

TIPS-Gruppen einerseits und den voluminösen Triphenylphosphanliganden andererseits auszuweichen; die Bindungswinkel an den sp²-C-Atomen dieser beiden Fragmente nehmen Werte zwischen 168.7° und 175.7° an. Ähnliche Winkel werden auch für Molekül 2 in der Elementarzelle von 8 gefunden.

Nach der gelungenen Herstellung der Tetraethinylcumulen-Derivate wenden wir uns nun verstärkt der Synthese der Perethinylradialene zu.

Experimentelles

3b: Zu einer Lösung des Dibromolefins **6b** (1.0 g, 1.83 mmol) in trockenem Et₂O (15 mL) wurden bei –110 °C 1.14 mL (1.83 mmol) *n*-BuLi (1.6 M) in Hexan zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei *T* < –100 °C gerührt, worauf eine Lösung von CuI · PBU₃ (1.83 mmol) in 15 mL Et₂O zugegeben wurde. Die erhaltene rote Reaktionslösung wurde noch 1 h bei *T* < –85 °C weitergerührt und dann binnen 5 h auf 20 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde über SiO₂ filtriert und, nach Abdampfen des Lösungsmittels, chromatographiert (SiO₂, Hexan), wobei 300 mg (42% Ausbeute) **3b** als gelber Festkörper erhalten wurden, Schmp. (MeOH) > 150 °C (Zersetzung); IR (KBr): ν = 2943, 2865 (C–H), 2144 (C≡C), 1628 (C=C), 1224 cm^{–1} (C–Si); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (s, 84 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 150.6 (s, =C=), 104.2 (s, C≡C–Si), 100.1 (s, C=C–Si), 87.7 (s, C–C=C), 18.5 (q, CH₃), 11.3 (d, CH); UV/VIS (Hexan): λ_{max} = 424 (ϵ = 138 000), 404 (44 600), 390 (51 200), 373 (23 800), 360 (18 500), 322 (15 400), 303 (12 600), 230 (22 300), 220 nm (19 400); EI-MS: *m/z* 773 (*M*⁺, 100% relative Intensität); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 5. März 1993 [Z 5906]

- [1] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698–700.
- [2] a) A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1240–1242; b) J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *105*, 437–440; *ibid.* **1993**, *32*, 406–409; c) H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1471–1475, zit. Lit.
- [3] Monoalkinylbutatriene: a) P. J. Stang, M. Ladika, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6437–6443; b) F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1329–1331.
- [4] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [5] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–955.
- [6] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494–8500.
- [7] L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4888–4892.
- [8] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371–5372.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR und ¹³C-NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und korrekte Elementaranalysen vollständig charakterisiert.
- [10] Einkristalle von **3a** (C₂₄H₃₆Si₄, *M_r* = 436.89) wurden bei 235 K aus Aceton gezüchtet und, ohne aufzuwärmen, auf einem CAD4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator (MoK α -Strahlung) und Kühlvorrichtung montiert. Röntgenstrukturanalyse-Daten bei 85 K: monokline Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14), ρ_{ber} = 1.024 g cm^{–3}, *Z* = 2; *a* = 10.870(2), *b* = 10.121(2), *c* = 15.241(2) Å, β = 122.30(2)°, *V* = 1417.3 Å³. Das Molekül hat ein kristallographisches Symmetriezentrum. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (full-matrix least-squares, SHELXL92) unter Verwendung eines exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktors mit *r* = 4 Å² verfeinert (J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 589–595). *R*(*F*) = 0.027, *wR*(*F*²) = 0.105 für 146 Variablen und 4552 unabhängige Reflexe mit *I*₀ > 3 σ (*I*₀) und *H* = 2 sin θ /λ < 1.62 Å (C- und Si-Atome anisotrop, H-Atome isotrop, wobei die H-Positionen nach stereochemischen Kriterien für jeden Verfeinerungszyklus neu berechnet und konstant gehalten wurden). – Einkristalle von **8** (C₈₄H₁₁₄P₂Si₄RhCl, *M_r* = 1436.5) wurden zuerst bei 293 K aus Aceton gezüchtet und, wie oben beschrieben, auf dem Diffraktometer montiert. Da das Abkühlen der Kristalle von 293 K auf 85 K zu verzwilligten Kristallen von 293 K auf 85 K zu verzwilligten Kristallen mit einer großen Mosaikverteilung führte, wurden neue Kristalle bei ≈ 235 K gezüchtet, ohne aufzuwärmen auf dem Diffraktometer montiert und während 24 h auf 85 K abgekühlt. Röntgenstrukturanalyse-Daten bei 85 K: triklin Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2), ρ_{ber} = 1.13 g cm^{–3}, *Z* = 4; *a* = 13.738(3), *b* = 23.426(4), *c* = 27.769(6) Å, α = 108.48(2)°, β = 92.78(2)°, γ = 95.32(2)°, *V* = 8411(3) Å³. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle und wahrscheinlich ein oder zwei stark ungeordnete Acetonmoleküle. Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode (SHELXTL PLUS) gelöst und mit der

Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung eines exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktors *r* = 5 Å² verfeinert. *R*(*F*) = 0.034 für 1657 Variablen und 19909 unabhängige Reflexe mit *I*₀ > 3 σ (*I*₀) und *H* = 2 sin θ /λ < 1.2 Å^{–1} (alle nicht-H-Atome anisotrop, isotrope H-Atome wurden konstant gehalten). Alle TIPS-Gruppen zeigen eine relativ große Temperaturbewegung, sogar bei 85 K, und einige weisen ebenfalls statistische Unordnung auf (vor allem im Molekül 2). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] a) Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3657–3669; b) Y. Morimoto, Y. Higuchi, K. Wakamatsu, K. Oshima, K. Utimoto, N. Yasuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 639–641.
- [12] Regioselektive Reduktionen von Butatrienen: a) S. Kishigami, K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Lett.* **1990**, 1877–1880; b) R. Kuhn, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2285–2289; c) *ibid.* **1961**, *94*, 3060–3071.
- [13] a) M. G. Burnett, T. Oswald, B. J. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 155–156; b) M. P. Naan, R. L. Powell, C. D. Hall, *J. Chem. Soc. B* **1974**, 1683–1691.
- [14] Die Darstellung des 1,5-Dien-3-ins als Nebenprodukt in der Ni(PPh₃)₄-katalysierten Dimerisierung des Tetraphenyl[5]cumulens kann ebenfalls mit einer Reduktion durch PPh₃ erklärt werden; M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3761–3762.
- [15] a) P. J. Stang, M. R. White, G. Maas, *Organometallics* **1983**, *2*, 720–725; b) R. O. Angus, Jr., M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, R. P. Johnson, *ibid.* **1987**, *6*, 1909–1912.
- [16] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702.

Metallomesogene mit einer cholesterischen Mesophase**

Von Maria J. Baena, Julio Buey, Pablo Espinet*, Heinz-S. Kitzerow und Gerd Heppke

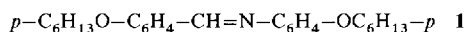
Metallomesogene, d. h. Flüssigkristalle, die ein oder mehrere Metallatome enthalten, haben in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung erlebt^[1]. Innerhalb sehr kurzer Zeit wurden Metallomesogene entwickelt, die fast alle von üblichen organischen Flüssigkristallen bekannten Mesophasen aufweisen, also nicht nur niedermolekulare calamitische Flüssigkristalle (nematische und smektische Phasen), sondern auch discotische, polymere und amphiphile Flüssigkristalle. Erstaunlicherweise wurde jedoch bisher nur wenig über Metallomesogene berichtet, die – als zusätzliche erwünschte Eigenschaft – chiral sind. Lediglich ein Metallomesogen ist bekannt, das eine chirale smektische C-Phase aufweist und daher ferroelektrische Eigenschaften hat^[2]; vor kurzem wurden zwei paramagnetische Metallomesogene mit einer chiralen smektischen C-Phase vorgestellt^[3]. Dagegen ist bislang kein Beispiel mit einer chiral-nematischen (cholesterischen) Mesophase (Ch) bekannt. Wir stellen nun erstmalig Metallomesogene vor, welche eine cholesterische Phase zeigen. Diese Substanzen stammen aus der inzwischen großen Familie von Metallomesogenen, die sich von ortho-palladierten Iminen und Azinen herleiten^[2,4].

Das Imin **1** reagiert mit Pd(OAc)₂ in Essigsäure (ca. 15 h bei 50 °C) zum Komplex **2a** (X = OAc), der kein mesogenes

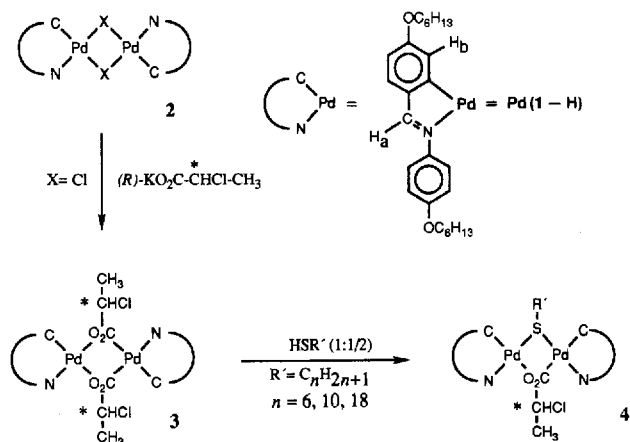
[*] Prof. Dr. P. Espinet, Dr. M. J. Baena, J. Buey
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid, E-47005 Valladolid (Spanien)
Telefax: Int. + 83/423-013

Dr. H.-S. Kitzerow, Prof. Dr. G. Heppke
Technische Universität Berlin -ER 11-
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Proyecto MAT90-0325), der Consejería de Cultura de la Junta de Castilla y León, Iberdrola (Stipendium für M. J. B.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 335) gefördert.



Verhalten zeigt (kristallin/217 °C/isotrop) (Schema 1)^[5]. Behandlung des Komplexes **2a** mit Salzsäure (Pd/HCl = 1/1) in Dichlormethan liefert **2b** (X = Cl) (kristallin/176 °C/S_A/



Schema 1. **2a**: X = OAc; **2b**: X = Cl.

247 °C/isotrop), aus dem durch Umsetzung mit (R)-KO₂CCHClCH₃ in Dichlormethan/Aceton (1/1) der Komplex **3** zugänglich ist (kristallin/152 °C/S_A/186 °C/isotrop/203 °C/S_A/224 °C/isotrop). Alle genannten Komplexe ergaben zufriedenstellende C,H,N-Analysen. Das mesogene Verhalten der planaren Verbindung **2b** und das nicht-mesogene Verhalten der gewinkelten Verbindung **2a** entsprachen unseren Erfahrungen^[2, 4]; das mesogene Verhalten der gewinkelten Verbindung **3** wich jedoch von unseren Erwartungen ab. Wir nahmen an, daß der im Vergleich zum Acetatoliganden voluminösere 2-Chlorpropionatoligand die einheitliche Packung der Moleküle stört und so die Bildung von Mesophasen behindert; tatsächlich zeigen aber die Umwandlungstemperaturen, daß mit dem durch die C-Cl-Bindung bewirkten Dipolmoment die zwischenmolekularen Wechselwirkungen genügend verstärkt werden, um den ungünstigen sterischen Effekt zu kompensieren. Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der Verbindung **3** ist ihr Doppelschmelzverhalten^[6].

Behandlung der Verbindung **3** mit Mercaptanen HSC_nH_{2n+1} (Pd/HSR = 2/1) führt zu gemischt-verbrückten Verbindungen vom Typ **4** (**4a**: *n* = 6; **4b**: *n* = 10; **4c**: *n* = 18). Auch diese Komplexe ergaben zufriedenstellende C,H,N-Analysen; Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform sowie die Ergebnisse ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigten das Vorliegen zweikerniger, verbrückter Komplexe. Wir diskutieren hier lediglich die Daten der Verbindung **4a**, die Ergebnisse für die Verbindungen **4b** und **4c** sind ähnlich. Die leicht detektierbaren Signale der Wasserstoffatome H_a (δ = 7.83, s) und H_b (δ = 7.49, d, *J* = 2.34 Hz) weisen auf eine *cis*-Anordnung der beiden Iminhälfen im Komplex hin^[7]; die Chloro- und Carboxylato-verbrückten Komplexe **2** und **3** haben *trans*-Struktur. Verbrückte Dimere mit *ortho*-palladierten Liganden haben unseres Wissens nach entweder eine *trans*-Struktur (und daher kein permanentes Dipolmoment), oder es handelt sich um Mischungen aus *trans*- und *cis*-Isomer, wobei letzteres nur in sehr viel kleinerer Menge auftritt. Die gemischten Carboxylato/Thiolato-Brücken der hier vorgestellten neuen Verbindungen scheinen eine *cis*-Anordnung zu erzwingen. Dies scheint insbesondere vielversprechend im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Verbindungen als Frequenzverdoppler in der nicht-

linearen Optik, wo ein permanentes Dipolmoment erforderlich ist^[8].

Alle drei Verbindungen **4a–4c** zeigen in einem bestimmten Temperaturbereich die cholesterische Phase (**4a**: kristallin/140 °C/cholesterisch/157 °C/isotrop; **4b**: kristallin/109.5 °C/S_A/115.2 °C/cholesterisch/137.6 °C/isotrop; **4c**: kristallin/92 °C/S_A/128.3 °C/cholesterisch/131.7 °C/isotrop). Um den Einfluß der Chiralität dieser Verbindungen auf die Mesophase zu charakterisieren^[9], wurde im Falle von **4a** und **4c** die cholesterische Ganghöhe in induziert cholesterischen Mischungen des jeweiligen Metallomesogens in RO-TN 404 mit der Grandjean-Cano-Methode^[10] gemessen. (RO-TN 404 ist eine käufliche nematische Weitbereichsmischung von Hoffmann-La Roche, bestehend aus Cyan-substituierten Biphenylen und Pyrimidinen.)

Die Ganghöhe *p* zeigt eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit, die dadurch gekennzeichnet ist, daß *p* bei Annäherung an eine bestimmte Temperatur divergiert und sich der Drehsinn der cholesterischen Helix umkehrt (Abb. 1). Bei

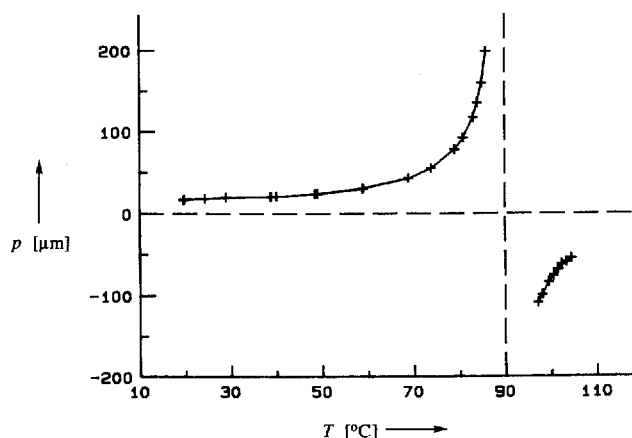


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe *p* für eine Mischung bestehend aus 21.2 Massen-% der Verbindung **4a** und 78.8 Gew.-% der käuflichen nematischen Mischung RO-TN 404 als Lösungsmittel.

niedrigen Temperaturen trat ein rechtshändiger (*p* > 0), bei hohen Temperaturen ein linkshändiger (*p* < 0) Helixdrehsinn auf. Eine ähnliche Helixinversion wurde bereits in einigen organischen Systemen gefunden^[11–14], bildet jedoch eher die Ausnahme. Die induzierte Chiralität kann durch das Verdrillungsvermögen $k = p^{-1} c^{-1}$ beschrieben werden, eine Größe, die für die meisten chiralen Dotierstoffe unabhängig von der Konzentration *c* ist. Aus der Temperaturabhängigkeit des Verdrillungsvermögens (Abb. 2) erhält man die Inversionstemperaturen *T*_i = 89.8 °C für Verbindung **4a** und *T*_i = 100.4 °C (extrapoliert) für Verbindung **4c**.

In bezug auf die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des Verdrillungsvermögens scheint ein Vergleich der Struktur der neuen Metallomesogene mit der Struktur mesogener Ester von (*S*)-1,2-Propandiol und (*R,R*)-2,3-Butandiol lohnend, die ebenfalls dieses Phänomen zeigen^[12]. Wie im Falle von **4a–4c** ist auch die Struktur dieser Verbindungen gekennzeichnet durch zwei große, miteinander verbundene mesogene Flügelgruppen. Zur Erklärung der Helixinversion wurde das Auftreten von zwei Konformeren diskutiert, die miteinander in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen und die einen unterschiedlichen Helixdrehsinn induzieren. Die hier vorgestellten Ergebnisse bestätigen die Beobachtung, daß Moleküle mit zwei mesogenen Flügelgruppen das Auftreten einer Helixinversion zu begünstigen scheinen. Grundsätzlich kann eine Umkehrung des Helixdrehsinns je-

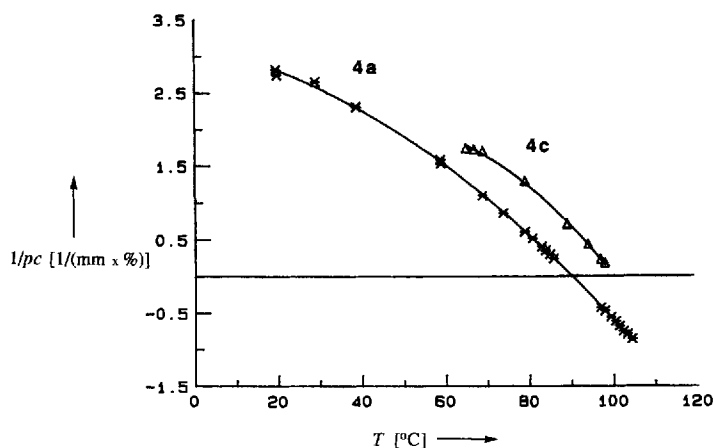


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Verdrehungsvermögens für die Verbindungen **4a** und **4c** (p = cholesterische Ganghöhe, c = Konzentration der chiralen Komponente in Gew.-%).

doch auch bei chiralen Verbindungen auftreten, die dieses Strukturmerkmal nicht besitzen^[13, 14].

Eingegangen am 27. November 1992,
ergänzte Fassung am 11. Februar 1993 [Z 5707]

Ein neuer vierkerniger V^{II}/V^{III}-Komplex aus dem Stickstoff-reduzierenden System 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin-Vanadium(II)-Salz-Natriummethanolat

Von Nataly P. Luneva*, Svetlana A. Mironova, Alexander E. Shilov, Mikhail Yu. Antipin und Yuri T. Struchkov

Die Entwicklung der Koordinationschemie von Vanadium(II) verlief im Vergleich zu der anderer Übergangselemente der ersten Nebengruppe bis vor kurzem eher zögernd^[1]. Dies gilt besonders für die Chemie von Komplexen, die keine Kohlenwasserstoffliganden enthalten. Synthese, strukturelle Charakterisierung und Reaktivität von Vanadium(II)-Komplexen rücken jedoch immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses, vor allem deshalb, weil diese Komplexe eine Reihe von Substraten reduzieren können^[2]. V^{II}-Komplexe mit Brenzcatechin (Catechol) sind besonders attraktiv, weil sie molekularen Stickstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur reduzieren können^[2b].

Wir stellen im folgenden die Kristallstruktur eines neuartigen vierkernigen V^{II}/V^{III}-Komplexes vor, der aus einer Lösung von Vanadium(II)-chlorid, 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin (dbcat) und Natriummethanolat in Methanol isoliert wurde. Die V^{II}-dbcat-Komplexe, die sich in diesen Lösungen bilden, wirken stark reduzierend: Sie setzen aus dem Lösungsmittel molekularen Wasserstoff frei [Gl. (a)] und reduzieren unter diesen Bedingungen auch molekularen Stickstoff [Gl. (b)].

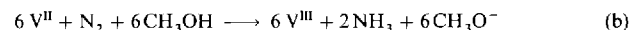
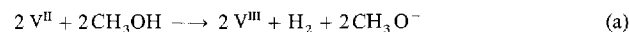
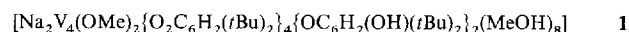


Abbildung 1 a zeigt die zeitliche Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung. Innerhalb der ersten 3–4 h läuft die Reaktion mit beachtlicher Geschwindigkeit ab, und die Gesamtausbeute nähert sich ungefähr 50%^[3]. Die vollständige Oxidation von V^{II} zu V^{III} [Gl. (a)] erfordert 8–10 d. Die Oxidation von V^{II} durch molekularen Stickstoff [Gl. (b)] konkurriert mit der Oxidation durch Methanol [G. (a)]. Die Ausbeute an NH₃^[3] ist ein Maß dafür, wie hoch die Aktivität der V^{II}-Komplexe bezüglich der Reduktion von N₂ ist. Mit zunehmender NaOCH₃-Konzentration steigt auch die Ausbeute an NH₃, bis bei NaOCH₃-Konzentrationen $\geq 0.8 \text{ M}$ ein offensichtlich konstanter Wert von 40–45% erreicht wird. Abbildung 1 b zeigt, daß N₂ 2–3 h zu NH₃ reduziert wird und daß die Reaktion anschließend nahezu zum Erliegen kommt. Chemische Analysen ergaben, daß während der ersten 2–3 h nahezu die Hälfte des anfänglich verfügbaren V^{II} unter Bildung von 15–18% NH₃ [Gl. (b)] und 35–38% H₂ [Gl. (a)] zu V^{III} oxidiert wird. Die Verlangsamung der Oxidation von V^{II} bei den Reaktionen (a) und (b) läßt sich durch die Bildung eines relativ stabilen V^{II}/V^{III}-Komplexes erklären, der N₂ nicht mehr reduzieren und aus Methanol nur noch in geringem Umfang Wasserstoff entwickeln kann.

Der V^{II}/V^{III}-Komplex der Formel **1** kristallisiert in Form gelbbrauner Rhomben. Die Struktur von **1** konnte durch



[*] Dr. N. P. Luneva, S. A. Mironova, Prof. A. E. Shilov
Institute of Chemical Physics
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 (Rußland)
Prof. M. Yu. Antipin, Prof. Yu. T. Struchkov
Institute of Organoelement Compounds
Russian Academy of Sciences, Moskau (Rußland)

- [1] Übersichtsartikel: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375; P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215; *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, **1992**.
- [2] P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1065.
- [3] M. Marcos, J. L. Serrano, T. Sierra, M. J. Giménez, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1471.
- [4] J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 833; P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Pérez, J. L. Serrano, *Organometallics* **1990**, *9*, 555; P. Espinet, J. Pérez, M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, J. Barberá, A. M. Levelut, *ibid.* **1990**, *9*, 2028; M. B. Ros, N. Ruiz, J. L. Serrano, P. Espinet, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 77; M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 711.
- [5] Die auftretenden Phasen wurden polarisationsmikroskopisch identifiziert; die später im Text auftretende Abkürzung S_A bezeichnet die durch eine flüssigkristalline Schichtstruktur ausgezeichnete smektische A-Phase, in der der Direktor parallel zur Schichtnormalen orientiert ist.
- [6] Andere Beispiele für Doppelschmelzverhalten: K. Ohta, M. Yokohama, S. Kusabayashi, H. Mikiwa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 392; K. Ohta, H. Muroki, K. I. Hatada, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *130*, 249; K. Ohta, H. Muroki, K. I. Hatada, A. Takagi, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *ibid.* **1986**, *140*, 163; K. Ohta, H. Ema, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *ibid.* **1987**, *147*, 61.
- [7] Die durch das chirale Zentrum hervorgerufene Ungleichheit der beiden Molekülhälften des Dimers wird erst unterhalb von 20°C im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar: Bei dieser Temperatur ergeben die beiden inäquivalenten Atome H₂ zwei sehr dicht benachbarte, aber doch deutlich unterscheidbare Singulets.
- [8] Das Auftreten von optischer Frequenzverdopplung an geeignet modifizierten Komplexen des Typs **4** konnte jüngst nachgewiesen werden: J. Zyss, I. Ledoux, J. Martin, J. Buey, P. Espinet, unveröffentlicht.
- [9] $[\alpha]_D^{20}$ der Komplexe ($c = 1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$): **4a**, –8.8; **4b**, –8.0; **4c**, –7.7.
- [10] R. Cano, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1967**, *90*, 333. Cholesterische Mischungen mit einem Anteil von ca. 20 Gew.-% des jeweiligen chiralen Dotierstoffes wurden zwischen ein ebenes Glasplättchen und eine sphärische Linse gebracht. Die Glasoberflächen waren angerieben, um eine einheitliche Ausrichtung des Direktors zu gewährleisten. Die Disklinationsringe in diesen Proben, die Stufen von $p/2$ entsprechen, wurden polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Ganghöhe p wurde aus den Durchmesser dieser Ringe berechnet.
- [11] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch. A* **1973**, *28*, 799.
- [12] G. Heppke, D. Löttsch, F. Oestreicher, *Z. Naturforsch. A* **1987**, *42*, 279.
- [13] L. Komitov, S. T. Lagerwall, B. Stebler, G. Anderson, K. Flatiscler, *Ferroelectrics* **1991**, *114*, 167.
- [14] A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 805.