

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^[6]. Ungewöhnlich im Vergleich zu anderen *cyclo*- P_4 -Verbindungen^[7] 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'B₂CC'-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: $0.1 \times 0.2 \times 0.35$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.244(2)$, $b = 12.052(3)$, $c = 15.033(4)$ Å, $\alpha = 76.82(2)^\circ$, $\beta = 83.64(5)^\circ$, $\gamma = 68.28(2)^\circ$, $V = 1.514$ nm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.17$ g cm⁻³, $\mu = 0.40$ mm⁻¹ (MoK_{α}); 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^[1]. 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^[2] bekannt – waren aus stabförmigen Molekülen aufgebaut (calamitische Mesogene A, Abb. 1); erst vor zehn Jahren^[3] 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)^[4]. Wenn dies das einzige Ordnungsprinzip ist, liegt eine nematische Phase vor (n für calamitisch-nematische Phase aus Stabmolekülen, N_D für discotisch-nematische Phase aus Scheibenmolekülen^[5]). Eine zusätzliche Positionsordnung der Moleküle ergibt die verschiedenen Schichtstrukturen der smektischen Phasen im calamitischen System^[6]. Das Analogon im discotischen System sind die Stapelstrukturen der columnaren Phasen^[4]. Diese elementaren Geometrien wurden in letzter Zeit erweitert: Dimere Discogene^[7] („Discotic Twins“^[8]) können stabile discotische Phasen bilden; Moleküle mit pyramidenförmigen Zentralteilen ergeben „pyramidale Mesophasen“^[9]; Discogene mit einem kleinen „Loch“ im flachen Zentralteil führen zu „tubularen Phasen“^[10]; Stabmesogene, an deren Enden ein oder zwei halbe Discogene starr gebunden sind, bilden „phasmidische Phasen“^[11].

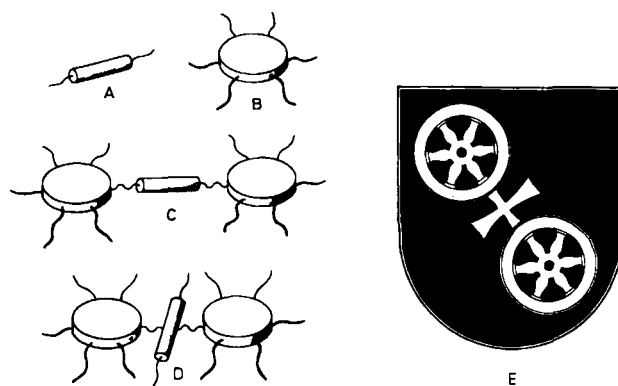


Abb. 1. Schematische Darstellung der Geometrie von Flüssigkristallmolekülen. A: Stabförmiges Mesogen (calamitische Mesophasen); B: Scheibenförmiges Mesogen = Discogen (discotische Mesophasen); C: Zwei Discogene und ein Stabmesogen terminal verknüpft; D: Zwei Discogene und ein Stabmesogen lateral verknüpft. 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

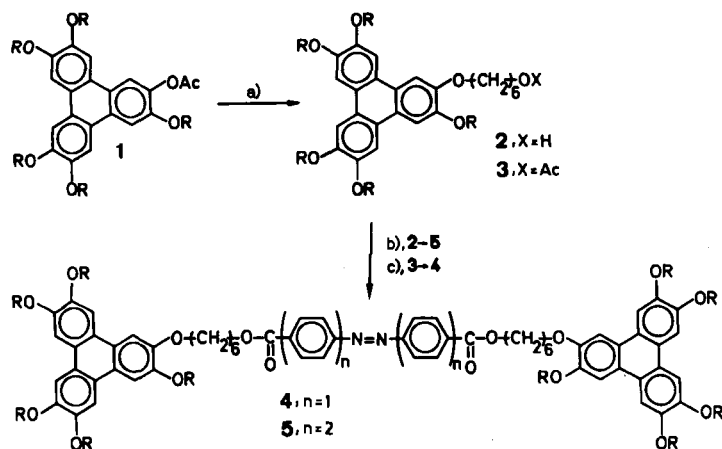
Prof. Dr. J. H. Wendorff [*], Dipl.-Phys. O. Herrmann-Schönherr [*]
Deutsches Kunststoff-Institut
Schloßgartenstraße 6 R, D-6100 Darmstadt

[†] Strukturuntersuchungen.

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

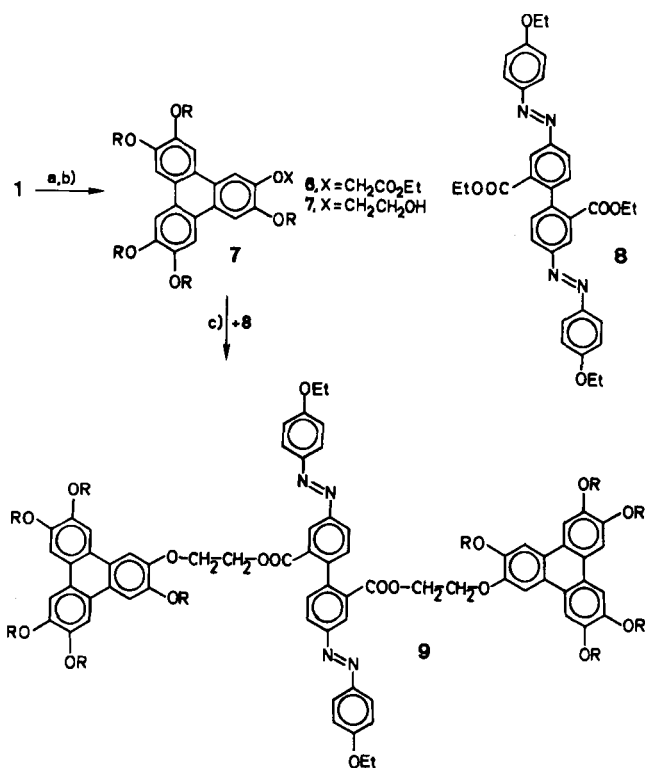
Bei der Strukturvariation von polymeren Flüssigkristallen^[12a] und besonders von discotischen Polymeren, die Discogene entweder als Seitengruppen^[12b,c] oder in der Hauptkette^[12c-e] tragen, wurden monofunktionelle Triphenylenderivate synthetisiert. Diese ermöglichen den Zugang zu Verbindungen, die aus scheiben- und stabförmigen Mesogenen aufgebaut sind. Derartige Materialien sind z. B. für die integrierte Optik interessant, da sie eventuell makroskopisch biaxiale nematische Phasen bilden. Dieser theoretisch vorausgesagte^[13] und kürzlich auch für Polymere diskutierte Zustand^[14] zeichnet sich durch eine zweite Direktorachse aus. Die optische Biaxialität durch Mischen einer *n*- und einer *N_D*-Phase zu erzeugen, scheitert daran, daß diese nicht mischbar sind^[5,15]. Unser Ziel lautete daher, zwei oder mehr Moleküle mit unterschiedlichen Formanisotropien durch kovalente Verknüpfung an der Entmischung zu hindern.

Wir berichten hier über die Verbindungen 4, 5 und 9, deren Moleküle aus jeweils einem Stab- und zwei Scheibenmesogenen bestehen (C und D in Abb. 1). Jedoch entzieht sich noch jede der drei Substanzen den in sie gesetzten Erwartungen: Das „Trimesogen“ 4 (Struktur C in Abb. 1) ist amorph; das homologe Trimesogen 5 bildet eine neuartige hochgeordnete Mesophase; 9 schließlich, das wegen der Ähnlichkeit seiner globalen Geometrie (Struktur D in Abb. 1) mit dem Wappen der Stadt Mainz (E in Abb. 1) als die Umsetzung des „Mainzer Rades“ in eine chemische Struktur bezeichnet werden kann, kristallisiert hervorragend. Schema 1 skizziert den Syntheseweg zu 4 und 5, Schema 2 den zu 9.



Schema 1. R = C₃H₁₁. a) 6-Chlorhexanol (4 Äquiv.), K₂CO₃ (4 Äquiv.), KI (1 Äquiv.) in Aceton, Ar, 5 d Rückfluß, Ag₂O (feucht) in THF, 20 h bei Raumtemp.; Aufnehmen in Ethylacetat/Wasser; Gefriertrocknung aus Benzol, Chromatographie (Kieselgel 60, CH₂Cl₂), *R_f*(CHCl₃ + 6% EtOH): 0.2 (2), 0.5 (3); b) Azobiphenyl-4,4''-bis(carbonylchlorid) [16] (0.46 Äquiv.), 1,2-Dichlorbenzol, Pyridin, 60 h bei Raumtemp., Kristallisation aus CHCl₃/EtOH (2+5); Chromatographie (CHCl₃, ethanolfrei), *R_f*(CHCl₃ + 6% EtOH) = 0.5–0.6 (wegen *cis-trans*-Isomerie); c) 4,4'-Azobenzoldicarbonyldiethylester [17] (0.48 Äquiv.), (iPrO)₄Ti (0.4 Äquiv.) [18], Ar, 10 h 140°C, 10 h 170°C; wiederholtes Ausfällen aus THF/MeOH (1+1) in MeOH (4), Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/EtOH, 98+2), *R_f* = 0.7, Ausfällen in MeOH; Flash-Chromatographie (Toluol/Ethylacetat, 49+1), *R_f*(*trans*) = 0.32, *R_f*(*cis*) = 0.2. Ausfällen aus THF/EtOH (1+1) in EtOH (4).

Ausbeuten und die aus polarisationsmikroskopischen und differentialkalorimetrischen Untersuchungen erhaltenen Flüssigkristalleigenschaften der neuen Substanzen sind in Tabelle 1, die ¹H-NMR-Daten in Tabelle 2 zusammengefaßt. Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die monofunktionellen Triphenylenderivate 2, 3, 6 und 7 zeigen die columnare D_{h_o}-Phase (vgl.



Schema 2. R = C₃H₁₁. a) Bromessigsäureethylester (4 Äquiv.), K₂CO₃ (4 Äquiv.) in Aceton, Ar, 5 h Rückfluß. *R_f*(CH₂Cl₂) = 0.4 (1), 0.2 (6). Aufnehmen in Ethylacetat + HOAc/Wasser, Kristallisation aus EtOH. Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂), Kristallisation aus EtOH; b) LiAlH₄ (4 Äquiv.), THF, 3 h Rückfluß, MeOH, Ethylacetat/1N HCl/Wasser; Flash-Chromatographie (anfangs CH₂Cl₂, zuletzt CH₂Cl₂/EtOH, 49+1), Kristallisation aus EtOH; c) 4,4'-Bis(p-ethoxyphenylazo)-2,2'-biphenyldicarbonyldiethylester 8 [19] (0.49 Äquiv.), (iPrO)₄Ti (0.1 Äquiv.), Ar, 2 h 130°C, *p* = 0.5 mbar langsam ändern auf 180°C, *p* = 0.005 mbar. Flash-Chromatographie (Toluol/Ethylacetat, anfangs 99+1, zuletzt 97+3). *R_f*(*trans*) = 0.55, *R_f*(*cis*) = 0.4. Umkristallisation aus THF/EtOH (1+17).

Fußnote [a] von Tabelle 1). Dies entspricht den Erfahrungen^[12b,d,21], daß zur Ausbildung der hochsymmetrischen D_{h_o}-Phase die hohe molekulare Symmetrie der Referenzverbindung 2,3,6,7,10,11-Hexakis(pentyloxy)triphenylen –

Tabelle 1. Phasenumwandlungen, Ausbeuten, relative Molekülmassen und massenspektrometrische Daten von 2–9.

Verb.	Phasenumwandlungen <i>T</i> [°C] [a] (Δ <i>H</i> [J g ⁻¹])	Ausb. [%]	<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	<i>m/z</i> [b]
2	k ₁ 41 k ₂ 66 D _{h_o} 77 i (33) (3) (2)	66 [c]	775.1	774 (M ⁺)
3	k 45 D _{h_o} 50 i (36) (6)	27 [c]	817.2	816 (M ⁺)
4	amorph bei <i>T</i> > 0°C	73	1784.4	1784 (MH ⁺)
5	k 72 lc 120 i (10) (12)	69	1936.6	1936/1952
6	k 65 D _{h_o} 140 i	65	761.0	761 (MH ⁺)
7	k 69 D _{h_o} 101 i	78	719.0	719 (MH ⁺)
8	k 198 (n 169) i [d]	72	594.7	594 (M ⁺) [e]
9	k 167 i	61	1940.6	1938 (M ⁺)

[a] Abkürzungen k, k₁, k₂: kristallin; D_{h_o}: Discotische Mesophase mit hexagonal gepackten Säulen und Ordnung (= regelmäßige Abstände) der Moleküle in einer Säule; lc: liquid crystalline, neue Mesophase: siehe Abb. 3 und Erläuterungen im Text; n: nematische Phase; i: isotrope Phase. Fast-atomombombardment (FAB)-MS bei 4, 5 und 9; Matrix: *m*-Nitrobenzaldehyd. 5 enthält Azoxy-Homologes [28]. [b] Felddesorptions-MS bei 2, 3, 6 und 7: Intensität des Molekülions jeweils 100%. [c] 2 und 3 entstehen gemeinsam. [d] Klärpunkt nur in der unterkühlten Schmelze beobachtbar: monotrope Phase. [e] Elektronenstoßionisations-MS; relative Intensität des Molekülions: 38%.

Phasenfolge: k 69 D_{ho} 122 j^[22] – nicht nötig ist. Bei 6 wird durch die polare Ethoxycarbonylmethyl-Flügelgruppe, die als ein fast isosterer Ersatz der Pentylgruppen anzusehen ist, sogar der Mesophasenbereich vergrößert^[23]. Die lange Acetoxyhexyl-Flügelgruppe in 3 reduziert demgegenüber den Stabilitätsbereich der Mesophase beträchtlich.

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten ausgewählter Verbindungen (CDCl₃, 400 MHz) [a].

2: δ = 7.82 (s; arom., 6H), 4.22 (t, J = 6.6 Hz; CH ₂ O, 12H), 3.66 (t, J = 6.5 Hz; CH ₂ OH, 2H), 1.94 (m; CH ₂ –CH ₂ O, 12H), 1.7–1.3 (ms; –(CH ₂) _n –, 26H), 0.97 (t, J = 7 Hz; CH ₃ , 15H)
4: δ = 8.16 (d, J = 8.5 Hz; 4H) und 7.88 (d, J = 8.5 Hz; –C ₆ H ₄ –, 4H), 7.82, 7.81, 7.80 (ss; arom. Triphenylen, 12H), 4.39 (t, J = 6.5 Hz; CH ₂ OCO, 4H), 4.21 (ts; CH ₂ O, 24H), 1.93 (m; CH ₂ –CH ₂ O, 28H), 1.9–1.5 (ms; –(CH ₂) _n –, 48H), 0.96 (t, J = 7 Hz; CH ₃ , 30H)
5: δ = 8.32–7.53 (m; –C ₆ H ₄ –, 16H), 7.82 (s; arom. Triphenylen, 12H), 4.40 (t; CH ₂ OCO, 4H), 4.26 (t; CH ₂ –CH ₂) ₂ OCO, 4H), 4.21 (t; CH ₂ O, 20H), 2.1–1.8 (ms; CH ₂ –CH ₂ O, 28H), 1.8–1.4 (ms; –(CH ₂) _n –, 48H), 0.97 (m; CH ₃ , 30H)
6: δ = 7.91 (s; arom., <i>ortho</i> zu CH ₂ CO, 1H), 7.82 (s; arom., 1H), 7.81 (s; arom., 3H), 7.77 (s; arom., 1H), 4.85 (s; CH ₂ CO, 2H), 4.30 (q, J = 5.4 Hz; COOCH ₂ , 2H), 4.21 (2t; CH ₂ O, 10H), 1.94 (m; CH ₂ –CH ₂ O, 10H), 1.31 (t, J = 7 Hz; COOCH ₂ CH ₃ , 3H), 0.96 (t, J = 7 Hz; CH ₃ , 15H)
8: δ = 8.54 (d, J_{meta} = 2 Hz; C-2 <i>ortho</i> zu COO, 2H), 8.03 (q, J_{ortho} = 8.2 Hz, J_{meta} = 2 Hz; C-5 <i>ortho</i> zu N=N, 2H), 7.94 (sex., J_{ortho} = 9 Hz, J_{meta} = 3 Hz, J_{para} = 2 Hz; C-3, 5 <i>ortho</i> zu OEt, 4H), 7.36 (d, J_{ortho} = 8.2 Hz; C-6 <i>meta</i> zu COO, 2H), 7.01 (sex., J_{ortho} = 9 Hz, J_{meta} = 3 Hz, J_{para} = 2 Hz; C-2,6 <i>meta</i> zu OEt, 4H), 4.12 und 4.10 (2 q, J = 5.5 Hz und 7.1 Hz; CH ₂ , 8H), 1.45 (t, J = 7 Hz; COOCH ₂ CH ₃ , 6H), 1.05 (t, J = 7 Hz; OCH ₂ CH ₃ , 6H)
9: δ = 8.52–6.64 (s und ms; arom., 26H), 4.5 (m; CH ₂ OOC, 4H), 4.3–4.0 (ms, ts (überlagert); CH ₂ O, 28H), 2.0–1.8 (ms; CH ₂ CH ₂ O, 20H), 1.6–1.2 (ms; –(CH ₂) _n –, 40H), 1.05–0.8 (ts; CH ₃ , 36H)

[a] Von allen neuen Verbindungen liegen auch korrekte ¹³C{¹H}-NMR-Spektren vor.

Das „Mainzer Rad“ 9 erwies sich als eine sphärolithisch kristallisierende Verbindung. Die isotrope Schmelze läßt sich bis 120°C (Fp = 167°C) unterkühlen. Damit läßt sich auch eine monotrope, d.h. metastabile Mesophase ausschließen. Kontaktpräparationen^[24] mit typischen Flüssigkristallen vom n- und D_{ho}-Typ beeinflussen die kristalline Phase von 9 nicht erkennbar. Ein flüssigkristallines „Mainzer Rad“ kann eventuell noch über eine Kristallisationsbehinderung durch laterale Substituenten an der Molekülachse erreicht werden.

Am interessantesten erwies sich 5, bei dem zwei Triphenylenreste über eine mesogene Azobiphenyl-Einheit verbunden sind. Es zeigt eine hochviskose Mesophase, die bei polarisationsmikroskopischer Betrachtung an eine S_B-Textur erinnert^[25]. Die relativ hohe Enthalpieänderung am Klärpunkt (lc→i, 12 J g^{–1}) weist ebenfalls auf eine geordnete Mesophasenstruktur hin. Dies konnte röntgenographisch durch Flachkammeraufnahmen an mechanisch orientierten Proben (Kristallisationshemmung bei Raumtemperatur) und Goniometeraufnahmen an makroskopisch nicht orientierten Proben bestätigt werden (Abb. 2)^[26].

Im Weitwinkelgebiet erscheint ein diffuser Halo (d_{Bragg} = 4.5 Å), der auf den Streudiagrammen der orientierten Probe als diffuser Ring auftritt. Dieses Verhalten ist auf flüssigkeitsähnlich angeordnete Alkylketten zurückzuführen und typisch für discotische Phasen^[27]. Bei kleinen Winkeln liegen Reflexe eines eindimensionalen Gitters mit einer Gitterkonstante von a = 51.94 Å vor. Die Bragg-Abstände verhalten sich wie 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 : 1/5 : 1/6 : 1/7. Die Intensität der Reflexe deutet darauf hin, daß sich innerhalb einer Wiederholeinheit a des Gitters zwei Triphenylenkerne ungefähr an 0 und 2/3 a befinden. Senkrecht zu den Basisvektoren dieses Gitters treten zwei wei-

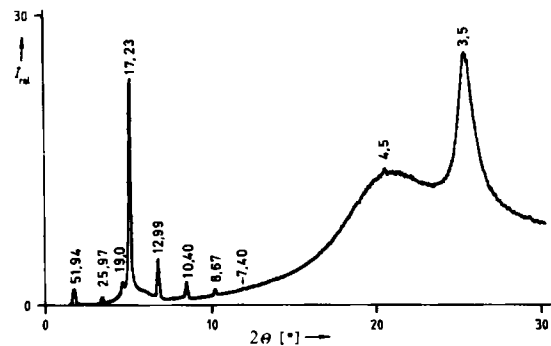


Abb. 2. Röntgen-Goniometeraufnahme (λ = 1.54 Å) von 5 (unorientiert): Zahlenwerte geben die entsprechenden Bragg-Abstände in Å an.

tere Reflexe auf, die Abständen von b = 19 Å und c = 3.5 Å entsprechen. Diese Abstände sind vergleichbar mit dem Durchmesser eines Triphenylen-Mesogens bzw. dem Abstand regelmäßig übereinander gestapelter Triphenylenkerne in der D_{ho}-Phase von Hexapentoxytriphenylen^[27]. Diese neuartige Flüssigkristallphase ist einerseits durch einen Schichtaufbau charakterisiert, wie er von smektischen Phasen bekannt ist^[6]. Andererseits tritt auch die regelmäßige Stapelung von Molekülscheiben wie bei discotischen Phasen auf (ähnlich D_{ho}). Die Struktur der Mesophase von 5 ist in Abbildung 3 schematisch wiedergegeben.

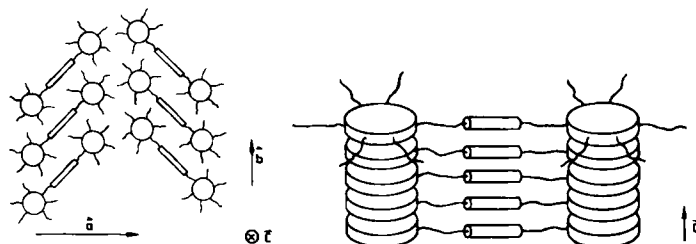


Abb. 3. Struktur der Mesophase von 5. Links: Schichtstruktur der regelmäßig entlang der c-Achse gestapelten Trimesogene. \vec{a} : Schichtvektor; rechts: Stapelstruktur.

Die amorphe Substanz 4 kann offenbar eine solche Mesophasenstruktur nicht realisieren. Ursache muß die Reduktion der Formanisotropie des verbindenden Azobenzolsegments sein, das gegenüber 5 um zwei Phenyl-Einheiten kürzer ist. Das kurze Azobenzolsegment verhält sich fast wie übliche flexible Alkylspacer. Für die Bildung einer normalen discotischen Phase ist dieses Achsenmesogen in 4 zusammen mit den beiden Hexylenspacern jedoch zu lang. Von discotischen Hauptkettenpolymeren ist bekannt, daß ein sehr langes Spacersegment die Bildung einer anisotropen Fernordnung verhindern kann^[12d].

Wenn auch keine nematischen Phasen, und vor allem keine mit optischer Biaxialität, erhalten wurden, so konnte doch gezeigt werden, daß durch Verknüpfen verschiedener Strukturelemente in einem Molekül neue und unerwartete supramolekulare Strukturen erzeugt werden können. Die hier vorgestellten Substanzen sind auch Modellverbindungen für Polymere, die aus alternierenden stab- und scheibenförmigen Mesogenen bestehen.

Eingegangen am 27. Mai 1987 [Z 2266]

- [1] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [2] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* 9 (1888) 421.
- [3] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* 9 (1977) 471; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 30566 y.
- [4] C. Destrad, P. Foucher, H. Gasparoux, Nguyen Huu Tinh, A.-M. Levellut, J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106 (1984) 121.

- [5] Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, H. Gasparoux, *Phys. Lett. A* 72 (1979) 251.
- [6] H. Sackmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 69 (1984) 73.
- [7] W. Kreuder, *Dissertation*, Universität Mainz 1986.
- [8] C. P. Lillya, Y. L. N. Murthy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 2 (1985) 121.
- [9] a) H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 149; b) A. M. Levelut, J. Malthête, A. Collet, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 47 (1986) 351.
- [10] J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1794.
- [11] J. Malthête, Nguyen Huu Tinh, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1548.
- [12] a) B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 389; S. Berg, V. Krone, H. Ringsdorf, *ibid.* 7 (1986) 381; O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *ibid.* 7 (1986) 791; Übersicht: H. Finkelmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 816; b) W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807; c) M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Reck, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, P. Tschirner, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1009; d) W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 367; O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *ibid.* 7 (1986) 97; e) G. Wenz, *ibid.* 6 (1985) 577.
- [13] a) M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 1041; b) Y. Rabin, W. E. McMullen, W. M. Gelbart, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 89 (1982) 67.
- [14] F. Hebel, H. Finkelmann, *Polym. Bull. (Berlin)* 15 (1986) 349.
- [15] R. Pratibha, M. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 1 (1985) 111.
- [16] Das Edukt Dinatriumazobiphenyldicarboxylat wurde von der Firma Cassella, Frankfurt, erhalten. Säurechlorid: *Beilstein E III, Bd. 16*, S. 235.
- [17] Freundlicherweise überlassen von B. Reck: *p*-Nitrobenzoesäure → Azo-4,4'-dibenzoesäure → Azo-4,4'-dibenzoylchlorid → Azo-4,4'-dibenzoesäurediethylester, *Fp* = 141–142°C (dreimal umkristallisiert aus Toluol); vgl. M. L. Tomlinson, *J. Chem. Soc.* 1946, 756; H. E. Bigelow, D. B. Robinson, *Org. Syn. Coll. Vol.* 3 (1955) 103.
- [18] D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züger, *Synthesis* 1982, 138.
- [19] 4,4'-Diamino-2,2'-biphenyldicarbonsäure aus 3-Nitrobenzaldehyd [20], tetrazotieren, Phenol, Kristallisation aus Aceton; vierfache Ethylierung mit (EtO)₂SO₂/K₂CO₃ (1.5 Äquiv.) in Aceton, 24 h Rückfluß. Kristallisation aus Aceton und Toluol, *R_f*(Toluol/Ethylacetat, 24+1)=0.46.
- [20] DRP 69541, Farbwerke Hoechst; siehe auch P. Friedländer, *Fortschr. Theerfarbenfabr. verw. Industriezweige* 3 (1896) 26.
- [21] Nguyen Huu Tinh, M. C. Bernaud, G. Sigaud, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 65 (1981) 307.
- [22] J. Billard, J. C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 535.
- [23] (2,3,6,7,10,11-Triphenylhexayl-hexaoxy)hexaessigsäurehexaethylester zeigt *k* 122 D₉₀ 172 i: R. Wüstefeld, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1987; H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, *Int. Conf. Liq. Cryst. Polym.*, Bordeaux, 20.–24. Juli 1987.
- [24] L. Kofler, A. Kofler: *Thermomikromethoden*, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [25] D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1978; G. W. Gray, J. W. G. Goodby: *Smeetic Liquid Crystals: Textures and Structures*, Leonhard Hill, Glasgow 1984.
- [26] O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, unveröffentlicht.
- [27] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* 40 (1979) 81
- [28] Wir danken P. Fonrobert und Prof. Dr. M. Przybylski, Mainz, für diese MS-Untersuchungen.

Hochaufgelöste CP-MAS-¹³C-NMR-Spektren von Allylzinkverbindungen – Strukturähnlichkeiten und Unterschiede im Festkörper und in Lösung

Von Reinhard Benn*, Hiltrud Grondy, Herbert Lehmkuhl, Hans Nehl, Klaus Angermund und Carl Krüger

Die Struktur von einfachen Li-, Mg- und Zn-Allylverbindungen ist Gegenstand zahlreicher NMR-^[1] und IR/

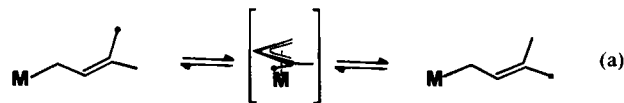
Raman-spektroskopischer^[2] Untersuchungen, von Röntgenbeugungsanalysen^[3] sowie von theoretischen Berechnungen^[1f,4]. Uns ist es erstmals gelungen, von 3,3-Dimethylallylzinkchlorid 1, Bis(2-methylallyl)zink 2, Bis(allyl)zink 3 und 2-Methylallylzinkchlorid 4 hochaufgelöste Festkörper-CP-MAS-¹³C-NMR-Spektren und von 2 eine Kristallstruktur zu erhalten, die zeigen, daß der organische Ligand in 1 in η^1 -, in 2 in η^1, η^2 - und in 3, 4 in η^3 -Form gebunden ist. Im Gegensatz hierzu sind in Donor-Lösungsmitteln die Allylgruppen in 1–4 stets η^1 -artig an Zink gebunden.

Tabelle 1. ¹³C-chemische Verschiebungen von 1–4 im Festkörper und gelöst in THF (in Klammern); vgl. hierzu auch [2].

Verbindung	C1	C2	C3	Me
[(3,3-dimethylallyl)ZnCl] 1 [a]	21.4 (14.6)	135.7 (129.1)	127.4 (117.1)	18.8, 28.5 (17.3, 26.0)
[(2-methylallyl) ₂ Zn] 2 [b]	31.0 (24.3)	174.4 (153.0)	91.8 (98.1)	30.0 (26.7)
[(allyl) ₂ Zn] 3 [c]	52 (20.0)	170 (145.4)	52 (99.8)	—
[(2-methylallyl)ZnCl] 4 [d]	55 (21.2)	207 (152.5)	55 (100.1)	29 (26.6)

[a] Bei 300 K. [b] In THF bei 173 K; im Festkörper bei 300 K. [c] Bei 183 K. [d] In THF bei 173 K, im Festkörper bei 300 K. – Schwerpunkt- $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in den CP-MAS-¹³C-NMR-Spektren.

Die mit der CP-MAS-Technik^[5] und Hochleistungsprotonenentkopplung bei 50.2 MHz ermittelten ¹³C-NMR-Daten von 1–4 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für 1 unterscheiden sich die ¹³C-chemischen Verschiebungen im Festkörper und in Lösung nur unwesentlich, d. h. es liegt jeweils eine η^1 -Allylstruktur vor. Zweidimensionalen NMR-Spektren^[6] zufolge findet bei 1 bei 300 K in Lösung ein langsamer chemischer Austausch der Methylgruppen statt, während sich bis *T* = 360 K dieser Prozeß im Festkörper nicht nachweisen läßt. Offensichtlich ist im festen Zustand die Barriere für die σ - π -Umlagerung [Gl. (a)] höher



als in Lösung. Dies wird auch durch die ¹³C-NMR-Spektren von 2 gestützt (Abb. 1). Während für THF-Lösungen infolge der σ - π -Umlagerung die typischen Signale einer η^1 -Allylstruktur erst bei 173 K beobachtet werden, findet man im Festkörper bereits bei 300 K unterschiedliche Signale für die terminalen Allyl-C-Atome. Die Halbwertsbreiten dieser Signale sind für Festkörper-NMR-Spektren außergewöhnlich gering. Die Unterschiede in den Signallagen zwischen Festkörper- und Lösungsspektrum liegen außerhalb der üblichen Toleranzen und lassen sich durch Konformationsänderungen nicht erklären. Signifikant im CP-MAS-NMR-Spektrum von 2 sind insbesondere die starke Abschirmung des zentralen Allyl-C-Atoms ($\Delta\delta(\text{C}2) = +21.4$) sowie die erhöhte Ent- bzw. Abschirmung der terminalen Allyl-C-Atome ($\Delta\delta(\text{C}1) = +6.7$, $\Delta\delta(\text{C}3) = -6.3$)^[7]. Diese Befunde interpretieren wir mit einer Komplexierung der Doppelbindung an Zink, so daß in 2 die Allyl-C-Atome unsymmetrisch η^1, η^2 -gebunden sind^[8,9]. Dies wird durch die Kristallstrukturanalyse von 2 (Abb. 2)^[10] bestätigt. Im Einkristall ist jeder symmetrieäquivalente Methylallyl-Ligand über das Atom C1 an ein

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dipl.-Phys. H. Grondy, Prof. Dr. H. Lehmkuhl, Dr. H. Nehl, Dr. K. Angermund, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr