

Notiz / Note

Flüssigkristalline Verbindungen, 77^[1]

Neue makroheterocyclische Palladium-Komplexe

Bilgi Gündogan und Klaus Praefcke*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
W-1000 Berlin 12, F.R.G.

Eingegangen am 17. Dezember 1992

Key Words: Cyclopalladations / Liquid crystals / Mesophases / Metallomesogens

Liquid Crystals, 77^[1]. – Novel Macroheterocyclic Palladium Complexes

The double cyclopalladation of the bisimine **1** affords spacious tetrapalladium complexes **2a–c** which represent new thermotropic metallomesogens, the heaviest low-molecular liquid crystals (mol. mass \approx 3500–4000) studied so far.

Die Übergangsmetall-Komplexchemie bietet oft neue und einfache Möglichkeiten zur Synthese ungewöhnlicher organischer Verbindungen^[2–6], die zum Beispiel nach *ortho*-Cyclometallierung Phenyl-substituierter Liganden und unterschiedlichen Folgereaktionen sehr interessante, zumeist heterocyclische Strukturen aufweisen und u.a. auch flüssigkristalline Eigenschaften^[4–6] zeigen können.

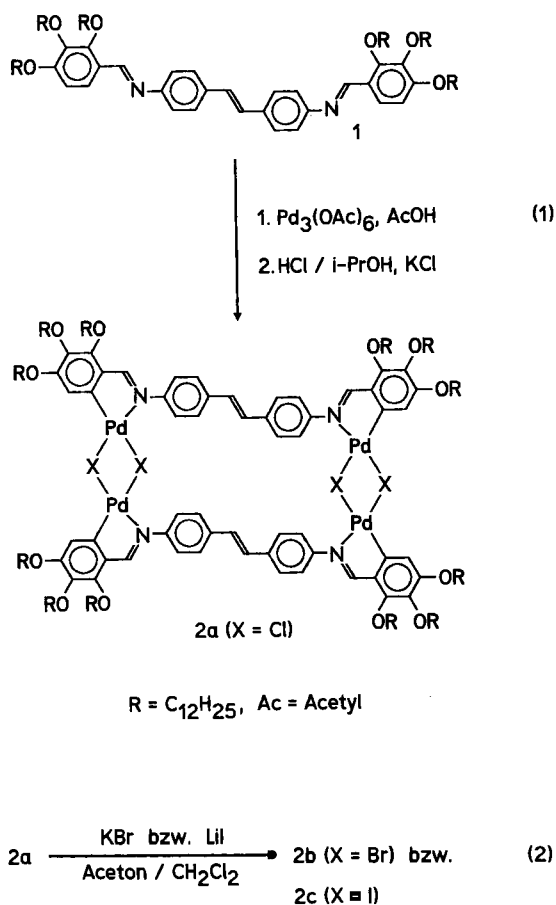
Wohl erstmalig ist es kürzlich gelungen, ein aromatisches Bisazomethin-Derivat^[7] durch zweifache *ortho*-Cyclopalladierung in 18- bis 22gliedrige, vierkernige, planare, columnare Phasen ausbildende Makroheterocyclen zu überführen^[8].

Wie die neue nach Schema (1) erhaltene Familie vierkerniger Palladium-Komplexe des Typs **2** mit ihrem zentralen 30gliedrigen Makroheterocyclen zeigt, wird die „Dimeren“-Bildung **1** \rightarrow **2** durch die Länge des Bisazomethins **1** nicht beeinflusst. Aus dem Vergleich röntgenographisch ermittelten Volumens der Elementarzelle mit dem nach der Inkrementmethode abgeschätzten Molekülvolumen folgt klar, daß auch diese Reaktionsprodukte nicht oligomerer Natur sind^[9].

