

121.92 (q,  $^1J(C,F) = -319.9$  Hz; CF<sub>3</sub>), 119.10 (d,  $^1J(C,P) = 86.4$  Hz; C1, Phenyl), 115.57 (d,  $^1J(C,P) = 84.6$  Hz; C1, Phenyl), 103.72 (m; C3/C7, Naphthalin), 101.18 (m; C1/C5, Naphthalin), 18.53 (d,  $^1J(C,P) = 51.5$  Hz; CH<sub>2</sub>), 17.44 (d,  $^1J(C,P) = 53.3$  Hz; CH<sub>2</sub>), 8.21 (d,  $^2J(C,P) = 5.5$  Hz; CH<sub>3</sub>), 7.09 (d,  $^2J(C,P) = 3.7$  Hz; CH<sub>3</sub>);  $^{19}F$ -NMR (470.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>): δ = -78.0 (s, 12 F; CF<sub>3</sub>), -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<sub>3</sub>CN, 20 °C, ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): δ = 32.63 (d,  $^3J(P,F) = 18.2$  Hz; P-3/P-7), 26.07 (d,  $^3J(P,F) = 4.1$  Hz; P-1/P-5).

**9a:** Man suspendiert 1 mmol **9** in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und gibt 4 mmol **3** hinzu. Anschließend tropft man zu der Mischung 4 mmol PEt<sub>3</sub>, gelöst in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man röhrt noch 12 h bei Raumtemperatur, filtriert den entstandenen hellgrünen Niederschlag ab, wäscht mit 3 × 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach und trocknet 12 h im Hochvakuum. Ausbeute: 62%;  $^1H$ -NMR (399.65 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): 2.85 (m, 24 H; CH<sub>2</sub>), 1.29 (m, 36 H; CH<sub>3</sub>).

**10:** Man suspendiert 1 mmol **9** in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und gibt 4 mmol **3** hinzu. Anschließend tropft man zu der Mischung 6 mmol PPh<sub>3</sub>, gelöst in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man röhrt noch 12 h bei Raumtemperatur, fällt dann durch Zugabe von 100 mL Et<sub>2</sub>O einen grünen Niederschlag, der abfiltriert, mit 3 × 5 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 69%; UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub>(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. Mummenthey, 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<sub>2</sub> mit Ferrozen als internem Standard in einer 0.1 N NEt<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Leitsalzlösung gegen eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode, welche in eine 0.1 N NEt<sub>4</sub>Cl/CH<sub>3</sub>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.

solche Moleküle beschränkt, die komplementäre „Enden“ aufweisen<sup>[5]</sup>. Zwar sind viele Fälle paarweiser H-Brücken zwischen identischen Molekülen, Nucleobasen inklusive<sup>[1]</sup>, 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 – Adeninium-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<sub>s</sub>-Wert entspricht (4–5) Basenpaare bzw. Helixstrukturen ausbilden, die auch bei physiologischem pH-Wert beständig sind<sup>[6]</sup>. 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<sub>s</sub>-Werte von 9–10 für Guanin-Derivate 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-platinierter Guanin-Nucleobasen in zwei Fällen der röntgenstrukturanalytische sowie spektroskopische Nachweis einer entsprechenden Guanin-Guanin-Basenpaarung (Abb. 2)<sup>[7, 8]</sup>. Als Folge der durch Pt-Koordinierung bedingten höheren Acidität des N1-Protons (pK<sub>s</sub> = 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<sup>[9]</sup>, Hauptprodukt der DNA-Methylierung durch Cancerogene und Mutagene<sup>[10]</sup>, Mutagenität infolge falscher Basenpaarung<sup>[11]</sup>,

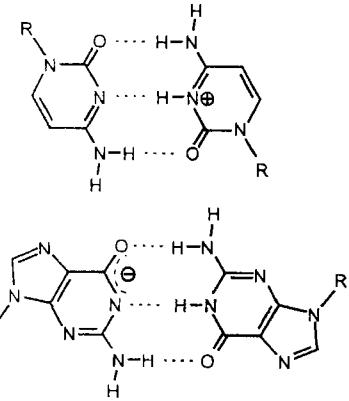


Abb. 1. Halbprotoniertes Cytosin (HC<sup>+</sup>≡C) sowie halbdeprotoniertes Guanin (HG≡G<sup>-</sup>).

