

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 Alkoholyse von **1** mit
tBuOH das dimere „Germilen“ **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 Germilenkomplexen, die den Carbenkom-
plexen streng analog sind und für die Ge-Metall-Bin-
dungsordnungen bis 1.5 angegeben wurden^[9].

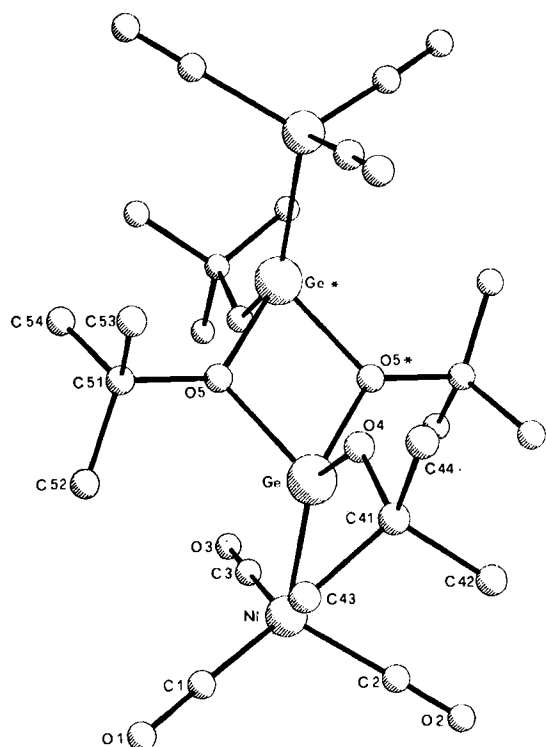


Abb. 2. PLUTO-Zeichnung der Struktur des zweikernigen Nickelkomplexes
3 im Kristall. Zur Präparation des Kristalls vgl. [10], Datensammlung bei
-140(5)°C. Triklin, B $\bar{1}$ (Nichtstandardaufstellung von P $\bar{1}$, Nr. 2, gewählt we-
gen Orthogonalität der Zelle), $a = 1568.4(41)$, $b = 1028.1(19)$, $c = 1020.5(22)$
pm, $\alpha = 109.69(16)$, $\beta = 91.75(21)$, $\gamma = 89.54(19)^\circ$, $V = 1548.6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$.
MoK α , $2\theta < 40^\circ$, Lösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung (SHELX, an-
isotrop, CH₃ als starre Gruppe) bis $R = 0.055$ mit 1341 Reflexen mit $I > 2\sigma$.
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 (Germilenen) 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, *Vor-*
tragsreferate 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 Che-
mie, 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].

bindungen, die im Hinblick auf elektrooptische Anwendungen verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen. Wir berichten hier erstmals über den Einfluß analoger Konstitutionsänderungen auf die flüssigkristallinen Eigenschaften *discotischer* Systeme.

Wir haben die ersten *discotischen* Flüssigkristalle aus alicyclischen, gesättigten Verbindungen – die drei Hexa-*O*-alkanoyl-*scyllo*-inosite **1a–c**, perhydrierte Analoga bekannter Benzolderivate^[1] –, synthetisiert^[5]. Ihre Phasenumwandlungsdaten enthält Tabelle 1; ihre Phasenumwandlungstemperaturen sind in Abbildung 1 zur Veranschaulichung der Breiten ihrer Mesophasenbereiche in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkylreste dargestellt.

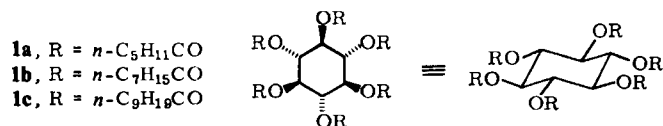


Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [a] und -enthalpien [b] (ΔH) der Cyclohexanderivate **1a–c**.

