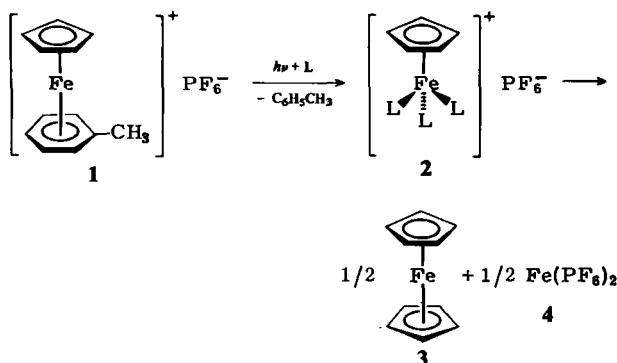


eingehen^[1-3]. So entstehen bei der Bestrahlung des Toluol-Komplexes **1** in nichtprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Liganden $L = CO, RNC$ die isolierbaren Komplexe **2**^[2]; in Abwesenheit von geeigneten Liganden entsteht je ein halbes Äquivalent Ferrocen **3** und Eisen(II)-hexafluorophosphat **4**^[1].



Die durch Bestrahlung erzeugten Lewis-Säuren eignen sich zur Polymerisation bi- oder mehrfunktioneller Epoxide zu unlöslichen Polyethern^[4,5]. Diese Photoinitiatoreigenschaften der Areneisen-Komplexe finden in der Resist- und Oberflächenschutztechnologie technische Anwendungen.

Wird Komplex **1** in Dichlormethan in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von Ethylenoxid belichtet, werden wiederum ein halbes Äquivalent Ferrocen **3** sowie ein kristallines weißes Produkt gebildet, das nach einmaliger Umkristallisation feine Nadeln des [12]Krone-4-Komplexes **5** liefert^[6]. Zugabe von 2,2'-Bipyridin (bpy) zur Lösung des umkristallisierten Komplexes **5** ergibt $[Fe(bpy)_3](PF_6)_2$ und zwei Äquivalente [12]Krone-4. Die Einkristall-Röntgen-Analyse von **5** (Abb. 1) zeigt eine sandwichartige An-

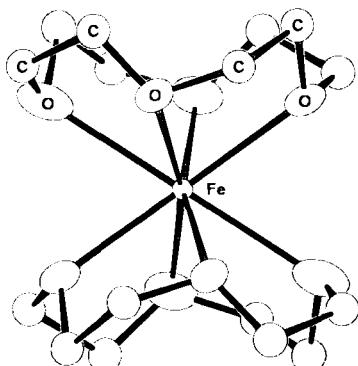
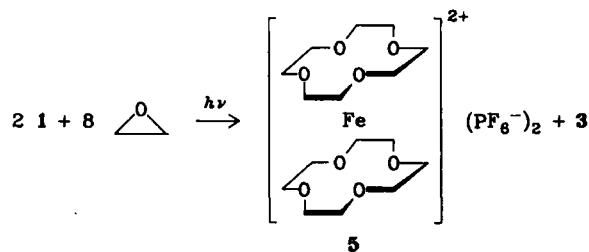


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations von **5**. $a = 17.819, b = 20.663, c = 8.882 \text{ \AA}, Z = 4; R = 0.112$ für 1910 als beobachtet angenommene Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Das Kation hat C_2 -Symmetrie. Die mittlere Fe-O-Bindungslänge beträgt 2.40 Å. Der relativ schlechte R -Faktor ist auf eine Unordnung der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücken zurückzuführen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

ordnung der Kronenetherliganden um das Zentralatom Eisen. Die Koordinationsgeometrie am Eisen entspricht der eines um 19° verzerrten Würfels, bei dem die acht ligierenden Sauerstoffatome die Eckpositionen einnehmen. Eine Verdrehung der Würfelflächen um ca. 30° findet man für den aus Ethylenoxid mit AgAsF_6 in SO_2 gebildeten $[\text{Ag}([12]\text{Krone-4})_2]\text{AsF}_6$ -Komplex^[7], während die analogen Mangan^[8] und Natrium-Komplexe^[9] die Koordinations-

geometrie des regulär-quadratischen Antiprismas aufweisen.



