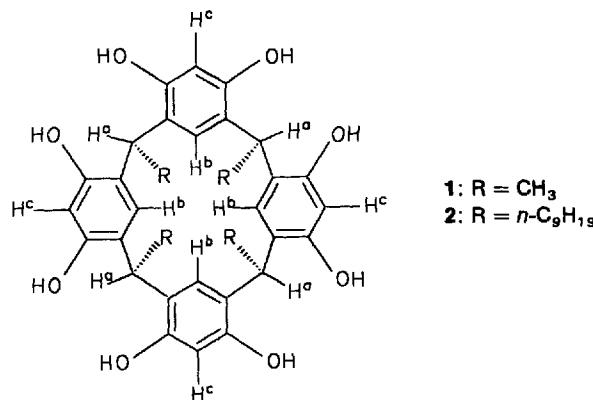


xan) erhielt man 11.1 mg **5** in Form eines orangefarbenen Feststoffs (21% Ausbeute bezogen auf **3**). Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Bromeliminierung mit Zinkpulver (vier Äquivalente) 13 h bei 50 °C in Diglyme durchgeführt wurde (21% Ausbeute an **5**).

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5948]

- [1] M. Yoshifiji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809; M. Yoshifiji, H. Yoshimura, K. Toyota, *Chem. Lett.* **1990**, 827.
- [2] M. Yoshifiji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 689; M. Yoshifiji, S. Sasaki, N. Inamoto, *ibid.* **1989**, 1732; H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3687; R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem. 1984*, *96*, 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 619.
- [3] M. Yoshifiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587; *ibid.* **1982**, *104*, 6167.
- [4] M. Yoshifiji, K. Toyota, I. Matsuda, T. Niitsu, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1363.
- [5] R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 243.
- [6] G. Märkl, P. Kreitmeier, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 927.
- [7] M. Yoshifiji, K. Toyota, M. Murayama, H. Yoshimura, A. Okamoto, K. Hirotsu, S. Nagase, *Chem. Lett.* **1990**, 2195.
- [8] K. Toyota, K. Tashiro, M. Yoshifiji, *Chem. Lett.* **1991**, 2079.
- [9] K. Toyota, K. Tashiro, M. Yoshifiji, S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2297.
- [10] Kristallographische Daten von **5** (umkristallisiert aus Toluol/Dichlormethan):  $C_{54}H_{70}P_2$ ,  $M_r = 781.09$ . Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 15.03(1)$ ,  $b = 15.405(5)$ ,  $c = 21.288(3)$  Å;  $\beta = 93.93(3)^\circ$ ;  $V = 4918(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.055$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 1.16$  cm $^{-1}$ ; 9383 Reflexe mit  $2\theta \leq 50.0^\circ$  wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer gesammelt ( $MgK\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) und von diesen 4047 mit  $I > 3\sigma(I)$  als beobachtet gesetzt. Die Struktur wurde mit MULTAN 88 [17] gelöst. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden in die Rechnung miteinbezogen, jedoch nicht verfeinert.  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.045$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] M. Yoshifiji, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1109.
- [12] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371.
- [13] F. Toda, K. Kumada, N. Ishiguro, K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3535; K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2713.
- [14] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931.
- [15] M. Yoshifiji, S. Sasaki, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 839.
- [16] Daneben enthielt der Rückstand ca. 40% 1,6-Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3,4-bis( $\alpha$ -brombenzyl)-1,6-diphosphor-1,2,4,5-hexatetraen, ebenfalls als 1:1-Mischung von *dl*- und *meso*-Form ( $S^{31}P = 49.7$  und 47.9). Reinigungsversuche waren bislang wegen der Labilität von **4** erfolglos, so daß dieses ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt wurde.
- [17] T. Debaerdemaeker, G. Germain, P. Main, L. S. Refaat, C. Tate, M. M. Woolfson, *Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, **1988**.

