

Abb. 3. Auftragung von μ_{eff} gegen die Temperatur für 1. Die Krümmung der Kurve beruht auf dem Vorliegen von Nullfeldaufspaltungstermen im Spin-Hamilton-Operator.

1 reagiert in Lösung mit molekularem Sauerstoff, wobei letztendlich in hoher Ausbeute das sehr stabile Phosphanoxid-Addukt ($\text{Otppp} \cdot \text{FeCl}_3$) mit vierfach-koordiniertem Fe^{III} gebildet wird^[18]. Bei Durchführung der Reaktion in protischen Lösungsmitteln, z.B. MeOH oder EtOH, wurden die Tetrachloroferrat-Salze $[\text{Htmpp}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ und $[\text{Htmpp}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ als Intermediate isoliert^[19]. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Oxidation von Phosphans zu Phosphanoxid in Gegenwart von FeCl_3 über die Quaternierung des Phosphans und nicht über Disauerstoff-Addukte verläuft. Wir übertragen diese Chemie gegenwärtig auf andere tertiäre Phosphane, um herauszufinden, welche Rolle $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bei der katalytischen Oxidation dieser Verbindungen spielt.

Verbindung 1 enthält das bemerkenswert einfache und doch bisher unbekannte Anion $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Obwohl zweikernige Fe^{III} -Komplexe des Typs $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\mu-\text{O})]^{2-}$ oder $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\mu-\text{OR})_2]^{2-}$ bekannt sind^[20] und FeCl_3 in der Gasphase die Struktur Fe_2Cl_6 hat^[20], ist unseres Wissens noch keine diskrete Einheit von FeCl_2 beschrieben worden. Ferner ist das Titelanion auch eine der wenigen strukturell charakterisierten Dieisen(II)-Verbindungen^[21].

Experimentelles

Methode A: Wasserfreies FeCl_3 (0.162 g, 0.999 mmol) wurde zu einem Äquivalent tmpp (0.532 g, 0.999 mmol) in 30 mL sauerstofffreiem Benzol gegeben. Die erhaltene Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel von einem gelben Feststoff abdekantiert. Das Produkt wurde mehrmals mit Benzol (3×10 mL) und THF (3×10 mL) gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos war. Das erhaltene blaßgelbe Produkt wurde im Vakuum getrocknet (Ausbeute 0.456 g, 65%).

Methode B: FeCl_3 (0.062 g, 0.380 mmol) wurde in 15 mL Diethylether gelöst. Diese Lösung wurde in eine Lösung von tmpp (0.203 g, 0.380 mmol) in 25 mL Diethylether filtriert. Die erhaltene gelbe Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt; weitere Aufarbeitung wie unter Methode A beschrieben. Gelber Feststoff (Ausbeute 0.148 g, 56%).

Eingegangen am 20. Juni,
veränderte Fassung am 27. Oktober 1992 [Z 5413]

- [1] Siehe beispielsweise R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 427; R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 455; B. A. Averill, *Fe-S and Mo-Fe-S Clusters as Models for the Active Site of Nitrogenase (Struct. Bonding)* (Berlin) **1983**, *53*, 59; R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 1; J. B. Vincent, G. L. Ollivier-Lilley, B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1447.
- [2] R. Davis, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *67*, 109; F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, **1988**; P. Thornton, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *113*, 131.
- [3] R. H. Sands, W. R. Dunham, *Q. Rev. Biophys.* **1975**, *7*, 443; J. A. Fee, K. L. Findling, T. Yoshida, R. Hille, G. E. Tarr, D. O. Hearshen, W. R. Dunham, E. P. Day, T. A. Kent, E. Münck, *J. Biol. Chem.* **1983**, *259*, 124; L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97.
- [4] J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1032; R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 84; M. A. Bobrik, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1851; K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5496; A. Salifoglou, A.

Simopoulos, A. Kostikas, W. R. Dunham, M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3394.