Wird 2,2'-Bipyridin zur Lösung von nicht umkristallisiertem **5** gegeben, können 85% [12]Krone-4 und 15% [15]Krone-5 nachgewiesen werden. Wird η^5 -Cyclopentadienyl- η^6 -toluol-eisen(II)-tetrafluoroborat als Edukt eingesetzt, so werden die 12- bzw. 15gliedrigen Kronenether im Verhältnis 10:1, im Falle des analogen Hexafluoroantimonat-Komplexes im Verhältnis 3:2 gebildet. Die bestrahlte Lösung enthält neben Ferrocen und unumgesetztem Ethylenoxid Spuren von 1,4-Dioxan.

Ein eingegangen am 7. Juni,
ergänzt am 10. Juli 1985 [Z 1335]

- [1] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 190 (1970) 857.
- [2] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3007.
- [3] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1986.
- [4] K. Meier, N. Bühler, H. Zweifel, G. Berner, F. Lohse, *Eur. Pat.-Anm.* 0094914 (1984) (Ciba-Geigy AG).
- [5] K. Meier, H. Zweifel, *SME Technical Paper* (Radiation Curing Conference, Basel 1985).
- [6] Arbeitsvorschrift: 7.16 g (20 mmol) η^5 -Cyclopentadienyl- η^6 -toluoleisen(II)-hexafluorophosphat **1** und 8.8 g (200 mmol) Ethylenoxid werden in 300 mL Dichlormethan unter Argon in einem Photoreaktor durch ein Tauchrohr aus Pyrex mit einer 125 W-Quecksilberhochdrucklampe 1 h bestrahlt. Die dabei erhaltenen Mischung wird 16 h weitergerührt und anschließend mit 400 mL Hexan versetzt. Das gebildete Kristallat wird abgetrennt und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet (6.8 g). Umkristallisation aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ liefert 3.05 g (4.4 mmol) **5**; $F_p > 250^\circ\text{C}$ (Zers.).
- [7] P. G. Jones, T. Gries, H. Grützmacher, H. W. Roesky, J. Schimkowiak, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 96 (1984) 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 376. Die Bildung von Kronenethern aus Ethylenoxid in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen und Lewis-Säuren wurde ebenfalls beschrieben: J. Dale, K. Daasvatn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 295.
- [8] B. B. Hughes, R. C. Haltiwanger, C. G. Pierpont, M. Hampton, G. L. Blackmer, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1801.
- [9] F. P. Remoortere, F. P. Boer, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2071.

Photoreaktionen von *N*-(1-Pyridinio)amidaten in Monoschichten und Liposomen

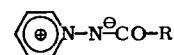
Von Michael Haubs und Helmut Ringsdorf*

Die Veränderung von Membraneigenschaften über anregbare Ordnungszustände ist ein essentielles Merkmal von Zellmembranen und wird häufig durch Photoreaktionen ausgelöst^[1]. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Biomembranmodelle^[2] wird hier über die photochemische Modifizierung von Liposomenoberflächen und Monoschichten berichtet, wobei wir die synthetischen Amphiophile **1-8** mit dem mesoionischen Chromophor $C_5H_5N-\overset{\oplus}{N}-CO-$ als hydrophiler Kopfgruppe verwendeten (siehe Tabelle 1). Aus *N*-(1-Pyridinio)amidaten

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. M. Haubs
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

$C_5H_5N^{\oplus}-N^{\ominus}-CO-R$ entstehen bei Bestrahlung ringerweiterte 1,2-Diazepine^[3], die wesentlich weniger polar sind. Diese Reaktion sollte die gezielte Veränderung der Oberflächen von Micellen^[4], Mono- und Multischichten^[5] sowie Liposomen^[6] ermöglichen.

