

121.92 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = -319.9$ Hz; CF_3), 119.10 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 86.4$ Hz; C1, Phenyl), 115.57 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 84.6$ Hz; C1, Phenyl), 103.72 (m; C3/C7, Naphthalin), 101.18 (m; C1/C5, Naphthalin), 18.53 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 51.5$ Hz; CH_3), 17.44 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 53.3$ Hz; CH_3), 8.21 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 5.5$ Hz; CH_3), 7.09 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 3.7$ Hz; CH_3); ^{19}F -NMR (470.4 MHz, CD_3CN , 20 °C, C_6F_5): $\delta = -78.0$ (s, 12 F; CF_3), -69.0 (m, 2 F; F-4/F-8), -66.6 (m, 2 F; F-2/F-6); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CD_3CN , 20 °C, ext. H_3PO_4): $\delta = 32.63$ (d, $^3J(\text{P},\text{F}) = 18.2$ Hz; P-3/P-7), 26.07 (d, $^3J(\text{P},\text{F}) = 4.1$ Hz; P-1/P-5).

9a: Man suspendiert 1 mmol **9** in 30 mL CH_2Cl_2 und gibt 4 mmol **3** hinzu. Anschließend tropft man zu der Mischung 4 mmol PEt_3 , gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 . Man rührt noch 12 h bei Raumtemperatur, filtriert den entstandenen hellgrünen Niederschlag ab, wäscht mit 3×5 mL CH_2Cl_2 nach und trocknet 12 h im Hochvakuum. Ausbeute: 62%; ^1H -NMR (399.65 MHz, CD_3CN , 20 °C, TMS): 2.85 (m, 24 H; CH_2), 1.29 (m, 36 H; CH_3).

10: Man suspendiert 1 mmol **9** in 20 mL CH_2Cl_2 und gibt 4 mmol **3** hinzu. Anschließend tropft man zu der Mischung 6 mmol PPh_3 , gelöst in 20 mL CH_2Cl_2 . Man rührt noch 12 h bei Raumtemperatur, fällt dann durch Zugabe von 100 mL Et_2O einen grünen Niederschlag, der abfiltriert, mit 3×5 mL Et_2O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 69%; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 668 (4870), 614 (5355), 572 (2920), 439 (6330), 382 (8520), 270 (37085), 214 (91945).

Eingegangen am 15. Dezember 1995 [Z 8655]

Stichworte: Arene · Heterocyclen · Kationen · Nucleophile aromatische Substitutionen · Phosphoniumsalze

- [1] R. Weiß, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 917.
- [2] R. Weiß, R. Roth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 317.
- [3] R. Weiß, R. Roth, *Synthesis* **1987**, 870.
- [4] R. Weiß, J. Seubert, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 891.
- [5] R. Weiß, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2038; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1952.
- [6] R. Weiß, B. Pomrehn, F. Hampel, W. Bauer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1319.
- [7] B. Pomrehn, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.
- [8] Über entsprechende Salze des Benzolgrundkörpers wurde bereits berichtet: a) L. Horner, G. Mummert, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2782; b) H. Bock, U. L. Knoblauch, P. Hamel, *ibid.* **1986**, 119, 3749.
- [9] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur und unter N_2 mit Ferrocen als internem Standard in einer 0.1 N $\text{NEt}_4\text{BF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Leitsalzlösung gegen eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode, welche in eine 0.1 N $\text{NEt}_4\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung tauchte, durchgeführt. Hilfs- und Arbeitselektrode bestanden aus Platin.
- [10] C. L. Cheong, B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 3301.
- [11] M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540.
- [12] F. G. Fischer, J. Roch, W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 631, 147.
- [13] R. May, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.
- [14] Wegen der inversen Polarität der funktionellen Gruppen lassen sich die Red-Formen auch als „Antichinone“ bezeichnen.

