

von 4.0 Hz.^[11] Im Edukt **1** wurde $^2J(P,P)$ der P=C-P-Triade zu 73 Hz ermittelt; wie bei **1** findet man im Ring eine kleine vicinale PC-Kopplungskonstante mit negativem Vorzeichen (-1.8 Hz).^[12]

Die Kristallstrukturanalyse von **2** ergibt im Festkörper einen sechsgliedrigen Heterocyclus, dessen Atome P1, P3, C2 und C3 (siehe Abb. 1) nahezu in einer Ebene liegen; P2 und C1 befinden

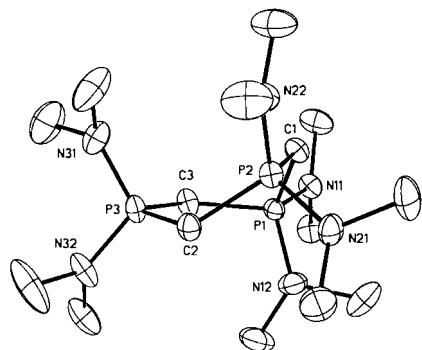


Abb. 1. Struktur des Kations **2** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: P1-C1 178.9(3), P1-C3 180.6(3), P2-C1 180.2(3), P2-C2 181.2(3), P3-C2 180.7(3), P3-C3 181.7(3); P1-C1-P2 114.3(2), P1-C3-P3 117.4(2), C1-P2-C2 108.32(13), P2-C2-P3 119.9(2), C2-P3-C3 108.90(14), C3-P1-C1 103.8(2).

sich beide über dieser Ebene; ihre Position im Ring zeichnet sich durch gravierend unterschiedliche Bindungswinkel sowie durch die für P-C-Einfachbindungen typischen Abstände zwischen 178.9 und 181.2 pm aus.^[13] Die Stickstoffatome der $(\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten sind nahezu planar umgeben. Die P-N-Bindungen (160.7 bis 162.0 pm) sind gegenüber denen beim Edukt **1** und bei La^5Cl^5 -Diphosphininen um etwa 7 pm verkürzt.^[14, 15] Wechselwirkungen zwischen dem dreifach positiv geladenen Sechsring und den Tetrafluoroborat-Ionen treten nicht auf. Ebenso gibt es keine $\text{H} \cdots \text{F}$ -Brückenzbindungen. Dem Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum von **2** ist der Peak des einfach und zweifach positiv geladenen Kations mit den entsprechenden ^{13}C -Peaks zu entnehmen. Das Signal des dreifach positiv geladenen Kations konnte nicht detektiert werden. Dichtefunktional-Rechnungen (B3LYP/6-31G*) am einfacheren Ion $\{\text{P}(\text{NH}_2)_3\}\{\text{CH}_2\}_3\text{^3+}$ ergaben bei C_1 -Symmetrie im Energienminimum einen gewellten Ring mit einer mittleren P-C-Bindungslänge von 185 pm.^[16]

Experimentelles

Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 0.67 g (1.69 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wird langsam eine Lösung von 1.12 mL (8.4 mmol, $\rho = 1.19 \text{ g mL}^{-1}$) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 10 mL Diethylether gegeben, wobei sofort **2** auszufallen beginnt. Nach Erwärmen der hellrosa Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird 12 h geführt. Der abfiltrierte, kristalline Niederschlag von **2** ist analysenrein. **2** wird bei Raumtemperatur aus einer Acetonitril/Diethylether-Lösung umkristallisiert. Man erhält klare, farblose Kristalle. Ausbeute: 0.91 g (79.3%). $M = 659.8 \text{ g mol}^{-1}$. MS (Positiv-Ionen-FAB, NBA): m/z (%): 398 (16) [$M^*-\text{2H}^+$, ^{13}C], 397 (100) [$M^*-\text{2H}^+$], 199.6 (2) [$M^*-\text{H}^+$, ^{13}C], 199.1 (18) [$M^*-\text{H}^+$]; $M^* = M - 3\text{BF}_4^-$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3CN , 300 K, TMS): $\delta = 4.06$ (t, $^2J(\text{H},\text{P}) = 17.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H},\text{P}) < 0.3 \text{ Hz}$, 6H; CH_2), 2.97 (d, $^3J(\text{H},\text{P}) = 12.2 \text{ Hz}$, 36H; CH_3); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (161.978 MHz, CD_3CN , 305 K, 85proz. H_3PO_4): $\delta = 45.21$ (s, $^2J(\text{P},\text{P}) = 4.0 \text{ Hz}$ nach A_2BX -Simulation); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.614 MHz, CD_3CN , 305 K, TMS): $\delta = 18.26$ (A_2BX -Simulation: $^1J(\text{P},\text{C}) = 80.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{P},\text{C}) = -1.8 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C},\text{H}) = 130.2 \text{ Hz}$, CH_2), 38.45 (s; CH_3); $^{19}\text{F-NMR}$ (235.360 MHz, CD_3CN , 300 K, CFCl_3): $\delta = -149.31$ (s); IR (Nujol, CsBr): $\nu = 1301$ (s), 1213 (m), 1168 (m), 1061 (vs), 1053 (sh), 998 (m), 991 (sh), 838 (m), 722 (vw), 521 (vw) cm^{-1} .

