

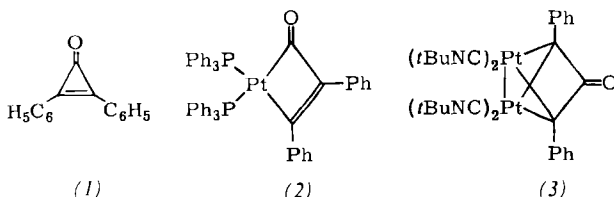
- [7] C. E. Castro, R. D. Stephens, S. Moje, J. Am. Chem. Soc. 88, 4964 (1966); J. B. Conant, H. B. Cutter, *ibid.* 48, 1016 (1926).
 [8] 1:1-Gemisch der Diastereomere.
 [9] Zur Erleichterung der Spaltung durch Kondensation mit der Phenylglyoxal-Einheit; vgl. G. H. A. Clowes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 2841 (1899).

Reaktion von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(isobuten)eisen- tetrafluoroborat mit Diphenylcyclopropenon: Komplexierung ohne Ringöffnung^[]**

Von James B. Woell und Philip Boudjouk^[*]

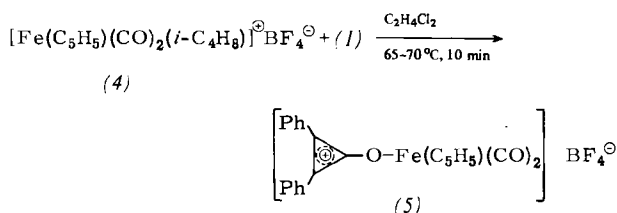
Komplexe von Übergangsmetallen mit Cyclopropenonen wurden als reaktive Zwischenstufen bei der Carbonylierung von Acetylenen postuliert^[1]. Bisher schlugen jedoch Versuche zur Isolierung und Charakterisierung derartiger Komplexe fehl^[2], da Cyclopropenone mit Übergangsmetallverbindungen unter Ringöffnung reagierten und/oder die entstandenen Komplexe zu instabil^[2b] oder unlöslich^[2c] für genaue Untersuchungen waren.

So entstehen z. B. aus Tetracarbonylnickel und Diphenylcyclopropenon (1) in Benzol Diphenylacetylen, Tetracyclon und ein neuer Tetracyclon- π -Komplex^[2a]; Carbonyleisenverbindungen bilden mit (1) neben Tricarbonyleisenkomplexen und Tetracyclon Derivate des Tetracarbonylferra-3-cyclopenten-2,5-dions^[2b]. Octacarbonyldicobalt reagiert mit (1) zum instabilen Salz [(Diphenylcyclopropenon)₆Co]₂[Co(CO)₄]₂, das beim Erwärmen Hexacarbonyl(diphenylacetylen)dicobalt freisetzt^[2b]; über die Bindung zwischen (1) und Cobalt ist nichts bekannt. Aus Organoplatinverbindun-



gen und (1) können neue Metallacyclen erhalten werden, z. B. (2) aus Pt(PPh₃)₄ und (1)^[2d]. Aus [Pt₃(tBuNC)₆] und (1) entsteht der zweikernige Komplex (3)^[2e].

Wir berichten hier über die Herstellung von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylcyclopropenon)eisen-tetrafluoroborat (5), das wir in 53% Rohausbeute aus Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(isobuten)eisen-tetrafluoroborat (4) und überschüssigem (1) in CH₂Cl₂ erhielten. (5) ist ein luftstabiles, rotes Pulver, das nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether eine korrekte Elementaranalyse ergab.



Das IR-Spektrum von (5) weist drei Carbonylbanden auf, zwei (bei 2053 und 2004 cm⁻¹) werden den Carbonmonoxid-Liganden am Eisen^[3], eine (bei 1555 cm⁻¹) der C=O-Gruppe des Diphenylcyclopropenons zugeordnet. Die entspre-

chende Bande tritt im freien (1) bei 1640 cm⁻¹ auf^[4]. Die gefundene Verschiebung ist größer als bei der Komplexierung von (1) mit Lewis-Säuren oder protonischen Lösungsmitteln^[2c, 4b], aber ähnlich wie in Dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisenkomplexen anderer organischer Carbonylverbindungen^[5]. Das ¹H-NMR-Spektrum ist gleichfalls in Einklang mit der Struktur (5) [(CD₃CN, 0°C): δ =8.37–8.03 (m, 4H), 8.03–7.63 (m, 6H), 5.50 (s, 5H)]. Das UV/VIS-Spektrum [(CH₃CN): λ =226 (lg ϵ =4.77), 286 (4.72), 296 (4.73), 312 cm⁻¹ sh] ähnelt dem von (1)^[6]. Der Ligand Diphenylcyclopropenon in (5) wird durch CH₃CN bei 20°C mit einer Halbwertszeit von ca. 45 min ausgetauscht.

