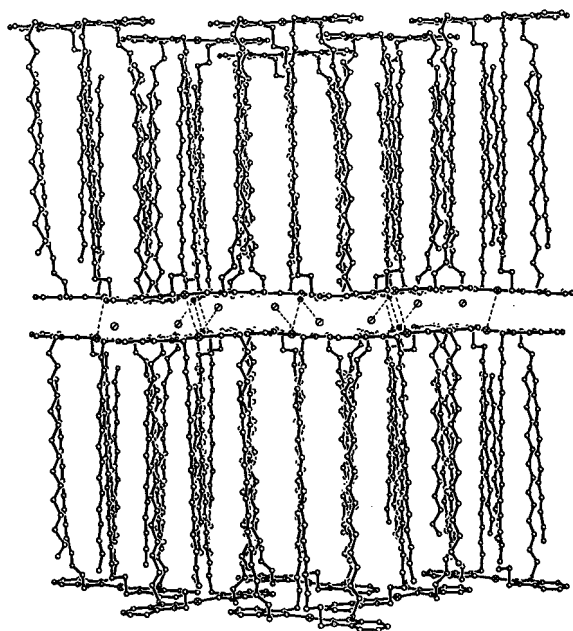


Abb. 2. Die Stapelung der Doppelschichtstruktur von **1** ( $n = 16$ ).

nem Au...Au-Abstand von 3.66 Å. Blickt man entlang der Ebenennormalen, also entlang der *c*-Achse, so weisen die Tischflächen eine kolumnare Stapelung auf. Zwei der vier Alkylketten eines Kations sind stärker verformt, um so eine bessere Packung und stärkere hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den sich durchdringenden Ketten zu ermöglichen. Über die Strukturen von Bis(imy)-Gold-Verbindungen mit kurzen *N*-Alkylketten und Au-Au-Abstände von 3.37 und 3.23 Å wurde berichtet.<sup>[10]</sup>

Es gibt nur wenige Beispiele für Gold(1)-MLCs.<sup>[11]</sup> Die Temperaturen für den Übergang dieser Gold(1)-MLCs in die flüssigkristalline Phase liegen jedoch hoch, die Temperaturbereiche der Mesophase sind eng und die thermische Stabilität dieser Komplexe ist gering. Die hier vorgestellten ionischen Golddicarbene hingegen haben relativ niedrige Übergangstemperaturen (Tabelle 1, bestimmt mit der Differenzkalometrie) und hohe thermische Stabilitäten. Bei der Verbindung **1** mit  $n = 14$  zum Bei-

spiel erfolgt der Übergang vom Kristall (K) zur LC-Phase bei 93 °C (beim Aufheizen, bei 76 °C beim Abkühlen), und die Mesophase hat einen Temperaturbereich von 70 K; die Zersetzung findet erst oberhalb 240 °C statt. Die mesomorphe Struktur von **1** ( $n = 14$ ) wurde mit Röntgenbeugung (XRD) und optischer Polarisationsmikroskopie (OPM) untersucht. Das Röntgenbeugungsmuster einer nichtorientierten LC-Phase zeigt deutlich eine Folge intensiver Reflexe und zusätzlich eine Gruppe weiterer schwacher Signale bei einem Beugungswinkel von  $9^\circ 2\theta$  (Abb. 3). Die erste Reflexgruppe spiegelt die Stapelperiodizität

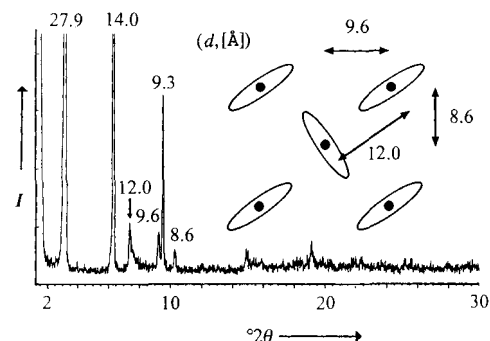


Abb. 3. Röntgenbeugungsdiagramm von **1** ( $n = 14$ ) bei 120 °C, das die Ordnung in der Abfolge der Schichten und die Ordnung innerhalb der Schichten anzeigt. Eine schematische Darstellung der letztgenannten Ordnung ist ebenfalls gezeigt.

