

unverändert, während die Signale der inneren Ringprotonen um 0.15 ppm bei *tieferem* Feld erscheinen. Auf eine ähnlich unterschiedliche Wirkung der Methyl- und der tert.-Butylgruppe auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen von substituierten Ferrocenen sowie substituierten Cobaltocenium-Salzen haben erst vor kurzem *Nesmeyanov et al.* hingewiesen^[8].

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen (2a), (2b) und (2c) [Solvens: CD_3NO_2 ; TMS als interner Standard; chemische Verschiebung in ppm].

Verbindung	δ
(2a)	4.7 (5 H, s)
	5.4 (10 H, s)
(2b)	2.0 (6 H, s)
	2.2 (3 H, s)
(2c)	4.6 (4 H, m)
	5.3 (8 H, s)
(2c)	1.8 (18 H, s)
	2.05 (9 H, s)
	4.85 (4 H, m)
	5.4 (8 H, s)

IR-Messungen belegen eine deutliche Übereinstimmung in den Spektren der Verbindungen (1) und der Kationen von (2), was den Vorschlag einer Tripeldeckersandwich-Struktur unterstützt.

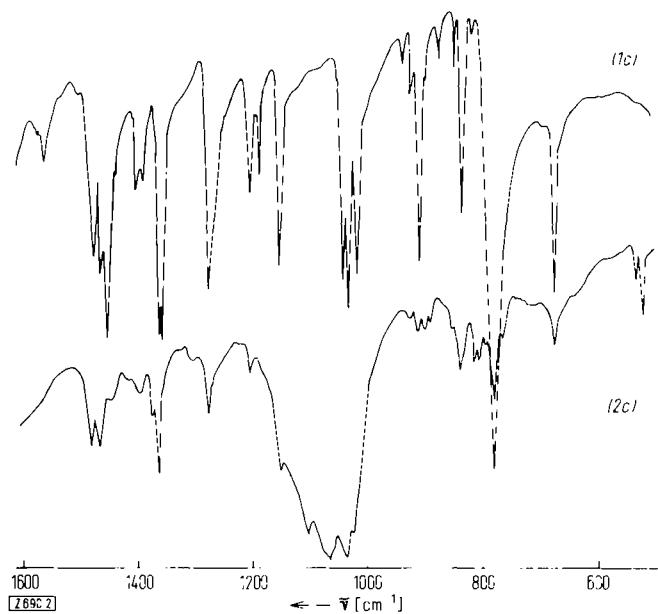
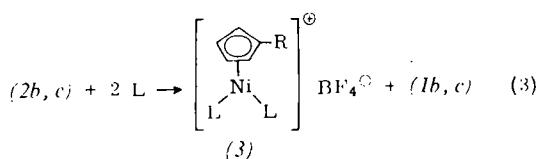


Abb. 2. IR-Spektren von (1c) und (2c), in KBr.

(2b) und (2c) reagieren, ebenso wie (2a)^[9], bereitwillig mit Lewis-Basen unter Abspaltung des „oberen Stockwerks“ des Tripeldeckers und Bildung kationischer Monocyclopentadienylnickel-Verbindungen (3). Die Ausbeute gemäß Gl. (3) ist quantitativ.



$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$;
 $2 \text{ L} = \text{Norbornadien}$

Über die Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der so erstmals erhaltenen η -Cyclopentadienyl-diolefins-nickel-Komplexe werden wir an anderer Stelle noch ausführlich berichten.

Tris(η -methylcyclopentadienyl)dinickel-tetrafluoroborat (2b)

Zur Lösung von 650 mg (3 mmol) (1b) in 5 ml Propionsäureanhydrid gibt man unter Luftausschluß sehr langsam 0.4 ml 50-proz. wäßriges HBF_4 . Nach kurzem Durchmischen läßt man die entstandene dunkelbraune Lösung unter kräftigem Rühren vorsichtig in 75 ml Diäthyläther eintropfen. Der schwarzviolette, feinkristalline Niederschlag wird über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Trocknen am Hochvakuum ergibt 620 mg (2b) (93% bez. auf (1b)).

