

(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]; $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \text{TMS int.})$: $\delta\text{CH}_3 = 1.37(\text{d})$, $^3\text{J}(\text{HCCH}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\delta\text{CH} = 3.61 \text{ (m)}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, 85\% \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ ext.})$: $\delta = 84.0 \text{ (s)}$.

Arbeitsvorschrift

14.5 g (1), Rohprodukt^[9] aus 11.12 g (45.0 mmol) $[\text{CIPN-}i\text{-C}_3\text{H}_7]_2$ (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 $\text{cis-}[\text{CIPNR}]_2$ mit $\text{cis-}[\text{Me}_3\text{Si(R)NPNR}]_2$ [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. Keith, A. Macphree, K. W. Muir, D. G. Thompson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 372.
- [6] Kristalldaten: monoklin, $P2_1/n$, $a = 9.81(1)$, $b = 15.973(2)$, $c = 9.980(1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.21(1)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.164 \text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.0984$. Sämtliche Moleküldaten sind durch starke Fehlordenungen 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.

Vesikeln 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 Polymethylenkette und starrem Mittelteil wurden kürzlich von Kunitake et al. synthetisiert^[1]. Diese Membranen bildeten Vesikeln nur dann, wenn große Mengen Cholesterin zugesetzt wurden. Wir berichten hier über eine derartige, wesentlich einfacher gebaute Membran, die ohne Zusätze stabile Vesikeln 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 Tetrakationen (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 enthält, wenige Minuten lang mit Ultraschall bei 50°C (Ultrasonics 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 Vesikeln mit typischen Durchmesser von etwa 100–600 Å nachweisen (Abb. 1).

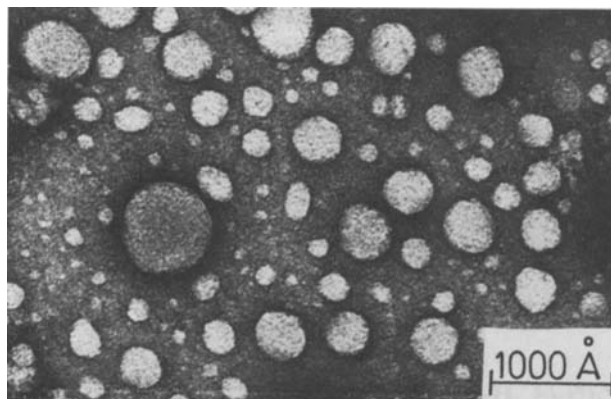
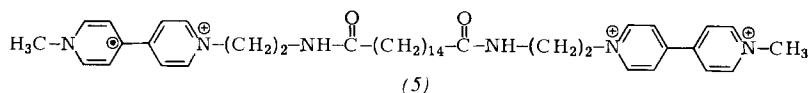
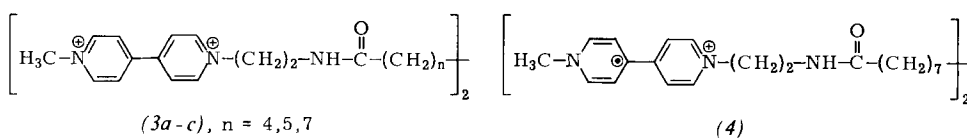
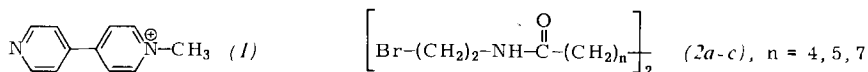


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Vesikeln (angefärbt mit Uranylacetat).



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

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

die vorliegenden Vesikeln mehrere Membranen enthalten. Die einschichtige, cholesterinhaltige Membran von Kunitake bildet hingegen einwandige Vesikeln^[1]. Wir konnten diese Strukturfrage durch ein einfaches chemisches Experiment klären, indem wir eine wäßrige Lösung von (3c) vor und nach der Behandlung mit Ultraschall mit Natriumdithionit zum Viologenradikal (4) reduzierten.

Da die Dithionit-Ionen die hydrophobe Vesikelmembran nicht durchdringen können, wird nur die dem äußeren wäßrigen Medium zugewandte Bipyridinium-Schicht reduziert. Wir fanden, daß im Falle der klaren Vesikellösung genau 50% der Bipyridinium-Einheiten reduziert werden [Bildung von (5)], während in der Emulsion 100% Reduktion zu (4) beobachtet wurde. Die Abweichungen bei mehreren unabhängigen Versuchen vom erwarteten Extinktionswert^[4] betrugen weniger als $\pm 5\%$. Daraus läßt sich folgern, daß die hier beschriebenen Vesikeln einwandig sind, denn schon bei zweiwandigen Vesikeln wäre nur eine 25proz. Reduktion der Bipyridinium-„Köpfe“ möglich. Versuche, die Innenschicht der Vesikeln zu reduzieren, indem die Emulsion von (3c) in Gegenwart von Dithionit beschallt wurde, sind zunächst gescheitert, weil die Viologen-Radikale (4) sich im Ultraschall zersetzen.

Die ¹H-NMR-Spektren der Vesikeln aus (3c) und die ESR-Spektren der Radikalvesikeln aus (5) zeigten nur geringfügig breitere Signale als die Spektren nichtaggregierter analoger Moleküle. Wir glauben daher, daß sich diese neuartigen synthetischen Vesikeln besonders gut zur Untersuchung von Effekten eignen, die in der Membran gelöste Substanzen hervorrufen. Außerdem lassen sich wahrscheinlich Elektronen und Protonen aus der wäßrigen Phase über die redoxaktive Oberfläche in das hydrophobe Innere der Membran übertragen; dieser Effekt könnte zum Antreiben energieverbrauchender Prozesse genutzt werden.

