

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.

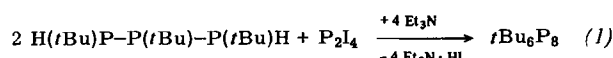
*t*Bu₆P₈ und *t*Bu₆As₈ – zwei neue elementhomologe Bicyclen unterschiedlicher Struktur^[**]

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 Enthaloxygenierung 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).

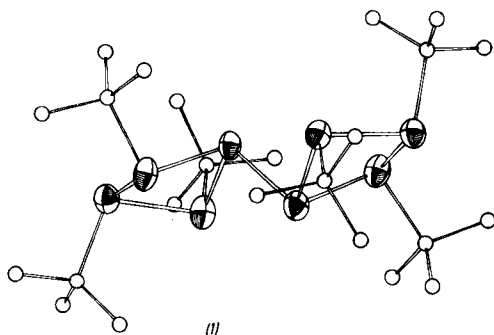
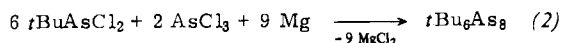


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) im Kristall; Wertebereiche und Mittelwerte wichtiger Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: $221.4 \leq d(\text{P}-\text{P}) \leq 223.1$, $\sigma(\text{P}-\text{P}) \approx 0.2$; $d(\text{P}-\text{P}) = 222.1(6)$; $d(\text{P}-\text{C}) = 188.7(4)$, $86.8 \leq \varphi(\text{P}-\text{P}-\text{P}) \leq 88.2$, $\sigma(\text{P}-\text{P}-\text{P}) \approx 0.6$; $\bar{\varphi}(\text{P}-\text{P}-\text{P}) = 87.5(6)$ (Ringinnenwinkel); $94.8 \leq \varphi(\text{P}-\text{P}-\text{P}) \leq 98.3$, $\sigma(\text{P}-\text{P}-\text{P}) = 0.6$; $\bar{\varphi}(\text{P}-\text{P}-\text{P}) = 96.6(17)$ (Winkel an der P-P-Brücke).

Das Arsan (2) beobachteten wir zuerst als Nebenprodukt der Bildung von $(t\text{BuAs})_4$ aus *tert*-Butyl(dichlor)arsan und Magnesium, bei der überraschenderweise eine partielle Spaltung von As—C-Bindungen stattfindet; dies deutet auf eine nicht unbeträchtliche Bildungstendenz für (2) hin. So wird (2) bei der Enthaloxygenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)arsan und Arsentrichlorid (3:1) als Hauptprodukt erhalten.



Daneben entstehen die monocyclischen Arsane $(t\text{BuAs})_4$ und $(t\text{BuAs})_5$. Die Produktverteilung ist von der Konzentration der Reaktanten und der Zeit abhängig; die Ausbeute an (2), das durch Tieftemperaturkristallisation rein erhältlich ist, wurde unter ^1H -NMR-spektroskopischer Kontrolle optimiert.

Das Octaarsan (2) bildet gelbe, plättchenförmige Kristalle ($F_p = 262\text{--}264^\circ\text{C}$, geschlossenes Rohr), die unter Inertgas im Dunkeln beständig sind. Sie lösen sich nur mäßig in Tetrahydrofuran (THF) und Benzol, schlechter in *n*-Pentan oder *n*-Hexan. Durch Luft wird (2), vor allem in Lösung, rasch oxidiert. Die Zusammensetzung von (2) wird durch Elementaranalyse (As, C, H), kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) und ein Massenspektrum (Feldionisation, 140°C) bestätigt; im Unterschied zu (1) tritt nur M^\oplus ($m/e = 942$), jedoch nicht $M^\oplus/2$ auf. Daraus folgt im Ein-

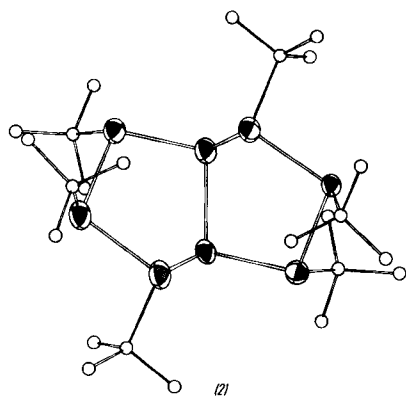


Abb. 2. Molekülstruktur von (2) im Kristall; Werte, Wertebereiche und Mittelwerte wichtiger Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: $d(\text{As1}-\text{As5}) = 241.4(4)$; $\varphi(\text{As}-\text{As}(1,5)-\text{As}) = 94.8$, 94.9 (Null-Brücke); $243.3 \leq d(\text{As}-\text{As}) \leq 244.4$, $\sigma(\text{As}-\text{As}) = 0.4$; $d(\text{As}-\text{As}) = 243.8(4)$; $d(\text{As}-\text{C}) = 201(3)$; $97.8 \leq \varphi(\text{As}-\text{As}-\text{As}) \leq 107.3$, $\sigma(\text{As}-\text{As}-\text{As}) = 0.1$ (Arsen-Fünfringe).

