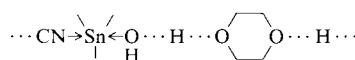
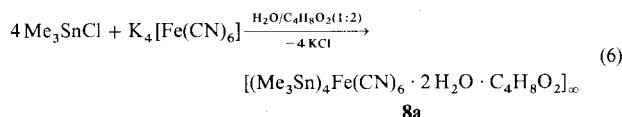


Dioxan inhibiert die spontane Ausfällung von **3** (Route B); das sehr langsam auskristallisierende neue Wirt-Gast-System **8a** [Gl. (6)] enthält nunmehr alle Sn-Atome in verbrückenden tbp-Einheiten<sup>[18]</sup>. Der Einbau der in **3a** noch „freien“  $\text{Me}_3\text{Sn}^{\oplus}$ -Ionen in Kettenbausteine vom Typ



führt gegenüber **3a** zu einer drastischen Verlangsamung des  $\text{Me}_3\text{Sn}^{\oplus}/\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ -Ionenaustauschs<sup>[19]</sup>.



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)<sup>[20, 21]</sup>.

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  $\text{Et}_4\text{NCl}$  in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  eingebracht. Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur und Filtration wird der zurückbleibende farblose Feststoff dreimal mit je 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und ca. 5 h (Hochvakuum, ca. 30 °C) getrocknet. Ausbeute jeweils > 85 %. Elementaranalyse berechnet für **4a** ( $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{Sn}_3\text{Fe}$ ): 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)  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  und 0.36 g (2.10 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$  in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird unter Röhren eine Lösung von 0.42 g (2.10 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Der spontan ausfallende farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  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)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung von 110 mg (0.141 mmol)  $[\text{NEt}_4]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Ausbeute nach gleicher Aufarbeitung: 10 mg (0.132 mmol) ≈ 94 %. Elementaranalyse berechnet für **4b** ( $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{Sn}_3\text{Ru}$ ): 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) orangefarbene  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  **7a** wurden 5 min innig mit 360 mg (1.40 mmol)  $\text{Et}_4\text{NI}$  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 Edelgaseinschlüsseverbindungen  $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.046 \text{ Kr}$  und  $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.128 \text{ Xe}$ : 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 Monoaryltrialkylammonium-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. Dülzen, 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:  $\tilde{\nu} = 2052(\text{s})$ , 2075(vs); 2052(vs), 2065(s); 2045(vs), 2060(s), 2075  $\text{cm}^{-1}$  (s); Raman:  $\tilde{\nu} = 2065(\text{m})$ , 2087(vs), 2130(s); 2071(m), 2081(vs), 2120(s); 2066(m), 2083(s), 2124  $\text{cm}^{-1}$  (m).

[16] IS/IQ ( $\text{[mm s}^{-1}\text{]}$ ): Standard:  $\text{SnO}_2$ , 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). Bezuglich der IS/IQ-Daten einer  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Verbindung mit tbp- und  $\Psi$ -T<sub>4</sub>-konfigurierten  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Bausteinen siehe R. Barbieri, A. Silvestri, F. Huber, D.-C. Hager, *Inorg. Chim. Acta* 55 (1981) L13. –  $^{57}\text{Fe}$  (Standard,  $\alpha$ -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  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ -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] Bezuglich einer systematischen Studie verschiedener Einschlüsseverbindungen 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 $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$ \*\*

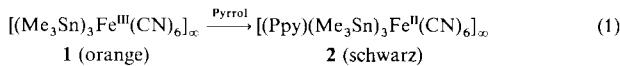
Von Peter Brandt, R. Dieter Fischer\*,  
Enrique Sanchez Martinez und Ricardo Diaz Calleja\*

