

der an der Oberfläche von EPC-Vesikeln ($74 \text{ \AA}^{2[7]}$) 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 Kronenetherringe 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.

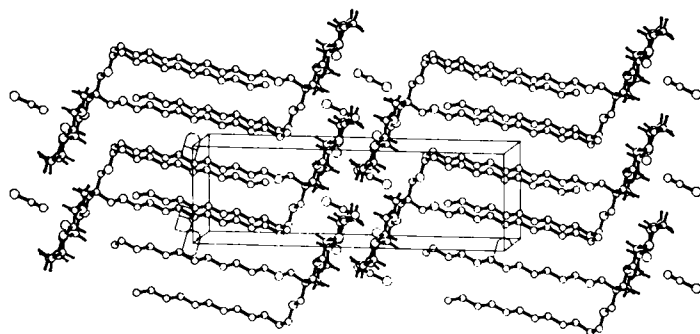


Fig. 2. Kristallpackung des Komplexes **1** · NaSCN mit Festlegung der Elementarzelle (H-Atome der Alkylseitenketten sind wie auch in Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet).

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 Zeitschrift 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*-Phenylbis(dichlorphosphan) – vielseitig verwendbare Synthesebausteine

Von Kurt Drewelies und Hans Peter Latscha*

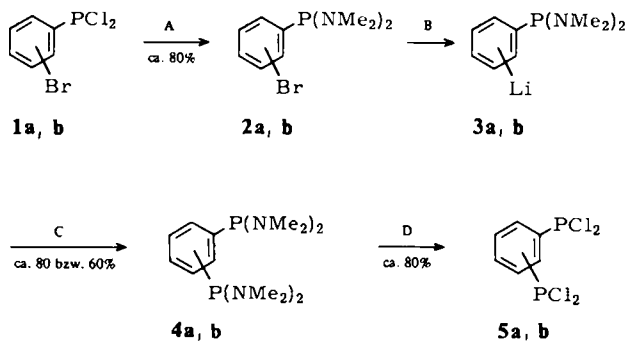
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Von den möglichen Phenylbis(dihalogenphosphanen) sind bisher nur *p*-Phenylverbindungen beschrieben worden^[1].

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

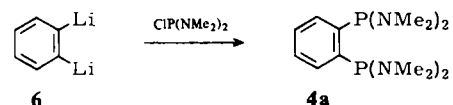
[*] Prof. Dr. H. P. Latscha, K. Drewelies
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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: Et₂O, Me₂NH bis zur Sättigung; B: Et₂O, BuLi in *n*-Hexan; C: Et₂O, CIP(NMe₂)₂ in Et₂O (Isolierung von **3** nicht notwendig); D: Et₂O, 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=97–99 °C/10^{–3} Torr; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=144.2 (t), 133.5 (s), 130.6 (t); *m/z* 278 (M⁺). **5b**: K_p=89–91 °C/10^{–3} Torr; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=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 Zeitschrift 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).