Eingegangen am 20. Juli 1972 [Z 690]

[1] 6. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. – 5. Mitteilung: [9].

[2] *H. Werner u. A. Salzer*, *Synth. Inorg. Metal-organ. Chem.* 2, 239 (1972).

[3] In unserer ersten Publikation [2] hatten wir für das $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^\pm$ -Ion – im Sinne einer vereinfachten Bezeichnung – den Namen „Doppel-Sandwich-Komplex“ gewählt. Herr Prof. Dr. *E. Schumacher* machte uns in der Zwischenzeit darauf aufmerksam, daß nach der Sprachregelung von Webster's Dictionary ein „triple deck“ als



ein „double sandwich“ hingegen wahrscheinlich als



aufzufassen ist. Wir haben uns daher (in Einklang mit früheren Vorschlägen [4]) für die Bezeichnung „Tripeldeckersandwich“ entschieden.

[4] *E. Schumacher u. R. Taubenest*, *Helv. Chim. Acta* 47, 1525 (1964).

[5] *H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer u. T. Winkler*, *J. Organometal. Chem.* 25, 461 (1970).

[6] Die Ergebnisse der Elementaranalyse (C, H, F, Ni) stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein.

[7] Nach Messungen von Dr. *T. L. Court*.

[8] *A. N. Nesmeyanov, N. S. Kochetkova, E. V. Leonova, E. I. Fedin u. P. V. Petrovskii*, *J. Organometal. Chem.* 39, 173 (1972).

[9] *A. Salzer u. H. Werner*, *Synth. Inorg. Metal-organ. Chem.* 2, 249 (1972).

Faltung von Fettsäuren in flüssig-kristallinen Doppelschichten

Von *Hugo Limacher* und *Joachim Seelig*^[*, **]

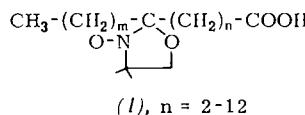
Untersuchungen mit der Methode der Spinmarkierung haben gezeigt, daß in Lipid-Doppelschichten verschiedene Arten von Molekülbewegungen vorkommen: Austausch von Molekülen zwischen den beiden Halbschichten^[1], laterale Diffusion der Moleküle innerhalb einer Halbschicht^[2], Rotation der Kohlenwasserstoffketten um ihre Längsachse^[3-5] und schnelle Isomerisierung der Kohlenstoffbindungen zwischen *trans*- und *gauche*-Konformationen^[4-7].

[*] Dipl.-Phys. H. Limacher und Priv.-Doz. Dr. J. Seelig
 Biozentrum der Universität
 CH-4056 Basel (Schweiz), Klingelbergstraße 70

[**] Wir danken Herrn Dr. C. J. Scandella für die kritische Durchsicht des Manuskripts und für wertvolle Hinweise.

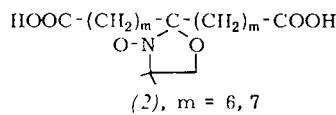
Wir vergleichen hier zwei Spinmarkierungs-Methoden, die es beide gestatten, die Energiedifferenz E_g zwischen *trans*- und *gauche*-Konformationen von C—C-Bindungen in Doppelschichten experimentell zu bestimmen. In unserem Modell setzt sich E_g aus dem Rotationspotential der C—C-Bindung und der Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Kohlenwasserstoffketten zusammen. Da das *intramolekulare* Rotationspotential aus anderen Untersuchungen (z. B. an Makromolekülen in Lösung^[8]) bereits bekannt ist, erlaubt die Messung von E_g Rückschlüsse auf die *intermolekularen* Wechselwirkungen in Doppelschichten.

