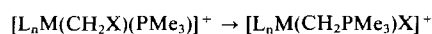
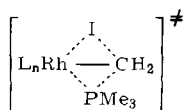


Durch unsere Untersuchungen ist eine entsprechende Sequenz



jetzt erstmals bewiesen. Bemerkenswert bei der Umwandlung (2) → (4) erscheint die Wanderung einer der beiden Trimethylphosphan-Gruppen vom Rhodium zum Kohlenstoff des Carbenoid-Liganden. Bei Umsetzungen der Kationen $[C_5H_5RhR(PMe_3)_2]^+$ ($R=H, Me, MeCO$ etc.) sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen hatten wir bisher in keinem Fall die Dissoziation einer $Rh-PMe_3$ -Bindung nachweisen können^[2,5]. Die Möglichkeit deutet sich damit an, daß die Isomerisierung (2) → (4) intramolekular verläuft, wobei ein Vierzentren-Übergangszustand



(gebildet unter Mitwirkung des Katalysators) plausibel wäre.

Eingegangen am 9. Juni 1980 [Z 615]

- [1] Basische Metalle, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn A. Höhn danken wir für experimentelle Mitarbeit. – 24. Mitteilung: H. Werner, B. Juthani, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 [2] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, Chem. Ber. 112, 834 (1979).
 [3] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1976).
 [4] W. K. Wong, W. Tam, J. A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 101, 5440 (1979); zit. Lit.
 [5] R. Feser, unveröffentlicht.
 [6] H. F. Klein, R. Hammer, Angew. Chem. 88, 61 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 42 (1976).
 [7] J. R. Moss, J. C. Spiers, J. Organomet. Chem. 182, C20 (1979).

Einfaches und übersichtliches Verfahren zur Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen^[**]

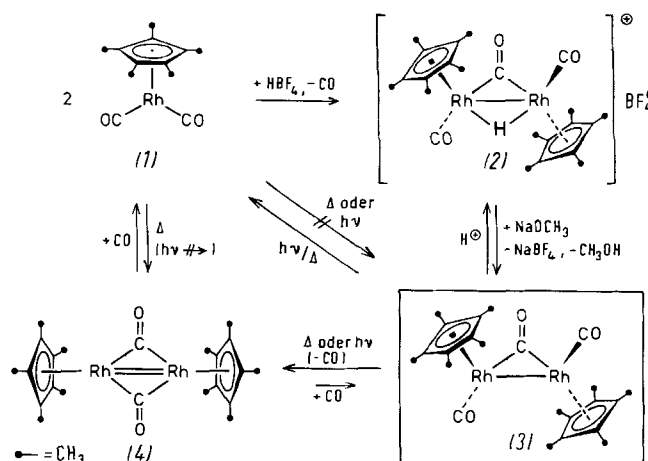
Von Johann Plank, Doris Riedel und Wolfgang A. Herrmann^[*]

In unseren Untersuchungen über den säure-induzierten Aufbau dreikerniger Methylidin-Rhodium-Cluster aus dem Methylen-Komplex $\mu-CH_2[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)]_2$ ^[1] und die glatt verlaufende, spontane Bildung von $(\eta^5-C_5H_5)_3Rh_3(\mu-CO)_3$ aus dem μ -Hydrido-Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)_2Rh_2(CO)_3H]BF_4$ zeigten wir, daß die Aktivierung basischer Molekülzentren eine leistungsfähige Alternativmethode zur Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen ist^[2]. Wir berichten jetzt über die Synthese einer einfachen zweikernigen Rhodium-Verbindung, die aus ihrer einkernigen Vorstufe weder durch thermische noch lichtinduzierte Reaktionen zugänglich ist.

