

- Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396-404.
- [2] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1.0 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ in 50 mL THF wird bis zum Ende der CO-Entwicklung (ca. 2-3 h) bestrahlt. Nach Zugabe von 100 mg (0.3 mmol) **1** [1c] wird die Lösung ca. 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wird auf wenige mL eingeeengt und an Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe IV) mit Benzol chromatographiert. Umkristallisation der Produkte aus Pentan; Ausbeute 59% (**2**), 28% (**3**) bzw. 87% (**4**). Die Herstellung von **6** aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und **5** erfolgt analog; Ausbeute 20%. - **2**: Orange Kristalle, $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$ (Zers.), relative Molekülmasse $M_r = 530$ (MS); ^{13}C -NMR [400 MHz, 25°C , C_6D_6 , int. TMS]: $\delta(\text{CO-trans}) = 222.83$ (s), $\delta(\text{CO-cis}) = 218.50$ (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 87.64$ (s), $\delta(\text{CH}_2) = 43.06$ (dd, $J_{\text{RHH}} = 22.3$, $J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz), $\delta(\text{Me}_3\text{P}) = 17.94$ (d, $J_{\text{PC}} = 32.5$ Hz). - **3**: Orange Kristalle, $\text{Fp} = 31^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 662$ (MS). - **4**: Dunkelrote Kristalle, $\text{Fp} = 117^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 514$ (MS). - **6**: Gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 482$ (MS).
- [3] M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 315.
- [4] **7** läßt sich aus $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}(\text{CH}_2\text{I})\text{I}$ [5] und NaSeH analog zu **1** [1c] herstellen; Ausbeute 73%. Die Synthese von **8** und **9** erfolgt analog der von **2-4**; Ausbeute 39 bzw. 88%. - **7**: Rote Kristalle, $\text{Fp} = 119^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 360$ (MS); IR [Nujol]: $\nu(\text{CO}) = 2010$ cm^{-1} ; ^1H -NMR [C_6D_6]: $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.69$ (d, $J_{\text{RHH}} = 0.4$ Hz), $\delta(\text{CH}_2) = 5.56$ (dd, $J_{\text{RHH}} = 0.7$, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz) und 4.56 (dd, $J_{\text{RHH}} = 2.0$, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz). - **8**: Dunkelrote Kristalle, $\text{Fp} = 85^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 552$ (MS); IR [Pentan]: $\nu(\text{CO}) = 2058$, 2020, 1940, 1935, 1925 cm^{-1} ; ^1H -NMR [C_6D_6]: $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.35$ (d, $J_{\text{RHH}} = 0.5$ Hz), $\delta(\text{CH}_2) = 4.93$ (dd, $J_{\text{RHH}} = 0.2$, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz) und 3.88 (dd, $J_{\text{RHH}} = 2.5$, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz). - **9**: Rote Kristalle, $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 598$ (MS); IR [Pentan]: $\nu(\text{CO}) = 2065$, 2055, 2020, 1990, 1940, 1925 cm^{-1} ; ^1H -NMR [C_6D_6]: $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.49$ (d, $J_{\text{RHH}} = 0.5$ Hz), $\delta(\text{CH}_2) = 5.09$ (dd, $J_{\text{RHH}} = 0.2$, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz) und 4.09 (dd, $J_{\text{RHH}} = 2.3$, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz).
- [5] H. Werner, W. Paul, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C71.
- [6] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056.

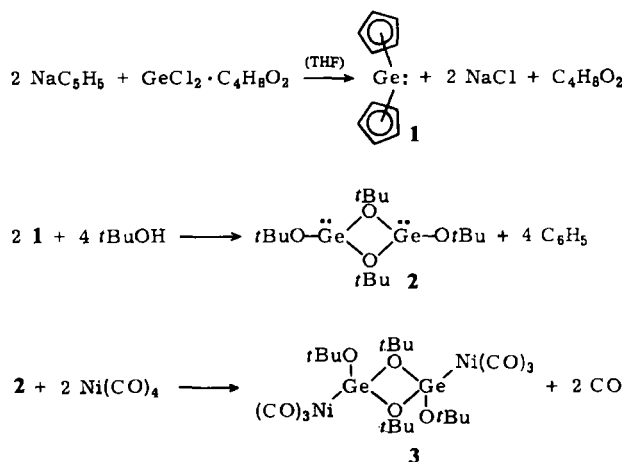
Neue Strukturen mit Germanium(II): Germanocen und dimeres Tricarbonyl(di-tert-butoxygermylen)nickel(0)**

