

- [2] V. Schurig, Angew. Chem. 89, 113 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 110 (1977); V. Schurig, E. Gil-Av, Isr. J. Chem. 15, 96 (1977).
[3] V. Schurig, R. C. Chang, A. Zlatkis, B. Feibusch, J. Chromatogr. 99, 147 (1974).
[4] B. T. Golding, P. J. Sellars, A. K. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 570. Wir danken den Autoren für vorausgehende Information.
[5] Gepackte Säulen [4] erscheinen ungeeignet, da polare Substrate am Trägermaterial (Chromosorb) in Gegenwart von Squalan zu „peak-tailing“ tendieren.
[6] V. Schurig, E. Gil-Av, Chem. Commun. 1971, 650.
[7] Vgl. „Dreipunktregel“: C. E. Dalglish, J. Chem. Soc. 1952, 3940.
[8] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972); J. Coord. Chem. 6, 63 (1976).

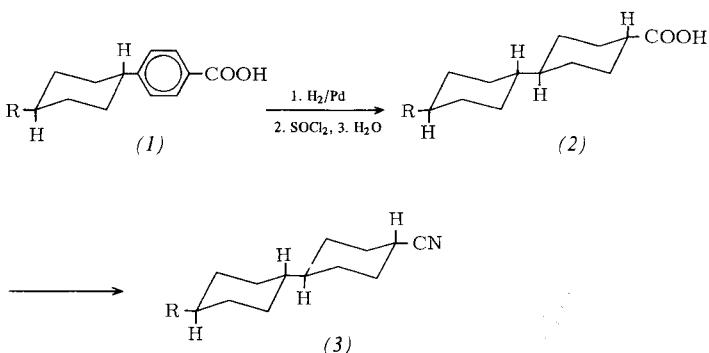
Substituierte Bicyclohexyle – eine neue Klasse nematischer Flüssigkristalle^{**}

Von Rudolf Eidenschink, Dietrich Erdmann, Joachim Krause und Ludwig Pohl[†]

Wir haben gefunden, daß die *trans-trans*-4'-Alkylbicyclohexyl-4-carbonitrile (3) nematische Phasen (Tabelle 1) zeigen, deren Übergangstemperaturen zur isotropen Phase deutlich höher sind als die der kürzlich beschriebenen 4-(*trans*-4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile^[1].

Dieser Befund ist nicht in Einklang mit der molekulärstatistischen Theorie der nematischen Flüssigkristalle von Maier und Saupe^[2], nach der die Übergangstemperatur nematisch-isotrop im wesentlichen proportional zur molekularen Polarisierbarkeitsanisotropie sein sollte. Vielmehr wird hier deutlich, daß die Formanisotropie einen – bisher nicht berücksichtigt – hohen Anteil zur Stabilität nematischer Phasen beitragen kann^[3].

Zur Darstellung von (3) wurden die nach bekanntem Verfahren^[1] erhältlichen 4-(*trans*-4-Alkylcyclohexyl)benzoësäuren (1) mit Palladium/Aktivkohle (10 % Pd) in Eisessig hydriert. Das entstandene Gemisch der gesättigten stereoisomeren Carbonsäuren wurde auf die von der Darstellung der *trans*-4-Alkylcyclohexancarbonsäuren her bekannte Weise^[4] mit Sulfurylchlorid behandelt. Nach der Hydrolyse der Säurechloride wurden die reinen *trans-trans*-4'-Alkylbicyclohexyl-4-carbonäsuren (2) (Tabelle 1) durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin (Siedebereich 50 bis 70°C) erhalten. Diese Säuren ließen sich, wie üblich, durch kurze Einwirkung von Sulfurylchlorid, Umsetzung mit Ammoniak-Lösung und Dehydratisierung der Amide mit POCl₃ in die entsprechenden Nitrile umwandeln. Die Strukturen von (3a) bis (3c) sind durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektren gesichert.



