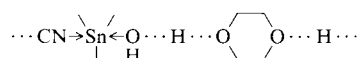
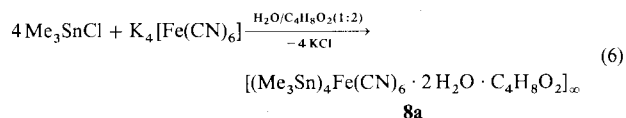


Dioxan inhibiert die spontane Ausfällung von **3** (Route B); das sehr langsam auskristallisierende neue Wirt-Gast-System **8a** [Gl. (6)] enthält nunmehr *alle* Sn-Atome in verbrückenden tbp-Einheiten^[18]. Der Einbau der in **3a** noch „freien“ Me₃Sn⁺-Ionen in Kettenbausteine vom Typ



führt gegenüber **3a** zu einer drastischen Verlangsamung des Me₃Sn⁺/Et₄N⁺-Ionenaustauschs^[19].



Die hier beschriebenen Befunde eröffnen neue Möglichkeiten für die systematische Erschließung von Wirt-Gast-Komplexen mit zahlreichen metallorganischen und organischen Kationen. Besonders interessant sind derartige Festkörperverbindungen mit azentrischen Raumgruppen im Hinblick auf die Entwicklung von Materialien mit hohen nichtlinearen Effekten zweiter Ordnung (z. B. für die Frequenzverdopplung)^[20, 21].

Eingegangen am 3. April,
veränderte Fassung am 19. Juni 1989 [Z 3270]

- [1] Vgl. W. E. Prout, E. R. Russell, H. J. Groh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 473.
- [2] P. Brandt, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1521.
- [3] Vgl. P. Brandt, R. D. Fischer, E. Sanchez Martinez, R. Diaz Calleja, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [4] Vgl. K. Yünlü, *Dissertation*, Universität Hamburg 1983, S. 107ff.
- [5] Darstellung von **4a** und **4b** (exemplarisch für Route A): 0.5 mmol **3** (bzw. **1a**) werden in eine Lösung von 1.0 mmol Et₄NCl in 20 mL H₂O eingebracht. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur und Filtration wird der zurückbleibende farblose Feststoff dreimal mit je 10 mL H₂O gewaschen und ca. 5 h (Hochvakuum, ca. 30 °C) getrocknet. Ausbeuten jeweils > 85%. Elementaranalyse berechnet für **4a** (C₂₃H₄₇N₇Sn₃Fe): C 33.14, H 5.68, N 11.76, Fe 6.70, Sn 42.72%; gefunden: C 33.11, H 5.56, N 11.67, Fe 6.60, Sn 42.54%.
- [6] Darstellung von **4b** (exemplarisch für Route B): Zu einer Lösung von 0.30 g (0.70 mmol) K₄[Ru(CN)₆] und 0.36 g (2.10 mmol) Et₄NCl in 20 mL H₂O wird unter Rühren eine Lösung von 0.42 g (2.10 mmol) Me₃SnCl in 10 mL H₂O gegeben. Der spontan ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen und mehrere Stunden (Hochvakuum, Raumtemperatur) getrocknet. Ausbeute: 0.56 g (0.64 mmol) ± 92%. – Alternative: Zugabe einer Lösung von 84 mg (0.423 mmol) Me₃SnCl in 10 mL H₂O zu einer Lösung von 110 mg (0.141 mmol) [NEt₄]₄[Ru(CN)₆] in 10 mL H₂O. Ausbeute nach gleicher Aufarbeitung: 10 mg (0.132 mmol) ± 94%. Elementaranalyse berechnet für **4b** (C₂₃H₄₇N₇Sn₃Ru): C 31.43, H 5.39, N 11.16, Sn 40.52%; gefunden: C 31.25, H 5.30, N 10.89, Sn 39.14. Alternative: C 31.36, H 5.35, N 11.07, Sn 39.30%. **4a** kann analog hergestellt werden. Zers.-Temp.: **4a**, 283 °C; **4b**, 322 °C.
- [7] Darstellung von **4a** (exemplarisch für Route C): 500 mg (0.7 mmol) oranges (Me₃Sn)₃Fe^{III}(CN)₆ **7a** wurden 5 min innig mit 360 mg (1.40 mmol) Et₄NI verrieben. Das nach mehrfachem Auswaschen mit Methanol (bei der Darstellung von **1a** und **2a** mit Isopropylalkohol) farblose Produkt wird 1 h (Hochvakuum, Raumtemperatur) getrocknet.
- [8] Siehe hierzu: K. Yünlü, N. Höck, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 879. Kubisch-flächenzentriert ist dagegen das Wirtgitter der Edelgaseinschlußverbindungen CdPt(CN)₆ · 1.046 Kr und CdPt(CN)₆ · 1.128 Xe: M. Kämper, M. Wagner, A. Weiß, *Angew. Chem.* 91 (1979) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 486.
- [9] Vgl. J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1121; *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 351; M. Dhaenens, L. Lacombe, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1097, zit. Lit.; hinsichtlich stabilerer Wirt-Gast-Komplexe mit Monoaralkylammonium-Ionen siehe: F. Vögtle, T. Merz, H. Wirth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 221, zit. Lit.
- [10] Siehe B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites* 3 (1983) 282, zit. Lit.
- [11] H. von Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Acta Crystallogr. B* 43 (1987) 127, zit. Lit.

