

- [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. Feibush, 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 molekularstatistischen 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)benzoesäuren (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 Sulfinylchlorid behandelt. Nach der Hydrolyse der Säurechloride wurden die reinen *trans-trans*-4'-Alkylbicyclohexyl-4-carbonsäuren (2) (Tabelle 1) durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin (Siedebereich 50 bis 70°C) erhalten. Diese Säuren ließen sich, wie üblich, durch kurze Einwirkung von Sulfinylchlorid, 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.

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

	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	Klärpunkt [°C]
(2a)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	34	197	246
(2b)	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	39	224	243
(2c)	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	45	230	238
(3a)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	56	58	80 [a]
(3b)	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	60	62	85 [b]
(3c)	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	67	71	83

[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 hochauflösender 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. A13, 564 (1958); A14, 882 (1959); A15, 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 Organocyclo-triarsans^[**]

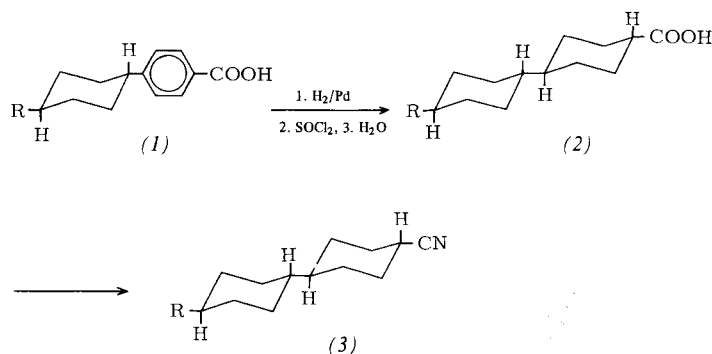
Von Gerhard Thiele, Gerd Zoubek, Helmut A. Lindner und Jochen Ellermann^[*]

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).



[*] 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.