klang mit dem ^1H -NMR-Spektrum (zwei Singulets im Verhältnis 1:2 bei $\delta = 1.66$ und 1.58), daß (2) ein 2,3,4,6,7,8-Hexa-*tert*-butyl-bicyclo[3.3.0]octaarsan ist. Die spektroskopischen Befunde lassen zwei Konfigurationen mit *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen innerhalb jedes Fünfringes und *cis*-Stellung der zur Null-Brücke benachbarten Substituenten unterschiedlicher Fünfringe zu. Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] (Abb. 2) zeigt eindeutig, daß das sterisch bevorzugte Isomer vorliegt, bei dem die *tert*-Butylgruppen in 3,7-Position *trans*-ständig zu den freien Elektronenpaaren der Brückenkopf-Arsenatome angeordnet sind. Die Fünfringe haben jeweils die Konformation eines verdrehten Briefumschlages.

Arbeitsvorschrift

(1): 10.0 g (37.6 mmol) 1,2,3-Tri-*tert*-butyltriphosphan^[3] in 100 cm³ *n*-Pentan werden mit 10.7 g (18.8 mmol) Diphosphortetraiodid und 7.7 g (76.1 mmol) Triethylamin unter starkem Rühren 24 h bei Raumtemperatur und dann 3 h unter Rückfluß umgesetzt. Anschließend wird das Gemisch – zuletzt im Ölpumpenvakuum – von Lösungsmitteln befreit. Man nimmt den Rückstand mit 150 cm³ THF auf, läßt 15 h bei -78°C stehen und filtriert in der Kälte. Der getrocknete, pulverige Niederschlag wird in einem Soxhlet 5 h mit 500 cm³ *n*-Pentan extrahiert, wobei nach einiger Zeit im Extrakt angereichertes (1) auszufallen beginnt. Man engt auf 100 cm³ ein, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert aus 100 cm³ siedendem Toluol um; Ausbeute 1.5 g (14%) farbloses (1).

(2): Zu 3.8 g Magnesium in 10 cm³ siedendem THF wird unter starkem Rühren innerhalb von 20 min eine Lösung von 7.0 g (34.5 mmol) *tert*-Butyl(dichlor)arsan und 2.1 g (11.6 mmol) Arsentrichlorid in 60 cm³ THF getropft. Nach „Anspringen“ der Reaktion wird nicht mehr geheizt; die Reaktionswärme hält das Gemisch am Sieden. Man saugt vom Niederschlag in der Wärme ab, wäscht ihn zweimal mit je 20 cm³ THF und zieht aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel vollständig ab. Der hellgelbe, feste Rückstand wird in 80 cm³ *n*-Hexan aufgenommen; restliches Magnesiumchlorid wird abfiltriert. Die Lösung enthält ca. 50 Mol-% (2), 30% $(t\text{BuAs})_5$ und 20% $(t\text{BuAs})_4$ (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt). Nach Kühlen auf -30°C (5 d) fällt ein gelbes Rohprodukt aus, von dem die überstehende Lösung in der Kälte abgehebert wird. Erneutes Lösen in möglichst wenig siedendem *n*-Hexan und Kristallisieren bei -30°C (diese Prozedur wird dreimal wiederholt) ergibt 1.9 g (2), Reinheit ca. 90% (verunreinigt mit $(t\text{BuAs})_4$); durch weitere dreimalige Umkristallisation werden 1.1 g (20%) reines (2) erhalten.