Von Mario Grenz, Ekkehardt Hahn,
Wolf-Walther du Mont* und Joachim Pickardt

Die Koordinationschemie von „Carbenanalogen“ wurde bisher vor allem unter dem Aspekt „Stabilisierung nieder-valenter Spezies“ in der Koordinationssphäre von Akzeptormetallen gesehen. Wir stellen jetzt erstmals die Struktur eines Komplexes vor, der formal den Carbenkomplexen analog erscheint, jedoch nicht genügend „intern“ stabilisiert wird, so daß er durch Heteroatomverbrückung dimerisiert. Heteroatomverbrückte Strukturen wurden bisher nur für einige funktionell substituierte Stannylkomplexe mit assoziierten Zinn(II)-Liganden wie z. B. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Sn}(\text{OH})_2]_2$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Sn}(\text{OMe})_2]_2$ und $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Sn}(\text{OtBu})_2]_2$ ^[1] vorgeschlagen, entsprechende Komplexe mit Germanium(II)-Liganden waren noch nicht bekannt.

Den ersten Komplex mit einem $\text{Ge}(\text{OR})_2$ -Liganden erhielten wir durch Spaltung von Germanocen **1** mit tert-Butylalkohol und Umsetzung des dabei entstehenden Di-tert-butoxygermanium(II) **2** mit Tetracarbonylnickel.

Das als in Lösung monomer, aber sehr rasch polymerisierend und als in festem Zustand polymer beschriebene^[2-4] Germanocen **1** konnten wir im Gegensatz zu Litera-



turangaben in Tetrahydrofuran (THF) aus Natriumcyclopentadienid und dem Dichlorgermandiyl-Dioxan-Addukt herstellen. Das durch Sublimation bei 10^{-2} mbar (Badtemperatur $60-80^\circ\text{C}$) in 60% Ausbeute als farblose Kristalle ($\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$) isolierte **1** ist so beständig, daß man es unter Schutzgas ähnlich wie Stannocen handhaben kann. Im Kühlschrank (-30°C) kann **1** wochenlang aufbewahrt werden, ohne daß es merklich polymerisiert. Sublimiertes Germanocen kristallisiert orthorhombisch; die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) stellte sicher, daß **1** monomer ist und lieferte erstmals einen zuverlässigen Wert für den Öffnungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringebenen bei Germanocenderivaten^[5]: 50.4° für **1** gegenüber 45.9 oder 48.4° für Stannocen^[6]. Die Abweichung von einer Metallocenstruktur vom D_{5d} - oder D_{5h} -Typ ist also bei Germanocen größer als bei Stannocen (mit dem größeren Zentralatom!). Bemerkenswert ist auch die Nichtäquivalenz der Ge-C-Abstände (234.7 bis 273.0 pm), die sich als Versetzung des Germaniumatoms vom Schnittpunkt der fünfzähligen Ach-

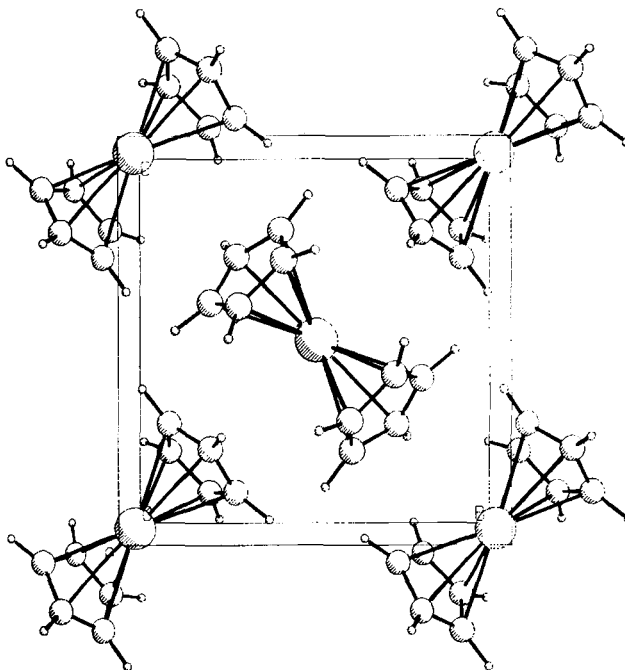


Abb. 1. PLUTO-Zeichnung der Struktur von Germanocen **1** im Kristall. Datensammlung bei $-100(5)^\circ\text{C}$ [10]. Orthorhombisch, $\text{P2}_12_12_1$ (Nichtstandardaufstellung von $\text{P2}_12_12_1$, Nr. 18), $a = 561.7(28)$, $b = 886.0(19)$, $c = 888.8(30)$ pm, $V = 442.3 \cdot 10^3$ pm³, $Z = 2$; $\text{MoK}\alpha$, $2\theta \leq 60^\circ$, Lösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung (SHELX, anisotrop, H-Atome mit konstantem Temperaturfaktor $8.0 \cdot 10^4$ pm²) bis $R = 0.042$ mit 779 Reflexen mit $I > 2\sigma_I$. Wichtigste Abstände [pm]: Ge-C 258.4(7), 234.7(7), 235.9(6), 256.6(6), 273.0(7); C-C 134.7(12) bis 140.2(12) (Standardabweichungen in Klammern).

* Prof. Dr. W.-W. du Mont
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Prof. Dr. J. Pickardt, Dr. M. Grenz, Dipl.-Chem. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Berlin

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sen in Richtung auf die Ecke, an der sich die Cp-Ringebe-
nen treffen, beschreiben läßt. Dieser Effekt ist bei **1** noch
ausgeprägter als bei Stannocen und Decamethylstanno-
cen^[6,7].

1 ist offenbar auch ohne sperrige Substituenten an den
Cyclopentadienylringen monomer genügend beständig,
um als vorzügliches Edukt für die Synthese von Ge^{II}-Ver-
bindungen zu dienen. So ergibt die Alkohololyse von **1** mit
*t*BuOH das dimere „Germylen“ **2** mit Vierringstruktur,
das auch nach der Salzeliminierungsmethode und mehrfa-
cher Umkristallisation analysenrein zugänglich ist^[8]. Mit
Dimethylbutadien reagiert **2** unter typischer 1,4-Cyclo-
addition des carbenanalogen monomeren Ge(OrBu)₂^[3], mit
Tetracarbonylnickel unter CO-Verdrängung zu dimerem
Tricarbonyl(di-*tert*-butoxygermylen)nickel(0) **3**. Der Kom-
plex **3** wird praktisch quantitativ (NMR-Befund) gebildet,
bei -30°C scheiden sich aus Pentan farblose Kristalle ab
(Fp = 136°C (Zers.)).

Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Abb. 2), enthält
3 zwei *tert*-Butyloxo-Brücken zwischen den koordinieren-
den Germaniumatomen eines zweizähligen „1,3,2,4-Di-
oxadigermetan“-Liganden, der isoelektronisch mit *trans*-
Diazadiphosphetidin ist. Die Übergangsmetallkoordina-
tion kommt über die 4s-Elektronenpaare der „weichen“
Germaniumatome zustande, wobei die Ge-O-Ge-Verbrük-
kung intakt bleibt. Die Anordnung der Bindungspartner an
den vierbindigen Ge-Atomen in **3** weicht stark vom Tetra-
eder ab: Die OGeO-Winkel sind klein (74.9 und 95.5°),
alle NiGeO-Winkel hingegen größer als 119° (Abb. 2). Der
Abstand Ge-Ni ist kleiner als die Summe der Kovalenzra-
dien – wie bei Germylenkomplexen, die den Carbenkom-
plexen streng analog sind und für die Ge-Metall-Bin-
dungsordnungen bis 1.5 angegeben wurden^[9].

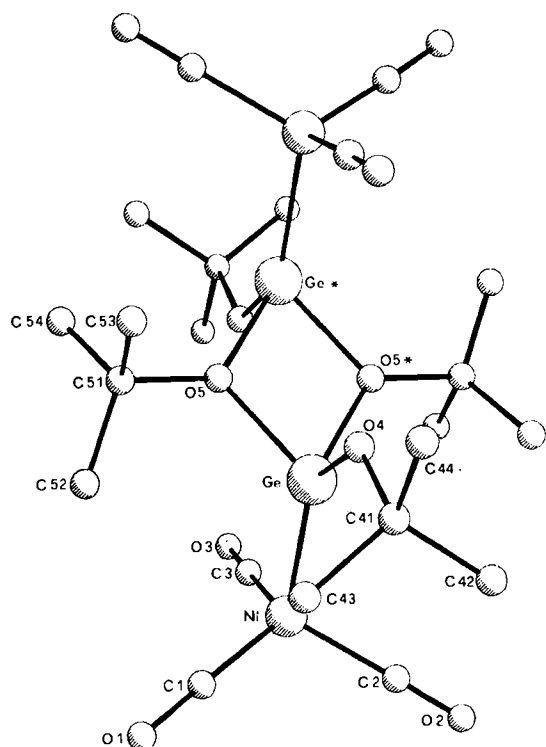


Abb. 2. PLUTO-Zeichnung der Struktur des zweikernigen Nickelkomplexes **3** im Kristall. Zur Präparation des Kristalls vgl. [10], Datensammlung bei -140(5)°C. Triklin, B $\bar{1}$ (Nichtstandardaufstellung von P $\bar{1}$, Nr. 2, gewählt wegen Orthogonalität der Zelle), *a* = 1568.4(41), *b* = 1028.1(19), *c* = 1020.5(22) pm, α = 109.69(16), β = 91.75(21), γ = 89.54(19)°, *V* = 1548.6 · 10⁶ pm³, *Z* = 2. Mo_{K α} , 2 θ < 40°, Lösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung (SHELX, anisotrop, CH₃ als starre Gruppe) bis *R* = 0.055 mit 1341 Reflexen mit *I* > 2 σ . Wichtigste Abstände [pm]: Ge-Ni 228.3(2), Ge-O_{term} 178.0(6), Ge-O_b, 193.2(6) und 192.1(6), Ge...Ge 305.9(2).