- [5] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418.
- [6] D. Coucouvanis, K. Grewe, A. Salifoglou, P. Challen, A. Simopoulos, A. Kostikas, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 593.
- [7] S. L. Lambert, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2683; C. L. Spiro, S. L. Lambert, T. J. Smith, E. N. Duesler, R. R. Gagne, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1981**, *20*, 1229; B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarentelli, P. Zanazzi, *ibid.* **1984**, *23*, 3398.
- [8] J. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7387; P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 778. me₃tacn = *N,N,N'*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan.
- [9] A. S. Borovik, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2345; A. S. Borovik, M. P. Hendrich, T. R. Holman, E. Münck, V. Papaefthymiou, L. Que, Jr., *ibid.* **1990**, *112*, 6031. Hbpmp = 2,6-Bis{[bis(2-pyridylmethyl)amino]-methyl}-4-methyl phenol.
- [10] W. B. Tolman, A. Bino, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8523. biphme = Methoxy-bis(1-methylimidazol-2-yl)phenylmethan.
- [11] O. A. Illeperuma, R. D. Feltham, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3042; C. Bianchi, P. Dapporto, C. Mealli, A. Meli, *ibid.* **1982**, *21*, 612.
- [12] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 348; T. Toan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2654; H. C. Freeman, G. H. W. Milburn, C. E. Nockolds, *Chem. Commun.* **1969**, *55*; R. Mason, E. D. McKenzie, G. B. Robertson, G. A. Rusholme, *ibid.* **1968**, 1673.
- [13] T. Glowiaci, E. Durcanska, I. Ondrejkovicova, G. Ondrejovic, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1331; F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2467; G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 353; F. A. Cotton, R. L. Luck, K.-A. Son, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1424 zit. Lit.; J. D. Walker, R. Poli, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1293.
- [14] W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 289.
- [15] Korrekte C,H,Cl-Analyse. Das Nebenprodukt dieser Reaktion wurde sowohl NMR- und IR-spektroskopisch als auch FAB-massenspektrometrisch als die oxidierte Form des Phosphans, d.h. $[\text{Cl tmpp}][\text{FeCl}_4]$, identifiziert.
- [16] Kristalldaten für 1 bei -100 ± 2 °C: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{P}_2\text{O}_{18}\text{C}_{54}\text{H}_{68}$, $M_r = 1391.48$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.294(8)$, $b = 10.140(9)$, $c = 22.543(8)$ Å, $\beta = 105.76(4)$ °, $V = 3144(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.469$ g cm⁻³, $\mu = 8.32$ cm⁻¹. Datensammlung auf einem Rigaku AFC6S-Diffraktometer im Bereich $4 < 2\theta < 47$ ° ($0/2\theta$ -Scan). 4952 unabhängige Reflexe, davon 3440 mit $F^2 \geq 3\sigma(F_o)^2$ für die Verfeinerung von 370 Parametern benutzt, $R(R_w) = 0.046$ (0.079), GOF = 2.84; maximale Restelektronendichte 0.96 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ wurden als Zersetzungsprodukte von $[\text{Htmpp}]_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$ isoliert und als $[\text{Htmpp}]^+$ -Salze durch magnetische Messungen, Möbbauer-, IR-Spektroskopie und UV/VIS- sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen vollständig charakterisiert.
- [18] K. R. Dunbar, S. C. Haefner, A. Quillevéré, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1695.
- [19] K. R. Dunbar, A. Quillevéré, *Polyhedron*, im Druck.
- [20] M. Hargittai, J. Tremmel, I. Hargittai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 87.
- [21] Anmerkung bei der Korrektur (30. Dezember 1992): Kürzlich wurden die Synthese und die Strukturuntersuchung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ beschrieben: K. Ruhlandt-Senge, U. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1075.

Cyansulfine: Eine unerwartete Reaktion von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)inaminen**

Von Thomas Schmid, Michael Hanack*, Cäcilia Maichle und Joachim Strähle

1988 konnten wir erstmals ein Alkinyl-Kation durch Tritiumzerfall eines 1-Tritiumalkins nachweisen^[1]. Zur Erzeugung von Alkinyl-Kationen könnten auch Alkinyl diazoniumsalze dienen, obwohl nach theoretischen Rechnungen nicht sicher ist, ob sie in Stickstoff und Alkinyl-Kationen

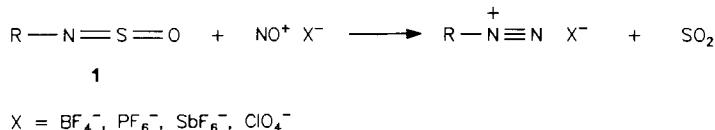
[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. T. Schmid
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Prof. Dr. J. Strähle, Dr. C. Maichle
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

[**] Sulfine ist der Trivialname für die S-Oxide der Thioaldehyde und -ketone, Cyansulfine der Trivialname für α -Sulfinylalkylcyanide.