Selbstkomplementarität bei 7,9-Dimethylguanin: ein Basenpaar mit drei Wasserstoffbrücken**

Susanne Metzger und Bernhard Lippert*

Molekulare Erkennung via H-Brücken zwischen komplementären Partnern ist ein weit verbreitetes Phänomen, sowohl in der Biochemie^[1] als auch in der supramolekularen Chemie^[2, 3]. Als Beispiele hierfür sind die Watson-Crick- und Hoogsteen-Basenpaarungen^[1] sowie künstliche Rezeptor-Substrat-Komplexe zu nennen^[2–4]. Molekulare Erkennung zwischen identischen Molekülen ist weit weniger häufig anzutreffen und in der Regel auf

solche Moleküle beschränkt, die komplementäre „Enden“ aufweisen^[5]. Zwar sind viele Fälle paarweiser H-Brücken zwischen identischen Molekülen, Nucleobasen inklusive^[1], bekannt, doch scheint der Begriff „Erkennung“ angesichts niedriger Assoziationskonstanten in Lösung hier nicht gerechtfertigt.

Unter der Prämisse, daß wenigstens drei H-Brücken für eine Selbsterkennung von Nucleobasen Voraussetzung sind – Adenium-Basenpaare mit zwei Wasserstoffbrücken sind zwar bekannt, lassen sich aber beispielsweise in Lösung nicht nachweisen –, sind von den natürlich vorkommenden Nucleobasen nur Cytosin und Guanin prinzipiell hierzu befähigt, vorausgesetzt, die Basen sind partiell protoniert (Cytosin) oder partiell deprotoniert (Guanin). So ist lange bekannt, daß Cytosin-Nucleobasen oder poly(dC) im pH-Bereich, der ihrem pK_s -Wert entspricht (4–5) Basenpaare bzw. Helixstrukturen ausbilden, die auch bei physiologischem pH-Wert beständig sind^[6]. Im Fall des Guanins muß die Hälfte der Protonen an der N1-Position abgespalten werden, um ein entsprechendes H-Brücken-Muster zu erhalten (Abb. 1). Angesichts relativ hoher pK_s -Werte von 9–10 für Guaninderivate ist es nicht verwunderlich, daß entsprechende dreifache H-Brücken bei freien Guanin-Nucleobasen bisher nicht beschrieben sind.

Allerdings gelang uns im Zusammenhang mit Arbeiten an N7-platinieren Guanin-Nucleobasen in zwei Fällen der röntgenstrukturanalytische sowie spektroskopische Nachweis einer entsprechenden Guanin-Guanin-Basenpaarung (Abb. 2)^[7, 8]. Als Folge der durch Pt-Koordination bedingten höheren Acidität des N1-Protons ($\text{pK}_s = 8–9$) erfolgt eine entsprechende Basenpaarung bei deutlich niedrigerem pH-Wert als dem, der für die freie Nucleobase erforderlich ist.

Mit 7,9-Dimethylguanin fanden wir nun eine Guanin-Nucleobase, die ein analoges H-Brücken-Muster bereits bei pH 7, also physiologischen pH-Bedingungen, bildet. 7,9-Dimethylguanin ist ein Modell des natürlich vorkommenden 7-Methylguanosins, für das eine Reihe biologisch interessanter Funktionen bekannt ist (seltene RNA-Base^[9], Hauptprodukt der DNA-Methylierung durch Cancerogene und Mutagene^[10], Mutagenität infolge falscher Basenpaarung^[11],

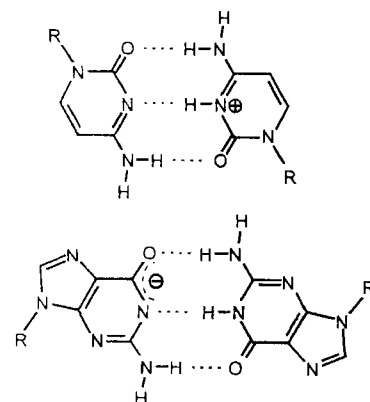


Abb. 1. Halbprotoniertes Cytosin ($\text{HC}^+ \equiv \text{N}$) sowie halbdeprotoniertes Guanin ($\text{HG} \equiv \text{G}^-$).

