

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 beschaltet wurde, sind zunächst gescheitert, weil die Viologen-Radikale (4) sich im Ultraschall zersetzen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -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).

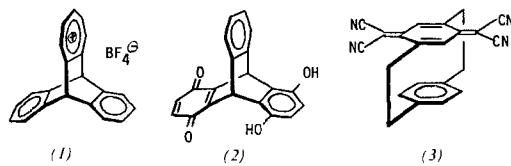
1,4-Dihydro-1,4-bis(dicyanmethylen)triptycene; Synthese und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung^[**]

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-

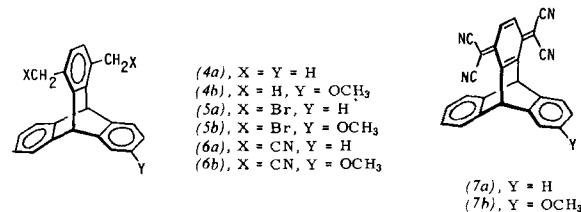
ceptor und ein starres Molekülgerüst gekennzeichnet ist^[1]. Hinweise auf eine ähnliche CT-Wechselwirkung hatten auch Iwamura und Makino^[2] im Triptycen-Chinhydron (2) gefunden.

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-Dimethyltriptycen (4a)^[6] ergab bei Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid [(PhCO)₂O, Benzol, 3 h Rückfluß] 1,4-Bis(brommethyl)triptycen (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).



Das Methoxy-Derivat (7b), grüne Mikrokristalle, wurde ausgehend von (4b) auf analogem Weg synthetisiert; (4b) war aus 1,4-Dimethylanthracen 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]	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte) [ppm] (lg ϵ) [a]
(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.

Der Strukturbeweis für (7a) und (7b) beruht vor allem auf den Spektren (Tabelle 1). Die Signale der Brückenkopfprotonen treten wegen der benachbarten CN-Gruppen bei sehr niedrigem Feld auf [$\delta = 6.84$ bzw. 6.76].

Abbildung 1 zeigt die UV/VIS-Spektren von (7a), (7b), TCNQ und (3). Wie erwartet liegen die neuen Banden von (7a) und (7b) – Banden, die weder bei der Donor- noch der Acceptorinheit allein gefunden wurden – im sichtbaren Bereich, und das Absorptionsmaximum von (7b) tritt wegen der höheren π -Basizität des Anisolringes bei viel höherer Wellenlänge auf als das von (7a). Anders als bei (3)^[9] sind diese langwelligen Absorptionsmaxima bei (7a) und (7b) stark sol-

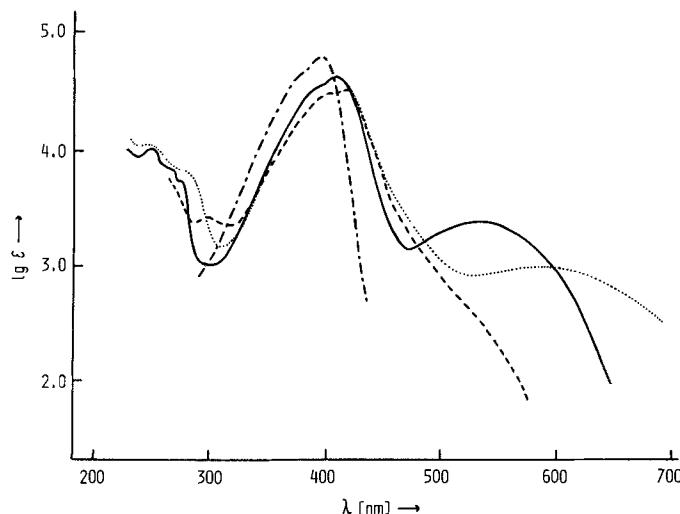


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von (7a) (—), (7b) (···), TCNQ (· · · ·) und (3) (---) in Dichlormethan.

vensabhängig; mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird Blauverschiebung beobachtet [(7a): $\lambda_{\text{max}} = 535$ nm in CH_2Cl_2 , 505 nm in CH_3CN ; (7b): 584 bzw. 544 nm]^[10]. Diese Befunde legen nahe, daß die langwelligen Banden CT-Übergängen zwischen Benzolringen und der TCNQ-Einheit zuzuordnen sind. Nach Abbildung 1 ist die CT-Wechselwirkung in (7a) stärker als in (3)^[4a]; so absorbiert (7a) bei 535 nm fast achtmal stärker als (3). Aus diesen Befunden sollten sich Informationen über die Abhängigkeit der intramolekularen CT-Bande von der gegenseitigen Orientierung der Donor- und Acceptorinheiten ableiten lassen.

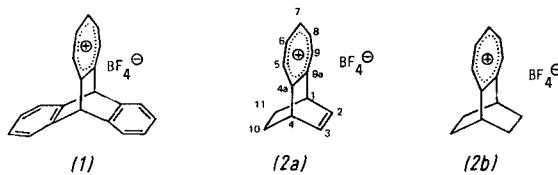
Eingegangen am 30. Oktober 1979 | Z 495a]

- [1] T. Nakazawa, I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 99, 1996 (1977); siehe auch D. N. Butler, I. Gupta, Can. J. Chem. 56, 80 (1978); T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1979, 4995.
- [2] H. Iwamura, K. Makino, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 720.
- [3] Vgl. A. F. Garito, A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7, 232 (1974).
- [4] a) M. Yoshida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1976, 3821; b) M. Yoshida, Y. Tochiaki, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, Chem. Lett. 1978, 829; c) H. Tatemitsu, B. Natsume, M. Yoshida, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1978, 3459.
- [5] H. A. Staab, H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1978, 1955.
- [6] T. H. Regan, J. B. Miller, J. Org. Chem. 32, 2789 (1967).
- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.
- [8] R. C. Wheland, E. L. Martin, J. Org. Chem. 40, 3101 (1975).
- [9] Das UV/VIS-Spektrum von (3) ist nicht solvensabhängig; S. Misumi, persönliche Mitteilung.
- [10] Diese ungewöhnlich starken Blauverschiebungen lassen sich noch nicht völlig erklären.

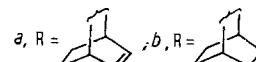
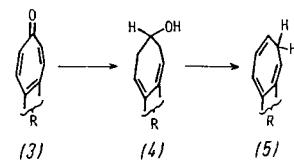
1,4-Dihydro-1,4-ethano-benzotropylium-tetrafluoroborat; Synthese und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung^[**]

Von Tomoo Nakazawa, Yoshihide Niimoto, Keiji Kubo und Ichiro Murata^[†]

Wir haben bereits früher beobachtet, daß in (1) zwischen der Tropyliumeinheit und den Benzolringen trotz minimaler Überlappung der Orbitalsysteme von Donor und Acceptor starke intramolekulare Charge-Transfer-(CT-)Wechselwirkung besteht^[1]. Im Prinzip sollte sich die aromatische Einheit als Donor durch Olefine ersetzen lassen, d. h. die Titelverbindung (2a) wäre ein aussichtsreicher Kandidat für die Prüfung auf intramolekulare π - π -Wechselwirkung zwischen weiter voneinander entfernten Gruppen. Wir berichten über Synthese und Eigenschaften von (2a) und dem Dihydro-Analogon (2b) als Vergleichsverbindung.



Reduktion des überbrückten Tropons (3a)^[2] [NaBH_4 in wäßrigem CH_3OH bei Raumtemperatur] ergab das Dienol (4a)^[3] [farblose Nadeln, $\text{Fp} = 90.5\text{--}91.5^\circ\text{C}$] in 65% Ausbeute. (4a) wurde in sein Mesylat umgewandelt [$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und Et_3N in CH_2Cl_2], das (ohne Isolierung) mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en in CH_2Cl_2 das Tropoliden-Derivat (5a)^[3] in 77% Ausbeute ergab. Anschließende Hydridabstraktion mit Tritoly-tetrafluoroborat führte in 57% Ausbeute zum Salz (2a)^[3] [farblose Nadeln, $\text{Fp} = 116\text{--}117^\circ\text{C}$ (Zers.)]. Analog wurde ausgehend von (3b) (2b)^[2] synthetisiert [farblose Plättchen, $\text{Fp} = 130.5^\circ\text{C}$ (Zers.)].



Der Strukturbeweis für (2a) und (2b) beruht auf den Spektren (Tabelle 1). Als Konsequenz der starken Wechselwirkung in einem angeregten Zustand zeigt (2a) charakteristische Absorptionen, die bei der Vergleichsverbindung (2b)^[4] fehlen (Abb. 1). Hervorzuheben im Spektrum von (2a) ist eine Bande bei 325 nm (in Acetonitril), die sich im weniger polaren Dichlormethan^[5] nach 334 nm verschiebt und damit eine CT-Wechselwirkung zwischen der Tropyliumeinheit und dem π -System des Ethylenes nahelegt^[6].

[†] Prof. Dr. T. Nakazawa, Y. Niimoto, K. Kubo, 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. Wir danken Prof. S. Ikeda, Herrn T. Ozeki und Herrn K. Yokoi für die Messung der Reduktionspotentiale.

[†] Korrespondenzautor.