

¹H-NMR-Spektren von **5**, **6** (Abb. 2) und **7** deuten auf eine solche hochsymmetrische Struktur hin. Aus den einfachen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ergibt sich für **5**, **6** und **7** eindeutig die symmetrische Dehydrostruktur (siehe Schema 1), bei der beide Stickstoffatome des Diamins an benachbarten C₆₀-Atomen einer 6-6-Bindung gebunden sind. Auch bei dieser Reaktion zeigt sich die starke Tendenz von C₆₀ **1**, neue chemische Bindungen an der wohl energetisch günstigsten Position^[5], einer 6-6-Bindung, zu knüpfen. Die Bindung des Diamins über einer 5-6-Bindung von **1**, die aus der formalen Addition des Diamins an zwei benachbarten 6-6-Bindungen der [5]Radialenform einer Paracycleneinheit resultieren würde, kann ausgeschlossen werden.

Die in reiner Form isolierten, aus **2**, **3** und **4** mit **1** gebildeten, regioisomeren Diaddukte sind analog den Monoaddukten aufgebaut. Die Massenspektren stützen auch hier eindeutig Dehydrostrukturen. Aus der Reaktion von **1** mit **3** wurden chromatographisch sechs regioisomere Diaddukte rein isoliert. Diese unterscheiden sich auffallend in der Polarität, was sich in stark differierenden DC-R_f-Werten äußert. An Kieselgel 60 (Schichtdicke 0.25 mm; Fließmittel CH₂Cl₂/C₂H₅OH 10/1) liegen die R_f-Werte der sechs Diaddukte zwischen 0.46 und 0.10, während der R_f-Wert des Monoaddukts **6** 0.56 (± 0.02) beträgt. Die IR-Spektren dieser sechs Diaddukte unterscheiden sich in der Feinstruktur der Banden. Sie enthalten keine NH-Bande (typischerweise um 3300 cm⁻¹).

Die Gesamtausbeute an Mono- und Diaddukten betragen 50–85% bezogen auf umgesetztes **1** (45–70% bezogen auf eingesetztes **1**); **6** beispielsweise wird in Ausbeuten bis zu 53% bezogen auf eingesetztes **1** erhalten.

Diese Reaktion eröffnet erstmals einen selektiven Zugang zu Diamino- und Tetraaminoderivaten von C₆₀ **1**.

Experimentelles

6: Eine Lösung von 1110 mg **1** (C₆₀/C₇₀ 98/2) (1.5 mmol **1**) in 600 mL Toluol wurde unter Stickstoff mit einer Lösung von 1035 mg **3** (12 mmol) in 183 mL Toluol versetzt und fünf Tage bei 50°C gerührt. Nach Filtration ließ man die Lösung auf eine Kieselgel/CH₂Cl₂-Säule (H 40, Ø 3.6 cm) aufziehen und eluierte mit 1200 mL CH₂Cl₂ 192 mg **1**. Weiter wurde mit CH₂Cl₂/CH₃OH 100/0.8 eluiert. Nach 2.5 L substanzfreiem Eluat wurden mit 1.5 L 560 mg einer braunschwarzen Substanz eluiert, die nach Mischen mit Ether, Absaugen und Trocknen 507 mg kristallines, reines **6** ergab (42% bezogen auf eingesetztes **1** (49.5% bezogen auf umgesetztes **1**)). Man eluierte weiter mit CH₂Cl₂/CH₃OH 100/2 und 100/4. Dabei wurden nach 1 L substanzfreiem Eluat mit 4 L (100/4) 110 mg einer Mischung aus fünf Diaddukten erhalten, die analog an einer Kieselgel-Säule (H 80, Ø 3.0 cm) getrennt werden können. Fortgesetzte Elution mit 1.5 L (100/6) ergab nach Mischen des kristallinen Eluatrückstands mit Ether, Absaugen und Trocknen 90 mg des nach DC (SiO₂) polarsten Diaddukts (HPLC >92% rein); C₆₈H₁₆N₄ ($M = 888.91$); Elementaranalyse: berechnet: C 91.88, H 1.81, N 6.30%; gefunden: C 90.2, H 1.7, N 6.0%.