- [12] Vgl. a) G. A. Ozin, J. Godber in A. B. P. Lever (Hrsg.): *Excited States and Reactive Intermediates*, (ACS Symp. Ser. 307) Am. Chem. Soc., Washington, D.C., USA 1986, S. 212ff; b) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 359; *Adv. Mater.* 1989, 69 und dort Lit. [22] und [27].
- [13] Unter weniger milden Bedingungen reagieren auch Metalloxide mit Alkalimetalliodiden zu entsprechenden Intercalaten. Vgl. D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2800; A. K. Ganguli, L. Ganapathi, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* 74 (1988) 228.
- [14] Siehe R. Uson, J. Fornies, M. A. Uson, E. Lalinde, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 359 (*n* = 2, M = Ag, Au; *n* = 4, M = Pd, Pt; *n* = 6, M = Fe); Zitat [4] und [8] (*n* = 4, M = Ni; *n* = 6, M = Fe, Co); S. Eller, S. Dülken, K. Yünlü, R. D. Fischer, unveröffentlicht (*n* = 6, M = Fe, Ru; *n* = 8, M = Mo, W).
- [15] Vergleich der CN-Schwingungen von **3a**, **4a** und **6a**: IR: $\tilde{\nu}$ = 2052(s), 2075(vs), 2052(vs), 2065(s), 2045(vs), 2060(s), 2075 cm⁻¹ (s); Raman: $\tilde{\nu}$ = 2065(m), 2087(vs), 2130(s), 2071(m), 2081(vs), 2120(s), 2066(m), 2083(s), 2124 cm⁻¹ (m).
- [16] IS/IQ [Imm s⁻¹]; Standard: SnO₂; 22 °C): 1.3058/3.4580 (symmetr. Dublett); – 200 °C, 1.2217/3.3048, 1.5258/3.3839 (zwei symmetr. Dubletts erst nach rechnerischer Anpassung). Bezüglich der IS/IQ-Daten einer Me₃Sn-Verbindung mit tbp- und Ψ-T_g-konfigurierten Me₃Sn-Bausteinen siehe R. Barbieri, A. Silvestri, F. Huber, D.-C. Hager, *Inorg. Chim. Acta* 55 (1981) L13. – ⁵⁷Fe (Standard, α-Fe, Raumtemp.) – 0.0927/0. Wir danken den Herren C. Meyer, C. Mohr und Prof. Dr. K. Nagorny, Hamburg, für die Messungen.
- [17] Unveröffentlichte Ergebnisse von Prof. R. K. Harris, Universität Durham (England).
- [18] M. Adam, A. K. Brimah, X.-F. Li, R. D. Fischer, unveröffentlichte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.
- [19] Vollständige H₂O- und C₄H₈O₂-Abgabe (Hochvakuum, ca. 60 °C) führt zu **4a** zurück (Kontrolle durch Röntgenpulverdiagramm; erneut leichter Ionenaustausch).
- [20] Vgl. D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690; D. S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.): *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Bd. I und II, Academic Press, New York 1987.
- [21] Bezüglich einer systematischen Studie verschiedener Einschlußverbindungen von ungeladenen Organometallverbindungen siehe W. Tam, D. F. Eaton, J. C. Calabrese, I. D. Williams, Y. Wang, A. G. Anderson, *Chem. Mater.* 1 (1989) 128.