der Schichten wider, während die zweite eine Ordnung der Moleküle innerhalb der Schichten anzeigt. Die starken Reflexe ergeben einen Schichtabstand von 27.9 Å. Die drei schwachen Reflexe bei *d*-Werten von 12.0, 9.6 und 8.6 Å rühren von der fischgrätenartigen Anordnung in den Schichten (Abb. 3) her. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchung weisen somit darauf hin, daß die mesomorphe Struktur von **1** ( $n = 14$ ) eine Schichtstruktur mit Ordnung in den Schichten ist, also eine lamellare  $\beta$ -Phase. Die bei 160 °C an dieser Mesophase durchgeführte OPM-Untersuchung zeigt unregelmäßig geformte Dendriten, die nach weiterem Abkühlen auf 140 °C eine Mosaiktextur (Abb. 4) ausbilden, wie sie für eine lamellare  $\beta$ -Phase typisch ist. Die so aus XRD und OPM abgeleitete Mesophase ähnelt der von 1,2,ψ,ω-*n*-Alkanetraolen.<sup>[12]</sup>

Wir haben unter sehr milden PTC/OH<sup>-</sup>-Bedingungen flüssigkristalline Golddicarbene hergestellt. Die Leichtigkeit, mit der sich Goldcarbene bilden, legt die Möglichkeit nahe, daß Metallcarbene auch unter physiologischen Bedingungen entstehen könnten. Die hier vorgestellten thermisch stabilen und hochgeordneten flüssigkristallinen Verbindungen sind die ersten Gold(1)-dicarbene, die eine lamellare  $\beta$ -Mesophase aufweisen.

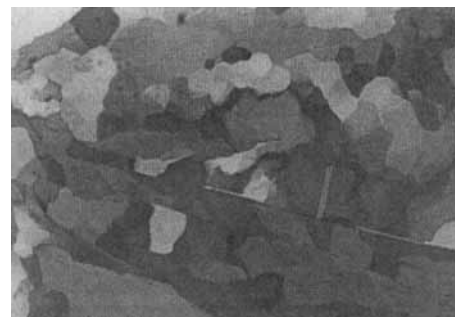


Abb. 4. Die Mosaiktextur von **1** ( $n = 14$ ) bei 140 °C.

Tabelle 1. Übergangstemperaturen [°C] der Komplexe **1** mit  $n = 12, 14, 16$ ; in Klammern:  $\Delta H$  [kJ mol<sup>-1</sup>]; K: kristalline Phase, M: Mesophase, I: isotrope Flüssigkeit.

<i>n</i>	K		M		I
16	•	102 (118.2)	•	155 (27.1)	•
14	•	93 (100.9)	•	162 (31.1)	•
12	•	92 (48.0)	•	152 (11.4)	•

Diese bildet sich aufgrund der ungewöhnlichen Verzahnung der langen Alkylketten. Die Bildung dieser Mesophase resultiert aus einem Kompromiß zwischen aromatischen  $\pi$ -Wechselwirkungen, hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylketten und durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten Kräften zwischen den Anionen und C-H-Wasserstoffatomen. Momentan beschäftigen wir uns damit, Derivate von bimy- und imy-Salzen – unter anderem mit chiralen Anionen oder *N*-Alkylketten – einzuführen, um so ferroelektrische Systeme zu erzeugen.

# Experimentelles

**1** ( $n = 16$ )  $\cdot$  H<sub>2</sub>O: Einer Lösung von [(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>-bim]Br (0.44 g, 0.68 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) wurde zunächst Au(SMe<sub>2</sub>)Cl (0.10 g, 0.34 mmol), dann Cetyltrimethylammoniumbromid (0.02 mmol) und schließlich wäßrige NaOH (0.25 N, 4 mL) hinzugefügt. Nach 5 h Rühren wurde die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung vom Wasser abgetrennt und zu einer Lösung von LiBr (0.12 g, 0.68 mmol) in Ethanol (95%, 10 mL) gegeben. Die vereinigten Lösungen wurden weitere 30 min gerührt und das Lösungsmittelgemisch dann an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der weiße Festkörper wurde mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (95%) lieferte ein weißes Produkt mit einer Ausbeute > 80%. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Eindampfen der oben beschriebenen Lösung erhalten. Elementaranalyse ber. für C<sub>78</sub>H<sub>142</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Au: C 65.67, H 10.02, N 3.92; gef. C 65.71, H 10.10, N 4.00. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.8 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.2–1.4 (m, 104H, CH<sub>2</sub>), 2.0 (m, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.65 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 7.50 und 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 4H, CH). **1** ( $n = 12$ ): Elementaranalyse ber. für C<sub>62</sub>H<sub>110</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Au: C 61.83, H 9.21, N 4.65; gef. C 62.15, H 8.90, N 4.71. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.20–1.39 (m, 96H, CH<sub>2</sub>), 2.0 (m, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.64 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 7.49 und 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 4H, CH). **1** ( $n = 14$ ): Elementaranalyse ber. für C<sub>70</sub>H<sub>126</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Au: C 63.86, H 9.65, N 4.26; gef. C 63.89, H 9.66, N 4.31. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.20–1.43 (m, 88H, CH<sub>2</sub>), 2.03 (m, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.65 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 7.50 und 7.61 (dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 4H, CH).

