

Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** mit zwei Ansichten des Kations. Das BF_4^- -Ion ist fehlgeordnet. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

durch intramolekulare sterische Hinderung im all-*cis*-System O1 bis H9 bedingt und ist möglicherweise einer der Hauptgründe für die hohe Reaktivität der Verbindungen **2**. Die außerordentlich hohe Carbonylfrequenz von **2a** bei $\bar{\nu} = 1860 \text{ cm}^{-1}$ erklärt sich zwanglos durch den extrem kurzen C=O-Abstand. Dies gilt auch für den Befund, daß die C=O-Funktion im Kristall kein Protonenacceptor ist, sondern daß stattdessen eine N—H...F-Brücke zwischen Kation und Anion vorliegt.

Arbeitsvorschrift

10 mmol **1a–d** werden in 75 mL Ether gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt, und unter Rühren werden 10 mL HBF_4 (50 Gew.-% in Wasser) im Verlauf von 5 min zugetropft. Die kristallinen Produkte **2a–d** werden abfiltriert, zweimal mit je 40 mL Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet (30°C/4·10⁻¹ Pa); **2c** kristallisiert erst beim Abkühlen auf -40°C. **2a–d** ergeben korrekte Elementaranalysen.

¹H-NMR ([D₆]Aceton, TMS): **2a**: δ = 1.90 (s, 6 H, CH₃); 4.5–6.5 (1 H, NH); 7.37–8.10 (m, 5 H, arom. H). – **2b**: δ = 1.90 (s, 6 H, CH₃); 5.00–7.10 (1 H, NH); 7.60–8.26 (AA'BB'-System, 4 H, arom. H). – **2c**: δ = 2.03 (s, 6 H, CH₃); 5.10–7.10 (1 H, NH); 7.60–8.39 (m, 4 H, arom. H). – **2d**: δ = 1.89 (s, 6 H, CH₃); 4.00 (s, 3 H, OCH₃); 4.5–6.5 (1 H, NH); 7.13–8.40 (AA'BB'-System, 4 H, arom. H).

Eingegangen am 25. Juli,
veränderte Fassung am 8. September 1986 [Z 1876]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 18440-33-0 / **1b**: 28359-16-2 / **1c**: 105122-05-2 / **1d**: 105122-06-3 / **2a**: 105122-08-5 / **2b**: 105122-10-9 / **2c**: 105122-12-1 / **2d**: 105122-14-3.

[1] H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2321.

[2] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1517.

[3] J. G. Schantl, P. Hebeisen, L. Minach, *Synthesis* 1984, 315.

[4] Kristallographische Daten: Monoklin $P2_1/n$, $a = 7.368(1)$, $b = 15.832(3)$, $c = 10.789(3)$ Å, $\beta = 92.86(2)^\circ$; $V = 1257.0$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.464 \text{ g cm}^{-3}$.

$\rho_{\text{gef.}} = 1.45 \text{ g cm}^{-3}$. CAD4, Mo $\text{K}\alpha$, Graphitmonochromator, 1246 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $0^\circ < \theta < 25^\circ$, $\omega/2\theta$ -Abtastung, Direkte Methoden, $R_w = 0.057$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 862, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] H. Schildknecht, G. Hatzmann, *Angew. Chem.* 80 (1968) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 293.

[6] J. G. Schantl, *Monatsh. Chem.* 105 (1974) 427.

[7] J. G. Schantl, H. Gstach, *Monatsh. Chem.* 116 (1985) 1051.

[8] H. Schildknecht, G. Hatzmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 456.

[9] O. Tsuge, S. Kanemasa, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2972.

Thermisch induzierte C-H-Aktivierung mit einem 14-Elektronen-Komplex: Synthese und Molekülstruktur von $[\text{IrHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2]^+ \cdot \text{BF}_4^-$

Von Helmut Werner*, Arthur Höhn und Michael Dziallas

Die hauptsächlich in den letzten Jahren bekannt gewordenen Methoden zur intermolekularen C-H-Aktivierung aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe erfordern praktisch ausnahmslos ein energiereiches (d. h. sehr reaktives und somit kurzlebiges) Metall-Ligand-Fragment^[1]. Ein solches Teilchen kann durch Photolyse (z. B. durch Abspaltung von H₂ oder CO aus einem stabilen Vorläufer), durch Reaktion „heißer“ Metallatome mit entsprechenden Liganden in einer Matrix oder durch Reduktion (meist mit einem starken Reduktionsmittel) erzeugt werden. Über *thermisch*, bei nicht zu hoher Temperatur verlaufende Reaktionen gemäß Gl. (1) unter Verwendung *stabiler* Metallverbindungen $[\text{ML}_n]$ ist nur wenig bekannt^[2].

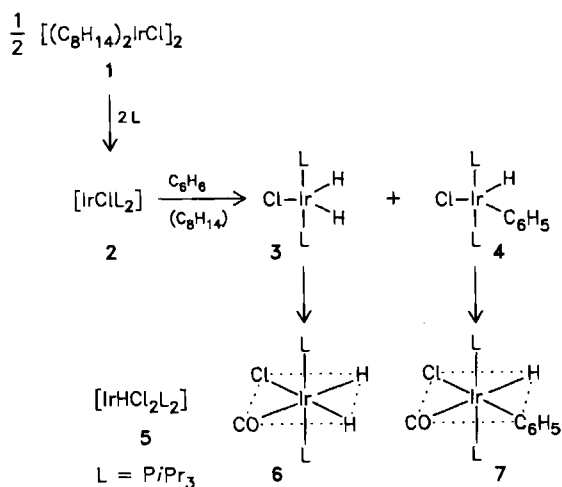


Wir konnten kürzlich zeigen^[3], daß der aus **1** und Triisopropylphosphan in situ gebildete 14-Elektronen-Komplex **2**^[4] bei Raumtemperatur mit H₂ zu **3** und mit HCl zu **5** reagiert. Mit Benzol tritt unter diesen Bedingungen keine Umsetzung ein. Wie wir nun fanden, ist dies jedoch bei höherer Temperatur der Fall: Erwärmt man die aus **1** und PiPr_3 (Molverhältnis $\approx 1:4$) erhaltene Benzol-Lösung auf 80°C, so entsteht ein Produktgemisch von **3** und der Hydrido(phenyl)-Verbindung **4** im Verhältnis von ca. 1:2 (Schema 1)^[5a]. Eine Trennung gelingt durch mehrfache fraktionierende Kristallisation, ist jedoch einfacher zu erreichen, wenn das Gemisch von **3** und **4** mit CO zu den oktaedrischen Komplexen **6** und **7** umgesetzt wird. Diese Verbindungen lassen sich sehr leicht trennen^[5b]. **6** wurde schon früher durch Reaktion von **8** mit H₂ erzeugt (jedoch nicht isoliert) und hinsichtlich seiner katalytischen Fähigkeiten untersucht^[6]. Ein Analogon von **7** mit der Zusammensetzung **9** (allerdings mit *cis*-ständigen Hydrid- und CO-Liganden) ist ebenfalls bekannt, jedoch auf einem gänzlich anderen Weg (durch oxidative Addition von HBr an **10**) synthetisiert worden^[7].

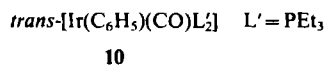
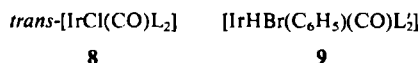
Der Bildungsweg von **3** aus **1**, PiPr_3 und C_6H_6 (Schema 1) ist noch nicht endgültig geklärt. **4** ist *keine* Vorstufe von

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. A. Höhn, Dipl.-Chem. M. Dziallas
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. C_8H_{14} = Cycloocten.



3, da der Hydrido(phenyl)-Komplex 4 sich auch nach mehrstündigem Erwärmen einer Lösung in Benzol unter Rückfluß unverändert zurückgewinnen läßt. Auch Benzol scheidet als Quelle für die Hydridliganden von 3 aus, denn in C_6D_6 als Solvens entsteht neben $[IrDCl(C_6D_5)L_2]$ (Charakterisierung durch IR- und Massenspektrum) wiederum 3 und nicht $[IrD_2ClL_2]$. Wir vermuten, daß das bei der Einwirkung von $PiPr_3$ auf 1 freiwerdende Cycloocten als H_2 -Überträger fungiert, was aufgrund neuerer Arbeiten von Crabtree et al.^[8] plausibel erscheint.

Die spektroskopischen Daten von 4, 6 und 7^[9] bestätigen die Strukturvorschläge in Schema 1. Charakteristisch für das 1H -NMR-Spektrum von 6 sind zwei Hydridsignale bei stark unterschiedlicher chemischer Verschiebung, was auf den verschiedenen starken *trans*-Einfluß der Liganden Cl und CO hinweist. Die Lage des Hydridsignals von 7 spricht aufgrund des Vergleiches mit den Daten von 6 für eine *trans*-Stellung von H zu CO.

