

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

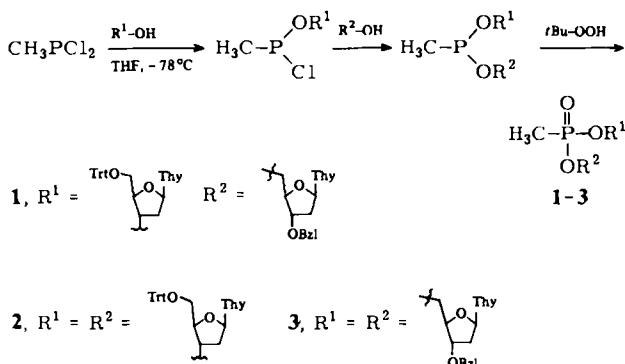
- [1] P. S. Skell, M. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7131.
[2] W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 698.
[4] E. Dehmow, A. Eulenberger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 674.
[6] R. A. Moss, C. B. Mallon, C.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

gen miteinander verbunden, wobei Te_2 - und Te_3 -Einheiten gebildet werden. Zwischen den Schichten dürften hingegen nur schwache Wechselwirkungen vorhanden sein.

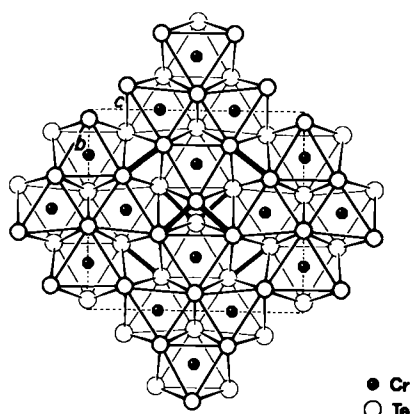


Fig. 1. Projektion des $[\text{CrTe}_3]$ -Schichtpakets auf die bc -Ebene. Tellur-Tellur-Bindungen sind durch breite Striche hervorgehoben. Kristallographische Daten: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 788.7(6)$, $b = 1122(2)$, $c = 1156(1)$ pm, $\beta = 118.41(2)^\circ$, $Z = 8$; $R = 0.054$, $R_w = 0.063$ (1063 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, 74 verfeinerte Parameter). Die $\text{Te}-\text{Te}$ -Bindungslängen betragen 281.6(3) pm für die Te_2 -Hantel, 281.7(3) und 282.4(3) pm für die Te_3 -Kette. Der Bindungswinkel in der Kette beträgt $86.17(7)^\circ$. Die $\text{Cr}-\text{Te}$ -Abstände liegen zwischen 270.0(5) und 275.6(5) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50298, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CrTe_3 ist eine komplexe polyanionische Verbindung, die ionisch als $[\text{Cr}^{3+}]_2[\text{Te}^{2-}]_2[\text{Te}_2^{2-}][\text{Te}_3^{2-}]$ zu formulieren wäre. Die $\text{Te}-\text{Te}$ -Abstände sind mit 282 pm nur geringfügig länger als eine $\text{Te}-\text{Te}$ -Einfachbindung (274 pm). Das Auftreten von Te_3 -Ketten ist überraschend, da bisher keine Übergangsmetallverbindungen mit diesem Polyanion bekannt waren.

Mit den anderen Chromchalkogeniden, deren Strukturen sich vom NiAs-Typ herleiten lassen, hat CrTe_3 die oktaedrische Koordination des Übergangsmetallatoms und annähernd dichtgepackte Chalkogenschichten gemeinsam. Diese Schichten sind leicht gewellt und verlaufen – im Gegensatz zu den für die Bindungen relevanten Schichten – parallel zur ac -Ebene. Ihre Stapelung entspricht hingegen nicht mehr einer räumlich dichten Packung. Ausschlaggebend hierfür, ebenso wie für die Wellung der Tellurschichten, sind die $\text{Te}-\text{Te}$ -Bindungen zwischen den Schichten. Die $\text{Cr}-\text{Te}$ -Abstände (270–276 pm) entsprechen denen in anderen Chromtelluriden.

In der Schichtstruktur von CrTe_3 ist ein Bauprinzip verwirklicht, das sich wesentlich von den bisher bekannten Übergangsmetallpolychalkogeniden dieser Zusammensetzung unterscheidet^[12]. Die Mehrzahl wird von Elementen der Gruppen 4B und 5B gebildet. Das Übergangsmetallatom hat eine trigonal-prismatische Umgebung; die Polyanionen bestehen aus Chalkogenhanteln, die „side on“ an das Übergangsmetallatom koordiniert sind. Im Gegensatz dazu sind in CrTe_3 – ähnlich wie im Pyrit – die an einer homonuclearen Bindung beteiligten Chalkogenatome jeweils unterschiedlichen Übergangsmetallatomen zugeordnet.