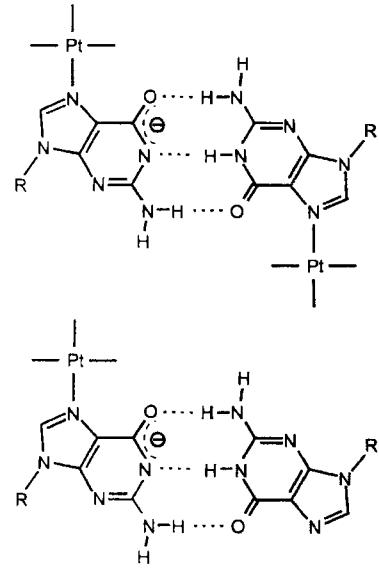


Abb. 2. Guanin, Guanin-Basenpaarung zwischen zwei platinierter 9-R-Guanin-Kationen sowie zwischen platinierter 9-R-Guanin-Kation und neutralem, nicht-platinierter Guanin.

## 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<sup>[1]</sup> als auch in der supramolekularen Chemie<sup>[2, 3]</sup>. Als Beispiele hierfür sind die Watson-Crick- und Hoogsteen-Basenpaarungen<sup>[1]</sup> sowie künstliche Rezeptor-Substrat-Komplexe zu nennen<sup>[2–4]</sup>. Molekulare Erkennung zwischen *identischen* Molekülen ist weit weniger häufig anzutreffen und in der Regel auf

[\*] 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.

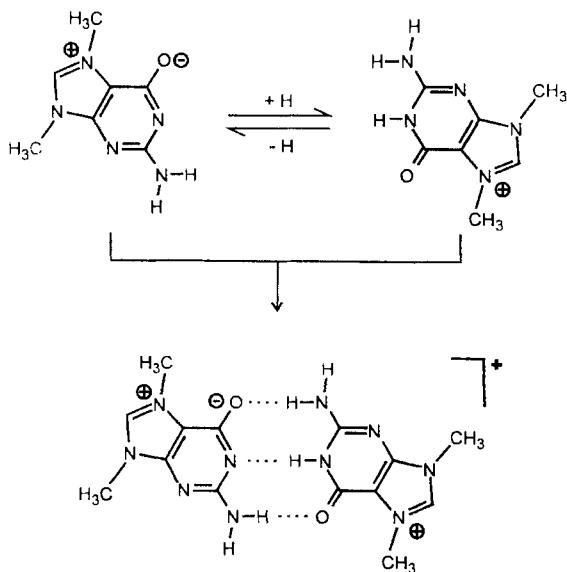


Abb. 3. Säure-Base-Gleichgewicht von 7,9-Dimethylguanin und Adduktbildung zwischen beiden Spezies.