Das zeolithähnliche Koordinationspolymer  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN} \cdot \text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{NC})_3]_{\infty} \cong [(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{\infty}$  **1** oxidiert leicht Ferrocen<sup>[11]</sup> sowie Metall- und Ammoniumiodide<sup>[21]</sup> unter Einlagerung des jeweils entstehenden bzw. verbleibenden Kations  $\text{A}^{\oplus}$  ( $\text{Cp}_2\text{Fe}^{\oplus}$ ,  $1/2 \text{M}^{\oplus}$ ,  $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}$  etc.) in die geräumigen Kanäle<sup>[1, 2]</sup> des nach Reduktion der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen negativ geladenen Wirtgitters. Die resultierenden Kationen-, „Intercalate“ vom Typ  $[(\text{A}_x(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{\infty}$  ( $1 \geq x > 0$ ) – Typ I – sind nicht nur als neuartige Ionenaustauscher und Depotsubstanzen<sup>[22]</sup>, sondern auch als potentielle Kationenleiter von Interesse. Wir beschreiben hier die neue Kation-Einschlüsseverbindung **2** [Gl. (1)], deren Gast-Ion  $\text{A}^{\oplus}$  aus oligo- und/oder polymerisiertem Pyrrol  $\cong \text{Ppy}$  besteht<sup>[17a]</sup> und daher (wie auch **1**) überwiegend Elektronenleitung<sup>[3]</sup> 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

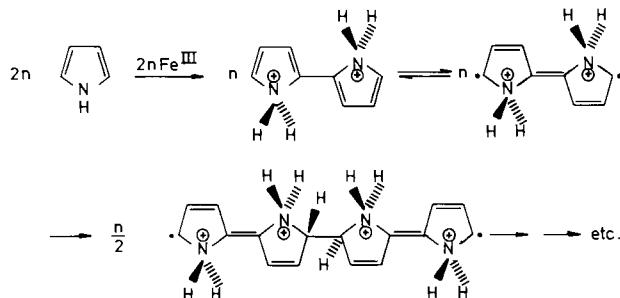
Prof. Dr. R. Diaz Calleja, Dr. E. Sanchez Martinez  
E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica  
Camino Vera, E-46071 Valencia (Spanien)

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



Ppy  $\doteq [1/n(C_4H_5N)_n]^{\oplus}$   
 $n$  = mittlerer Oligomerisierungs-/Polymerisationsgrad

1 reagiert mit frisch destilliertem Pyrrol (und auch Pyridin) bei Raumtemperatur spontan<sup>[4]</sup>, mit Thiophen jedoch nicht. Die Salze  $K_3[Fe(CN)_6]$  und  $[nBu_4N]_3[Fe(CN)_6]$ , die keine Einlagerungsverbindungen bilden, oxidieren weder Pyridin noch Pyrrol. Die aus dem IR-Spektrum im  $\tilde{\nu}(CN)$ -Bereich<sup>[5]</sup> und dem Diamagnetismus von 2 ersichtliche Abwesenheit von  $(CN)_6Fe^{III}$ -Einheiten belegt zusammen mit den elementaranalytischen Befunden<sup>[6]</sup> die Annahme, daß jedes Pyrrolmolekül bei seiner Einlagerung in 1 ein Elektron auf ein  $Fe^{III}$ -Ion des Wirts überträgt<sup>[17c]</sup>. Während der Diamagnetismus zumindest die paarweise Dimerisierung aller  $C_4H_5N^{+\oplus}$ -Radikalkationen erwarten ließe, sprechen die tiefe „Farbe“ und das relativ gute elektrische Leitvermögen von 2 für spontane Oligomerisierung und Polymerisation (Schema 1).



Schema 1. Denkbare Initialschritte der oxidativen Polymerisation von Pyrrol in Kanälen von 1.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma^{[17]}$  von **2** übertrifft die von frisch bereittem und die an Licht „gealtertem“<sup>[18]</sup> **1** (d.h. von **1** bzw. **1'**) sowie die der Typ-I-Vergleichssysteme **3–5**<sup>[19]</sup> (vgl. Tabelle 1) um mindestens drei Größenordnungen (Tabelle 2 und Abb. 1); der Absolutwert von  $\sigma$  schließt jedoch das Vorliegen von reinem *hochleitfähigem* Polypyr-

Tabelle 1. Allgemeine Eigenschaften der Proben 1–5.