[*] Dr. R. Eidenschink [+], Dr. D. Erdmann, Dr. J. Krause, Dr. L. Pohl
Zentrallaboratorium Industriechemikalien und Analytisches
Zentrallaboratorium E. Merck
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt 1

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Tabelle 1. Nematische Bereiche der Verbindungen (2) und (3).

R	Ausb. [%]	Fp [°C]	Klärpunkt [°C]
(2a)	n-C ₃ H ₇	34	197
(2b)	n-C ₅ H ₁₁	39	224
(2c)	n-C ₇ H ₁₅	45	230
(3a)	n-C ₃ H ₇	56	58
(3b)	n-C ₅ H ₁₁	60	62
(3c)	n-C ₇ H ₁₅	67	71

[a] Monotrope Übergänge bei 18, 44 und 48°C (smektisch-smektisch) sowie 57°C (smektisch-nematisch).

[b] Monotrope Übergänge bei 43°C (smektisch-smektisch) und 52°C (smektisch-nematisch).

Die neuen Verbindungen (3) sind photochemisch, elektrochemisch und thermisch stabil. Entsprechend ihrer Molekülstruktur zeigen sie keine UV-Absorption oberhalb 200 nm. Sie besitzen eine positive dielektrische Anisotropie im Betrag zwischen 3 und 4, eine optische Anisotropie <0.1 und als erste monomer thermotrop-nematische Flüssigkristallklasse eine negative diamagnetische Anisotropie^[5]. Aufgrund dieser Eigenschaften ermöglichen sie als anisotrope Lösungsmittel die Messung polarisierter Absorptions- und Fluoreszenzspektren im gesamten UV-Bereich sowie die Aufnahme hochaufgelöster NMR-Spektren bei rotierender Probe, wodurch eine Auflösung wie in isotroper Lösung erreicht wird (Signal-Halbwertsbreite <1 Hz)^[6].

Eingegangen am 4. November,
ergänzt am 25. November 1977 [Z 893]

- [1] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, Angew. Chem. 89, 103 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 100 (1977).
[2] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. A 13, 564 (1958); A 14, 882 (1959); A 15, 287 (1960).
[3] W. H. de Jeu, persönliche Mitteilung.
[4] H. Schubert, R. Dehne, V. Uhlig, Z. Chem. 12, 219 (1972).
[5] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, G. Weber, unveröffentlicht.
[6] L. Pohl, R. Eidenschink, unveröffentlicht.

Molekül- und Kristallstruktur eines Organocyclotriarsans^{**}

Von Gerhard Thiele, Gerd Zoubek, Helmut A. Lindner und Jochen Ellermann[†]

Organocyclopolyarsane (RAs)_n mit n=4, 5 und 6 sind bekannt^[1], ihre Struktur wurde an einigen Beispielen röntgenographisch bestimmt^[2]. Als erste Verbindung dieses Typs mit dreigliedrigem As-Ring – der als Strukturelement auch im As₄-Molekül und dessen Derivaten^[3] enthalten ist – konnte 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (1) synthetisiert werden^[4]. Wir haben jetzt für (1) ein ergiebigeres Darstellungsverfahren gefunden und seine Kristall- und Molekülstruktur untersucht.

Die farblosen monoklinen Kristalle von (1) [Raumgruppe C2/m; Elementarzelle mit a=1101.5(6), b=907.2(5), c=829.6(5) pm, β=104.9(6)°, Z=4] weisen eine verzerrte kubisch dichteste Packung von CH₃C(CH₂As)₃-Molekülen auf.

[*] Prof. Dr. J. Ellermann, Prof. Dr. G. Thiele, Dipl.-Chem. G. Zoubek, Dipl.-Chem. H. A. Lindner
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Beiträge zur Chemie polyfunktioneller Liganden, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt am Main, unterstützt. – 41. Mitteilung: J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek, G. Thiele, Z. Naturforsch. B 32, 1271 (1977).

Diese befinden sich auf einer Spiegelebene, jedoch ist die Abweichung von der für das freie Molekül zu erwartenden C_{3v} -Symmetrie gering. Die As—As-Abstände im As_3 -Ring sind nahezu gleich (Abb. 1) und entsprechen den Werten von As_4 (244 pm^[3a]). Auffällig sind die Winkel As—As—C von ca.

