

colinear mit der C—H-Bindung ist; sie wird durch sterische Effekte wenig beeinflußt^[10], und es wird nicht zwischen cyclischen und acyclischen Kohlenwasserstoffen unterschieden.

Eingegangen am 6. August 1981 [Z 43]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 606–615

- [1] E. Zadok, Y. Mazur, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [2] E. Zadok, D. Amar, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6369.
- [3] Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2141.
- [6] D. Tal, E. Keinan, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 502.
- [10] P. Andersen, A. C. Lunz, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5842, 5851.

Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen durch einen synthetischen Metallkomplex-Carrier

Von Hiroshi Tsukube*

Obwohl der Transport von Anionen von Aminosäuren, ATP und anderen Verbindungen durch Membranen biologisch wichtig ist, und obwohl man weiß, daß er auch für die Entwicklung von Trennverfahren von Bedeutung sein kann, sind nur wenige künstliche Carrier für den selektiven Transport derartiger anionischer Spezies bekannt^[3,4]. Wir berichten hier über Übergangsmetallkomplexe des makrocyclischen Polyamins 1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan(tbcyclen), die sich als Carrier für den selektiven aktiven Transport von Aminosäure-Anionen eignen^[6]. Von Vorteil ist, daß tbcyclen leicht hergestellt werden kann, daß seine Metallkomplexe Substrate koordinieren können, und daß die Benzylgruppen das Carrier-System hydrophobieren.

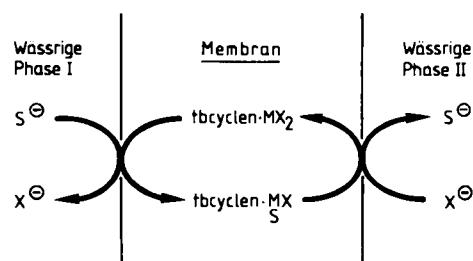


Fig. 1. Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen (Substrat-Anion S^-) durch eine Membran (schematisch); M = Metall-Ion, X^- = Antiport-Anion, tbcyclen = 1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan.

Einige Aminosäure-Anionen wurden mit diesen Metallkomplex-Carriern gegen einen Konzentrationsgradienten über einen Anionenaustausch-Mechanismus transportiert^[4] (Fig. 1, Tabelle 1). Selektivität und Effizienz des Transportsystems ließ sich über die Natur des Liganden sowie über die Art des Metallions und des „Antiport-Anions“ steuern:

- tbcyclen-CuCl₂ weist als Carrier eine andere Selektivität auf als die früher beschriebenen Kupferkomplexe und die lipophilen organischen Carrier^[4]. Dies deutet darauf hin, daß die Art der Koordination und die lipophilen Eigenschaften des Liganden das Transportverhalten wesentlich beeinflussen.
- tbcyclen-CuCl₂ und -CoCl₂ fördern den aktiven Trans-

port von Aminosäure-Anionen besser als der entsprechende NiCl₂-Komplex.

- Der Einfluß des Antiport-Anions zeigt sich darin, daß Cl⁻ effektiver ist als ClO₄⁻ oder SCN⁻.

Tabelle 1 (Auszug). Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen unter Beteiligung von Metallkomplex-Carriern. Anfangskonzentrationen: Wässrige Phase I: 0.250 mmol Substrat in 5 mL 0.05 N NaOH. Wässrige Phase II: 0.250 mmol Substrat und 5.0 mmol KCl (Salz des Antiport-Anions) in 5 mL 0.05 N NaOH. Membran: 0.056 mmol Metallkomplex-Carrier in 12 mL CHCl₃.

Substrat	Antiport-Anion	Wässr. Phase I	Substratverteilung im Gleichgewicht [mmol] [a]	Wässr. Phase II
<i>tbcyclen-CoCl₂-System</i>				
Bz-Gly	Cl ⁻	0.140	0.013	0.347
<i>tbcyclen-NiCl₂-System</i>				
Bz-Gly	Cl ⁻	0.166	0.051	0.283
<i>tbcyclen-CuCl₂-System</i>				
Bz-Gly	—	0.211	0.078	0.211
Bz-Gly	Cl ⁻	0.144	0.026	0.330
Bz-Gly	ClO ₄ ⁻	0.201	0.033	0.266
Bz-Gly	SCN ⁻	0.226	0.014	0.260
Bz-Ala	Cl ⁻	0.057	0.006	0.437
Bz-Gly-Gly	Cl ⁻	0.161	0.004	0.335
Bz-Glu	Cl ⁻	0.077	0	0.423
Bz-Val	Cl ⁻	0.105	0.040	0.355

[a] 24 h nach Beginn des Versuchs spektroskopisch bestimmt. Bz = Benzoyl.

Der hier diskutierte Metallkomplex-Carrier könnte als einfaches Modell für den biologischen Transport dienen; daneben ist er als Prototyp für ein System zur Trennung von Anionen durch Membranen zu betrachten.

Eingegangen am 29. Juni 1981 [Z 49]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 575–581

- [3] J. P. Behr, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6108.
- [4] K. Maruyama, H. Tsukube, T. Araki, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2001; *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] M. C. Styka, R. C. Smiercak, E. L. Blinn, R. E. Desimone, J. V. Passariello, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 82, zit. Lit.

Elektrochemische Reduktion von [2.2]Paracyclophan

Von Rodolphe Jund, Paul Lemoine und Maurice Gross*

[2.2]Paracyclophan hat eine höhere Basizität als andere Cyclophane^[6], und sein Reduktionspotential $E_{1/2}$, das bisher nur indirekt bestimmt werden konnte (-3.05 ± 0.12 V vs. SCE), ist erwartungsgemäß negativer^[1]. Im System *N,N*-Dimethylformamid (DMF)/Tetrabutylammonium-perchlorat gelang es uns, $E_{1/2}$ bei 20 °C mit einer Quecksilber-Tropfelektrode direkt zu messen: $E_{1/2} = -3.00 \pm 0.05$ V vs. SCE. Versuche, das Reduktionspotential von Benzol unter den gleichen Bedingungen zu bestimmen, scheiterten selbst bei -35 °C. Die Reduktion des [2.2]Paracyclopans läßt sich auch cyclovoltammetrisch studieren. Während bei geringem Spannungsvorschub (5–20 V/s) kein anodischer Peak zu beobachten ist, gelingt dies bei einem Spannungsvorschub > 50 V/s (Fig. 2). Dies deutet darauf hin, daß die reduzierte Spezies sehr schnell zerfällt.

[*] Dr. H. Tsukube
Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science
Okayama University, Okayama 700 (Japan)

[*] Prof. Dr. M. Gross, Prof. Dr. P. Lemoine, Dr. R. Jund
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
E.R.A. au C.N.R.S. 468, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

Die Zahl der bei der Reduktion übertragenen Elektronen konnte nicht durch potentiostatische Coulometrie ermittelt werden, doch ergab der Vergleich der Höhen der

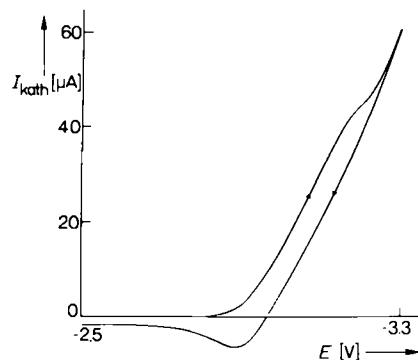


Fig. 2. Cyclovoltammogramm von [2.2]Paracyclophane ($7 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Solvens: DMF. Leitsalz: Tetrabutylammonium-perchlorat (0.2 mol/L). Elektrode: Quecksilber. Spannungsvorschub: 100 mV/s. Spannungsspannung zwischen -2.5 und -3.3 V (vs. SCE).

polarographisch bestimmten Reduktionswelle von [2.2]Paracyclophane und denen „ähnlicher“ Verbindungen (Naphthalin, Phenanthren, Anthracen), daß die Reduktion eine Zweielektronen-Übertragung ist. Zwar sind die experimentellen Ergebnisse in Einklang mit der Hypothese, bei der elektrochemischen Reduktion von [2.2]Paracyclophane entstehe ein Diradikal – auch die Bildung des 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophans bei der Bromierung spricht dafür^[2, 10] –, doch ist das Auftreten eines Dianions nicht auszuschließen.

Eingegangen am 29. Mai 1980,
in veränderter Fassung am 24. Februar 1982 [Z 53]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 654–659

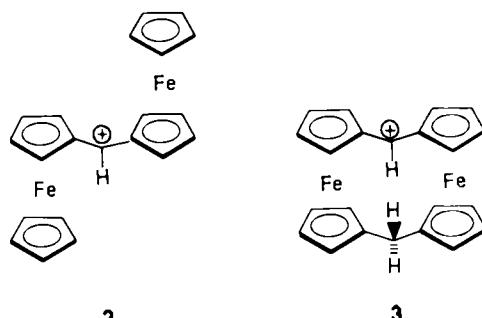
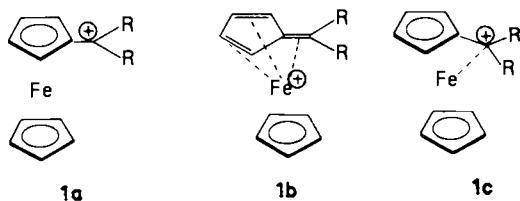
- [1] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, C. Wylder, *Angew. Chem.* 88 (1976) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 552.
[2] F. Gerson, W. B. Martin Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1883.
[6] T. Sato, K. Torizuka, M. Shimizu, Y. Kurihara, N. Yoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2420.
[10] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1365.

