

Ein ähnliches Gleichgewicht ist bekannt<sup>[26]</sup>. Eine andere Möglichkeit wäre die Dissoziation von **8** in **1** und MTAD.

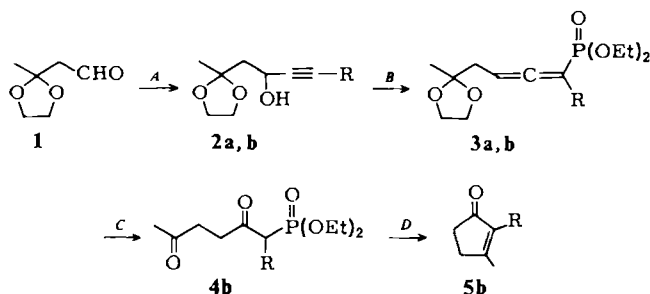
Eingegangen am 13. Mai 1980,  
in veränderter Fassung am 22. März 1982 [Z 87]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 893–906

- [17] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 199, zit. Lit.  
[21] Zum Lösungsmiteleinfluß auf Reaktionen, die über Zwitterionen verlaufen, vgl. R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 117, zit. Lit.  
[22] A. Cornelis, P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 244.  
[23] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92.  
[26] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus, H. Goetz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 648 (1961) 57.

## β,ε-Dioxophosphonate durch reduktive nucleophile Acylierung von 1,3-Dioxoverbindungen: Einfache Synthese von Jasmonen\*\*

Von Hans-Josef Altenbach\* und Rainer Korff

Die Cyclisierung von 1,4-Diketonen ist immer noch die am breitesten anwendbare Synthese für Cyclopentenone; anstelle der klassischen Aldolkondensation haben für den Ringschluß auch Wittig- und Wittig-Horner-Reaktionen Anwendung gefunden. Ein von uns ausgearbeitetes Verfahren, β-Oxophosphonate durch reduktive nucleophile Acylierung von Ketonen oder Aldehyden zugänglich zu machen<sup>[4]</sup>, legte den Versuch nahe, die als Edukte für solche cyclisierenden Olefinierungsreaktionen geeigneten β,ε-Dioxophosphonate (Typ **4**) aus partiell geschützten 1,3-Dioxoverbindungen (Typ **1**) zu gewinnen. Die Methode sei am Beispiel der Synthese von Dihydro- **5b** und Dehydrojasmon **5c** vorgestellt.



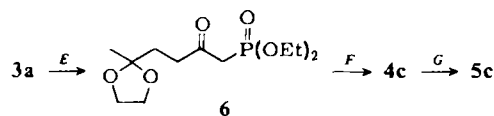
a, R = H; b, R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; c, R = CH<sub>2</sub>C≡CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
A 1) LiC≡CR in THF, -78°C, 2) NH<sub>4</sub>Cl; B ClP(OEt)<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (14 h, RT) [3b: Kurzwegdestillation 120°C/0.1 Torr, Ausb. 88%]; C 1) NaOEt in EtOH (2 h, Rückfluß), 2) 10proz. HCl (0.5 h, RT); D NaH in THF (12 h, RT).

Als Edukt für **5b** und **5c** dient das aus Acetessigester leicht erhältliche geschützte 3-Oxobutanal **1**<sup>[6]</sup>. Auf dem Weg zum Dihydrojasmon **5b** wird **1** in das Alkinol **2b** umgewandelt, aus dem über den Phosphorigsäureester durch Propargylumlagerung<sup>[7]</sup> das α-Pentyl-substituierte Allenphosphonat **3b** entsteht. Das mit Natriumethanolat erhaltene Additionsprodukt von **3b** wird mit Salzsäure zu dem schon auf anderem Wege hergestellten β,ε-Dioxophosphonat **4b** hydrolysiert<sup>[3a]</sup>. Die intramolekulare Olefinierung von **4b** zu **5b** kann, wie Heathcock et al. erwähnten<sup>[3a]</sup>, mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) realisiert werden (Ausb. 60%).