Tabelle 1. Einzel- und Doppelkettenamphiphile 1–8 [a] mit dem photoreaktiven Pyridinioamidat-Rest $C_5H_5N^{\oplus}-N^{\ominus}-CO-$ als Kopfgruppe.



Verbindung	R	Fp [°C]
1	C_9H_{19}	67
2	$OCH_2CH_2OCOC_{11}H_{23}$	50
3	$C_{17}H_{35}$	90
4	$C_{25}H_{51}$	100.5
5	$OC_{18}H_{37}$	92
6	$CH_3CH_2CON(C_{18}H_{37})_2$	60
7	$N(C_{18}H_{37})_2$	56
8	$N(CH_2CH_2OCOC_{15}H_{31})_2$	75

[a] Synthese der Pyridinioamide 1–8: Tetrahydrofuran-Lösungen der aktivierte Carbonylverbindungen werden wie beschrieben [7] zu 1-Aminopyridiniumchlorid in Ethanol oder Acetonitril (in Gegenwart von K_2CO_3 im Überschuß) gegeben. Die Produkte werden durch Umkristallisation aus Aceton oder Hexan oder durch Säulenchromatographie (Silicagel, Chloroform/Methanol 10:1) gereinigt; Ausbeute: 50–90%. Die entsprechenden 1,2-Diazepine werden durch 366 nm-Photolyse der entsprechenden Pyridinioamide (1proz. Lösungen in Chloroform) erhalten und durch Säulenchromatographie (Silicagel, Chloroform/Ethanol 100:1) gereinigt; Ausbeute: 40–95%. Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen und passende 1H -NMR-, UV- und Massenspektren.

Bei Ultrabeschallung in Wasser bilden das Einzelkettenamphiphil 4 und die Doppelkettenamphiphile 6–8 Liposomen. Dies wurde elektronenmikroskopisch, durch Farbstoffeinschluß-Experimente (Azur A, Rhodamin B) und fluoreszenzmikroskopisch an großen (1–10 μ) Vesikeln, die 1 mM Rhodamin B enthielten, nachgewiesen. Bei Raumtemperatur sind die Liposomensuspensionen im Dunkeln monatelang stabil. Die Liposomen werden nur in schwach saurer Lösung (pH 3) erhalten; in neutralem Wasser entstehen stattdessen Mikrokristalle. Bei pH 3 ist die Kopfgruppe partiell protoniert, wodurch sie hydrophiler wird. Der Protonierungsgrad (15% bei pH 3) lässt sich UV-spektroskopisch bestimmen, da die protonierte Form die langwellige Absorption der Pyridinioamide nicht zeigt (Abb. 1).

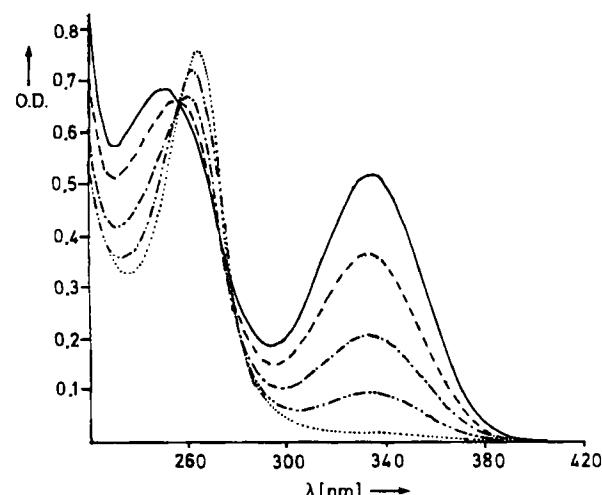
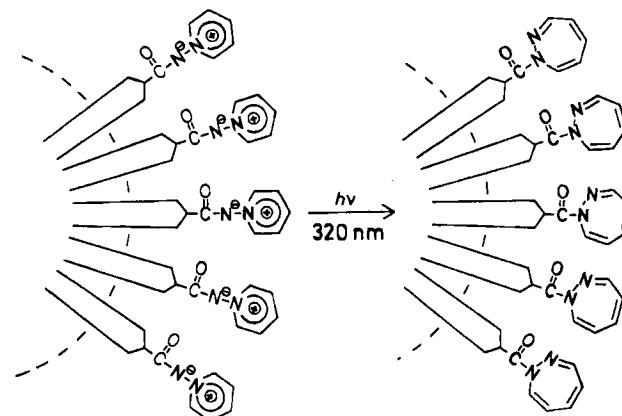