Spontane Oxidation und in-situ-Polymerisation von Pyrrol in Kanälen des dreidimensionalen Koordinationspolymers [(Me₃Sn)₃Fe^{III}(CN)₆]_∞ **

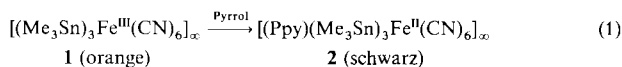
Von Peter Brandt, R. Dieter Fischer*,
Enrique Sanchez Martinez und Ricardo Diaz Calleja*

Das zeolithähnliche Koordinationspolymer [Fe^{III}(μ-CN · Me₃Sn · NC)₃]_∞ ≡ [(Me₃Sn)₃Fe^{III}(CN)₆]_∞ **1** oxidiert leicht Ferrocen^[1] sowie Metall- und Ammoniumiodide^[2] unter Einlagerung des jeweils entstehenden bzw. verbleibenden Kations A⁺ (Cp₂Fe⁺, 1/*n* Mⁿ⁺, R₄N⁺ etc.) in die geräumigen Kanäle^[1, 2] des nach Reduktion der Fe^{III}-Ionen negativ geladenen Wirtgitters. Die resultierenden Kationen-, „Intercalate“ vom Typ [(A_x(Me₃Sn)₃Fe^{II}Fe^{III}_{1-x}(CN)₆]_∞ (1 ≥ *x* > 0) – Typ I – sind nicht nur als neuartige Ionenaustauscher und Depotsubstanzen^[2], sondern auch als potentielle Kationenleiter von Interesse. Wir beschreiben hier die neue Kation-Einschlußverbindung **2** [Gl. (1)], deren Gast-Ion A⁺ aus oligo- und/oder polymerisiertem Pyrrol ≡ Ppy besteht^[17a] und daher (wie auch **1**) überwiegend Elektronenleitung^[3] zeigen sollte.

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. P. Brandt
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

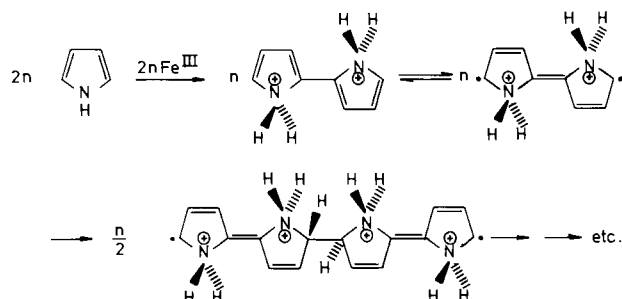
Prof. Dr. R. Diaz Calleja, Dr. E. Sanchez Martinez
E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad Polytechnica
Camino Vera, E-46071 Valencia (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert (R. D. F. und P. B.).



$\text{Ppy} \triangleq [1/n(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_n]^{\oplus}$
 n = mittlerer Oligomerisierungs-/Polymerisationsgrad

1 reagiert mit frisch destilliertem Pyrrol (und auch Pyridin) bei Raumtemperatur spontan^[4], mit Thiophen jedoch nicht. Die Salze $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, die keine Einlagerungsverbindungen bilden, oxidieren weder Pyridin noch Pyrrol. Die aus dem IR-Spektrum im $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Bereich^[5] und dem Diamagnetismus von **2** ersichtliche Abwesenheit von $(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}$ -Einheiten belegt zusammen mit den elementaranalytischen Befunden^[6] die Annahme, daß jedes Pyrrolmolekül bei seiner Einlagerung in **1** ein Elektron auf ein Fe^{III} -Ion des Wirts überträgt^[17c]. Während der Diamagnetismus zumindest die paarweise Dimerisierung aller $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^{\oplus}$ -Radikalkationen erwarten ließe, sprechen die tiefe „Farbe“ und das relativ gute elektrische Leitvermögen von **2** für spontane Oligomerisierung und Polymerisation (Schema 1).



Schema 1. Denkbarer Initialschritt der oxidativen Polymerisation von Pyrrol in Kanälen von **1**.

Die elektrische Leitfähigkeit σ ^[7] von **2** übertrifft die von frisch bereitetem und die an Licht „gealtertem“^[8] **1** (d.h. von **1** bzw. **1'**) sowie die der Typ-I-Vergleichssysteme **3**–**5**^[9] (vgl. Tabelle 1) um mindestens drei Größenordnungen (Tabelle 2 und Abb. 1); der Absolutwert von σ schließt jedoch das Vorliegen von reinem hochleitfähigem Polypyr-

Tabelle 1. Allgemeine Eigenschaften der Proben 1–5.

Probe	Zusammensetzung	Farbe	Zers.-Temp. [°C]	μ_{eff} [B.M.]
1	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$	orange	180	2.18
1'	[a]	blaugrün	ca. 110	1.08 [b]
2	$[(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{\infty}$	schwarz	ca. 250	diamagn.
3	$[\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{\infty}$	tieflblau	ca. 80	3.65 [1]
4	$[\text{Li}_{0.3}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_{0.3}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.7}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$	gelb	ca. 200	1.54
5	$[\text{Fe}_{0.1}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_{0.2}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.8}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$	grün	ca. 200	2.43

[a] Probe **1'** ist wie **1** zusammengesetzt; Strukturdetails sind noch nicht bekannt.
[b] „Erschöpfend“ gealterte, hellblaue Probe.

Tabelle 2. Arrhenius-Parameter und Raumtemperaturleitfähigkeit der Proben 1–5.

Probe	Präexponentialfaktor σ_0 [S cm^{-1}]	Aktivierungsenergie E_a [eV]	σ [S cm^{-1}]	T [K]
1	[a]		3.74×10^{-8}	290
1'	1.21×10^{-3}	0.86	7.42×10^{-11}	300
2	1.65×10^{-1}	0.39	7.02×10^{-5}	300
3	3.0×10^{-3}	0.96	2.60×10^{-11}	300
4	10^{-1}	0.98	4.94×10^{-10}	300
5	1.5×10^{-4}	0.50	8.51×10^{-9}	300

[a] $\ln \sigma$ ist T^{-1} nicht proportional.

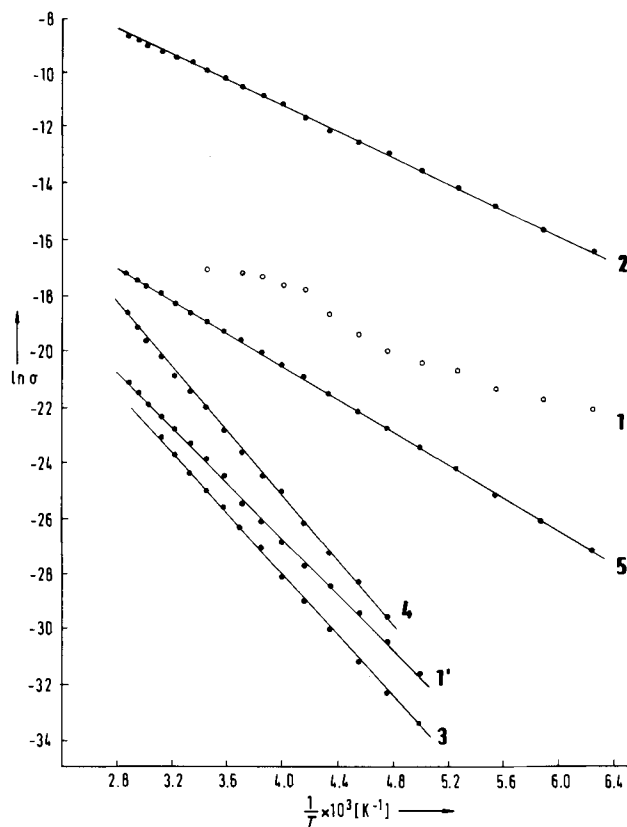


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von $\ln \sigma$ der Proben 1–5 (siehe auch Tabellen 1 und 2).

rol^[10] in **2** aus^[17d]. Für hochpolymere Ppy-Ketten mit ideal durchkonjugierten Doppelbindungen erweist sich auch der H-Gehalt von **2** als zu hoch^[5,6]. Obwohl sich die IR-Spektren der Ppy-Einheiten von **2** und des kürzlich aus Pyrrol und $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OCl}$ dargestellten Intercalats „ $\text{Ppy}_{0.34}\text{FeOCl}$ “ **6**^[11] praktisch gleichen, ist anzunehmen, daß das in FeOCl eingelagerte Ppy aufgrund des gegenüber **2** um den Faktor 10^3 höheren σ -Wertes von **6**^[11] bereits deutlich weiter oxidiert ist. Die signifikanten Abweichungen der Temperaturabhängigkeit ($200 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$) des σ -Wertes von **2** (Abb. 1) von den praktisch parallelverschobenen $\ln \sigma$ -vs- T^{-1} -Kurven von **6** und trägerfreiem $(\text{Ppy})(\text{NO}_3)_{0.27}$ ^[11] macht wenig wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit von **2** durch kleine Anteile von nur oberflächlich sorbiertem „hochleitfähigem“ Ppy bedingt ist^[12]. Nicht auszuschließen ist indessen, daß das gute Halbleiterverhalten von **2**^[13] wenigstens zum Teil auf eine besonders hohe Mobilität der ladungskompensierenden Protonen^[14] zurückzuführen ist, die in Schema 1 nur rein formal Bestandteile der Ppy-Kette sind^[17b].

Angesichts des effektiven Querschnitts von ca. 6.8 \AA der das Edukt **1** durchziehenden Kanäle^[1] sollte die oxidative in-situ-Polymerisation (oder -Oligomerisierung) von Pyrrol in **1** ganz ohne Kettenverzweigung („Crosslinking“) sowie Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ppy-Ketten ablaufen (Bildung „molekularer Drähte“^[15]). Erste Ergebnisse von ähnlichen Versuchen mit Zeolithen als Wirtssystemen sind jüngst bekannt geworden^[16].

Eingegangen am 3. April,
veränderte Fassung am 19. Juni 1989 [Z 3272]

[1] P. Brandt, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1521.

[2] S. Eller, P. Brandt, A. K. Brimah, P. Schwarz, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.

