

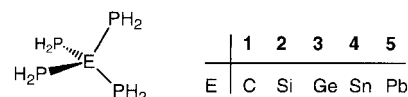
- [4] J. D. White, M. Kawasaki, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5292–5300.
 [5] W. D. Aichberger, J. Aigner, E. Gössinger, K. Gruber, G. Menz, *Monatsh. Chem.* **1994**, 125, 991–1010.
 [6] G. A. Flynn, D. W. Beight, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 423–426.
 [7] a) A. Kakefuda, Y. Yoshimura, T. Sasaki, A. Matsuda, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8513–8528; b) Y. Yoshimura, T. Iino, A. Matsuda, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6003–6006.
 [8] a) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277–7287; b) R. E. Ireland, L. Liu, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2899–2899.
 [9] Spektroskopische Daten und experimentelle Details werden zusammen mit der Beschreibung der Synthese von enantiomerenreinem Chatacin veröffentlicht werden.
 [10] E. L. Eliel, L. Clawson, D. E. Knox, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2707–2710.
 [11] H. B. Henbest, R. A. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1958–1965.
 [12] Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama, T. Goto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 64–65.
 [13] G. Stork, K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 287–290.

Synthese und Kristallstrukturanalyse von Tetraphosphanylsilan und Nachweis von Tetraphosphanylgerman**

Matthias Driess,* Christian Monsé, Roland Boese und Dieter Bläser

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die leichte Funktionalisierbarkeit der Phosphanylgruppe (PH_2) durch elektrophile und nucleophile Reagentien ermöglicht einen bequemen Zugang zu einer breiten Palette von molekularen Phosphorverbindungen. Polyphosphanyl-elementverbindungen ohne organische Substituenten sind auch als potentielle Einkomponenten(single source)-Vorstu-fen für die CVD (Chemical Vapor Deposition) zur Synthese von metastabilen Elementphosphiden und zur Oberflächen-veredlung vielversprechend. Nur durch PH_2 -Gruppen substi-tuierte Elementhydride waren aber bisher nicht bekannt. Wir beschäftigen uns daher mit der Synthese von Tetraphospha-nylverbindungen der Elemente der 14. Gruppe (**1–5**). Wäh-rend



über die Existenz dieser erwartungsgemäß extrem reaktiven Moleküle bisher nichts bekannt war, konnten im Falle der Polyphosphanylsilane lediglich $\text{HSi}(\text{PH}_2)_3$ ^[1] und verwandte Organotriphosphanylsilane^[2] isoliert werden. Ein hervorragend geeignetes, nucleophiles Übertragungsreagens für die PH_2 -Gruppe ist das Tetraphosphanylalanation im $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$, das bereits bei -80°C mit Halogenelementverbindungen unter Halogen/ PH_2 -Austausch reagiert.^[1, 3] Früheren Unter-suchungen zufolge liefert die Umsetzung von SiX_4 und GeX_4 ($\text{X}=\text{Halogen}$) mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ nicht **2** und **3**, sondern gemischte Si-H- und Ge-H-haltige Phosphanylderivate.^[4] Wir stellten dagegen fest, daß die Titelverbindungen **2** und **3** bei schonender Reaktionsführung und rascher Aufarbeitung doch zugänglich sind. Während **2** erstmalig isoliert sowie NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch eine Röntgen-strukturanalyse charakterisiert werden konnte, ließ sich **3** bisher nur gaschromatographisch und massenspektrometrisch identifizieren.

Die Umsetzung von SiCl_4 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ in Tetraethyl-englykoldimethylether bei -30°C führt zu einer orangefarben-en Lösung, aus der durch fraktionierende Kondensation **2** in 18 % Ausbeute isoliert wird. **2** ist eine farblose Verbindung mit einem Schmelzpunkt von -25°C , die unterhalb -10°C im Vakuum und unter Inertgas problemlos haltbar ist. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff verbrennt oder explodiert sie spontan. Im EI-Massenspektrum wird das Molekülion bei $m/z=160$ mit ca. 30 % relativer Intensität nachgewiesen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett eines Multipletts höhe-erer Ordnung bei $\delta=2.04$. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 1) weist als M-Teil des $\text{A}[\text{MX}_2]_4$ -Spinsystems ($\text{A}=\text{}^{29}\text{Si}$, $\text{M}=\text{}^{31}\text{P}$, $\text{X}=\text{}^1\text{H}$) ein Tripletts eines komplexen Multipletts bei charak-teristisch hohem Feld ($\delta=-205.0$) auf. Die ^{31}P -Kerne in **2** sind etwas stärker entschirmt als diejenigen in $\text{HSi}(\text{PH}_2)_3$ ($\delta=-216$).^[4] Die Analyse des Multipletts durch Spektrensima-lation^[5] ergibt für die Kopplungskonstanten $^1J(\text{P,H})=185.51$,

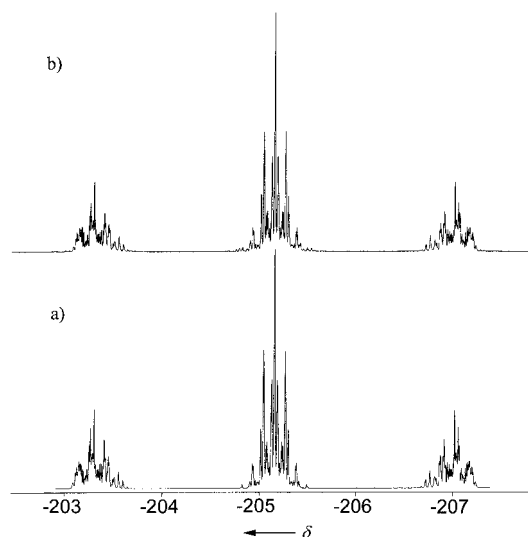


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektren von **2**. a) gemessen; b) simuliert.

