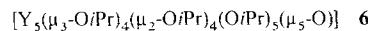
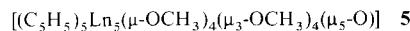


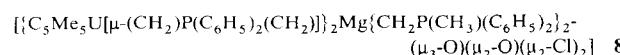
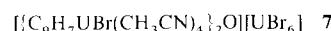
3a). Zusammen mit dem THF-Sauerstoffatom bzw. einem Stickstoffatom des neutralen Pyrazol-Liganden ergibt sich so für jedes Natriumatom eine tetraedrische Umgebung.

Die Koordination des relativ zu Tetrahydrofuran sterisch anspruchsvolleren 3,5-Dimethylpyrazols an Natrium bewirkt, daß in **2b** einer der terminalen Pyrazol-Ringe mit einem Winkel von 99.93° nahezu senkrecht zur Ebene der Holmiumatome steht, während die anderen terminalen Pyrazol-Liganden in **2b** und **3a** nur um 14.95–33.06° gegen diese Ebene geneigt sind. Einer der verbrückenden Pyrazol-Liganden ist in **2b** so stark verkippt, daß N15 an zwei Holmiumatome koordiniert ist und N16 einen mit 236.6(4) pm relativ kurzen Abstand zu Na1 aufweist. Die Stickstoffatome der endständigen η^2 -Dimethylpyrazolyl-Liganden sind mit Ln-N-Abständen zwischen 227.5 und 234.8 pm in **3a** sowie 230.7 und 239.1 pm in **2b** ca. 10 pm dichter am Metallatom als die der verbrückenden Liganden (240.2–247.6 in **3a** und 243.7–256.7 pm in **2b**). In **2b** sind die Na-O-Abstände mit 272.8(3) und 290.7(3) pm ebenso wie die Ho-O-Abstände mit zweimal 214.2(3) und einmal 217.8(3) pm deutlich verschieden, während sie in **3a** mit 274.4(3) und 276.7(3) bzw. 213.0(4), 213.2(3) und 213.8(4) pm nahezu gleich sind. Auch weicht der Na-O-Na-Winkel in **2b** mit 174.5(1)° stärker von der Linearität ab als in **3a**, in dem er 178.0(2)° beträgt.

Die Tendenz zum Erreichen hoher Koordinationszahlen vereint mit der starken Oxophilie führt zur bevorzugten Bildung von Organolanthanoid-Clustern mit zentralem Sauerstoffatom, wie es schon bei der Synthese von Cyclopentadienyllanthanoidalkoxiden mit der Isolierung von **5** für $\text{Ln} = \text{Y}^{[12]}$ und $\text{Gd}^{[13]}$ und bei der Umsetzung von Yttrium mit siedendem 2-Propanol mit der Bildung von **6**^[14] festgestellt



wurde. Die gleiche Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff aus „reinen“ organischen Lösungsmitteln, um damit Oxozentrierte Cluster zu bilden, zeigen auch Organouranverbindungen, wie die wohl ebenfalls ungeplant erhaltenen Verbindungen **7**^[15] und **8**^[16] belegen.



Eingegangen am 20. März 1989 [Z 3239]

