

läßt sich dadurch erklären, daß in (4) der intramolekulare Hohlraum zwar ebenso groß wie in (1) ist, der Verlust zweier Sauerstoff-Atome als Bindungszentren jedoch alle Stabilitätskonstanten verringert und den Kryptat-Komplex von K^+ mit (4) in den optimalen Stabilitätsbereich für den Transport bringt. Durch diese Strukturmodifikation wird der spezifische K^+ -Rezeptor (1) in den spezifischen K^+ -Carrier (4) umgewandelt. Das gleiche Prinzip läßt sich für die Entwicklung anderer spezifischer Carrier nutzen.

Eingegangen am 18. April 1975 [Z 235]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 23978-09-8 / (2): 31255-22-8 / (3): 31255-19-3 /
(4): 31250-03-0 / Na: 7440-23-5 / K: 7440-09-7 / Cs: 7440-46-2.

- [1] Transportvorgänge in der organischen Chemie, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: *J. M. Lehn, A. Moradpour und J. P. Behr*, *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 2532 (1975).
- [2] *J. M. Lehn*, *Struct. Bonding* 16, 1 (1973); *B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. J. Blanzat*, *Tetrahedron* 29, 1629 (1973); *B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage*, *ibid.* 29, 1647 (1973); *J. M. Lehn u. J. P. Sauvage*, *Chem. Commun.* 1971, 440; *J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. B. Dietrich*, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2916 (1970).
- [3] *S. G. A. McLaughlin, G. Szabo, S. Ciani u. G. Eisenmann*, *J. Membrane Biol.* 9, 1 (1972).
- [4] Versuchsanordnung und Zelle vgl. [5]. „Innere“ und „äußere“ Wasserphase (je 40 ml) sind durch eine Chloroform-Membran überbrückt (8.5 ml, Grenzfläche ca. 2 cm²), in der der Carrier gelöst ist (1.5 mmol/l, d.h. 12.7 μ mol/8.5 ml). Die Anfangskonzentrationen des Alkalimallipatpikrats betrugen 10 mmol/l in der inneren und 0.01 mmol/l in der äußeren Phase. Alle Schichten wurden mit 300 Upm gerührt und auf $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ gehalten. Der Transportprozeß wurde anhand der Pikrat- und der Kationen-Konzentrationen (UV-Absorption bei 354 nm bzw. Atomabsorption) in der äußeren Phase verfolgt. Auch die Membranphase wurde nach jedem Versuch analysiert. Da die Carrier Basen sind, wurden die Versuche mit Iminodiäthanol/HCl-Puffern bei pH = 10 als wässrigen Phasen durchgeführt. Die Transportgeschwindigkeiten wurden aus dem Tangentenanstieg nach Phasenausgleich bestimmt (ca. 1 h nach Carrier-Zusatz).
- [5] *K. Sollner* in *J. N. Sherwood, A. V. Chadwick, W. M. Muir u. F. L. Swinton*: *Diffusion Processes*. Gordon and Breach, London 1971, Bd. 2, S. 655.
- [6] *R. Ashton u. L. K. Steinrauf*, *J. Mol. Biol.* 49, 547 (1970); *R. W. Roeske, S. Isaac, T. E. King u. L. K. Steinrauf*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 57, 554 (1974).
- [7] *E. Grell, T. Funck u. F. Eggers*, *Symposium on Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes*. Universität Granada, Juni 1971.
- [8] *J. A. Jacquez*, *Biochim. Biophys. Acta* 79, 318 (1964); *P. Läuger u. G. Stark*, *ibid.* 211, 458 (1970); *M. Kirch u. J. M. Lehn*, noch unveröffentlicht.
- [9] *B. C. Pressman u. D. Haynes* in *D. C. Tosteson*: *The Molecular Basis of Membrane Function*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1969, S. 211; *B. C. Pressman*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 147, 829 (1969).

Neue Synthesemethode für vielgliedrige Kohlenwasserstoffringe^{**}

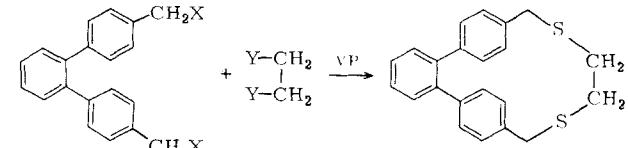
Von *Fritz Vögtle* und *Joachim Grütze*[†]

Wir berichten über eine neue einfache Methode zur präparativen Darstellung mittel- und vielgliedriger cyclischer *Kohlenwasserstoffe*. Die Methode knüpft an die früher^[1] von uns beschriebene, inzwischen bewährte Ringkontraktion durch Thermolyse Dibenzylsulfon-analoger Cyclen an. Während aber bisher nur Äthano-Brücken zwischen aromatischen Kernen geschlossen werden konnten^[2], ermöglicht die neue Methode die Knüpfung von $-(\text{CH}_2)_n$ -Brücken verschiedener Länge. Damit werden neue carbocyclische Ringsysteme von theoretischem und praktischem Interesse rasch und ohne großen Aufwand zugänglich.

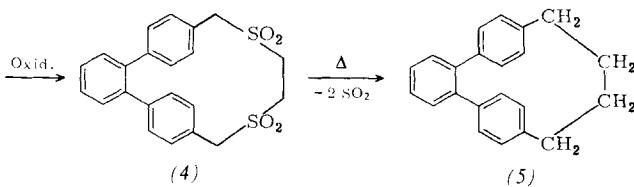
[†] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. J. Grütze
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Methode wurde am überbrückten *o*-Terphenylsystem entwickelt: Aus 4,4'-Bis(brommethyl)-*o*-terphenyl (1a) und Dinatrium-1,2-äthandithiolat (2a) oder alternativ aus 4,4'-Bis(mercaptopethyl)-*o*-terphenyl (1b) und 1,2-Dibromäthan (2b) erhält man nach von uns mehrfach im Detail beschriebenen Verdünnungsmethoden (VP)^[3] das 2,5-Dithia[6](4,4'')-orthoterphenylophan (3)^[4], das mit H_2O_2 in Eisessig/Benzol mit fast quantitativer Ausbeute zum Disulfon (4) oxidiert wird (Daten der Verbindungen siehe Tabelle 1)^[5]

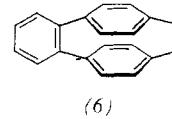


(1a), X = Br (2a), Y = SNa
(1b), X = SH (2b), Y = Br

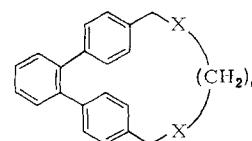


(4)

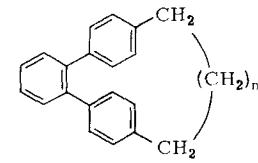
Die Pyrolyse des Disulfons (4) (im Quarzrohr bei $500^\circ\text{C}/0.1$ Torr^[6], Länge des Ringofens 4 cm) führt überraschenderweise nicht – unter Austritt von SO_2 und Äthylen – zum [2.2]Paracyclophan-analogen System (6)^[7], sondern es entsteht in 80 bis 90 % Ausbeute der Kohlenwasserstoff [4](4,4'')-Orthoterphenylophan (5).



(5)



(7), X = S



(8), X = SO2

Für Syntheseplanungen wertvoll ist, daß auch die längeren verbrückten Cyclen (9b)–(9e) (Tabelle 1) auf diesem neuen

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.

Verb.	n	Fp [°C]	¹ H-NMR [a]
(1a)	—	116–117	4.45 (s)
(1b)	—	98–99	3.83 (d), J = 6 Hz
(3) ≡ (7a)	2	150–153	2.16–2.63 (m)
(4) ≡ (8a)	2	380 (Zers.)	3.33 (s)
(5) ≡ (9a)	2	143–146	3.65 (s)
(7b)	3	132–134	3.73 (s)
(7c)	4	145–147	3.73 (s)
(7d)	5	139–140	3.73 (s)
(7e)	6	135–136	3.70 (s)
(8b)	3	295–297	4.36 (s)
(8c)	4	325–327	4.23 (s)
(8d)	5	262–264	4.21 (s)
(8e)	6	272–275	4.25 (s)
(9b)	3	205–207	2.28–2.93 (m)
(9c)	4	177–179	2.44–3.02 (m)
(9d)	5	84–87	2.40–2.77 (m)
(9e)	6	72–75	2.16–2.73 (m)

[a] Benzyl-H; δ -Werte [ppm], in CDCl_3 .

Wege – zweifache SO_2 -Extrusion ausgehend vom Sulfon (8) ohne Verlust des aliphatischen $-(\text{CH}_2)_n$ -Brückenstücks – in guter Ausbeute erhältlich sind. Als Mechanismus ist eine stufenweise SO_2 -Extrusion^[1] und radikalische Rekombination an den Bruchstellen anzunehmen^[6].

Obwohl das *o*-Terphenylsystem wegen der starr gewinkelten Molekülstruktur diese Art der Ringverengung zu begünstigen scheint, dürfte die Methode bei geeigneten Bedingungen (Temperatur, Druck, Verweilzeit) auch in anderen Fällen die Synthese neuer oligocyclischer mittel- und vielgliedriger Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen ermöglichen^[8].

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 243]

CAS-Registry-Nummern:

[1a]: 55759-13-2 / [1b]: 55759-14-3 / [2a]: 23851-16-3 /
 [2b]: 106-93-4 / [3]: 55759-15-4 / [4]: 55759-16-5 /
 [5]: 55759-17-6 / [7b]: 55759-18-7 / [7c]: 55759-19-8 /
 [7d]: 55759-20-1 / [7e]: 55759-21-2 / [8b]: 55759-22-3 /
 [8c]: 55759-23-4 / [8d]: 55759-24-5 / [8e]: 55759-25-6 /
 [9b]: 55759-26-7 / [9c]: 55759-27-8 / [9d]: 55759-28-9 /
 [9e]: 55759-29-0.

- [1] F. Vögtle, Angew. Chem. 81, 258 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 274 (1969); Chem. Ber. 102, 3077 (1969).
 [2] F. Vögtle u. P. Neumann, Synthesis 1973, 85.
 [3] F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätzcher, W. Wieder, E. Weber u. R. Grün, Chem. Ber. 108, 1694 (1975); und dort zit. Lit.
 [4] Zur Nomenklatur vgl. F. Vögtle u. P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 73 (1972).
 [5] Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und Massenspektren erhalten.
 [6] H. A. Staab u. M. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973).
 [7] Mit der Synthese dieser Verbindung sind wir beschäftigt.
 [8] Hier ist außer an Ortho-, Meta- und Paracyclophane, Naphthalinophane, Pyridinophane, Thiophenophane usw. auch an mehr als zweifach verbrückte Arene gedacht: z. B. kann zur Synthese von [4.4.4](1,3,5)Cyclophane von der von uns schon beschriebenen Hexathia-Verbindung [9] ausgegangen werden.
 [9] R. G. Lichtenhaller u. F. Vögtle, Chem. Ber. 106, 1319 (1973).

Anwendungen der Felddesorptions-Massenspektrometrie in der anorganischen Chemie: Salze^{[[**]]}

Von H.-R. Schulten und F. W. Röllgen^[*]

Die Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) dient als analytische Methode hauptsächlich der Molekulargewichtsbestimmung^[1]. Wir berichten hier über die Anwendung der FD-MS zur Untersuchung von Salzen.

Salze lassen sich mit konventionellen Methoden der Massenspektrometrie in der Regel nicht ohne Derivatisierung untersuchen, weil die Verbindungen vor der Ionisierung verdampft werden müssen und dabei zerfallen. Bei der FD lässt sich die thermische Belastung der Moleküle weitgehend vermeiden. Typische ionische Produkte der FD von Salzen sind Kat^+ , $(\text{Kat} + \text{M})^+$ oder allgemein Ionen der Zusammensetzung $(\text{Kat} + \text{nM})^+$ (Salzcluster), wobei Kat^+ das Kation und M das Salzmolekül (Kation und Anion) bedeutet. M^+ -Ionen werden oft nicht oder nur mit schwacher Intensität registriert (Tabelle 1).

Die thermisch schonende Ionisierung bei der FD hat im wesentlichen zwei Ursachen:

1. Für eine Desorption von Molekülionen ist eine geringere thermische Aktivierung erforderlich als zur Verdampfung neutraler Moleküle^[1].

[*] Dr. H.-R. Schulten [+] und Prof. Dr. F. W. Röllgen
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 53 Bonn, Wegelerstraße 12

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Landesamt für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Ionen und Salzcluster in den FD-Massenspektren anorganischer Salze. Aufgeführt sind jeweils nur die drei intensivsten Ionen.