Probe	Zusammensetzung	Farbe	Zers.-Temp. [°C]	$\mu_{\text{eff}}$ [B.M.]
1	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x$	orange	180	2.18
1'	[a]	blaugrün	ca. 110	1.08 [b]
2	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_x$	schwarz	ca. 250	diamagn.
3	$[\text{Cp}_2^*\text{Fe}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_x$	tieflau	ca. 80	3.65 [1]
4	$[\text{Li}_{0.3}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_{0.3}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.7}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x$	gelb	ca. 200	1.54
5	$[\text{Fe}_{0.1}^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_{0.2}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.8}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_x$	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	Präexponentielfaktor $\sigma_0$ [S cm $^{-1}$ ]	Aktivierungsenergie $E_a$ [eV]	$\sigma$ [S cm $^{-1}$ ]	$T$ [K]
<b>1</b>		[a]	$3.74 \times 10^{-8}$	290
<b>1'</b>	$1.21 \times 10^{-3}$	0.86	$7.42 \times 10^{-11}$	300
<b>2</b>	$1.65 \times 10^{-1}$	0.39	$7.02 \times 10^{-5}$	300
<b>3</b>	$3.0 \times 10^{-3}$	0.96	$2.60 \times 10^{-11}$	300
<b>4</b>	$10^{-1}$	0.98	$4.94 \times 10^{-10}$	300
<b>5</b>	$1.5 \times 10^{-4}$	0.50	$8.51 \times 10^{-9}$	300

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

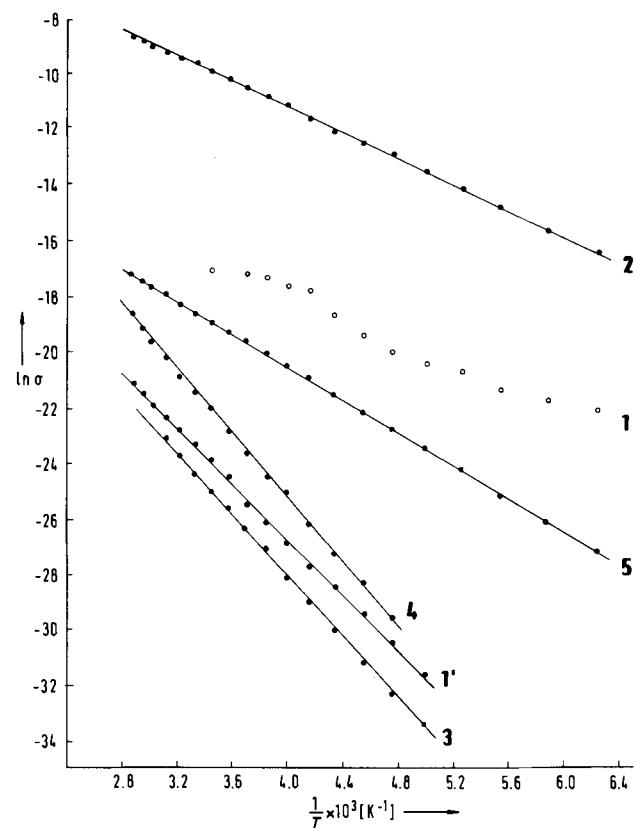


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von  $\ln \sigma$  der Proben 1–5 (siehe auch Tabellen 1 und 2).

rol<sup>[10]</sup> in **2** aus<sup>[17d]</sup>. Für hochpolymere Ppy-Ketten mit ideal durchkonjugierten Doppelbindungen erweist sich auch der H-Gehalt von **2** als zu hoch<sup>[5, 6]</sup>. Obwohl sich die IR-Spektren der Ppy-Einheiten von **2** und des kürzlich aus Pyrrol und Fe<sup>III</sup>OCl dargestellten Intercalats „Ppy<sub>0,34</sub>FeOCl“ **6**<sup>[11]</sup> praktisch gleichen, ist anzunehmen, daß das in FeOCl eingeschlossene Ppy aufgrund des gegenüber **2** um den Faktor 10<sup>3</sup> höheren  $\sigma$ -Wertes von **6**<sup>[11]</sup> bereits deutlich weiter oxidiert ist. Die signifikanten Abweichungen der Temperaturabhängigkeit (200 K < T < 340 K) des  $\sigma$ -Werts von **2** (Abb. 1) von den praktisch parallelverschobenen  $\ln \sigma$ -vs- $T^{-1}$ -Kurven von **6** und trägerfreiem (Ppy)(NO<sub>3</sub>)<sub>0,27</sub><sup>[11]</sup> macht wenig wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit von **2** durch kleine Anteile von nur oberflächlich sorbiertem „hochleitfähigem“ Ppy bedingt ist<sup>[12]</sup>. Nicht auszuschließen ist indessen, daß das gute Halbleiterverhalten von **2**<sup>[13]</sup> wenigstens zum Teil auf eine besonders hohe Mobilität der ladungskompensierenden Protonen<sup>[14]</sup> zurückzuführen ist, die in Schema 1 nur rein formal Bestandteile der Ppy-Kette sind<sup>[17b]</sup>.