Eingegangen am 20. März 1993 [Z 5939]

- [1] a) F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb in *Fullerenes* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (ACS Symp. Ser. 1992, 481, 161–175); b) A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* 1991, **103**, 1339–1341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 1309–1310; c) R. Seshadri, A. Govindaraj, R. Nagarajan, T. Pradeep, C. N. R. Rao, *Tetrahedron Lett.* 1992, **33**, 2069–2070.
- [2] Die Gesamtkonzentration beider Reaktanten lag zwischen 8 und 55 mmol L⁻¹, die Konzentration von **1** betrug 2.3–3.3 mmol L⁻¹.
- [3] Der Einfachheit halber wird die Bezeichnung „Addukt“ verwendet, obwohl, wie unten gezeigt wird, keine Addukte im engeren Sinne vorliegen.
- [4] Die Trennung in **1**, Monoaddukt und Diaddukte en bloc gelingt in der Regel bei Substanzmengen von insgesamt 1.7–2.2 g an 80–100 cm hohen Kieselgel-Säulen (Korngröße 0.063–0.20 mm; Ø 2.5–3.0 cm).
- [5] A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* 1992, **104**, 808–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, **31**, 766–768.

Molekulare Selbstorganisation amphotroper Cyanbiphenyl-Mesogene**

Von Detlev Joachimi, Carsten Tschierske*,
Henning Müller, Joachim Heinz Wendorff, Ludolf Schneider
und Ralf Kleppinger

Wasserstoffbrückenbindungen sind gerichtete Wechselwirkungen, deren Energie zwischen der kovalenter Bindungen und der unspezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkungen liegt. Intermolekulare Wasserstoffbrücken haben daher eine große Bedeutung für die Bildung von Überstrukturen in biologischen Systemen. Aber auch in den Materialwissenschaften spielt die molekulare Selbstorganisation über Wasserstoffbrückenbindungen eine bedeutende Rolle. Dies findet seinen Ausdruck unter anderem in der Bildung flüssigkristalliner Phasen, die einen Zustand der Materie repräsentieren, der durch Ordnung und Beweglichkeit auf molekularer Ebene gekennzeichnet ist. Eine wichtige Klasse von Verbindungen, deren Mesogenität auf der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken beruht, sind die zu lamellaren oder kolumnaren Überstrukturen aggregierenden amphiphilen Kohlehydratderivate und Polyhydroxyamphiphile^[1]. Als einfachste Verbindungen dieser Art können amphiphile *n*-Alkan-1,2-diole, beispielsweise **1**, angesehen werden^[2]. Diese weisen in bestimmten Temperaturbereichen lamellare Mesophasen auf, in denen die Moleküle in Schichten geordnet und die Hydroxygruppen über dynamische Netzwerke kooperativer Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Die flüssigkristallinen Phasen dieser Verbindungen können durch den Einbau starrer calamitischer Strukturelemente (Abb. 1) modifiziert und stabilisiert werden^[3, 4]. Vergleicht man die Ver-

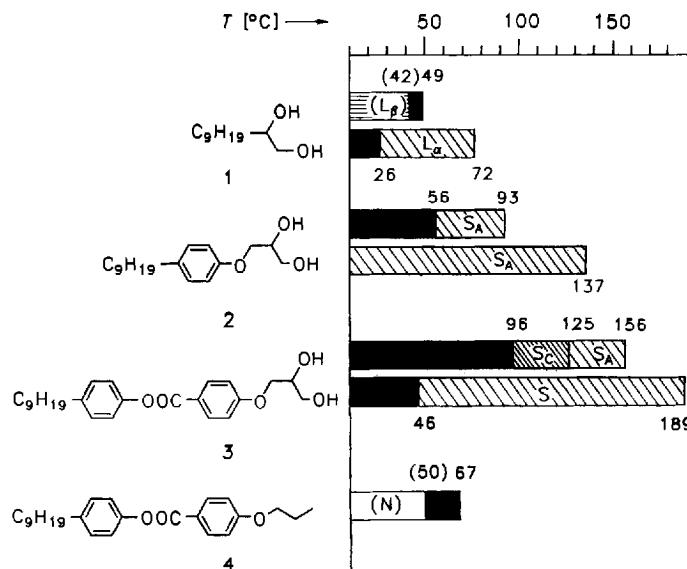


Abb. 1. Einfluß calamitischer Strukturelemente unterschiedlicher Länge auf die flüssigkristallinen Eigenschaften amphiphiler Diole und Vergleich des amphiphilen Diols **3** [4] mit einem nichtamphiphilen Mesogen **4** [5]. Die unteren Balken bei den Verbindungen **1**, **2** und **3** geben das lyotrope Mesophasenverhalten der wassergesättigten Proben wieder. Erklärung der Abkürzungen: siehe Tabelle 1 [a].

