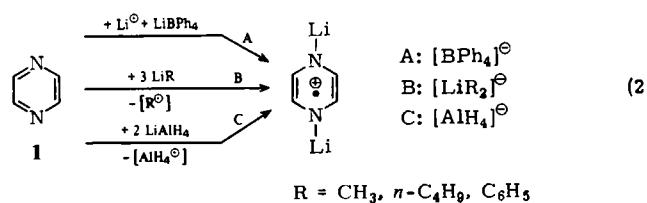


vollständige Reduktion würde zu einer ungünstigen Elektronenkonfiguration führen^[8]; die intermediären Radikalionen sind dementsprechend mit stationären Methoden nachweisbar (ESR, UV). Mit den Heterocyclen 1, Chinoxalin 2 und 4,4'-Bipyridyl 3 als Substraten der Elektronen-transfer-Reaktion mit LiAlH₄ fanden wir nun eine bemerkenswerte Ambivalenz der Metallkoordination.

1 reagiert sowohl mit LiAlH₄ als auch mit LiR unter Elektronenübertragung zu radikalischen „Tripel-Ionen“^[12] mit zwei koordinierten Li-Ionen.



Im Gegensatz dazu lagern die Radikalationen 2⁺ und 3⁺ nicht Li⁺, sondern H₂Al⁺ an. Die ESR-Parameter dieser Radikalkomplexe (Tabelle 1) stimmen gut mit denen der entsprechenden Dimethylaluminium-Spezies überein^[10].

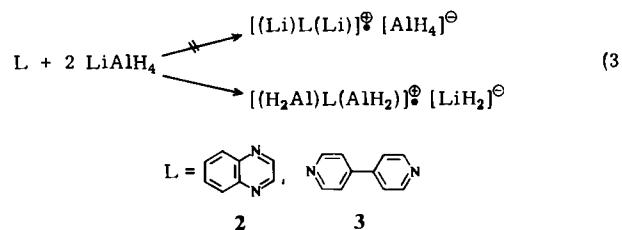
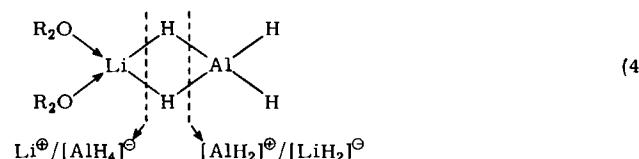


Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten a , [mT] von Organoaluminium-Radikalkomplexen.

| $[2(\text{AlX}_3)_2]^{\bullet}$ $X = \text{H} \quad X = \text{CH}_3, [\text{I}]$ | $[3(\text{AlX}_3)_2]^{\bullet}$ | |
|---|---------------------------------|-------------------------------|
| | $X = \text{H}$ | $X = \text{CH}_3, [\text{I}]$ |
| a_{N} | 0.618 | 0.611 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.380 | 0.368 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.120 | 0.120 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.120 | 0.120 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.238 | 0.203 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.028 | — |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.347 | 0.352 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.099 | 0.096 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.198 | 0.192 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | 0.149 | 0.128 |
| $a_{\text{H}_2\text{Al}}$ | < 0.020 | — |

Das ambivalente Koordinationsverhalten von LiAlH₄ ist auf die Struktur dieser Verbindung in Lösung zurückzuführen; eine Anordnung wie in (4) bietet zwei plausible Möglichkeiten für polare Dissoziation.



Während reduzierte Pyrazine wie 1 zur Bildung von Ionenpaaren oder Tripel-Ionen mit Alkalimetall-Ionen neigen^[12], kennt man von den weniger basischen Radikalionen 2⁺ und 3⁺ keine entsprechenden Komplexe. Bei der Elektronenübertragung mit LiAlH₄ bevorzugen sie dementsprechend die stärker koordinierenden^[10] H₂Al⁺-Ionen.

Eingegangen am 2. Oktober 1981 [Z 990]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 298–304

- [1] J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; siehe auch *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 15, S. 26; Nr. 30, S. 38.
- [8] W. Kaim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 599.
- [10] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 325, 337.
- [11] W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 2; Z. *Naturforsch. B* 36 (1981) 1110; *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) C 17.
- [12] Siehe S. A. Al-Baldawi, T. E. Gough, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2059.