- [1] K. W. Bagnall, A. C. Tempest, J. Takats, A. P. Masino, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12 (1976) 555.
- [2] D. L. Reger, J. A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3923.
- [3] M. V. R. Stainer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 410.
- [4] M. A. J. Moss, C. J. Jones, A. J. Edwards, *Polyhedron* 7 (1988) 79.
- [5] K. S. Chong, S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 3090.
- [6] B. F. Fieselmann, D. G. Stucky, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2074.
- [7] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1553.
- [8] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2653.
- [9] P. R. Lee, *Dissertation*, Technische Universität Berlin 1988.
- [10] **Arbeitsvorschriften:** Alle Arbeiten wurden in sorgfältig entgasten Lösungsmitteln und in reiner Argonatmosphäre durchgeführt. – **1a:** Zu einer Suspension von 0.97 g (5 mmol) YCl_3 in 150 mL THF werden langsam 1.87 g (16 mmol) 3,5-Dimethylpyrazolylnatrium in 50 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 5 d unter Rückfluß gekocht. Nach Dekantieren von NaCl und Einengen der Lösung fallen farblose Kristalle von **1a** aus. Ausbeute: 0.85 g (44%). Korrekte C,H,N-Analyse. $\text{Fp} = 270\text{--}272^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.27$ (m, THF), 2.21 (s, $\text{CH}_3(\mu-\text{pzMe}_2)$), 2.37 (s, $\text{CH}_3(\eta^2-\text{pzMe}_2)$), 3.20 (m, THF), 5.82 (s, $\text{H}(\mu-\text{pzMe}_2)$), 6.40 (s, $\text{H}(\eta^2-\text{pzMe}_2)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.67$ (CH_3), 25.45 (THF), 70.60 (THF), 105.23, 110.02, 145.53, 152.23. – **1b:** Das Reaktionsgemisch aus 0.41 g (2.1 mmol) YCl_3 und 0.78 g (6.6 mmol) $\text{Na}(\text{pzMe}_2)$ in 70 mL THF wird 6 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen und durch 30 mL Toluol ersetzt. Nach Filtration vom ausgefallenen NaCl wird auf die Hälfte eingegengt. Es fallen 0.43 g (52%) farblose Kristalle von **1b** aus. Zersetzungspunkt: 230°C . Korrekte C,H,N-Analyse. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.92$ (s, $\text{CH}_3(\text{H}(\text{pzMe}_2))$), 2.19 (s, $\text{CH}_3(\mu-\text{pzMe}_2)$), 2.36 (s, $\text{CH}_3(\eta^2-\text{pzMe}_2)$), 5.60 (s, $\text{H}(\text{H}(\text{pzMe}_2))$), 5.83 (s, $\text{H}(\mu-\text{pzMe}_2)$), 6.40 (s, $\text{H}(\eta^2-\text{pzMe}_2)$), 9.76 (s, $\text{NH}(\text{H}(\text{pzMe}_2))$); $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.53, 13.31, 13.45, 103.81, 104.75, 110.09, 144.31, 145.31, 152.24$.

- [11] **Kristallstrukturanalysen:** Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $T = 138(5)\text{ K}$, empirische Absorptionskorrektur, SHELLX76-Rechenprogramme, Patterson-Methode. – **3a:** triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 1298.1(3)$, $b = 1423.3(4)$, $c = 2213.3(3)$ pm, $\alpha = 92.01(2)$, $\beta = 94.88(2)$, $\gamma = 114.84(2)^\circ$, $V = 3686 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.620 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 36.64 \text{ cm}^{-1}$, Kristalldimensionen $0.432 \times 0.360 \times 0.288 \text{ mm}^3$, ($\omega/2\theta$)-Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$, 12358 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0321$ (0.0341) für 11276 Reflexe mit $F_0 \geq 6 \sigma(F_0)$, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, H-Positionen berechnet. – **2b:** monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1677.8(2)$, $b = 1855.3(4)$, $c = 2067.4(4)$ pm, $\beta = 97.78(1)^\circ$, $V = 6376.1 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.672 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 35.74 \text{ cm}^{-1}$, Kristalldimensionen $0.756 \times 0.403 \times 0.396 \text{ mm}^3$, ($\omega/2\theta$)-Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, 13726 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0274$ (0.0313) für 12416 Reflexe mit $F_0 \geq 6 \sigma(F_0)$, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, H-Positionen berechnet. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53951, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Herrn Prof. *G. Schmid* und Herrn Dr. *R. Boese*, Essen, danken wir für ihre Hilfe beim Erstellen der Abbildungen.
- [12] W. J. Evans, M. S. Sollberger, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6095.
- [13] H. Schumann, G. Kociok, J. Loebel, unveröffentlicht.
- [14] O. Poncet, W. J. Stainer, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 263.
- [15] W. Beeckman, J. Goffart, J. Rebant, M. R. Spirlet, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) 23.
- [16] R. E. Cramer, M. A. Bruck, J. W. Gilje, *Organometallics* 7 (1988) 1465.

Addition von freiem Me_2Ge : an Alkene und Alkine in Gegenwart von Wasser auf Glasoberflächen**

Von *Wilhelm P. Neumann**, *Hideki Sakurai**, *Gilbert Billeb*, *Hartmut Brauer*, *Jürgen Köcher* und *Sabine Viebahn*

Professor *Christoph Rüchardt* zum 60. Geburtstag gewidmet

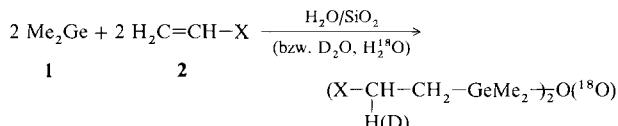
Freies Me_2Ge : **1** (Dimethylgermandiyl oder „Dimethylgermylen“) überraschte durch die Vielfalt seiner meist regio- oder stereospezifischen Additionen an die π -Systeme von Alkenen, 1,3-Dienen, Alkinen und Enonen^[1]. Nunmehr stießen wir bei Umsetzungen von **1** mit konjugiert substituierten Alkenen **2** sowie mit Alkinen **4** auf Produkte, die zwei Ge-Atome pro Molekül enthalten und für deren Bildung an der Oberfläche von Glas oder Silicagel adsorbiertes Wasser erforderlich ist.

Acrylnitril **2a** und andere konjugiert substituierte Alkene, **2b,c**, ergaben mit thermisch erzeugtem, freiem **1** unter dem üblichen sorgfältigen Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit im Glaskolben in mäßiger Ausbeute die Verbindungen **3**, bei denen NMR-spektroskopisch sofort der höhere Gehalt an Wasserstoff auffiel. Dieser war nicht eine Folge von, wie

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. G. Billeb, Dipl.-Chem. H. Brauer, Dr. J. Köcher, Dipl.-Chem. S. Viebahn
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität
D-4600 Dortmund 50

Prof. Dr. H. Sakurai
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für sehr sorgfältige massenspektrometrische Untersuchungen danken wir Herrn Dr. H. Hillgärtner.

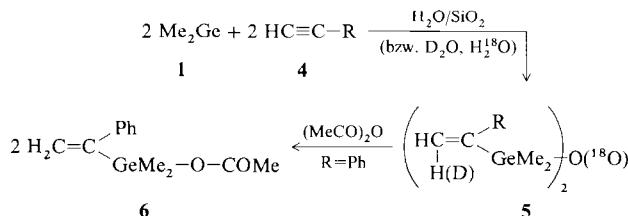


a, X = CN; b, X = COOMe; c, X = COMe

zuerst vermutet, radikalischen Reaktionen der Partner oder mit dem Lösungsmittel, wie Reaktionen in Gegenwart von Cumol und Tritan zeigten, bei denen kein H übertragen wurde, sowie in Gegenwart von *t*BuBr, mit dem keine Ge-Radikale abgefangen werden konnten. Schließlich wurde, nach einigen Schwierigkeiten, der Gehalt an Sauerstoff in den Produkten bewiesen, so daß Struktur **3** folgte: Es liegen Dimere der erwarteten Addukte vor, die zusätzlich ein Wassermolekül enthalten. Sättigen des Lösungsmittels Benzol mit Wasser führte nicht zu besseren Ausbeuten an **3**, D₂O nicht zu deuteriertem **3**. Gaben wir jedoch fein pulverisiertes Glas oder Silicagel hinzu, das mit H₂O gesättigt und dann bei 10⁻³ Torr getrocknet worden war, so erhielten wir aus **2a** praktisch quantitativ **3a**; entsprechend entstand mit D₂O [D₂]**3a** und mit H₂¹⁸O [¹⁸O]**3a**.

Tatsächlich ist am oder im Glas adsorbiertes Wasser^[2] stöchiometrisch an der Reaktion beteiligt. Dies erhärteten wir durch Gegenproben: Heizten wir einen Quarzglaskolben 4 h bei 150 °C und 10⁻³ Torr aus, so wurden anschließend statt 70% nur noch 45% **3a** erhalten. Silylierten wir die Kolbeninnenfläche mit F₃C-CO-NMe-SiMe₃ (MSTFA)/Me₃SiCl 4 h bei 70 °C, so sank die Ausbeute an **3a** auf 35%.

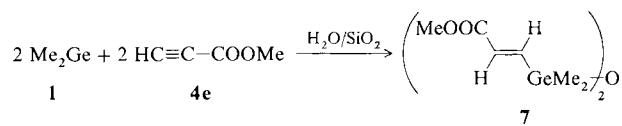
Dieser verblüffende Sachverhalt erforderte eine erneute Untersuchung der Umsetzungen von **1** mit Alkinen. Mit Phenylacetylen **4a** beispielsweise hatten wir Gemische aus ungesättigten vier-, fünf- und sechsgliedrigen Germaheterocyclen erhalten^[11]. Dabei fiel unregelmäßig ein Nebenprodukt ($\leq 5\%$) mit einer H₂C=CR₂-Einheit (¹H-NMR) an, das aber zunächst nicht identifiziert werden konnte. Setzen wir nun vor Reaktionsbeginn feuchtes Kieselgur zu, so entstanden nicht mehr die erwarteten Heterocyclen, sondern in sehr guter Ausbeute wurde das bisher unbekannte Digermoxan **5a** isoliert. Analoges gilt für die Alkine **4b-d**. Die Strukturen von **5** sind einwandfrei gesichert, auch durch Reaktion in Gegenwart von H₂¹⁸O. Zusätzlich bemerkenswert ist beispielsweise, daß mit **4c** ohne H₂O/SiO₂ kein isolierbares Produkt erhalten wurde.



a, R = Ph; b, R = Bu; c, R = *t*Bu; d, R = CH₂OAc

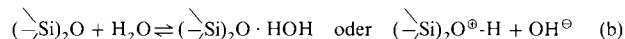
Die Germoxyfunktion von **5** ermöglicht den Zugang zu neuen Organogermaniumverbindungen, z. B. zum Essigsäure(styrylgemyl)ester **6** aus **5a** und Acetanhydrid, wodurch die Struktur von **5a** zusätzlich gesichert ist.

Verwirrend war zunächst die Struktur des Produktes aus Acetylenkarbonsäuremethylester **4e** und **1**. Statt des zu **5a-d** analogen 1-Alkenylderivates fanden wir ausschließlich das *E*-Olefin **7**.

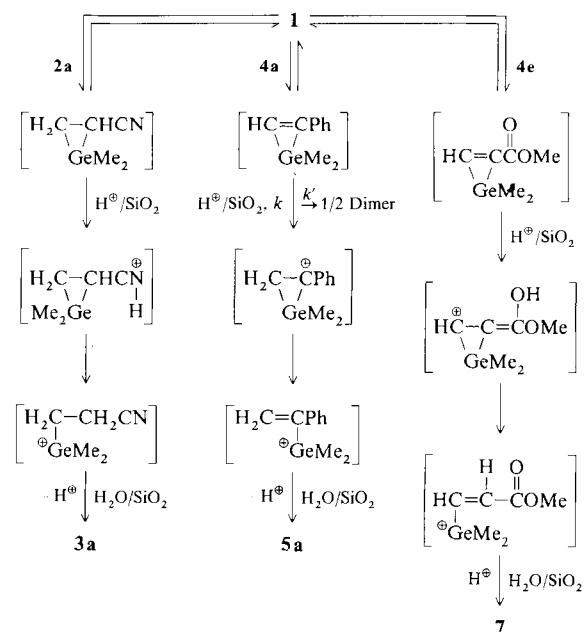


Es stellte sich nun die Frage, mit welchem Mechanismus für die Wirkung des adsorbierten Wassers alle diese Befunde erklärbar wären. Primär könnte **1** mit Wasser zum bisher unbekannten Hydrid Me₂Ge(H)OH reagieren, das durch Hydrogermylierung **3**, **5** und **7** liefern könnte. Diesen Weg möchten wir ausschließen, da aus **1** mit Wasser/Kieselgur in Abwesenheit von **2** oder **4** lediglich das uns bis zum Überdrüß bekannte Polygerman (Me₂Ge)_n^[11] entsteht, was mit intermediären Germyleoxyverbindungen nicht zu vereinbaren ist. Eine Umsetzung von **1** mit Methanol in situ brachte neue ¹H-NMR-Banden eines Hydrids XMe₂GeH, jedoch blieb dann zugesetztes Acrylnitril **2a** unter den Standardbedingungen unverändert. Auch ergibt die analoge Hydrogermylierung von Phenylacetylen **4a** mit Et₂Ge(H)OMe^[13] nicht eine **5** entsprechende 1-Alkenylstruktur, sondern verläuft mit umgekehrter Orientierung.

Somit ist anzunehmen, daß die primäre Reaktion die zwischen **1** und dem Alken oder Alkin ist und daß diese zu einer (bisher nicht nachweisbaren) Zwischenstufe führt, deren Lebensdauer für eine Diffusion zur Wand ausreicht, wo sie mit dem „Aktivwasser“ reagiert. Hiermit meinen wir: An der Glasoberfläche ist nicht nur mit (monomerem) H₂O, sondern auch mit Produkten seiner Reaktion mit der Glasoberfläche [Gl.(a)–(c)] zu rechnen^[2]. Uns erscheinen daher



Protonierungen der Primärprodukte am besten mit allen Fakten vereinbar. Offensichtlich wird dabei das jeweils stabileste Kation gebildet, was die Struktur des Endproduktes festlegt (Schema 1). Dies macht auch die Strukturunterschiede der Produkte aus **4a-c** und **4e** verständlich.



Schema 1. Vorgeschlagener Ablauf der Bildung von **3a**, **5a** und **7**.

Fehlt das „Aktivwasser“, so zerfällt das Primäraddukt wieder (**4c**), dimerisiert (**4a**, **4b**^[1]) oder geht im Fall anderer Alkine, Butadiene oder von Styrol deren bekannte, rasche Einschiebung zum Fünfring ein^[1].

Wir konnten anhand der Reaktionen von Alkenen und Alkinen zu den neuen Verbindungstypen **3**, **5** und **7** zeigen, daß Wassermoleküle und deren Produkte, wie sie an und in Glas selbst nach dem Ausheizen vorhanden sind^[2], in überraschender Weise in das Reaktionsgeschehen eingreifen können. Bei Vergrößerung der Oberfläche führen sie praktisch quantitativ zu neuen Produkten, wahrscheinlich durch Protonierung instabiler Zwischenstufen. Unsere weiteren Bemühungen gelten der endgültigen Sicherung von Zwischenprodukten und der Ausdehnung dieses Reaktionsprinzips.

Arbeitsvorschriften^[4]

3: 1.0 g SiO₂ (Celite 545, Nagel & Co.) werden im 50mL-Durankolben fünfmal bei 150 °C/0.001 Torr ausgeheizt. Unter Argon gibt man 0.300 mL H₂O (D₂O, H₂¹⁸O), 2.0 g (3.7 mmol) 7,7-Dimethyl-1,4,5,6-tetraphenyl-7-germa-2,3-benazonorbornadien [1], 11.1 mmol **2** und 25 mL Benzol hinzu, röhrt 4 h bei 70 °C, zieht flüchtige Bestandteile bei 14 Torr ab und filtriert nach zweimaligem Verröhren mit je 20 mL Pentan von 1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin und SiO₂ ab. Rohausbeuten (¹H-NMR) an **3**: 80–85%; Rest: (Me_nGe)_n. Gleiche Ausbeuten lassen sich mit 1.5 g Kollenglasplüver (Achatmörser) erzielen, ohne SiO₂ dagegen werden nur ca. 50% **3a** gebildet. **3** wird durch Kugelrohr-Destillation bei 0.01–0.001 Torr gereinigt.

5, 7: Analog zu **3**, aber mit 1.0 g des Germanorbornadien [1], 0.700 mL H₂O (D₂O, H₂¹⁸O), 10 mmol **4**, 10 mL Benzol. Man röhrt 3.5 h unter Rückfluß. Rohausbeuten an **5, 7**: 90–95%.

Eingegangen am 8. März 1989 [Z 3224]

CAS-Registry-Nummern:

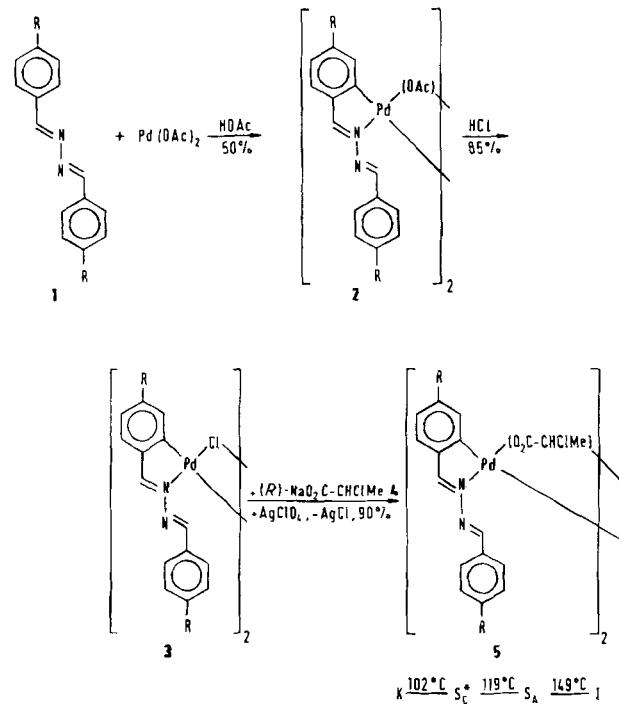
1, 74963-95-4; **2a**, 107-13-1; **2b**, 96-33-3; **2c**, 78-94-4; **3a**, 121393-65-5; [D₂]3a, 121393-73-5; [¹⁸O]3a, 121393-74-6; **3b**, 121393-66-6; **3c**, 121393-67-7; **4a**, 536-74-3; **4b**, 693-02-7; **4c**, 917-92-0; **4d**, 627-09-8; **4e**, 922-67-8; **5a**, 121393-68-8; [¹⁸O]5a, 121393-75-7; **5b**, 121393-69-9; **5c**, 121393-70-2; **5d**, 121393-71-3; **6**, 121424-80-4; **7**, 121393-72-4; SiO₂, 7631-86-9; 7,7-Dimethyl-1,4,5,6-tetraphenyl-7-germa-2,3-benazonorbornadien, 76054-64-3.

- [1] M. Schriewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 897; J. Köcher, W. P. Neumann, *ibid.* 106 (1984) 3861; *Organometallics* 4 (1985) 400; E. Michels, W. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2455; G. Billeb, W. P. Neumann, G. Steinhoff, *ibid.* 29 (1988) 5245.
[2] Über die Menge, Art der Bindung, Beweglichkeit sowie Spaltung von Wasser an und in Gläsern wurde kontrovers diskutiert: H. Scholze: *Glas*, 3. Aufl., Springer, Berlin 1988; dort findet man weitere Literaturverweise.
[3] M. Massol, J. Satgé, P. Rivière, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 599.
[4] Die Produkte geben richtige Elementaranalysen und sind einwandfrei identifiziert: ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker-AM 300, TMS_{int}, CDCl₃; MS: Varian-CH7, Finnigan-MAT 8230; [¹⁸O]3a: M⁰ – Me durch Simulation und Subtraktion der Peaks von nicht isotopenangereichertem **3a**; FT-IR: Bruker-IFS 131 v; Raman: Coderg-T800, $\lambda = 514.5$ nm.
3a: MS (EI): *m/z* 315 (M⁰ – Me, 27%); Hochauflösung: gef. 315.0352, ber. 315.0369; ¹H-NMR: $\delta = 0.44$ (s, 12H, GeMe), 1.18 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, CH₂), 2.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, CH₂); Raman: $\tilde{\nu}$ (GeO) = 460 cm⁻¹. – [D₂]3a: MS (EI): *m/z* 317 (M⁰ – Me, 35%); ¹H-NMR: $\delta = 0.34$ (s, 12H, GeMe), 1.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 4H, CH₂), 2.39 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$, $^2J(\text{D,H}) = 2.6$ Hz, 2H, CDH); – [¹⁸O]3a: MS (EI): *m/z* 317 (M⁰ – Me, 36%). – **3b**: MS (EI): *m/z* 381 (M⁰ – Me, 7%); ¹H-NMR: $\delta = 0.38$ (s, 12H, GeMe), 1.12 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, CH₂), 2.45 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, CH₂), 3.68 (s, 6H, CO₂Me). – **3c**: MS (EI): *m/z* 349 (M⁰ – Me, 7%); ¹H-NMR: $\delta = 0.27$ (s, 12H, GeMe), 0.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, CH₂), 2.02 (s, 6H, COMe), 2.49 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, CH₂). – **5a**: MS (EI): *m/z* 428 (M⁰, 4%), 413 (M⁰ – Me, 6%); ¹H-NMR: $\delta = 0.38$ (s, 12H, GeMe), 5.10, 5.47 (je d, $^2J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, je 2H, =CH₂), 6.80 (m, 10H, Ph); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (GeO) = 855 cm⁻¹. – [¹⁸O]5a: MS (EI): *m/z* 430 (M⁰, 4%). – **5b**: MS (EI): *m/z* 388 (M⁰, 3%), 373 (M⁰ – Me, 40%); ¹H-NMR: $\delta = 0.34$ (s, 12H, GeMe), 0.89–2.20 (18H, Bu), 5.22, 5.48 (je m, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$, $^2J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, je 2H, =CH₂). – **5c**: MS (EI): *m/z* 388 (M⁰, 2%), 373 (M⁰ – Me, 54%); ¹H-NMR: $\delta = 0.47$ (s, 12H, GeMe), 1.20 (s, 18H, tBu), 5.30, 5.60 (je d, $^2J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, je 2H, =CH₂). – **5d**: MS (EI): *m/z* 405 (M⁰ – Me, 33%); ¹H-NMR: $\delta = 0.40$ (s, 12H, GeMe), 2.00 (s, 6H, CO₂Me), 4.70 (m, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$, $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 4H, CH₂), 5.40, 5.70 (je m, $^2J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, je 2H, =CH). – **6**: ¹H-NMR: $\delta = 0.66$ (s, 6H, GeMe), 1.93 (s, 3H, COMe), 5.67, 5.93 (je d, $^2J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, je 1H, =CH₂), 7.23 (s, 5H, Ph). – **7**: MS (EI): *m/z* 377 (M⁰ – Me, 100%); ¹H-NMR: $\delta = 0.52$ (s, 12H, GeMe), 3.80 (s, 6H, CH₃), 6.25, 7.37 (je d, $^3J(\text{H,H}) = 19$ Hz, je 2H, =CH).

Ein neuer Weg zu ferroelektrischen Flüssigkristallen; die erste Organoübergangsmetall-Verbindung mit diesem Verhalten^{**}

Von Pablo Espinet*, Jesús Etxebarria, Mercedes Marcos, Joaquina Pérez, Angel Remón und José Luis Serrano*

Ferroelektrische Flüssigkristalle (FLC) sind heute die mesogenen Materialien, die sowohl in der Grundlagen- als auch in der anwendungsbezogenen Forschung im Mittelpunkt des Interesses stehen. Sie basieren auf stabähnlichen organischen Molekülen mit Chiralitätszentren in einer der terminalen Ketten^[1–3]. Kürzlich wurde über vollständig organische mesogene Materialien mit einem „pseudo“-disiotischen Kern und beginnend helicaler Struktur als neuem Molekültyp berichtet^[4], den man zur Synthese chiraler Mesogene einsetzen könnte. Wir haben einige *ortho*-palladierte Dimere [Pd₂(C₆N)₂(μ -X)₂] beschrieben, die sich von den Alkyldenaminen R – C₆H₄ – N = CH – C₆H₄ – R' ableiten^[5]; wenn X = Acetat ist, haben die Moleküle eine starre dachförmige chirale Struktur; jedoch zeigte nur eine der Pd₂-Verbindungen flüssigkristalline Eigenschaften (monotrop). Wir berichten hier, daß ähnliche Verbindungen, die *ortho*-palladierte Azine enthalten, S_c-Mesophasen bilden und vorteilhaft die Einführung von Chiralitätszentren durch chirale Carboxylate ermöglichen (Schema 1), was zu FLC-Verhalten



Schema 1. Synthese von **5** und dessen Phasendiagramm in Kurzform. K = kristallin; S_c = chirale smektische C-Phase; S_A = smektische A-Phase; I = isotrope Flüssigkeit; R = H₂₁C₁₀O.

[*] Prof. Dr. P. Espinet, Dr. J. Pérez

Química Inorgánica, Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid, E-47005-Valladolid (Spanien)

Dr. J. Etxebarria, Dr. A. Remón

Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias
Universidad del País Vasco, apartado 644, E-48080 Bilbao (Spanien)

Prof. Dr. J. L. Serrano, Dr. M. Marcos

Química Orgánica-ICMA, Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009-Zaragoza (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom E.E.C. (Projekt St2J-0387-C), C.I.C.Y.T. (Spanien) (Projekt PB86-028) und C.A.I.C.Y.T. (Spanien) (Projekt 3282-83-C02-02) gefördert.