Übergangsmetallkoordination führt also bei Germandi-
ylen (Germylenen) nicht notwendigerweise bevorzugt zu
Strukturen, die denen von Carben- oder μ -Methylenkom-
plexen entsprechen. Wir erwarten daher, daß auch höher
assoziierte Ge^{II}-Verbindungen noch Ligandeneigen-
schaften aufweisen können. Die CO-Valenzschwingungs-
frequenzen von **3** (2070, 2000 cm⁻¹) deuten auf elektroni-
sche Ligandenparameter hin, die O-verbrückte Ge^{II}-Ver-
bindungen konventionellen P-Liganden ähnlich erschei-
nen lassen.

Eingegangen am 5. Juli,
in veränderter Fassung am 17. Oktober 1983 [Z 447]

- [1] W.-W. du Mont, B. Neudert, *Angew. Chem.* 92 (1980) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 553; W.-W. du Mont, M. Grenz, L. Lange, *Vortragsreferate Chemiedozententagung Dortmund 1983*, Abstr. B31; M. Grenz, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) C5.
- [2] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 924.
- [3] G. Dousse, J. Satgé, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1381.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 407.
- [5] J. Almlöf, L. Fernholt, K. Faegri Jr., A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Taugbol, *Acta Chem. Scand. A* 37 (1983) 131.
- [6] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 925.
- [7] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.
- [8] Korrekte Analysendaten liegen vor: M. Grenz, Dissertation, Technische Universität Berlin 1982.
- [9] P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* 111 (1978) 606.
- [10] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *Chem. Ber.*, im Druck.

Hexa-*O*-alkanoyl-scylo-inosite, die ersten discotischen Flüssigkristalle aus alicyclischen, gesättigten Verbindungen**

Von Bernd Kohne und Klaus Praefcke*

Professor Alexander Schönberg zum 91. Geburtstag
gewidmet

1977 ist bei einigen Hexaalkanoyloxy-Derivaten von
Benzol über das Auftreten einer thermotropen Mesophase
berichtet^[1] und damit erstmals auch die Möglichkeit der
Mesophasenbildung bei reinen Verbindungen mit schei-
benförmiger Molekülstruktur („disc-like mesogens“) nach-
gewiesen worden. Seither sind einige weitere flüssigkristal-
line Verbindungstypen verwandter Strukturen hergestellt
worden^[2]; die starren, ebenen Molekülzentren („Kerne“) sind
 π -Systeme, meist Arene, die unterschiedlich struktu-
rierte, flexible Seitenketten tragen. Eine bemerkenswerte
Ausnahme bildet das bereits 1955 als flüssigkristallin be-
schriebene^[3a], aber erst 1980 als thermotrop discotisch er-
kannte^[3b] Diisobutylsilandiol-Dimer, dessen Kern aus ei-
nem durch H-Brücken gebildeten, gesättigten, allerdings
thermolabilen Heterocyclus besteht.

Ersatz der in zahlreichen calamitischen Flüssigkristallen
(„rod-like mesogens“) vorliegenden 1,4-disubstituierten
Phenylreste durch Cyclohexylreste^[4] führt häufig zu Ver-

[*] Prof. Dr. K. Praefcke, Dr. B. Kohne
Institut für Organische Chemie, C3, der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] 15. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen. Teilweise präsen-
tiert auf dem 21. Bunsen-Kolloquium („Materialeigenschaften und Ord-
nungszustände von Flüssigkristallen“) an der Technischen Universität
Berlin (22. und 23. September 1983) und auf dem 4. Deutsch-Israeli-
schen Gentner-Symposium für Chemie in Rehovot/Nof Ginossar, Israel
(9. bis 14. Oktober 1983). Diese Arbeit wurde von der Deutschen For-
schungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der
Technischen Universität Berlin unterstützt. Dr. R. Eidenschink, Dr. B.
Scheuble und Dr. L. Pohl, Firma E. Merck, Darmstadt, danken wir für
Diskussionen und für die DSC-Daten von **1a-c** (Tabelle 1). – 14. Mittei-
lung: [4c].