[*] Dr. habil. C. Tschierske, Dr. D. Joachimi, H. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Weinbergweg 16, PSF 8, D-06120 Halle
Telefax: Int. +345/649065

Prof. Dr. J. H. Wendorff, L. Schneider, R. Kleppinger
Institut für Physikalische Chemie der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Firma Merck danken wir für Chemikalienspenden. Die Namen der Verbindungen in dieser Zuschrift entsprechen nicht der IUPAC-Nomenklatur, da Cyanbiphenyl bei Flüssigkristallen ein eingeführter Begriff ist (Anmerkung der Redaktion).

bindungen **3** und **4**, so erkennt man, daß das Einführen einer 1,2-Dioleinheit in den Terminus einer *n*-Alkylseitenkette des nichtamphiphilen Benzoesäurephenylesters **4** den Übergang von der nematischen Mesophase in eine smektische Phase bewirkt.

4'-Alkoxy-4-cyanbiphenyle sind ebenfalls bekannte calamitische Flüssigkristalle^[5]. Wir haben nun versucht, die beiden Strukturtypen mesogener Moleküle – amphiphile Diol und calamitische Cyanbiphenyl-Mesogene – miteinander zu kombinieren und untersucht, wie sich dies auf die Fähigkeit zur molekularen Selbstorganisation auswirkt.

Die Phasenumwandlungstemperaturen der von uns synthetisierten 4'-(ω, ω -1-Dihydroxyalkoxy)-4-cyanbiphenyle **5** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und denen analoger 4'-Alkoxy-4-cyanbiphenyle **6** gegenübergestellt. Es zeigt sich,

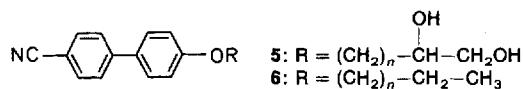


Tabelle 1. Gegenüberstellung der Phasenumwandlungen [a] und zugehörige Temperaturen T [°C] der 4'-(ω, ω -1-Dihydroxyalkoxy)-4-cyanbiphenyle **5** [b] und 4'-Alkoxy-4-cyanbiphenyle **6** [5].

n	Verb.	Phase, T	Verb.	Phase, T
1	5a	cr 116 N* 129 is [c]		
2	5b	cr 115 N 133 is	6a	cr 78 (N 77.5) is
		er 86 S _A 166 is [d, e]		
4	5c	er 97 N 125 is	6b	cr 57 N 75.5 is
		er 57 S _A 133 is [d, f]		
6	5d	cr 82 N 119 is	6c	cr 54 S _A 67 N 80 is
		er S _A 128 is [d, e]		
8	5e	er 98 S _A 110 N 110.5 is	6d	cr 59.5 S _A 87.5 is
		er S _A 122 is [d, e]		
9	5f	cr 111 S _A 127 is		

[a] Auf Heiztisch mit Polarisationsmikroskop bestimmt; Abkürzungen: cr = kristallin; N = nematische Mesophase; N* = cholesterische Mesophase; S_A = smektische A-Phase; S_C = smektische C-Phase; is = isotrope Flüssigkeit; L_a, L_b = lamellare Mesophasen; in Klammern gesetzte Werte charakterisieren monotrope (metastabile) Mesophasen. [b] Korrekte C_H-Analysen, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren liegen vor. [c] (S)-Enantiomer, siehe [6]. [d] Phasenumwandlungstemperaturen der wassergesättigten Proben. [e] Durch polarisationsmikroskopische Beobachtung von Kontaktpräparaten in geschlossenen Glaskapillaren bestimmt. [f] Aus DSC-Messungen.

