

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.

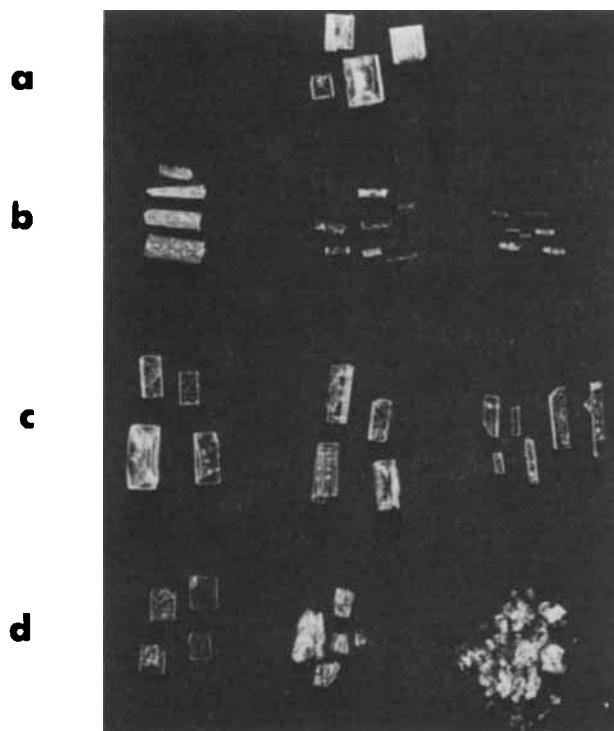


Fig. 1. Wachstum von Benzamidkristallen in Abwesenheit und in Anwesenheit von Verunreinigungen in steigender Konzentration: a) reines Benzamid, b) mit Benzoësäure (3%, 5%, 10%), c) mit o-Toluamid (1%, 5%, 10%), d) mit p-Toluamid (3%, 5%, 10%).

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

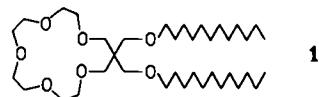
CAS-Registry-Nummer:
Benzamid: 55-21-0.

- [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].

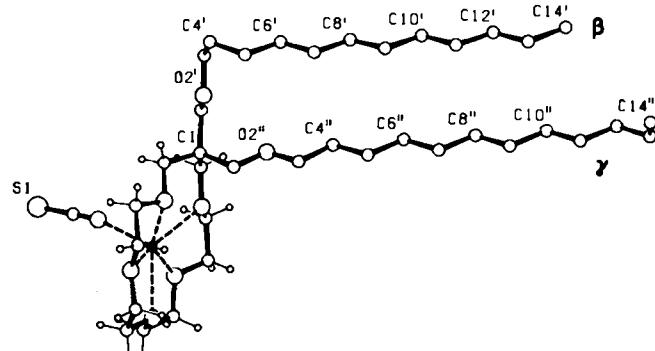


Fig. 1. Struktur von **1** · NaSCN im Kristall (mittlere Abstände: $\text{NaO} = 243 \text{ pm}$, $\text{NaN} = 233.4 \text{ pm}$).

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 Eiphospatidylcholin (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. Kierkegaard (Stockholm) sind wir für Diskussionsbeiträge dankbar; diese Arbeit wurde von der Hungarian Academy of Sciences und der Royal Swedish Academy unterstützt.

der an der Oberfläche von EPC-Vesikeln (74 \AA^{27}) sehr nahe; kristallines LPPC weist einen analogen helicalen Knick auf, der lediglich ein C-Atom näher am Kettenende liegt^[6].

Auch die für LPPC-Kristalle charakteristische *Doppelschichtstruktur* vom Typ „M//“^[6] findet sich in den Kristallen von **1 · NaSCN** wieder, wobei Kopf- und Schwanzgruppen des Liganden jeweils zusammengelagert sind (Fig. 2). Interlamellare Kontakte über die „anionischen“ Seiten der Kronenetheringe hinweg (Außenfläche der Doppelschicht) bestehen nicht. Im Kristall von **1 · NaSCN** hat die Doppelschicht einen Durchmesser von 2270 pm, in LPPC-Kristallen ist sie mit 2350 pm^[6] nur geringfügig dicker.

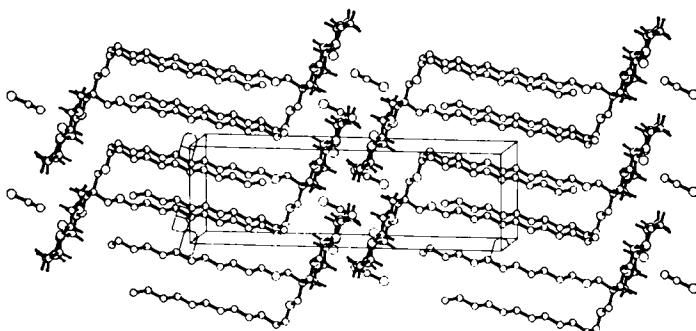


Fig. 2. Kristallpackung des Komplexes **1 · NaSCN** mit Festlegung der Elementarzelle (H-Atome der Alkylseitenketten sind wie auch in Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet).

Diese Ergebnisse lassen derartige Tensidkronenether und ihre Komplexe als Modellverbindungen für biogene Lipidmoleküle geeignet erscheinen; dies ist insofern wichtig, als Feinstrukturen von natürlichen Membranbildnern bisher nur in wenigen Fällen und mit eingeschränkter Genauigkeit bestimmt werden konnten. Es liegt nahe, den freien Liganden **1** als ionenselektiven Membrancarrier zu verwenden.

