

sen in Richtung auf die Ecke, an der sich die Cp-Ringe befinden treffen, 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-Verbindung 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>.

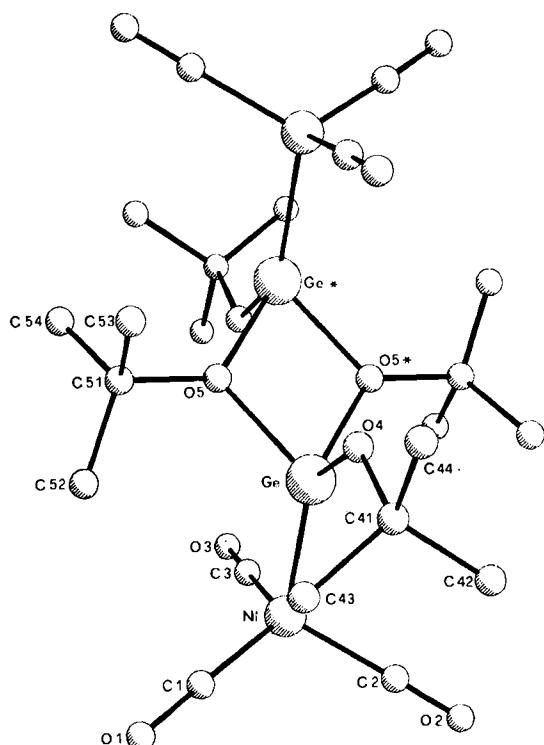


Abb. 2. PLUTO-Zeichnung der Struktur des zweikernigen Nickelkomplexes **3** im Kristall. Zur Präparation des Kristalls vgl. [10]. Datensammlung bei -140(5)°C. Triklin,  $\overline{B}1$  (Nichtstandardaufstellung von  $P\bar{1}$ , Nr. 2, gewählt wegen Orthogonalität der Zelle),  $a = 1568.4(41)$ ,  $b = 1028.1(19)$ ,  $c = 1020.5(22)$  pm,  $\alpha = 109.69(16)$ ,  $\beta = 91.75(21)$ ,  $\gamma = 89.54(19)$ ,  $V = 1548.6 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Mo $K\alpha$ ,  $2\theta < 40^\circ$ , Lösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung (SHELX, anisotrop, CH<sub>3</sub> 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 Germylenen (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 Ginossar, 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].

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

Wir haben die ersten discotischen Flüssigkristalle aus alicyclischen, gesättigten Verbindungen – die drei Hexa-*O*-alkanoyl-*scylo*-inosite **1a–c**, perhydrierte Analoga bekannter Benzolderivate<sup>[1]</sup> –, synthetisiert<sup>[2]</sup>. 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.

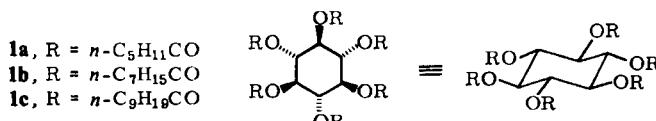


Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [a] und -enthalpien [b] ( $\Delta H$ ) der Cyclohexanderivate **1a–c**.

	Fp [°C] (K→D)	Klärp. [°C] (D→I)	stabiler Meso- phasenbereich $\Delta T$ [°C]	$\Delta H$ [kJ/mol] K→D	$\Delta H$ [kJ/mol] D→I
<b>1a</b>	68.5	199.5	131.0	21.15	8.84
<b>1b</b>	75.5	198.5	123.0	43.30	9.47
<b>1c</b>	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).

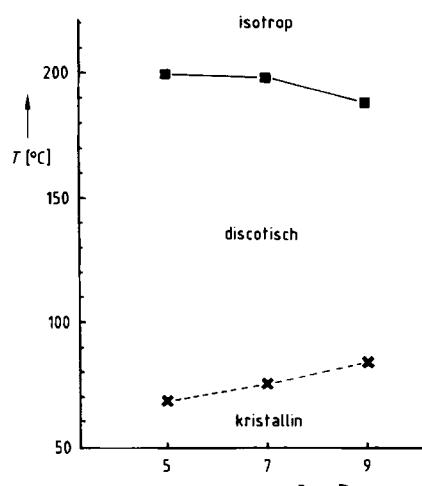


Abb. 1. Phasenumwandlungstemperaturen der Hexa-*O*-alkanoyl-*scylo*-inosite **1a–c** (x kristallin→discotisch; ■ discotisch→isotrop) in Abhängigkeit von der Anzahl n der Alkylkohlenstoffatome der Reste R in **1**.

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

Die Betrachtung von Kalottenmodellen zeigt, daß die Benzolabkömmlinge<sup>[1]</sup> 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 *scylo*-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. Destrade, 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. Destrade, H. Gasparoux, P. Fouquer, 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. I* 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. Eidenbach, *Kontakte* 1979, 15; c) K. Praefcke, D. Schmidt, R. Eidenbach, DOS DE 3 100 142 A1 (7. Jan. 1981); *Chem. Abstr.* 97 (1982) P 227 627 m.
- [5] Arbeitsvorschrift am Beispiel der Synthese von **1b**: 180 mg (1 mmol) *scylo*-Inositol werden mit Octanoylchlorid (geringen Überschüß) in Trifluoresigsäure 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 (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu = 1762 \text{ cm}^{-1}$  (CO); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker WM 400):  $\delta = 0.87$  (t,  $J \approx 7 \text{ Hz}$ , 1H, CH<sub>3</sub>), 1.19–1.31 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45–1.55 (m, 12H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.19 (t,  $J \approx 7.5 \text{ Hz}$ , 12H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.25 (s, 6H, *tert*-H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Varian CFT 20):  $\delta = 14.0$  (q, CH<sub>3</sub>), 22.6, 24.9, 29.0, 29.2, 31.7, 34.0 (t, 6CH<sub>2</sub>), 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. Destrade, 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<sup>[1]</sup>. 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.