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 729]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 886-38-4 / (4): 41707-16-8 / (5): 77097-10-0.

- [1] W. Reppe, Justus Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1953); F. Basolo, R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley, New York 1958; L. E. Orgel, Chem. Soc. Spec. Publ. 13, 93 (1959).
 [2] a) C. W. Bird, J. Hudec, Chem. Ind. (London) 1959, 570; 1964, 1362; C. W. Bird, E. M. Briggs, J. Organomet. Chem. 69, 311 (1974); b) C. W. Bird, E. M. Briggs, J. Hudec, J. Chem. Soc. C 1967, 1862; c) C. W. Bird, E. M. Briggs, J. Chem. Soc. A 1967, 1004; d) W. Wong, S. J. Singer, W. D. Pitts, S. F. Watkins, W. H. Baddley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 672; e) W. E. Carroll, M. Green, J. A. K. Howard, M. Pfeffer, F. G. A. Stone, Angew. Chem. 89, 838 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 793 (1977).
 [3] A. Cutter, D. Ehntholt, W. P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 98, 3495 (1976).
 [4] a) S. Andreades, J. Am. Chem. Soc. 87, 3941 (1965); b) A. Krebs, B. Schrader, Z. Naturforsch. B 21, 194 (1966).
 [5] B. M. Foxman, P. T. Klemarczyk, R. E. Liptrot, M. Rosenblum, J. Organomet. Chem. 187, 253 (1980).
 [6] R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner, J. Am. Chem. Soc. 87, 1320 (1965).

Phenyl- und Biphenylylbicyclo[2.2.2]octan-Derivate – zwei neue Klassen nematischer Flüssigkristalle^[]**

Von George W. Gray und Stephen M. Kelly^[*]

1-(4-Cyanphenyl)bicyclo[2.2.2]octan-Derivate (4) und 1-(4'-Cyan-*p*-biphenyl)bicyclo[2.2.2]octan-Derivate (5) sind zwei neue Klassen von Nematogenen^[1a]; das Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst erhöht den Klärpunkt nematischer Phasen und unterdrückt das Auftreten smektischer Phasen. Die nematische Phase tritt bei den Mesogenen (4) und (5) bei höheren Temperaturen auf und umfaßt einen größeren Temperaturbereich als bei analogen Verbindungen mit einem Benzol-^[1b] oder Cyclohexanring^[2] anstelle des Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts (Tabelle 1).

Um die Mesogene (4) und (5) (Tabelle 1) zu synthetisieren, wurden Benzol bzw. 4-Brombiphenyl durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit den 1-Alkyl-4-brombicyclo[2.2.2]octan-Derivaten (1) nach der Methode von Holtz und Stock^[3] zu (2) bzw. (3) umgesetzt. Die Cyangruppe^[4] wurde in (2) auf übliche Weise (Friedel-Crafts-Acetylierung, Haloformreaktion zur Carbonsäure, Umwandlung in das Carbonsäureamid und Dehydratisierung) und in (3) mit Kupfer(I)-cyanid^[1b] eingeführt.

Im Hinblick auf ihre mögliche Anwendung bei elektrooptischen Anzeigesystemen ist interessant, daß die nematischen Phasen (4) und (5) ähnliche Doppelbrechung (Δn =0.14) und

[*] Prof. Dr. G. W. Gray, S. M. Kelly, M. Sc.
Department of Chemistry, The University of Hull
Hull, HU6 7RX (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom UK Ministry of Defence unterstützt. Die Genehmigung zur Veröffentlichung liegt vor (permission of the controller, HMSO). Wir danken Dr. A. Mosley und D. G. McDonnell für Diskussionsbeiträge.