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10347]

Stichwörter: Kationen · Phosphorheterocyclen · Ylide

- [1] E. Fluck, M. Lang, F. Horn, E. Hädicke, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 419–426.
- [2] S. O. Grim, R. Schaaf, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 486.
- [3] A. M. Aguiar, H. Aguiar, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4090–4091.
- [4] L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1978**, *5*, 171–184.
- [5] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrila, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 555–556.
- [6] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063–3069.
- [7] H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybill, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3559–3566.
- [8] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 284–291.
- [9] E. Fluck, G. Heckmann in *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* (Hrsg.: L. D. Quin, J. G. Verkade), VCH, New York, **1994**, S. 69–80.
- [10] Linienbreite auf Höhe der ^{13}C -Satellitensignale: 14 Hz.
- [11] G. Heckmann, F. Rosche, F. Weller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *115*, 3–18.
- [12] G. Heckmann, E. Fluck, *Rev. Heteroat. Chem.* **1994**, *11*, 65–87.
- [13] Kristallstrukturanalyse: Einkristalle durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether. $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{B}_3\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_3$, Diffraktometer Siemens-P2, MoK_α -Strahlung, -90°C , Programme SHELXTL PLUS und SHELXL-93, monoklin, P_2_1/n ; $a = 984.3(2)$, $b = 2748.1(3)$, $c = 1105.2(2)$ pm, $\beta = 97.97(2)^\circ$, $V = 2.9605(7)$ nm 3 , $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.480 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen: $0.2 \times 0.4 \times 0.4$ mm, ω -Scan, Meßbereich: $4 < 2\theta < 54^\circ$, 6425 unabhängige Reflexe, 4870 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$, 520 Parameter, $R_1 = 0.0816$ und $wR_2 = 0.1617$ (alle Meßdaten), $R = 0.0580$ und $wR_2 = 0.1442$ (2σ -Daten), max. Restelektronendichte: 930 enm $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktureruntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406834 angefordert werden.
- [14] E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, M. Spahn, H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1223–1224; W. Plass, Dissertation, Universität Stuttgart, **1989**.
- [15] E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass, P. G. Jones, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 383–388; E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge, A. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 202–208.
- [16] E. Fluck, G. Heckmann, R. Janoschek, E. Gorbunowa, M. Westerhausen, unveröffentlichte Ergebnisse.

Eine effiziente enzymatische Synthese des Core-Trisaccharids von N-Glycanen mit einer rekombinanten β -Mannosyltransferase**

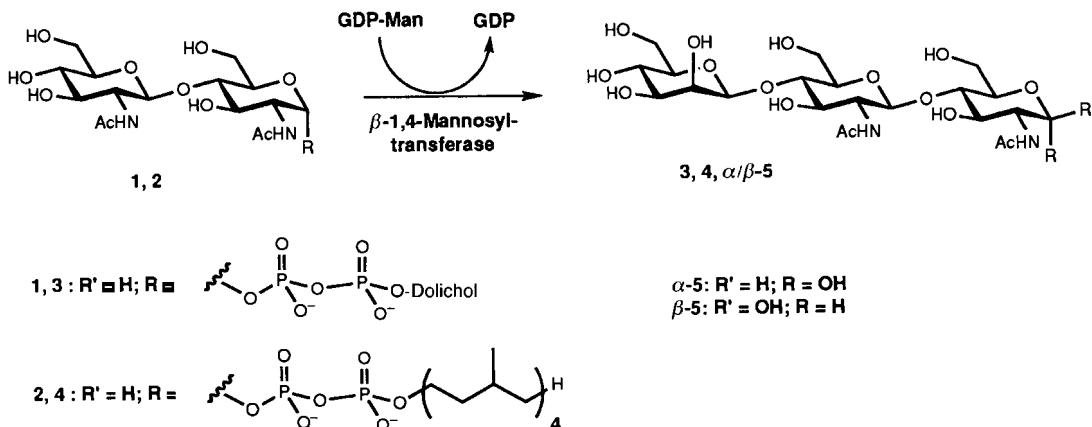
Gregory M. Watt, Leigh Revers, Matthew C. Webberley, Iain B. H. Wilson und Sabine L. Flitsch*

