

Abb. 1. a) Struktur von (1) im Kristall, ORTEP-Zeichnung. Mn—Hg 264.0(7), Hg—Hg 288.8(2), Mn—C(CO) 176(7) und 179(8), Mn—C(Cp) 209(9) bis 218(5), Mittel 212.4 pm; Mn—Hg—Mn 157.2, Hg—Mn—Hg 66.2(2), Hg—Mn—C(CO) 74(2) und 118(2), C(CO)—Mn—C(CO) 87(3)°. Kristalldaten: tetragonale Raumgruppe $I4_1$, $a = 1595.9(2)$, $c = 768.3(1)$ pm, $V = 1956.8 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, ρ (ber.) 2.64 g cm⁻³, Mo_K α -Strahlung, 986 unabhängige Reflexe (bis $\Theta = 30^\circ$), $R = 0.099$ (Mn und Hg anisotrop, C und O isotrop). b) Projektion von (1) senkrecht zur Molekülebene, zwei Mn-Atome ohne Liganden gezeichnet.

Ein planarer Hg₄-Ring wird auch in der Legierung Na₃Hg₂ beobachtet^[7]. Die Hg₄-Einheit hat hier D_{2h}-Symmetrie; die Hg—Hg-Abstände betragen 296 und 301 pm. Nach einer bindungstheoretischen Behandlung dieses Systems durch Corbett^[8] ist die tatsächliche negative Ladung geringer als formal in Hg₄⁶⁻.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen erfolgen unter Luftausschluß. Zu 2.4 g (7.9 mmol) K[(η^5 -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂GeH₃], gelöst in 50 mL Wasser, tropft man unter Rühren eine Lösung von 5.4 g (20 mmol) HgCl₂ in 100 mL Wasser. Nach 30 min extrahiert man die graue Suspension mehrfach mit Ether, trennt die rote Etherphase über Na₂SO₄ und engt bei vermindertem Druck ein. Der rote, ölige Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Bei ca. -25 °C kristallisieren dunkelrote Nadeln von (1) (1.7 g, 1.1 mmol, 55%, analysenrein). $F_p > 160^\circ\text{C}$ (Zers.); IR-Spektrum: $\nu(\text{CO}) = 1905$, 1863 cm⁻¹ (in CH₂Cl₂). – Aus der Mutterlauge kann nach weiterem Einengen und Abkühlen gleichfalls dunkelrotes (2) (50 mg, 0.08 mmol, 1%) gewonnen werden.

Eingegangen am 6. Januar 1981 [Z 834]

[1] W. Gäde, E. Weiss, Chem. Ber., im Druck.

[2] W. Gäde, E. Weiss, J. Organomet. Chem., im Druck.

[3] Wir danken Dr. Kopf für Kristallmessungen.

[4] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 99, 2090 (1977).

[5] R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1965.

[6] M. L. Katcher, G. L. Simon, Inorg. Chem. 11, 1651 (1972).

[7] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, Acta Crystallogr. 7, 277 (1954); E. J. Dewell, N. C. Baenziger, ibid. 8, 705 (1955).

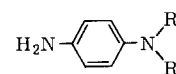
[8] J. D. Corbett, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 81 (1969).

Farbige, unsymmetrische und lichtzersetzliche Vesikelmembranen^[**]

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Herbert Bartsch und Detlev Fritsch^[*]

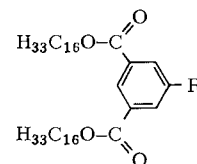
Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

Vesikel ermöglichen in wäßriger Lösung im Idealfall die Lokalisierung von drei Reaktionskomponenten: im hydrophoben Membraninneren und den beiden Wasservolumina innerhalb und außerhalb der Zellen^[1]. Diesen drei Reaktionsräumen lassen sich zwei Reaktionszentren an den Membranoberflächen hinzufügen, wenn Amphiphile mit reaktiven Kopfgruppen verwendet werden. Ein erstes Beispiel dafür waren monoschichtige, redoxaktive Bipyridinium-Membranen^[2]. Hier berichten wir zum erstenmal über doppelschichtige Vesikelmembranen mit Phenylendiamin- und Benzoldiazonium-Kopfgruppen, deren äußere Oberfläche durch Kupplungsreaktionen vielfältig modifiziert werden kann (Farbstoffentwicklung der Farbphotographie; Diazotypie).



(1a), R = n-C₁₄H₂₉

(1b), R = n-C₁₆H₃₃



(2a), R = NH₂

(2b), R = N⁺(CH₃)₃ I⁻

(2c), R = N₂⁺ BF₄⁻

Die Phenylendiamin-Derivate (1a) und (1b) wurden durch Dialkylierung von p-Aminoacetanilid mit n-Bromtetradekan bzw. n-Bromhexadecan in Dimethylformamid und anschließende saure Hydrolyse gewonnen (Ausb. 70%). (2a) war aus 5-Aminoisophthalsäure-dimethylester durch Umesterung mit n-Hexadecanol in Gegenwart von Titan(IV)-butylalkoholat zugänglich (Ausb. 35%). Die freie Aminogruppe wurde entweder mit Methyljodid in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Tridodecylamin zu (2b) permethyliert (Ausb. 40%) oder in einem CH₂Cl₂/H₂O-Zweiphasensystem mit HBF₄/NaNO₂ zu (2c) diazotiert (Ausb. 50%).

Die Produkte (1a, b) und (2a-c) sind in Wasser schwerlöslich, wäßrige Suspensionen klären sich aber bei Ultraschallbehandlung (Ultrasonics Sonicator W 220 F, Stufe 3-4). Die Lösungen von (1a, b) färben sich während der Beschallung an Luft rasch rot (Radikalbildung), weshalb sie unter Inertgas bei pH = 3-5 hergestellt wurden. Die wäßrigen Lösungen der Diazonium-Verbindung (2c) sind oberhalb pH = 2 instabil; unter N₂-Entwicklung fällt ein Festkörper aus. Bei pH = 1-2 tritt überraschenderweise keine Hydrolyse der Estergruppierungen auf, vielmehr sind die Vesikel aus (2c) jetzt tagelang stabil. Auch die aus (2b) gebildeten Vesikel sind sowohl im sauren als auch im neutralen Medium mehrere Tage unzersetzt haltbar.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der beschallten Suspensionen von (1a, b) und (2b, c) zeigen sphärische

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

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

Strukturen von 200–1000 Å Durchmesser. Durch Zugabe von Uranylacetat bei der Beschallung von Vesikellösungen aus (1b) wird auch das Vesikelinnere geschwärzt. Die Schichtdicke der nichtangefärbten Membran wurde zu 50–100 Å abgeschätzt. Interessanterweise erhält man neben Aufnahmen der Vesikel mit der üblichen statistischen Größenverteilung (Abb. 1, oben) ($\Phi = 250\text{--}1000\text{ Å}$) auch solche, die einheitlich nur Mikrovesikel ($\Phi = 250\text{--}300\text{ Å}$) zeigen (Abb. 1, Mitte). In Lösungen von (1a) beobachteten wir auch „große“ Vesikel mit rissiger Oberfläche, aus denen sich Mikrovesikel ablösten (Abb. 1, unten). Diese Aufnahmen erinnern an die von Fox lichtmikroskopisch nach-

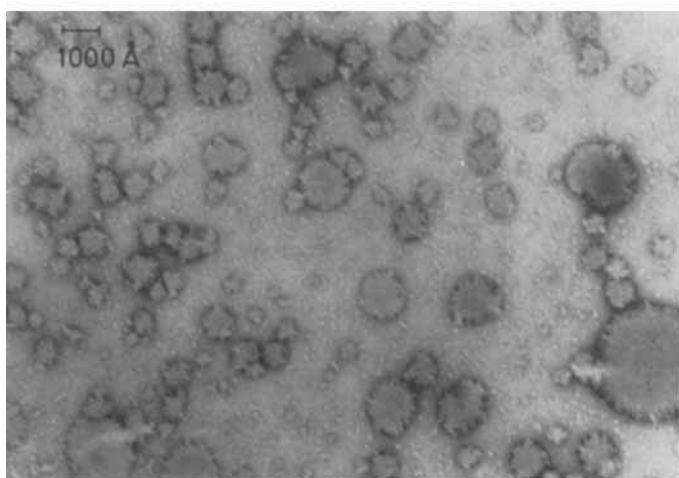
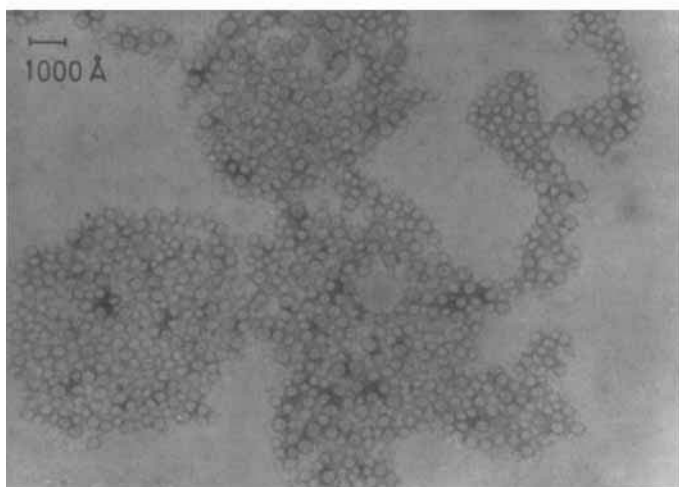
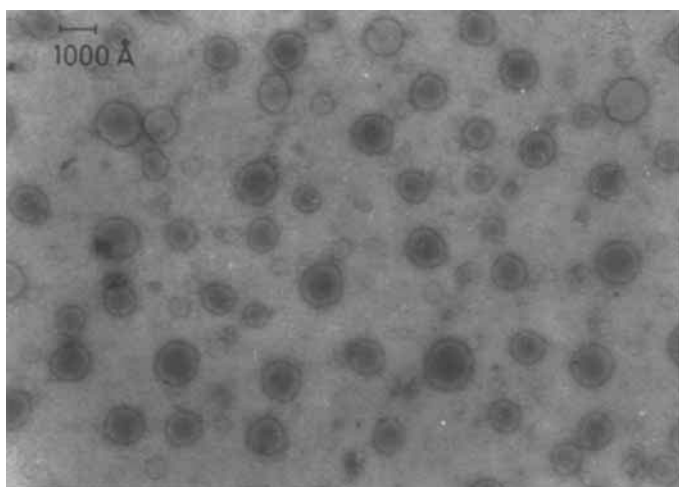


Abb. 1. Verschiedene Erscheinungsformen der Vesikel (siehe Text) aus (1b) (oben und Mitte) und (1a) (unten). Elektronenmikroskopische Vergrößerung: 40000mal; kontrastiert mit Uranylacetat.

gewiesenen „Knospungen“ von Microsphären^[3], die als Modell der biologischen Zellteilung gelten.

Versetzt man die wäßrige Lösung von (1) mit Iod und Phenol, so bildet sich innerhalb von Sekunden der blaue Indoanilinfarbstoff an der äußeren Membranoberfläche, während die innenliegenden Phenylendiaminreste auch innerhalb von 2 h kaum reagieren^[4]. Auf diese Weise sind stabile, lösliche Vesikel mit einer oxidierten, farbigen äußeren Oberfläche und einer noch im reduzierten Zustand vorliegenden inneren Oberfläche zugänglich. Unseres Wissens sind dies die ersten nicht-biologischen Zellen mit einer unsymmetrischen Doppelschichtmembran (BLM). Auf ähnliche Weise ließen sich Benzoldiazonium-Vesikel aus (2c) mit 7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure an der äußeren Oberfläche umsetzen, wobei die gefärbten Vesikel ausfallen; bei nur 5proz. Umsatz bleiben sie in Lösung.

Schließlich lassen sich die Benzoldiazonium-Vesikel auch mit sichtbarem Licht zersetzen und ausfällen. Setzt man der vesikulären Lösung von (2c) (ca. 10^{-4} M) Spuren von 5,10,15,20-Porphin-tetrakis(9-decensulfonsäure)^[5] (ca. 10^{-7} M) als Sensibilisator zu, so fallen die Vesikel bei Bestrahlung mit einer 60 W-Wolframlampe innerhalb von 10 min quantitativ aus, wobei die Diazoniumsalze sich in Chlorbenzol-Derivate umwandeln. Im Dunkeln zersetzt sich die gleiche Lösung nur langsam (15%/d).

Eingegangen am 26. Januar 1981 [Z 835]

- [1] J.-H. Fuhrhop, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 792 (1980).
- [2] E. Baumgartner, J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 92, 564 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 550 (1980).
- [3] S. W. Fox, Naturwissenschaften 56, 1 (1969).
- [4] Die selektive Reaktivität der äußeren Membranoberflächen wurde durch Messungen von Differenzspektren der vollständig umgesetzten Verbindungen in organischen Lösungsmitteln [Ethanol/Wasser $\approx 20:1$ für (1a, b), Chloroform/Methanol $= 4:9$ für (2c)] und in vesikulär-wäßriger Lösung nachgewiesen. Mehrere unabhängige Messungen ergaben gute Reproduzierbarkeit dieser Spektren.
- [5] J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 2058.

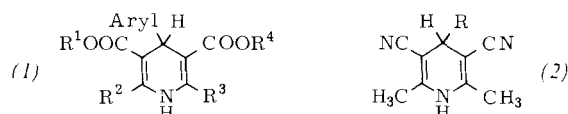
4,4-Disubstituierte 1,4-Dihydropyridine durch intramolekulare Addition von Carbanionen an Pyridine

Von Siegfried Goldmann^[*]

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

1,4-Dihydropyridine weisen eine analgetische^[1a] und vor allem eine coronardilatierende und hypotensive Wirkung^[1b,c] auf.

Bisher waren – durch Hantzsch-Synthese oder durch Addition von Carbanionen an Pyridine^[2] – nur in 4-Position monosubstituierte 1,4-Dihydropyridine wie (1) und (2)



zugänglich^[1c]. Erfollos blieben bis heute die Versuche zur Herstellung 4,4-disubstituierter Derivate^[3]: Weder gelingt die Hantzsch-Synthese mit Ketonen^[4a], noch die Addition von Nucleophilen an 4-substituierte Pyridine^[4b].

[*] Dr. S. Goldmann
Chemisch-wissenschaftliches Labor Pharma der Bayer AG
Postfach 10 17 09, D-5600 Wuppertal 1