Angesichts des effektiven Querschnitts von ca. 6.8 Å der das Edukt **1** durchziehenden Kanäle<sup>[11]</sup> 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“<sup>[15]</sup>). Erste Ergebnisse von ähnlichen Versuchen mit Zeolithen als Wirtsystemen sind jüngst bekannt geworden<sup>[16]</sup>.

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 unlöslich 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  $\text{cm}^{-1}$ , 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(ClO<sub>4</sub>)<sub>0.3</sub>“ 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  $5 \times 10^8$  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  $\mu_{\text{eff}}$ . IR,  $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]: v-CN, 2142(vs), 2085(vs);  $\delta$ -Fe<sup>II</sup>C, 600(w), v-SnC, 555(s), v-Fe<sup>II</sup>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. Pfluger, 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. Marcy, C. R. Kannewurf, *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] Neutralen 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  $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . 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  $\sigma$ .

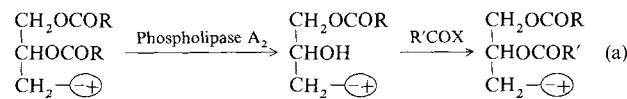
## Ketten-substituierte Lipide als Substrate für Phospholipase A<sub>2</sub> \*\*

Von *Freddie M. Menger\** und *M. G. Wood, Jr.*

Für kalorimetrische<sup>[1]</sup>, massenspektrometrische<sup>[2]</sup> und biochemische<sup>[3, 4]</sup> Untersuchungen sowie für Monoschichten<sup>[5]</sup>, <sup>13</sup>C-NMR<sup>[6]</sup> und Transportstudien<sup>[7]</sup>, die in jüngster Zeit an neuen Lipidsystemen vorgenommen wurden, war die Synthese von „Lysophospholipid“-Zwischenprodukten durch Phospholipase-A<sub>2</sub>-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 C<sub>18</sub>-Kette bei Umsetzung mit der Phospholipase keine isolierbaren Produkte ergaben. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu untersuchen, ob Ketten-substituierte Lipide – ähnlich wie kurzkettige Lecithine<sup>[8]</sup> – die Phospholipase-A<sub>2</sub>-Aktivität inhibieren. Solche Inhibitoren sind ein wichtiges Ziel der derzeitigen chemopharmakologischen Forschung<sup>[9–13]</sup>, denn Phospholipase A<sub>2</sub> katalysiert die Freisetzung von Arachidonsäure, einer Vorstufe für Prostaglandine, Thromboxane und Leukotriene. Mit Hydrolyse-beständigen Phospholipiden wäre es zudem möglich, Wirkstoff-tragende Liposome zu entwickeln, die weniger leicht metabolisch abgebaut würden.

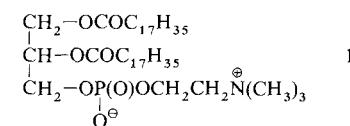


Tabelle 1 faßt Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolysen synthetischer Derivate von Distearoylphosphatidylcholin (DSPC) **1** mit Phospholipase A<sub>2</sub> zusammen. Bei einer typischen Reaktion<sup>[14]</sup> wird ein Gemisch aus 40  $\mu\text{mol}$  Lipid in 3.3 mL Methanol/Ether 1/9 und 1 mg Schlangengift von *Crotalus adamanteus*<sup>[15]</sup> in 30  $\mu\text{L}$  5 mM CaCl<sub>2</sub> 24 Stunden unter DC-Kontrolle gerührt und anschließend die Reaktion mit 5 mL Wasser quenched. Die wässrige Phase wird abgetrennt, mit Ether gewaschen und gefrierge-

Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten der Phospholipase-A<sub>2</sub>-katalysierten Hydrolyse von **1** und Derivaten von **1**.

Substituent	in Kette(n)	auf Position	Ausbeute [%] [b]	Relative Anfangsgeschwindigkeit $v_{i,\text{rel}} [\text{c}]$
		[a]		
–	–	–	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	<0.3
n-Butyl	2	6	0	9
n-Butyl	1,2	8	0	2
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 („2“) einen Substituenten in der angegebenen Position. [b] Die mit Sternchen versehenen Prozentangaben wurden durch Säulenchromatographie, die übrigen zweifach durch <sup>1</sup>H-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  $v_{\text{max}}(\mathbf{1}) = 420 \mu\text{mol mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .