

- 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-DimeGX] aufgrund starker Austauschverbreiterung nicht sichtbar ist, ist mit $\Delta\delta = 0.1$ erwartungsgemäß doppelt so groß. (Die NH₂-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]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-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 μ_3 -Komplexliganden**

Jan Foerstner, Falk Olbrich und Holger Butenschön*

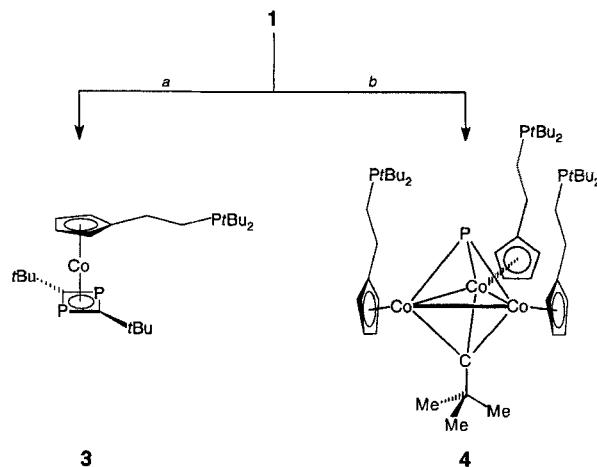
Professor Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet

„Phosphaalkine entsprechen Alkinen in allem, Nitrilen in nichts.“ Diese Feststellung von M. Regitz^[1] wird durch unsere Untersuchungen zur Chemie von [ω -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 μ_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^[2]. In wenigen Fällen gelang die Darstellung einkerniger Übergangsmetallkomplexe mit Phosphaethin-Liganden^[3–5]. Da wir mit dem [$(\omega$ -Di-*tert*-butylphosphanyl)ethylcyclopentadienyl]cobalt-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 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^[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. 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^[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 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°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

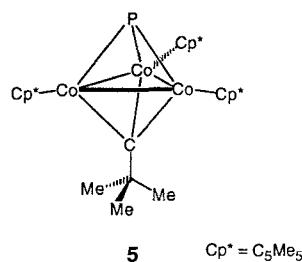
E-mail: holger.butenschoen@mbox.oci.uni-hannover.de

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.

di(ethen)cobalt mit *tert*-Butylphosphaethin für 3 h bei 20 °C und nach Entfernung des Lösungsmittels für 5 min bei 180 °C ergab keine Anhaltspunkte für die Bildung eines **4** entsprechenden Clusters. Die Umsetzung von $\{[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2\}$ ^[15], dem **1** entsprechenden Dimer mit Pentamethylcyclopentadienyl-Ligan- den (Cp^*) anstatt des Cp -Liganden, im 1.5fachen molaren Überschuß unter den für **1** gewählten Reaktionsbedingungen



ergab bei einer Gesamtausbeute von 57% ein Gemisch aus dem Diphosphet-Komplex^[16] und Spuren des **4** entsprechenden Clusters **5**. Erhitzen der Reaktionsmischung auf 180 °C ergibt **5** als einziges isoliertes Produkt in 1–2% Ausbeute. Demnach begünstigt der Phosphanarm die Bildung von **4** außerordentlich.

Möglicherweise entsteht bei der Bildungsreaktion von **4** zunächst der ursprünglich gewünschte Komplex mit *tert*-Butylphosphaethin, welcher dann mit unumgesetztem **1** zum Tricobaltcluster weiterreagiert. **3** reagiert mit **1** nicht zu **4** und ist demnach kein Intermediat bei der Bildung von **4**. Bisher sind nur wenige μ_3 -Phosphidocluster bekannt; sie werden normalerweise durch Umsetzung von Phosphortrihalogeniden oder auch P_4 mit niedervalenten Übergangsmetallkomplexen hergestellt^[17–21].

In ersten Studien zur Reaktivität des Clusters wurden Umsetzungen mit elementarem Schwefel unternommen. Innerhalb von 20 min reagiert **4** mit S_8 in Diethylether bei 20 °C in 77%

Ausbeute zum luftstabilen Sulfurierungsprodukt **6** (Schema 2), in welchem alle vier Phosphoratome oxidiert worden sind. Bei **6** handelt es sich um einen der sehr seltenen Komplexe mit PS als Liganden^[22, 23]. Neben dem Hauptprodukt **6** wurde in geringer, jedoch reproduzierbarer Ausbeute (1–2%) auch der Phosphormonoxid-Komplex **7** säulenchromatographisch abgetrennt. Vermutlich ist er aus unvollständig sulfuriertem Produkt auf der Chromatographiephase Kieselgel mit dort adsorbiertem Sauerstoff entstanden. Dies legt den Schluß nahe, daß **4** zunächst an den Phosphoratomen der Phosphanfragmente und danach am Phosphidoliganden sulfuriert wird. Die gezielte Oxidation von **4** mit Luftsauerstoff führt in guter Ausbeute (68%) zum an allen vier Phosphoratomen oxidierten Cluster **8**, der massenspektrometrisch charakterisiert wurde, sich jedoch schnell zersetzt. **7** und **8** sind Vertreter der seltenen, zuerst von O. J. Scherer gefundenen Klasse von Komplexen mit PO als Ligand, welches ansonsten nur im interstellaren Raum oder als kurzlebige, sehr reaktive Spezies nachgewiesen wurde^[24–26].

Die neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 1). Vom PO-Komplex **7** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden^[27] (Abb. 1).

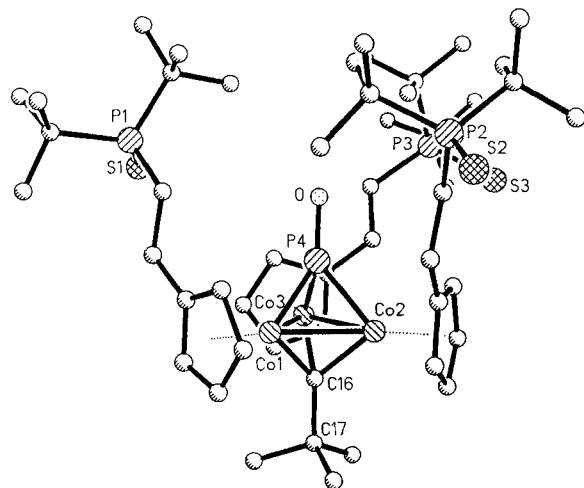
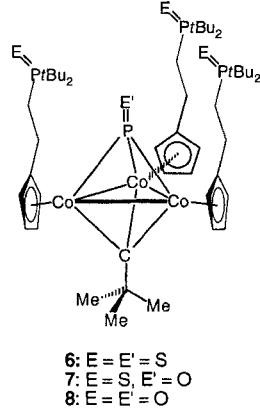


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1-Co2 2.4751(8), Co2-Co3 2.4691(9), Co1-Co3 2.4592(8), Co1-P4 2.0959(13), Co2-P4 2.0964(13), Co3-P4 2.0941(13), P4-O 1.489(3), Co1-C16 1.885(4), Co2-C16 1.885(4), Co3-C16 1.890(5), Co-C(Cp) 2.070(5)–2.106(4), P-S 1.965(2), Co1-Co2-Co3 59.66(2), Co2-Co3-Co1 60.29(2), Co3-Co1-Co2 60.05(3), Co1-P4-Co2 72.37(4), Co2-P4-Co3 72.20(4), Co3-P4-Co1 71.88(4), Co1-C16-Co2 82.1(2), Co2-C16-Co3 81.7(2), Co3-C16-Co1 81.3(2), Co1-P4-O 137.4(2), Co2-P4-O 136.55(15), Co3-P4-O 137.5(2), Co1-C16-C17 130.4(3), Co2-C16-C17 130.6(3), Co3-C16-C17 131.8(3). Abstand P4-C16 2.773(4) Å.



Schema 2. a) 1. S_8 , Et_2O , 20 °C, 20 min, 2. Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/Diethylether 6:1, rote Fraktion), **6** (77%), Elution mit Diethylether (orange Fraktion), **7** (1–2%). b) 1. Luftsauerstoff, Diethylether, 2. Säulenchromatographie an SiO_2 , (Essigester/Ethanol 1:1, rote Fraktion), **8** (68%).

jedoch schnell zersetzt. **7** und **8** sind Vertreter der seltenen, zuerst von O. J. Scherer gefundenen Klasse von Komplexen mit PO als Ligand, welches ansonsten nur im interstellaren Raum oder als kurzlebige, sehr reaktive Spezies nachgewiesen wurde^[24–26]. Die neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 1). Vom PO-Komplex **7** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden^[27].