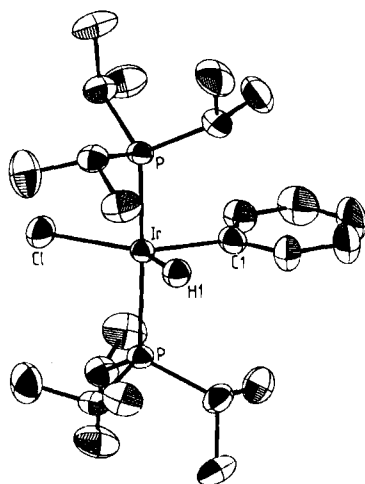
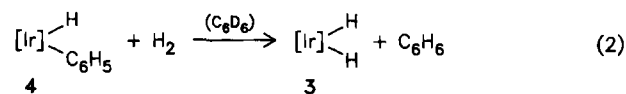


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. 4 weist eine Spiegelebene durch Ir, Cl und C1-C6 auf. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ir-P 233.4(1), Ir-Cl 241.2(1), Ir-H1 144, Ir-Cl 201.0(5); P-Ir-P 168.1(3), P-Ir-Cl 91.4(1), P-Ir-H1 85.5, P-Ir-Cl 93.0(1), Cl-Ir-Cl 136.1(1), Cl-Ir-H1 146.1, C1-Ir-H1 77.9.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse von 4^[10]. Das Metall ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit den Phosphan-Liganden in axialer Position. Die Anordnung P-Ir-P ist nicht ganz linear (Winkel 168.1(3)°), was vermutlich auf sterische Wechselwirkungen der Isopropylreste mit der Phenylgruppe zurückzuführen ist. Die Winkel in der Basisfläche der Pyramide weichen stark von 120° ab. Bemerkenswert ist vor allem der relativ kleine Winkel Cl-Ir-H1 von 77.9°, der möglicherweise auf eine noch vorhandene (schwache) Wechselwirkung zwischen Cl und H1 hinweist. Diese Wechselwirkung könnte auch die Ursache dafür sein, daß die Bindung Ir-Cl in Lösung bei Raumtemperatur nicht frei drehbar ist, wie das Auftreten von sechs Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum für die sechs C-Atome des Phenylrings anzeigt^[9].

Der Hydrido(phenyl)-Komplex 4 reagiert mit H_2 in C_6D_6 bei Raumtemperatur in Sekundenschnelle zu 3 [Gl. (2)]. Der rasche Verlauf dieses Vorgangs ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß an das Metallzentrum des koordinierten



nativ ungesättigten 16-Elektronen-Komplexes 4 ein Molekül Wasserstoff oxidativ addiert werden kann und die dabei gebildete Zwischenstufe $[IrH_3(C_6H_5)ClL_2]$ (ein Derivat von $[IrH_5L_2]$ ^[11]) bevorzugt C_6H_6 (und nicht H_2) abspaltet. Die quadratisch-planaren Verbindungen *trans*- $[IrR(CO)(PPh_3)_2]$ reagieren mit H_2 ebenfalls unter Spaltung der Ir-R-Bindung und Bildung von RH ^[12].

Eingegangen am 25. Juli,
veränderte Fassung am 29. September 1986 [Z 1877]

- [1] Zusammenfassende Literatur: A. H. Janowicz, R. A. Periana, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, J. M. Stryker, M. J. Wax, R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 13; W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1650; M. L. H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1897; J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* 100 (1985) 41; R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245; I. P. Rothwell, *Polyhedron* 4 (1985) 77.
- [2] Soeben publiziertes Beispiel: P. J. Desrosiers, R. S. Shinomoto, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1346.
- [3] H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 395.
- [4] R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 353.
- [5] *Arbeitsvorschriften*: a) Eine Suspension von 200 mg (0.22 mmol) 1 in 20 mL Benzol wird bei 25°C unter Rühren mit 160 mg (1.00 mmol) $PiPr_3$ versetzt und 90 min auf 80°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrfacher fraktionierender Kristallisation aus Pentan (25 bis -78°C) erhält man 4 als schwerer lösliche Komponente (orangerote Kristalle, Fp = 112°C (Zers.), Ausbeute 58%, korrekte Elementaranalyse) und 3 [3] als besser lösliche Komponente (Ausbeute 29%). - b) Durch eine Pentan-Lösung des Gemisches von 3 und 4 wird einige Sekunden ein langsamer CO-Strom geleitet. Es fällt ein flockiger, hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, getrocknet und mit kaltem Methanol gewaschen wird. Nach Einengen der Methanol-Lösung und Abkühlen auf -78°C entstehen gelbe, wenig luftempfindliche Kristalle von 6, Fp = 185°C (Zers.). Auf der Fritte verbleibt 7 als blaßgelbes, mikrokristallines Pulver, Fp = 187°C (Zers.). Ausbeute quantitativ, korrekte Elementaranalysen.
- [6] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Z. Naturforsch. B24* (1969) 770; W. Strohmeier, R. Fleischmann, T. Onoda, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 281; W. Strohmeier, M. Lukacs, *ibid.* 133 (1977) C47.
- [7] a) L. Dahlenburg, R. Nast, *J. Organomet. Chem.* 110 (1976) 395; b) U. Behrens, L. Dahlenburg, *ibid.* 116 (1976) 103.
- [8] R. H. Crabtree, C. P. Parnell, *Organometallics* 4 (1985) 519, zit. Lit.

