

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 Einschlebung 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-benzonorbadien **1**, 11.1 mmol **2** und 25 mL Benzol hinzu, rührt 4 h bei 70°C, zieht flüchtige Bestandteile bei 14 Torr ab und filtriert nach zweimaligem Verühren mit je 20 mL Pentan von 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin und SiO₂ ab. Rohausbeuten (¹H-NMR) an **3**: 80–85%; Rest: (Me₂Ge)_n. Gleiche Ausbeuten lassen sich mit 1.5 g Kolbenglaspulver (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 Germanorbadiens **1**, 0.700 mL H₂O (D₂O, H₂¹⁸O), 10 mmol **4**, 10 mL Benzol. Man rührt 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; [**D**₂]**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-benzonorbadien, 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.

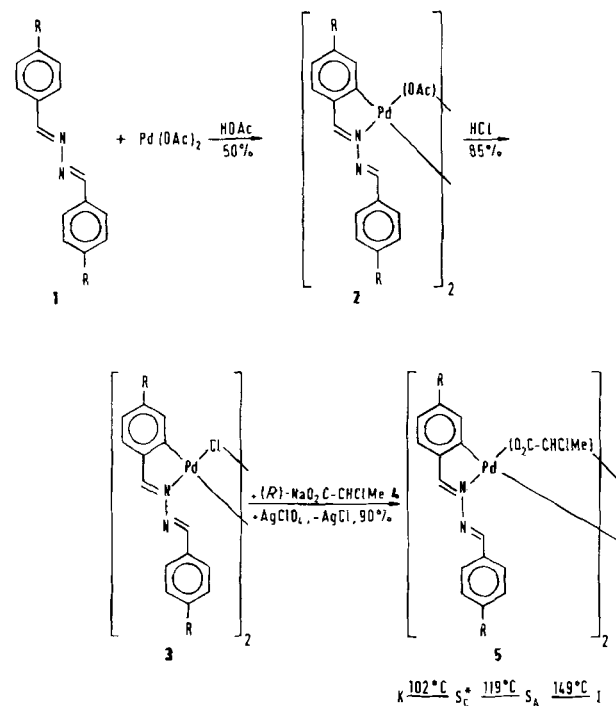
[4] Die Produkte geben richtige Elementaranalysen und sind einwandfrei identifiziert: ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker-AM 300, TMS_{int}, CDCl₃; MS: Varian-CH 7, Finnigan-MAT 8230; [¹⁸O] **3a**: M⁺ – Me durch Simulation und Subtraktion der Peaks von nicht isotopenangereichertem **3a**; FT-IR: Bruker-IFS 131 v; Raman: Coderg-T 800, λ = 514.5 nm.

3a: MS (EI): m/z 315 (M⁺ – Me, 27%; Hochauflösung: gef. 315.0352, ber. 315.0369); ¹H-NMR: δ = 0.44 (s, 12H, GeMe), 1.18 (t, J = 7.8 Hz, 4H, CH₂), 2.51 (t, J = 7.8 Hz, 4H, CH₂); Raman: ν̄ (GeO) = 460 cm⁻¹. – [**D**₂]**3a**: MS (EI): m/z 317 (M⁺ – Me, 35%); ¹H-NMR: δ = 0.34 (s, 12H, GeMe), 1.08 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 4H, CH₂), 2.39 (tt, ³J(H,H) = 8.1, ²J(D,H) = 2.6 Hz, 2H, CDH). – [¹⁸O] **3a**: MS (EI): m/z 317 (M⁺ – Me, 36%). – **3b**: MS (EI): m/z 381 (M⁺ – Me, 7%); ¹H-NMR: δ = 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 (M⁺ – Me, 7%); ¹H-NMR: δ = 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 (M⁺, 4%), 413 (M⁺ – Me, 6%); ¹H-NMR: δ = 0.38 (s, 12H, GeMe), 5.10, 5.47 (je d, ²J(H,H) = 2.0 Hz, je 2H, =CH₂), 6.80 (m, 10H, Ph); IR (KBr): ν̄ (GeO) = 855 cm⁻¹. – [¹⁸O] **5a**: MS (EI): m/z 430 (M⁺, 4%). – **5b**: MS (EI): m/z 388 (M⁺, 3%), 373 (M⁺ – Me, 40%); ¹H-NMR: δ = 0.34 (s, 12H, GeMe), 0.89–2.20 (18H, Bu), 5.22, 5.48 (je m, ⁴J(H,H) = 1.3, ²J(H,H) = 2.3 Hz, je 2H, =CH₂). – **5c**: MS (EI): m/z 388 (M⁺, 2%), 373 (M⁺ – Me, 54%); ¹H-NMR: δ = 0.47 (s, 12H, GeMe), 1.20 (s, 18H, tBu), 5.30, 5.60 (je d, ²J(H,H) = 1.6 Hz, je 2H, =CH₂). – **5d**: MS (EI): m/z 405 (M⁺ – Me, 33%); ¹H-NMR: δ = 0.40 (s, 12H, GeMe), 2.00 (s, 6H, CO₂Me), 4.70 (m, ⁴J(H,H) = 1.4, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 4H, CH₂), 5.40, 5.70 (je m, ²J(H,H) = 2.1 Hz, je 2H, =CH₂). – **6**: ¹H-NMR: δ = 0.66 (s, 6H, GeMe), 1.93 (s, 3H, COMe), 5.67, 5.93 (je d, ²J(H,H) = 2.0 Hz, je 1H, =CH₂), 7.23 (s, 5H, Ph). – **7**: MS (EI): m/z 377 (M⁺ – Me, 100%); ¹H-NMR: δ = 0.52 (s, 12H, GeMe), 3.80 (s, 6H, CH₃), 6.25, 7.37 (je d, ³J(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“-disocotischen 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(C,N)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-Verhal-



