

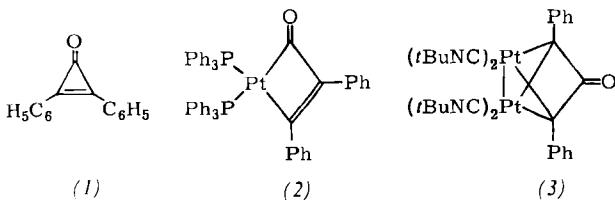
- [7] C. E. Castro, R. D. Stephens, S. Majé, J. Am. Chem. Soc. 88, 4964 (1966); J. B. Conant, H. B. Cutler, ibid. 48, 1016 (1926).
 [8] 1:1-Gemisch der Diastereomere.
 [9] Zur Erleichterung der Spaltung durch Kondensation mit der Phenylglyoxal-Einheit; vgl. G. H. A. Clowes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32,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

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

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

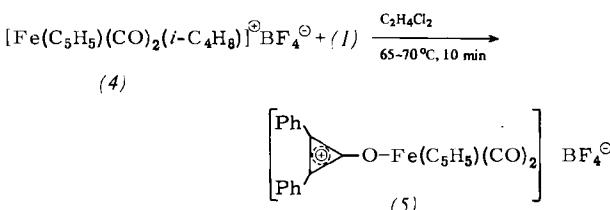
Komplexe von Übergangsmetallen mit Cyclopropenonen wurden als reaktive Zwischenstufen bei der Carbonylierung von Acetylenen postuliert^[1]. Bisher schlügen jedoch Versuche zur Isolierung und Charakterisierung derartiger Komplexe fehl^[2], da Cyclopropenone mit Übergangsmetallverbindungen unter Ringöffnung 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)₂Co]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 luftstables, 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. Cutler, 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 Biphenylylcyclo[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-Acylierung, 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 ($\Delta n = 0.14$) und

[†] 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.

[*] 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. McDonell für Diskussionsbeiträge.