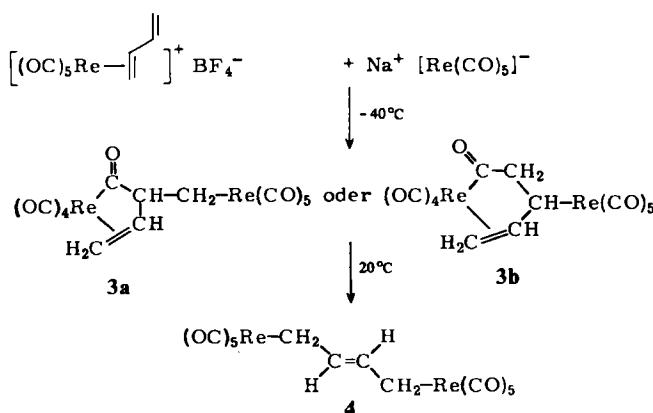


Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Addition von Pentacarbonylrhenat(1-) an das  $\eta^2$ -koordinierte 1,3-Butadien in **1d**, die zum 2-Buten-1,4-diyli-verbrückten Komplex **4** als stabiles Produkt führt.



Bei tiefen Temperaturen ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) entsteht zunächst ein Komplex **3**, der nach dem IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>[4]</sup> als Produkt der kinetisch kontrollierten 1,2-Addition mit CO-Insertion<sup>[5]</sup> formuliert werden kann. Die Strukturen **3a** und **3b** sind beide mit den spektroskopischen Daten von **3** in Einklang. **3** isomerisiert in Lösung bereits bei Raumtemperatur zu **4**. Eine Eliminierung von CO tritt bei diesen milden Bedingungen nicht auf. Bei der direkten photochemischen Reaktion von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit Butadien wurden die CO-ärmeren Verbindungen  $[(\text{OC})_5\text{MC}_4\text{H}_6\text{M}(\text{CO})_4]$  und  $[(\text{OC})_4\text{MC}_4\text{H}_6\text{M}(\text{CO})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ )<sup>[6,7]</sup> isoliert; hier fungiert Butadien als  $\sigma\text{-}\eta^1, \pi\text{-}\eta^3$ - bzw.  $\eta^2, \pi^2$ -Brücke. In **4** ist der noch fehlende  $\sigma\text{-}\eta^1, \sigma\text{-}\eta^1\text{-C}_4\text{H}_6$ -Brückentyp realisiert.

**4** (Abb. 1) hat ein Symmetriezentrum, das einem kristallographischen Symmetriezentrum entspricht. Die vier C-Atome der *trans*-2-Buten-Brücke liegen in einer Ebene,

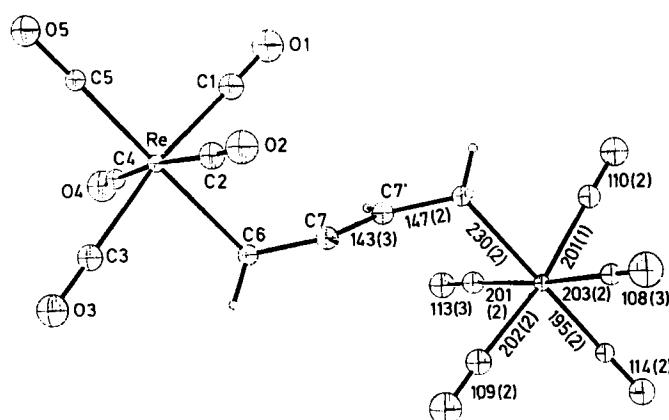


Abb. 1. Tief temperatur-Molekülstruktur (bei  $-90^{\circ}\text{C}$ ) von **4**, 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit (H-Atome nur schematisch), Atomabstände [pm].  $\text{P}_1$ ,  $a=612.6(3)$ ,  $b=660.1(3)$ ,  $c=1244.0(6)$  pm,  $\alpha=83.44(4)$ ,  $\beta=88.85(4)$ ,  $\gamma=61.47(3)$ ,  $V=0.4387(3)$  nm $^3$ ,  $Z=1$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)=71.069$  pm;  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega=0.8^{\circ}$ ,  $2\leq\omega\leq29.9^{\circ}$  min $^{-1}$ ;  $4^{\circ}\leq2\theta\leq55^{\circ}$ ; 4299 gemessene, 2001 unabhängige ( $>2\sigma(I)$ ) Reflexe, 53 Parameter. Die Absorption ( $\mu=140.2$  cm $^{-1}$ ) wurde korrigiert (Kristallgröße 0.08–0.3 mm $^3$ ). Indices der Fläche: [001] 72 Friedelpaare als Meßwerte.  $R=0.111$ ,  $R_w=0.115$ ,  $w=|\sigma^2(F_0)+0.001 F_0^2|^{-1} \cdot (1-\exp[-5(\sin\theta/\lambda)^2])$ . Die Wasserstoffatome sind in berechnete Lagen eingesetzt und nicht verfeinert. Eine Verfeinerung der Struktur mit anisotropen thermischen Parametern ergab  $R=0.072$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51195, der Autoren und des Zeitschriften-titats angefordert werden.