[*] Prof. Dr. P. Boudjouk, J. B. Woell
Department of Chemistry, North Dakota University
Fargo, North Dakota 58105 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der Research Corporation und vom US-Department of the Interior, Office of Water Research and Technology, unterstützt.

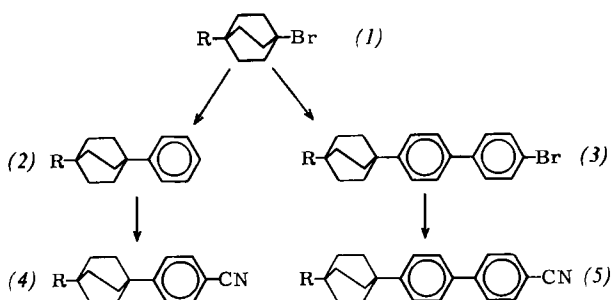


Tabelle 1. Umwandlungstemperaturen [°C] der Verbindungen (4) und (5) [a].

R	kristallin → nematisch bzw. nematisch → isotrop		nematisch → isotrop	
	(4)	(5)	(4)	(5)
(a) CH ₃	93	198	(-35) [b]	(170) [b]
(b) C ₂ H ₅	62.5	188	(-17) [b]	221
(c) n-C ₃ H ₇	66.5	180.5	88	276
(d) n-C ₄ H ₉	75.5	173	85	271.5
(e) n-C ₅ H ₁₁	62	159	100	269
(f) n-C ₆ H ₁₃	72	133	86	259
(g) n-C ₇ H ₁₅	61	141	95	250.5
(h) n-C ₈ H ₁₇	52	126 [c]	90	240.5
(i) n-C ₉ H ₁₉	56		90	

[a] Die Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren. Gaschromatographisch wurde die hohe Reinheit (≥ 99.9%) von (4) festgestellt. [b] Umwandlung in eine monotrope Phase. [c] Umwandlung der smektischen A-Phase in die nematische Phase bei 155 °C.

dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = 13.3$) aufweisen wie die analog substituierten Cyclohexan-Derivate^[2]. Außerdem haben eutektische Mischungen der neuen Verbindungen recht niedrige Schmelzpunkte (ca. 0 °C), die nematischen Phasen dieser Gemische jedoch wesentlich darüber liegende Klärpunkte (90–95 °C); dies könnte für bestimmte Anzeigesysteme vorteilhaft sein. Die von uns hergestellten Derivate (4) und (5) sind photochemisch, thermisch und elektrochemisch so stabil wie die industriell verwendeten Biphenyl- und *p*-Terphenyl-^[1b] sowie die Cyclohexan-Derivate^[2]. Ihr Nachteil ist, daß sie erheblich viskoser sind (90 cP bei 20 °C) als die Biphenyl- (35 cP bei 20 °C) und Phenylcyclohexan-Derivate (27 cP bei 20 °C). Dies führt zu einer geringen Schärfe der Kontrastspannungskurve in verdrehten Zellen, besonders bei tiefen Temperaturen. Die Bicyclo[2.2.2]octan-Derivate (4) und (5) haben eine wesentlich niedrigere Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstante der Spreizung und der Schwellenspannung (0.9%/°C bzw. 0.22%/°C) als die entsprechenden Biphenyl- und Cyclohexan-Derivate.

Das Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst wurde auch in nematogenen Ester eingebaut. Die so erhaltenen Ester^[5] weisen bei Verwendung in elektrooptischen Anzeigesystemen deutliche Vorteile gegenüber den entsprechenden Phenyl- oder Cyclohexyl-substituierten Estern auf.

Eingegangen am 15. August 1979,
ergänzt am 9. März 1981 [Z 734]

- [1] a) G. W. Gray, S. M. Kelly, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, im Druck; b) G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, Pramana, Suppl. I, 381 (1975); G. W. Gray, J. Phys. (Paris) 36, 337 (1975); Liquid Crystal Catalogue. BDH Chemicals Limited, Poole, Dorset (England).
[2] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, Angew. Chem. 89, 103 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 100 (1977); Phys. Lett. 60A, 421 (1977).
[3] H. D. Holtz, L. M. Stock, J. Am. Chem. Soc. 86, 5183 (1964).
[4] S. M. Kelly, MSc Thesis, Hull University 1979.
[5] G. W. Gray, S. M. Kelly, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck; J. Constant, E. P. Raynes, *ibid.*, im Druck.

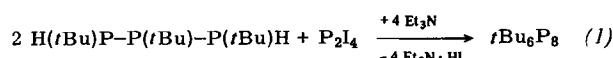
*t*Bu₆P₈ und *t*Bu₆As₈ – zwei neue elementhomologe Bicyclen unterschiedlicher Struktur^[**]

Von Marianne Baudler, Jochen Hellmann, Paul Bachmann, Karl-Friedrich Tebbe, Roland Fröhlich und Magda Fehér^[*]

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Nachdem es gelungen war, eine große Anzahl polycyclischer Phosphorhydride massenspektrometrisch zu identifizieren^[1a], versuchten wir, beständigere Derivate davon zu synthetisieren^[1b,c]. Analoge homonucleare Gerüststrukturen sollten bei entsprechenden Arsanen auftreten; dies konnte für das Verbindungspaar (Me₃Si)₃P₇^[2a] und (Me₃Si)₃As₇^[2b] bestätigt werden. Wir haben nun mit den Bicyclen Hexa-*tert*-butyloctaphosphan (1) und Hexa-*tert*-butyloctaarsan (2) das erste Beispiel dafür gefunden, daß homologe Phosphane und Arsane auch völlig unterschiedliche Strukturen haben können.

Das Phosphan (1) wird durch Cyclokondensation von Diphosphortetraiodid mit 1,2,3-Tri-*tert*-butyltriphosphan^[3] in Gegenwart einer Base erhalten.



Daneben entstehen die monocyclischen Phosphane (*t*BuP)₃^[4a] und (*t*BuP)₄^[4b] sowie 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-diioddiphosphan^[4c] und phosphorreiche Iodide P_xI_y ($x > y$). (1) wird auch bei der Enthaloogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)phosphan und Phosphortrichlorid (3:1) mit Magnesium gebildet^[5].

Das Octaphosphan (1) ist eine farblose, kristalline Substanz (Fp = 257 °C Zers., geschlossenes Rohr), die sich an Luft nicht verändert und in den gebräuchlichen Solventien nur wenig löst. Im Massenspektrum (Feldionisation, 180 °C) tritt neben M^+ ($m/e = 590$; rel. Int. 100) als einziges Bruchstück $M^+/2$ (295; 17) auf. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt zwei komplexe Multiplikets bei $\delta \approx -45$ und -100 (3:1) für die *tert*-Butyl-substituierten bzw. die nur an Phosphor gebundenen P-Kerne. Im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum erscheinen zwei Singulets bei $\delta = 1.27$ und 1.30 (1:2), die von den nicht äquivalenten *tert*-Butylgruppen herrühren. Unterhalb -10 °C findet eine kontinuierliche Linienverbreiterung statt, ohne daß allerdings bis -70 °C der Koaleszenzpunkt unterschritten wird^[6]. Alle spektroskopischen Befunde sind nun mit der röntgenographisch^[7] bestätigten Struktur eines 2,2',3,3',4,4'-Hexa-*tert*-butyl-1,1'-bicyclotetraphosphans (Abb. 1) vereinbar, bei dem die Rotation um die exocyclische P—P-Bindung eingefroren werden kann. Alle P—P-Abstände innerhalb der nicht-ebenen Vierringe und in der Brücke sind nahezu gleich. Die Stellung der Ringe zueinander und die Anordnung der Substituenten ist *all-trans*. Daß (1) nicht – wie Me₆P₈, Et₆P₈ und *i*Pr₆P₈^[5] sowie die Arsenverbindung (2) – als 2,3,4,6,7,8-Hexa-*tert*-butylbicyclo[3.3.0]octaphosphan vorliegt, ist nach Modellbetrachtungen auf starke transannuläre Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylsubstituenten zurückzuführen.

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. J. Hellmann, Dipl.-Chem. P. Bachmann, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dipl.-Chem. R. Fröhlich, Dr. M. Fehér Institut für Anorganische Chemie der Universität Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 102. Mitteilung und Beiträge zur Chemie des Arsens, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 101. Mitteilung: M. Baudler, A. Marx, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; 3. Mitteilung: M. Baudler, P. Bachmann, Angew. Chem. 93, 112 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 123 (1981).