Rolle als seltene Base im „cap“ des 5'-Endes von mRNA<sup>[12]</sup>). 7,9-Dimethylguanin liegt in seiner Neutralform als Zwitterion vor (2-Amino-7,9-dimethyl-6-oxo-dihydropuriniumbetain, Herbipolin)<sup>[13]</sup>. Mit einem  $pK_s$ -Wert von 7.19<sup>[13]</sup> liegt 7,9-Dimethylguanin demnach bei pH 7 in einem 1:1-Verhältnis von Neutralmolekül und Kation vor (Abb. 3). Titriert man freies 7,9-Dimethylguanin in  $H_2O$ -Lösung mit einer Säure HX, so werden im pH-Bereich  $7 \pm 1$  schwerlösliche Niederschläge der Zusammensetzung  $[7,9\text{-DimeGH} \cdot 7,9\text{-DimeG}]X \cdot n H_2O$  erhalten<sup>[14]</sup>. Versuche, Kristalle zu züchten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen, mißlangen. Die IR-Spektren<sup>[15]</sup> unterscheiden sich, abgesehen von Bereichen, in denen das Anion X ggf. Banden aufweist, nur unwesentlich. Das ESI-Massenspektrum (ESI = Electrospray Ionisation)<sup>[16]</sup> für  $X = ClO_4^-$  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<sup>[17]</sup>. So werden in DMSO-Lösung ( $X = ClO_4^-$ ) maximal Konzentrationen von  $0.0067 \text{ mol L}^{-1}$  (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<sup>[18]</sup> abzuschätzen, scheiterten, da die verfügbaren Meßpunkte (Verschiebungen der  $NH_2$ -Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum,  $[D_6]DMSO$ ) noch deutlich im nichtlinearen Bereich unterhalb des Sättigungswertes lagen. Immerhin lassen die  $^1H$ -NMR-Messungen folgende qualitative Schlussfolgerungen zu: Erstens: Die Tieffeldverschiebung der  $NH_2$ -Resonanz des Assoziats ist deutlich stärker ausgeprägt als die der  $NH_2$ -Resonanzen von 9-Ethylguanin (9-EtGH) und 1-Methylcytosin (1-MeC) im gleichen Solvens bei vergleichbaren Konzentrationen<sup>[19]</sup>. Zweitens: 1-Methylcytosin ist nicht in der Lage, 7,9-DimeG aus seinem Addukt mit  $7,9\text{-DimeGH}^+$  zu verdrängen<sup>[20]</sup>. Drittens: Für das Betain 7,9-DimeG lässt sich (in  $[D_6]DMSO$ ) keine H-Brücken-Bildung mit 1-Methylcytosin nachweisen, wohl aber zwischen 7,9-DimeG und 9-Ethylguanin<sup>[21]</sup>.

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-Methylguanosin 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 Nucleobasenpaars sollte seiner Existenz auch unter physiologischen Bedingungen nicht im Wege stehen<sup>[22]</sup>. 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<sup>[23]</sup>. 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<sup>[24]</sup>.

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. 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. Guérin, *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. Pfleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* 1961, 647, 167–173.
- [14] Vorschrift: Konzentrierte wässrige Lösungen von 7,9-Dimethylguanin (ca.  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) wurden mit  $ClO_4^-$ ,  $HNO_3$  oder  $HCl$  auf einen pH von 7.2 gebracht und die Fällung durch Kühlen auf  $4^\circ\text{C}$  vervollständigt. Die weißen Niederschläge wurden abfiltriert, mit  $H_2O$  gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 70–85%. Zufriedenstellende C, H, N-Elementaranalysen (Monohydrate für  $NO_3^-$  und  $Cl^-$ -Salze; Hemihydrat für  $ClO_4^-$ -Salz).
- [15] Die intensivsten Banden im Doppelbindungs- und Fingerprintbereich: 1709.6 vs. 1684.4, 1617.4, 1592.2, 1576.5, 1560 bzw. 786.5, 767.6, 747.5  $\text{cm}^{-1}$ . Die Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer Typ IFS 28 der Fa. Bruker aufgenommen (je 32 Scans im Wellenzahlbereich  $200$ – $4000 \text{ cm}^{-1}$ , 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 doppelfokussierenden 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  $H_2O$ /Methanol) wurden mit einer Infusionspumpe E540101 der Fa. TSE über eine 50-μm-fused-silica-Kapillare mit einer Flussgeschwindigkeit von  $0.5 \mu\text{L min}^{-1}$  infundiert; ein Methanol-sheet-flow von  $1 \mu\text{L min}^{-1}$  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  $[D_6]DMSO$  ohne Unterdrückung der Solvens- und  $H_2O$ -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  $[7,9\text{-DimeGH} \cdot 7,9\text{-DimeG}]ClO_4$  in  $[D_6]DMSO$  von  $c = 6.7 \text{ mmol L}^{-1}$  auf  $c = 0.42 \text{ mmol L}^{-1}$  verschiebt sich die

- NH<sub>2</sub>-Resonanz des 7,9-Dimethylguanins um 0.30 ins hohe Feld. Im gleichen Konzentrationsbereich beträgt die Hochfeldverschiebung der NH<sub>2</sub>-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-DimeGX] aufgrund starker Austauschverbreiterung nicht sichtbar ist, ist mit  $\Delta\delta = 0.1$  erwartungsgemäß doppelt so groß. (Die NH<sub>2</sub>-Resonanz ist ein gemitteltes Signal eines freien und eines H-Brücken gebundenen Protons.)
- [20] Zugabe von 1-MeC zu einer Lösung von [7,9-DimeGH · 7,9-DimeG]ClO<sub>4</sub> in [D<sub>6</sub>]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 [D<sub>6</sub>]DMSO ( $c(7,9\text{-DimeG}) = 0.36 \text{ mmol L}^{-1}$  bei  $18^\circ\text{C}$ ; 7,9-DimeG sollte unter diesen Bedingungen vollständig H-Brücken gebunden vorliegen) verschiebt sich die NH<sub>2</sub>-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-Methylguanosin (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 $\mu_3$ -Komplexliganden\*\*

Jan Foerstner, Falk Olbrich und Holger Butenschön\*

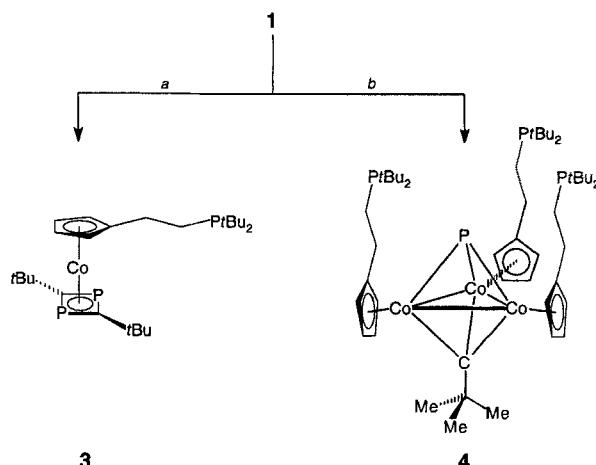
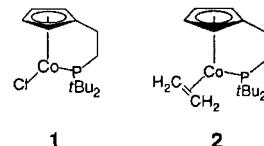
Professor Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet

„Phosphaalkine entsprechen Alkinen in allem, Nitrilen in nichts.“ Diese Feststellung von M. Regitz<sup>[1]</sup> wird durch unsere Untersuchungen zur Chemie von [ $\omega$ -Phosphanylalkyl(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  $\mu_3$ -Phosphido-Clustern führen, deren „nackter“ 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<sup>[2]</sup>. In wenigen Fällen gelang die Darstellung einkerniger Übergangsmetallkomplexe mit Phosphaethin-Liganden<sup>[3–5]</sup>. Da wir mit dem [ $(\omega$ -Di-*tert*-butylphosphanyl)ethylcyclopentadienyl]cobalt-Fragment (Cp'Co) Alkine ohne Di- oder Trimerisierung komplexierten konnten<sup>[6, 7]</sup>, untersuchten wir Umsetzungen von Cp'Co-Komplexen mit *tert*-Butylphosphaethin. Als Ausgangsverbindungen für Cp'Co haben

sich das paramagnetische Chlorid **1** sowie der daraus erhältliche 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<sup>[7]</sup>.

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



Schema 1. a) 3 Äquiv. PCtBu, Na/Hg, THF,  $-50 \rightarrow -30^\circ\text{C}$ , 4 h, 71%; b) 0.33 Äquiv. PCtBu, Na/Hg, THF,  $-50 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ , 90 min, 85%.

sultat der Reaktion von Cyclopentadienyl(ethen)cobalt(I) mit *tert*-Butylphosphaethin vollkommen entspricht<sup>[8, 9]</sup>. Setzt man jedoch **1** in dreifachem molarem Überschuß bei  $20^\circ\text{C}$  mit *tert*-Butylphosphaethin um, so kann unerwartet in 85% Ausbeute der  $\mu_3$ -Carbin- $\mu_3$ -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 Carbinfragments 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 ( $195^\circ\text{C}$ ) auftreten und zu entsprechenden Biscarbinclustern führen<sup>[10–12]</sup>. 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.<sup>[13]</sup> sowie F. G. A. Stone et al.<sup>[14]</sup>.

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@mbox.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.