

Abb. 3. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von großen, multilamellären (1b)-Polymervesikeln. ISI-40 Rasterelektronenmikroskop, Beschleunigungsspannung: 15 kV.

wendet werden. In ersten Versuchen ließen sich Mischmembranen aus polymerisierbaren und natürlichen Lipiden oder Proteinen aufbauen, die für die Untersuchung der Wechselwirkung mit Zellsystemen besonders interessant sind. Darüber hinaus können anstelle der nach der Polymerisation zu wenig flexiblen Diacetylene synthetische Lipide mit anderen polymerisierbaren Gruppen^[6] (Vinyl- und Butadien-Derivate) verwendet werden.

Arbeitsvorschrift^[7]

(4c): 10 mmol (4b)^[3d] werden mit 15 mmol POCl₃ in 25 ml CCl₄ über Nacht verschlossen aufbewahrt und anschließend 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels kocht man den Rückstand 30 min mit 50 ml Wasser, nimmt in Ether auf und kristallisiert um.

(1a): (4a)^[3d] wird mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt^[8]. 10 mmol des Säurechlorids in 10 ml CHCl₃ tropft man langsam bei 0 °C zu 5 mmol Tetraethylenglykol und 15 mmol Pyridin in 20 ml CHCl₃, röhrt ca. 12 h und arbeitet mit Ether auf.

(1b): Aus N-Methyliminodiethanol und dem Säurechlorid von (4a) wird analog zur Vorschrift bei (1a) das Amin (1d) hergestellt. Dieses quaternisiert man bei 0 °C mit CH₃Br in Aceton.

(1c): Das Säurechlorid von (4a) wird mit *N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure in CHCl₃/Pyridin durch Erhitzen zum Sieden umgesetzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus.

(2): Analog einer Arbeitsvorschrift in^[9] synthetisiertes 1,2-Bis(10,12-hexacosadiinoyl)glycerin, $F_p = 65\text{--}66^\circ\text{C}$ (Petrol-ether), wurde nach Eibl et al.^[10] mit β -Bromethylphosphor-säuredichlorid acyliert, verseift und mit Trimethylamin/ Ag_2CO_3 umgesetzt.

(3): 2-(10,12-Hexacosadiinoyl)-3-stearoylglyceriniodhydrin, $F_p = 34\text{--}36\text{ }^\circ\text{C}$ (MeOH/Ether), durch zweimalige Acylierung von rac. Glyceriniodhydrin^[11] gewonnen, wurde mit Silber-di-*tert*-butylphosphat^[12] phosphoryliert. Die Abspaltung der *tert*-Butyl-Schutzgruppen gelang mit HCl-Gas in CHCl_3 ^[12].

Eingegangen am 23. Juli 1980 [Z 614]

- [1] H. T. Tien: Bilayer Lipid Membranes. Marcel Dekker, New York 1974; A. D. Bangham, M. W. Hill, N. G. Hill, Methods Membr. Biol. 11, 38 (1974).
 [2] a) J. M. Gebicki, M. Hicks, Chem. Phys. Lipids 16, 142 (1976); W. R. Hargreaves, D. W. Daemer, Biochemistry 17, 3759 (1978); b) M. K. Jain, C. J. A. van Echtid, F. Ramirez, J. de Gier, G. H. de Haas, L. L. M. van Deenen, Nature 284, 486 (1980); c) T. Kunitake, J. Macromol. Sci.-Chem. A 13, 587 (1979); J. H. Fendler, Acc. Chem. Res. 13, 7 (1980); K. Deguchi, J. Mino, J.

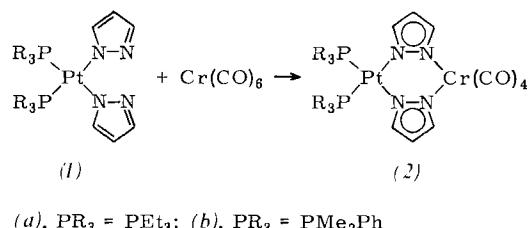
Colloid Interface Sci. 65, 155 (1978); R. A. Mortara, F. H. Quina, H. Chaimovich, Biochem. Biophys. Res. Commun. 81, 1080 (1978); d) Y. Okahata, T. Kunitake, J. Am. Chem. Soc. 101, 5231 (1979); E. Baumgartner, J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 92, 564 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 550 (1980).

- [3] a) G. Wegner, Makromol. Chem. 154, 35 (1972); R. H. Baughman, Contemp. Top. Polym. Sci. 2, 205 (1977); b) D. Day, H. Ringsdorf, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 16, 205 (1978); c) B. Tieke, G. Lieser, G. Wegner, ibid. 17, 1631 (1979); d) B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele, H. Ringsdorf, Angew. Chem. 88, 805 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 764 (1976); e) D. Naegele, H. Ringsdorf, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15, 2821 (1977).
 - [4] a) D. Day, H.-H. Hub, H. Ringsdorf, Isr. J. Chem. 18, 325 (1979); b) H.-H. Hub, B. Hupfer, H. Ringsdorf, Am. Chem. Soc., Org. Coatings Plastics Chem. Div. Prepr. 42, 2 (1980); c) H. Koch, Diplomarbeit, Universität Mainz 1980; B. Hupfer, Dissertation, Universität Mainz, voraussichtlich 1981.
 - [5] a) G. N. Patel, J. D. Witt, Y. P. Khanna, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18, 1383 (1980); b) D. R. Day, H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 180, 1059 (1979).
 - [6] K. Dorn, H. Schupp, Dissertationen, Universität Mainz, voraussichtlich 1981.
 - [7] Sämtliche Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in wasserfreien Solventien durchgeführt. Alle Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte sowie passende IR-, ¹H- und ¹³C-NMR- und FD-Massenspektren.
 - [8] F. H. Matson, R. A. Volpenheim, J. Lipid Res. 3, 281 (1962).
 - [9] F. R. Pfeiffer, C. K. Miao, J. A. Weisbach, J. Org. Chem. 35, 221 (1970).
 - [10] H. Eibl, D. Arnold, H. U. Weltzien, O. Westphal, Justus Liebigs Ann. Chem. 709, 226 (1967).
 - [11] G. H. de Haas, L. L. M. van Deenen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 951 (1961).
 - [12] P. P. M. Bonsen, G. H. de Haas, Chem. Phys. Lipids 1, 100 (1967).

Übergangsmetallkomplexe mit Pyrazolylbrücken zwischen zwei verschiedenen Metallatomen

Von *Stephen R. Stobart, Keith R. Dixon, Donald T. Eadie, Jerry L. Atwood und Michael D. Zaworotko*^[*]

Bei Übergangsmetallkomplexen mit Pyrazolylbrücken^[1] wurden bisher nur solche Beispiele strukturell charakterisiert, bei denen die Brücken gleiche Metallatome verbinden^[2]. Wir berichten über die Synthese einiger neuartiger Analoga mit verschiedenen Metallen und die Röntgen-Strukturanalyse eines dieser Komplexe.



Nach UV-Bestrahlung (Tetrahydrofuran, Schutzgas) der *cis*-Bis(pyrazolyl)platin(II)-Komplexe (*1a*) und (*1b*) in Gegenwart von Cr(CO)₆ ließen sich die gelben Verbindungen (*2a*) bzw. (*2b*) isolieren. Molybdän- und Wolfram-Analoga sowie die entsprechenden Derivate mit 3,5-Dimethylpyrazol können ähnlich synthetisiert werden^[3]. Das ¹H-NMR-Spektrum von (*2a*) (30 °C, in CD₂Cl₂) zeigt, daß die Methylgruppen der Phosphanliganden magnetisch nicht äquivalent sind; dieser Befund ist nur mit einer nicht-planaren Konformation der cyclischen Einheit konsistent und zeigt, daß die Ringinversion bei Raumtemperatur nicht schnell ist. Die Röntgenstrukturanalyse von (*2a*) bestätigt, daß der zentrale sechsgliedrige Ring Bootkonformation hat (Abb. 1).

[*] Prof. Dr. S. R. Stobart [], Prof. Dr. K. R. Dixon, D. T. Eadie
 Department of Chemistry, University of Victoria
 Victoria, British Columbia (Canada) V8W 2Y2

Prof. Dr. J. L. Atwood, M. D. Zaworotko
Department of Chemistry, The University of Alabama
Alabama 35486 (USA)

[+] Korrespondenzautor.

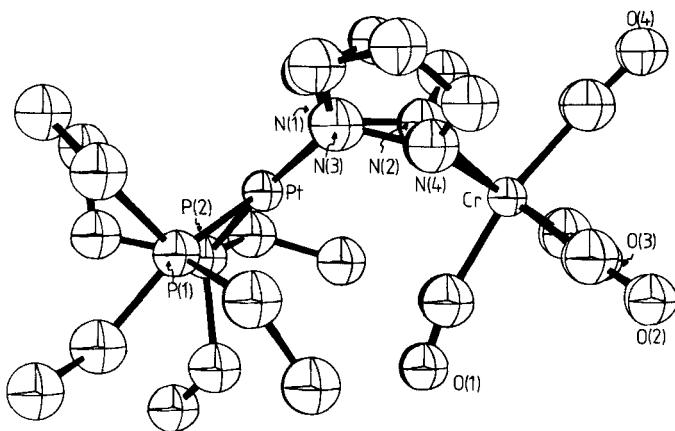


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (2a) im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]:

Pt—N(1)	2.07(2)	N(1)—N(2)	1.39(3)
N(2)—Cr	2.14(2)	Cr—N(4)	2.16(2)
N(3)—N(4)	1.38(2)	Pt—N(3)	2.05(2)
Pt—N(1)—N(2)	121(1)	N(1)—N(2)—Cr	125(1)
N(2)—Cr—N(4)	85.6(7)	Cr—N(4)—N(3)	124(1)
N(4)—N(3)—Pt	120(1)	N(3)—Pt—N(1)	84.2(7)

Diese Beobachtungen interessieren besonders deshalb, weil die bisher gewonnenen Strukturdaten ausschließlich von Verbindungen stammen, in denen jedes Metallatom die gleiche Umgebung hat. In diesen Spezies hat der zentrale Ring bemerkenswert variierte Geometrien – von der Sesselform in $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu-\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)]_2$ ^[2a] über die planare Anordnung in $[\text{Ni}(\text{NO})(\mu-\text{C}_3\text{N}_2\text{HMe}_2)]_2$ ^[2b] bis zur Bootform im Co^I-Analagon der Nickelverbindung^[2c]. Im Komplex (2a), in dem die Pyrazolylbrücken zwei verschiedene Metalle in verschiedenen Umgebungen und mit unterschiedlichen formalen Oxidationszahlen verbinden, hat der zentrale Ring die Form eines tiefen Bootes; der Pt—Cr-Abstand beträgt nur 3.69 Å. Die Fähigkeit des zweizähnigen Pyrazolylgruppen zur Bildung stark differenzierender Konformationen könnte im Zusammenhang mit elektrischen oder katalytischen kooperativen Effekten zwischen benachbarten Metallzentren von Bedeutung sein.

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 610]

- [1] S. Trofimenco, Inorg. Chem. 10, 1372 (1971); G. Minghetti, G. Banditelli, F. Bonati, Chem. Ind. (London) 1977, 123; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1851.
- [2] a) B. F. Fieselmann, G. D. Stucky, Inorg. Chem. 17, 2074 (1978); b) K. S. Chong, S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, Can. J. Chem. 57, 3090 (1979); c) ibid. 57, 3119 (1979).
- [3] Alle beschriebenen Komplexe ergaben korrekte C,H,N-Analysendaten und passende Spektren.
- [4] (2a) kristallisiert triklin, Raumgruppe P1, $a=9.564(5)$, $b=11.164(6)$, $c=14.980(8)$ Å, $\alpha=78.66(5)$, $\beta=87.61(5)$, $\gamma=65.35(4)^\circ$, $U=1424$ Å³, $\rho_{\text{her}}=1.70$ g cm⁻³, $Z=2$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=56.9$ cm⁻¹, 4406 unabhängige Reflexe mit $10 \geq 3\sigma(I)$, Graphit-Monochromator ($2\theta \leq 50^\circ$), Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer. Anwendung des MULTAN-Programms erleichterte die Bestimmung der Koordinaten von Pt und Cr. Vollmatrix-Kleinstequadrat-Verfeinerung führte schließlich zu $R=0.088$.

Aufrechte, unsymmetrische Koordination in einem Cyclopropenyl-Nickel-Komplex: Synthese und Struktur von $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Von Carlo Mealli, Stefano Midollini, Simonetta Moneti und Luigi Sacconi*

Eine unsymmetrische Koordination des Cyclopropenylium-Ions ist bisher nur für $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Pt}(\text{Ph}_3)_2]\text{PF}_6$ bekannt^[1].

* Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. C. Mealli, Dr. S. Midollini, Dr. S. Moneti
Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università,
Laboratorio CNR
39 Via J. Nardi, I-50132 Firenze (Italien)

C_3Ph_3^+ bildet hier ein gleichschenkliges Dreieck mit einer längeren (1.58 Å) und zwei kürzeren (1.39 Å) Seiten. Das PtP_2 -Fragment ist zur Basis hin verschoben, und diese liegt nahezu in einer Ebene mit der PtP_2 -Einheit („in-plane“-Konformation).

Uns gelang die Synthese des analogen Nickelkomplexes $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (1), dessen Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß die C_3Ph_3^+ -Einheit in bisher nicht bekannter Art unsymmetrisch an das Metall koordiniert ist (Abb. 1)^[2].

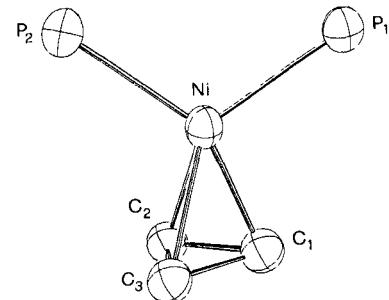
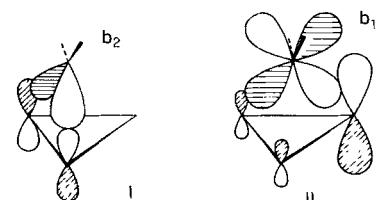


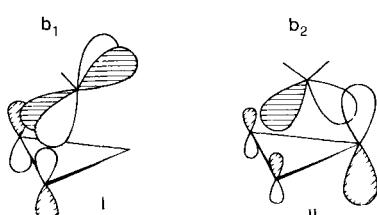
Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Gerüstes des Komplexkations in (1). Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ni—P1 = 2.242(4), Ni—P2 = 2.234(4), Ni—C1 = 1.91(1), Ni—C2 = 2.02(1), Ni—C3 = 2.07(1), C1—C2 = 1.46(2), C1—C3 = 1.44(2), C2—C3 = 1.34(2), P1—Ni—P2 = 107.4(2), C1—Ni—C2 = 43.7(5), C1—Ni—C3 = 42.1(5), C2—Ni—C3 = 38.4(4), C1—C2—C3 = 61.4(8), C1—C3—C2 = 63.4(9), C2—C1—C3 = 55.2(8).

Auch in diesem Komplex bildet das Cyclopropenylion ein gleichschenkliges Dreieck, jedoch ist die Basis (1.35 Å) hier kürzer als die beiden Seiten (1.43 Å). Das Nickelatom ist von den Kohlenstoffatomen der Basis 2.02 bzw. 2.07 Å, von dem an der Spitze des Dreiecks aber nur 1.91 Å entfernt. Die Ebene des NiP_2 -Fragments bildet mit der Basis des Dreiecks nahezu einen rechten Winkel (84.09°). Diese „aufrechte“ („upright“) Konformation ist von der des Platinkomplexes grundverschieden.

Die Bindungsverhältnisse in den beiden Komplexen können erklärt werden, wenn man die Wechselwirkung der b_1 - und b_2 -Orbitale der MP_2 -Fragmente (hauptsächlich d_{xz} und d_{yz} -Orbitale) mit den beiden π -Orbitalen des Cyclopropenylions als wesentliche bindende Wechselwirkung ansieht^[3].



Im Platinkomplex hat das b_2 -Orbital eine günstige Anordnung für die bindende Wechselwirkung mit dem antibindenden π^* -Orbital I des Cyclopropenylions, während fast keine Überlappung zwischen b_1 und II möglich ist.



Im Nickelkomplex ist die Situation umgekehrt. Aufgrund der 90° -Drehung des NiP_2 -Fragmentes wie auch der sehr kurzen Bindung zwischen Ni- und apikalem C-Atom ist die