daß die Stabilität der flüssigkristallinen Phasen durch das Einführen der 1,2-Dioleinheit erheblich erhöht wird. Trotz der gebundenen 1,2-Diolgruppe beobachtet man hier jedoch keine Induktion einer smektischen Phase. Im Gegenteil, während Verbindung **6c** eine bis 67 °C stabile smektische A-Phase aufweist, konnte das 1,2-Diolderivat **5d** bis 55 °C ohne Anzeichen einer Phasenumwandlung unterkühlt werden. Erst bei Verbindung **5e** beobachtet man das Auftreten einer smektischen A-Phase, deren Stabilität bei weiterer Kettenverlängerung (**5f**) zunimmt und die die nematische Phase schließlich vollständig verdrängt. Röntgenstreuemessungen an der nematischen Phase von **5c** zeigen zwei diffuse Halos. Der im Weitwinkelbereich beobachtete Halo bei $2\theta = 20^\circ$ entspricht einem mittleren Abstand von 0.44 nm und ist den nahgeordneten Alkylketten zuzuordnen. Im Kleinwinkelbereich liegt ein breiter Halo vor, der auf eine für die nematische Phase typische Nahordnung zwischen den Molekülschwerpunkten hinweist. Der mittlere Abstand beträgt etwa 1.5 nm, was darauf deutet, daß in der nematischen Phase keine stabilen Dimere vorliegen, wie sie von mesogenen Carbonsäuren bekannt sind. Man kann also keinen Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung auf die Strukturparameter nachweisen. Die Wasserstoffbrücken wirken hier ausschließ-

lich stabilisierend auf die Mesophase. In Abbildung 2 sind Ausschnitte aus den IR-Spektren der Verbindungen **5c** und 1,2-Propandiol gegenübergestellt. Mit steigender Temperatur wird das Absorptionsmaximum beider Verbindungen zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, was auf ein teilweises Brechen der intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Diolgruppen bei Temperaturerhöhung zurückzuführen ist. Im Vergleich zu 1,2-Propandiol ist die Temperaturabhän-

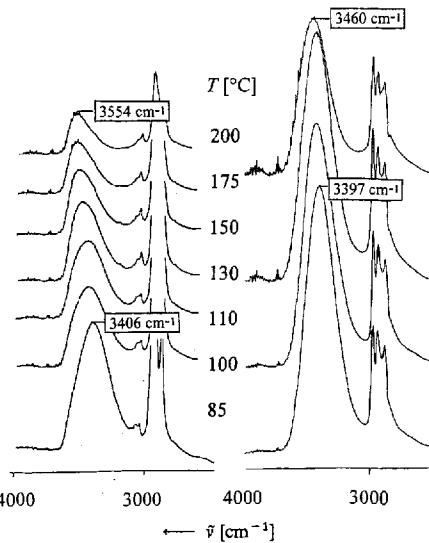


Abb. 2. Ausschnitte aus den temperaturabhängigen IR-Spektren der Verbindung **5c** (links) und 1,2-Propandiol (rechts) im Bereich von 2500–4000 cm^{-1} ; aufgenommen auf einem BIORAD-FTS-40-Spektralphotometer in einer heizbaren Thermozele SPECAC P/N 21.500.

gigkeit beim mesogenen Diol **5c** jedoch wesentlich ausgeprägter, wobei eine besonders starke Verschiebung im Bereich der Phasenübergänge beobachtet wird. Dies belegt, daß bereits in der nematischen Phase ein Teil der Hydroxygruppen im zeitlichen Mittel nicht mehr intermolekular assoziiert vorliegt. Die Bildung der nematischen Mesophase kann also mit einer Störung der Schichtstruktur erklärt werden. Verantwortlich dafür könnte die Cyangruppe sein, denn es ist bekannt, daß sich diese an Wasserstoffbrücken mit Hydroxygruppen beteiligen können^[17]. Hiervon geht offensichtlich eine Störung der smektischen Schichtstruktur aus, wodurch eine nematische Phase begünstigt wird. Erst wenn man die Länge des Alkylenspacer zwischen Diolkopfgruppe und Cyanbiphenyleinheit weiter vergrößert, tritt die Separierung hydrophiler und hydrophober Molekülteile in den Vordergrund und führt zur Bildung von smektischen Schichtstrukturen. Ähnliche Resultate wurden auch von Griffin et al. bei der Untersuchung von 4'-(ω -Hydroxyalkoxy)-4-cyanbiphenylen (beispielsweise **7** in Abb. 3) erhalten^[18]. Bezuglich der Mesophasenstabilität liegen diese Verbindungen, denen nur eine Hydroxygruppe zur intermolekularen Assoziation zur Verfügung steht, jeweils zwischen den nichtamphiphilen Verbindungen **6** und den 1,2-Diolderivaten **5**. Es konnten aber selbst für langkettige Verbindungen dieser Substanzklasse keine smektischen Mesophasen registriert werden. Da es sich bei den 4'-(ω, ω -1-Dihydroxyalkoxy)-4-cyanbiphenylen **5** um amphiphile Verbindungen handelt, sollten deren mesogene Eigenschaften durch Zugabe von Wasser beeinflußbar sein. Die Phasenumwandlungstemperaturen der wassergesättigten Proben der Verbindungen **5b–e** sind in Tabelle 1 denen der wasserfreien Substanzen gegenübergestellt. Man erkennt, daß der Wasserzusatz nicht nur zu einer beachtlichen Mesophasenstabilisierung, sondern auch zur