	Fp [°C] (K → D)	Klärp. [°C] (D → I)	stabiler Mesophasenbereich ΔT [°C]	ΔH [kJ/mol]	
				K → D	D → I
1a	68.5	199.5	131.0	21.15	8.84
1b	75.5	198.5	123.0	43.30	9.47
1c	84.0	188.7	104.7	53.07	10.28

[a] Polarisationsmikroskop mit Mettler-Heiztisch FP 2. [b] D.S.C. Du Pont 1090; Phasenübergänge kristallin → *discotisch* (K → D) und *discotisch* → isotrop (D → I).

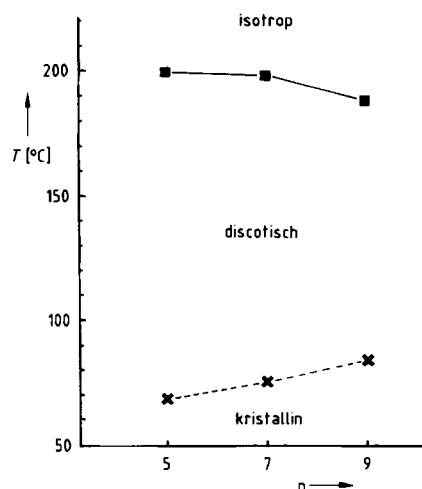


Abb. 1. Phasenumwandlungstemperaturen der Hexa-*O*-alkanoyl-*scyllo*-inosite **1a–c** (× kristallin → *discotisch*; ■ *discotisch* → isotrop) in Abhängigkeit von der Anzahl n der Alkylkohlenstoffatome der Reste R in 1.

Im Unterschied zu **1a** und **1c** sind deren Benzolanaloga nicht flüssigkristallin; lediglich das Benzolanalogon von **1b** weist einen kleinen Mesophasenbereich ($\Delta T \approx 6^\circ\text{C}$) auf^[1]. Auch das entsprechend **1a** hexasubstituierte Triphenylen bildet keine Flüssigkristalle^[6]; die in der Substitution mit **1b** und **1c** vergleichbaren Derivate dieses Ringsystems zeigen nur etwa halb so breite Mesophasenbereiche ($\Delta T \approx 60$ bzw. $\approx 50^\circ\text{C}$)^[6]. Diese Vergleiche demonstrieren, daß hexasubstituierte Cyclohexanderivate wie **1** analogen Benzol- und sogar Triphenylderivaten sowohl hinsichtlich Bildung als auch Breite (ΔT) thermodynamisch stabiler Mesophasen weit überlegen sind.

Die Betrachtung von Kalottenmodellen zeigt, daß die Benzolabkömmlinge^[1] im Mittelteil deutlich weniger raumerfüllend sind als die entsprechenden Cyclohexanverbindungen **1a–c**, die eine ideale Scheibenform haben. Nach unseren Befunden kann der Kern einer Verbindung,

die *discotische* Flüssigkristalle bildet, sowohl ungesättigt als auch gesättigt sein; wichtiger für die Bildung *discotischer* Mesophasen sind Raumerfüllung (minimaler Totraum), Planarität und Starrheit eines Moleküls.

Bisher konnte der Typ der von **1** gebildeten Mesophase noch nicht klassifiziert werden. Vorläufige mikroskopische Beobachtungen von **1** zwischen gekreuzten Polarisatoren deuten jedoch auf hexagonale, columnare Phasen hin. Beim Erwärmen der Verbindungen **1** über die Schmelzpunkte werden viskose, stark doppelbrechende Phasen erhalten, deren Texturen an smektische Phasen erinnern. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeiten unter die Umwandlungstemperaturen (I → D) bilden sich wenig doppelbrechende finger- oder fächerförmige Bereiche in vorwiegend schwarzer Umgebung mit offenbar zur Deckglasoberfläche planparalleler Orientierung der Moleküle.

Wegen ihrer schwachen UV-Absorption (z. B. **1b**: $\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm}$ ($\epsilon = 357 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) bieten sich die *scyllo*-Inosite **1** als anisotrope, *discotische* Matrices zum spektroskopischen Studium aromatischer Moleküle an.