Salz	FD-Ionen	Salz	FD-Ionen
KF	$(\text{KF})\text{K}^+$, $(\text{KF})\text{K}^+$	NaClO_3	$(\text{NaClO}_3)\text{Na}^+$, $(\text{NaClO}_3)_2\text{Na}^+$, $(\text{NaCl})\text{Na}^+$
KCl	$(\text{KCl})\text{K}^+$, $(\text{KCl})_2\text{K}^+$, KCl^+		
KBr	$(\text{KBr})\text{K}^+$, Br^+	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$	$[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)]\text{Na}^+$, $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)]_2\text{Na}^+$
KJ	$(\text{KJ})\text{K}^+$, $(\text{KJ})_2\text{K}^+$, J^+		
NaCl	$(\text{NaCl})\text{Na}^+$, $(\text{NaCl})_2\text{Na}^+$, NaCl^+	NaN_3	$(\text{NaN}_3)\text{Na}^+$
NaNO ₃	$(\text{NaNO}_3)\text{Na}^+$, $(\text{NaNO}_3)_2\text{Na}^+$, $(\text{NaNO}_3)_3\text{Na}^+$	AgCl	AgCl^+ , $(\text{AgCl})\text{Ag}^+$
		AgNO_3	$(\text{AgNO}_3)\text{Ag}^+$, $(\text{AgNO}_3)_2\text{Ag}^+$
		CaCl_2	CaCl^+ , Ca^+ , CaCl_2^+
Na_2SO_4	$(\text{Na}_2\text{SO}_4)\text{Na}^+$		

2. Kat^+ und $(\text{Kat} + \text{nM})^+$ -Ionen desorbieren bereits bei Feldstärken, die zur Ionisierung von Molekülen, die keine Salze sind und ein vergleichbares Ionisierungspotential besitzen, nicht ausreichen^[2, 3]. Außerdem kann eine Erniedrigung der Emittertemperatur durch eine Erhöhung der Desorptionsfeldstärke ausgeglichen werden. Bei der FD von LiCl desorbieren Li^+ -Ionen bei $1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ und ca. 200°C oder bei etwa $3 \times 10^7 \text{ V/cm}$ und Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$.

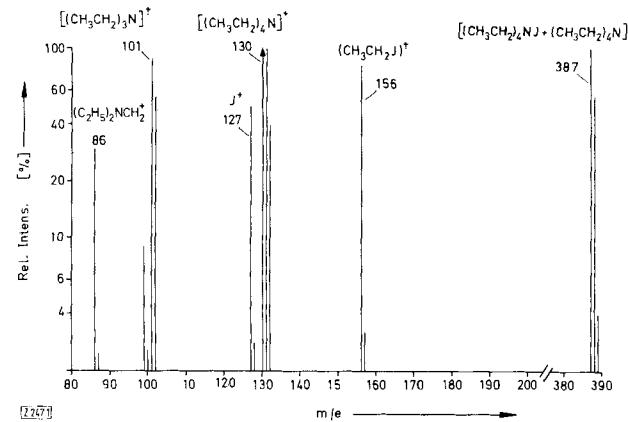


Abb. 1. Felddesorptions-Massenspektrum von Tetraäthylammoniumjodid, aufgenommen mit einem modifizierten CEC21-110B-Massenspektrometer mit photographischem Nachweis. Die Substanz wurde aus wässriger Lösung auf den hochtemperaturaktivierten $10 \mu\text{m}$ -Wolframdrahtemitter aufgetragen. Weitere experimentelle Daten siehe [1].

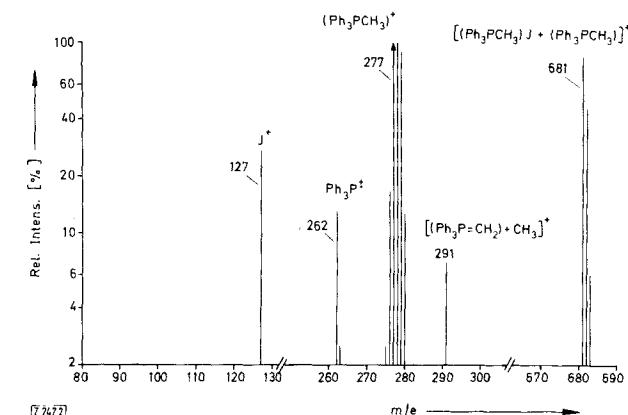


Abb. 2. Felddesorptions-Massenspektrum von Methyltrifluorophosphoniumjodid (Bedingungen siehe Abb. 1).

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die FD-Massenspektren von Tetraäthylammoniumjodid bzw. Methyltrifluorophosphoniumjodid. Die Spektren enthalten neben den charakteristischen Kat^+ - und $(\text{Kat} + \text{M})^+$ -Signalen^[4] auch Ionen, die sich als Fragmente des Kations formulieren lassen, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$ und Ph_3P^+ und als Hinweise auf das Vorhandensein von Oniumsalzen dienen können.