[\*] Dr. H.-J. Altenbach, R. Korff  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] 2. Mitteilung über Phosphor- und Schwefel-substituierte Allene in der Synthese. – 1. Mitteilung: [4].

Bei der Synthese des Dehydrojasmons **5c** wird die ungesättigte Seitenkette nicht im Alkinierungsschritt sondern später eingeführt. Dies ist möglich, da das Allenphosphonat **3a** durch Umsetzen mit Diethylamin in Ether und anschließende Hydrolyse zum β-Oxophosphonat **6** hydratisiert werden kann, ohne daß die Ketalfunktion abgespalten wird.



R = CH<sub>2</sub>C≡CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
E 1) HNEt<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O (12 h, RT), 2) 30proz. wäßrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, Et<sub>2</sub>O (4 h, RT) [6: Kp = 134–136°C/0.3 Torr, Ausb. 62%]; F 1) NaH oder KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2) RBr, 3) 10proz. HCl, Et<sub>2</sub>O (24 h, RT) [Chromatographie: Silicagel/Essigester: 4c: Kurzwegdestillation 90–100°C/0.4 Torr, Ausb. 48%]; G NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF (2 h, RT).

Das Anion von **6** wird von 1-Brom-2-pentin zwar teilweise dialkyliert, das gewünschte Monoalkylierungsprodukt **4c** kann aber nach Hydrolyse der Ketalfunktion säulenchromatographisch isoliert und mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid zu **5c** cyclisiert werden (Ausb. 62%).

Eingegangen am 9. Oktober 1981,  
in veränderter Fassung am 22. März 1982 [Z 86]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 777–784

- [3] a) R. D. Clark, L. G. Kozar, C. H. Heathcock, *Synth. Commun.* 5 (1975) 1.  
[4] H.-J. Altenbach, R. Korff, *Tetrahedron Lett.* 1981, 5175.  
[6] T. Oishi, M. Nagai, Y. Ban, *Tetrahedron Lett.* 1968, 491; T. R. Kelly, W. G. Tsang, *ibid.* 1978, 4457.  
[7] Übersicht: V. Mark in B. S. Thyagarajan: *Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. 2, Wiley, New York 1971, S. 319.

## Schwarze Lipidmembranen aus polymerisierbaren Lipiden\*\*

Von Roland Benz, Werner Praß und Helmut Ringsdorf\*

Die Stabilisierung von Modellmembranen durch Polymerisation der Lipidmoleküle wurde in letzter Zeit an Monoschichten und Liposomen<sup>[6]</sup> untersucht. Wir berichten nun über die Stabilisierung eines weiteren Membran-Modellsystems, der planaren bimolekularen Lipidmembran (BLM) – auch schwarze Lipidmembran genannt; die Lebensdauern dieses Systems liegen je nach Lipid nur im Bereich von Minuten bis Stunden.

Von den untersuchten synthetischen Lipiden und Lysolipiden, die die polymerisierbare Gruppe entweder im hydrophoben oder im hydrophilen Teil des Moleküls enthalten<sup>[6]</sup>, bilden einige Monomere BLMs. An den schwarzen Lipidmembranen aus **3**, **4** und **8**, die länger als 5 min stabil sind, wurden die Membranwiderstände und die Kapazitäten gemessen (vgl. Tabelle 2). Zum Vergleich sind in diese Tabelle noch die Werte von BLMs aus Ei-Lecithin aufgenommen<sup>[13]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, W. Praß  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz  
Priv.-Doz. Dr. R. Benz  
Fachbereich Biologie der Universität  
D-7750 Konstanz

[\*\*] Polyreaktionen in orientierten Systemen, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: H. Ringsdorf, H. Schupp, *J. Macromol. Sci. Chem. A15* (1981) 1015.

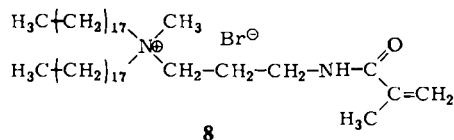
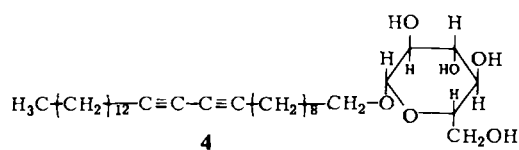
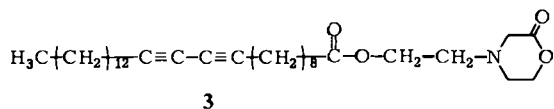


Tabelle 2. Lebensdauer, elektrischer Widerstand und Kapazität von schwarzen Lipidmembranen aus den polymerisierbaren Lipiden 3, 4 und 8.

Verb.	T [°C]	Lebens- dauer	Wider- stand [Ω cm <sup>2</sup> ]	Kapazität [μF/cm <sup>2</sup> ]
Ei-Lecithin	20	2-3 h	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	0.33 ± 0.02
3	25	1-3 h	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	0.31 ± 0.02
4	40	1-2 h	10 <sup>7</sup>	—
8	21	5-10 min	10 <sup>6</sup>	0.38 ± 0.04

Die Diacetylen-Verbindungen 3 und 4 polymerisieren in der BLM bei UV-Bestrahlung nicht; die Ursache dafür ist, daß stabile schwarze Lipidmembranen nur in der fluiden Phase gebildet werden, Diacetylen-Verbindungen aber nur in festanalogen Systemen topochemisch kontrolliert polymerisieren<sup>[16]</sup>. Bei den in der Kopfgruppe polymerisierenden Methacrylamid-Derivaten ist die Polymerisation nicht nur in festanaloger Phase möglich<sup>[6]</sup>. Bei 8 wurde die Polymerisation durch Azo-isobuttersäure-methylester und UV-Bestrahlung initiiert; der zeitliche Ablauf kann über die Änderung des Ladestroms (Kapazitätsmessung) verfolgt werden. Dies ist schematisch in Figur 3 dargestellt.

Obwohl während der UV-Bestrahlung an der Membran keine Veränderungen sichtbar sind, steigt die Kapazität von 0.38 μF/cm<sup>2</sup> für die Monomer-Membran auf den sehr hohen Wert von 2 μF/cm<sup>2</sup> an. Im Oszillographenbild zeigt sich dieser Kapazitätsanstieg in einer starken Abflachung der Ladekurve (vgl. Fig. 3b). Nach weiteren 0.5 bis 2 min geht die Stromstärke nicht mehr auf Null zurück, das Plateau hebt sich langsam innerhalb von 20 min (vgl. Fig. 3c). Der Widerstand der optisch immer noch unveränderten Membran nimmt sehr stark ab; nach 20 min ist er nur noch etwa 20% höher als der der Elektrolytlösung ohne Membran. Dies Ergebnis läßt sich folgendermaßen erklären (in Fig. 3 schematisch dargestellt): Wenn in der Lipid-Doppelschicht eine Polymerisation stattfindet, werden die Kopfgruppen zusammengezogen, der Flächenbedarf pro Molekül sinkt. Dadurch entstehen Spannungen, die an einigen Stellen zu einem „Ausdünnen“ der Membran führen (vgl. Fig. 3b). Hierdurch kann Wasser in den hydrophoben Teil der Doppelschicht eindringen, was eine starke Erhöhung der Dielektrizitätskonstante (ε<sub>M</sub>) und damit eine Vergrößerung der Kapazität mit sich bringt.

Die durch die Polymerisation entstehenden Spannungen führen schließlich zu Löchern in der Polymer-Membran (vgl. Fig. 3c); dies erklärt die hohe Leitfähigkeit. Man erhält als Produkt ein bimolekulares Netzwerk, das als Membran trotzdem noch sehr stabil ist: die Membranen blieben noch bis zu 50 min nach der Polymerisation erhalten. Tre-

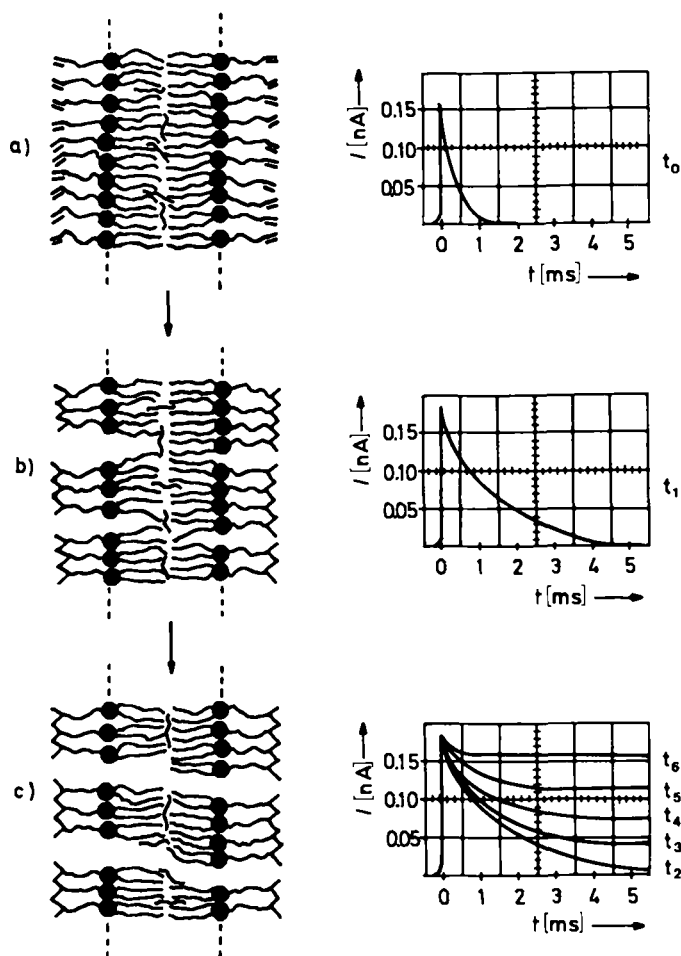


Fig. 3. Schematische Darstellung der Strukturänderung der Membran und Verlauf des Ladestroms (Messung der Kapazität) während der Polymerisation: a) monomere Membran vor UV-Bestrahlung ( $t=t_0$ ); b) Membran zu Beginn der Polymerisation ( $t=t_1=0$  min); c) polymere Membran und zeitliche Änderung des Stroms durch die Membran ( $t_2=1$  min,  $t_3=20$  min).

ten demgegenüber in einer monomeren schwarzen Lipidmembran Löcher auf, so wird sie in Bruchteilen einer Sekunde zerstört.

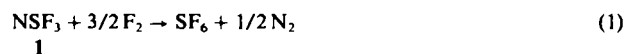
Eingegangen am 6. Juli 1981 [Z 83]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 869-880

- [6] A. Akimoto, K. Dorn, L. Gros, H. Ringsdorf, H. Schupp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 90.  
[13] R. Benz, K. Janko, *Biochim. Biophys. Acta* 455 (1976) 721.  
[16] H. Koch, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* 182 (1981) 255.

## N-(Pentafluor-λ<sup>6</sup>-sulfanyl)iminoschwefeltetrafluorid durch Reaktion von Thiazyltrifluorid mit Fluor\*\*

Von Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews\*

Die bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion



[\*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. A. Waterfeld  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. G. V. Rösenthaller und Dr. M. Feigl, Universität Bremen, für die NMR-Spektren.