Abb. 1. UV-Spektrum von Liposomen aus 8 bei pH 4.1 (—), pH 2.7 (---), pH 2.2 (—·—), pH 1.8 (—··—) und pH 1.4 (····); $c = 1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Die Photoreaktion der Pyridinioamide ist in Liposomen anders als in Lösung: Die Quantenausbeute der Umlagerung ist viel geringer, und der Reaktionsverlauf hängt sehr von der Struktur des Amphiphils ab. Das Lipid 8, das zwischen der hydrophilen Kopfgruppe und den beiden hydrophoben Alkylresten jeweils einen flexiblen Spacer hat, wandelt sich bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht ($\lambda = 366$ nm) im Liposom in ein Lipid mit 1,2-Diazepinkopfgruppen um (Schema 1).



Schema 1. Photochemische Umwandlung von Liposomen aus 8.

Mit der Umwandlung der polaren Kopfgruppe in eine unpolare geht eine Veränderung der Liposomenoberfläche und -stabilität einher. Nach Bestrahlung sind die Vesikel metastabil, und sie kollabieren bei mechanischer Belastung (Scherbeanspruchung, Ultrabeschallung, Filtration). Im Gegensatz dazu führt die Photoreaktion von Liposomen aus 4, 6 und 7 zu einem komplizierten Produktgemisch, in dem die entsprechenden Diazepine nur einen geringen Anteil haben.

Die Verbindungen 1 und 2 lösen sich in Wasser unter Bildung von Micellen. Die schäumenden Lösungen solubilisieren hydrophobe Farbstoffe und Chloroform, die bei Photolyse wieder ausgefällt bzw. freigesetzt werden. Die Verbindungen 3–8 sind wasserunlöslich und bilden stabile Monoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Einzelkettenderivate zeigen Kollapsflächen von $0.34 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ (Kopfgruppenpackung), die Doppelkettenderivate solche von $0.45 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ (Kettenpackung).

Bei UV-Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) entstehen aus den Filmen der Spezies 3–7 stabile festanaloge Monoschichten.

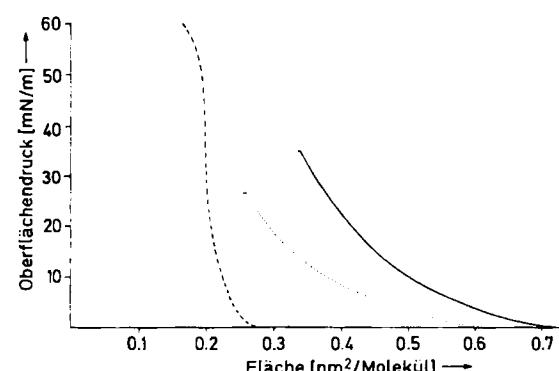


Abb. 2. Schub-Flächen-Diagramme von Monoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche bei 22°C; Einzelkettenverbindung 3 (—), 254 nm-Photoprodukt (---) und reines 1,2-Diazepin (····). Die Verbindungen wurden aus einer 0.1proz. Chloroformlösung auf einer Langmuir-Filmwaage gespreizt.

Die Kollapsflächen der Einzelkettenverbindungen nehmen um etwa 40% ab (Übergang von Kopfgruppen- zu Kettenpackung). Unterbrechung der Bestrahlung zeigte, daß bei gleichbleibendem Oberflächendruck die Flächenabnahme nur während der Bestrahlung stattfindet. Dies deutet auf eine Veränderung der Struktur der Monoschicht hin und nicht auf eine partielle Solubilisierung. Wie erwartet verändern sich die Kollapsflächen bei den Doppelkettenverbindungen bei UV-Bestrahlung kaum, denn die Packung in der Monoschicht wird von den hydrophoben Alkylketten bestimmt, die an der Photoreaktion nicht teilnehmen. Abbildung 2 zeigt das Schub-Flächen-Diagramm der Einzelkettenverbindung 3, des Produkts der Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) und des reinen entsprechenden Diazepins.

Bei der Photolyse von 3-7 ($\lambda = 254$ nm) resultiert, wie die dünnenschichtchromatographische Analyse ergab, ein Produktgemisch, in dem das entsprechende Diazepin nur eine Komponente unter vielen ist. Wird die Monoschicht von 5 mit UV-Licht der Wellenlänge 302 nm bestrahlt, entsteht das Diazepin als Hauptprodukt.

Eingegangen am 25. April 1984 [Z 1278]

- [1] W. Sperling, P. Carl, C. N. Rafferty, N. A. Dencher, *Biophys. Struct. Mech.* 3 (1977) 79.
- [2] H. Bader, K. Dorn, B. Hupfer, H. Ringsdorf in M. Gordon (Hrsg.): *Polymer Membranes*, Springer, Heidelberg 1985, S. 1.
- [3] a) J. Streith, *Heterocycles* 6 (1977) 2021; b) J. Streith, J. M. Cassal, *Angew. Chem.* 80 (1968) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 129.
- [4] D. G. Whitten, J. C. Russel, R. H. Schmehl, *Tetrahedron* 38 (1982) 2455.
- [5] a) D. R. Holden, H. Ringsdorf, M. Haubs, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4531; b) H. Kuhn, *Thin Solid Films* 99 (1983) 1.
- [6] J. H. Fuhrhop, H. Bartsch, D. Fritsch, *Angew. Chem.* 93 (1981) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 804.
- [7] a) T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kakehi, I. Ichikawa, K. Hayakawa, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 426; b) R. Balasubramanian, J. M. McIntosh, V. Sniekus, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 433.

Photochemische Darstellung eines L-Erythrose-Bausteins und sein Einsatz bei der Synthese von Methyl-2,3-O-isopropyliden-β-L-apio-L-furanosid**

Von Alfred Nehrings, Hans-Dieter Scharf* und Jan Runsink

Die Addition elektronisch angeregter chiraler Phenylglyoxylate 1^[1] an elektronenreiche Olefine (z. B. 2) im Sinne einer Paterno-Büchi-Reaktion^[2,3] führt zu Oxetanen mit hohen Diastereomerenüberschüssen^[4,5].

So wird das Oxetan 4a durch photochemische Addition von Phenylglyoxylsäure-(1R,3R,4S)-(-)-8-phenylmenthylester 1a an 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol 2^[6] exo- und diastereoselektiv gebildet ($de \geq 96\%$, $exo \geq 99\%$). Bei Verwendung der Menthylester 1b bzw. 1c beträgt der de -Wert 57 bzw. 56% (siehe Tabelle 1). Die Exoselektivität ist nicht ein Resultat der chiralen Estergruppierung, sondern wird auch beim achiralen Methylester (1, $R^* = Me$) beobachtet^[7], der zum Racemat der Oxetane 3 und 4 ($R^* = Me$) führt.

In einem einzigen seitendifferenzierenden Reaktionsschritt werden hier drei chirale Zentren etabliert, von denen zwei verbleiben, wenn man das Oxetan 3/4 als maskiertes Aldol^[8] betrachtet (Photo-Aldol-Reaktion).

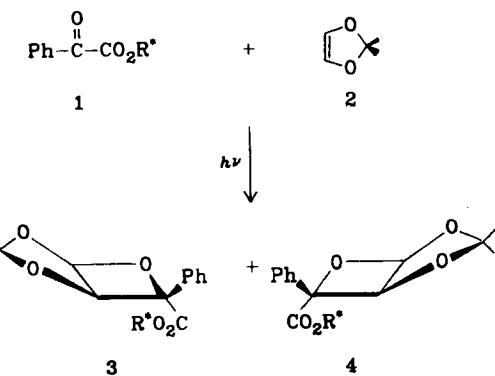
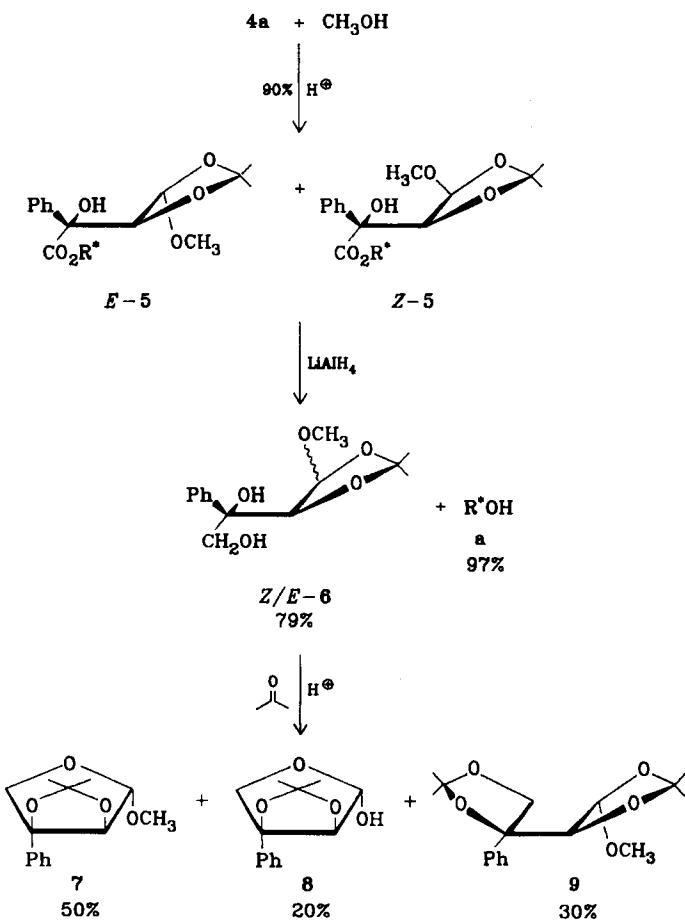


Tabelle 1. Chemische Ausbeuten und Diastereomerenüberschüsse (de) bei der Paterno-Büchi-Reaktion der Phenylglyoxylate 1a-1c.

Alkohol R^*OH	R^*	chem. Ausb. an Oxetan	de [a]	Über- schuß- oxetan
a	(-)-8-Ph-Menthyl [9]	99%	$\geq 96\%$	4a
b	(-)-Menthyl	99%	57%	4b
c	(+)-Menthyl	99%	56%	3c

[a] Bestimmt durch ^{13}C -NMR.

Das Oxetan 4a kann beispielsweise zur Darstellung des Apiose-Derivats 11 eingesetzt werden. Dazu wird in einer intermolekularen Umacetalisierung mit Methanol der Oxetanring von 4a geöffnet^[8]. Als Katalysator dient ein Ionenaustauscher, der eine einfache Aufarbeitung ermöglicht: Es wird dekantiert, über Kieselgel filtriert und mit 90% Ausbeute^[10] das Z/E-Gemisch (1:12) des 1-O-Methyl-1,2-O-isopropyliden-3-C-phenyl-L-erythro-tetra-



[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf, Dipl.-Chem. A. Nehrings, Dr. J. Runsink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Chirale Induktion bei photochemischen Reaktionen, 3. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von den Firmen Bayer AG und Haarmann & Reimer GmbH unterstützt. - 2. Mitteilung: [5].