sendes Interesse<sup>[1–6]</sup>. Das in wäßrig-alkalischer Lösung vorliegende Tetraanion des von Resorcin abgeleiteten all-*cis*-Tetramethylcalix[4]arens **1** komplexiert als anionisches Wirtmolekül Alkylammonium-Ionen mit Komplexbildungsgenergien  $\Delta G_{298}^0$  zwischen 1.3 und 6.4 kcal mol $^{-1}$  ( $K = 10$  bis  $10^4$ )<sup>[7–9]</sup>. Wir haben jetzt erstmals Komplexe von **1** in kristallinem Zustand hergestellt. Da Tetraphenole mit Kro-



nenkonformation ( $C_{4v}$ -Symmetrie) bisher nur von Phenol-, nicht aber von Resorcin-abgeleiteten Calix[4]arenen<sup>[10]</sup> bekannt waren, sind die Strukturen dieser Komplexe von besonderem Interesse. Während verbrückte Resorcintetramere<sup>[11, 12]</sup> Kronenkonformation einnehmen, liegen die unverbrückten Verbindungen in der  $C_{2v}$ -symmetrischen Bootkonformation vor, und die Kristallstrukturanalysen zeigen die Komplexbildung von Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril<sup>[13]</sup> oder Methyläthylketon<sup>[14]</sup>.

Das Octol **1** wurde mit den Alkylammoniumsulfaten **3–11** in neutraler oder schwach saurer Lösung (Ethanol/Wasser 2:1) in der Wärme gelöst und die auskristallisierten Komplexe durch Elementaranalyse und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

(Et <sub>3</sub> HN) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>3</b>	(nPr <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>4</b>
(nBu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>5</b>	(MeH <sub>3</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>6</b>
(Me <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>7</b>	(Me <sub>3</sub> HN) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>8</b>
(Et <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>9</b>	[( <i>t</i> BuCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>10</b>
[(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )H <sub>3</sub> N] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>11</b>	

Definierte 1:1-Komplexe mit scharfem Schmelzpunkt wurden mit den Ammoniumsulfaten **3–5** erhalten, mit **6–9** entstanden kristalline Komplexe mit nicht definierter stöchiometrischer Zusammensetzung.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren (400 MHz) der aus Ethanol umkristallisierten Komplexe **1 · 3** (Schmp. 248–250 °C), **1 · 4** (Schmp. 242–243 °C) und **1 · 5** (Schmp. 227–231 °C) zeigen bei gleicher Absolutkonzentration eine durch die Komplexbildung bedingte geringfügige Verschiebung der Signale um  $\Delta\delta = 0.02$ –0.07 gegenüber der reinen Wirtverbindung **1**. Die Signale der am oberen Rand des Kelches gebundenen aromatischen H<sup>c</sup>-Protonen und die der am unteren Rand gebundenen H<sup>b</sup>-Protonen werden zu tieferem Feld, die der H<sup>a</sup>-Protonen zu höherem Feld verschoben<sup>[15]</sup>. Die Integration der  $^1H$ -NMR-Signale und die Elementaranalysen belegen ein Verhältnis von 1:1 zwischen der Wirtverbindung **1** und den Bis(alkylammonium)sulfaten.

Die starke Komplexbildung der Alkylammonium-Ionen an den Calixarenkronen wird durch die mit Elektrospray-Ionisierung (ESI)<sup>[16, 17]</sup> erhaltenen Massenspektren verdeutlicht.

## Wirt-Gast-Komplexe zwischen von Resorcin abgeleiteten Calix[4]arenen und Alkylammonium-Ionen\*\*

Von *Tino Lippmann, Horst Wilde, Maren Pink, Andreas Schäfer, Manfred Hesse und Gerhard Mann\**

Wasserlösliche Calix[4]arene erlangten als synthetische Enzym- und Rezeptormodelle in den letzten Jahren wach-

[\*] Prof. Dr. G. Mann, Dipl.-Chem. T. Lippmann, Prof. Dr. H. Wilde, Dipl.-Chem. M. Pink  
Fachbereich Chemie der Universität  
Talstraße 35, D-04103 Leipzig  
Dr. A. Schäfer, Prof. Dr. M. Hesse  
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.

Der intensivste Peak im ESI-Massenspektrum von Komplex **1 · 3** ist der für die mit einem Triethylammonium-Ion komplizierte Spezies ( $m/z$  646 = 544 + 102) zuzuordnen (Abb. 1). Während für überschüssige Ammonium-Ionen in-

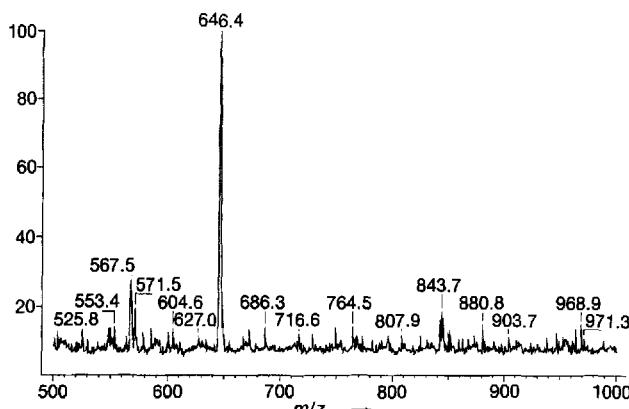


Abb. 1. ESI-Massenspektrum des 1:1-Komplexes **1 · 3**.

tensive Peaks detektiert werden, ist für das unkomplizierte Wirtmolekül **1** ( $M = 544$ ) nur ein sehr schwaches Signal zu beobachten. In der Gasphase stabile Komplexe, also frei von solvophoben Wechselwirkungen, sind bisher nur bei wenigen Wirt-Gast-Verbindungen beschrieben<sup>[18–20]</sup>.

Die Wirt-Gast-Zusammensetzung kann durch Variation der Substituenten untermauert werden. Der Komplex **1 · 5** mit  $n\text{Bu}_2\text{H}_2\text{N}^+$ -Ion als Gast zeigt den erwarteten Basispeak bei  $m/z$  674 = 544 + 130, der Komplex **2 · 3** entsprechend bei  $m/z$  1095 = 993 + 102. Erwartungsgemäß werden Ammonium-Ionen mit verzweigten Alkylresten, beispielsweise **10** und **11**, nicht von den Wirten **1** und **2** kompliziert.

Der von uns nach Umkristallisieren aus Ethanol bei tiefen Temperaturen vermessene Komplex<sup>[21]</sup> **1 · 3** ist die erste kristalline Wirt-Gast-Verbindung, in der das all-*cis*-Tetramethylcalix[4]aren von Resorcin in der angenäherten cone-Form mit  $C_{4v}$ -Symmetrie vorliegt (Abb. 2).

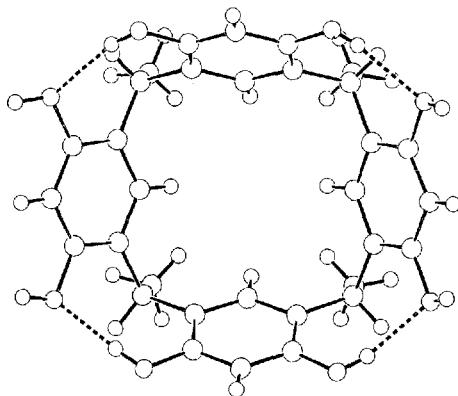


Abb. 2. Molekülgeometrie der Wirtverbindung **1** im Kristall (Kronenkonformation).

Die acht Torsionswinkel von **1** sind am besten geeignet, die Konformation des Makrocyclus wiederzugeben<sup>[22]</sup>. Vergleicht man die Torsionswinkel der bootförmigen Wirt-Gast-Verbindung **1 · MeC(O)Et** mit denen von **1 · 3 · 4EtOH** (entsprechend Elementaranalyse und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) wird der Unterschied in der Konformation deutlich<sup>[23]</sup>. Wie Abbildung 3 zeigt, hat die kristalline Verbindung **1 · 3** eine Schichtstruktur, in der sich jeweils eine

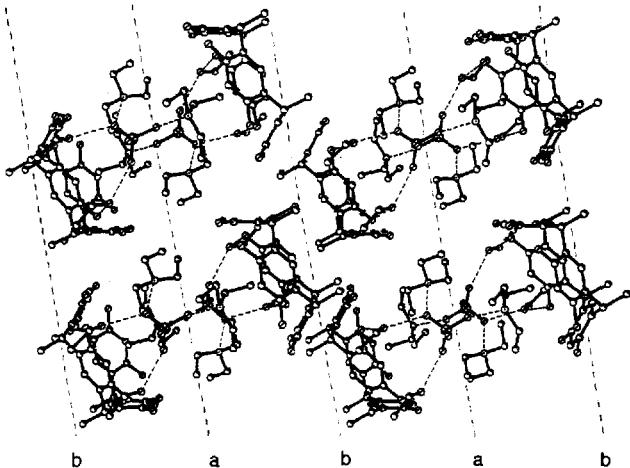


Abb. 3. SHELXTL-PLUS-Zeichnung (Blickrichtung (010)) der Struktur von **1 · 3 · 4EtOH** zeigt die paarweise Anordnung der Calixarenen mit den sich dazwischen befindenden hydrophilen Bestandteilen (Triethylammonium-Ionen, Sulfat-Ionen, Ethanolmoleküle); es bilden sich hydrophil/hydrophobe Schichten im Kristall. Hydrophil = a, hydrophob = b.

hydrophile Schicht mit einer hydrophoben abwechselt. Die hydrophobe Schicht wird aus Calixarenpaaren gebildet, die sich im Methylgruppenbereich (lower rim) face-to-face gegenüberstehen. Die hydrophile Schicht wird durch die Triethylammonium-Ionen, Sulfat-Ionen, Hydroxygruppen der Calixarene sowie durch Lösungsmittelmoleküle (Ethanol) gebildet.

Eingegangen am 15. März 1993 [Z 5927/5928]

- [1] C. D. Gutsche in *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [2] J. Vicens, V. Böhmer in *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [3] V. Böhmer, M. A. McKervey, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *4*, 195.
- [4] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1261.
- [5] K. Kurihara, K. Ohto, Y. Tanaka, Y. Aoyama, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 444.
- [6] Y. Kikuchi, K. Kobayashi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1351.
- [7] H. J. Schneider, D. Güttes, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 647.
- [8] H. J. Schneider, D. Güttes, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442.
- [9] H. J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6449.
- [10] G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1005.
- [11] J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826.
- [12] D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2574.
- [13] L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1305.
- [14] G. Mann, L. Hennig, F. Weinelt, K. Müller, R. Meusinger, G. Zahn, T. Lippmann, *Supramol. Chem.*, eingereicht.
- [15]  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 4.56 (q,  $\text{H}^a$ ), 6.25 (s,  $\text{H}^b$ ), 6.90 (s,  $\text{H}^c$ ); **1 · 3**:  $\delta$  = 4.54 (q,  $\text{H}^a$ ), 6.27 (s,  $\text{H}^b$ ), 6.96 (s,  $\text{H}^c$ ); **1 · 4**:  $\delta$  = 4.54 (q,  $\text{H}^a$ ), 6.26 (s,  $\text{H}^b$ ), 6.97 (s,  $\text{H}^c$ ); **1 · 5**:  $\delta$  = 4.54 (q,  $\text{H}^a$ ), 6.28 (s,  $\text{H}^b$ ), 6.97 (s,  $\text{H}^c$ ).
- [16] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 1.
- [17] R. D. Smith, J. A. Loo, C. G. Edmonds, C. J. Barinaga, H. R. Udseth, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 882.
- [18] K. Laali, R. P. Lattimer, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 496.
- [19] M. Vincenti, E. Dalcanale, P. Soncini, G. Guglielmetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 445.
- [20] H. Zhang, I.-H. Chu, S. Leming, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7415.
- [21] a) Präparation und Strukturdaten von (**1 · 3 · 4EtOH**): Der mit Mutterlauge benetzte Kristall der Abmessung  $0.5 \times 0.4 \times 0.7$  mm wurde unter Ar-Schutzgas in ein Markröhrchen präpariert.  $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}$ , triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 10.809(2)$ ,  $b = 16.177(3)$ ,  $c = 16.374(4)$  Å,

$\alpha = 90.42(2)$ ,  $\beta = 100.19(2)$ ,  $\gamma = 90.12(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.214 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Messung erfolgte auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer ( $M_0_{K_\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ; Graphitmonochromator;  $T = 273 \text{ K}$ ). Von 13681 Reflexen, davon 12332 unabhängig ( $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$ ), wurden 6386 mit  $F > 3\sigma(F)$  als beobachtet angesehen. Die Lösung erfolgte mit Direkten Methoden, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop zu  $R = 0.0621$ ,  $R_w = 0.0544$  ( $w = 1/\sigma^2$ ) verfeinert [21 b]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400153, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- b) G. M. Sheldrick, SHELX86, SHELX76 Program for crystal structure determination, University of Cambridge, 1986.  
[22] F. Ugozzoli, G. D. Andreetti, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1992, 13, 337.  
[23] Torsionswinkel  $w$  [ $^\circ$ ] von  $\mathbf{1} \cdot \text{MeC(O)Et}$ : +107, -77, +77, -107, +106, -78, +78, -106,  $\Delta w = 30$ ; von  $\mathbf{1} \cdot 3 \cdot 4 \text{EtOH}$ : +100, -86, +89, -98, +98, -86, +89, -100,  $\Delta w = 14$ .

## Verbesserte Eigenschaften ferroelektrischer Flüssigkristalle aus $\beta$ -Diketonat-Palladium-Komplexen\*\*

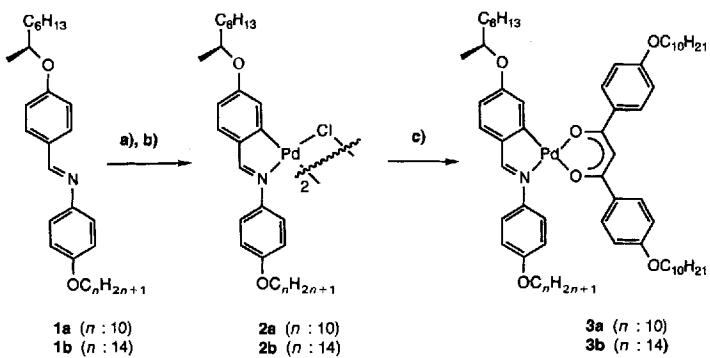
Von María Jesús Baena, Pablo Espinet\*, María Blanca Ros, José Luis Serrano\* und Amaya Ezcurra

Ein Hauptinteresse auf dem Gebiet der Flüssigkristalle gilt ferroelektrischen Flüssigkristallen (FLCs)<sup>[1]</sup>. Obwohl viele organische Mesogene für FLCs bekannt sind, gibt es nur wenige Beispiele für entsprechende Metallkomplexe<sup>[2, 3]</sup>, und diese haben obendrein meist hohe Übergangstemperaturen, was ihrer thermischen Stabilität abträglich ist. Das erste FLC-Metallomesogen<sup>[2]</sup>, ein dimerer *ortho*-palladiertes Azinkomplex (ein Isomerengemisch) wies denn auch deutliche Nachteile auf: thermische Instabilität der Mesophasen bedingende hohe Übergangstemperaturen (K 102 °C SmC\* 119 °C SmA 149 °C I) und sehr lange Schaltzeiten (fast eine Sekunde). Wir fanden dann, daß eine Veränderung der hochsymmetrischen Molekülgestalt dieser Dimere niedrigere Schmelzpunkte bewirkt<sup>[4]</sup>. Während dimere Verbindungen des Typs  $\{(\text{C-N})\text{PdCl}\}_2$  (C-N: *ortho*-palladiertes Imin mit langen Alkylketten) SmA- und SmC-Phasen bei hohen Temperaturen aufweisen<sup>[5]</sup>, bilden monomere Komplexe des Typs  $[(\text{C-N})\text{Pd(acac)}]\text{N}$ - und SmA-Phasen bei deutlich niedrigeren Temperaturen; die monomeren Komplexe können wiederholt ohne Zersetzung in den isotropen Zustand gebracht werden<sup>[4]</sup>.

Vor dem Hintergrund dieser Beobachtungen versuchten wir, ferroelektrische Metallomesogene mit niedrigen Übergangstemperaturen zu synthetisieren, die sowohl als Flüssig-

kristalle als auch in der nicht-linearen Optik (NLO) Anwendung finden könnten<sup>[6]</sup>. Unsere zunächst verfolgte Strategie, die Einführung chiraler Zentren in die Alkylgruppen der acac-Komplexe<sup>[4]</sup>, führte nicht zu den gewünschten SmC\*-Phasen. Hingegen bilden die modifizierte  $\beta$ -Diketonat-Liganden enthaltenden Analoga **3a** ( $n = 10$ ) und **3b** ( $n = 14$ ) (Schema 1) eine ferroelektrische flüssigkristalline SmC\*-Phase bei niedrigeren Temperaturen; sie sind unter „Arbeitsbedingungen“ thermisch stabil, und ihre Schaltzeiten sind *tausendmal kürzer* als die des ersten ferroelektrischen Metallomesogens<sup>[2]</sup>.

Die Verbindungen **3** wurden aus **1** über die Zweikern-Komplexe **2** synthetisiert (Schema 1). Durch Reaktion von



Schema 1. a)  $\text{Pd}_3(\text{AcO})_6/\text{AcOH}$ ; b)  $\text{HCl}/\text{MeOH}$ ; c)  $\text{Ti}[\text{p}-\text{H}_{21}\text{C}_{10}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}]_2-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**2a, b**<sup>[5]</sup> mit dem Thallium(I)- $\beta$ -diketonat<sup>[7]</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhielten wir die einkernigen Komplexe **3a** bzw. **3b**, die passende elementaranalytische sowie  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopische Daten ergaben.

Das thermotrope Verhalten der  $\beta$ -Diketonat-Derivate wurde durch optische Mikroskopie und Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  untersucht (Tabelle 1). SmA- und SmC\*-Phasen wurden aufgrund ihrer Textur zugeordnet und ihr Vorliegen durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt. Die chirale smektische C-Phase zeigte eine charakteristische focal-konische Textur; es wurden keinerlei Dechiralisationslinien beobachtet. Die ferroelektrischen Eigenschaften dieser beiden  $\beta$ -Diketonat-Komplexe, spontane Polarisation ( $P_s$ ), Schaltzeit ( $\tau_E$ ), Viskosität ( $\gamma_e$ ) und Neigungswinkel ( $\theta$ ), sind in Tabelle 1 zusammengefaßt<sup>[8]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $P_s$  und  $\theta$  der ferroelektrischen Pd-Komplexe.

Die Metallomesogene **3a** und **3b** zeigen moderate  $P_s$ -Werte mit einem Maximum bei 29 bzw. 22  $\text{nC cm}^{-2}$  sowie maximale optische Neigungswinkel, die sehr nahe beim optimalen Neigungswinkel von  $22.5^\circ$  in ferroelektrischen Flüssigkristallen liegen. Angemerkt sei, daß die Neigungswinkel nicht aus den Röntgenbeugungsdaten berechnet werden konnten, da keine signifikanten Unterschiede zwischen der Schichtdicke von SmA- und SmC\*-Phasen beobachtet wurden<sup>[10]</sup>.

Die Schaltzeiten der neuen ferroelektrischen Palladiumkomplexe **3a, b** liegen im Millisekundenbereich. Obwohl noch immer deutlich langsamer als typische organische FLCs (Millisekunden), schalten diese Komplexe doch um drei Größenordnungen schneller als der erste von uns beschriebene Palladiumkomplex<sup>[2]</sup> und sogar schneller als polymere FLCs<sup>[11]</sup>; ihre Schaltzeiten liegen im Bereich derjenigen von FLCs aus dimeren organischen Verbindungen<sup>[12]</sup>.

Das dielektrische Verhalten von **3a, b** wurde auch bei verschiedenen Frequenzen untersucht (Abb. 2; zur Methode siehe Lit.<sup>[9a, 13]</sup>). Die SmC\*-Phase zeichnet sich, wie üblich,

[\*] Dr. P. Espinet, M. J. Baena  
Química Inorgánica, Facultad de Ciencias  
Universidad de Valladolid  
E-47005 Valladolid (Spanien)

Dr. J. L. Serrano, Dr. M. B. Ros  
Química Orgánica, Facultad de Ciencias-I.C.M.A.  
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.  
E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Telefax: Int. +36/567920

Dr. A. Ezcurra  
Física Aplicada II, Facultad de Ciencias  
Universidad del País Vasco, Aptdo. 644  
E-48080 Bilbao (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Projekte MAT90-0325, MAT90-0813 und MAT91-0962CO2-01) und der Consejería de Cultura de la Junta de Castilla y León gefördert. M. J. Baena dankt IBERDUERO für ein Stipendium. Wir danken Dr. J. Barberá für die röntgenographischen Messungen und M. M. Zurbarán für das  $\beta$ -Diketonat. – Abkürzungen: K = kristallin, SmC\* = chirale smektische C-Phase, SmA = smektische A-Phase, I = isotrop, N = nematisch. FLC = ferroelektrischer Flüssigkristall.