Die meisten der an Asparagin gebundenen Oligosaccharide (N-Glycane) von Glycoproteinen enthalten in ihrer Pentasaccharid-Core-Struktur eine β -1,4-mannosidische Bindung. Wegen ihrer großen Bedeutung einerseits und den Schwierigkeiten bei der Synthese andererseits ist die selektive Knüpfung von Glycosidbindungen für Chemiker seit jeher eine große Herausforderung. Heute gibt es eine Reihe sehr eleganter Synthesestrategien.^[1–10]

Die Knüpfung von β -mannosidischen Bindungen gelingt mit enzymatischen Methoden gut. Es können ungeschützte Chitosanols-Acceptorsubstrate eingesetzt werden, da durch das En-

[*] Dr. S. L. Flitsch, Dr. G. M. Watt, Dr. L. Revers, Dr. M. C. Webberley, Dr. I. B. H. Wilson
The Edinburgh Centre for Protein Technology
Department of Chemistry, King's Buildings
The University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +131/6504737
E-mail: s.flitsch@ed.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom BBSRC, dem British Council und der Firma Zeneca Pharmaceuticals unterstützt. Wir danken Dr. Tony Merry (Oxford Glycosciences, Oxford) für das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Man}\beta 1-4\text{GlcAc}\beta 1-4\text{GlcNAc}$ aus natürlicher Quelle sowie Dr. Chandral Hewage (University of Edinburgh) für die Messung der NMR-Spektren.



Schema 1.

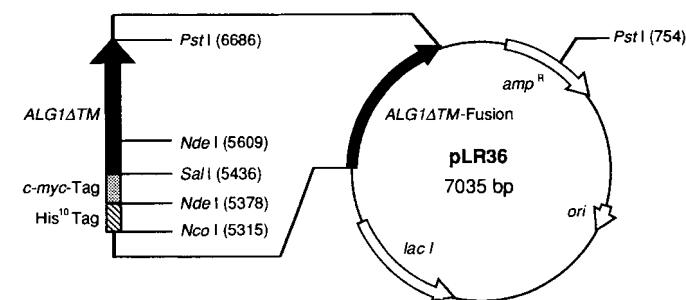
zym die Regio- und Stereoselektivität der Glycosylierung gewährleistet wird. Folgerichtig sind Glycosidasen (β -Mannosidasen) zur Katalyse von Mannosylierungen verwendet worden.^[11–13] Diese Reaktionen verlaufen jedoch mit niedrigen Ausbeuten, insbesondere bezogen auf das Chitobiosyl-Acceptorsubstrat, das im Überschuß zugegeben werden muß. Wir berichten hier über die Verwendung von Glycosyltransferasen, speziell von β -1,4-Mannosyltransferase aus Hefe, die den Mannosyltransfer von GDP-Mannose zu den Chitobiosyl-Lipiden **1** und **2** (Schema 1) katalysiert.

Das Gen für das Hefeezym *ALG1* (ALG = Asparagine Linked Glycosylation) wurde von Robbins et al.^[14, 15] isoliert und sequenziert. Das Enzym verwendet ein komplexes, Dolicholverknüpftes Acceptorsubstrat **1**. Dieses kann erfolgreich durch das Phytanolderivat **2**, das in 70% Ausbeute aus Chitobiose-octaacetat darstellbar ist,^[16–18] ersetzt werden. Einfachere Chitobiosylphosphate und Alkylchitobioside werden dagegen nicht als Substrat akzeptiert.^[19] Die Expression der Mannosyltransferase in einem heterologen Wirt (*E. coli*) ist möglich,^[14] allerdings ist die Ausbeute niedrig und die Reinigung schwierig. Unser Ziel war es daher, durch Modifizierung von *ALG1* und anschließende Einschleusung dieses neuen Gens in einen für die Überexpression geeigneten Vektor einen praktikableren Biokatalysator zu erhalten.