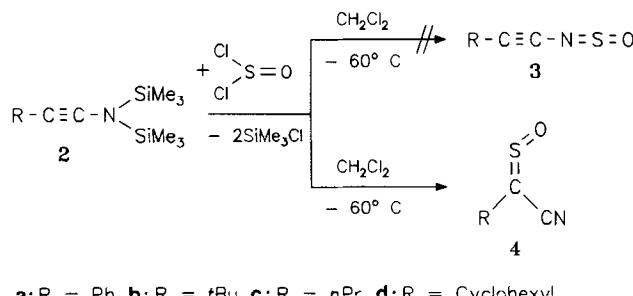
zerfallen^[2]. Alkinyl diazoniumsalze wurden von uns beschrieben, sie sind jedoch weder in protischen noch in nucleophilen Medien beständig^[3]. Die meisten gängigen Darstellungsmethoden für Alkyl- oder Aryldiazoniumverbindungen können deshalb für Alkinyl diazoniumverbindungen nicht angewendet werden.

Alkyl- und Aryldiazoniumsalze können auch aus Sulfinylaminen **1** durch Reaktion mit $\text{NO}^+ \text{X}^-$ erhalten werden (Schema 1)^[4, 5]. Sulfinylamine **1** werden in einfacher Weise aus Aminen (auch bissilylierten Aminen) und Thionylchlorid gewonnen^[6].



Schema 1. Bildung von Diazonium-Ionen aus Sulfinylaminen.

Wir planten, Alkinylsulfinylamine **3** aus bissilylierten Alkinylaminen **2a–d** durch Umsetzung mit Thionylchlorid darzustellen und diese in Alkinyl diazoniumsalze zu überführen. Überraschenderweise erhielten wir jedoch nicht die Alkinylsulfinylamine **3**, sondern die Cyansulfine **4** (Schema 2).

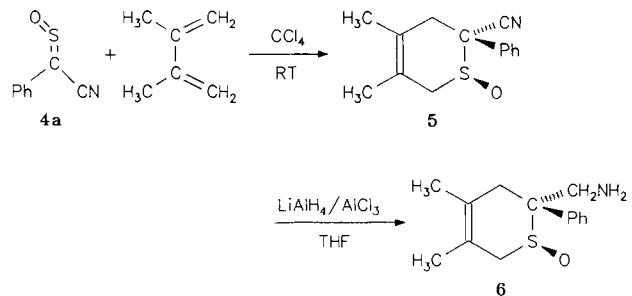


Schema 2. Reaktion der *N,N*-Bis(trimethylsilyl)inamine **2** mit SOCl_2 .

Cyanphenylsulfin (α -Sulfinylbenzylcyanid) **4a** ist bekannt; es wurde sowohl aus Phenylacetonitril durch Reaktion mit Thionylchlorid unter HCl-Katalyse als auch durch eine Alkylierung von SO_2 mit α -silylierten Carbanionen synthetisiert^[7]. In der Tat erwies sich **4a** mit unabhängig synthetisiertem^[7b] Cyanphenylsulfin identisch. Die Cyansulfine **4a–d** riechen unangenehm bis ekelregend. Bei **4c** und **4d** konnten *cis/trans*-Isomere durch gaschromatographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden. **4a** und **4b** sind sterisch einheitlich.

Sulfinylamine **3** und die Cyansulfine **4** sind spektroskopisch nur schwer zu unterscheiden. Zur Absicherung der Struktur wurde **4a** deshalb mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien umgesetzt. Dabei wird 2-Cyan-2-phenyl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-2H-thiopyran-1-oxid **5** erhalten, das sich nur aus dem Cyansulfin **4a**, jedoch nicht aus einem Sulfinylamin **3a** bilden kann. **5** lässt sich durch Reduktion mit LiAlH_4 in das Amin **6** überführen, das spektroskopisch charakterisiert wurde (Schema 3).