Eingegangen am 25. Januar 1980 [Z 498]

CAS-Registry-Nummern:

(1)-Methylsulfat: 35022-69-6 / (2a): 74128-71-5 / (2b): 74128-72-6 / (2c): 74128-73-7 / (3a)-Tetrachlorid: 74128-74-8 / (3b)-Tetrabromid: 74128-75-9 / (3c)-Tetrabromid: 74128-76-0 / (4)-Dibromid: 74143-52-5 / (5)-Tribromid: 74128-77-1.

- [1] Y. Okahata, T. Kunitake, J. Am. Chem. Soc. 101, 5231 (1979).
[2] D. Papahadjopoulos, W. J. Vail, K. Jacobson, G. Poste, Biochim. Biophys. Acta 394, 483 (1975).
[3] T. Kunitake, Y. Okahata, J. Am. Chem. Soc. 99, 3860 (1977).
[4] E. M. Kosower, J. L. Cotter, J. Am. Chem. Soc. 86, 5524 (1964).

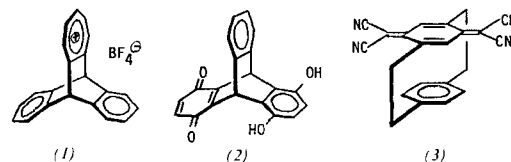
1,4-Dihydro-1,4-bis(dicyanmethylen)tritycene; Synthese und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung^[**]

Von Kimiaki Yamamura, Tomoo Nakazawa und Ichiro Murata^[*]

Kürzlich berichteten wir über eine neue Art intramolekularer Charge-transfer-(CT-)Wechselwirkung in Verbindung (1), die durch nichtparallele Anordnung von Donor und Ac-

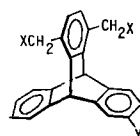
ceptor und ein starres Molekülgerüst gekennzeichnet ist^[1]. Hinweise auf eine ähnliche CT-Wechselwirkung hatten auch Iwamura und Makino^[2] im Triptycen-Chinhydron (2) gefunden.

Während Chemie und Physik intermolekularer Donor-Acceptor-Komplexe von Tetracyanochinodimethan (TCNQ)^[3]

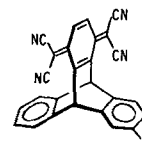


gut untersucht sind, hat die Entwicklung bei intramolekularen Komplexen gerade erst begonnen. Misumi et al.^[4] und Staab et al.^[5] befaßten sich dabei jedoch ausschließlich mit cyclophanartigen Verbindungen wie (3) und Derivaten. Wir fanden jetzt intramolekulare CT-Wechselwirkung zwischen TCNQ- und recht weit davon entfernten Benzoleinheiten in den Triptycen-Derivaten (7a) und (7b).

1,4-Dimethyltritypycen (4a)^[6] ergab bei Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid [(PhCO)₂O, Benzol, 3 h Rückfluß] 1,4-Bis(brommethyl)tritypycen (5a)^[7] [farblose Plättchen, Fp=200–202 °C, 74%], das mit KCN in Dimethylsulfoxid [110 °C, 4 h] zum Bis(cyanmethyl)-Derivat (6a)^[7] cyaniert wurde [farblose Prismen, Fp=284–286 °C, 60%]. Zur Umwandlung in das TCNQ-artige (7a) wurde (6a) nach Wheland-Martin^[8] mit NaOCH₃ in Benzol/Dimethylcarbonat 3 h unter Rückfluß erhitzt; das entstehende Methanol ließ sich durch azeotrope Destillation mit Benzol entfernen. Bei Raumtemperatur wurde BrCN mit wasserfreiem N₂ in die Reaktionsmischung destilliert und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Chromatographische Aufarbeitung [Wako-Gel C-200] mit Benzol/Hexan (1:1) ergab (7a), rote Mikrokristalle, in 5% Ausbeute (nicht optimiert).



- (4a), X = Y = H
(4b), X = H, Y = OCH₃
(5a), X = Br, Y = H
(5b), X = Br, Y = OCH₃
(6a), X = CN, Y = H
(6b), X = CN, Y = OCH₃



- (7a), Y = H
(7b), Y = OCH₃

Das Methoxy-Derivat (7b), grüne Mikrokristalle, wurde ausgehend von (4b) auf analogem Weg synthetisiert; (4b) war aus 1,4-Dimethylantracen und 3-Methoxydehydrobenzol erhalten worden [in situ aus 2-Brom-3-iodanisol und Magnesium erzeugt].

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften von (7a) und (7b).

Verb.	Fp [°C] (Zers.)	UV/VIS λ_{\max} [nm] (lg ϵ) [a]	¹ H-NMR (δ -Werte) [b]
(7a)	>300	409 (4.66) 535 (3.40)	7.56, 7.13 (AA'BB', 8H), 7.34 (s, 2H), 6.84 (s, 2H)
(7b)	>300	411 (4.66) 584 (3.02)	7.52, 7.12 (AA'BB', 4H), 7.40 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.34 (s, 2H), 7.14 (d, 1H, J=2.5 Hz), 6.76 (s, 2H), 6.60 (dd, 1H, J=8.0, 2.5 Hz)

[a] In CH₂Cl₂. [b] (7a) in CD₂Cl₂, (7b) in CDCl₃.

[*] Prof. Dr. K. Yamamura
Department of Chemistry, College of General Education, Kobe University
Nada-ku, Kobe 657 (Japan)
Prof. Dr. T. Nakazawa, Prof. Dr. I. Murata^[+]
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium (No. 343007) unterstützt.

[+] Korrespondenzautor.