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.

ten führen kann. Drei Aspekte sind dabei besonders erwähnenswert: 1) die beispiellose molekulare Form; 2) der neue Weg, die Chiralität einzuführen; 3) die Anwesenheit von Metallatomen im Molekül.

Durch Refluxieren mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in Essigsäure^[6] wird das Azin **1** nur in einem Ring zu **2** *ortho*-metalliert^[7]. Wird **2** in Aceton mit HCl behandelt ($\text{Pd}/\text{HCl} = 1/1$), entsteht **3**. Durch Entfernen der Cl-Brücken in **3** mit AgClO_4 und Zugabe des optisch aktiven Propionats **4** erhält man den Komplex **5** mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Wie durch ^1H -NMR-Spektroskopie gezeigt wurde, fällt **5** als Gemisch der Isomeren *trans*- Δ -*R,R* (34%), *trans*- Δ -*R,R* (34%) und *cis*-*R,R*^[8] (32%) an (Abb. 1). Ein dachförmiger *trans*-Komplex ist chiral; da die Bildung von **5** nicht enantio-selektiv ist, muß *trans*-**5** eine 1:1-Mischung aus Δ - und Δ -Enantiomeren sein; da außerdem die beiden Carboxylatoliganden nicht racemisch sind, liegen statt Enantiomeren zwei nicht-racemische Diastereomere vor: *trans*- Δ -*R,R* und

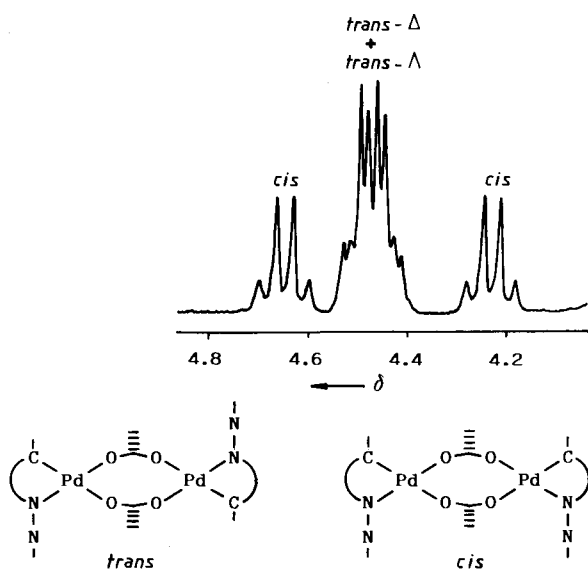
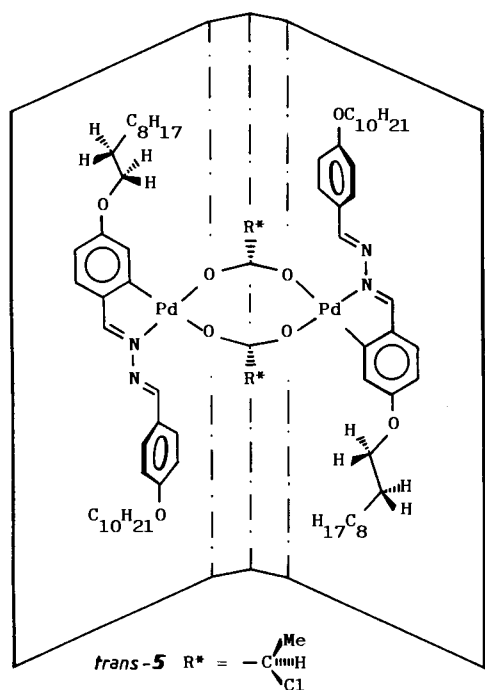


Abb. 1. Struktur von *trans*-**5** und 200 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Isomergemisches in CDCl_3 (CHClMe -Signale).

trans- Δ -*R,R*. Ein dachförmiger *cis*-Komplex an sich ist achiral; dies trifft wegen der (*R*)-2-Chlorpropionatligenanden auf *cis*-(*R,R*)-**5**, das dritte Diastereomer in der Mischung, nicht zu.

Die ^1H -NMR-Signale der Wasserstoffatome, die an die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Propionatligenanden gebunden sind, unterscheiden sich in den drei Diastereomeren (siehe Abb. 1). Die beiden *trans*-Diastereomeren, die jeweils zwei homotope Propionatligenanden enthalten, führen zu zwei überlappenden Quartetts bei $\delta = 4.481$ ($^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz) und 4.467 ($^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz); das *cis*-Diastereomer, das zwei diastereotopie Propionatligenanden enthält, liefert zwei Quartetts bei $\delta = 4.65$ ($^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz) und 4.23 ($^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz).

Die Phasenfolge und die Übergangstemperaturen von **5** wurden durch Differentialthermoanalyse (DSC) und optische Mikroskopie untersucht und sind in Schema 1 wiedergegeben. **5** weist eine enantiotrope stabile smektische C-Phase (S_C^*) zwischen 102 und 119°C auf. Erste Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von **5** galten seinem elektro-optischen Schaltverhalten^[9]. Wenn die Temperatur der Probe unter 119°C verringert wurde (Eintritt in die S_C^* -Phase), begann das Material auf ein elektrisches Feld anzusprechen. Wenn das angelegte Feld eine Rechteckwelle im Bereich von 1 Hz ist, erfolgt der Wechsel zwischen zwei Zuständen, die zwischen gekreuzten Polarisatoren nicht zur Auslöschung gebracht werden können, einheitlich über die ganze Probe. Unter diesen Bedingungen wurde das Schaltverhalten durch Aufzeichnung der Lichtintensität eines He-Ne-Lasers mit einem digitalen Oszillographen analysiert, wobei der Laserstrahl die Probe zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren, die so angeordnet waren, daß maximaler Kontrast auftrat, durchstrahlte. Abbildung 2a zeigt das

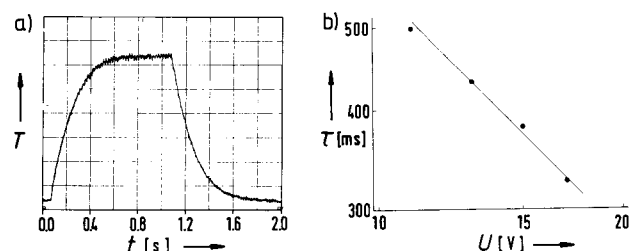


Abb. 2. a) Elektro-optische Antwort von **5** bei einer Rechteckwellen-Spannung von ± 17 V und 0.5 Hz. Die Probendicke betrug $11\ \mu\text{m}$ und die Temperatur 103°C . T = Transmission in willkürlichen Einheiten. b) Doppelt logarithmische Auftragung der Spannungsabhängigkeit der Durchschaltzeit τ von **5** bei 103°C .

elektro-optische Verhalten eines Probenbereichs von etwa $2\ \text{mm}^2$ bei einer angelegten Rechteckwellen-Spannung von ± 17 V und 0.5 Hz. Die Dicke der Probe betrug $11\ \mu\text{m}$. Wie man sehen kann, ist die optische Antwort ungefähr drei Größenordnungen langsamer als die calamitische S_C^* -Phasen^[12]. Dies ist auf die hohe Viskosität des Materials zurückzuführen, deren Ursache vermutlich die Molekülgestalt ist, die eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Molekülen ermöglicht als im calamitischen Fall. Die Spannungsabhängigkeit der Durchschaltzeit τ zeigt Abbildung 2b. τ ist definiert als die Zeit, die für einen Wechsel der Transmission von 10% auf 90% der Differenz zwischen den beiden Transmissionsniveaus benötigt wird. Innerhalb des untersuchten Feldbereichs (11 – 17 V)^[10] passen die Ergebnisse gut zu einem Gesetz $\tau \sim 1/U$, das für das Schaltverhalten von FLC charakteristisch ist^[11].

Eingegangen am 27. Februar 1989 [Z 3203]

- [1] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. J. Keller, *Phys. (Paris) Lett.* 36 (1975) L69.
 [2] T. M. Goodby, T. M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 110 (1984) 175.
 [3] D. M. Walha, R. T. Vohra, N. A. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7424.
 [4] K. Yamamura, Y. Okada, S. Ono, M. Watanabe, I. I. Tabushi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 443.
 [5] a) J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 833; b) M. A. Ciriano, P. Espinet, E. Lalinde, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Mol. Struct.*, im Druck.
 [6] R. M. Cedré, J. Sales, X. Solans, M. J. Font-Altaba, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1351.
 [7] 45 min, Pd/Azin = 1/1; **2** wies eine S_C-Phase im Bereich von 117.0 bis 142.8 °C auf.
 [8] Erläuterung zur Nomenklatur der Isomere: *cis/trans* bezieht sich auf die Orientierung der Liganden relativ zum (Pd-Carboxylato)₂-Ring, *R* beschreibt die absolute Konfiguration des 2-Chlorpropionatlignanden, Δ/Λ wird in Analogie zur D/L-Nomenklatur bei oktaedrischen Komplexen (siehe beispielsweise E. J. Corey, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2620) zur Unterscheidung der beiden Isomere von *trans*-(*R,R*)-**5** verwendet.
 [9] Die Meßzelle bestand aus SnO₂-beschichteten Glasplatten, auf denen ein dünner Film aus Nylon 6/6 aufgetragen war. Eine der Platten wurde in eine Richtung gestrichen, um den Nylon-Film zu dehnen und eine anisotrope ausgerichtete Oberfläche zu bekommen. **5** wurde dann in isotropem Zustand mit einem Kapillarheber in die Zelle eingebracht und langsam in die S_A-Phase heruntergekühlt (0.2 K min⁻¹). Es wurde eine recht gute Ausrichtung über den gesamten Probenbereich erreicht.
 [10] Untersuchungen bei höherem Feld waren nicht möglich, weil sich das Material schon bei mittleren Feldstärken teilweise zersetzte.
 [11] Jin-Zhi Xue, M. A. Handschy, N. A. Clark, *Ferroelectrics* 73 (1987) 305.
 [12] J. W. Goodby, J. S. Patel, T. M. Leslie, *Ferroelectrics* 59 (1984) 121, zit. Lit.

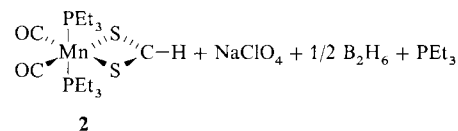
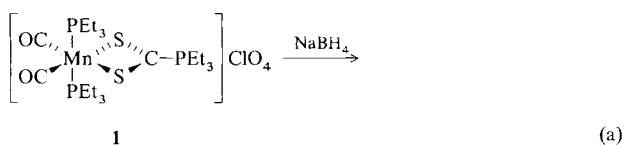
Ein Phosphan-Dithioformiat-Addukt als verbrückender 5e-Ligand in [Mn₂(CO)₆{S₂C(H)P(cyclo-C₆H₁₁)₃}₂]**

Von Daniel Miguel, Jesús A. Miguel, Víctor Riera* und Xavier Solans

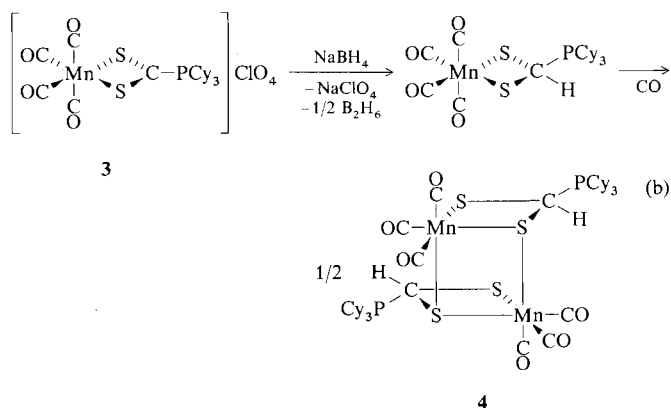
Es ist wohl bekannt, daß koordinierte Trialkylphosphonodithiocarboxylato-Liganden S₂CPR₃ am Kohlenstoffatom nucleophil unter Bildung koordinierter 1,1-Dithiolato-Liganden wie Xanthogenaten, Dithio- und Trithiocarboxylaten angegriffen werden können^[1]. Wenn bei diesen Reaktionen das Hydrid-Ion als Nucleophil verwendet wird, können zwei Arten von Produkten erhalten werden: Entweder ersetzt das Hydrid-Ion die Phosphoniogruppe unter Bildung eines koordinierten Dithioformiats [⊖]S₂CH, oder die PR₃-Gruppe bleibt am Kohlenstoff gebunden und ein [⊖]S₂C(H)PR₃-Ligand entsteht. Der Reaktionsverlauf scheint sowohl von strukturellen als auch von elektronischen Faktoren abzuhängen^[2, 3]. Wir berichten hier über erste Ergebnisse einer Untersuchung der Hydridaddition an S₂CPR₃-Liganden (R = Cyclohexyl(Cy), Et) in oktaedrischen Mangan(I)-Komplexen, bei der eine spontane Dimerisierung einer zweikernigen Mn^I-Verbindung mit zwei unsymmetrisch verbrückenden, η²,η¹-koordinierten 5e-Liganden [⊖]S₂C(H)PCy₃ führt.

Die Reaktion des *cis,trans*-Komplexes **1** mit NaBH₄ [Gl.(a)] ergibt eine leuchtend rote Lösung des Dithioformia-

tokomplexes **2**, der in Form roter Kristalle isoliert werden kann. Die analytischen und spektroskopischen Daten^[4] stimmen mit der für **2** in Gleichung (a) formulierten Struktur gut überein. Behandelt man dagegen den Komplex *cis-3*^[5]



mit NaBH₄ [Gl. (b)], so erhält man eine gelbe Lösung, aus der der zweikernige Komplex **4** als kristalliner Feststoff isoliert werden kann.



Das IR-Spektrum von **4** zeigt fünf ν_{CO}-Banden mit einem Muster, das mit einer Mn₂(CO)₆-Gruppe im Einklang ist; die verfügbaren spektroskopischen Daten^[4] lieferten jedoch keine ausreichenden Informationen über die Struktur dieser Verbindung. Daher wurde ein Kristall von **4** röntgenographisch untersucht^[6]; das Ergebnis ist in Abbildung 1 gezeigt.

Verbindung **4** ist ein Dimer, in dem jedes [⊖]S₂C(H)PCy₃-Ion als (η²-S,S')-Chelatligand an ein Manganatom koordiniert.

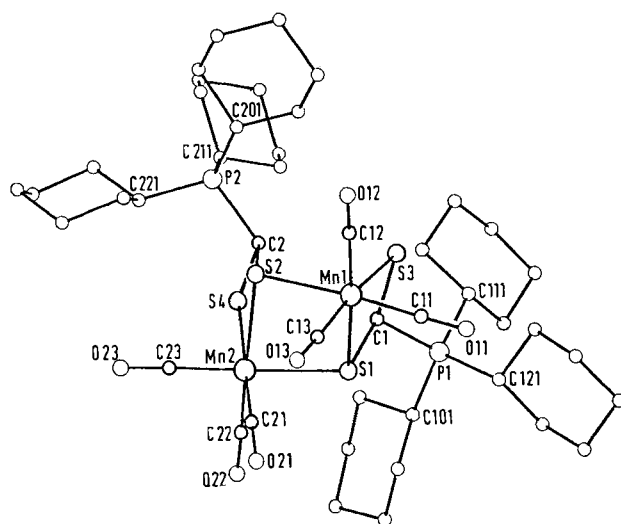


Abb. 1. Struktur des Kations von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1-S1 2.379(2), Mn1-S2 2.426(2), Mn1-S3 2.388(2), Mn2-S1 2.445(2), Mn2-S2 2.410(2), Mn2-S4 2.375(2), C1-S1 1.827(7), C1-S3 1.816(7), C2-S2 1.826(7), C2-S4 1.828(7); S1-Mn1-S2 83.3(1), S1-Mn1-S3 75.1(1), S2-Mn1-S3 95.0(1), S1-Mn2-S2 82.3(1), S1-Mn2-S4 96.0(1), S2-Mn2-S4 75.0(1), Mn1-S1-Mn2 94.2(1), Mn2-S1-C1 110.8(2), Mn1-S2-Mn2 93.9(1), Mn1-S2-C2 108.9(2), S1-C1-S3 105.8(3), S2-C2-S4 105.7(3).

[*] Prof. Dr. V. Riera, Dr. D. Miguel
 Departamento de Química Organometálica, Universidad de Oviedo
 E-33071 Oviedo (Spanien)

Dr. J. A. Miguel
 Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Valladolid
 E- 47005 Valladolid (Spanien)

Prof. Dr. X. Solans
 Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales
 Universidad de Barcelona
 Martí y Franqués s/n, E-08028 Barcelona (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C.A.I.C.Y.T. gefördert.