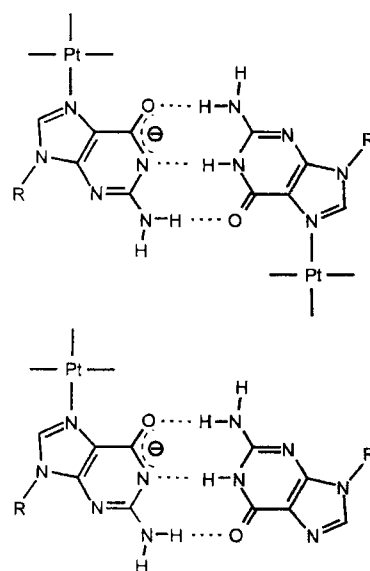


Abb. 2. Guanin-Guanin-Basenpaarung zwischen zwei platinieren 9-R-Guanin-Kationen sowie zwischen platinierter 9-R-Guanin-Kation und neutralem, nicht-platinierter Guanin.

[*] Prof. Dr. B. Lippert, Dipl.-Chem. S. Metzger
Fachbereich Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund
Telefax: Int. + 231/755-3797

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für S. M.) gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. Linscheid und Herrn C. Siethoff (Institut für Spektrochemie, Dortmund) für die Aufnahme der ESI-Massenspektren.

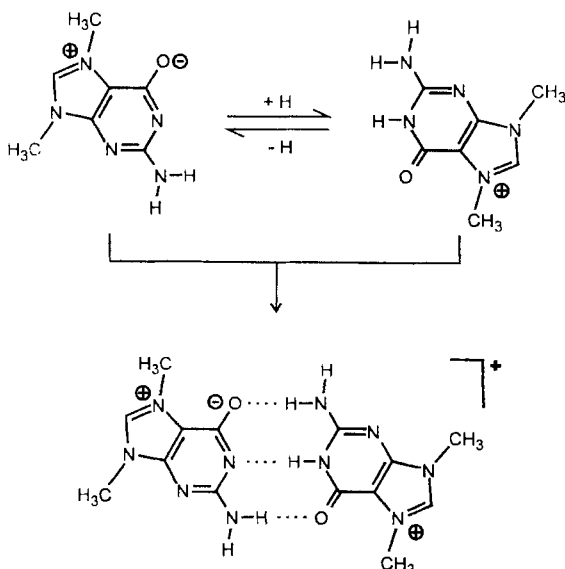


Abb. 3. Säure-Base-Gleichgewicht von 7,9-Dimethylguanin und Adduktbildung zwischen beiden Spezies.

Rolle als seltene Base im „cap“ des 5'-Endes von mRNA^[12]. 7,9-Dimethylguanin liegt in seiner Neutralform als Zwitterion vor (2-Amino-7,9-dimethyl-6-oxo-dihydropuriniumbetain, Herbipolin)^[13]. Mit einem pK_s -Wert von 7.19^[13] liegt 7,9-Dimethylguanin demnach bei pH 7 in einem 1:1-Verhältnis von Neutalmolekül und Kation vor (Abb. 3). Titriert man freies 7,9-Dimethylguanin in H₂O-Lösung mit einer Säure HX, so werden im pH-Bereich 7 ± 1 schwerlösliche Niederschläge der Zusammensetzung $[7,9\text{-DimeGH} \cdot 7,9\text{-DimeG}]X \cdot n\text{H}_2\text{O}$ erhalten^[14]. Versuche, Kristalle zu züchten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen, mißlingen. Die IR-Spektren^[15] unterscheiden sich, abgesehen von Bereichen, in denen das Anion X ggf. Banden aufweist, nur unwesentlich. Das ESI-Massenspektrum (ESI = Electrospray Ionisation)^[16] für $X = \text{ClO}_4^-$ zeigt die Existenz des H-Brücken-Assoziats deutlich an (m/z 359). Die Schwerlöslichkeit von $[7,9\text{-DimeGH} \cdot 7,9\text{-DimeG}]X$ in gängigen Lösungsmitteln erschwert eine weitergehende NMR-spektroskopische Charakterisierung des Addukts in Lösung^[17]. So werden in DMSO-Lösung ($X = \text{ClO}_4^-$) maximal Konzentrationen von 0.0067 mol L^{-1} (bezogen auf das Dimer) erreicht. Auch durch Wahl hydrophober Anionen (Tetraphenylborat) läßt sich keine Verbesserung der Löslichkeit erreichen, da die Schwerlöslichkeit des neutralen 7,9-DimeG limitierend ist. Versuche, im zugänglichen Konzentrationsbereich die Assoziationskonstante mit einem Verdünnungsexperiment^[18] abzuschätzen, scheiterten, da die verfügbaren Meßpunkte (Verschiebungen der NH₂-Signale im ¹H-NMR-Spektrum, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) noch deutlich im nichtlinearen Bereich unterhalb des Sättigungswertes lagen. Immerhin lassen die ¹H-NMR-Messungen folgende qualitative Schlußfolgerungen zu: Erstens: Die Tieffeldverschiebung der NH₂-Resonanz des Assoziats ist deutlich stärker ausgeprägt als die der NH₂-Resonanzen von 9-Ethylguanin (9-EtGH) und 1-Methylcytosin (1-MeC) im gleichen Solvens bei vergleichbaren Konzentrationen^[19]. Zweitens: 1-Methylcytosin ist nicht in der Lage, 7,9-DimeG aus seinem Addukt mit 7,9-DimeGH⁺ zu verdrängen^[20]. Drittens: Für das Betain 7,9-DimeG läßt sich (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) keine H-Brücken-Bildung mit 1-Methylcytosin nachweisen, wohl aber zwischen 7,9-DimeG und 9-Ethylguanin^[21].

