

1, 2 und 3 wurden durch Säulenchromatographie in Ausbeuten von ca. 50% als analytisch reine, farblose Öle erhalten, welche durch ihre NMR-Daten charakterisiert sind (Tabelle 1).

Die Diastereotopie der Me₂P-Fragmente tritt in den ¹H-NMR-Spektren von 1 und 3 deutlich zutage: Diese Methylprotonen ergeben jeweils zwei Dubletts mit einer Verschiebungsdifferenz von 0.02 ppm. Bei 2 hingegen ist die Inäquivalenz der Methylprotonen selbst bei 270 MHz nicht nachweisbar.

Da die für die Phosphan/Allylphosphan-Kupplung benötigten Synthesebausteine leicht zu erhalten sind, erwarten wir, daß auf diese Weise eine Serie systematisch variiert Liganden herstellbar ist, mit denen sich die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen steuern läßt.

Eingegangen am 2. November 1979,
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1982 [Z 404]
Das vollständige Manuskript der Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1950–1955

- [2] R. Uriarte, T. J. Mazanec, K. D. Tau, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 79.
[3] E. Arpac, L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 146.
[4] Anmerkung bei der Abfassung des „vollständigen Manuskripts“: Stelzer et al. synthetisierten ebenfalls eine Reihe methylierter „μ-C₃“-Oligophosphate (unter anderem 3) durch PH/Allyl-Addition: M. Baacke, O. Stelzer, V. Wray, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1356; M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *ibid.* 114 (1981) 2568.

Olefin-Selektivitäten bei der Addition von Carbenen**

Von Wolfgang W. Schoeller*, Nevzat Aktekin und Henniger Friege

Abweichend von früherer Vorstellung^[1] lassen sich anhand des Differentiellen Grenzorbital-Modells die Singulett-Carbene in zwei Klassen einteilen, je nachdem, ob sie einer direkten oder inversen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung folgen^[2]. Dieses Modell haben wir nun für die Reihe der elektrophilen Carbene experimentell geprüft und auf eine quantitative Grundlage gestellt.

Für eine Änderung der Reaktivität eines Carbens (C) gegenüber einem Olefin (O) gilt die Beziehung:

$$dE = \left[\frac{\partial E}{\partial \beta_{\varphi(O)\varphi(C)^*}} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\varphi(C)\varphi(O)^*}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(O)}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(O)^*}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(C)}} \frac{\partial E}{\partial E_{\varphi(C)^*}} \right] \begin{pmatrix} d\beta_{\varphi(O)\varphi(C)^*} \\ d\beta_{\varphi(C)\varphi(O)^*} \\ dE_{\varphi(O)} \\ dE_{\varphi(O)^*} \\ dE_{\varphi(C)} \\ dE_{\varphi(C)^*} \end{pmatrix} \quad (a)$$

wobei E proportional zum Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante ist und dE seiner (differentiellen) Änderung entspricht. Nach Beziehung (a) werden somit Veränderungen der Reaktivität eines Carbens (d. h. seine Selektivität) *additiv* und *linear* durch Veränderung der einzelnen Größen (z. B. Orbitalenergien, Grenzorbitalkoeffizienten etc.) verursacht.

In bezug auf (a) wurden folgende Zusammenhänge untersucht: (1) π -Ionisationspotentiale der Olefine und Log-

arithmen der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Additionsreaktionen mit CCl₂ [$\lg k_{rel} = a \cdot E_I(\text{Olefin}) + c$] über einen möglichst großen Reaktivitätsbereich^[4] ($k_{rel} = 1$ bis 1000; vgl. Fig. 1); (2) dito für sämtliche unter Standardbedingungen^[6] untersuchten Carbene, sowohl mit (Fall a) als auch ohne (Fall b) Berücksichtigung der unterschiedlichen Koeffizienten der HOMOs der verschiedenen Olefine [für (2a) gilt $\ln k_{rel} = a \cdot E_I(\text{Olefin}) + b \cdot \text{Koef}(\text{Olefin}) + c$] (siehe Tabelle 1). Die Koeffizienten wurden nach dem CNDO/2-Verfahren berechnet.

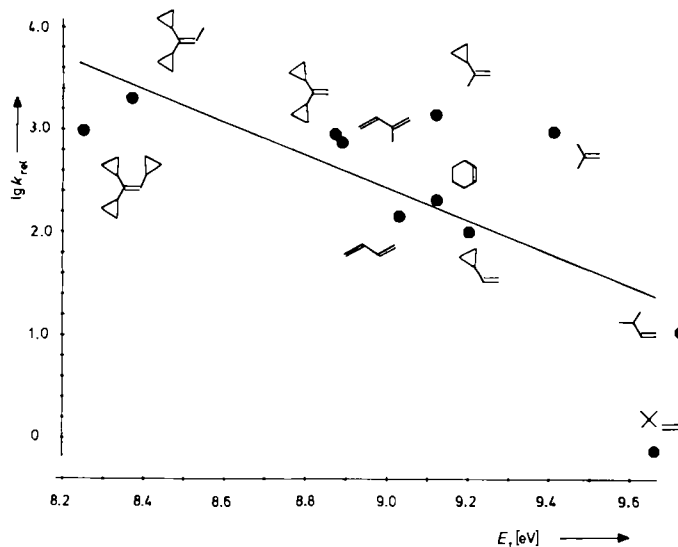


Fig. 1. Korrelation der Logarithmen der relativen Geschwindigkeitskonstanten mit den π -Ionisationspotentialen substituierter Olefine für die 1,2-Addition von CCl₂.

Wie Fig. 1 zeigt, nimmt die relative Reaktivität von CCl₂ mit abnehmendem π -Ionisationspotential des Olefins zwar zu, ein linearer Zusammenhang ist aber durch weite Streuungen beeinträchtigt. Eindeutige Zusammenhänge ($r^2 \approx 0.90$) ergeben sich hingegen für (2a), den unter Standardbedingungen untersuchten Carbene, wenn man zusätzlich die unterschiedlichen Koeffizienten in den HOMOs der verschiedenen Olefine berücksichtigt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Parameter der Geradengleichung nach Ansatz (2a) und daraus berechnete relative Selektivitäten der Carbene ($S = a/a_{CCl_2}$).

Carbene	a	b	r ²	S	S _{Moss} [6]
CF ₂	-8.75	36.63	0.933	1.51	1.48
CCl ₂	-5.80	24.96	0.927	1.00	1.00
CBr ₂	-3.70	15.80	0.887	0.64	0.65
CF ³ H	-0.74	-0.12	0.945	0.13	0.12
CFCI	-7.41	30.88	0.918	1.28	1.28
CClMe	-2.82	10.08	0.872	0.49	0.50
CBrCO ₂ Et	-1.66	7.01	0.923	0.29	0.29
CClSMe	-5.51	24.28	0.961	0.95	0.93
CFPh	-5.09	22.87	0.904	0.88	0.89
CClPh	-4.67	20.96	0.850	0.81	0.83
CBrPh	-3.88	16.74	0.838	0.67	0.70
CClPr	-2.30	9.84	0.852	0.40	0.41

Die Parameter a der Geradengleichungen (Tabelle 1) sind ein quantitatives Maß für die Reaktivitätsänderung eines Carbens bei Veränderung des π -Ionisationspotentials des Olefins. In bezug auf CCl₂ ergibt sich eine relative Selektivitätsskala, die mit der von Moss et al.^[6] angegebenen Skala übereinstimmt. Anhand der Differentiellen Grenzorbitaltheorie ist es somit möglich, die relative Reaktivität eines Carbens gegenüber einem Olefin aus den entsprechenden Geradengleichungen vorauszusagen. Dies erfordert le-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. W. Schoeller, Dr. N. Aktekin
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Dr. H. Friege
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

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

diglich Kenntnis des π -Ionisationspotentials des Olefins und der Orbitalkoeffizienten seines HOMOs.

Eingegangen am 17. Februar 1982 [Z 405]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1992–2003

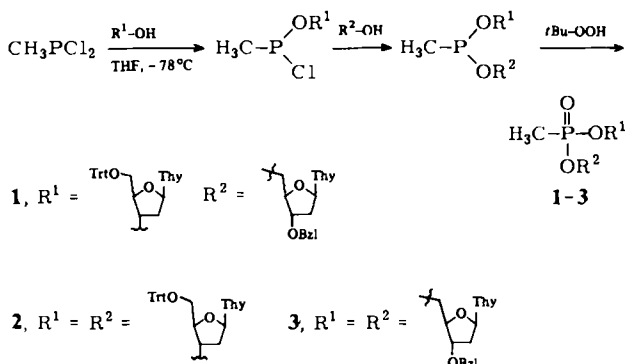
- [1] P. S. Skell, M. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7131.
[2] W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 698.
[4] E. Dehmow, A. Eulenberger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 674.
[6] R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4105; zit. Lit.

Eine neue Synthese von Nucleosidmethylphosphonaten

Von Joachim Engels* und Alfred Jäger

Professor Klaus Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

Nichtionische DNA-Analoga sind für die Untersuchung von DNA-DNA- und DNA-Protein-Wechselwirkungen von Interesse. Dabei sollten sich Phosphonsäureester der Desoxyribonucleoside wegen ihrer chemischen Stabilität besonders eignen. Wir berichten hier über einen neuen, zweistufigen Weg zu Methylphosphonsäureestern der Nucleoside, der auf der direkten Synthese der Phosphonigsäureester mit anschließender Oxidation beruht^[1]. In einer Eintopfreaktion wird Dichlor(methyl)phosphan bei -78°C in Tetrahydrofuran (THF) sukzessive mit zwei geschützten Nucleosiden umgesetzt; der resultierende Dinucleosid(methyl)phosphonigsäurediester wird ohne Isolierung durch Zugabe von *tert*-Butylhydroperoxid zum entsprechenden Methylphosphonat oxidiert (Schema 1).



Schema 1. Trt = Trityl; Thy = Thyminrest.

Durch Umsetzung von jeweils zwei Äquivalenten 5'-*O*-Tritylthymidin oder 3'-*O*-Benzoylthymidin mit CH_3PCl_2 sind die symmetrisch 3',3'- bzw. 5',5'-verknüpften Phosphonate 2 bzw. 3 zugänglich. Reaktion von 5'-*O*-Tritylthymidin und 3'-*O*-Benzoylthymidin mit CH_3PCl_2 ergibt 1 mit 3',5'-Methylphosphonat-Internucleotidbindung in 81% Ausbeute. Das 3',3'-Phosphonat 2 entsteht immer als Nebenprodukt (8%), während die Bildung von 3 (durch Reaktion von 3'-*O*-Benzoylthymidin mit unverbrauchtem CH_3PCl_2) durch einen leichten Überschuß (0.06 Äquiv.) an 5'-*O*-Tritylthymidin vermieden werden kann.

1 besteht aus zwei Diastereomeren, die dünnschichtchromatographisch trennbar sind; im ^1H -NMR-Spektrum

zeigt die $\text{P}-\text{CH}_3$ -Gruppe zwei Dubletts. Obwohl CH_3PCl_2 kein sterisch anspruchsvolles Reagens ist, verläuft die Reaktion dennoch stereoselektiver als die Synthese von Dinucleosid(methyl)phosphonat-Derivaten nach Ts'o et al., bei der das Isomerenverhältnis 1:1.5 beträgt^[2]; wir erhielten die Diastereomere von 1 im Verhältnis 4:1, wobei als Hauptprodukt das Isomer mit dem größeren R_T -Wert entsteht. Diese Selektivität tritt allerdings nur auf, wenn 5'-*O*-Tritylthymidin die erste Alkoholkomponente ist. Jedes der beiden Isomere wurde durch Debenzoylierung mit *tert*-Butylamin und Detritylierung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zum entsprechenden Dinucleosid(methyl)phosphonat $\text{TpT}^{[3]}$ umgesetzt. Das entblockierte Hauptprodukt ist NMR-spektroskopisch mit dem von Ts'o et al. beschriebenen $(\text{TpT})_1$, das andere Isomer mit $(\text{TpT})_2$ identisch^[4].

Die Phosphonigsäureester-Zwischenstufe reagiert auch glatt mit Schwefel und Selen und eröffnet so den Zugang zu den bisher unbekannten Thio- und Selenophosphonat-Analoga. Infolge der Ähnlichkeit mit der Phosphit-Methode von Letsinger et al.^[5] kann dieser Syntheseweg auch mit der Letsinger-DNA-Synthese kombiniert werden.

Eingegangen am 18. Juni,
in veränderter Fassung am 14. Oktober 1982 [Z 69]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2010–2015

- [1] Siehe A. W. Frank in G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organic Phosphorous Compounds*, Bd. 4, S. 268 und 288, Wiley, New York 1972; K. Weissmehl, H.-J. Kleiner, M. Finke, U.-H. Felcht, *Angew. Chem.* 93 (1981) 256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 223.
[2] P. S. Miller, J. Yano, E. Yano, C. Carroll, K. Jayaraman, P. O. P. Ts'o, *Biochemistry* 18 (1979) 5134.
[3] TpT bezeichnet die zu TpT analoge Verbindung mit 3',5'-Methylphosphonat-Internucleotidbindung.
[4] L. S. Kan, D. M. Cheng, P. S. Miller, J. Yano, P. O. P. Ts'o, *Biochemistry* 19 (1980) 2122.
[5] R. L. Letsinger, J. L. Finnan, G. A. Heavner, W. B. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3278.

CrTe_3 – ein neues Übergangsmetall-Polytellurid

Von Kurt O. Klepp* und Herbert Ipser

Im Zweistoffsystem Chrom-Tellur^[3] konnte im tellurreichen Gebiet eine bisher unbekannte intermediäre Phase nachgewiesen werden, die in einer peritektischen Reaktion bei 753 ± 3 K gebildet wird. Nach der röntgenographisch und thermoanalytisch ermittelten Zusammensetzung CrTe_3 liegt ein Polytellurid des Chroms vor. Da höhere Polytelluride von 3d-Elementen bisher unbekannt waren, schien die strukturelle Aufklärung dieser Verbindung besonders wünschenswert. Einkristalle für die Strukturuntersuchung wurden durch viermonatiges Tempern eines stöchiometrischen Gemisches der Elemente bei 690 K unter Zusatz von Al_2Cl_6 und HCl als Mineralisatoren erhalten.

CrTe_3 kristallisiert, wie aufgrund des plättchenförmigen Kristallhabitus zu erwarten war, in einer Schichtstruktur. Die Schichten (Fig. 1), die parallel zur *bc*-Ebene angeordnet sind, setzen sich aus Baugruppen von je vier kantenverknüpften CrTe_6 -Oktaedern zusammen, welche gemäß $\text{Cr}_4\text{Te}_8\text{Te}_{8/2}$ über gemeinsame apicale Telluratome zu einer zweidimensional unendlichen Anordnung vernetzt sind. Zusätzlich werden diese Baugruppen durch Te-Te-Bindun-

[*] Dr. K. O. Klepp
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen
Dr. H. Ipser
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Währingerstraße 42, A-1090 Wien (Österreich)