

- [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).

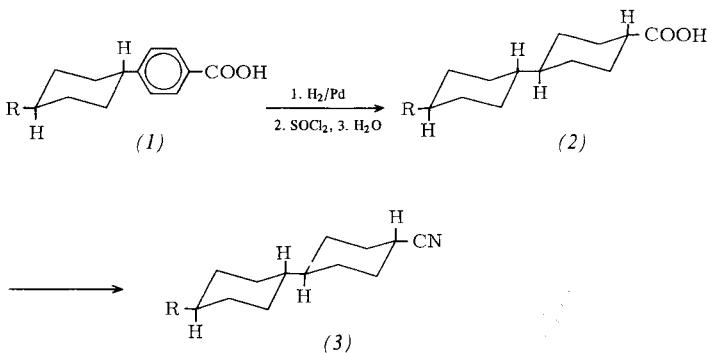
## Substituierte Bicyclohexyle – eine neue Klasse nematischer Flüssigkristalle<sup>\*\*</sup>

Von Rudolf Eidenschink, Dietrich Erdmann, Joachim Krause und Ludwig Pohl<sup>†</sup>

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<sup>[1]</sup>.

Dieser Befund ist nicht in Einklang mit der molekularstatistischen Theorie der nematischen Flüssigkristalle von Maier und Saupe<sup>[2]</sup>, 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<sup>[3]</sup>.

Zur Darstellung von (3) wurden die nach bekanntem Verfahren<sup>[1]</sup> 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<sup>[4]</sup> 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  $\text{POCl}_3$  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. Nematiche Bereiche der Verbindungen (2) und (3).

| R    | Ausb.<br>[%]                     | Fp<br>[°C] | Klärpunkt<br>[°C] |
|------|----------------------------------|------------|-------------------|
| (2a) | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 34         | 197               |
| (2b) | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 39         | 224               |
| (2c) | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 45         | 230               |
| (3a) | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 56         | 58                |
| (3b) | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 60         | 62                |
| (3c) | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 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<sup>[5]</sup>. 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)<sup>[6]</sup>.

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<sup>\*\*</sup>

Von Gerhard Thiele, Gerd Zoubek, Helmut A. Lindner und Jochen Ellermann<sup>†</sup>

Organocyclopolyarsane (RAs)<sub>n</sub> mit n=4, 5 und 6 sind bekannt<sup>[1]</sup>, ihre Struktur wurde an einigen Beispielen röntgenographisch bestimmt<sup>[2]</sup>. Als erste Verbindung dieses Typs mit dreigliedrigem As-Ring – der als Strukturelement auch im As<sub>4</sub>-Molekül und dessen Derivaten<sup>[3]</sup> enthalten ist – konnte 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan (1) synthetisiert werden<sup>[4]</sup>. 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,  $\beta=104.9(6)^\circ$ , Z=4] weisen eine verzerrte kubisch dichteste Packung von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -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).