von der die Rheniumatome 198 pm entfernt sind; das entspricht einem Torsionswinkel  $\text{C7'-C7-C6-Re}$  von  $109^{\circ}$ . Die  $\text{C7-C7'}$ -Bindung erscheint gegenüber normalen  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen verlängert, die  $\text{C6-C7}$ -Bindungen gegenüber  $\text{C-C}$ -Bindungen verkürzt. Die Winkel  $\text{C7'-C7-C6}$  ( $124(2)^{\circ}$ ) und  $\text{C7-C6-Re}$  ( $114(1)^{\circ}$ ) sind aufgeweitet; dies kann wie bei  $[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Re}(\text{CO})_5]$ <sup>[11]</sup> durch den Raumbedarf der  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten erklärt werden.

#### Arbeitsvorschriften:

**1d**: Ein Schlenkrohr mit 0.58 g (1.40 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3]$ <sup>[8]</sup> wird evakuiert und mit wasserfreiem 1,3-Butadien-Gas (1 bar) gefüllt. Im Butadien-Gegenstrom werden 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben und die Suspension 2 d bei 1 bar gehalten. Das farblose **1d** wird abzentrifugiert, zweimal mit je 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 96%. 3, 4: 1.24 g (2.65 mmol) **1d** werden in ca. 30 mL Acetonitril (vorgekühlt auf  $-40^{\circ}\text{C}$ ) bei  $-40^{\circ}\text{C}$  unter Röhren gelöst. Dazu wird eine Tetrahydrofuran(THF)-Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  (hergestellt aus 0.89 g (1.36 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und 2.5 mL 0.8proz. Natriumamalgam in 7 mL THF bei  $0^{\circ}\text{C}$ , Reaktionszeit 90 min) getropft. Nach kurzer Zeit beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Temperatur wird langsam auf  $-45^{\circ}\text{C}$  gesenkt und nach dem Zutropfen bei  $-50$  bis  $-45^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach 3 h Röhren wird der Niederschlag bei derselben Temperatur abzentrifugiert oder durch eine Fritte abfiltriert, zweimal mit Acetonitril/THF (4:1; vorgekühlt auf  $-50$  bis  $-45^{\circ}\text{C}$ ) bei ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  gewaschen und im Hochvakuum erst bei  $-40^{\circ}\text{C}$ , dann bei Raumtemperatur getrocknet. Die gelbe Substanz besteht hauptsächlich aus **3**. Ausbeute 42–63%. **3** und **4** werden chromatographisch bei  $-10^{\circ}\text{C}$  getrennt (stationäre Phase: Silicagel 60). Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird das gelbe **4** vollständig eluiert. Danach wird das ebenfalls gelbe **3**, das in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  praktisch nicht wandert, mit Aceton eluiert.

Eingegangen am 23. November 1984,  
in veränderter Fassung am 10. Januar 1985 [Z 1087]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1466.
- [2] Vgl. zum Beispiel J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1980, S. 604.
- [3] W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) C45; B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* 114 (1981) 867.
- [4] Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** (AMPXYZ-Spinsystem) stimmt gut mit dem simulierten Spektrum überein.
- [5] Die CO-Insertion bzw. die Decarbonylierung ist bei Alkyl- bzw. Acylcarbonylrhenium-Komplexen selten (vgl. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, Pergamon, Oxford 1982, S. 228). Jedoch verläuft die Decarbonylierung von Pentacarbonyl(2-cyclopropen-1-carbonyl)rhenium schon bei  $20^{\circ}\text{C}$  über eine Allyl-Zwischenstufe, die auch für **3** möglich erscheint (P. J. Desrosiers, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5593).
- [6] H. E. Sasse, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392 (1972) 167; M. Zöller, M. L. Ziegler, *ibid.* 425 (1976) 265; C. G. Kreiter, W. Lipps, *Chem. Ber.* 115 (1982) 973; K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1058.
- [7] E. Guggolz, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1060.
- [8] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 81; K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3169.