Die doppelte Cyclopalladierung von **1** nach Gl. (1) führt zu **2a** in Form eines gelben Feststoffs. Seine vier Chlorbrücken sind durch Rühren von **2a** mit überschüssigem Kaliumbromid oder Lithiumiodid in Aceton/Dichlormethan unter Argon bei Raumtemp. ohne Zerfall seines Makroheterocyclen gegen Brom bzw. Iod austauschbar [Gl. (2)], wodurch die dunkelgelben, sehr feinkristallinen Pd-Komplexe **2b** bzw. **2c** mit ihren neuen, Halogen-haltigen Makroheterocyclen isolierbar sind. Die Ausbeuten dieser drei Umsetzungen liegen im Bereich von 54 bis 62 Prozent. Die vier gelben neuen Verbindungen **1**, **2a**, **b** und **c** ergeben korrekte Elementaranalysen sowie ihre Strukturen stützende ¹³C-NMR-Spektren; die hohe Symmetrie der „Dimeren“-Strukturen **2a**, **b** und **c** ergibt sich dabei klar aus je fünfzehn ausgewählten ¹³C-Signalen: sieben Singulets, fünf Dubletts und drei Triplets für die substituierten aromatischen, die Wasserstoff-tragenden aromatischen/olefinischen und für Oxymethylen-Kohlenstoffatome (s. Exp. Teil).

Die drei großflächigen Palladium-Komplexe **2a–c** mit ihren zwölf langen Seitenketten bilden beim Erwärmen stark doppelbrechende hoch viskose Mesophasen aus, deren spezielle Strukturtypen noch durch detaillierte röntgenographische Studien zu ermitteln sind. Ihre hohe Viskosität und die Neigung dieser Metallomesogene zur Zersetzung haben trotz intensiver Bemühungen bei Mischbarkeitsuntersuchungen (Kontaktmethode) dieser Substanzen untereinander oder mit Vergleichsmaterialien^[8a] deren überzeugende Charakterisierungen auf diesem Wege vereitelt.

Wegen ihrer Molmassen oberhalb 3500 bis fast 4000 stellen **2a–c** die bisher schwersten niedermolekularen thermotropen Flüssigkristalle dar. Die Phasenumwandlungsdaten dieser neuen Metallo-



mesogene sind zusammen mit denen des ebenfalls thermomesomorphen Liganden **1** in Tab. 1 aufgeführt. Der durch die Biscyclopalladierung von **1** verursachte molekulare Strukturwandel von „eindimensional“ (fadenförmig) nach „zweidimensional“ (flächig) führt zu dem dramatischen Wechsel der thermomesomorphen Eigenschaften^[10] von nematisch in **1** nach columnar in **2**.

Tab. 1. Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien des Liganden **1** und der drei makroheterocyclischen Palladium-Komplexe **2a–c**

Verb.	Phasenübergang ^[a]	T [°C] ^[b]	ΔH [kJ mol ⁻¹]
1	K → N	75.7 / 76.5	113.7
	N → I	81.4 / 80.8	0.7
2a	K → M ₁	≈ 123 ^[c] / 124.8	57.0
	M ₁ → M ₂	≈ 242 / 242.3	7.5
	M ₂ → I	≈ 262 ^[d] / 259.9	8.6
2b	K → M	≈ 124 ^[c] / 126.4	54.6
	M → I	≈ 246 ^[d] / 241.5	19.8
2c	K → M	≈ 90 ^[e] / 98.8	65.2
	M → I	≈ 235 ^[d] / 236.6	15.0

[a] K, kristalline bzw. N, nematische Phase; M, M₁ und M₂, noch nicht identifizierte, hoch viskose, stark doppelbrechende columnare Mesophasen; I, isotrop flüssig. — [b] Polarisationsmikroskopisch/thermoanalytisch (DSC) aufheizend mit 1 K/min bzw. mit 5 K/min (**2a–c**) bestimmte Phasenübergangstemperaturen. — [c] Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Kristallmodifikation. — [d] Dieser Klärprozess ist von Zersetzung begleitet.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Sfb 335 „Anisotrope Fluide“), *E. Merck*, Darmstadt, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, unserer Universität und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin*. Wir danken außerdem Herrn Dipl.-Chem. *D. Singer* in unserer Arbeitsgruppe für hilfreiche Diskussionen sowie Herrn Dr. *W. Kieslich*, FIZ Chemie GmbH, Berlin, für seine Assistenz in Nomenklaturfragen.

Experimenteller Teil

¹³C-NMR (CDCl₃): Bruker AM 270. — DSC: Mettler TA 3000/DSC 30 S mit TA 72.5 Software. — Polarisationsmikroskopie: Leitz Laborlux 12 Pol mit Heiztisch Mettler FP 82.

N,N'-Bis(2,3,4-tridodecyloxyphenylmethyliden)-4,4'-(1,2-ethendiyl)diphenylamin (**1**): Aus 3.30 g (5.00 mmol) 2,3,4-Tris(dodecyloxy)benzaldehyd^[8a] erhält man mit 0.53 g (2.50 mmol) handelsüblichem 4,4'-Diaminostilben und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure in üblicher Weise unter Rückflußkochen (4 h) im Wasserabscheider und nach Kristallisation aus Ethanol 3.28 g (88%) gelbes feinkristallines Produkt. Die Schmelz- und Klärdaten dieses Mesogens sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ausgewählte ¹³C-NMR-Signale: δ = 156.44, 154.26, 151.99, 141.21, 134.92 und 122.96 (6 s gleicher Intensität; 6 substituierte arom. C-Atome), 155.88, 127.49, 127.19, 122.32, 121.47 und 108.52 (6 d im Intensitätsverhältnis

1:1:2:1:2:1; 6H tragende arom./olefin. C-Atome), 74.86, 73.68 und 68.73 (3 t im Intensitätsverhältnis 1:1:1; 3 OCH₂).

C₁₀₀H₁₆₆N₂O₆ (1492.4) Ber. C 80.48 H 11.21 N 1.88
Gef. C 80.21 H 10.75 N 1.50

Tetra-μ-chloro-1: 2κ⁴Cl;3:4κ⁴Cl- $\{\mu$ -[N,N'-(*E*)-1,2-ethendiyl-4,1-phenyl]bis(2-iminomethyl-3,4,5-tridodecyloxyphenyl)]-1κ-C',N:4κC',N'}- $\{\mu$ -[N,N'-(*E*)-1,2-ethendiyl-4,1-phenyl]bis(2-iminomethyl-3,4,5-tridodecyloxyphenyl)]-2κC',N:3κC',N'}*tetra-palladium* (**2a**): Unter Ar und Erwärmen löst man 2.98 g (2.00 mmol) **1** in 100 ml Eisessig, versetzt die rote Lösung mit 0.90 g (1.33 mmol) Palladium(II)-acetat, Pd₃(OCOCH₃)₆, rührt ca. 20 min bei 70°C und dampft nach dem Abkühlen bei max. 35°C Badtemp. im Vakuum bis zur Trockene ein. Nach Aufnahme des roten Rückstandes in Dichlormethan, Filtration dieser Lösung durch eine G4-Fritte und erneutem Eindampfen wie oben versetzt man die verbliebenen roten, hochviskosen 3.63 g Substanz mit 400 ml Dichlormethan, tropft während ca. 30 min 40.0 ml (4.00 mmol) einer 0.1 M isopropanolischen HCl-Lösung zu, versetzt mit 0.30 g Kaliumchlorid und rührt 22 h unter Ar bei Raumtemp. Filtration wie oben und Kristallisation dieses Rohprodukts aus Aceton/Dichlormethan liefern 2.19 g (62%) gelbes Produkt, dessen Schmelz- und Klärdaten in Tab. 1 und ausgewählte strukturstützende ¹³C-NMR-Signale in Tab. 2 zusammengestellt sind.

C₂₀₀H₃₂₈Cl₄N₄O₁₂Pd₄ (3548.1) Ber. C 67.70 H 9.32 N 1.58
Gef. C 67.68 H 9.36 N 2.39

Tetra-μ-bromo-1: 2κ⁴Br;3:4κ⁴Br- $\{\mu$ -[N,N'-(*E*)-1,2-ethendiyl-4,1-phenyl]bis(2-iminomethyl-3,4,5-tridodecyloxyphenyl)]-1κ-C',N:4κC',N'}- $\{\mu$ -[N,N'-(*E*)-1,2-ethendiyl-4,1-phenyl]bis(2-iminomethyl-3,4,5-tridodecyloxyphenyl)]-2κC',N:3κC',N'}*tetra-palladium* (**2b**): Man löst 0.65 g (0.18 mmol) **2a** in Aceton/Dichlormethan (1:3), versetzt mit 2.38 g (20.0 mmol) Kaliumbromid unter Ar und rührt 6 d bei Raumtemp. Nach Einengen bei max. 35°C Badtemp., Aufnahme in Dichlormethan, Filtration der Kaliumsalze etc. liefert eine Kristallisation aus Aceton/Dichlormethan 0.41 g (60%) gelb-bräunliches Produkt, dessen Schmelz- und Klärdaten in Tab. 1 und ausgewählte strukturstützende ¹³C-NMR-Daten in Tab. 2 zusammengestellt sind.