Eingegangen am 13. April 1982 [Z 9]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1373–1384

CAS-Registry-Nummern:

1: 79992-69-1 / **1 · NaSCN**: 82445-02-1.

- [1] a) J. Le Moigne, J. Simon, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 170; b) N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem.* **92** (1980) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 675; D. Markovitsi, J. Simon, E. Kraeminger, *Nouv. J. Chim.* **5** (1980) 141; M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 376.
- [2] E. Weber, *J. Org. Chem.*, im Druck; *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1972, 341.
- [6] H. Hauser, I. Pascher, R. H. Pearson, S. Sundell, *Biochim. Biophys. Acta* **650** (1981) 21.
- [7] C. Huang, J. T. Mason, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **75** (1978) 308.

o- und *m*-Phenylenbis(dichlorphosphoran) – vielseitig verwendbare Synthesebausteine

Von Kurt Drewelies und Hans Peter Latscha*

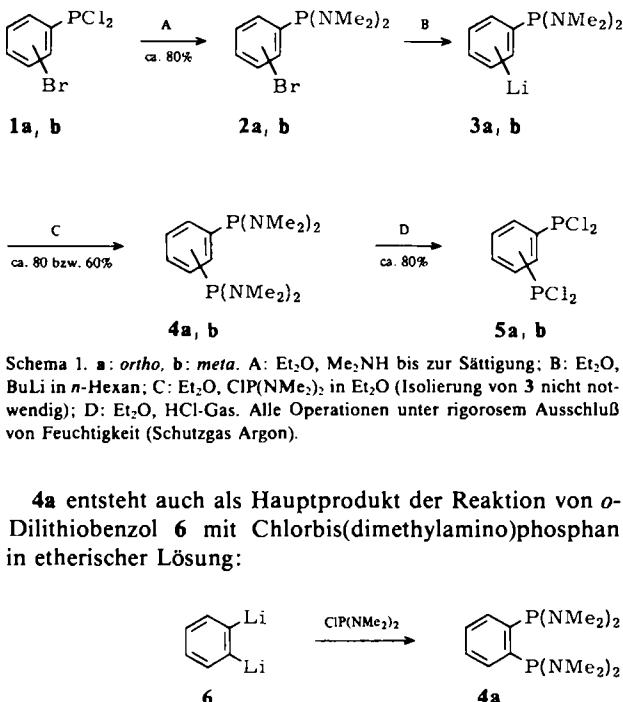
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Von den möglichen Phenylbenz(bis(dihalogenphosphanen)) sind bisher nur *p*-Phenylenverbindungen beschrieben worden^[1].

Wir konnten nun *o*- und *m*-Phenylenbis(dichlorphosphoran) **5a** bzw. **5b** herstellen und rein isolieren.

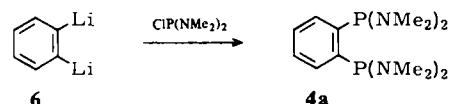
[*] Prof. Dr. H. P. Latscha, K. Drewelies
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Die Synthesen (Schema 1) über die ebenfalls neuen Zwischenprodukte **2**, **3** und **4** verlaufen in allen Schritten mit guten Ausbeuten.



Schema 1. **a**: *ortho*, **b**: *meta*. A: Et_2O , Me_2NH bis zur Sättigung; B: Et_2O , BuLi in *n*-Hexan; C: Et_2O , $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$ in Et_2O (Isolierung von **3** nicht notwendig); D: Et_2O , HCl -Gas. Alle Operationen unter rigorosem Ausschluß von Feuchtigkeit (Schutzgas Argon).

4a entsteht auch als Hauptprodukt der Reaktion von *o*-Dilithiobenzol **6** mit Chlorbis(dimethylamino)phosphan in etherischer Lösung:



Die farblosen Substanzen **5a** und **5b** sind bei Raumtemperatur flüssig und äußerst hydrolyseempfindlich. **5a**: $K_p = 97\text{--}99 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.2$ (t), 133.5 (s), 130.6 (t); m/z 278 (M^+). **5b**: $K_p = 89\text{--}91 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.7$ (dd), 134.2 (d), 131.7 (t), 129.8 (t); m/z 278 (M^+).

Eingegangen am 8. September 1981,
ergänzt am 18. Juni 1982 [Z 148]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1416–1423

- [1] A. B. Burg, R. I. Wagner, *US-Pat.* 2934564 (1960); *Chem. Abstr.* **54** (1960) 18437; E. M. Evleth, L. D. Freeman, R. I. Wagner, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2192; R. A. Baldwin, C. O. Wilson, R. I. Wagner, *ibid.* **32** (1967) 2172; T. V. Kovaleva, I. T. Rozhdestvenskaya, N. G. Feshchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47** (1977) 294.

Cyclopentadien-Komplexe als Synthesebausteine: Ring- und regiospezifische nucleophile Addition an Cobaltocenium-Salze – Synthese substituierter Cyclopentadiene und Cyclopentenone**

Von Jeffrey P. Tane und K. Peter C. Vollhardt*

Die Vielzahl cyclopentanoider Naturstoffe^[1] stimulierte die Suche nach neuen Methoden zur Herstellung von Fünfringverbindungen^[2]; nur wenige dieser Methoden basieren auf Übergangsmetall-vermittelten oder -kontrollierten CC-Verknüpfungen^[1,5]. Berichteten wir früh-

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. J. P. Tane
Department of Chemistry of California, Berkeley
Materials and Molecular Research Division
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das National Institute of Health (GM 22479) unterstützt. K. P. C. V. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–83).