Die Struktur von **7** im Kristall zeigt eine verzerrte trigonale Bipyramide mit angenäherter C_3 -Symmetrie, deren Grundfläche durch die drei Cobaltatome Co1, Co2 und Co3 gebildet wird. Nahezu senkrecht über dem Mittelpunkt dieser Dreiecksfläche befindet sich das Phosphoratom P4 des PO-Liganden, unterhalb das Kohlenstoffatom C16 des *tert*-Butylcarbin-Liganden. Die Achse aus den Atomen O, P4, C16 und C17 ist fast linear (Winkel O-P4-C16 179.3°, P4-C16-C17 179.2°). In der Co_3 -Fläche betragen die Co-Co-Abstände 2.459–2.475 Å. Die Bindungslängen Co-P4 betragen 2.095 Å, die Bindungslängen Co-C16 1.887 Å. Für den P4-O-Abstand beobachten wir einen Wert von 1.489 Å, der nahe den von O. J. Scherer für den ersten PO-Komplex gefundenen liegt (1.46, 1.48 Å)^[24]. Jedes Cobaltatom trägt auf der Peripherie des Clusters einen substituierten Cyclopentadienyl-Liganden, dessen koordinierte Kohlenstoffatome vom jeweiligen Cobaltatom annähernd gleich weit entfernt sind (Abstand Co-C(Cp) 2.084 Å, Durchschnittswert). Bemerkenswert erscheint, daß alle drei „Phosphanarme“ nach der Seite der Co3-Ebene gerichtet sind, auf der auch der PO-Ligand koordiniert ist. Ursache dafür könnte eine sterische Hinderung durch den *tert*-Butylcarbin-Liganden auf der anderen Seite sein. Eine bindende Wechselwirkung des O-Atoms vom PO-Liganden zu den Atomen P1, P2 oder P3 besteht nicht (der kürzeste Abstand beträgt 4.643 Å für O-P1).

Wir haben eine bisher nicht beobachtete Reaktionsweise des *tert*-Butylphosphaethins entdeckt, die analog der Reaktion von Alkinen mit Cyclopentadienylcobalt-Komplexen mit den $[\omega\text{-Phosphanyl-}(\text{cyclopentadienyl})\text{cobalt}]$ -Komplexen **1** und **2** zu μ_3 -Carbin- μ_3 -phosphidotricobalt-Clustern führt, deren Phosphidoligand zum PS- sowie zum PO-Liganden oxidiert werden kann. Der Phosphanarm in **1** und **2** ist für die Bildung der Cluster offenbar nötig, denn mit ähnlichen Cyclopentadienyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl-Metallkomplexen bilden sich entsprechende Cluster bestenfalls in Spuren. Wir gehen der Rolle des Phosphanarms für die Bildung von **4** weiter nach.

Eingegangen am 22. Dezember 1995 [Z 8679]

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten neuer Verbindungen (+ und – stehen für positive (C, CH_2) bzw. negative Phase (CH, CH_3) in APT- ^{13}C -NMR-Spektren). Alle Verbindungen ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen oder korrekte hochauflöste Massenspektren.

