

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

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

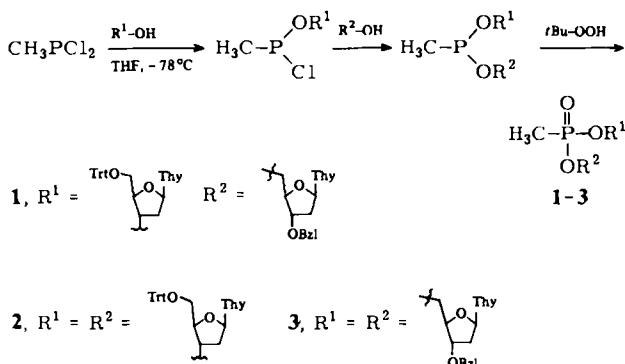
- [1] P. S. Skell, M. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7131.
[2] W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 698.
[4] E. Dehmow, A. Eulenberger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 674.
[6] R. A. Moss, C. B. Mallon, C.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