C₂₀₀H₃₂₈Br₄N₄O₁₂Pd₄ (3725.9)
Ber. C 64.47 H 8.87 N 1.50 O 5.15
Gef. C 63.58 H 8.63 N 1.08 O 5.62

Tab. 2. Die die molekulare Symmetrie der drei makroheterocyclischen Pd-Komplexe **2a–c** in Gl. (1 bzw. 2) stützenden, insgesamt je fünfzehn ¹³C-NMR-Resonanzlinien

Pd-Komplex	Brücken element X	7 Singulett ^[a]	5 Dublett ^[b]	3 Triplett ^[c]
2a	Chlor	155.46, 152.22, 150.71, 148.00, 137.68, 136.18, 132.20	170.88 (N=CH), 128.11 (olefin. CH), 126.47, 123.96, 112.88	74.68, 73.68, 68.69
		2b	Brom	155.71, 152.38, 151.65, 148.38, 137.68, 136.04, 132.53
2c	Iod			156.54, 154.93, 152.85, 149.12, 137.56, 135.73, 133.30

[a] Substituierte aromatische C-Atome. — [b] Wasserstoff tragende aromatische oder olefinische C-Atome. — [c] Oxymethylen-C-Atome. — Die Signal-Intensitätsverhältnisse betragen bei [a] 1:1:1:1:1:1:1, [b] 1:1:2:2:1 und [c] 1:1:1.

$\{\mu\text{-}[N,N'\text{-}((E)\text{-}1,2\text{-ethendiyl-}4,1\text{-phenylen})\text{bis}(2\text{-iminomethyl-}3,4,5\text{-tridodecyloxyphenyl})\text{-}1\kappa\text{C}^1,N:2\kappa\text{C}^1,N'\}\}\mu\text{-}[N,N'\text{-}((E)\text{-}1,2\text{-ethendiyl-}4,1\text{-phenylen})\text{bis}(2\text{-iminomethyl-}3,4,5\text{-tridodecyloxyphenyl})\text{-}3\kappa\text{C}^1,N:4\kappa\text{C}^1,N'\}\text{-tetra-}\mu\text{-iodo-}1:4\kappa^4\text{I};2:3\kappa^4\text{I-tetrapalladium}$ (2c): Analog vorstehender Beschreibung erhält man aus 0.71 g (0.20 mmol) **2a** und 3.35 g (25.0 mmol) Lithiumiodid, 7 d Rühren, bei gleicher Aufarbeitung und Kristallisation 0.42 g (54%) gelbes, flüssigkristallines Produkt mit den entsprechenden Phasenumwandlungs- und ^{13}C -NMR-Daten in den Tab. 1 und 2.

$\text{C}_{200}\text{H}_{328}\text{I}_4\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Pd}_4$ (3913.9) Ber. C 61.37 H 8.45 N 1.43
Gef. C 61.72 H 8.23 N 2.05

^[1] 76. Mitteilung: K. Praefcke, P. Psaras, A. Eckert, *Liq. Cryst.* **1993**, im Druck.

^[2] Review: M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75–89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73–86.

^[3] Review: A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233–252.

^[4] Review: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375–402.

^[5] M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 716–718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 711–712, und hierin zitierte Literatur.

^[6] Review: S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, im Druck.

^[7] Dargestellt aus Benzol-1,4-diamin und dem in **1** vorliegenden Tris(dodecyloxy)benzaldehyd^[8a].

^[8] ^[8a] K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *223*, 181–195. — ^[8b] Von einem solchen neuen, makroheterocyclischen (18gliedrigen) Pd-Komplex mit Iod-Brücken liegt inzwischen eine korrekte Röntgenkristallstrukturanalyse vor, J. Pickardt, K. Praefcke, B. Gündogan, D. Singer, Publikation in Vorbereitung.

^[9] Privatmitteilung, S. Diele, Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität, O-4020 Halle (Saale), 9. Februar **1993**.

^[10] Bzgl. solcher Struktur-Eigenschaftsbeziehungen siehe die Zitate^[4–6,8a].

[461/92]