Einwirkung von Tetrafluoroborsäure auf Diethylether-Lösungen von Dicarboxyl- $(\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (1) ergibt in rasch und vollständig verlaufenden Fällungsreaktionen ein salzartiges, thermisch bis ca. 85 °C stabiles, außerordentlich baseempfindliches dunkel-

braunes Komplexsalz, das sich aufgrund seiner Eigenschaften (Tabelle 1) als kationischer μ -Hydrido-Komplex (2) ausweist (Schema 1). Das intermediäre Auftreten des Protonierungsprodukts $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)_2H]BF_4$ bei der Bildung von (2) legen unabhängige Protonierungsversuche^[9] in *n*-Pentan und ähnliche Reaktionen des mit (1) verwandten Cobalt-Komplexes $(\eta^5-C_5H_5)Co(PMe_3)_2$ nahe, an dem Werner et al. eine Vielfalt überraschender Sekundärreaktionen des einkernigen Hydrido-Komplexes $[(\eta^5-C_5H_5)Co(PMe_3)_2H]BF_4$ beobachteten^[3].

Die hervorstechendste Eigenschaft der in Nitromethan löslichen Verbindung (2) ist ihre ausgeprägte Neigung zur Deprotonierung, die mit basischen Lösungsmitteln (Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril) langsam und unübersichtlich, mit Natriummethanolat/Methanol indessen sofort und quantitativ abläuft (Schema 1). Dabei wird der bisher kurioserweise unbekannte violettrote Neutralkomplex (3) isoliert (Tabelle 1).



Schema 1

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Rhodium-Komplexe (2) und (3).

- (2): Dunkelbraunes, bei Raumtemperatur unter strengem Luft- und Feuchtheitsausschluß unbegrenzt haltbares Pulver. Zers. ab ca. 85 °C ($F_p > 240$ °C, geschlossene Kapillare). Gut löslich und stabil in Nitromethan. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2 , 21.6 °C, $c = 3.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l): $\Lambda = 137$ cm² · mol⁻¹ · Ω⁻¹ IR (ν_{CO} ; cm⁻¹): 2010 vs, 1836 s (KBr) [a]; 2022 vs, 1834 vs (CH_3NO_2); 2026 vs, 1839 vs (CH_2Cl_2). ¹H-NMR (90 MHz; CD_3NO_2 , -25 °C): $\delta = 2.03$ (s, 30H), -10.40 (t, 1H; $J_{Rh,H} = 19.2$ Hz)
 (3): Karminrotes Pulver oder violettrote, lichtempfindliche Nadeln; bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß mehrere Tage an Luft haltbar. Sintert bei 141–143 °C (geschlossene Kapillare) unter schwacher Gasentwicklung und Bildung von tiefblauem (4). Gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und Benzol; Äquivalentleitfähigkeit (THF, 21.6 °C, $c = 2.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l): $\Lambda = 1.1$ cm² · mol⁻¹ · Ω⁻¹ (Nichtelektrolyt). IR (ν_{CO} ; cm⁻¹): 1947 vs, 1794 vs (KBr); 1952 vs, 1791 vs (THF); 1951 vs, 1778 vs (CH_2Cl_2). ¹H-NMR (90 MHz; $[D_8]-THF$, -10 °C): $\delta = 1.91$ („s“); MS (12 eV; T_0 140 °C, T_E 110 °C): $m/e = 560$ (M^+ , 11%), 532 ($[M-CO]^+$, 100), 504 ($[M-2CO]^+$, 4), 476 ($[M-3CO]^+$, 1), 373 ($[(C_5Me_5)_2Rh]^+$, 82)

[a] IR-Spektren von an Luft bereiteten KBr-Preßlingen zeigen neben den ν_{CO} -Absorptionen von (2) bereits die CO-Banden von (3).

Nach den Daten in Tabelle 1 hat (3) die gleiche Struktur wie die analoge, im Fünfring unsubstituierte Cyclopentadienyl-Verbindung^[4]. Der Komplex (3) zerfällt sowohl thermisch (150 °C, 1 h) als auch photochemisch (Tetrahydrofuran (THF), 0 °C, Hg-Hochdrucklampe, $\lambda > 300$ nm) unter Carbonyl-Eliminierung zu (1) und dem zweifach carbonyl-verbundenen Derivat (4). Mailis et al. erhielten (4) durch Erhitzen von (1) (80–85 °C/10–20 Torr)^[5], nicht aber durch dessen Bestrahlung. Die Normaldruck-Carbonylierung von (4) ergibt neben wenig (3) im wesentlichen das Edukt (1).