- [3] Gleichzeitiges Vorliegen von Übergangsmetall-Ionen in verschiedenen Oxidationsstufen (z. B. für Typ I im Fall: $x < 1$) sollte ebenfalls Elektronenwanderung (electron hopping) möglich machen.
- [4] Darstellung von **2**: Auf einer Fritte wurden unter N_2 -Atmosphäre ca. 3 g (4.3 mmol) **1** mit 5 mL frisch destilliertem Pyrrol überschichtet. Der ungelöst gebliebene Feststoff wird erst grün, anschließend schwarz. Nach 30 min bei ca. 20 °C wird das überschüssige Pyrrol abfiltriert und das feste Produkt nach Waschen mit CH_2Cl_2 im Vakuum getrocknet (30 °C). Elementaranalyse, berechnet für $C_{19}H_{32}N_2FeSn_3$: C 29.62, H 4.19, N 12.73, Fe 7.25, Sn 46.22%; gefunden: C 29.53, H 4.22, N 12.48, Fe 7.29, Sn 44.03%.
- [5] $\tilde{\nu}(CN)$ -Absorptionen (in cm^{-1} , IR): 2050(s, br); **1**: 2141(vs), 2080(w).
- [6] Aus den Analysenwerten (siehe [4]) ergeben sich die signifikanten Quotienten: H(Ppy)/N(Ppy) 6.11, C(Ppy)/N(Ppy) 4.61, Sn/N(Ppy) 3.42; vgl. demgegenüber mit den für „Ppy(C10₂₀)_{0.33}“ angegebenen Werten [10b]: H/N 3.37, C/N 3.94.
- [7] Zylindrische Preßlinge von **1** bis **5** (Durchmesser: 1 cm, Höhe: 1–2 mm) wurden unter Drücken von 5×10^8 Pa hergestellt. Die Widerstandsmessung erfolgte in einer selbstgebauten Apparatur (evakuierter Korundtopf, vergoldete Elektroden, Widerstandsthermometer Pt-100, Eurotherm Single Loop Communication Controller 820, Hewlett-Packard Multimeter 4329 A).
- [8] Darstellung von **1'**: Orangegelbes **1** wird an der Luft entweder mehrere Monate dem Tageslicht oder knapp eine Woche dem Licht einer UV-Lampe ausgesetzt. Farbwechsel über grün nach blau; allmähliche Abnahme von μ_{eff} . IR, $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$: $\nu-CN$, 2142(vs), 2085(vs); $\delta-Fe^{II}C$, 600(w), $\nu-SnC$, 555(s), $\nu-Fe^{II}C$, 412(m).
- [9] Darstellung von **4** und **5** gemäß den Angaben in [2]; korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Fe); für **3** siehe [1].
- [10] Vgl. a) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. T. Krounbi, G. B. Street, *Synth. Met.* **4** (1981) 119; b) G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. Kanazawa, V. Lee, P. Pflüger, J. C. Scott, G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83** (1982) 253, sowie in [11] zitierte weitere Literatur.
- [11] M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marey, C. R. Kannevurf, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3797.
- [12] Die Erörterung einer hier denkbaren Leitfähigkeitserhöhung (von **2**) durch einen entsprechenden Perkolationsmechanismus geht auf die Anregung eines Gutachters zurück.
- [13] Neutrale Ppy-Filme sind praktisch Isolatoren: vgl. [10b].
- [14] In mit CdS beladenen Zeolithen bewirken die ladungskompensierenden Protonen beim Evakuieren eine Verschiebung der Reaktion $[Cd^{2+}Zeol^{2-}] + H_2S \rightleftharpoons [CdS \cdot H_2^+Zeol^{2-}]$ nach links; vgl. N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 530.
- [15] Vgl. hierzu: a) F. Vögtle: *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart 1989, Kap. 10.5 und 11.1; b) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **101** (1989) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **28** (1989) 359; *Adv. Mater.* 1989, 69.
- [16] T. Bein, P. Enzel, 197. ACS Nat. Meet., Dallas, TX, 9.–14. April 1989, Abstr. INOR 135; *Chem. Eng. News* **67** (1989) Nr. 17, S. 42.
- [17] Anmerkung bei der Korrektur (9. Aug. 1989): a) Zumindest ein Teil des in **2a** eingelagerten Ppy läßt sich – ohne erkennbare Farbveränderung – durch Ionenaustausch (gemäß [2]) überraschend leicht freisetzen. b) Die Leitfähigkeit des gegenüber **2** wesentlich helleren, gleichfalls diamagnetischen Reaktionsprodukts von **1** mit Pyridin, das ebenfalls „ladungskompensierende Protonen“ enthalten sollte, liegt allerdings deutlich unter $10^{-8} S cm^{-1}$. c) Eine solche 1:1-Oxidation (Oxidans:Pyrrol) von Pyrrol findet z. B. in wäßriger Lösung nicht statt; siehe S. P. Armes, *Synth. Met.* **20** (1987) 365. d) Erste Dotierungsversuche von **2** mit Iod führten zu keiner nennenswerten Erhöhung von σ .

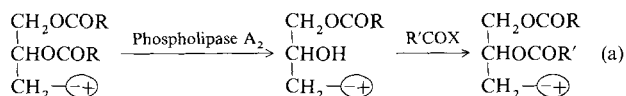
Ketten-substituierte Lipide als Substrate für Phospholipase A₂**

Von Fredric M. Menger* und M. G. Wood, Jr.