Nach einer Röntgenstrukturanalyse ist **5** eindeutig ein Dihydrothiopyran-S-oxid (Abb. 1). Die Struktur von **5** zeigt auch, daß das Cyanphenylsulfin **4a** in der (*E*)-Form vorliegen muß^[8].



Schema 3. Diels-Alder-Reaktion von Cyanphenylsulfin **4a** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Reduktion des Dihydrothiopyran-S-oxids **5** mit LiAlH_4 . RT = Raumtemperatur.

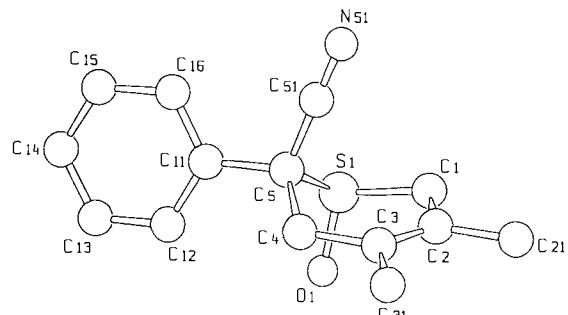
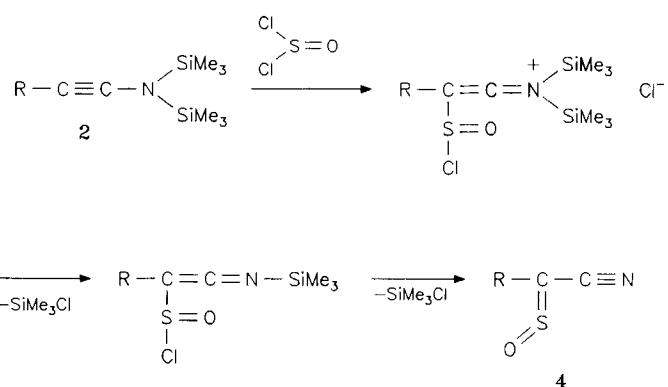


Abb. 1. Struktur des Dihydrothiopyran-S-oxids **5** im Kristall (ohne H-Atome).

Die unerwartete Bildung der Cyansulfine ist auf den stark nucleophilen Charakter des β -C-Atoms der *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-inamine **2** zurückzuführen. Der SOCl_2 -Angriff erfolgt deshalb an diesem C-Atom^[9]. Einen Mechanismus zur Bildung der Cyansulfine zeigt Schema 4.



Schema 4. Mechanismus der Cyansulfinbildung.

Experimentelles

2: Die Inamine **2c, d** wurden wie beschrieben [10] synthetisiert. **4a**: 6.4 mmol SOCl_2 werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf -80°C abgekühlt; langsam werden 6 mmol **2a**, gelöst in 4 mL CH_2Cl_2 , zugetropft. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der gelbe Feststoff durch Sublimation gereinigt; hellgelber Feststoff von charakteristischem Geruch, in Lösung zersetztlich. Ausbeute: 75.7% Fp = 65°C ; IR (KBr): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 2206 (\text{C}\equiv\text{N}), 1146, 1113 (\text{S}=\text{O})$; UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 340.8, 226.5, 209.0$; nach 24 h: 339.4, 274.8, 209.7; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CCl_4 , ext. Standard D_2O): $\delta = 8.25$ (d), 7.60 (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CCl_4 , ext. Standard D_2O): $\delta = 111.71$ (CN), 127.85 ($\text{C}3$), 129.11 ($\text{C}2$), 131.57 ($\text{C}1$), 133.28 ($\text{C}4$), 159.30 (CSO), (124.71, 129.80 Zersetzungspunkt). **4b–d** wurden auf ähnliche Weise synthetisiert.