3: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.04$ (s, 18 H), 1.27 (d, 18 H, $^3J(\text{P},\text{H}) = 11$ Hz), 2.08 (dt, 2 H, $^3J(\text{P},\text{H}) = 11$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$ Hz), 3.08 (m, 2 H, $^2J(\text{P},\text{H}) = 13$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$ Hz), 4.8 (m, 2 H, $\sum J = 4$ Hz), 5.23 (m, 2 H); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.7$ (+, d, PCCH_2CH_2 , $^2J(\text{P},\text{C}) = 22$ Hz), 30.3 (–, d, PCCH_3 , $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.8$ Hz), 31.5 (–, t, P_2CCCH_3 , $^3J(\text{P},\text{C}) = 4.6$ Hz), 31.6 (+, d, PCCH_3 , $^1J(\text{P},\text{C}) = 23$ Hz), 34.5 (+, t, P_2CCCH_3 , $^2J(\text{P},\text{C}) = 6.9$ Hz), 40.6 (+, d, PCCH_2CH_2 , $^1J(\text{P},\text{C}) = 17.6$ Hz), 79.5 (–, Cyclopentadienyl-CH), 81.1 (–, Cyclopentadienyl-CH), 105.6 (+, d, Cyclopentadienyl- CH_2 , $J(\text{C},\text{P}) = 14$ Hz), 108.5 (+, t, $^1J(\text{P},\text{C}) = 54.3$ Hz); ^{31}P -NMR (81 MHz, C_6D_6 , ext. Standard H_3PO_4): $\delta = 37.8$ (P_2CCCH_3), 28.9 (PCCH_3), MS (70 eV): m/z 496 (M^+ , 3%);
4: ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (d, 54 H, PCCH_3 , $^3J(\text{P},\text{H}) = 10.7$ Hz), 1.70 (m, 2 H, PCH_2CH_2), 2.39 (m, 2 H, PCH_2 , $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.3$ Hz), 2.45 (s, 9 H, Co_3CCCH_3), 4.42 (AA'BB', 2 H, Cyclopentadienyl- H , $\sum J = 4$ Hz), 4.96 (AA'BB', 2 H, Cyclopentadienyl- H); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.2$ (+, d, CH_2), 24.3 (+, d, CH_2), 29.9 (–, d, PCCCH_3 , $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.5$ Hz), 31.4 (+, d, PCCCH_3 , $^1J(\text{P},\text{C}) = 24.5$ Hz), 37.3 (–, Co_3CCCH_3), 59.9 (+, Co_3CCCH_3), 67.9 (+, d, Co_3CCCH_3 , $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.1$ Hz), 81.0 (–, Cyclopentadienyl-CH), 81.9 (–, d, Cyclopentadienyl-CH, $J(\text{P},\text{C}) = 1.9$ Hz), 103.8 (+, d, Cyclopentadienyl- CH_2 , $J(\text{P},\text{C}) = 15.2$ Hz); ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , ext. Standard H_3PO_4): $\delta = 27.0$ (s), 189.9 (br.s). MS (CI – Methan): m/z 989.9 (M^+ , 10%);
5: ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.63$ (s, 45 H), 2.29 (s, 9 H). MS (70 eV): m/z 682 (M^+ , 100%);
6: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 1262, 1099, 1025, 804, 735 (PS), 650 (CCo_3). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33$ (d, 54 H, PCCCH_3 , $^3J(\text{P},\text{H}) = 15$ Hz), 2.06 (m, 6 H, PCH_2CH_2), 2.28 (m, 6 H, PCH_2), 2.33 (s, 9 H, Co_3CCCH_3), 4.5 (m, 6 H, Cyclopentadienyl- H), 4.72 (m, 6 H, Cyclopentadienyl- H); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.8$ (+, d, PCH_2CH_2 , $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.6$ Hz), 24.2 (+, d, PCH_2 , $^1J(\text{P},\text{C}) = 26.2$ Hz), 27.6 (–, PCCCH_3), 37.8 (+, d, PCCCH_3 , $^1J(\text{P},\text{C}) = 41.6$ Hz), 62.2 (+, Co_3CCCH_3), 65.8 (+, Co_3CCCH_3), 82.5 (–, Cyclopentadienyl-CH), 86.3 (–, Cyclopentadienyl-CH), 102.4 (+, d, Cyclopentadienyl- CH_2 , $J(\text{P},\text{C}) = 15.4$ Hz). ^{31}P -NMR (81 MHz, CDCl_3 , ext. Standard H_3PO_4): $\delta = 78.5$ [$\text{C}(\text{tBu}_3)_2\text{P}=\text{S}$], 578 ($\text{Co}_3\text{P}=\text{S}$). MS [FAB (<i>o</i> -Nitrobenzylalkohol)]: m/z 1117 (M^+ , 1, 15%);
7: IR (CHCl $_3$): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2964, 2928, 1604, 1260, 1228, 1132; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35$ (d, 54 H, PCCCH_3 , $^3J(\text{P},\text{H}) = 15$ Hz), 2.07 (m, 6 H, PCH_2CH_2), 2.22 (m, 6 H, PCH_2), 2.31 (s, 9 H, Co_3CCCH_3), 4.53 (m, 6 H, Cyclopentadienyl-CH), 4.98 (m, 6 H, Cyclopentadienyl-CH); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.1$ (+, d, PCH_2CH_2 oder PCH_2CH_2 , $J(\text{P},\text{C}) = 20$ Hz), 27.6 (–, PCCCH_3), 37.6 (–, Co_3CCCH_3), 37.9 (+, d, PCCCH_3), 62.5 (+, Co_3CC), 81.8 (–, Cyclopentadienyl-CH), 84.4 (–, Cyclopentadienyl-CH), 102.5 (+, d, Cyclopentadienyl- CH_2 , $J(\text{P},\text{C}) = 16.3$). Signal für Co_3CC wurde wegen zu geringer Konzentration nicht beobachtet. MS (70 eV): m/z 1100 (M^+ , 100%);
8: MS (70 eV, 300 °C): m/z 1052 (M^+ , 18%), 1036 (21), 963 (37), 891 (17), 782 (18), 565 (21), 312 ($\text{CoCp}'\text{O}$, 71)

Stichworte: Cluster · Cobaltverbindungen · Phosphaalkine · Phosphorverbindungen

- [1] M. Regitz, Vortrag, GDCh-Ortsverband Hannover, 1.6.1995.
- [2] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 478.
- [3] S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 930–932.
- [4] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1141–1143.
- [5] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. J. Leigh, M. A. Bakar, *Angew. Chem.* 1987, 99, 497–498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 474–475.
- [6] R. T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1657–1669.
- [7] J. Foerstner, R. Kettenbach, R. Goddard, H. Butenschön, *Chem. Ber.* 1996, 129, 319–325.
- [8] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 1986, 98, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 644–645.
- [9] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* 1988, 121, 637–645.
- [10] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 2768–2770.
- [11] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, *Chem. Lett.* 1979, 1041–1044.
- [12] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 1980, 92, 570–572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 559–561.
- [13] M. Driess, D. Hu, H. Pritzlow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 1987, 334, C35–C38.

- [14] A. F. Hill, J. A. K. Howard, T. P. Spaniol, F. G. A. Stone, J. Szameit, *Angew. Chem.* 1989, 101, 213–214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 210–211.
- [15] U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* 1982, 94, 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 131; U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 250–256.
- [16] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737–738.
- [17] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1104–1122.
- [18] G. Ciani, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* 1983, 241, 385–393.
- [19] A. Gourdon, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* 1986, 304, C1–C3.
- [20] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 1986, 304, 137–155.
- [21] H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* 1986, 304, 157–179.
- [22] A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 1973, 60, C25–C26.
- [23] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2042–2044.
- [24] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 1991, 103, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 852–854.
- [25] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 1991, 103, 835–836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 818–819.
- [26] J. F. Corrigan, S. Doherty, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9799–9800.
- [27] Kristallstrukturanalyse von 7: DIP2020 Image Plate der Fa. ENRAF-NO-
NIUS, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93). $\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{Co}_3\text{OP}_4\text{S}_3$, $M_r = 1101.05$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 4$, $a = 23.446(3)$, $b = 22.794(2)$, $c = 10.531(2)$ Å, $V = 5628.1(14)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.30$ g cm $^{-3}$, $\mu = 1.13$ mm $^{-1}$, 34477 gemessene Reflexe, 8159 unabhängige und 7446 beobachtete Reflexe für $I > 2\sigma(I)$. Meßtemperatur 20 °C. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome in idealisierten Positionen berechnet. $R1 = 0.0375$, $wR2 = 0.0859$ (alle Daten) für 569 Parameter und 1 Restraint. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404656 angefordert werden.

Synthese von Glycopeptiden und Lipopeptiden durch chemoselektive Verknüpfung**

Stefano E. Cervigni, Pascal Dumy und Manfred Mutter*

Ein wesentliches Merkmal natürlicher Glycoproteine ist ihre strukturelle Vielfalt. Die post-transkriptionale Glycosidierung in eukariotischen Zellen spielt eine Schlüsselrolle bei unterschiedlichen Phänomenen wie der Proteinstabilisierung gegenüber Denaturierung, der interzellulären Kommunikation und der Regulation des Zellwachstums^[1]. Zum besseren Verständnis des Beitrages des Kohlenhydratteils von Glycoproteinen in biologischen Prozessen sind neuerdings viele Anstrengungen unternommen worden, die chemische Synthese von Glycopeptiden als Modelle für Glycoproteine zu verbessern. Darauf hinaus dient die Glycosylierung von Peptiden als Werkzeug bei der Entwicklung neuer Wirkstoffe zur Veränderung der biologischen Aktivität sowie zur Verbesserung der Bioverfügbarkeit und der Löslichkeit von natürlichen Peptiden^[2].

Der regiospezifische chemische Zugang zu Glycopeptiden wird erschwert durch die Labilität der glycosidischen Bindung sowie der Notwendigkeit zum selektiven Schutz mehrerer funk-

[*] Prof. Dr. M. Mutter, Dipl.-Chem. S. E. Cervigni, Dr. P. Dumy
Institut für Organische Chemie der Universität Lausanne
BCH-Dorigny, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. + 21/6924015
E-mail: mmutter@ulys.unil.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken Herrn M. Mathieu für die Synthese des Peptids 14.