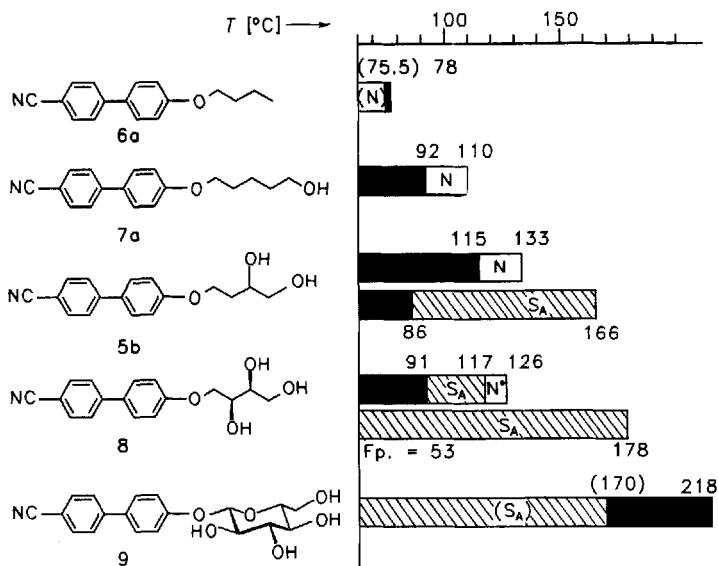


Abb. 3. Einfluß der Zahl der Hydroxygruppen auf das thermotrope Mesophasenverhalten der 4-Cyanobiphenyl-Mesogene 5–7 [8], 8 [10] und 9 [11]. Die unteren Balken bei den Verbindungen 5b und 8 geben das lyotrope Mesophasenverhalten der wassergesättigten Proben wieder. Erklärung der Abkürzungen: siehe Tabelle 1 [a].

Induktion einer smektischen Schichtstruktur führt^[9]. Wir interpretieren dies dahingehend, daß die Wassermoleküle in die Wasserstoffbrückennetzwerke der Diolkopfgruppen eingebaut werden können und die Wechselwirkung zwischen diesen verstärken, wodurch wiederum die Parallelverschiebung der Einzelmoleküle erschwert wird.

Eine Erhöhung der Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen sollte aber nicht nur durch Einbau von Wassermolekülen, sondern generell durch Erhöhung der Zahl der im Bereich der Kopfgruppen zur Verfügung stehenden Hydroxygruppen möglich sein. Der Vergleich von 5b mit den Verbindungen 8^[10] und 9^[11] in Abbildung 3 zeigt eindrucksvoll, daß auch kovalent fixierte Hydroxygruppen die Induktion smektischer Mesophasen bewirken können. Man ist also durch die Beeinflussung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage, die molekulare Ordnung amphiphiler Moleküle gezielt zu steuern.

Eingegangen am 23. Februar 1993 [Z 5887]

- [1] G. A. Jeffrey, L. M. Wingert, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 179–202, zit. Lit.; K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1084, zit. Lit.; G. Lattermann, G. Staufer, G. Brezesinski, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 169.
- [2] C. Tschiesske, G. Brezesinski, F. Kuschel, H. Zaschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **1989**, *6*, 139.
- [3] C. Tschiesske, F. Henrich, D. Joachimi, O. Agert, H. Zaschke, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 571–582.
- [4] C. Tschiesske, A. Lunow, D. Joachimi, F. Henrich, D. Girdzinaite, H. Zaschke, A. Mädicke, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 821–829.
- [5] D. Demus, H. Demus, H. Zaschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1974**, S. 64; D. Demus, H. Zaschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1984**, S. 278.
- [6] Die Verbindungen 5a–f wurden durch Veretherung von 4'-Cyanobiphenyl mit entsprechenden 1,2-O-Isopropyliden-1,2-dihydroxyalkan-*o*-olen nach O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1, und anschließende sauer katalysierte Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppe erhalten. Zur Synthese von 5a wurde (S)-1,2-O-Isopropylidenglycerol eingesetzt. Alle anderen Verbindungen 5 sind racemische Gemische.
- [7] A. Allerhand, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 866.
- [8] A. C. Griffin, S. R. Vaidya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *173*, 85–88.
- [9] Die Wasseraufnahme dieser Verbindungen ist begrenzt. Zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit der Diole wurden Gemische von 5c mit

steigenden Mengen Wasser mit DSC (Different Scanning Calorimetry) untersucht. Bereits bei einem molaren Verhältnis von Diol zu Wasser von 1:3 konnte das Auftreten eines Eispeaks beobachtet werden, der auf die Kristallisation „nichtgebundenen“ Wassers zurückzuführen ist. Bei höheren Temperaturen sollte die Wasseraufnahme jedoch erheblich höher liegen.

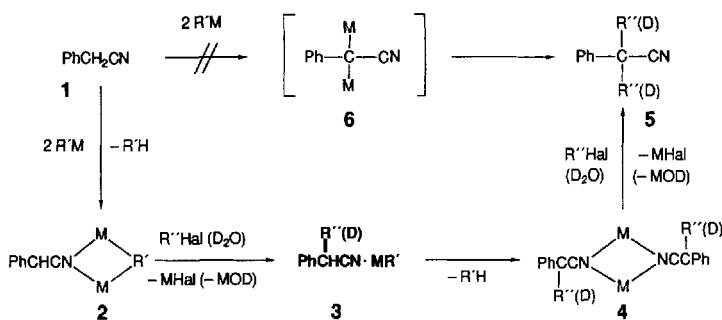
- [10] Verbindung 8 wurde durch Mitsunobu-Veretherung von 4'-Hydroxy-4-cyanobiphenyl mit 1,2-O-Isopropyliden-3-(*O*-tetrahydropyran-2-yl)-L-threitol (L. De Gaudenzi, S. Apparao, R. R. Schmidt, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 277–290) und anschließende Schutzgruppenabspaltung erhalten.
- [11] Die Synthese der Verbindung 9 erfolgte durch Umsetzung von Acetobromglucose mit dem Natriumsalz des 4'-Hydroxy-4-cyanobiphenyls nach J. Conchie, G. A. Levy in *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: R. L. Whistler, M. L. Wolfrom), Academic Press, New York, 1963, S. 335–337.

[tert-Butylcyanid-Lithiumbis(trimethylsilyl)amid]₂, ein Modell des intermediären RCN · MR'-Komplexes bei Reaktionen von Cyaniden RCN mit metallorganischen Verbindungen R'M**

Von Gernot Boche*, Ira Langlotz, Michael Marsch, Klaus Harms und Gernot Frenking

Professor H. M. Walborsky zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyanide RCN (R = Alkyl, Aryl, Heteroaryl ...) können mit metallorganischen Verbindungen R'M (R' = Alkyl, Aryl, NR₂; M = Li, Na, K ...) unter Deprotonierung oder Addition^[1] reagieren. Wie auch bei Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit metallorganischen Verbindungen^[2] ist dabei die primäre Bildung eines RCN · MR'-Komplexes möglich. Für Wakefield et al.^[3] ist der RCN · MR'-Komplex 3 eine notwendige Zwischenstufe bei Umsetzungen von Benzylcyanid 1 mit zwei Moläquivalenten Base R'M (Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, Lithiumdiisopropylamid oder *n*-Butyllithium) und anschließender Dialkylierung (≥ zwei Moläquivalente R'Hal) oder Dideuterierung (≥ 2 Moläquivalente D₂O) zu 5 (Schema 1)^[4].



Schema 1. Sequentieller Reaktionsverlauf mit dem RCN · MR'-Komplex 3 als Zwischenstufe bei der Dialkylierung (Dideuterierung) von 1 zu 5.

Der NMR-spektroskopische Hinweis auf den Quasi-Dianion-Komplex (QUADAC) 2 ließ eine *sequentielle* Deprotonierung/Alkylierung (Deuterierung) statt der Reaktion über das „Dianion“ 6 vermuten: QUADAC 2 wird selektiv zum RCN · MR'-Komplex 3 alkyliert (deuteriert); durch

[*] Prof. Dr. G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, Dr. K. Harms, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
D-3503 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5547

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.