- [9] 4: $M_r = 626$ (MS); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2273$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1568 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.30$ und 6.83 (jeweils m, C_6H_5), 2.53 (m, PCH), 1.19 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.1$, $N = 13.3 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 1.06 (dvt, $J_{\text{HH}} = 6.7$, $N = 13.3 \text{ Hz}$, PCHCH₃) [2 Signale durch Diastereotopie], -32.23 (t, $J_{\text{PH}} = 12.5 \text{ Hz}$, IrH); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 28.84$ (s, d bei selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 19.56$ und 20.02 (s, PCHCH₃), 2 Signale durch Diastereotopie, 24.27 (vt, $N = 27.8 \text{ Hz}$, PCH), 117.72 (s, ipso-C von C_6H_5), 121.08 , 124.89 , 128.85 , 136.70 , 147.17 (jeweils s, 5C von C_6H_5 ; d in off-resonance). - 6: $M_r = 578$ (MS); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{IrH, trans zu Cl}) = 2205$, $\tilde{\nu}(\text{IrH, trans zu CO}) = 2097$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1965 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 3.37$ (m, PCH), 1.30 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $N = 14.0 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 1.25 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 14.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃) [2 Signale durch Diastereotopie], -8.64 (dt, $J_{\text{PH}} = 17.5$, $J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$, IrH trans zu CO), -20.20 (dt, $J_{\text{PH}} = 13.2$, $J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$, IrH trans zu Cl); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 32.91$ (s, t bei selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen). - 7: $M_r = 654$ (MS); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2140$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1957 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.74$ und 6.81 (jeweils m, C_6H_5), 2.30 (m, PCH), 1.20 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.1$, $N = 14.0 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 1.14 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 13.8 \text{ Hz}$, PCHCH₃) [2 Signale durch Diastereotopie], -7.29 (t, $J_{\text{PH}} = 17.5 \text{ Hz}$, IrH); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 13.36$ (s, d bei selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen).
- [10] Orthorhombisch, Raumgruppe $Pbnm$, $Z = 4$; $a = 974.0(2)$, $b = 1352.4(2)$, $c = 2078.9(3) \text{ pm}$, $V = 2738.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $\rho_{\text{ber}} = 1.52 \text{ g/cm}^3$; $5^\circ < 2\theta < 51^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, ω -scan); 2619 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Patterson-Methode (Syntax XTL), Lage der Wasserstoffatome zum Teil aus Differenz-Fourier-Synthesen, zum Teil berechnet; Position von H1 nicht verfeinert; $R_1 = 0.024$, $R_2 = 0.029$ für 2400 Strukturparameter ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52121, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] L. Garlaschelli, S. I. Khan, R. Bau, T. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7212.
- [12] L. Dahlenburg, F. Mirzaei, B. Pietsch, *Inorg. Chim. Acta* 97 (1985) L5.

Herstellung ultradünner Schichten mit molekular kontrolliertem Aufbau aus polymeren Phthalocyaninen mit der Langmuir-Blodgett-Technik**

Von Ernst Orthmann und Gerhard Wegner*

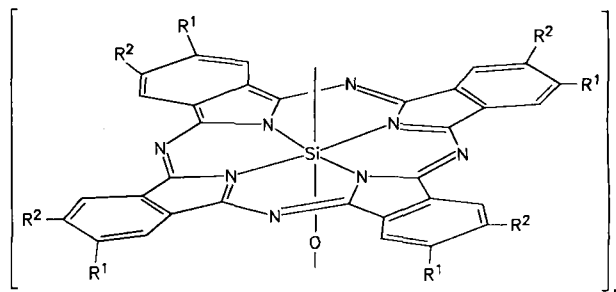
Die Langmuir-Blodgett(LB)-Technik ermöglicht die Präparation von Schichtsystemen, die aus einer vorgebbaren Abfolge von Einzelschichten aus jeweils einer Moleküllage bestehen^[1]. Hierzu wird eine in der Regel amphiphile Verbindung – gelöst in einem organischen Lösungsmittel – auf die Wasseroberfläche einer Langmuir-Filmwaage gespreitet. Es bildet sich ein Oberflächenfilm, der mit der beweglichen Barriere der Filmwaage soweit komprimiert werden kann, daß eine definierte, festanaloge Schicht aus nur einer Moleküllage entsteht. Diese Schicht wird sodann durch wiederholtes Ein- und Austauschen eines Trägers (Substrats) bei konstantem Oberflächendruck auf diesen Träger übertragen. Die Zahl der Tauchvorgänge bestimmt die Zahl der auf den Träger abgelegten Schichten. Jede Einzelschicht besteht aus Domänen, die insgesamt der Schicht eine uniaxiale Textur aufprägen^[2]. Größe und Ausrichtung der Domänen lassen sich nur schwer kontrollieren. Daher gelang es bisher nicht, die Orientierung der Einzelmoleküle oder Kristallachsen der Domänen in der Einzelschicht, bezogen auf ein äußeres Referenzsystem, exakt einzustellen. Dies ist ein limitierender Faktor für viele in Aussicht genommene Anwendungen dieser Systeme als optische oder elektrooptische Komponenten^[3].

[*] Prof. Dr. G. Wegner, Dr. E. Orthmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Projektes „Ultradünne Schichten“ gefördert.

Wir haben nun eine neue Verbindungsklasse gefunden, aus der sich homogen aufgebaute Einzelschichten auf dem Substrat erzeugen lassen. Die Molekülorientierung wird bei der Übertragung auf das Substrat durch die Tauchrichtung eindeutig festgelegt.

Es handelt sich um unsymmetrisch substituierte polymere Phthalocyaninosiloxane, für die das Tetramethoxytetraoctyloxy-Derivat 1 das bisher beste Beispiel ist. Das Polymer 1 entsteht aus dem substituierten Phthalocyaninatossiliciumhydroxid 2 durch FeCl_3 -katalysierte Kondensation^[4]. Das Monomer 2 ist ein Gemisch der vier Stellungsisomere, die sich bei der Cyclisierung von 5-Methoxy-6-octyloxy-1,3-isoindoldiimin zum Phthalocyanin und dessen Umsetzung zum Silicium-Derivat bilden^[4,5].



1, $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$

2, $(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_4\text{-Phthalocyaninato-Si(OH)}_2$

Sowohl das Monomer 2 als auch das Polymer 1 (Polymerisationsgrad $\bar{P}_w = 15$) sind in Chloroform gut löslich (Löslichkeit ca. 12 g/L bei 20°C). Aus diesen Lösungen lassen sich 1 und 2 auf die Wasseroberfläche spreiten. Abbildung 1 zeigt die Schub-Flächen-Isothermen gemessen mit einer Lauda-Filmwaage. Während das Monomer 2 keine scharfen Phasenübergänge erkennen läßt, zeigt das Polymer 1 das Vorliegen einer festanalogen Phase mit einem Flächenbedarf pro Monomereinheit von 0.67 nm^2 . Dieser Wert entspricht der Querschnittsfläche der Wiederholungseinheit des Polymers, wie sie sich aus röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Multischichten ergibt. Man findet 0.34 nm für den Abstand zweier Wiederholungseinheiten entlang der Kette und 1.96 nm für den mittleren Abstand zwischen benachbarten Schichten und Ketten.

Bei konstantem Druck (20 mN/m) können Multischichten des Polymers auf hydrophobe Träger aufgebracht werden. Geeignet sind z. B. hydrophobisiertes Glas, Folien aus

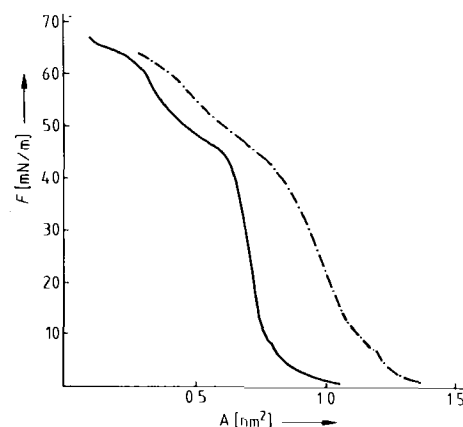


Abb. 1. Schub-Flächen-Isotherme des Monomers 2 (—) und des Polymers 1 (---) bei 3°C .