Die erste Methode ist von uns bereits beschrieben worden^[4, 6]. Mit Hilfe von spinmarkierter Stearinsäure (1) haben wir den Ordnungsgrad S_3 in zwei flüssig-kristallinen



Doppelschichten untersucht. Die Carboxygruppe des spinmarkierten Moleküls ist in der Grenzfläche Lipid-Wasser fest verankert. Man findet eine kontinuierliche Abnahme des Ordnungsgrades, je weiter die Spinmarkierung auf der Kohlenwasserstoffkette in das Innere der Doppelschicht verschoben wird. Trägt man $\log S_3$ gegen den Abstand von der polaren Grenzfläche auf, so erhält man im Mittelteil der Doppelschicht einen linearen Verlauf. Die Steigung dieser Geraden ist ein Maß für die Flexibilität der Fettsäureketten in der flüssig-kristallinen Phase. Aus dieser inneren Flexibilität der Kette lässt sich E_g mittels eines linearen Ising-Modells berechnen^[6]. Die Zusammensetzung der flüssig-kristallinen Systeme^[9] und die Ergebnisse für E_g sind in Tabelle 1 angegeben (4. Zeile).

Eine einfache Bestimmung von E_g ergibt sich durch Verwendung von spinmarkierten Molekülen des Typs (2)^[10]. Die Länge der Kette ist so gewählt, daß sie der



Dicke der Doppelschicht entspricht. In diesem Fall stellt sich ein Gleichgewicht zwischen einer gefalteten (B) und einer gestreckten (A) Konfiguration der Fettsäurekette ein, wie es in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist. In der gefalteten Form B liegen beide Carboxygruppen auf derselben Seite der Lipid-Doppelschicht, während in der gestreckten Form A die polaren Gruppen in den beiden gegenüberliegenden Halbschichten verankert sind. Verwendet man homogen orientierte Schichten von flüssigen

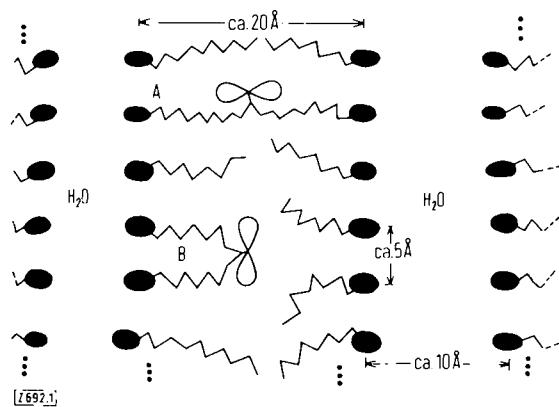


Abb. 1. Schematische Darstellung der Orientierung des spinmarkierten Moleküls in der Doppelschicht.

Kristallen, so lassen sich die EPR-Spektren der beiden Molekülkonfigurationen deutlich unterscheiden^[10]. Die relativen Konzentrationen von A und B können direkt dem EPR-Spektrum entnommen werden. Daraus läßt sich dann die Gleichgewichtskonstante K der Faltungsreaktion



bestimmen. Wir haben die Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichts für zwei spinmarkierte Molekülarten vom Typ (2) in den flüssig-kristallinen Doppelschichten untersucht. Eine Erhöhung der Temperatur verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der gefalteten Konfiguration B

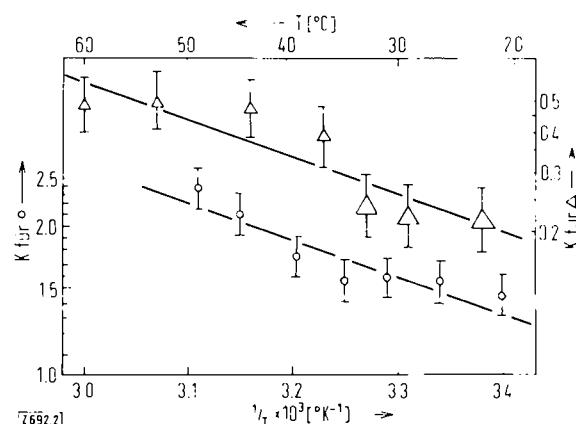


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K im logarithmischen Maßstab. — ○ mit (2), $m = 6$. — △ mit (2), $m = 7$.