5: 1.84 mmol **4a** in 13 mL CCl_4 und 5.3 mmol 2,3-Dimethyl-1,3-butadien werden 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Feststoff **5** fällt analysenrein aus. Ausbeute nach Aufarbeitung des Rückstands: 84.3%. Fp = $150-152^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 2237 (\text{C}\equiv\text{N}), 1065 (\text{S}=\text{O})$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.72$ (s, 6H), 2.91 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 7.34-7.52 (m,

5H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.49$ (q; CH_3), 20.0 (q; CH_3), 39.73 (dt; C3), 53.93 (dt; C6), 62.22 (t; C2), 116.39 (dd; CN), 119.36 (m; C4), 125.74 (m; C5), 127.05 (C3_{A}), 129.58 (C2_{A}), 129.90 (C4_{A}), 131.72 (C1_{A}).

6: 1 mmol LiAlH_4 und 1 mmol AlCl_3 werden in 6 mL THF einige Minuten gerührt, dann wird 1 mmol 5 in 4.5 mL THF langsam zugetropft. Nach 1.5 h bei Raumtemperatur wird in üblicher Weise mit CHCl_3 aufgearbeitet und über Kieselgel ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10/1) chromatographiert. Gelbes Öl. Ausbeute: 18.6% IR (NaCl): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3379, 3319$ (NH); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58$ (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 2.46–3.03 (m, 6H), 7.14–7.42 (m, 5H), (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.86$ (d, NH_2); ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.19$ (q; CH_3), 20.56 (q; CH_3), 30.05 (q; C3), 41.15 (qt; C6), 51.49 (s; C2), 51.93 (tt; CH_2NH_2), 123.08 (m; C4), 125.72 (C5), 126.76 (C4_{A}), 127.04 (C3_{A}), 128.31 (C2_{A}), 142.59 (s; C1_{A}).

Eingegangen am 18. September 1992 [Z 5581]

- [1] G. Angelini, M. Hanack, M. Speranza, J. Vermehren, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1298.
- [2] R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4237.
- [3] J. Vermehren, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 331.
- [4] K. Bott, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 148.
- [5] G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger, J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5328.
- [6] R. Beckert, R. Mayer in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–, Bd. E11, Teil 1, Thieme, Stuttgart, **1985**, S. 558.
- [7] a) M. Ohoka, T. Kojitani, S. Yanagida, M. Okahara, S. Komori, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3540; b) M. van der Leij, P. A. T. W. Porskamp, B. H. M. Lammerink, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 811.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56716, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] R. H. Weigmann, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3082.
- [10] R. H. Weigmann, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6147.

Selektive Photomarkierung in der Mitte von Doppelschichten mit einer photosensitiven Transmembransonde

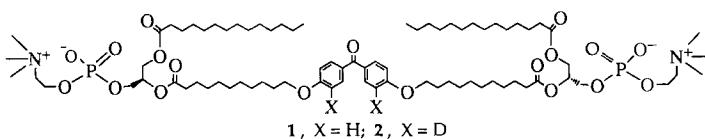
Von Masakuni Yamamoto, William A. Warnock, Alain Milon, Yoichi Nakatani und Guy Ourisson*

In den siebziger Jahren unternahmen Khorana et al.^[1] und Breslow et al.^[2] den Versuch, das Innere von Membranen mit Hilfe molekularer Sonden zu erforschen, die so aufgebaut waren, daß sie in der richtigen Orientierung in die Phospholipid-Doppelschicht integriert werden sollten. Diese amphiphilen Moleküle enthielten in einem gewissen Abstand von der Kopfgruppe eine photoempfindliche Gruppierung, die nach Aktivierung Kohlenstoffatome der Membrankomponenten in der Nähe der Doppelschichtmitte markieren sollte. Die Ergebnisse waren jedoch enttäuschend: Sowohl wenn Phospholipide als auch wenn Proteine markiert werden sollten, resultierte nach Bestrahlung eine breite räumliche Verteilung der Vernetzungspositionen (bei Proteinen hing die Lage der Vernetzungsposition eher von der Art der Aminosäure als von ihrer Position ab). Mögliche Ursachen hierfür waren die große Beweglichkeit der Phospholipidmatrix, eine durch den Einbau der Sonde oder des Proteins induzierte Fehlordnung oder eine Kombination all dieser Faktoren.