Eingegangen am 17. August,
in veränderter Fassung am 10. Oktober 1983 [Z 518]

- [1] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* 9 (1977) 471; b) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. Phys. Paris* 40 (1979) C3–120.
- [2] a) J. Billard, in W. Helfrich, G. Heppke: *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order*, Springer, Berlin 1980, S. 383; b) S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 63 (1981) 171; c) C. Destrad, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete, A. M. Levelut, *ibid.* 71 (1981) 111; d) S. Chandrasekhar, *Adv. Liq. Cryst.* 5 (1982) 47; e) C. Destrad, H. Gasparoux, P. Foucher, N. H. Tinh, J. Malthete, J. Jacques, *J. Chim. Phys.* 80 (1983) 137; f) A. M. Levelut, *ibid.* 80 (1983) 149; g) S. Chandrasekhar, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* 309 (1983) 93; h) D. Goldfarb, Z. Luz, H. Zimmermann, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [3] a) C. Eaborn, N. H. Hartshorne, *J. Chem. Soc.* 1955, 549; b) J. D. Bunning, J. W. Goodby, G. W. Gray, J. E. Lydon in [2a], S. 397; G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 63 (1981) 3; J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78 (1982) 713.
- [4] a) H.-J. Deutscher, F. Kuschel, S. König, H. Kresse, D. Pfeiffer, A. Wiegeleben, J. Wulf, D. Demus, *Z. Chem.* 17 (1977) 64; b) R. Eidenschink, *Kontakte* 1979, 15; c) K. Praefcke, D. Schmidt, R. Eidenschink, DOS DE 3 100 142 A 1 (7. Jan. 1981); *Chem. Abstr.* 97 (1982) P 227 627 m.
- [5] Arbeitsvorschrift am Beispiel der Synthese von **1b**: 180 mg (1 mmol) *scyllo*-Inositol werden mit Octanoylchlorid (geringer Überschuß) in Trifluoressigsäure 2 h bei Raumtemperatur gerührt; nach zweimaliger Flash-Chromatographie des Rohproduktes an 30 g Silicagel 60 (230–400 mesh, Merck) mit Hexan/Essigsäureethylester (20 + 1) und zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (ca. 5 + 1) werden 690 mg (74%) reines **1b** als farblose, feine Nadeln erhalten. Weitere Daten für **1b**: IR (CHCl₃): $\nu = 1762 \text{ cm}^{-1}$ (CO); ¹H-NMR (CDCl₃, Bruker WM 400): $\delta = 0.87$ (t, $J \approx 7 \text{ Hz}$, 18 H, CH₃), 1.19–1.31 (m, 48 H, CH₂), 1.45–1.55 (m, 12 H, β -CH₂), 2.19 (t, $J \approx 7.5 \text{ Hz}$, 12 H, α -CH₂), 5.25 (s, 6 H, *tert*-H); ¹³C-NMR (CDCl₃, Varian CFT 20): $\delta = 14.0$ (q, CH₃), 22.6, 24.9, 29.0, 29.2, 31.7, 34.0 (t, 6 CH₂), 70.0 (d, Ring-C), 172.2 (s, CO). Analog erhält man **1a** und **1c**, deren Strukturen wie bei **1b** durch spektroskopische und elementaranalytische Daten gesichert sind.
- [6] C. Destrad, M. C. Mondon, J. Malthete, *J. Phys. Paris* 40 (1979) C3–17.

Ungewöhnliche Inhaltsstoffe des Blätterpilzes *Lyophyllum connatum* (Agaricales)**

Von Burkhard Fugmann und Wolfgang Steglich*

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Der Weiße Rasling, *Lyophyllum connatum* (Schum. ex Fr.) Sing., gilt als guter und ergiebiger Speisepilz^[1]. Die

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. B. Fugmann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. B. F. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.