#### NaGe bei hohen Drücken auch im NaPb-Typ\*\*

Von Jürgen Evers\*, Gilbert Oehlinger, Gerhard Sextl und Armin Weiß

Die 1:1-Verbindungen der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs mit Si, Ge, Sn und Pb kristallisieren bei Normaldruck (ND) in vier Strukturtypen. 6:6-Koordination liegt im monoklinen NaSi<sup>[11]</sup>, im monoklinen NaGe<sup>-[11]</sup> und im kubischen KGe-Typ<sup>[2]</sup> vor, 7:7-Koordination dagegen im tetragonalen NaPb-Typ<sup>[3]</sup>. Kürzlich gelang es, von den sechs Verbindungen des KGe-Typs durch hohe Drücke (maxi-

[\*] Dr. habil. J. Evers, G. Oehlinger, Dipl.-Chem. G. Sextl, Prof. Dr. A. Weiß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mal 4 GPa) Modifikationen im NaPb-Typ zu erhalten<sup>[4]</sup>. Gegenüber den ND-Phasen sind die Hochdruck(HD)-Phasen etwa 4% dichter gepackt. Dieser Dichteanstieg ist in Übereinstimmung mit der Druck-Koordinationsregel: Die HD-Phasen weisen mit 7:7 eine höhere Koordination auf als die ND-Phasen mit 6:6. Hier wird über die Umwandlung der ND-Modifikation von NaGe, der bisher einzigen binären Verbindung im NaGe-Typ, in eine NaPb-Typ-Modifikation berichtet.

NaGe wurde bei ND durch Zusammenschmelzen der Elemente in Molybdäntiegeln mit Deckel unter Argon hergestellt. Um ein Abdampfen von Natrium bei der Synthesetemperatur von 800–850°C zu verhindern, wurden diese Tiegel in verschraubbaren Eisentiegeln mit Kupferdichtung in einem Hochvakuumofen erhitzt. NaGe wird durch Luft und Wasser rasch zersetzt. Daher müssen alle Arbeiten bei geöffnetem Eisentiegel unter gereinigtem Argon in einer Handschuh-Box durchgeführt werden. Die HD-Umwandlung gelang in einer Belt-Apparatur (maximal 4 GPa, 500°C) in Bornitridtiegeln. Nach Abschrecken auf Raumtemperatur und anschließendem Druckentlasten kann die HD-Phase von NaGe metastabil gehalten werden. Erhitzen dieser Phase auf etwa 300°C führt zur quantitativen Rückumwandlung in die ND-Phase.

Das Röntgen-Guinier-Diffraktrogramm (Huber G 644 mit Rechnersteuerung, Cu $K_{\alpha 1}$ ) kann tetragonal indiziert werden. Die Abfolge der Reflexe und der Gang der Intensitäten entsprechen dem NaPb-Typ<sup>[3]</sup>. Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen Positionsparametern erzielt (32 Reflexe,  $R=0.07$ ). In ternären Phasen NaGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>, die in Schritten von  $\Delta x=0.25$  zwischen  $x=0$  und  $x=1$  untersucht wurden, ist der NaPb-Typ bei ND für  $0.00 \leq x \leq 0.25$  stabil und bei HD im ganzen Bereich  $0.00 \leq x \leq 1.00$ .

Die kristallographischen Daten der monoklinen ND-Phase im NaGe-Typ und der tetragonalen HD-Phase im NaPb-Typ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. NaGe(HD) ist isotop zu NaSn<sup>[5]</sup> und NaPb<sup>[3]</sup>. Für diese drei Natrium-Verbindungen ändert sich das Achsenverhältnis  $c/a$  stetig. In NaGe(HD) beträgt es 1.64, in NaSn ( $a=1046$ ,  $c=1739$  pm)<sup>[5]</sup> 1.66 und in NaPb ( $a=1058$ ,  $c=1775$  pm)<sup>[3]</sup> 1.68. Im NaPb-Typ kristallisieren ferner die entsprechenden Silicide und Germanide der größeren Alkalimetalle K, Rb und Cs bei HD<sup>[4]</sup>, sowie deren Stannide und Plumbide bei ND<sup>[6]</sup>. Hier beträgt  $c/a$  konstant etwa 1.63.

Gegenüber monoklinem NaGe(ND) im NaGe-Typ hat tetragonales NaGe(HD) im NaPb-Typ eine etwa 5% hö-

Tabelle 1. Kristallographische Daten für NaGe(ND) im NaGe-Typ [1] und NaGe(HD) im NaPb-Typ.