Einfluß konformativer Starrheit auf die Stabilisierung von α -Ferrocenyl-Carbokationen: Ein *cis*-fixiertes Diferrocenylcarbenium-Ion

Von Ulrich T. Mueller-Westerhoff*, Adel Nazzal,
Wolfram Prössdorf, James J. Mayerle
und Russell L. Collins

Die Stabilität von α -Ferrocenylcarbenium-Ionen **1** wurde durch Beteiligung von Strukturen wie **1b** und **1c** erklärt. Nach einer genauen Strukturbestimmung ist das Ferrocenyl(diphenyl)carbenium-Ion **1**, $R = C_6H_5$, am besten durch **1c** zu beschreiben^[7]. Cais et al. fanden^[8], daß das Tetrafluoroborat des Diferrocenylcarbenium-Ions in der *trans*-Konformation **2** kristallisiert; die beiden Ferrocen-Einheiten, die nicht verzerrt sind, neigen sich in Richtung des positiv geladenen zentralen C-Atoms. Es ist jedoch unklar, ob diese Struktur von Packungseffekten im Kristall

herrührt, oder ob in ihr optimale Stabilisierung möglich ist.



Im *cis*-fixierten Diferrocenylcarbenium-Ion **3** verhindert die CH_2 -Brücke jegliche Torsions- und Rotationsbewegungen; Strukturverzerrungen, in denen das positiv geladene C-Atom sich einem der beiden Fe-Atome nähert, sind energetisch sehr ungünstig. Wird dadurch **3** relativ zu **2** destabilisiert?

Das Tetrafluoroborat von **3** kann aus [1.1]Ferrocenophan^[15] als glänzende schwarze Nadeln hergestellt werden, die sich mit tiefgrüner Farbe in CH_2Cl_2 lösen (im UV-Spektrum ist die längstwellige Bande um 140 nm gegenüber der entsprechenden Bande von **2** bathochrom verschoben). Während bei [1.1]Ferrocenophan ein schneller Wechsel zweier *syn*-Konformationen stattfindet, liegt das Carbenium-Ion **3** nur in einer starren *syn*-Konformation vor: Im 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) erscheinen für das CH-Proton ein Singulett bei $\delta = 7.71$, für die CH_2 -Brücke zwei scharfe Doublets ($\delta = 2.05$ und 2.49, $J = 22$ Hz) und für die acht Sorten von Ferrocen-Protonen weitere acht Signale. Von den zwölf Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur die des Carbenium-C-Atoms ($\delta = 162.3$) und der ihm benachbarten C-Atome ($\delta = 108.1$) deutlich tieffeldverschoben (übrige: $\delta = 70$ –90).

Die konformative Starrheit des Kations **3** ist auf Konjugation zwischen dem positiv geladenen C-Atom und den beiden Ferrocen-Einheiten zurückzuführen. Nach dem Mößbauer-Spektrum tragen die Fe-Atome in **3** nicht mehr positive Ladung als die Fe-Atome in **2**, und die Ladung ist gleichmäßig auf beide Fe-Atome verteilt; jede Ferrocen-Einheit hat etwa ein Drittel der Ladung übernommen. Die geringe Restladung an der CH-Gruppe könnte erklären, warum kein Hydrid-Transfer in **3** stattfindet, obwohl die strukturellen Gegebenheiten ideal dafür sind. Im entsprechenden Carbanion hingegen ist ein schneller Protonen-Transfer zu beobachten^[16].

Die Röntgen-Strukturanalyse des Tetrafluoroborats von **3** ergab: 1) Das Kation ist in einer *syn*-Konformation fixiert. 2) Alle Cyclopentadienylringe sind planar (Abweichung 1 pm). 3) In beiden Ferrocen-Einheiten sind die Fünfringe jeweils nicht coplanar, sondern um 6.6 und 7.5° so gekippt, daß sich das Sandwich zum Zentrum des Kations hin öffnet. 4) Der FeC-Abstand beträgt im Durchschnitt 206 ± 2 pm; die Fe-Atome sind also symmetrisch zu ihren Liganden angeordnet. 5) Das positiv geladene C-Atom ist in Richtung des Molekülzentrums verschoben; es

[*] Dr. U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, Dr. W. Prössdorf,
Dr. J. J. Mayerle
Physical Science Department, IBM Research Laboratory
5600 Cottle Road, San Jose, CA 95193 (USA)
Dr. R. L. Collins
Department of Physics, University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)