Zuerst wurde das Enzym durch Entfernen der hydrophoben N-terminalen Sequenz der Aminosäuren 2–35 (wodurch AlgATM entsteht)^[20] löslich gemacht, so daß Probleme hinsichtlich der Expression, Isolierung und Stabilität des Enzyms überwunden werden. Dann wurde die immunogene Myc-Polypeptid-Sequenz (EQKLISEEDL) an den N-Terminus geknüpft, um den Nachweis des Enzyms durch Western-Blotting mit dem käuflichen monoklonalen Anti-Myc-Antikörper zu erleichtern.^[21]

Schließlich wurde durch eine N-terminale Decahistidin-Sequenz (His₁₀) Metallaffinitätschromatographie des Proteins ermöglicht.^[22] Das neue His₁₀myc₁ALG1ATM-Gen wurde in mehreren kommerziellen Überexpressionsvektoren getestet, von denen der Vektor pET-16b (AMS Biotechnology, Whitney, Oxon, Großbritannien) die besten Ergebnisse gab. Das auf diese Weise erzeugte neue Plasmid pLR36 zeigt Abbildung 1.

Transformation von *E. coli* (BL21(DE3)pLyS) mit dem Plasmid pLR36 ergab eine Mannosyltransferase-Aktivität von ca. 0.2 U pro Gramm feuchter Zellen. Funktionell reiner, immobilisierter Biokatalysator konnte aus dem rohen Zell-Lysat, das durch Gefrieren und Auftauen gewonnen wurde, mit einer mit Nickel(II)-Ionen beladenen Affinitätsäule erhalten werden; es wurde mehrmals gewaschen, um Verunreinigungen zu entfer-

Abb. 1. Modifizierung des Hefeezymgens *ALG1* und Einbau in das Plasmid pLR36.

nen. Das Enzym wurde durch diese Immobilisierung stabilisiert und konnte bei 4 °C einige Tage aufbewahrt werden. Durch Inkubierung mit **2** und GDP-Mannose bekam man die Verbindung **4**, die nach Säurehydrolyse und Reinigung mit Gelpermeationschromatographie das Trisaccharid α/β -**5** als Gemisch der C-1-Anomere in 80% Ausbeute ergab. Mit alkalischer Phosphatase^[23] konnte keine nennenswerte Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Die ¹H-NMR-Spektren von α/β -**5** und von dem aus natürlichen Quellen isolierten Trisaccharid sind gleich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß – ausgehend von dem synthetischen Chitobiosylphospholipid **2** – die enzymatische Knüpfung der β -1,4-mannosidischen Bindung sowohl regio- als auch stereoselektiv und in guter Ausbeute verläuft. Wir sind überzeugt, daß diese Methode den Zugang zu Biosynthese-Intermediaten für Studien von nachfolgenden Glycosyltransferasen der Biosynthese von N-Oligosacchariden^[24] und für In-vitro-Proteinglycosylierungen eröffnet.^[25, 26] Eine weitere Verlängerung des Man β 1–4GlcNAc β 1–4GlcNAc-Lipids **4** mit anderen Transferasen könnte darüber hinaus zu kurzen chemoenzymatischen Synthesen der Pentasaccharid-Core-Region und noch komplexeren N-Glycanen führen.^[27]

Experimentelles

Enzymatische Synthese von Man β 1–4GlcAc β 1–4GlcNAc α/β -**5**: Bei 37 °C werden 2.8 mg (3.2 μ mol) Phytanylpyrophosphoryl- α -N,N'-diacetylchitobiosid **2** [18] mit 2.4 mg (4.0 μ mol) GDP-Mannose und mit 50% (v/v) enzymbeladenem Träger (hergestellt aus 5 g nassen *E. coli*-Zellen) in Pufferlösung (50 mM Tris-HCl, 5 mM MgCl₂, 0.25% Triton-X-100 (v/v), pH 7.5; 20 mL), mit Endkonzentrationen von 160 μ M **2** und 200 μ M GDP-Mannose, inkubiert. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 100 Umdrehungen pro Minute (upm) geschüttelt. Nach Zugabe von alkalischer Phosphatase (8 U) wird weitere 60 min geschüttelt. Der Träger wird abfiltriert und intensiv mit Chloroform/Methanol/Wasser (10:10:3) gewaschen. Die vereinigten organischen und wässrigen Phasen werden eingedampft und der

