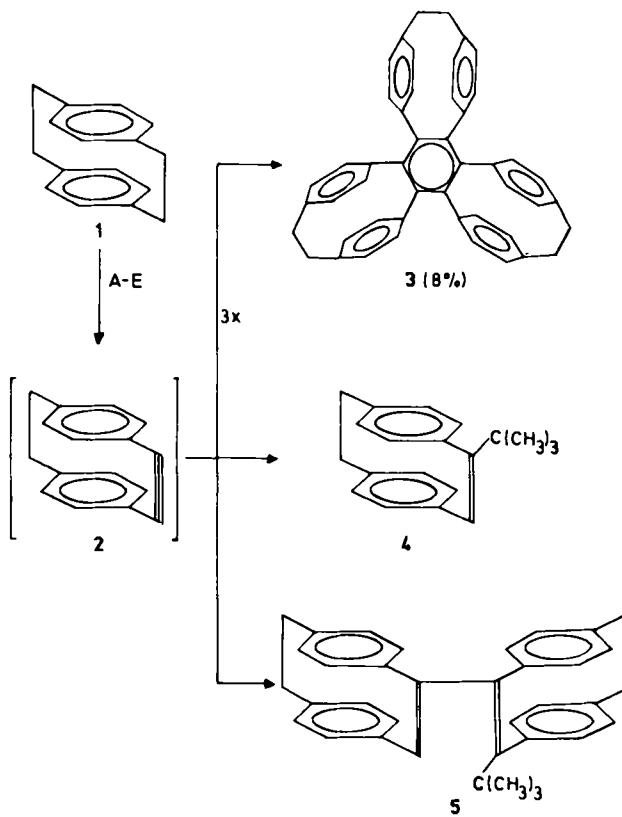


schen Kohlenwasserstoffen genutzt werden^[1]. Uns interessierte, ob sich aus [2.2]Paracyclophan 1 das 1-Alkin 2 gewinnen läßt, und ob dieses vermutlich hochreaktive „Cyclophosph“ zu dem Hexaphenylbenzol-Derivat 3 trimerisiert. Anders als im Hexaphenylbenzol selbst, das im Kristall eine Propellerstruktur mit einem „Anstellwinkel“ von 65° hat^[2], sollten in 3 die sechs peripheren Benzolringe aufgrund der Verklammerung parallel zueinander und senkrecht zum zentralen Ring angeordnet sein; dies könnte eine das innere, orthogonale π -System torusartig umgebende elektronische Wechselwirkung zwischen ihnen ermöglichen.



Schema 1. A: Wasserfreies CCl_4 , 2000W-Tageslichtlampe, Br_2 ; B: KOrBu , Dimethylsulfoxid, 1 h, 20°C (A und B 44% Ausb.); C: Toluol, PCl_5 , 1 h, Rückfluß (63%); D: $t\text{BuOH}$, 1 M KOrBu , 1 h, Rückfluß (95%); E (Lithierung/Eliminierung): a) $t\text{BuLi}$, 2 h bei -60°C in Tetrahydrofuran (THF); b) Lösung in siedendes THF eintropfen, 2 h Rückfluß.

In der Tat läßt sich 3 (Zers. $>360^\circ\text{C}$) durch die in Schema 1 gezeigte fünfstufige Reaktionsfolge aus 1 gewinnen. Für die Struktur von 3 sprechen neben dem Massenspektrum [m/z 612 (M^+ , 61%), 306 (M^{2+} , 100%)] vor allen Dingen die NMR-Spektren [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS): $\delta = 3.02$ (s, 12 H, Ethanobrücke), 6.65 (q, pseudo-AB-System, $J_{AB} = 4.5$ Hz, 24 H, aromat. Protonen); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS): $\delta = 141.15$ (s), 140.04 (s), 138.87 (s), 133.03 (d), 132.49 (d) und 34.93 (t)]. Schwingungs- [(KBr) $\nu = 3000$ (m), 2920 (s), 2845 (m), 1587 (s-m), 1490 (m), 1392 (m), 1088 (m), 925 (m), 760 (m) und 719 cm^{-1} (vs)] und Elektronenspektrum [$(\text{CH}_3\text{CN}) \lambda_{\text{max}} = 307$ ($\epsilon = 1400$), 230 (51 000), 210 nm (39 000)] sind vergleichsweise bandenarm bzw. unstrukturiert und ähneln den entsprechenden Spektren von 1 und von [2](4,4")Orthoterenophenylolan^[3]. Im letzten Eliminierungsschritt werden neben 3 in unterschiedlichen Anteilen die Etheno-verbrückten Paracyclophane 4 und 5^[4] gebildet, was ebenfalls für das interme-