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. J. Plank, D. Riedel
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

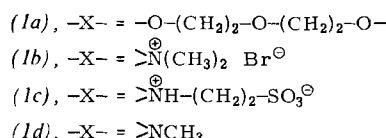
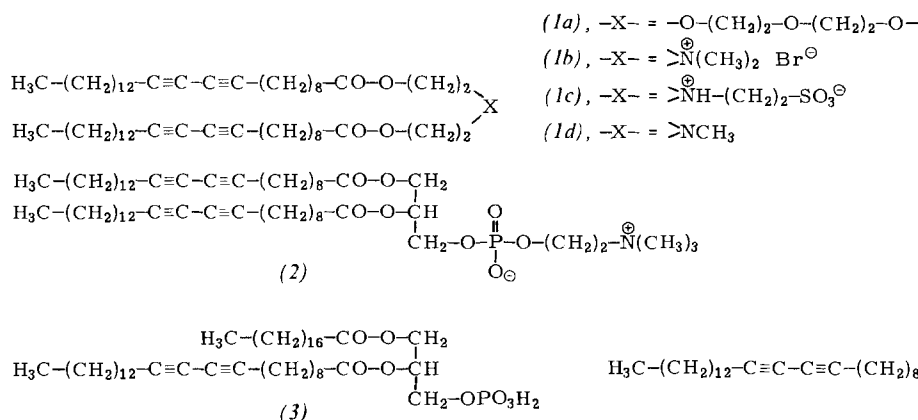
[**] Metallocarbonyl-Synthesen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa Hanau und der Hoechst AG unterstützt. – 5. Mitteilung: W. A. Herrmann, H. Biersack, J. Organomet. Chem. 191, 397 (1980).

Die weder durch thermische noch durch photochemische (dimerisierende) Decarbonylierung von (1) zugängliche Carbonylrhodium-Verbindung (3) ist jedoch über die hier beschriebene Protonierungs/Deprotonierungs-Sequenz leicht synthetisierbar. Aufgrund des Basecharakters von (1) sowie analoger Metallocarbonyl-Systeme bietet sich deren Säure-Aktivierung als Methode zum problemlosen Aufbau von Mehrkern-Komplexen an, die nach üblichen Verfahren^[6] nicht, nur umständlich oder nur in geringen Ausbeuten zugänglich sind.

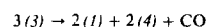
Arbeitsvorschrift^[7]

(2): In eine Lösung von 294 mg (1.0 mmol) (1)^[8] in 20 ml Diethylether werden unter kräftigem Rühren ca. 0.2 ml 54% HBF₄ im gleichen Lösungsmittel eingetropft. Gegen Ende der Säurezugabe scheidet sich (2) als tiefbrauner, flockiger Niederschlag ab, der rasch über eine D3-Fritte abfiltriert, mit Ether gewaschen (4 × 6 ml) und 3 h im Hochvakuum getrocknet wird; Ausbeute 298 mg (92%).

(3): 298 mg (0.46 mmol) (2) werden unter Lichtausschluß bei +20 °C mit 6.0 ml einer gesättigten NaOCH₃/CH₃OH-Lösung übergossen, wobei augenblicklich mikrokristallines, karminrotes, in CH₃OH schwerlösliches (3) ausfällt. (3) wird sofort (!) über eine D3-Fritte abfiltriert, rasch mit Methanol gewaschen (3 × 6 ml) und im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 248 mg (97%). Dieses Produkt ist bereits analysenrein, kann jedoch aus THF/Ether (10:1; -25 °C) unter Lichtausschluß (!) umkristallisiert werden.



cm²·mol⁻¹·Ω⁻¹ (CH₃NO₂, 23.4 °C, c = 10⁻⁴ mol/l). Der Komplex ist mit NaOCH₃/CH₃OH reversibel deprotonierbar. Diese Befunde stützen die Annahme, daß die Reaktion (1)→(2) über den analogen einkernigen Hydrido-Komplex (1)-H⁺BF₄⁻ verläuft. – Auch (3) wird mit CF₃SO₃H zu (2), CF₃SO₃⁻ statt BF₄⁻, protoniert. – Thermische sowie photochemische Disproportionierung von (3) folgen der Gleichung



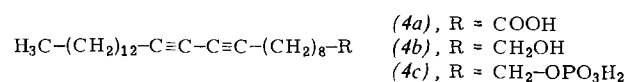
Polymerisierbare Phospholipidanaloge – neue stabile Biomembran- und Zellmodelle^[**]

Von Hans-Henning Hub, Bernd Hupfer, Horst Koch und Helmut Ringsdorf^[*]

Biologische Membranen bestehen aus Phospholipiden, Proteinen und anderen Verbindungen.