Eingegangen am 2. Oktober 1980 [Z 743]

- [1] a) M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, Naturwissenschaften 53, 106 (1966); siehe auch M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980); b) M. Baudler, W. Faber, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; c) M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Darr, ibid., im Druck.
- [2] a) G. Fritz, W. Hölderich, Naturwissenschaften 62, 573 (1975); W. Hönle, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 171 (1978); b) H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, K. Peters, Angew. Chem. 91, 755 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 679 (1979).
- [3] M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [4] a) M. Baudler, J. Hahn, H. Dielsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B 31, 1305 (1976); M. Baudler, Ch. Gruner, ibid. B 31, 1311 (1976); b) K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1320 (1966); c) M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [5] M. Baudler, Y. Aktalay, unveröffentlicht.
- [6] Untersuchungen bei noch tieferen Temperaturen waren wegen zu geringer Löslichkeit von (1) nicht möglich.
- [7] Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 1141.6(3)$, $b = 1805.7(2)$, $c = 1764.8(3)$ pm, $\beta = 108.32(2)^\circ$, $V = 3453.6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.14$ g·cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.64$ cm⁻¹. Messung bei Raumtemperatur, CAD4-Diffraktometer (ENRAF-Nonius), MoK α -Strahlung, $2\theta \leq 50^\circ$; 5361 Reflexe (hkl), davon 3836 mit $|F_o| \geq 4 \cdot \sigma(F_o)$; Lösung (direkte Methoden) mit dem Programm

SHELX76, Verfeinerung (P und C anisotrop, H isotrop), $R=0.049$, $R_w=0.051$. M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, Z. Kristallogr., im Druck.
 [8] Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a=1836.8(6)$, $b=1000.8(2)$, $c=2107.6(7)$ pm, $\beta=110.20(2)^\circ$; $V=3636.0 \cdot 10^6$ pm³, $Z=4$, $\rho_{\text{calc}}=1.72$ g·cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=44.76$ cm⁻¹. Meßbedingungen siehe [7]; $2\theta \leq 44^\circ$; 4603 Reflexe (hkl), davon 2539 mit $|F_o| \geq 4 \cdot \sigma(F_o)$; Lösung (direkte Methoden) mit dem Programmsystem XRAY76, Verfeinerung (As und C anisotrop, berechnete H-Lagen), $R=0.075$, $R_w=0.098$. R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, Z. Kristallogr., im Druck.

Photochemische Synthese eines $(\eta^4\text{-Dien})(\eta^2\text{-olefin})\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexes und anschließende thermische Verknüpfung der Liganden

Von Friedrich-Wilhelm Grevels und Konrad Schneider^[*]

Über die photochemische Umsetzung von 1,3-Dienen, Acrylsäuremethylester (2) und Pentacarbonylisen, die sowohl über das $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ als auch über das $(\eta^2\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{CO})_4$ (4) zu Komplexen vom Typ (3) führt, haben wir bereits berichtet^[1a]. Es ist uns nun gelungen, ein Zwischenprodukt^[1], das $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})\text{dicarbonyl}(\eta^4\text{-2,3-dimethylbutadien})\text{eisen}$ (5), zu isolieren.

Man erhält (5) durch Belichtung – vorzugsweise bei erniedrigter Temperatur – von (4) und (1), wenn das freigesetzte CO durch einen Argonstrom entfernt wird. (5) ist bei 20 °C beständig, in Lösung jedoch sehr luftempfindlich; im Dunkeln reagiert es mit CO zu (3) weiter.

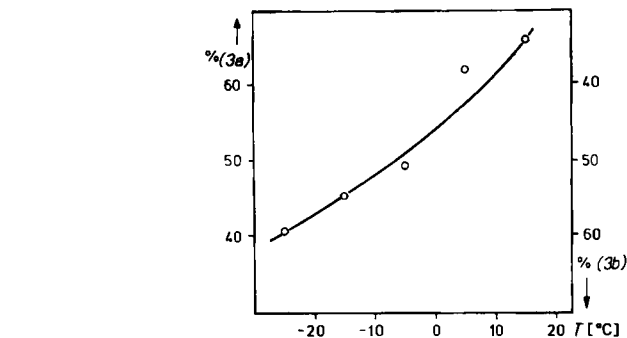
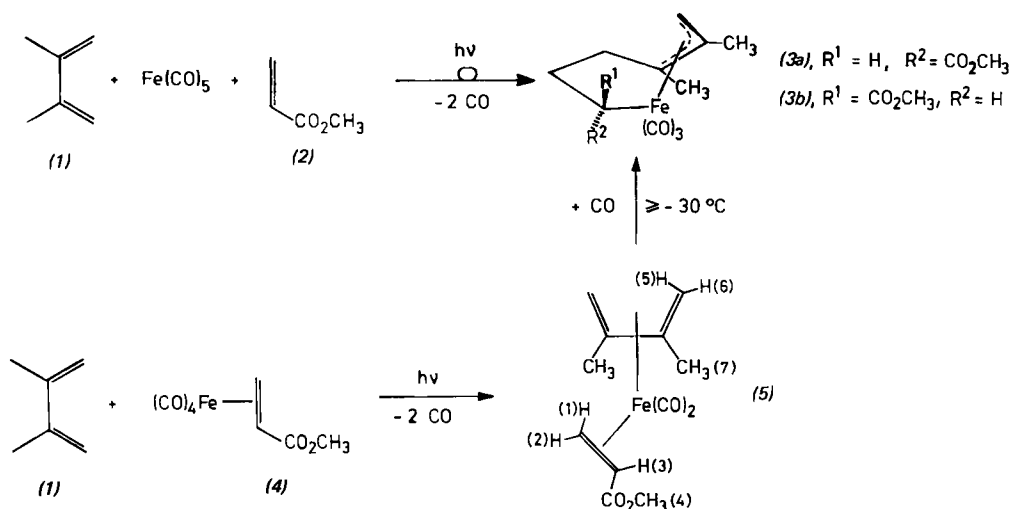