diäre Auftreten von 2 spricht, da analoge Alkylierungs- und Kupplungsprodukte auch aus anderen gespannten Cycloalkinen entstehen^[5].

Für den neuen Kohlenwasserstoff 3 schlagen wir den Trivialnamen Trifoliaphan vor, da er bei Betrachtung entlang der C_3 -Achse an ein dreiblättriges Kleeblatt erinnert.

Eingegangen am 16. April 1982 [Z 16]

CAS-Registry-Nummern:

1: 1633-22-3 / 2: 82444-97-1 / 3: 82444-98-2 / 4: 82444-99-3 / 5: 82445-00-9

[1] Zusammenfassung bei R. W. Hoffmann: *Dehydrobenzenes and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

[2] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 1277; vgl. A. Almenningen, O. Bastiansen, P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1215 über die Elektronenbeugung von Hexaphenylbenzol in der Gasphase.

[3] V. Boekelheide, N. Jacobson, *Angew. Chem.* 90 (1978) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 46.

[4] Die neuen Verbindungen wurden durch die üblichen spektroskopischen Daten und eine Elementaranalyse charakterisiert.

[5] H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4427, zit. Lit.

Gezielte Veränderung des Kristallhabitus durch „maßgeschneiderte“ Verunreinigungen; Anwendung auf Benzamid**

Von Ziva Berkovitch-Yellin, Lia Addadi, Marian Idelson, Meir Lahav und Leslie Leiserowitz*

Geringe Anteile an Verunreinigungen (oder Zusätzen) in Lösungen können die Bildung von Kristallen stark beeinflussen, besonders deren Morphologie^[2]. Wir berichteten bereits, daß der Habitus von Aminosäurekristallen und Kristallen von Aminosäurederivaten durch geringe Anteile chiraler Verunreinigungen verändert wird, deren Struktur der Substratstruktur ähnelt^[4-7]. Diese Veränderungen ermöglichen eine stereochemische Korrelation zwischen der Molekülstruktur der Verunreinigung, der Kristallstruktur des Substrats und der hervorgerufenen Wachstumsrichtung; es wurde ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen, der die Bindung der Verunreinigung an die wachsende Kristallfläche und die Verzögerung des Wachstums an dieser Fläche umfaßt. Wir haben nun gefunden, daß leicht modifizierte Substratmoleküle die Morphologie der Kristalle besonders effektiv verändern.

Unter Anwendung dieser Prinzipien wird es nun möglich, Kristalle mit einer gewünschten Morphologie durch Zusatz „maßgeschneiderter“ Verunreinigungen zu züchten. Diese Verunreinigungen binden sich an eine vorbestimmte Fläche und hemmen das Kristallwachstum in vorhersehbarer Weise. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß der Effekt von Faktoren wie Temperatur, Lösungsmittel und Übersättigung konstant gehalten werden kann, denn alle Experimente lassen sich unter den gleichen Bedingungen – abgesehen von Art und Konzentration der Verunreinigung – ausführen. Wir illustrieren dies am Beispiel von Benzamid.

Benzamid bildet aus Ethanol Plättchen, die in *b*-Richtung verlängert sind (Fig. 1a). Die allgemeinen Merkmale dieser Morphologie lassen sich durch die Packung im Kristall erklären.