(Abbildung 2). Aus der Steigung der Geraden erhält man die Reaktionsenthalpie ΔH (Tabelle 1, 1. Zeile). Die Umwandlung aus der gestreckten in die gefaltete Konfigura-

Tabelle 1. Thermodynamische Parameter für die Faltung von Fettsäuren in flüssig-kristallinen Doppelschichten.

	(2), $m = 6$, in	(2), $m = 7$, in
Natriumcaprylat	35 Gew.-%	28 Gew.-%
Caprylsäure	35 Gew.-%	Decanol 42 Gew.-%
Wasser	30 Gew.-%	Wasser 30 Gew.-%
ΔH (cal · mol ⁻¹)	3230	5190
ΔS (cal · mol ⁻¹ · grad ⁻¹) bei 25°C	ca. 11.6	ca. 14.5
E_g (cal · mol ⁻¹)	810	1290
E_g (cal · mol ⁻¹) gemessen mit (1)	820	1200
ΔW (cal · mol ⁻¹)	100-300	500-700

tion kann in der Terminologie des Ising-Modells für Polymerketten^[8] folgendermaßen geschrieben werden:

tttttt → tgggtt

(t und g bezeichnen die *trans*- und *gauche*-Konformationen einer C—C-Bindung. Alle *gauche*-Konformationen müssen den gleichen Drehwinkel haben, entweder +120° oder -120°). Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich durch die statistischen Wahrscheinlichkeiten p der beiden Konfigurationen ausdrücken. Aufgrund der kooperativen Eigenschaften der Kette ergibt sich

$$K = p_{\text{tgggtt}} / p_{\text{tttttt}} = \sigma^4 \quad (1)$$

mit

$$\sigma = \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

In erster Näherung kann E_a als temperaturunabhängig angesehen werden. Dann gilt:

$$(\partial \ln K / \partial T) = \Delta H / R T^2 = 4 (\partial \ln \sigma / \partial T) = 4 E_a / R T^2 \quad (3)$$

und

$$E_a = \Delta H / 4.$$

Die 3. Zeile in Tabelle 1 enthält die E_a -Werte, die auf diese Weise aus der Reaktionsenthalpie ΔH ermittelt wurden. Sie stimmen gut mit den Ergebnissen unserer ersten Methode überein.

Subtrahiert man von E_a das *intramolekulare* Rotationspotential ($E_{\text{rot}} = 500$ bis $700 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[8], so erhält man den Beitrag der *intermolekularen* Wechselwirkung ΔW zur Flexibilität der Fettsäureketten (Tabelle I, 5. Zeile). ΔW lässt sich veranschaulichen als die Energie, die der Doppelschicht pro CH_2 -Gruppe zugefügt werden muss, um die van-der-Waals-Anziehung zwischen parallelen Kettensegmenten zumindest teilweise zu überwinden. Für monomolekulare Schichten von Stearinsäuremolekülen wurde bei völlig paralleler Anordnung der Ketten eine Wechselwirkungsenergie von $-470 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro CH_2 -Einheit berechnet^[11]. Das Schmelzverhalten von Polyäthylen lässt sich mit einer Wechselwirkungsenergie von $-680 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro CH_2 -Gruppe beschreiben^[12]. Unsere experimentellen Werte für flüssig-kristalline Doppelschichten sind den Ergebnissen dieser atomaren Berechnungen sehr ähnlich.

Aus der Gleichgewichtskonstante K und der Reaktionsenthalpie ΔH kann weiterhin die Reaktionsentropie ΔS der Faltung bestimmt werden (Tabelle 1, 2. Zeile). Die relativ großen, positiven ΔS -Werte lassen erkennen, daß der Übergang aus der gestreckten Form die Unordnung in der Doppelschicht beträchtlich vergrößert.