Vor allem Liposomen (Vesikel) – künstlich aufgebaute sphärische Partikel mit dimolekularer Membran und wäßrigem Kern – eignen sich als Zell- und Membranmodelle^[1]. Eines der Probleme der aus natürlichen Phospholipiden gebildeten Liposomen ist ihre begrenzte Lebensdauer und insbesondere ihre geringe Stabilität bei der Wechselwirkung mit natürlichen Zellsystemen. Das erschwert ihre Anwendung als Modell für Zell-Zell-Wechselwirkungen wie auch als Carrier für Pharmaka und andere biologisch aktive Substanzen.

Seit einiger Zeit gibt es synthetische, d. h. nicht aus Phospholipiden aufgebaute Modellsysteme, die entweder aus langkettigen Fettsäuren^[2a] („Ufasome“), Fettsäure/Lyso-phospholipid-Gemischen^[2b] oder aus lipidanalogen Dialkylverbindungen^[2c] bestehen. Auch Ammonium-Amphiphile



Eingegangen am 22. Mai 1980
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 613]

- [1] W. A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz, M. L. Ziegler, Angew. Chem. 92, 660 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 653 (1980); W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 102, 5906 (1980); W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz, B. Balbach, *ibid.*, im Druck.
- [2] W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, J. Organomet. Chem. 190, C47 (1980).
- [3] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977); vgl. auch Angew. Chem. 90, 496 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 464 (1978); H. Werner, R. Feser, W. Buchner, Chem. Ber. 112, 834 (1979), zit. Lit.; H. Werner, H. Neukomm, W. Kläui, Helv. Chim. Acta 60, 326 (1977).
- [4] E. O. Fischer, K. Bittler, Z. Naturforsch. B16, 835 (1961); O. S. Mills, J. P. Nice, J. Organomet. Chem. 10, 337 (1967).
- [5] A. Nutton, P. M. Mailis, J. Organomet. Chem. 166, C21 (1979).
- [6] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 403 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 379 (1978).
- [7] Alle Arbeiten müssen unter rigorosem Ausschluß von O₂, H₂O und Licht durchgeführt werden (Schlenkrohr-Technik).
- [8] J. W. Kang, P. M. Mailis, J. Organomet. Chem. 26, 393 (1971).
- [9] Umsetzung von [η⁵-C₅(CH₃)₅]Ir(CO)₂ mit HBF₄ (Diethylether, 0 °C) ergibt den salzartigen Komplex [η⁵-C₅(CH₃)₅]Ir(CO)₂H]BF₄ in quantitativer Reaktion (IR: 2111 vs. 2070 vs (νCO); ¹H-NMR (CD₃NO₂, int. TMS, -20 °C): δ = 2.43 (s, 15H), -13.82 (m, 1H); Äquivalentleitfähigkeit: Λ = 94.6

Tabelle 1. Polymerisierbare Lipid- und Lysolipidanaloge; Schmelzpunkte und Ausbeuten.

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1a)	32 [a]	49.0–49.5 (Ethanol)
(1b)	76 [a]	93.5–94.5 (Aceton)
(1c)	80 [a]	109 (Chloroform)
(1d)	85 [a]	47.5–48.5 [4a]
(2)	20 [a]	— [b]
(3)	24 [a]	37–38 (Aceton)
(4a)	55	68–69 (Hexan)
(4b)	64	59–60 (Hexan)
(4c)	86 [c]	79–82 (Hexan)

[a] Bezogen auf (4a). [b] Uncharakteristisches Schmelzverhalten wie bei anderen synthetischen Lecithinen [10]. [c] Bezogen auf (4b).

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. H.-H. Hub, Dipl.-Chem. B. Hupfer, Dipl.-Chem. H. Koch
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1

[**] 20. Mitteilung über Polyreaktionen in orientierten Systemen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: [5b].