Rotation von polymerisierten Vesikeln im elektrischen Wechselfeld**

Von Hans-Henning Hub, Helmut Ringsdorf und Ulrich Zimmermann*

Suspendierte Zellen rotieren im elektrischen Wechselfeld bei bestimmten Frequenzen^[1a]. Die Frequenzbereiche, in denen Rotation aller suspendierten Zellen beobachtet wird, sind art- und membranspezifisch (z. B. für Mesophyll-Protoplasten von *Avena sativa* 20–40 kHz, Erythrozyten 100–200 kHz, Hefezellen 140–180 kHz, permanente Zelllinien 30–40 kHz, Pronase-behandelte pflanzliche Protoplasten und Erythrozyten 1 MHz). Die Rotation (etwa 1 Umdrehung/s) hängt vom Quadrat der Feldstärke ab^[1b]. Theoretisch läßt sie sich auf eine Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen in benachbarten Zellen zurückführen, wobei maximale Kopplung zwischen den benachbarten Dipolen bei einer gegenseitigen Orientierung von 45° auftritt^[1b]. Daher sollte Rotation einer freien Zelle, die weit genug von Elektroden und anderen Zellen entfernt ist, nicht möglich sein (siehe aber^[1c]). Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Zellen erzeugt ein Drehmoment, das im zeitlichen Mittel von Null verschieden ist. Das maximale Drehmoment tritt bei $\omega\tau = 1$ auf (τ : Relaxationszeit des Dipolaufbaus, ω : Winkelfrequenz). Zu höheren und niedrigeren Frequenzen hin sollte deshalb nach der Theorie der Anteil rotierender Zellen stetig abnehmen.

Unsere Untersuchungen an Erythrozyten, pflanzlichen Protoplasten und permanenten Zelllinien zeigten aber, daß im Frequenzbereich 70–140 MHz Rotation von Zellen induziert werden kann. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment läßt sich unter anderem durch die Annahme erklären, daß dem Dipolaufbau in der biologischen Zelle verschiedene Relaxationsmechanismen zugrundeliegen. Dipole können durch Orientierung der Phospholipide und/oder Proteine in der Membran oder aber durch Ladungstrennung an der Membran induziert werden. Für den letztgenannten Mechanismus kann die Relaxationszeit τ berechnet werden^[3].

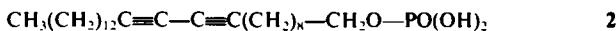
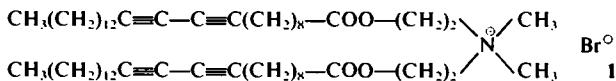
Systeme wie z. B. polymerisierte Diin-Lipidvesikel (Lipid 1 oder 2), die homogen aufgebaut und bei denen die Komponenten fixiert sind, sollten deshalb nur noch einen

[*] Prof. Dr. U. Zimmermann
Arbeitsgruppe Membranforschung am Institut für Medizin
der Kernforschungsanstalt
Postfach 1913, D-5170 Jülich

Dr. H. H. Hub, Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 160 an U. Z.) unterstützt. Wir danken Dr. I. Bräutigam und Dr. G. Pilwat, KFA Jülich, für Diskussionsbeiträge.

Frequenzbereich für die maximale Rotation zeigen, da Dipole nur über Ladungstrennung aufgebaut werden können.



Monomere Diin-Lipidvesikel^[4], die in destilliertem Wasser bei 70 °C präpariert und anschließend polymerisiert wurden, setzten wir zwischen zwei parallel angeordneten zylindrischen Elektroden, die auf einen Objektträger aufgeklebt waren, einem Wechselfeld von 100 kHz aus. Aufgrund der Inhomogenität des Feldes wandern die Vesikel in Richtung der höheren Feldstärke (in Richtung der Elektroden), wobei sie sich aufgrund der Anziehungskräfte der durch das Feld induzierten Dipole in „Perlenketten“ anordnen^[11]. Durch Bildung vieler paralleler Liposomenketten erreicht man, daß sich viele der Vesikel in einer 45°-Position zueinander befinden. Rotation der Vesikel wird im Frequenzbereich 1–4 MHz beobachtet; oberhalb bis 170 MHz und unterhalb bis 10 kHz wurde in Einklang mit der Theorie keine Rotation beobachtet (minimale Ausgangsspannung des Hochfrequenzgenerators 3–5 V, Elektrodenabstand 100 µm). Im Frequenzbereich 40–70 MHz konnten aufgrund von Resonanzen im experimentellen Aufbau keine Experimente durchgeführt werden.

Die Theorie^[31] fordert, daß die Frequenz für die Rotation aller Vesikel sich zu höheren Werten verschiebt, wenn die intra- und/oder extravesikuläre Leitfähigkeit der Vesikel erhöht wird. Polymerisierte Vesikel, die in 10⁻³ M KCl-Lösung präpariert und inkubiert wurden, zeigten die erwartete Verschiebung zu höheren Frequenzen (7–15 MHz). Im gesamten übrigen, experimentell zugänglichen Frequenzbereich wurde keine Rotation beobachtet. Bei weiterer Erhöhung der intravesikulären KCl-Konzentration auf 10⁻² M KCl wurde überhaupt keine Rotation mehr gefunden. Ursache dafür ist, daß die Membranen permeabel werden, so daß keine Ladungstrennung möglich ist.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Rotation, die für verschiedene Zellspezies im Bereich von 20 kHz bis 3 MHz gefunden wird, mit größter Wahrscheinlichkeit auf einer Ladungstrennung beruht. Die Rotation von Zellen im 100 MHz-Bereich muß deshalb auf die Orientierung von Dipolen in der Membran oder auf das Entstehen von Drehfeldern zurückgehen. Wenn es über die Verwendung von künstlichen Lipidvesikeln verschiedener Zusammensetzung und Fluidität gelingen sollte, die jeweils spezifischen Frequenzen für die Orientierung dieser Komponenten im Hochfrequenzbereich zu ermitteln und zuzuordnen, könnte die *Bestimmung des Rotationsspektrums eine wichtige Nachweismethode in der Zell- und Membranforschung* werden. Der experimentelle Befund, daß bei erhöhter Membranpermeabilität keine Rotation auftritt, kann erklären, daß bisher eine elektrisch induzierte Fusion bei monomeren Vesikeln nur vereinzelt und nicht reproduzierbar beobachtet wurde. Bei permeablen Membranen kann die Durchbruchsspannung der Membran nicht mehr erreicht werden, so daß die Fusion nicht ausgelöst wird. Für die elektrische Fusion ist deshalb das Auftreten der Rotation im Wechselfeld ein experimentell leicht prüfbares Kriterium für die Intaktheit von biologischen und künstlichen Membranen.

- [1] a) U. Zimmermann, J. Vienken, G. Pilwat, *Z. Naturforsch. C* 36 (1980) 173; b) C. Holzapfel, J. Vienken, U. Zimmermann, *J. Membr. Biol.* im Druck.
- [2] H. A. Pohl, J. S. Crane, *Biophys. J.* 11 (1971) 711.
- [3] E. Jeltsch, U. Zimmermann, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 6 (1979) 349.
- [4] D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 325; H. H. Hub, B. Hupfer, H. Koch, H. Ringsdorf, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 15 (1981) 701.

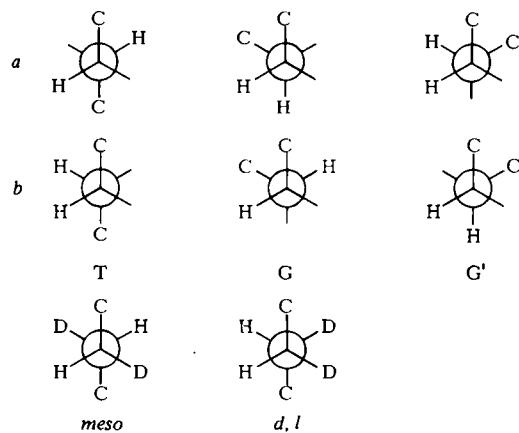
Das Konformeren-Gleichgewicht der niederen Alkane**

Von Gerd Schrumpf*

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

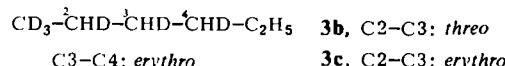
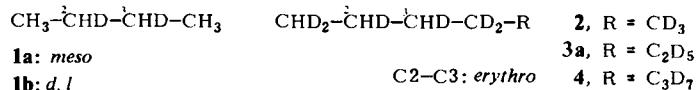
Bisher ist nur in der Gasphase durch Elektronenbeugungsmessungen nachgewiesen worden, daß das *trans*-Konformer des Butans stabiler als die beiden *gauche*-Konforme ist^[1]. Wir haben nun durch NMR-Spektroskopie gezeigt, daß dies auch in Lösung der Fall ist.

Die ¹H-NMR-Spektren von 1,2-disubstituierten Ethanen ergeben bei Raumtemperatur für die vicinalen Protonen an der zentralen CC-Bindung zwei Kopplungskonstanten (Spinsystem des Typs AA'BB'^[2a]), die aber (trotz der Regel $J_1 > J_2$ ^[2b]) nicht ohne zusätzliche Annahmen zugeordnet werden können.



Schema 1

In *meso*-[2,3-D₂]Butan **1a**^[3a] ist die vicinale Kopplungskonstante eindeutig dem Protonenpaar *a* zugeordnet (Schema 1).



Das Spinsystem von **1a** ist vom Typ [A₃B]^[4] mit einer Vielzahl von Übergängen. Eine präzise Analyse ist nur unter Verwendung der Signale im Methylen-Bereich möglich, da nur hier die Liniendichte genügend klein ist, um ein-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Schrumpf
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.