Rückstand mit 20 mM HCl (25 mL) auf 100 °C 1 h erhitzt. Die wäßrige Phase wird mit Bio-Gel-P4-Gelfiltrationschromatographie gereinigt und alle Fraktionen, die Oligosaccharide mit einem hydrodynamischen Volumen von fünf Glucoseeinheiten enthalten, werden vereinigt und lyophilisiert. Die Zielverbindung $\alpha/\beta\text{-}5$ wird als ein Gemisch ($\alpha/\beta = 2/1$) der C-1-Anomere erhalten. Ausbeute: 1.5 mg; 80% bezogen auf **2**, 65% bezogen auf GDP-Mannose. Ausgewählte NMR-Daten: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz; D_2O): $\delta = 2.08, 2.10$ (2 \times s, 6 H; 2 \times NHCOC_3), 3.44 (1 H, m; H-5"), 4.08 (d, $^3J(\text{H}2',\text{H}3') = 3$ Hz, 1 H; H-2"), 4.62 (d, $^3J(\text{H}1',\text{H}2') = 8$ Hz; H1'β), 4.63 (d, $^3J(\text{H}1',\text{H}2') = 8$ Hz; H1'α), 4.72 (d, $^3J(\text{H}1,\text{H}2) = 8$ Hz; H1β), 4.80 (s, 1 H; H1"), 5.21 (d, $^3J(\text{H}1,\text{H}2) = 3$ Hz; H1α).

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10349]

Stichwörter: Enzymkatalyse · Glycolipide · Glycosylierungen · Mannosyltransferasen · Oligosaccharide

- [1] G. Ekborg, B. Lindberg, J. Lönngrén, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3282.
- [2] M. A. E. Shaban, R. W. Jeanloz, *Carbohydr. Res.* **1976**, *52*, 103.
- [3] H. Paulsen, O. Lockhoff, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3102.
- [4] H. Kunz, W. Günther, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1086.
- [5] S. David, A. Malleron, C. Dini, *Carbohydr. Res.* **1989**, *188*, 193.
- [6] G. Stork, G. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1087.
- [7] F. Barresi, O. Hindsgaul, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1447.
- [8] Y. Ito, T. Ogawa, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1765.
- [9] F. Lichtenharter, T. Schneider-Adams, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6728.
- [10] A. Dan, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7487.
- [11] N. Taubken, J. Thiem, *Synthesis* **1992**, *517*.
- [12] N. Taubken, B. Sauerbrei, J. Thiem, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, *12*, 651.
- [13] S. Singh, M. Scigelova, D. H. G. Crout, *Chem. Commun.* **1996**, 9934.
- [14] J. R. Couto, T. C. Huffaker, P. W. Robbins, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 378.
- [15] C. F. Albright, P. W. Robbins, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 7042.
- [16] S. L. Flitsch, J. P. Taylor, N. J. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *380*.
- [17] S. L. Flitsch, J. P. Taylor, N. J. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *382*.
- [18] S. L. Flitsch, H. L. Pinches, J. P. Taylor, N. J. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 2087.
- [19] S. L. Flitsch, D. Goodridge, B. Guilbert, L. Revers, M. C. Webberley, and I. B. H. Wilson, *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, *2*, 1243.
- [20] L. Revers, I. B. H. Wilson, M. C. Webberley, S. L. Flitsch, *Biochem. J.* **1994**, *299*, 23.
- [21] P. A. Kolodziej, R. A. Young, *Methods Enzymol.* **1991**, *194*, 508.
- [22] A. Hoffmann, R. G. Roeder, *Nucleic Acids Res.* **1991**, *19*, 6337.
- [23] M. M. Palcic, *Methods Enzymol.* **1994**, *230*, 300.
- [24] A. Herscovics, P. Orlean, *FASEB J.* **1993**, *7*, 540.
- [25] B. Imperiali, T. L. Henrickson, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, *3*, 1565.
- [26] J. Lee, J. K. Coward, *Biochemistry* **1993**, *32*, 6794.
- [27] I. B. H. Wilson, M. C. Webberley, L. Revers, S. L. Flitsch, *Biochem. J.* **1995**, *310*, 909.