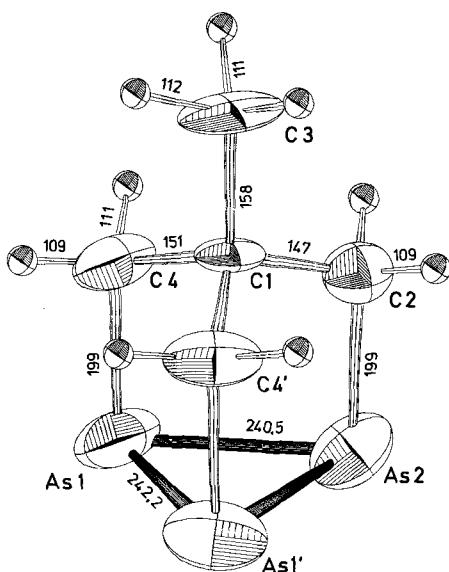


Abb. 1. Gestalt des Moleküls (1) mit Bindungslängen [pm]; Standardabweichungen für $d(As-As)$ 0.5, für $d(As-C)$ 2, für $d(C-C)$ 2.5 und für $d(C-H)$ 4 pm. Durch die Atome C1, C2, C3 und As2 verläuft eine Spiegelebene. Die Bindungswinkel an den C-Atomen weichen maximal um 1° vom Tetraederwinkel ab; weitere Winkel: As1—As1'—As2 = 59.7(2), As1—As2—As1' = 60.5(2), As1—As1'—C4' = 90.2(6), As2—As1—C1 = 90.7(6), As1—As2—C2 = 90.1(6).

90°. Für die im Vergleich^[8] mit den sehr ähnlich gebauten As_4S_3 -Molekülen der beiden Modifikationen des Dimorphits, deren entsprechende Bindungswinkel (um 101°)^[5] dem Tetraederwinkel nahekommen, beobachtete Verengung dürften geometrische Gründe maßgebend sein. Die Basisfläche der trigonalen $CH_3C(CH_2)_3$ -Pyramide hat nahezu die gleiche Kantenlänge wie das dazu fast parallele As_3 -Dreieck, während die der As_3 -Pyramide im As_4S_3 wesentlich größer ist (ca. 340 pm). Die kürzesten intermolekularen As—As-Abstände (388 pm) weichen nur wenig von der Summe der van-der-Waals-Radien ab, was auf sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den Molekülen schließen lässt. In Übereinstimmung damit sind die Farbe und das thermische Verhalten der Kristalle.

Arbeitsvorschrift

1.5 g (1.42 mmol) $CH_3C(CH_2)AsI_2$ ^[6] werden unter N_2 -Schutz in 20 ml getrocknetem, peroxidfreiem Tetrahydrofuran (THF) gelöst. 2–3 ml davon lässt man in einem Guß auf 1 g (40 mmol) granuliertes Natrium fließen. Unter Rühren wird erwärmt, bis die Reduktion unter Aufschäumen einsetzt; hierbei färbt sich das Gemisch zuerst dunkelrot und hellt sich dann nach grünlich auf. Ohne weiteres Erwärmen wird die restliche Lösung innerhalb von 15 min zugetropft und von überschüssigem Na, NaI und Zersetzungprodukten abfiltriert. Nach Abziehen des THF bei 20°C wird (1) von noch vorhandenem NaI durch Sublimation (90°C/10⁻⁵ bar) getrennt; Ausbeute 305 mg (73 %).

Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer 0.03 M Lösung von (1) in THF auf –30°C gezüchtet, durch Dekantieren von der kalten Muttermasse getrennt und zweimal bei Raumtemperatur mit je 2 ml Petrolether gewaschen. Ein Kristall in Form eines monoklinen Prismas wurde am Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100; $MoK\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator) vermessen

($3^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$). Für die Strukturbestimmung (Programmsystem SHELX^[7]) standen 2656 Meßwerte zur Verfügung, die einen Satz von 671 unabhängigen Daten ergaben. Verfeinerung (für alle Schweratome mit anisotropen, für die H-Atome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor) führte zum R-Wert 0.088.