	Normaldruck-Phase [1]	Hochdruck-Phase
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	I4 <sub>1</sub> /acd
Gitterkonstanten [pm]	$a=1233$ $b=670$ $c=1142$	$a=984.0 \pm 0.3$ $c=1609.6 \pm 0.6$
Winkel [°]	$\beta=119.9$	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	16	32
Volumen der Elementarzelle [pm <sup>3</sup> ]	$817.8 \cdot 10^6$	$1559 \cdot 10^6$
$\rho_{\text{her.}} [\text{g/cm}^3]$	3.11	3.26
$\rho_{\text{best.}} [\text{g/cm}^3]$	3.14	3.2
Punktlagen	4Na <sub>I</sub> , 4Na <sub>II</sub> , 4Na <sub>III</sub> , 4Na <sub>IV</sub> , 4Ge <sub>I</sub> , 4Ge <sub>II</sub> , 4Ge <sub>III</sub> , 4Ge <sub>IV</sub> in 4c	16Na <sub>I</sub> in 16f; $x=0.627$ ; 16Na <sub>II</sub> in 16e; $x=0.875$ ; 32Ge in 32g; $x=0.065$ ; $y=0.136$ ; $z=0.930$

here Dichte (Tabelle 1). Dieser Dichteanstieg ist mit einer Erhöhung der Koordinationszahlen von 6:6 auf 7:7 verbunden. Dabei bleibt der Aufbau der Ge-Teilstruktur aus isolierten Tetraedern dreibindiger Germanium-Atome erhalten. Die Halbleitereigenschaften dieser Phasen könnten möglicherweise erst verloren gehen, wenn es gelingt, 8:8-Koordination bei viel höherem Druck als 4GPa in NaGe zu stabilisieren. Eine solche Koordination liegt bei ND in LiGe<sup>[7]</sup>, LiSn<sup>[8]</sup> und LiPb<sup>[9]</sup> vor. In LiGe besteht das Ge-Teilgitter noch aus einem Raumnetzverband dreibindiger Germanium-Atome. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt jedoch schon metallisches Verhalten. In LiSn und LiPb geht auch die Dreibindigkeit der Sn- bzw. Pb-Atome verloren. Die Sn-Atome haben in LiSn vier Sn-Nachbarn, die Pb-Atome in LiPb sogar sechs Pb-Nachbarn. Hier liegen metallische Phasen vor.

Eingegangen am 22. Januar,  
in veränderter Fassung am 22. März 1985 [Z 1142]

CAS-Registry-Nummer:  
NaGe: 12265-93-9.

- [1] J. Witte, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 260.
- [2] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90.
- [3] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 197.
- [4] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, A. Weiß, *Angew. Chem.* 96 (1984) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 528.
- [5] W. Müller, K. Volk, *Z. Naturforsch.* B32 (1977) 709.
- [6] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 283.
- [7] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* B24 (1969) 1351.
- [8] W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* B28 (1973) 246.
- [9] A. Zalkin, W. J. Ramsey, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1413.

## Ein Nucleolipid mit dem antiviralen Acycloguanosin als Kopfgruppe – Synthese und Liposomenbildung\*\*

Von Helmut Rosemeyer, Michael Ahlers, Brigitte Schmidt und Frank Seela\*

Nucleosid-Analoga, in denen der glykonische Rest durch eine acyclische Seitenkette ersetzt ist, wirken stark antiviral. 9-(2-Hydroxyethoxymethyl)guanin (Acycloguanosin, Acyclovir) 1, das nur die C-1'-O-4'-C-5'-Kette der D-Ribofuranose trägt, ist eine der potentesten antiviralen Substanzen, speziell gegen Herpes Simplex (Typ I und II)<sup>[1]</sup>. Depot- und/oder Transportformen des Acycloguanosins<sup>[2,3]</sup> müssen dessen in-vivo-Freisetzung gewährleisten. Die selektive Toxizität von 1 für virusinfizierte Zellen beruht darauf, daß es als Substrat von einer viruscodierten Thymidin-Kinase erkannt wird, die die 5'-Hydroxygruppe spezifisch phosphoryliert. Modifizierung dieser Hydroxygruppe führt zu annähernd vollständigem Verlust der Aktivität, eine Strukturveränderung der Nucleobase zu stark verminderter Wirksamkeit<sup>[4]</sup>.

Nachdem die Synthese eines anionischen Acycloguanosin-Phospholipid-Konjugates unlängst beschrieben wurde<sup>[5]</sup>, berichten wir im folgenden über Darstellung und Liposomenbildung des Nucleolipids 3, das Acycloguanosin als Kopfgruppe und das ebenfalls potentiell virostatische

[\*] Prof. Dr. F. Seela, Dr. H. Rosemeyer  
Laboratorium für Bioorganische Chemie (Fachbereich 13)  
der Universität  
Warburgerstraße 100, D-4790 Paderborn

Dipl.-Chem. M. Ahlers, Dipl.-Chem. B. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-22, D-6500 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.