

Die Te—P- und Te—Si-Bindungen von (1a) werden glatt gespalten, wobei unter Tellurabscheidung neben Siloxanderivaten vor allem die P—H-Verbindung [Di-*tert*-butylphosphan, $\delta(\text{P}) = 19.4$, $^3J(\text{HP}) = 11.4$ Hz] entsteht; (4) wird hingegen sehr langsam hydrolysiert, NMR-spektroskopisch lässt sich ebenfalls bevorzugt Di-*tert*-butylphosphan nachweisen. Die Polarität der P—Te-Bindung ist sehr gering (Phosphor und Tellur haben sehr ähnliche Elektronegativitäten), wahrscheinlich ist sie sogar gegenüber der von P—O-, P—S- und P—Se-Bindungen umgekehrt. Das Silylphosphan (1a) wird daher bei der Tellurinsertion nach Gl. (2) nicht notwendigerweise oxidiert, sondern Tellur disproportioniert formal im Verlauf der Bildung von (3) und (4) aus (2) nach Gl. (4)! Auch die Beschreibung von Phosphantelluriden $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$ als „Phosphankomplexe von Tellur(0)“^[6] ist nach unserer Auffassung durchaus nicht mehr abwegig.

Arbeitsvorschrift

Etwa 11 mmol Natriumtellurid [aus 5.4 g (22 mmol) Na und 16.6 g (13 mmol) Te] werden in 100 ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 37 g (20 mmol) Di-*tert*-butyl(chlor)phosphan in 50 ml Toluol 12 h gerührt. Durch Umkristallisation des nach Abtrennung und Auswaschen des Niederschlags und Entfernen von Toluol bei verminderter Druck erhaltenen Rohprodukts (ca. 32 g, 80%) aus Pentan erhält man (4) als blaßgelbe Nadeln.

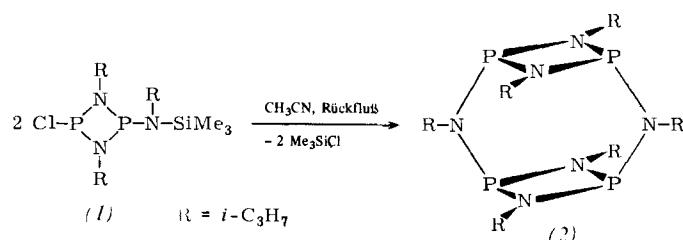
Eingegangen am 14. November 1979,
in geänderter Fassung am 14. März 1980 [Z 501b]

- [1] G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [2] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, J. Organomet. Chem. 113, C35 (1976).
- [3] D. H. Brown, R. J. Cross, D. Millington, J. Organomet. Chem. 125, 219 (1977); D. Keat, D. G. Thompson, ibid. 141, C13 (1977); O. J. Scherer, G. Schnabl, Angew. Chem. 89, 500 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 486 (1977).
- [4] Der Nachweis von $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{E})\text{P}=\text{Te}$ wird noch erschwert durch raschen Telluraustausch dieser Verbindungen mit freiem Phosphan in großem Überschuss [Gl. (1) und (2)]: Man beobachtet nur Verbreiterungen der ^{31}P -NMR-Signale der Phosphane $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{E})\text{P}$.
- [5] Die Zusammensetzung von (4) ist durch Elementaranalyse gesichert.
- [6] T. Austad, T. Rød, K. Åse, J. Songstad, A. H. Norbury, Acta Chem. Scand. 27, 1939 (1973).

$\text{P}_4(\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_6$, ein P_4X_6 -Molekül ohne und mit Adamantanstruktur^[**]

Von Otto J. Scherer, Kurt Andres, Carl Krüger, Yi-Hung Tsay und Gotthelf Wolmershäuser^[†]

Ersetzt man die Kanten des P_4 -Tetraeders durch brückenbildende Gruppen X(O, NCH_3 etc.), so erhält man formal P_4X_6 -Moleküle, die ausnahmslos zum Adamantan-Strukturtyp^[1] gehören. Die Strukturalternative eines an seinen kurzen Seiten doppelt, seinen langen Seiten einfach verbrückten P_4 -Rechtecks konnte jetzt erstmals beim vielzähligen Käfigmolekül (2) („Doppeldecker“) realisiert werden, dessen Bauprinzip dem eines Cryptanden^[2] entspricht. Seine Synthese^[3] gelingt durch Thermolyse des Diazadiphosphetidins (1):



Der neue Tricyclus (2) bildet farblose Kristalle, die in Benzol, Ether und Dichlormethan gut, in Pentan schlecht löslich sind^[4]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für eine symmetrische Struktur zu erwartenden zwei Signalgruppen im Flächenverhältnis 2:1 [CD_2Cl_2 , TMS int.; $\delta\text{CH}_3 = 1.19$ (d), $^3J(\text{HCCH}) = 6.8$ Hz (Brücke), $\delta\text{CH}_3 = 1.20$ (d), $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz (Vierring), $\delta\text{CH} = 3.82$ –4.22 (m)]. Das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 85% H_3PO_4 ext.) bei $\delta = 145.8$ auftretende Singulett ist gegenüber dem *cis*-konfigurierter Diazadiphosphetidin-Derivate (P -Alkyl- oder $-\text{NR}_2$ -Substituenten)^[5] zu tieferem Feld verschoben. Die Verbindung (2) besitzt ein kristallographisches Symmetriezentrum (Abb. 1). Die P-Atome und die N-Atome N1, N*1, N2, N*2 bilden zueinander senkrechte Rechtecke mit den Kantenlängen 2.58(1) und 3.13(1) Å (P-Rechteck) bzw. 2.23(1) und 3.07(2) Å (N-Rechteck). Die beiden $\text{P}_2(\text{NR})_2$ -Vierringe sind nahezu eben^[6].

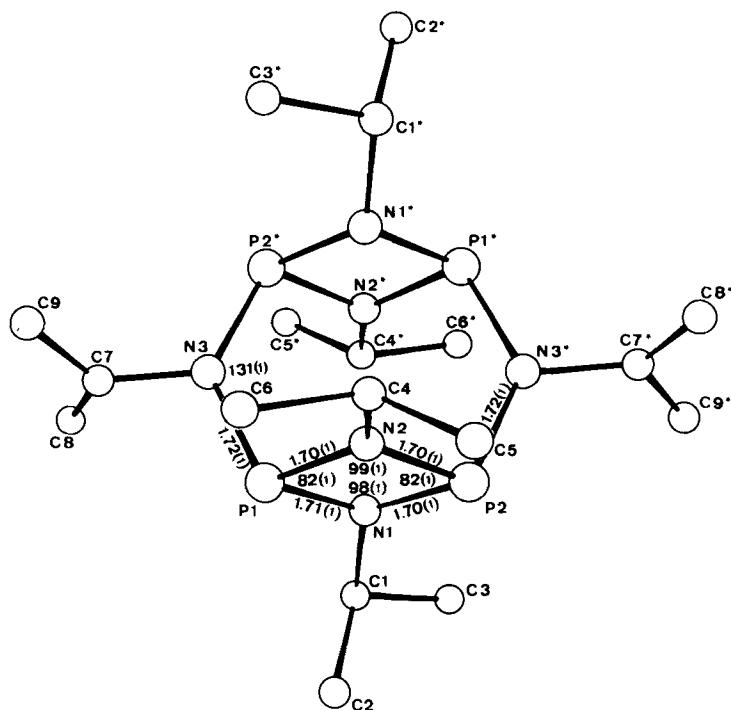
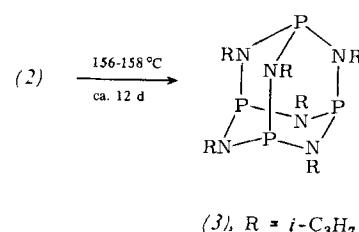


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{P}_4[\text{NCH}(\text{CH}_3)_2]_6$ (2) im Kristall.

Erhitzt man (2) im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 156–158 °C (Trockenschrank), lagert es sich quantitativ in das thermodynamisch stabile Isomer (3) vom bekannten Adamantan-Strukturtyp des $\text{P}_4(\text{NCH}_3)_6$ ^[7] um.



[†] Prof. Dr. O. J. Scherer | *], Dipl.-Chem. K. Andres

Fachbereich Chemie der Universität

Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay, Dr. G. Wolmershäuser

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(3), das im Gegensatz zu (2) auch in Pentan gut löslich ist, bildet farblose Kristalle, $F_p = 264\text{--}267^\circ\text{C}$ (ab ca. 200°C leichtes Sintern)^[8]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS int.): $\delta\text{CH}_3 = 1.37\text{(d)}$, $^3J(\text{HCCH}) = 6.8\text{ Hz}$, $\delta\text{CH} = 3.61\text{ (m)}$; $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 84.0\text{ (s)}$.

Arbeitsvorschrift

14.5 g (1), Rohprodukt^[9] aus 11.12 g (45.0 mmol) $[\text{ClPN-}i\text{C}_3\text{H}_7]_2$ (1a) und 45.5 mmol $\text{LiN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SiMe}_3$, werden 15 h in 100 ml CH_3CN unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird (2) abfiltriert (G3-Fritte) und mehrmals mit CH_3CN gewaschen. Filtrat und Waschlösung werden erneut 15 h unter Rückfluß erwärmt, (2) aus der bis auf -45°C gekühlten Lösung isoliert, gewaschen und aus CH_3CN umkristallisiert. Ausbeute 2.6 g (25%).

Eingegangen am 2. Januar,
in geänderter Fassung am 8. Mai 1980 [Z 512]

- [1] Vgl. D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974. S. 421.
- [2] J.-M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin) 16, 1 (1973).
- [3] (2) entsteht auch bei der Umsetzung von *cis*-[CIPNR]₂ mit *cis*-[Me₃Si(R)NPNR]₂ [9].
- [4] Zusammensetzung durch C,H,N-Analyse. Massenspektrum und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (ber. 466, gef. 443) gesichert.
- [5] O. J. Scherer, G. Schnabl, Angew. Chem. 88, 845 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976); Z. Naturforsch. B33, 467 (1978); R. Keat, A. N. Keath, A. Macphee, K. W. Muir, D. G. Thompson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 372.
- [6] Kristalldaten: monoklin, $P2_1/n$, $a = 9.81(1)$, $b = 15.973(2)$, $c = 9.980(1)$ Å, $\beta = 113.21(1)$, $Z = 2$, $\rho_{\text{theor}} = 1.164\text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.0984$. Sämtliche Moleküldaten sind durch starke Fehlordnungen im Bereich der Isopropylgruppen beeinflußt.
- [7] R. R. Holmes, J. A. Forstner, J. Am. Chem. Soc. 82, 5509 (1960).
- [8] Zusammensetzung durch C, H, N-Analyse und Massenspektrum [17 eV; $m/e = 466$ (100%, M^+)] gesichert.
- [9] O. J. Scherer, K. Andres, unveröffentlicht.

Vesikel mit einer einschichtigen und redoxaktiven Membran

Von Ehrenfried Baumgartner und Jürgen-Hinrich Fuhrhop^[*]

Die ersten einschichtigen Membranen aus Ammonium-Amphiphilen mit zwei geladenen Endgruppen, flexibler Polyethylenkette und starrem Mittelteil wurden kürzlich von Kunitake et al. synthetisiert^[1]. Diese Membranen bildeten Vesikel nur dann, wenn große Mengen Cholesterin zugesetzt wurden. Wir berichten hier über eine derartige, wesentlich einfacher gebaute Membran, die ohne Zusätze stabile Vesikel ergibt und außerdem redoxaktive Endgruppen enthält.

Das Monomethyl-bipyridinium-Ion (1) wurde in 70% Ausbeute aus Bipyridin durch Reaktion mit Dimethylsulfat in CHCl_3 gewonnen und mit den *N,N'*-(β -Bromethyl)dicarbonsäureamiden (2a-c) in *n*-Butanol umgesetzt. Dabei entstanden in 60–70% Ausbeute die Tetraakationen (3a-c). (3a) konnte kristallin als Tetrachlorid isoliert werden; (3b, c) sind zwar amorph, doch chromatographisch einheitlich, und ihre spektroskopischen Daten (quantitatives UV, $^1\text{H-NMR}$ in CD_3OD , IR) sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. (3a) und (3b) lösen sich gut in Wasser ($\geq 100\text{ mg/ml}$) und wurden zunächst nicht weiter untersucht. (3c) löste sich in Wasser nur mäßig ($\leq 1\text{ mg/ml}$) und ergab milchige Suspensionen, aus denen sich langsam Feststoffe absetzten.

Behandelte man eine Suspension, die etwa 10 mg (3c)/ml enthielt, wenige Minuten lang mit Ultraschall bei 50°C (Ultrasonic W18SF, Frequenz 20 kHz, ca. 100 Watt), so entstanden klare, farblose Lösungen, in denen sich hydrophobe Farbstoffe, z. B. Protoporphyrin-dimethylester, Magnesium-protoporphyrin -dikaliumsalz und Magnesium-octaethylporphyrin in Konzentrationen bis etwa 10^{-4} M auflösten. Bei der Chromatographie derartiger Lösungen, z. B. mit dem Dikaliumsalz über Sephadex G25, wanderte der rote Farbstoff als einheitliche Zone, während er in alkalischen Lösungen ohne Zusatz von (3c) nicht wanderte. – Die farblose Lösung von (3c) wurde nach der Ultraschallbehandlung ohne Fraktionierung elektronenmikroskopisch untersucht. Nach Anfärbung mit Uranylacetat ließen sich bei ca. 40000facher Vergrößerung kugelförmige Vesikel mit typischen Durchmessern von etwa 100–600 Å nachweisen (Abb. 1).

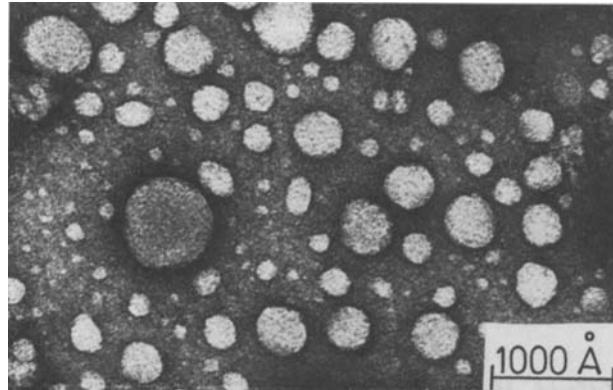
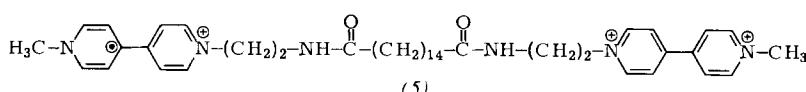
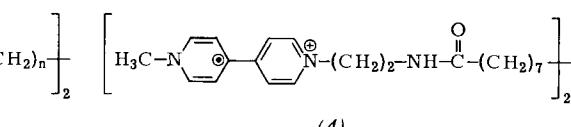
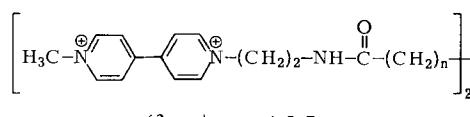
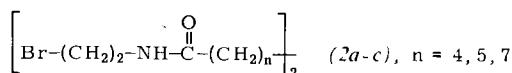
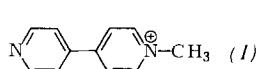


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Vesikel (angefärbt mit Uranylacetat).



[*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, Dipl.-Chem. E. Baumgartner
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Diese Vesikel sind relativ groß. Ein Vergleich mit analogen di-molekularen Membranpartikeln aus Lecithin^[2] und aus synthetischem Material^[3] legt die Vermutung nahe, daß