[*] Dr. Z. Berkovitch-Yellin, Dr. L. Addadi, M. Idelson, Prof. Dr. M. Lahav, Prof. Dr. L. Leiserowitz
Department of Structural Chemistry
The Weizmann Institute of Science
Rehovot, 76100 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. Wir danken Prof. M. D. Cohen für Diskussionsbeiträge.

Unter Anwendung der Korrelation zwischen Kristallstruktur und Morphologie von Benzamid war es möglich, Verunreinigungen auszuwählen, die spezifisch die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der drei Hauptrichtungen modifizieren: Verzögerung vor allem entlang der α -Achse wurde durch Zusatz von Benzoësäure erreicht.

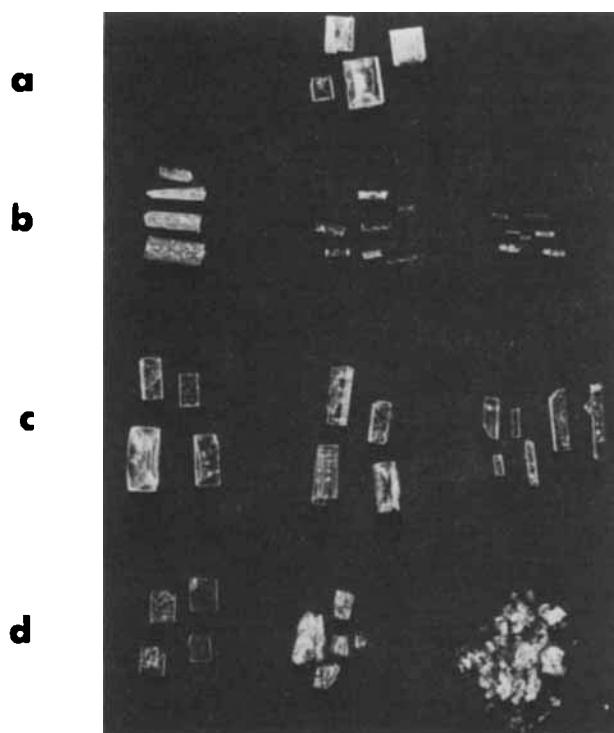


Fig. 1. Wachstum von Benzamidkristallen in Abwesenheit und in Anwesenheit von Verunreinigungen in steigender Konzentration: a) reines Benzamid, b) mit Benzoësäure (3%, 5%, 10%), c) mit o-Toluamid (1%, 5%, 10%), d) mit p-Toluamid (3%, 5%, 10%).

Dabei erhält man stäbchenförmige, in α -Richtung verlängerte Kristalle (Fig. 1b). Verzögertes Wachstum entlang der α -Achse wurde durch Zusatz von 1–10% o-Toluamid zur Benzamidlösung erreicht; die Kristalle wachsen als Stäbchen, die in β -Richtung verlängert sind (Fig. 1c). Schließlich werden wie erwartet zunehmend dünnere Plättchen (Fig. 1d) in Gegenwart steigender Mengen p-Toluamid erhalten.

In allen Fällen verändert sich der Habitus graduell mit der Konzentration der Verunreinigung in der Lösung (Fig. 1). Nach der HPLC-Analyse enthalten die Kristalle nur 0.2–0.5% Verunreinigungen, auch wenn in Lösung bis zu 10% vorhanden waren.

Eingegangen am 24. März 1982 [Z 163]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1336–1345

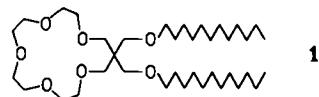
CAS-Registry-Nummer:
Benzamid: 55-21-0.

- [2] P. Hartman in D. Fox, M. M. Labes, A. Weisberger: *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Interscience, New York 1963, Vol. 1, S. 369; Vol. 2, S. 873; P. Hartman: *Crystal Growth*, North-Holland, Amsterdam 1973, S. 367.
- [4] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, N. Domb, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nature* 296 (1982) 21.
- [5] Z. Berkovitch-Yellin, L. Addadi, M. Idelson, L. Leiserowitz, L. Lahav, *Nature* 296 (1982) 27.
- [6] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, S. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2075.
- [7] L. Addadi, S. Weinstein, E. Gati, I. Weissbuch, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), im Druck.

Doppelschichtbildung mit einem Tensidkronenether-Komplex: Kristallstruktur von 15,15-Bis(dodecyloxymethyl)(16)krone-5 · NaSCN^{**}

Von Mátyás Czugler, Edwin Weber*, Alajos Kálmán, Birgitta Stensland und László Párkányi

Kronenether mit tensidtypischen Strukturelementen^[1a] sind für Energietransport und -speicherung sowie in der organischen Halbleiter- und Flüssigkristall-Technik von Interesse^[1b]. Wir berichten erstmals über die Struktur eines Komplexes aus Tensidkronenether und Alkalimetallion und über den Ordnungszustand im Kristallgitter.



Der Kronenether **1**^[2] bildet mit NaSCN aus Aceton/Ether einen 1:1-Komplex (Ausbeute: 75%, farblose Plättchen, $F_p = 75\text{--}77^\circ\text{C}$). Nach der Röntgen-Strukturanalyse dieses amphiphilen Komplexes (Fig. 1) ähneln die Verhältnisse innerhalb des Kronenetherteils denen im Na^+ -Komplex der unsubstituierten [15]Krone-5^[4].

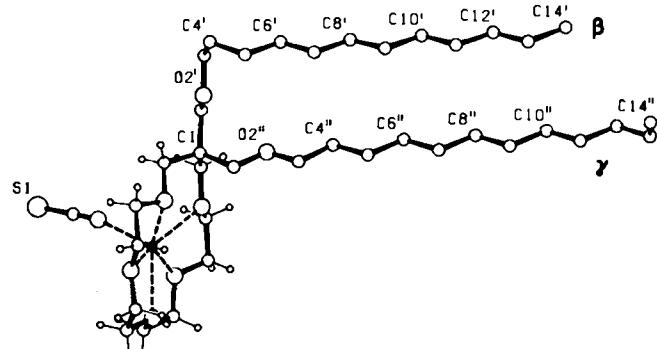


Fig. 1. Struktur von **1** · NaSCN im Kristall (mittlere Abstände: $\text{NaO} = 243$ pm, $\text{NaN} = 233.4$ pm).

Es überrascht, daß sich die Schwanzgruppen konformativ wesentlich voneinander unterscheiden: Während die in Bezug auf die Kronenetherringebene pseudoaxiale Kette („ γ -Kette“) mit Ausnahme der $\text{C}13''\text{C}14''$ -Bindung (*gauche*-Anordnung) *all-trans*-konfiguriert ist, wird in der pseudoäquatorialen Kette („ β -Kette“) durch zwei unmittelbar aufeinanderfolgende *gauche*-Einstellungen an $\text{C}4'$ ein charakteristischer *helicaler Knick* hervorgerufen.

Damit zeigt die Struktur des kristallinen **1** · NaSCN interessante Parallelen zu membranbildenden Lipiden wie 3-Lauroylpropandiol-1-phosphorylcholin-monohydrat (LPPC)^[6] oder Eiphosphatidylcholin (EPC)^[7]: Die Ausdehnung der Kronenetherkopfgruppe kommt mit 70 \AA^2

[*] Dr. E. Weber

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. M. Czugler, Prof. Dr. A. Kálmán, Dr. L. Párkányi
Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences

P.O. Box 17, H-1525 Budapest 114 (Ungarn)

Dr. B. Stensland
Arrhenius Laboratorium der Universität
S-10691 Stockholm (Schweden)

[**] Prof. Dr. P. Kiergaard (Stockholm) sind wir für Diskussionsbeiträge dankbar; diese Arbeit wurde von der Hungarian Academy of Sciences und der Royal Swedish Academy unterstützt.