Ob die Möglichkeit der N1-Position des 7,9-Dimethylguanins, im physiologischen pH-Bereich sowohl als H-Donor

als auch als H-Acceptor fungieren zu können, für die biologische Funktion der seltenen Nucleobase 7-Methylguanin von Bedeutung ist, ist unklar. In jedem Fall ist die starke Eigenassoziation zwischen der Base 7,9-Dimethylguanin und ihrer konjugierten Säure auffällig. Die positive Ladung des Nucleobasenpaares sollte seiner Existenz auch unter physiologischen Bedingungen nicht im Wege stehen^[22]. Die hohe Affinität von 7,9-DimeG für Guanin läßt auch an die Entwicklung eines neuen Typs von Guanin-Rezeptoren denken, der sich von den herkömmlichen prinzipiell unterscheidet^[23]. Weiterhin scheint es denkbar, den pK_s -Wert von Guanin-N(1)H durch geeignete Substituenten an den 7- und 8-Positionen so zu variieren, daß Guanin-Rezeptoren für unterschiedliche pH-Bereiche zugänglich werden^[24].

Eingegangen am 22. Dezember 1995 [Z 8680]

Stichworte: Basenpaarung · Nucleobasen · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, 1. Aufl., Springer, New York, 1984, S. 117.
- [2] *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH Weinheim, 1991.
- [3] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1995; J. S. Lindsey, *New J. Chem.* 1991, 15, 153–180; G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 37–44, zit. Lit.
- [4] V. M. Rotello, E. A. Viani, G. Deslongchamps, B. A. Murray, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 797–798; T. J. Murray, S. C. Zimmerman, *ibid.* 1992, 114, 4010–4011; M. Kotera, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 197–199; M. Inouye, T. Konishi, K. Isagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8091–8095; A. Harriman, Y. Kubo, J. L. Sessler, *ibid.* 1992, 114, 388–390; S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* 1993, 105, 83–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 119–121.
- [5] E. A. Winter, M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 198–203.
- [6] K. Gehring, J.-L. Leroy, M. Guéron, *Nature* 1993, 363, 561–565, zit. Lit.; J.-L. Mergny, L. Lacroix, X. Han, J.-L. Leroy, C. Hélène, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 8887–8898.
- [7] R. Faggiani, C. J. L. Lock, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5418–5419; R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, R. A. Speranzini, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 3216–3225; B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5691–5697.
- [8] G. Schröder, B. Lippert, M. Sabat, C. J. L. Lock, R. Faggiani, B. Song, H. Sigel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995, 3767–3775.
- [9] J. A. McCloskey, S. Nishimura, *Acc. Chem. Res.* 1977, 10, 403–410.
- [10] R. F. Newbold, W. Warren, A. S. C. Medcalf, J. Amos, *Nature* 1980, 283, 596–599.
- [11] P. D. Lawley, P. Brookes, *Nature* 1961, 192, 1081–1082.