Eingegangen am 7. Februar,  
veränderte Fassung am 29. April 1997 [Z 10088]

**Stichworte:** Carbenkomplexe · Flüssigkristalle · Gold · Phasentransferkatalyse

- [9] D. L. Smith, H. R. Luss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 2793.
- [10] J. F. Britten, C. J. L. Lock, Z. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 1600.
- [11] a) T. Kaharu, R. Ishii, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1349; b) R. Ishii, T. Kaharu, N. Pirio, S.-W. Zhang, S. Takahashi, *ibid.* **1995**, 1215; c) M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martin-Alvarez, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 441; d) J. Barbera, A. Elduque, R. Gimenez, L. A. Oro, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2832, zit. Lit.
- [12] F. Hentrich, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1994**, 17, 827.

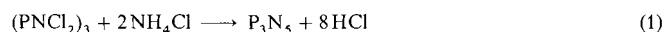
## Synthese und Kristallstruktur von Phosphor(v)-nitrid $\alpha$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> \*\*

Stefan Horstmann, Elisabeth Irran und  
Wolfgang Schnick \*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Polymer aufgebaute Nichtmetallnitride sind von erheblichem Interesse für die Entwicklung anorganischer Materialien.<sup>[1]</sup> Unter den binären Verbindungen dieser Substanzklasse haben dimorphes Bornitrid (BN) und Siliciumnitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) große Bedeutung erlangt. Ihr Anwendungspotential reicht vom Substratmaterial im Halbleiterbau (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bis zu Hochtemperaturwerkstoffen (z. B. Tiegelmateriale aus hexagonalem BN oder Ventilstößel und Turbolader aus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Chemisch und strukturell verwandt ist auch Phosphor(v)-nitrid P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, das ähnlich kubischem BN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ebenfalls aus einer polymeren Raumnetzstruktur verknüpfter TN<sub>4</sub>-Tetraeder aufgebaut sein soll (T = B, Si, P). Während die Kristallstrukturen von BN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bereits detailliert untersucht wurden,<sup>[1]</sup> gelang es trotz intensiver Anstrengungen<sup>[2,3]</sup> bislang noch nicht, ein Strukturmodell für P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> aufzustellen, da weder einkristalline noch phasenreine polykristalline Präparate von P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> zugänglich waren. Bei der kürzlich von uns entwickelten Synthese von Phosphor(v)-nitrid [Gl. (1)] erhielten wir stets Gemenge aus den Polymorphen  $\alpha$ - und  $\beta$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, die mit Elektronenbeugung (ED) und hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM), Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) sowie <sup>31</sup>P- und <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden.<sup>[3]</sup>



Einphasiges  $\alpha$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> synthetisierten wir jetzt durch thermische Kondensation von Tetraaminphosphoniumiodid [P(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]I gemäß Gleichung (2).<sup>[4]</sup> Die bei der Zersetzung von [P(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]I entstehende NH<sub>4</sub>I-Atmosphäre ist offenbar von essentieller Bedeutung für die Bildung von geordnetem  $\alpha$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, da bei der Verwendung von [P(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl unter analogen Bedingungen stark fehlgeordnetes P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> entsteht. Phosphor(v)-nitrid  $\alpha$ -P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> entsteht bei unserem Verfahren als feinkristallines, beiges Pul-

\* Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. S. Horstmann, Mag. E. Irran  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. + 921/55-2788  
E-mail: wolfgang.schnick@uni-bayreuth.de

\*\* Diese Arbeit wurde gefördert durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt SCHN 377/2-2 und Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm), das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie mit Verbundprojekt „Erforschung kondensierter Materie“ (Projekt 03-SC4 BAY) sowie das ESRF, Grenoble. Die Autoren danken Dr. P. Pattison (ESRF, Grenoble) für Unterstützung bei der Synchrotronmessung.