

- [2] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1.0 mmol  $M(CO)_6$  oder  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 50 mL THF wird bis zum Ende der CO-Entwicklung (ca. 2–3 h) bestrahl. 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 eingengeg. 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  $Cr(CO)_6$  und 5 erfolgt analog; Ausbeute 20%. – 2: Orange Kristalle,  $F_p = 128^\circ C$  (Zers.), relative Molekulmasse  $M_r = 530$  (MS);  $^{13}C$ -NMR (400 MHz,  $25^\circ C$ ,  $C_6D_6$ , int. TMS):  $\delta(CO-trans) = 222.83$  (s),  $\delta(CO-cis) = 218.50$  (s),  $\delta(C_5H_5) = 87.64$  (s),  $\delta(CH_2) = 43.06$  (dd,  $J_{RHC} = 22.3$ ,  $J_{PC} = 7.9$  Hz),  $\delta(Me_3P) = 17.94$  (d,  $J_{PC} = 32.5$  Hz). – 3: Orange Kristalle,  $F_p = 31^\circ C$  (Zers.),  $M_r = 662$  (MS). – 4: Dunkelrote Kristalle,  $F_p = 117^\circ C$  (Zers.),  $M_r = 514$  (MS). – 6: Gelbe Kristalle,  $F_p = 96^\circ C$  (Zers.),  $M_r = 482$  (MS).
- [3] M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 315.
- [4] 7 läßt sich aus  $C_5Me_3(CO)Rh(CH_3)_3$  [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,  $F_p = 119^\circ C$  (Zers.),  $M_r = 360$  (MS); IR [Nujol]:  $\nu(CO) = 2010$   $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR [ $C_6D_6$ ]:  $\delta(C_5Me_3) = 1.69$  (d,  $J_{RHH} = 0.4$  Hz),  $\delta(CH_2) = 5.56$  (dd,  $J_{RHH} = 0.7$ ,  $J_{HH} = 2.0$  Hz) und 4.56 (dd,  $J_{RHH} = 2.0$ ,  $J_{HH} = 2.0$  Hz). – 8: Dunkelrote Kristalle,  $F_p = 85^\circ C$  (Zers.),  $M_r = 552$  (MS); IR [Pantan]:  $\nu(CO) = 2058$ , 2020, 1940, 1935, 1925  $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR [ $C_6D_6$ ]:  $\delta(C_5Me_3) = 1.35$  (d,  $J_{RHH} = 0.5$  Hz),  $\delta(CH_2) = 4.93$  (dd,  $J_{RHH} = 0.2$ ,  $J_{HH} = 0.7$  Hz) und 3.88 (dd,  $J_{RHH} = 2.5$ ,  $J_{HH} = 0.7$  Hz). – 9: Rote Kristalle,  $F_p = 84^\circ C$  (Zers.),  $M_r = 598$  (MS); IR [Pantan]:  $\nu(CO) = 2065$ , 2055, 2020, 1990, 1940, 1925  $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR [ $C_6D_6$ ]:  $\delta(C_5Me_3) = 1.49$  (d,  $J_{RHH} = 0.5$  Hz),  $\delta(CH_2) = 5.09$  (dd,  $J_{RHH} = 0.2$ ,  $J_{HH} = 4.9$  Hz) und 4.09 (dd,  $J_{RHH} = 2.3$ ,  $J_{HH} = 4.9$  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.

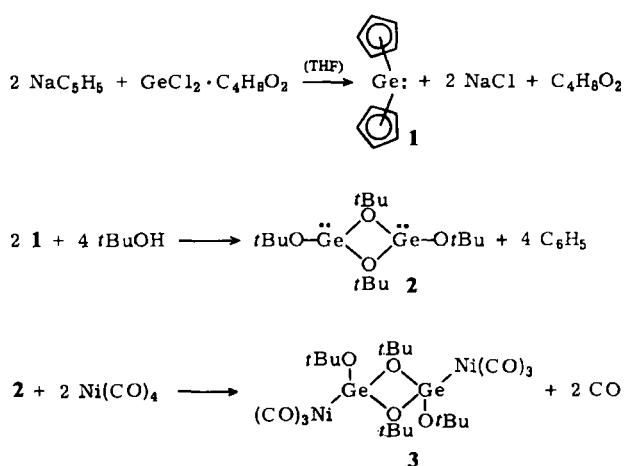
## Neue Strukturen mit Germanium(II): Germanocen und dimeres Tricarbonyl(di-*tert*-butoxygermylen)nickel(0)\*\*

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

Die Koordinationschemie von „Carbenanalogen“ wurde bisher vor allem unter dem Aspekt „Stabilisierung niedervalenter Spezies“ in der Koordinationssphäre von Acceptorometallen 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 Stannylenkomplexe mit assoziierten Zinn(II)-Liganden wie z. B.  $[Cr(CO)_5Sn(OH)_2]_x$ ,  $[Cr(CO)_5Sn(OMe)]_x$  und  $[Ni(CO)_3Sn(OBu)_2]_2$ <sup>[1]</sup> vorgeschlagen, entsprechende Komplexe mit Germanium(II)-Liganden waren noch nicht bekannt.

Den ersten Komplex mit einem  $Ge(OR)_2$ -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<sup>[2–4]</sup> 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  $60$ – $80^\circ C$ ) in 60% Ausbeute als farblose Kristalle ( $F_p = 78^\circ C$ ) isolierte 1 ist so beständig, daß man es unter Schutzgas ähnlich wie Stannocen handhaben kann. Im Kühlschrank ( $-30^\circ C$ ) 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-Ringegebenen bei Germanocenderivaten<sup>[5]</sup>:  $50.4^\circ$  für 1 gegenüber  $45.9$  oder  $48.4^\circ$  für Stannocen<sup>[6]</sup>. 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-

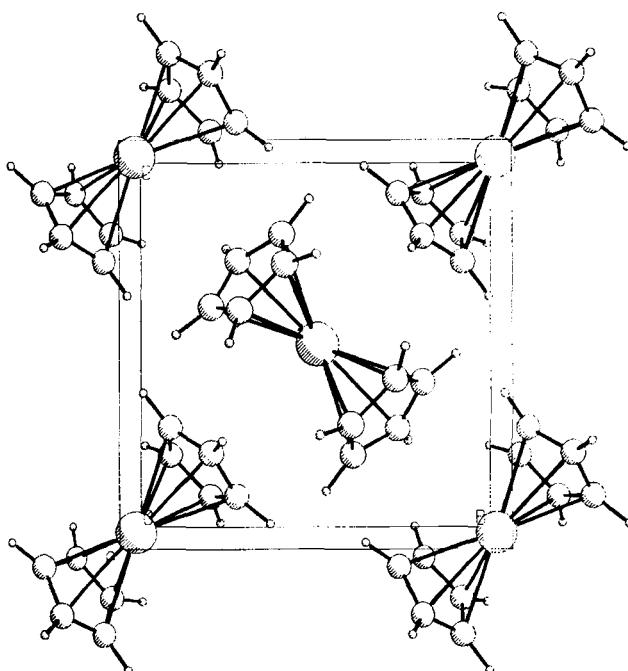


Abb. 1. PLUTO-Zeichnung der Struktur von Germanocen 1 im Kristall. Datensammlung bei  $-100(5)^\circ C$  [10]. Orthorhombisch,  $P2_12_12$ , (Nichtstandardaufstellung von  $P2_12_12$ , Nr. 18),  $a = 561.7(28)$ ,  $b = 886.0(19)$ ,  $c = 888.8(30)$  pm,  $V = 442.3 \cdot 10^6$   $pm^3$ ,  $Z = 2$ ;  $M_{\text{ca}}$ ,  $2\theta < 60^\circ$ , Lösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung (SHELX, anisotrop, H-Atome mit konstantem Temperaturfaktor  $8.0 \cdot 10^4$   $pm^2$ ) 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-Ringe beben, beschreiben läßt. Dieser Effekt ist bei **1** noch ausgeprägter als bei Stannocen und Decamethylstannocen<sup>[6,7]</sup>.

**1** ist offenbar auch ohne sperrige Substituenten an den Cyclopentadienylringen monomer genügend beständig, um als vorzügliches Edukt für die Synthese von Ge<sup>II</sup>-Verbindungen zu dienen. So ergibt die Alkoholyse von **1** mit *t*BuOH das dimere „Germyle“ **2** mit Vierringstruktur, das auch nach der Salzeliminierungsmethode und mehrfacher Umkristallisation analysenrein zugänglich ist<sup>[8]</sup>. Mit Dimethylbutadien reagiert **2** unter typischer 1,4-Cycloaddition des carbenanalogen monomeren Ge(O*t*Bu)<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, mit Tetracarbonylnickel unter CO-Verdrängung zu dimerem Tricarbonyl(di-*tert*-butoxygermylen)nickel(0) **3**. Der Komplex **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 koordinierenden Germaniumatomen eines zweizähnigen „1,3,2,4-Dioxadigermetan“-Liganden, der isoelektronisch mit *trans*-Diazadiphosphetidinen ist. Die Übergangsmetallkoordination kommt über die 4s-Elektronenpaare der „weichen“ Germaniumatome zustande, wobei die Ge-O-Ge-Verbrückung intakt bleibt. Die Anordnung der Bindungspartner an den vierbindigen Ge-Atomen in **3** weicht stark vom Tetraeder 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 Kovalenzradien – wie bei Germylekomplexen, die den Carbenkomplexen streng analog sind und für die Ge-Metall-Bindungsordnungen bis 1.5 angegeben wurden<sup>[9]</sup>.

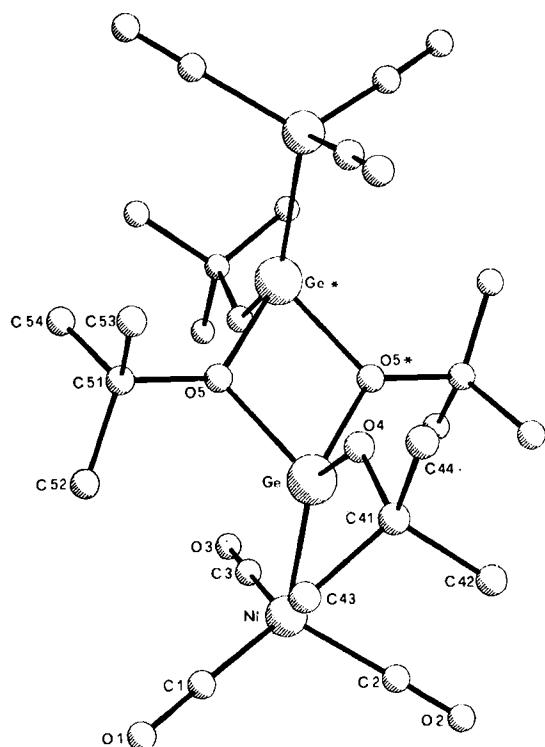


Abb. 2. PLUTO-Zeichnung der Struktur des zweikernigen Nickelkomplexes **3** im Kristall. Zur Präparation des Kristalls vgl. [10]. Datensammlung bei -140(5)°C. Triklin,  $\overline{B}1$  (Nichtstandardaufstellung von  $\overline{P}1$ , Nr. 2, gewählt wegen Orthogonalität der Zelle),  $a = 1568.4(41)$ ,  $b = 1028.1(19)$ ,  $c = 1020.5(22)$  pm,  $\alpha = 109.69(16)$ ,  $\beta = 91.75(21)$ ,  $\gamma = 89.54(19)$ ,  $V = 1548.6 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .  $M_{\text{rel.}} = 20 < 40$ , Lösung mit Patterson-Methode, Verfeinerung (SHELX, anisotrop,  $\text{CH}_3$  als starre Gruppe) bis  $R = 0.055$  mit 1341 Reflexen mit  $I > 2\sigma_I$ . Wichtigste Abstände [pm]: Ge-Ni 228.3(2), Ge-O<sub>term.</sub> 178.0(6), Ge-O<sub>br.</sub> 193.2(6) und 192.1(6), Ge-Ge 305.9(2).

Übergangsmetallkoordination führt also bei Germylen (Germylenen) nicht notwendigerweise bevorzugt zu Strukturen, die denen von Carben- oder  $\mu$ -Methylenkomplexen entsprechen. Wir erwarten daher, daß auch höher assoziierte Ge<sup>II</sup>-Verbindungen noch Ligandeneigenschaften aufweisen können. Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen von **3** (2070, 2000 cm<sup>-1</sup>) deuten auf elektronische Ligandenparameter hin, die O-verbrückte Ge<sup>II</sup>-Verbindungen konventionellen P-Liganden ähnlich erscheinen 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. Fernholz, 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<sup>[1]</sup> und damit erstmals auch die Möglichkeit der Mesophasenbildung bei reinen Verbindungen mit scheibenförmiger Molekülstruktur („disc-like mesogens“) nachgewiesen worden. Seither sind einige weitere flüssigkristalline Verbindungstypen verwandter Strukturen hergestellt worden<sup>[2]</sup>; die starren, ebenen Molekülzentren („Kerne“) sind  $\pi$ -Systeme, meist Arene, die unterschiedlich strukturierte, flexible Seitenketten tragen. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das bereits 1955 als flüssigkristallin beschriebene<sup>[3a]</sup>, aber erst 1980 als thermotrop discotisch erkannte<sup>[3b]</sup> Diisobutylsilanol-Dimer, dessen Kern aus einem 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<sup>[4]</sup> 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 präsentiert auf dem 21. Bunsen-Kolloquium („Material-eigenschaften und Ordnungszustände von Flüssigkristallen“) an der Technischen Universität Berlin (22. und 23. September 1983) und auf dem 4. Deutsch-Israelischen Gentner-Symposium für Chemie in Rehovot/Nof Ginosar, Israel (9. bis 14. Oktober 1983). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 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. Mitteilung: [4c].