Eingegangen am 12. Dezember 1977 [Z 894]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52196-03-9/ $CH_3C(CH_2)AsI_2$; 52196-02-8.

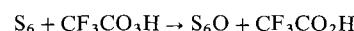
- [1] L. R. Smith, J. L. Mills, J. Organomet. Chem. 84, 1 (1975); zit. Lit.
- [2] N. Mandel, J. Donohue, Acta Crystallogr. B 27, 467 (1971); A. Tzschach, V. Kiesel, J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971); J. H. Burns, J. Waser, J. Am. Chem. Soc. 79, 859 (1957); K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, Acta Crystallogr. 14, 369 (1961).
- [3] a) L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, J. Chem. Phys. 3, 699 (1935); b) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 91, 5631 (1969).
- [4] J. Ellermann, H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 601 (1974).
- [5] H. J. Whifield, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1737; J. Chem. Soc. A 1970, 1800.
- [6] J. Ellermann, H. Schössner, H. A. Lindner, unveröffentlicht.
- [7] G. Sheldrick, University Chemical Laboratory, Cambridge UK.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (16. 1. 1978): Zum Vergleich kann auch die kürzlich bestimmte Struktur des Cluster-Anions As_3^+ herangezogen werden: W. Schmettow, H. G. v. Schnerring, Angew. Chem. 89, 895 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 857 (1977).

Darstellung von cyclo-Hexaschwefeloxid, $S_6O^{[1]}$

Von Ralf Steudel und Jürgen Steidel^{[*}

Von homocyclischen Schwefeloxiden S_nO wurden bisher $S_8O^{[2]}$ und $S_7O^{[3]}$ rein dargestellt, das äußerst instabile $S_5O^{[4]}$ nur in Lösung nachgewiesen. Mit S_6O konnten wir jetzt erstmals ein Derivat des cyclo-Hexaschwefels synthetisieren.

S_6O entsteht bei der Oxidation von S_6 mit Trifluoroperessigsäure bei –10 bis –20°C in Dichlormethan:



In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen erhält man zwei verschiedene Produkte der gleichen Zusammensetzung. $\alpha-S_6O$ entsteht, wenn S_6 bei –20°C innerhalb von 2 h im Molverhältnis 1:1.2 mit der Peroxsäure umgesetzt und das Oxidationsprodukt nach weiteren 5 h durch Pentanzugabe und Kühlung gefällt wird. Umkristallisation ergibt in 5% Ausbeute orangefarbene, durchsichtige, spießspitzenförmige Kristalle, die sich bei 39°C unter SO_2 -Entwicklung spontan zu polymerem Schwefel zersetzen. Bei 25°C ist die Zersetzung in 2 h fast vollständig; bei –50°C ist auch nach mehreren Wochen noch keine Zersetzung feststellbar. Die Zusammensetzung entspricht genau der Formel S_6O . Im Massenspektrum^[5] tritt das Molekülion mit geringer Intensität bei $m/e = 208/210$ auf. Beim thermischen Zerfall im Vakuum wird das für Polyschwefeloxide charakteristische Produkt S_2O gebildet.

Nach Ausweis des Raman-Spektrums^[5] enthält $\alpha-S_6O$ geringe Mengen S_6 in fester Lösung, die sich auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht entfernen lassen. Beim Versuch, durch eine höhere Reaktionstemperatur (–10°C) und Überschuss an Peroxsäure ($S_6:CF_3CO_3H = 1:2.2$) vollständige Oxidation des S_6 zu erreichen, wurde $\beta-S_6O$ isoliert, das ebenfalls noch Spuren S_6 enthält. $\beta-S_6O$ bildet dunkel-orange, durchsichtige, prismen- oder pyramidenstumpfförmige Kri-

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. J. Steidel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12