Abb. 1. Produktverhältnis (3a)/(3b) bei der Umsetzung von (5) mit CO als Funktion der Temperatur.

nachgewiesen wurde^[3], ist es uns noch nicht gelungen, (5) auch aus $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ und (2) zu gewinnen.

Das IR-Spektrum zeigt, daß (5) als Mischung von vermutlich drei oder vier Spezies vorliegt. Im Carbonylmetallbereich erscheinen statt der erwarteten zwei insgesamt fünf (teilweise leicht verbreiterte) Banden (*n*-Hexan; 2023, 1818, 1977.5, 1968 cm⁻¹), im Estercarbonylbereich zwei Banden (1724, 1711 cm⁻¹). Die Lage der CO-Streckschwingungsbanden ähnelt – unter Berücksichtigung substituentenbedingter Verschiebungen – der von bekannten Dicarbonyl($\eta^4\text{-cyclobutadien})(\eta^2\text{-olefin})\text{eisen}$ -Komplexen^[4a]. Das ¹H-NMR-Spektrum ([D₈]Toluol) von (5) zeigt bei 20 °C nur



Damit ist gezeigt, daß zunächst photochemisch CO in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch die ungesättigten Liganden (1) und (2) ersetzt wird – ein Prozeß, der ohne Belichtung recht drastische Bedingungen erfordert und häufig von Zersetzung begleitet ist – und anschließend thermisch die CC-Verknüpfung der Liganden unter Wiederaufnahme eines CO erfolgt. Diese Reaktion setzt bei ca. -30°C ein und liefert die Isomere (3a) und (3b) in temperaturabhängigem Verhältnis (Abb. 1). ¹³C-markiertes CO wird dabei gleichmäßig auf die drei CO-Positionen von (3a) und (3b) verteilt (¹³C-NMR, MS).

Obwohl auch $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit guter Quantenausbeute CO verliert^[2] und koordinativ ungesättigtes $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_2$ in Tieftemperaturmatrices spektroskopisch

je einen Satz von Signalen für das Olefin [$\delta=2.20$ (1-H), 3.12 (2-H), 2.60 (3-H), 3.50 (4-H); $J_{1,2} \approx 3$, $J_{1,3} \approx 7$, $J_{2,3} \approx 11$ Hz] und das Dien [$\delta=-0.21$, -0.40 (5-H, 5'-H), 1.09, 0.63 (6-H, 6'-H), 1.98, 1.83 (7-H, 7'-H)], die jedoch bei tieferer Temperatur teilweise aufspalten. Es handelt sich demnach um ein fluktuierendes System mit raschem Austausch – vermutlich durch Rotation des Olefins^[4] und des Diens^[4b] – bei Raumtemperatur. Die Veränderungen des Spektrums beim Abkühlen sind bis -80°C noch nicht abgeschlossen. Die relativen Konzentrationen der Vorläufer von (3a) und (3b) scheinen jedoch nicht temperaturabhängig zu sein, denn die Intensitätsverhältnisse der Carbonyleisenbanden im IR-Spektrum von (5) ändern sich zwischen $+20$ und -50°C nicht. Daraus ist zu schließen, daß die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses (3a)/(3b) kinetisch bedingt ist.

Wie mit CO reagiert (5) auch mit Phosphanen, Isocyaniden etc. unter Verknüpfung des Diens mit dem Olefin zu (3)-analogen $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen^[5].

[*] Dr. F.-W. Grevels, K. Schneider
 Institut für Strahlenchemie
 im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr