

chen die *t*Bu-Gruppen eine leichtere Polarisierbarkeit des Naphthylrests und damit stärkere  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen.

Schließlich sei noch auf einen weiteren Aspekt der Aryl-Aryl-Wechselwirkung hingewiesen, der durch die NOE-Untersuchungen zutage gefördert wurde. *Petsko et al.*<sup>[8]</sup> wiesen nach, daß in Proteinen Kante-auf-Fläche-Aryl-Aryl( $\perp$ )-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Seitengruppen von Phenylalanin- und Tyrosinresten bedeutsam sind und strukturstabilisierend wirken. Die Konformationen von **4a** und **4b** im Festkörper sind für derartige Wechselwirkungen ideal. Dennoch führt im NOE-NMR-Experiment eine Einstrahlung bei der  $\text{CH}_2$ -Resonanz des 9-Ethyladenins **6b** im Assoziat mit **4b** zu 1% Verstärkung der Signale von  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^5$  des Naphthylrests von **4b**. Demnach liegt neben **8** zum Teil auch **9** als Assoziat vor. Es gibt aber keine Hinweise auf  $\perp$ -Wechselwirkungen in diesen Systemen, was wahrscheinlich daher rührt, daß Heterocyclen wie **6** Permanentdipole sind<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 23. Juli,  
ergänzte Fassung am 5. Oktober 1987 [Z 2373]

- [1] J. Rebek, Jr., B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, S. Jones, D. Nemeth, K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5033; J. Rebek, Jr., B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, A. Costero, *ibid.*, im Druck.  
[2] a) W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York 1984, Kap. 6; b) K. Hoogsteen, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 907.  
[3] R. W. Layer, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3459; D. W. Chasar, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4302. Wir danken Dr. Chasar für eine Probe von **3b**.  
[4] Ein Diederwinkel von  $60^\circ$  ist bei Arylestern die Regel: R. J. Abraham, G. H. Barnett, G. G. E. Hawkes, K. M. Smith, *Tetrahedron* 32 (1986) 2949. Über die kristallographischen Studien an **4a** ( $\text{Fp} = 214\text{--}216^\circ\text{C}$ ) und **4b** ( $\text{Fp} = 260\text{--}263^\circ\text{C}$ ) wird später ausführlich berichtet. Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.  
[5] G. Dodin, M. Dreyfus, J.-E. Dubois, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 1979, 439.  
[6] R. G. Lord, A. Rich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 57 (1967) 250; siehe auch [2a], Kap. 7.  
[7] Die NOE-Effekte wurden durch Integration der Differenzspektren erhalten. Mit dieser Technik lassen sich problemlos NOE-Effekte von 0.5% bestimmen (siehe L. D. Hall, S. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5703). Lediglich die geringe Löslichkeit von **1** bereitete Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Werte von Nr. 2 in Tabelle 1. Für eine ähnliche Anwendung der NOE-Technik siehe: W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *ibid.* 108 (1986) 5627.  
[8] S. K. Burley, G. Petsko, *Science (Washington)* 229 (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7995.  
[9] In den Strukturen **8** und **9** liegt Hoogsteen- bzw. reverse-Hoogsteen-Konformation vor. Nach Tieftemperatur(260K)-NOESY-NMR-Experimenten ist der Anteil an **9** etwas höher als der an **8**.  
[10] J. Rebek, Jr., unveröffentlicht.

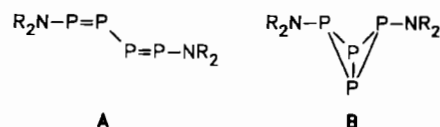
### Ein 3,7-Diaza-1,2,4,5,6,8-hexaphosphatricyclo-[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octan, ein [2 + 2]-Dimer eines 1,2-Dihydro-1-azatriphosphets mit planarer $\text{P}_4$ -Teilstruktur\*\*

Von Edgar Niecke\*, Oliver Altmeyer, Martin Nieger und Fritz Knoll

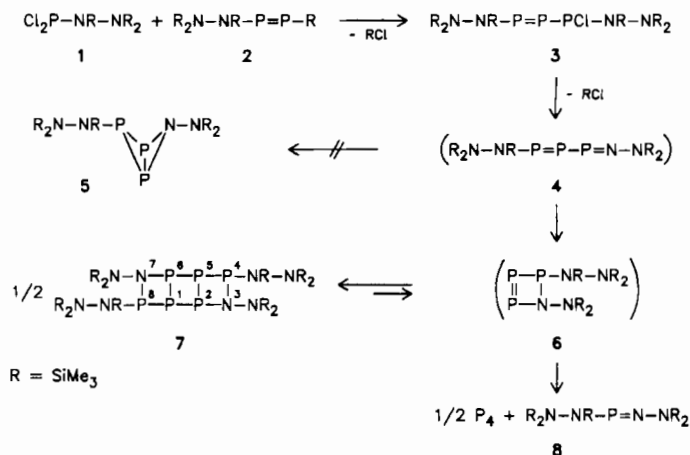
Die Aminabspaltung aus dem 1,2,3,4-Tetrakisamino-tetraphosphan  $\text{R}_2\text{N}-\text{PH}-\text{P}(\text{NR}_2)-\text{P}(\text{NR}_2)-\text{PH}-\text{NR}_2$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) liefert nicht das Tetraphosphabutadien **A**, sondern das Tetraphosphabicyclobutan **B**<sup>[1]</sup>, das auch nach Rechnungen das stabilere Isomer ist<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, Dr. F. Knoll  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Beim Versuch, aus dem durch Reaktion des Hydrazinderivats **1** mit dem Diphosphen **2** zugänglichen Diphosphenderivat **3** durch Chlor(trimethyl)silan-Eliminierung zum Azatriphosphabutadien **4** und anschließende Isomerisierung zu dem entsprechenden Azatriphosphabicyclobutan **5** zu gelangen<sup>[3]</sup>, erhielten wir überraschend das tricyclische  $\text{N}_2\text{P}_6$ -System **7**.



Wir vermuten, daß **7** durch [2 + 2]-Cyclodimerisierung aus dem durch elektrocyclischen Ringschluß des Azatriphosphabutadiens **4** intermediär gebildeten 1,2-Dihydro-1-azatriphosphets **6** entstanden ist<sup>[4]</sup>. In Lösung zersetzt sich **7** langsam in die thermodynamisch stabilen Produkte  $\text{P}_4$  und das Iminophosphan **8**. Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **1**, **2** und **7** sind durch Elementaranalysen, Massenspektren und NMR-Daten gesichert, bei der Zwischenstufe **3** werden sie aufgrund des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums nahegelegt. Die Röntgenstrukturanalyse von **7**<sup>[5]</sup> beweist den tricyclischen Aufbau der Verbindung (Abb. 1).

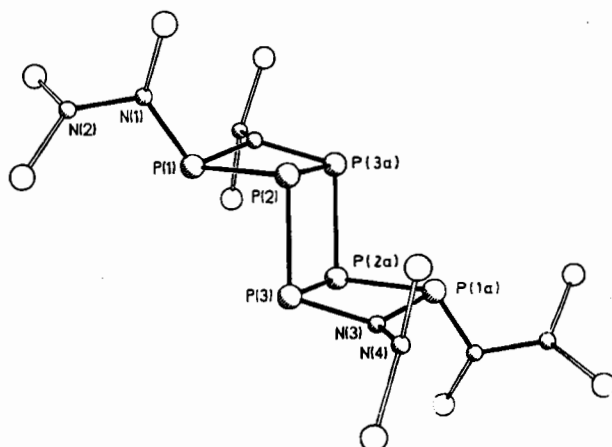


Abb. 1. Struktur von **7** (ohne  $\text{CH}_3$ -Gruppen). Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{P}(1)\text{--}\text{P}(2)$  2.265(5),  $\text{P}(1)\text{--}\text{N}(3a)$  1.745(8),  $\text{P}(2)\text{--}\text{P}(3)$  2.281(6),  $\text{P}(2)\text{--}\text{P}(3a)$  2.236(4),  $\text{P}(3)\text{--}\text{N}(3)$  1.742(8);  $\text{P}(1)\text{--}\text{P}(2)\text{--}\text{P}(3)$  93.5(2),  $\text{P}(2)\text{--}\text{P}(3)\text{--}\text{N}(3)$  106.2(4),  $\text{P}(3)\text{--}\text{P}(2)\text{--}\text{P}(3a)$  92.8(2),  $\text{P}(2)\text{--}\text{P}(3)\text{--}\text{P}(2a)$  87.2(2),  $\text{P}(2)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{N}(3a)$  82.7(3),  $\text{P}(1)\text{--}\text{P}(2)\text{--}\text{P}(3a)$  78.9(2),  $\text{N}(3)\text{--}\text{P}(3)\text{--}\text{P}(2a)$  83.7(3),  $\text{P}(3)\text{--}\text{N}(3)\text{--}\text{P}(1a)$  110.2(4).

Das Molekül hat im Festkörper  $C_2$ -Symmetrie. Die Bindungsverhältnisse in den beiden *trans*-konfigurierten und zum zentralen  $P_4$ -Gerüst nahezu orthogonal angeordneten Azatriphosphetidin-Ringen entsprechen den Erwartungen<sup>[6]</sup>. Ungewöhnlich im Vergleich zu anderen *cyclo*- $P_4$ -Verbindungen<sup>[7]</sup> ist hingegen die planare Anordnung des zentralen Ringsystems. Bemerkenswert ist auch die mit 228 pm relativ lange P(2)–P(3)-Bindung, was jedoch die in Lösung einsetzende Retroreaktion  $7 \rightarrow 6 \rightarrow P_4 + 8$  erklärt. Versuche, das Azatriphosphet 6 als Komplexligand zu stabilisieren, sind im Gange.

### Experimentelles

1: Eine Lösung von 6.0 g (44 mmol)  $PCl_3$  in 100 mL Ether werden bei  $-40^\circ C$  mit 10.2 g (40 mmol) Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid, gelöst in 200 mL Ether, tropfenweise versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird dann 12 h nachgerührt, das Lösungsmittel sowie unumgesetztes  $PCl_3$  werden im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in 150 mL Pentan aufgenommen und das ausgefallene  $LiCl$  über eine Umkehrfritte abgetrennt. Ausb. 12.0 g (92%);  $F_p = 114-116^\circ C$ . MS:  $m/z = 348 M^+$  (5%), 333  $M^+$ –Me (15%), 313  $M^+$ –Cl (20%), 247  $M^+$ – $PCl_2$  (50%), 73  $SiMe_3^+$  (100%).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Pentan/ $C_6D_6$ ):  $\delta = 165$  (s);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.23$  (s, 18 H,  $SiMe_3$ ), 0.4 (s, 9 H,  $SiMe_3$ );  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 13.4$  (d,  $J = 6.6$  Hz, PNSi), 19.4 (s, NSi).

2: Eine Lösung von 6.9 g (20 mmol) 1 in 40 mL Pentan wird bei  $-60^\circ C$  mit 6.3 g (20 mmol)  $LiPR_2 \cdot 1.8 THF$ , gelöst in 30 mL Ether, versetzt und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das auf diese Weise in situ dargestellte Diphosphan,  $R_2N-NR-PCl-PR_2$  ( $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 176$ ,  $-146.9$ ,  $J_{PP} = 288$  Hz) wird bis zur vollständigen Chlorsilan-Eliminierung bei Raumtemperatur gerührt (ca. 3 h). Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Chlorsilans erhält man 3.5 g (91%) 2 als gelbes Öl. MS:  $m/z = 382 M^+$  (9%), 367  $M^+$ –Me (7%), 309  $M^+$ – $SiMe_3$  (12%), 247  $M^+$ – $PPSiMe_3$  (25%), 73  $SiMe_3^+$  (100%).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 542$  (d), 210.3 (d),  $J_{PP} = 540$  Hz.

7: Eine Lösung von 2 g (5.2 mmol) 2 in 10 mL Pentan wird mit 1.8 g (5.2 mmol) 1, gelöst in 20 mL Pentan, versetzt und bis zur beginnenden Fällung von 7 bei Raumtemperatur gerührt (ca. 24 h), wobei durch  $^{31}P$ -NMR-Kontrolle des Reaktionsablaufes die intermediäre Bildung von 3 belegt werden kann ( $-P_A = P_B P_C$ ,  $^{31}P$ -NMR:  $\delta_A = 529.9$ ,  $\delta_B = 292.2$ ,  $\delta_C = 174$ ;  $J_{AB} = 524$ ,  $J_{AC} = 559$ ,  $J_{BC} = 233$  Hz). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig heißem Toluol erhält man 7 in Form eines gelben kristallinen Feststoffes, der sich in Lösung langsam unter Bildung von  $P_4$  ( $^{31}P\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = -520$ ) und 8 ( $^{31}P\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 377$ ) zersetzt. Ausb. 0.9 g (16.8%);  $F_p = 145-146^\circ C$ . MS:  $m/z = 1028 M^+$  ( $<0.1\%$ ), 708  $M^+$ – $2NR_2$  (0.5%), 677  $M^+$ – $2NR_2$ –P (1%), 646  $M^+$ – $2NR_2$ – $2P$  (0.5%), 615  $M^+$ – $2NR_2$ – $3P$  (0.25%), 607  $M^+$ – $N_4R_5$  (5%), 576  $M^+$ – $PN_4R_5$  (2%), 545  $M^+$ – $P_2N_4R_5$  (5%), 514  $M^+$ /2 (30%), 483  $M^+$ /2–P (5%), 452  $M^+$ /2– $2P$  (20%), 309  $R_3N_2P_2^+$  (5%), 205  $R_2N_2P^+$  (100%).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: AA'B<sub>2</sub>CC'-Spinsystem (Indizierung wie in Abb. 1):  $\delta = 216.4$  (P(1)/(1a)),  $-48.8$  (P(2)/(2a)), 108.4 (P(3)/(3a));  $J_{P(1),P(2)} = -162$  Hz,  $J_{P(1),P(3)} = +172$  Hz,  $J_{P(2),P(3)} = -100$  Hz,  $J_{P(2),P(3a)} = -147$  Hz, weitere Kopplungen wegen geringer Auflösung nicht nachweisbar.

Eingegangen am 7. Juli 1987 [Z 2336]

[1] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.

[2] W. W. Schoeller, persönliche Mitteilung.

[3] Im Gegensatz zu 4 liefert das entsprechende 1,2,3-Triphosphabutadien  $R_2N-NR-P=P-P=CR_2$  den Bicyclus: E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, unveröffentlicht.

[4] Eine derartige Isomerisierung ist bislang nur an 1,3-Diphospha- und 1,4-Diphospha-1,3-dienen beobachtet worden: R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938.

[5] 7 ( $C_{30}H_{90}N_4P_4Si_{10}$ ): Gelbe Kristalle aus Pentan. Kristalldimension:  $0.1 \times 0.2 \times 0.35$  mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.244(2)$ ,  $b = 12.052(3)$ ,  $c = 15.033(4)$  Å,  $\alpha = 76.82(2)^\circ$ ,  $\beta = 83.64(5)^\circ$ ,  $\gamma = 68.28(2)^\circ$ ,  $V = 1.514$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.17$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.40$  mm<sup>-1</sup> ( $MoK\alpha$ ); 3940 symmetrieunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ), 2171  $|F| > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (244 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome (durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert,  $R = 0.088$  ( $R_w = 0.082$ ,  $w^{-1} = \sigma_F^2 + 0.0005 F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52570, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[6] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 552.

[7] Vgl. M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419, zit. Lit.

## Das „Mainzer Rad“ als Flüssigkristall? – Strukturvariation und Mesophasenverhalten von trimeren discotischen Verbindungen\*\*

Von Willi Kreuder, Helmut Ringsdorf\*,

Otto Herrmann-Schönherr und Joachim H. Wendorff

Flüssigkristalle – sowohl theoretisch als auch anwendungstechnisch von großem Interesse – sind heute ein interdisziplinäres Forschungsobjekt<sup>[1]</sup>. Die faszinierende Fähigkeit formanisotroper Moleküle, supramolekulare Systeme durch Selbstorganisation zu bilden, und die darauf beruhenden Eigenschaften sind die Hauptursachen. Typ und Grad dieser molekularen Ordnung lassen sich durch die Synthese von Verbindungen mit geeigneter Molekülgeometrie weitgehend bestimmen. Die ersten Flüssigkristalle – schon seit 1888<sup>[2]</sup> bekannt – waren aus stabförmigen Molekülen aufgebaut (calamitische Mesogene A, Abb. 1); erst vor zehn Jahren<sup>[3]</sup> konnten die discotischen Mesophasen scheibenförmiger Moleküle (Discogene B, Abb. 1) nachgewiesen werden. In beiden Mesophasensystemen sind die ausgezeichneten Molekülachsen, die langen bei Stäben und die kurzen bei Scheiben, im Mittel parallel (Direktor)<sup>[4]</sup>. Wenn dies das einzige Ordnungsprinzip ist, liegt eine nematische Phase vor (n für calamitisch-nematische Phase aus Stabmolekülen, N<sub>D</sub> für discotisch-nematische Phase aus Scheibenmolekülen<sup>[5]</sup>). Eine zusätzliche Positionsordnung der Moleküle ergibt die verschiedenen Schichtstrukturen der smektischen Phasen im calamitischen System<sup>[6]</sup>. Das Analogon im discotischen System sind die Stapelstrukturen der columnaren Phasen<sup>[4]</sup>. Diese elementaren Geometrien wurden in letzter Zeit erweitert: Dimere Discogene<sup>[7]</sup> („Discotic Twins“<sup>[8]</sup>) können stabile discotische Phasen bilden; Moleküle mit pyramidenförmigen Zentralteilen ergeben „pyramidale Mesophasen“<sup>[9]</sup>; Discogene mit einem kleinen „Loch“ im flachen Zentralteil führen zu „tubularen Phasen“<sup>[10]</sup>; Stabmesogene, an deren Enden ein oder zwei halbe Discogene starr gebunden sind, bilden „phasmidische Phasen“<sup>[11]</sup>.

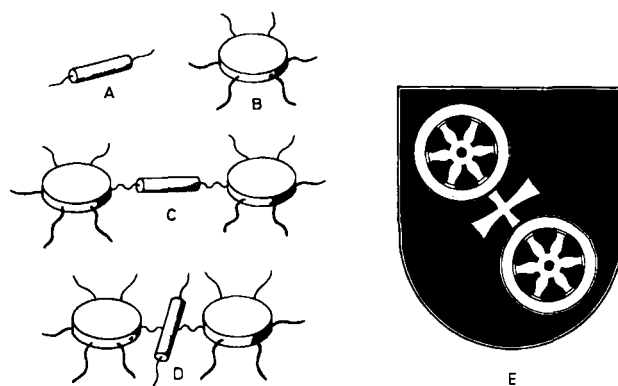


Abb. 1. Schematische Darstellung der Geometrie von Flüssigkristallmolekülen. A: Stabförmiges Mesogen (calamitische Mesophasen); B: Scheibenförmiges Mesogen = Discogen (discotische Mesophasen); C: Zwei Discogene und ein Stabmesogen terminal verknüpft; D: Zwei Discogene und ein Stabmesogen lateral verknüpft. Zum Vergleich E: das „Mainzer Rad“, das Wappen der Stadt Mainz.

[\*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dr. W. Kreuder  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

Prof. Dr. J. H. Wendorff [\*], Dipl.-Phys. O. Herrmann-Schönherr [\*]  
Deutsches Kunststoff-Institut  
Schloßgartenstraße 6 R, D-6100 Darmstadt

[†] Strukturuntersuchungen.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunkt „Thermotrope Flüssigkristalle“ (Projekt „Discotische Polymere“) gefördert.