Infolge ihrer Faltungseigenschaften könnten Spinmarkierungen vom Typ (2) für die Dickebestimmung von Doppelschichten, insbesondere für biologische Membranen mit Doppelschichtstruktur, nützlich sein. Ein spinmarkiertes Molekül (2), das wesentlich länger ist als die Doppelschicht, wird nur in der gestreckten Form vorliegen, während ein zu kurzes Molekül ausschließlich die gefaltete Form annimmt. Nur diejenigen spinmarkierten Moleküle, deren Länge mit der Dicke der Doppelschicht ungefähr

übereinstimmt, werden gleichzeitig EPR-Spektren beider Konfigurationen zeigen.

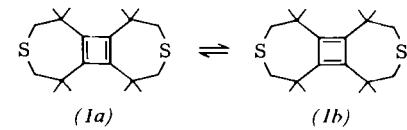
Eingegangen am 24. Juli 1972 [Z 692]

- [1] R. D. Kornberg u. H. M. McConnell, Biochemistry 10, 1111 (1971).
- [2] R. D. Kornberg u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 2564 (1971); P. Deveaux u. H. M. McConnell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4475 (1972); E. Sackmann u. H. Träuble, ibid. 94, 4482, 4492, 4499 (1972); C. J. Scandella, P. Deveaux u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, im Druck.
- [3] W. L. Hubbell u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 64, 20 (1969).
- [4] J. Seelig, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3381 (1970).
- [5] W. L. Hubbell u. H. M. McConnell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 314 (1971); P. Jost, L. J. Libertini, V. C. Hebert u. O. H. Griffith, J. Mol. Biol. 59, 77 (1971).
- [6] J. Seelig, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5017 (1971).
- [7] B. G. McFarland u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 1274 (1971).
- [8] P. J. Flory: Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience, New York 1969.
- [9] P. Eckwall, L. Mandell u. K. Fontell in G. H. Brown: Liquid Crystals. Gordon and Breach, New York 1969, Bd. 2, Teil II, S. 325.
- [10] J. Seelig, H. Limacher u. P. Bader, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [11] L. Salem, J. Chem. Phys. 37, 2100 (1962).
- [12] E. Schrader u. H. G. Zachmann, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 823 (1970); C. W. Bunn, J. Polymer Sci. 16, 323 (1955).

Synthese eines durch sterische Effekte stabilisierten Cyclobutadiens^[**]

Von Horst Kimling und Adolf Krebs^[*]

Bei unseren Arbeiten über die Stabilisierung gespannter cyclischer Verbindungen durch große Substituenten haben wir eine Substanz isoliert, der wir aufgrund der Bildungsweise, der Reaktionen und der spektroskopischen Daten die Cyclobutadien-Struktur (1) zuschreiben; die Substituenten am Vierring von (1) entsprechen vier tert.-Butylgruppen, wenn man von den beiden S-Brücken absieht.



Ausgangsmaterial für die Synthese von (1) ist das 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (2)^[13], dessen Umsetzung mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ in Tetrahydrofuran (24 Std. Kochen unter Rückfluß) den gelben Cyclobutadien-Komplex (3) (80%) liefert. Beweisend für die Struktur von (3) sind die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten (Tabelle 1).

Eine Suspension von (3) in Chloroform oder Methylenchlorid reagiert mit Äthylen-bis(diphenylphosphan) (4) bei 45°C unter N_2 innerhalb einer Stunde vollständig zum PdCl_2 -Phosphan-Komplex (5) (weißer Niederschlag). Die überstehende Lösung liefert nach Verdampfen des Lösungsmittels beim Umkristallisieren des Rückstands aus Chloroform klare, gelbliche Kristalle von (1).

[*] Dr. H. Kimling und Priv.-Doz. Dr. A. Krebs
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.