[*] Prof. G. Ourisson, M. Yamamoto, Dr. W. A. Warnock, Prof. A. Milon^[+], Prof. Y. Nakatani
Laboratoire de Chimie Organique des Substances Naturelles,
associé au CNRS, Université Louis Pasteur
5 rue Blaise Pascal, F-67084 Strasbourg (Frankreich)

[+] Gegenwärtige Adresse: CRBGC, CNRS, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse (Frankreich)

Wir haben nun versucht, die Regioselektivität solcher Sonden zu verbessern: Zu diesem Zweck wurde die 4,4'-Di-alkoxybenzophenon-Einheit, deren photochemische Reaktion mit C-H-Bindungen bekanntlich mit hoher Quantenausbeute verläuft^[3], als photosensitive Gruppe in die Mitte einer Kohlenstoffkette integriert, die an beiden Enden eine Lecithinkopfgruppe trägt und mit ca. 30 Å lang genug ist, um eine normale biologische Membran vollkommen zu durchspannen. Die Synthese von **1**, einer solchen Transmem-



bransonde, wurde von uns bereits beschrieben^[4], ebenso wie einige sehr nützliche Eigenschaften dieser Verbindung: Mischungen aus **1** und 1,2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholin (DMPC) bilden bei der Ultraschallbehandlung in Wasser Vesikel; im Konzentrationsbereich von 2–20 Mol-% wird **1** nahezu vollständig in die DMPC-Vesikel eingebaut; dabei befindet sich das Benzophenon-Chromophor, wie aus dem Absorptionsspektrum ersichtlich wird, in einer lipiden Umgebung, d. h. im Innern der Doppelschicht. Wir zeigen nun, daß der Einbau von **1** in die DMPC-Vesikel mit einer vollständigen Mischbarkeit in der fluiden Phase einhergeht, daß **1** im wesentlichen senkrecht zur Doppelschicht orientiert ist und daß es benachbarte Moleküle (Phospholipide, Sterine und auch Proteine, wie später berichtet werden wird) sehr effizient und regioselektiv nahe der Membranmitte photomarkiert. Diese Regioselektivität ist sehr ausgeprägt (ca. 90 % Markierung innerhalb von 3 Å um die Membranmitte), aber nur wenn die DMPC-Vesikel auch einen Cholesteringehalt aufweisen, wie er in biologischen Systemen üblich ist.

Das Phasendiagramm von Mischungen aus DMPC ($T_m = 25^\circ\text{C}$, $\Delta H = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$) und **1** ($T_m = 51^\circ\text{C}$, $\Delta H = 70 \text{ kJ mol}^{-1}$) wurde durch Differentialkalorimetrie (DSC) für zunehmende Konzentrationen an **1** ermittelt (Abb. 1).

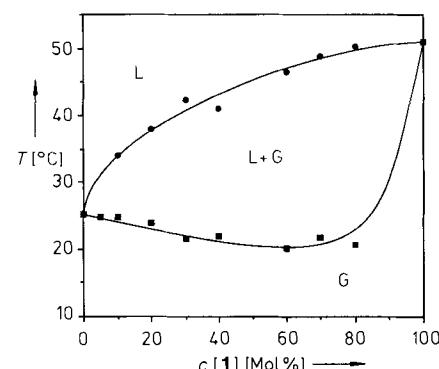


Abb. 1. Phasendiagramm für wässrige Dispersionen aus DMPC + **1**. G: Gelzustand; L: flüssigkristalliner Zustand. ■: Soliduswerte; ●: Liquiduswerte.

Der Phasenübergang von DMPC bei 25°C bleibt scharf, seine Intensität nimmt jedoch mit wachsendem Gehalt an **1** immer mehr ab. Somit zeigt die Soliduskurve ein monotekisches Phasenverhalten, d. h. eine Nichtmischbarkeit im Gelzustand. Die Temperatur eines weiteren Phasenübergangs (Liquiduskurve) steigt von 25 auf 51°C , wenn der Anteil an **1** in der Mischung von 0 auf 100 % erhöht wird. Folglich sind die beiden Lipide in der flüssigkristallinen Phase vollständig