Für kalorimetrische^[1], massenspektrometrische^[2] und biochemische^[3,4] Untersuchungen sowie für Monoschichten^[5], ¹³C-NMR^[6] und Transportstudien^[7], die in jüngster Zeit an neuen Lipidsystemen vorgenommen wurden, war die Synthese von „Lysophospholipid“-Zwischenprodukten durch Phospholipase-A₂-katalysierte Hydrolyse [Gl. (a)] erforderlich.

[*] Prof. Dr. F. M. Menger, M. G. Wood, Jr.
Department of Chemistry
Emory University
Atlanta, GA 30322 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert.



Bei diesen Arbeiten ist uns aufgefallen, daß Phospholipide mit bestimmten Alkylgruppen an Kohlenstoffatomen der ersten Hälfte der C₁₈-Kette bei Umsetzung mit der Phospholipase keine isolierbaren Produkte ergaben. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu untersuchen, ob Ketten-substituierte Lipide – ähnlich wie kurzkettige Lecithine^[8] – die Phospholipase-A₂-Aktivität inhibieren. Solche Inhibitoren sind ein wichtiges Ziel der derzeitigen chemopharmakologischen Forschung^[9–13], denn Phospholipase A₂ katalysiert die Freisetzung von Arachidonsäure, einer Vorstufe für Prostaglandine, Thromboxane und Leukotriene. Mit Hydrolysebeständigen Phospholipiden wäre es zudem möglich, Wirkstoff-tragende Liposome zu entwickeln, die weniger leicht metabolisch abgebaut würden.

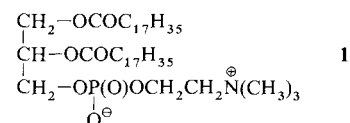


Tabelle 1 faßt Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolysen synthetischer Derivate von Distearoylphosphatidylcholin (DSPC) **1** mit Phospholipase A₂ zusammen. Bei einer typischen Reaktion^[14] wird ein Gemisch aus 40 µmol Lipid in 3.3 mL Methanol/Ether 1/9 und 1 mg Schlangengift von *Crotalus adamanteus*^[15] in 30 µL 5 mM CaCl₂ 24 Stunden unter DC-Kontrolle gerührt und anschließend die Reaktion mit 5 mL Wasser gequencht. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit Ether gewaschen und gefrierge-

Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten der Phospholipase-A₂-katalysierten Hydrolyse von **1** und Derivaten von **1**.

Substituent	in Kette(n)	auf Position [a]	Ausbeute [%] [b]	Relative Anfangsgeschwindigkeit $v_{i,rel}$ [c]
–	–	–	97*	100
Methyl	1,2	4	95*	12
Methyl	2	4	87	20
Methyl	1,2	6	90	23
Methyl	2	6	92	48
Methyl	1,2	8	91*	45
Methyl	2	8	100	100
Methyl	1,2	12	85*	100
Ethyl	1,2	4	5	3
Ethyl	1,2	6	7	3
Ethyl	2	6	15	13
Ethyl	1,2	8	14	5
Ethyl	2	8	15	18
n-Propyl	1,2	6	0	4
n-Propyl	2	6	0	14
n-Propyl	1,2	8	0	11
n-Propyl	2	8	0	29
n-Butyl	1,2	4	0	<0.3
n-Butyl	2	4	0	3
n-Butyl	1,2	6	0	9
n-Butyl	2	6	0	2
n-Butyl	1,2	8	0	9
n-Butyl	2	8	0	9
n-Butyl	1,2	12	34*	42
Phenyl	1,2	8	–	2
Phenyl	1,2	12	–	50

[a] Das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Fettsäureanteils wird als C-1 gezählt. Entweder tragen beide Ketten („1,2“) oder nur die abzuspaltende Kette („2“) einen Substituenten in der angegebenen Position. [b] Die mit Sternchen versehenen Prozentangaben wurden durch Säulenchromatographie, die übrigen zweifach durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. [c] Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden unter anderen Reaktionsbedingungen bestimmt wie die Ausbeuten (siehe Text). Es wurde dabei 5.9 mM Lipid eingesetzt. Bezugswert $v_{max}(1) = 420 \mu mol mg^{-1} min^{-1}$.