$[\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{Et})_2\text{NSiMe}_3]^-$ – ein als Brückenligand fungierendes Carbanion**

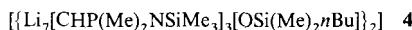
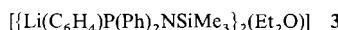
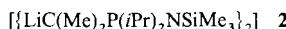
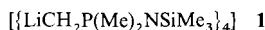
Anita Müller, Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Die Lithiierungsprodukte von *N*-(Trimethylsilyl)phosphazenen, z. B. das tetramere Methylderivat **1**^[1] sowie die dimeren Verbindungen **2**^[1] und **3**,^[2] sind im kristallinen Zustand unter innerer Solvatation durch die N-Atome zu Oligomeren aggregiert. Ihr präparatives Potential wurde bisher nur wenig genutzt. So reagiert **1** mit Chlorotrimethylsilan unter LiCl-Eliminierung zum entsprechenden Silylierungsprodukt,^[3] während Zinkchloro-

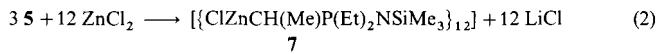
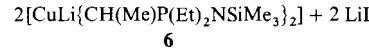
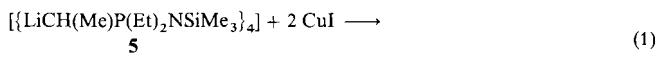
* Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. A. Müller, Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

rid vorwiegend katalytisch wirksam ist, wobei der carbadianionische Li_{14} -Cluster **4** gebildet wird.^[4]



Wir erhielten nun mit dem Ethylderivat **5**, dessen Kristallstruktur^[5] der des tetrameren **1** entspricht, ein attraktives Reagens, dessen carbanionisches C-Atom asymmetrisch substituiert ist und das wegen der inneren Solvatation der Li-Atome gespannte Li-C-P-N-Vierringe bildet, wodurch es außerordentlich reaktiv ist. **5** lässt sich leicht aus $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan als ein viskoses Öl herstellen, das bei -30°C nur sehr langsam kristallisiert. Mit Kupfer(I)-iodid und mit Zinkchlorid reagiert **5** gemäß den Gleichungen (1) bzw. (2) unter Bildung der Metallderivate **6** bzw. **7**, deren Strukturen ungewöhnlich sind.



Nach Zugabe von **5** zu Suspensionen der Metallhalogenide in Diethylether lösen sich rasch auf; nach längerer Kristallisationsdauer lassen sich **6** und **7** · 4 Et_2O als farblose Einkristalle erhalten. Bei **6** handelt es sich nach der Kristallstrukturanalyse^[6] um ein Lithiumcuprat, dessen carbanionische Atome C1 und C10 asymmetrisch substituiert sind und in dem sowohl das Cu-Atom als auch das Li-Atom nahezu linear koordiniert sind (Abb. 1). Die Metallatome werden durch die beiden Carbanio-

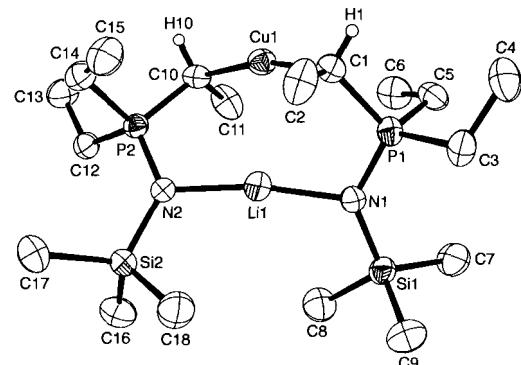


Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte, zum Teil gemittelte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: Cu-C 195.4(2), Li-N 194.2(4), P-C1,10 176.7(2), P-N 159.6(2), C1-Cu1-C10 167.2(1), N1-Li1-N2 169.9(3), Cu-C-P 108.5(2), Li-N-P 112.3(2), N-P-C1,10 112.2(1).

nen $[\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{Et})_2\text{NSiMe}_3]^-$ zu einem gewellten, nahezu C_{2v} -symmetrischen Achtring verknüpft. Gegenüber **5** sind die Li-N-P-Bindungswinkel von 94.6° auf im Mittel 112.3° und die N-P-C-Winkel (des carbanionischen C-Atoms) von 108.8° auf im Mittel 112.2° gedehnt, was einem fast spannungsfreien Achtring entspricht. Eine ähnliche Achtringstruktur wie **6** weist auch der dimere Kupferkomplex $[\{\text{Cu}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2]$ **8** auf.^[7]