Neben TiS_3 ^[13] und VS_4 ^[14] ist CrTe_3 das dritte höhere Polychalkogenid eines 3d-Elements, das strukturell aufgeklärt wurde. Die Bildung eines metastabilen Chrompolysulfids der Zusammensetzung Cr_2S_5 ist beschrieben worden^[15]. Ein Polytellurid dieser Stöchiometrie dürfte im System Chrom-Tellur als Gleichgewichtsphase vorliegen^[1].

Erste Untersuchungen lassen eine enge strukturelle Verwandtschaft mit CrTe_3 erwarten.

Eingegangen am 14. Juni,
in veränderter Fassung am 24. September 1982 [Z 66]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2004–2009

CAS-Registry-Nummern:

CrTe_3 : 24447-67-4.

- [3] H. Ipsen, K. O. Klepp, K. L. Komarek, *J. Less-Common Metals*, im Druck.
- [12] F. Hulliger in M. O'Keefe, A. Navrotsky: *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, S. 297, Academic Press, New York 1981.
- [13] F. K. McTaggart, A. D. Wadsley, *Austr. J. Chem.* 11 (1958) 444.
- [14] R. Allmann, I. Baumann, A. Kutoglu, H. Rösch, E. Hellner, *Naturwissenschaften* 51 (1964) 263.
- [15] A. Noël, J. Tundo, G. Tridot, *C. R. Acad. Sci.* 264 (1967) 443.

Synthese von α -Vinyl- P,P' -ethylenbis(diorganophosphanen)

Von Wolf Jürgen Richter*

Kürzlich berichteten wir über die Synthese substituierter Vinylphosphirane durch Umsetzung von Organodichlorphosphanen R_2PCl_2 mit Magnesium-Butadien^[1]. Diorganochlorphosphane R_2PCl reagieren mit Butadien zu Phospholenium-Salzen^[2]; wir beschreiben hier die Umsetzung von 2 Äquivalenten R_2PCl 1 mit Magnesium-Butadien 2, die unter 1,2-Addition die neuartigen α -Vinyl- P,P' -ethylenbis(diorganophosphane) 3 (Tabelle 1)^[3] ergibt.

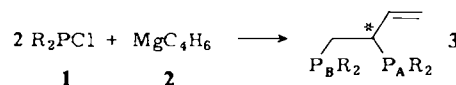


Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der α -Vinyl- P,P' -ethylenbis(diorganophosphane) 3a–3e [3].

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) J_{PP} [Hz]	$\delta_{\text{P(A)}}$	$\delta_{\text{P(B)}}$
3a	C_6H_5	22	[a]	22.6	– 2.1	– 20.4
3b	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	58	96/0.01	26.6	+ 20.4	+ 1.8
3c	C_6H_{11}	64	145/0.01	26.9	+ 12.1	– 6.2
3d	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	28	140/0.01	30.8	+ 50.8	+ 22.5
3e [b]	Menthyl	52	[c]	16.4 23.9	– 14.9 – 17.9	– 29.6 – 22.3

[a] Nicht bestimmt. [b] Diastereomergemisch. [c] $\text{Fp} \approx 173^\circ\text{C}$.

In Nebenreaktionen werden unter anderem Tetraorganodiphosphane gebildet, dies vor allem, wenn Arylreste am Phosphor gebunden sind. So erhält man bei der Umsetzung von Chlordiphenylphosphan 1a mit 2 neben ca. 65% Tetraphenyldiphosphan nur 22% des Bisphosphans 3a sowie nicht identifizierte Verbindungen. Aus den Diorganochlorphosphanen 1b–1d mit verzweigten Alkylresten am Phosphor entstehen in bis zu 64% Ausbeute die entsprechenden Bisphosphane 3b–3d und nur 3–5% der jeweiligen Tetraorganodiphosphane. Chlordimenthylphosphan 1e reagiert mit 2 zu einem Diastereomergemisch, wobei der Diastereomerenüberschuß nur 16% beträgt. Monophosphinverbindungen ließen sich, auch wenn 1 im Überschuß verwendet wurde, nicht nachweisen.

Die $^1\text{H-NMR}$ - und die IR-Spektren von 3 zeigen die Anwesenheit einer Vinylgruppe. Besonders aussagekräftig sind die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ von 3, da die beiden Phos-

[*] Dr. W. J. Richter
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1