- [12] H. F. Lodish, *Ann. Rev. Biochem.* 1976, 45, 39; M. Kozak, *Microbiol. Rev.* 1983, 47, 1.
- [13] W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* 1961, 647, 167–173.
- [14] Vorschrift: Konzentrierte wäßrige Lösungen von 7,9-Dimethylguanin (ca. 50 mmol L⁻¹) wurden mit HClO₄, HNO₃ oder HCl auf einen pH von 7.2 gebracht und die Fällung durch Kühlen auf 4 °C vervollständigt. Die weißen Niederschläge wurden abfiltriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet. Ausbeuten: 70–85%. Zufriedenstellende C,H,N-Elementaranalysen (Monohydrate für NO₃⁻ und Cl⁻-Salze; Hemihydrat für ClO₄⁻-Salz).
- [15] Die intensivsten Banden im Doppelbindungs- und Fingerpintbereich: 1709.6 vs, 1684.4, 1617.4, 1592.2, 1576.5, 1560 bzw. 786.5, 767.6, 747.5 cm⁻¹. Die Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer Typ IFS 28 der Fa. Bruker aufgenommen (je 32 Scans im Wellenzahlenbereich 200–4000 cm⁻¹, KBr) und mit dem Programm Opus, Version 2.0 (Fa. Bruker) bearbeitet.
- [16] MS: m/z 359: $[7,9\text{-DimeGH} \cdot 7,9\text{-DimeG}]^+$; m/z 180: DimeGH⁺; die MS-Spektren wurden an einem doppeltfokussierenden Spektrometer MAT90 der Fa. Finnigan mit einem Eigenbau Elektrospray-Interface mit einer Beschleunigungsspannung von ca. +5000 V aufgenommen. 89 Scans wurden im Bereich von m/z 50–800 mit einer Scangeschwindigkeit von 8.27 s pro Scan aufgenommen. Die Lösungen (Lösungsmittel H₂O/Methanol) wurden mit einer Infusionspumpe E540101 der Fa. TSE über eine 50-µm-fused-silica-Kapillare mit einer Flußgeschwindigkeit von 0.5 µL min⁻¹ infundiert; ein Methanol-sheet-flow von 1 µL min⁻¹ diente zur Stabilisierung.
- [17] Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer der Fa. Bruker, Typ DRX 400, Meßfrequenz 400.13 MHz, aufgenommen. Die Proben wurden in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ohne Unterdrückung der Solvens- und H₂O-Signale vermessen und das Signal des nicht deuterierten DMSO als interner Standard verwendet ($\delta = 2.50$).
- [18] C. S. Wilcox in Lit. [2], S. 123–143.
- [19] Bei Verdünnung einer Lösung von $[7,9\text{-DimeGH} \cdot 7,9\text{-DimeG}]\text{ClO}_4$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ von $c = 6.7\text{ mmol L}^{-1}$ auf $c = 0.42\text{ mmol L}^{-1}$ verschiebt sich die

NH₂-Resonanz des 7,9-Dimethylguanins um 0.30 ins hohe Feld. Im gleichen Konzentrationsbereich beträgt die Hochfeldverschiebung der NH₂-Resonanz von 9-Ethylguanin (9-EtGH) bei Zugabe einer äquimolaren Menge 1-Methylcytosin (1-MeC) 0.05 bei $c = 6.7 \text{ mmol L}^{-1}$ und 0.0 bei $c = 0.42 \text{ mmol L}^{-1}$. Die Verschiebung der NH-Resonanz, die für das Dimer [7,9-DimeGH · 7,9-DimeG]X⁺ aufgrund starker Austauschverbreiterung nicht sichtbar ist, ist mit $\Delta\delta = 0.1$ erwartungsgemäß doppelt so groß. (Die NH₂-Resonanz ist ein gemitteltetes Signal eines freien und eines H-Brücken-gebundenen Protons.)

- [20] Zugabe von 1-MeC zu einer Lösung von [7,9-DimeGH · 7,9-DimeG]ClO₄ in [D₆]DMSO führt zu einer Überlagerung der Spektren der beiden Komponenten, jedoch zu keinen Veränderungen.
- [21] Bei Zugabe von 9-Ethylguanin im 10fachen Überschuß zu einer gesättigten Lösung von 7,9-Dimethylguanin in [D₆]DMSO ($c(7,9\text{-DimeG}) = 0.36 \text{ mmol L}^{-1}$ bei 18 °C; 7,9-DimeG sollte unter diesen Bedingungen vollständig H-Brücken-gebunden vorliegen) verschiebt sich die NH₂-Resonanz des 7,9-DimeG um ca. 0.39 zu tiefem Feld.
- [22] M. F. Goodman, *Nature* **1995**, 378, 237–238; A. Douhal, S. K. Kim, A. H. Zewail, *ibid.* **1995**, 378, 260–263.
- [23] H. Furuta, D. Magda, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 978–985; C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 433–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 442–445.
- [24] Ergänzung bei der Korrektur (2. Mai 1996): nach Fertigstellung des Manuskripts haben wir erfahren, daß die Röntgenstrukturanalyse von einem Nucleosid-Analogon, dem hemiprotonierten 7-Methylguanin (als Iodid), bereits durchgeführt wurde: K. Tomita, *Yakugaku Zasshi* **1989**, 109, 439–459. Die Ergebnisse der Arbeit bestätigen die Existenz des G,G-Basenpaares. Weder aus dem Titel noch aus der englischsprachigen Zusammenfassung des Übersichtsartikels ist ersichtlich, daß die Arbeit die genannte Struktur enthält. Sie dürfte aus diesem Grund unserer Aufmerksamkeit entgangen sein.

Eine neue Reaktionweise des *tert*-Butylphosphaethins: dreikernige Cyclopentadienylcobalt-Cluster mit P, PS und PO als μ_3 -Komplexliganden**

Jan Foerstner, Falk Olbrich und Holger Butenschön*

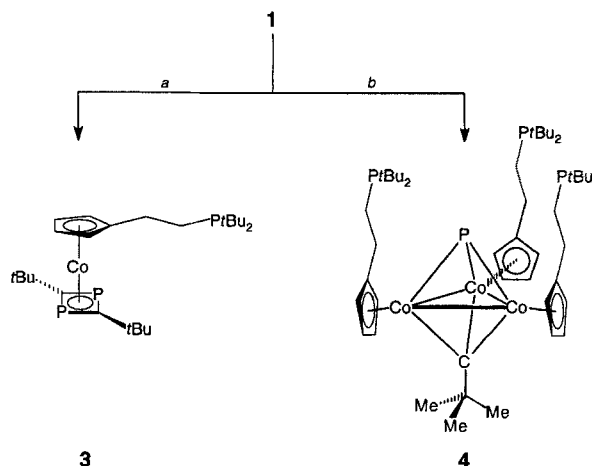
Professor Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet

„Phosphaalkine entsprechen Alkinen in allem, Nitrilen in nichts.“ Diese Feststellung von M. Regitz^[1] wird durch unsere Untersuchungen zur Chemie von [ω -Phosphanylethyl(cyclopentadienyl)]cobalt-Komplexen ein weiteres Mal bestätigt. Wir berichten hier über Reaktionen solcher Komplexe mit *tert*-Butylphosphaethin, welche neben der bereits bekannten Bildung von Diphosphet-Komplexen in guten Ausbeuten zu μ_3 -Phosphido-Clustern führen, deren „nakter“ Phosphorligand mit elementarem Schwefel oder mit Luftsauerstoff zum PS- bzw. PO-Liganden oxidiert werden kann.

Die Chemie der Phosphaethine wurde in den vergangenen Jahren intensiv untersucht^[2]. In wenigen Fällen gelang die Darstellung einkerniger Übergangsmetallkomplexe mit Phosphaethin-Liganden^[3–5]. Da wir mit dem [ω -Di-*tert*-butylphosphanyl]ethylcyclopentadienylcobalt-Fragment (Cp'Co) Alkine ohne Di- oder Trimerisierung komplexieren konnten^[6, 7], untersuchten wir Umsetzungen von Cp'Co-Komplexen mit *tert*-Butylphosphaethin. Als Ausgangsverbindungen für Cp'Co haben

sich das paramagnetische Chlorid **1** sowie der daraus erhaltliche Ethenkomplex **2** bewährt. Zur Erzeugung von Cp'Co-haltigen Komplexen wird **1** in Gegenwart von Natriumamalgam oder **2** direkt mit einem neuen Liganden umgesetzt. Die von **1** ausgehende Reaktion vermeidet den Umweg über den Ethenkomplex **2** und liefert daher meist höhere Ausbeuten. Von **2** geht man vorzugsweise beim Einsatz von Liganden wie Arenen aus, die mit Natriumamalgam Nebenreaktionen eingehen können^[7].

Setzt man **1** bei –50 °C in Gegenwart von Natriumamalgam mit *tert*-Butylphosphaethin um, das in dreifachem molarem Überschuß vorliegt, und läßt dann auf –30 °C erwärmen, bildet sich unter Dekomplexierung des „Phosphanarmes“ in 71 % Ausbeute der Diphosphet-Komplex **3** (Schema 1), der dem Re-



Schema 1. a) 3 Äquiv. PCrBu, Na/Hg, THF, –50 → –30 °C, 4 h, 71 %; b) 0.33 Äquiv. PCrBu, Na/Hg, THF, –50 → 20 °C, 90 min, 85 %.

sultat der Reaktion von Cyclopentadienylid(ethen)cobalt(i) mit *tert*-Butylphosphaethin vollkommen entspricht^[8, 9]. Setzt man jedoch **1** in dreifachem molarem Überschuß bei 20 °C mit *tert*-Butylphosphaethin um, so kann unerwartet in 85 % Ausbeute der μ_3 -Carbin- μ_3 -phosphidotricobalt-Cluster **4** als einziges Produkt isoliert werden. Setzt man **2** mit einer äquimolaren Menge *tert*-Butylphosphaethin um, erhält man in 50 % Ausbeute den Diphosphet-Komplex **3** neben 5 % des Clusters **4**. Eine derartige Reaktionsweise des *tert*-Butylphosphaethins, bei der ein vollständiger Bruch der Dreifachbindung und eine Koordination des Phosphoratoms und des Carbinfragmentes auf entgegengesetzten Seiten der Tricobalt-Ebene erfolgen, war bisher unbekannt. Die anfangs zitierte Feststellung von M. Regitz wird jedoch eindrucksvoll dadurch bestätigt, daß ähnliche Reaktionen mit Alkinen bei hohen Temperaturen (195 °C) auftreten und zu entsprechenden Biscarbinclustern führen^[10–12]. Über Verbindungen, die als Folge eines Bruches der P-C-Bindung des *tert*-Butylphosphaethins mit nachfolgender Bildung neuer P-C-Bindungen entstanden, berichten U. Zenneck et al.^[13] sowie F. G. A. Stone et al.^[14].

Die Frage, inwieweit es zur Herstellung eines Clusters wie **4** nötig ist, von Cyclopentadienylcobalt-Komplexen wie **1** oder **2** mit einem Phosphanylalkyl-Substituenten auszugehen, wurde durch Umsetzung gängiger Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienylcobalt-Verbindungen mit *tert*-Butylphosphaethin nachgegangen. Die Umsetzung von Cyclopentadienyl-

[*] Prof. Dr. H. Butenschön, Dipl.-Chem. J. Foerstner
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-4616
E-mail: holger.butenschoen@mbx.oci.uni-hannover.de
Dr. F. Olbrich
Chemisches Institut der Universität Magdeburg

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und den Firmen BASF AG, Bayer AG, Chemetall GmbH und Hüls AG für Chemikalienspenden. Der Firma ENRAF-NONIUS danken wir für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse, Herrn Dr. G. Remberg, Göttingen, und Herrn Dr. A. Kornick, Hannover, für massenspektrometrische Messungen und hilfreiche Diskussionen.