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. C. Monsé
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
 Fakultät für Chemie
 Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum
 Fax: (+49) 234-7094378
 E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de
 Prof. Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH
 Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen
 E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Universität Bochum sowie dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Unterstützung. Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. A. Kuhn und Priv.-Doz. Dr. C. van Wüllen (Universität Bochum) danken wir für die Aufnahme von Matrix-Infrarotspektren und für die Durchführung von Ab-initio-MO-Berechnungen sowie Prof. Dr. J. Hahn (Universität Köln) für NMR-Spektrensimmulationen.

$^2J(\text{P,P}) = 14.28$, $^2J(\text{H,H}) = 0.37$ und $^4J(\text{P,H}) = 4.35$ Hz. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt erwartungsgemäß ein Pentett bei $\delta = -12.17$ ($^1J(\text{Si,P}) = 52.5$ Hz), das im ^1H -gekoppelten Spektrum zusätzlich zu einem Nonett eines Pentetts aufgespalten ist ($^2J(\text{Si,H}) = 7.5$ Hz).

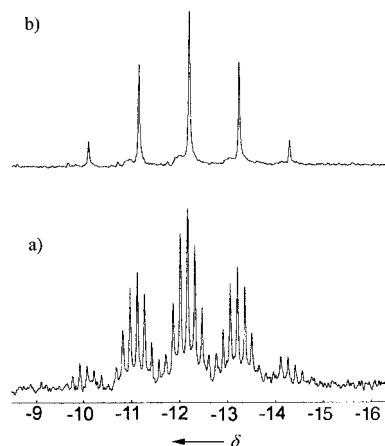


Abb. 2. ^{29}Si -NMR-Spektren von **2**. a) ^{29}Si -NMR-Spektrum; b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Durch In-situ-Kristallisation auf einem Diffraktometer wurde bei -30°C ein Einkristall von **2** erhalten, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war.^[6] **2** kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$) mit vier unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. In der Strukturverfeinerung wurden die H-Atome am pyramidal koordinierten Phosphor zunächst in einer Differenz-Fouriersynthese lokalisiert, jedoch mit Restriktionen verfeinert.^[6] Somit ergibt sich eine lokale C_1 -Symmetrie, während die P-Atome ideal tetraedisch um das Si-Atom angeordnet sind (P-Si-P (gemittelt): $109.46(5)^\circ$, Abb. 3). Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor ist

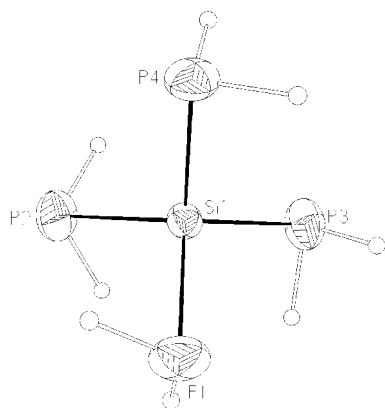


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: Si1-P1 2.239(1), Si1-P2 2.243(1), Si1-P3 2.241(1), Si1-P4 2.237(1), P4-Si1-P1 109.75(5), P1-Si1-P3 111.59(5), P1-Si1-P2 109.60(5), P4-Si1-P3 108.81(5), P4-Si1-P2 108.28(5), P3-Si1-P2 108.74(5).

277° . Die gemittelte Si-P-Bindungslänge ist mit $2.240(1)$ Å praktisch identisch mit der in anderen Silylphosphanen.^[8] Die mit dem B3LYP-Dichtefunktional berechnete Struktur ohne

Symmetriestreiktion ist C_1 -symmetrisch, wobei die Bindungslängen und -winkel mit den experimentellen Werten hervorragend übereinstimmen (Si-P: 2.227, 2.225 und 2.230 Å; P-Si-P (gemittelt): 109.4° ; H-P: 1.43 Å). Allerdings sind höher symmetrische Konformationen (D_2 , D_{2d} oder S_4) in ihrer Energie fast identisch mit der C_1 -symmetrischen Form, und die Rotationsbarrieren der PH_2 -Gruppen betragen nur ca. 3–5 kcal mol $^{-1}$. Dies impliziert, daß unterschiedliche Konformationen in Lösung auf der NMR-Zeitskala nicht beobachtet werden können. Tatsächlich sind die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ zwischen -80 und 80°C identisch. Dagegen begünstigt die Packung von **2** im Kristall (Abb. 4) die lokale C_1 -Symmetrie, und es bilden sich inversionssymmetrische Molekülpaare mit jeweils zwei P(3)-H...P(4') bzw. P(4)-H...P(3')-Wechselwirkungen. Die längeren

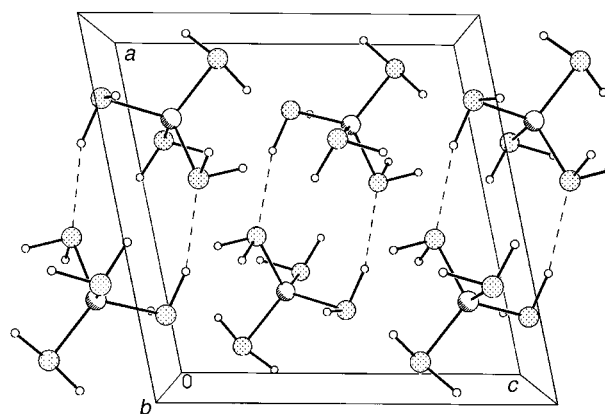


Abb. 4. Packung und Paarbildung von **2** im Kristall.

H...P Abstände von ca. 2.97 Å liegen im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.0 Å, die P-H...P-Winkel betragen 154° und die P...P'-Abstände ca. 4.3 Å.

MP2/6-31G*-Berechnungen^[7] der Gasphasenstruktur eines solchen Dimers ergaben allerdings schwach *repulsive* Gibbs-Assoziationsenergien, und zwar gleichgültig, ob die kristallographisch ermittelten oder geometrieoptimierten Lagen der H-Atome am Phosphor bei gleichzeitig „festgehaltenen“ (experimentellen) Abständen der Si- und P-Atome zugrunde liegen. In Einklang damit lieferten schwingungsspektroskopische Untersuchungen von **2** in einer Argonmatrix im Temperaturintervall von 8 bis 55 K keinen Hinweis auf die freiwillige Bildung eines Dimers.

Bei der Umsetzung von GeCl_4 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ in Ethylenglykoldimethylether bei -45°C wird, wegen der starken Oxidationswirkung des vierwertigen Germaniums, spontan PH_3 und ein unlöslicher gelber Feststoff gebildet. Die klare Reaktionslösung enthält nach Filtration und Entfernen von PH_3 nur Tetraphosphanylgerman **3** und Triphosphanylgerman ($\text{HGe}(\text{PH}_2)_3$) **6** im Verhältnis 1:2,5, was durch GC-MS nachgewiesen wurde. Das EI-Massenspektrum von **3** zeigt den Molekülionpeak bei $m/z = 206$ mit 10% relativer Intensität und korrekter Isotopenverteilung. Die neuen Verbindungen **2**, **3** und **6** sind tatsächlich thermolabile Einkomponenten-Vorstufen für CVD-Prozesse und bilden bereits bei 80°C unter PH_3 -Abspaltung leicht Si- bzw. Ge-Phosphide, über die wir an anderer Stelle berichten werden.

Experimentelles

2: Zu 300 mL einer 0.25 M Lösung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ (75 mmol) in Tetraethylenglykoldimethylether wurden innerhalb von 10 min bei -30°C unter Rühren 11.46 g (67.4 mmol) SiCl_4 gegeben. Dabei bildete sich eine orangefarbene Reaktionslösung. Nach Entfernung der Kühlung wurden die flüchtigen Bestandteile (PH_3 , $\text{HSi}(\text{PH}_2)_3$ und **2**) bei 20°C und 10^{-3} Torr in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert und danach durch Kondensation in hintereinander verbundene Kühlfallen bei -10 , -60 und -196°C fraktioniert. Dabei kondensieren **2** in der bei -10°C , $\text{HSi}(\text{PH}_2)_3$ in der bei -60°C und PH_3 in der bei -196°C gekühlten Falle. Ausbeute: 1.94 g (12.1 mmol, 18%); Schmp.: -25°C ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 2.04$ (dm); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -205.0$ (tm), $^1\text{J}(\text{P,H}) = 185.51$ Hz, $^2\text{J}(\text{P,P}) = 14.28$ Hz, $^2\text{J}(\text{H,H}) = 0.37$ Hz, $^4\text{J}(\text{P,H}) = 4.35$ Hz; $^{29}\text{Si-NMR}$ (49 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -12.17$ (nq), $^1\text{J}(\text{Si,P}) = 52.5$ Hz, $^2\text{J}(\text{Si,H}) = 7.5$ Hz; IR (Ar-Matrix, -218°C): $\tilde{\nu} = 2289$ (vs), 1183 (vs), 840 (w), 721 (m), 633 (m), 566 (w), 478 cm^{-1} (vs); MS (EI): m/z (%): 160 (30) [M^+], 127 (100) [$\text{M}^+ - \text{PH}_2$], 93 (61) [$\text{SiPH}(\text{PH}_2)^+$], 61 (17) [SiPH_2^+].

3/6: Zu 10 mL einer 0.31 M Lösung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ (3.1 mmol) in Ethylenglykoldimethylether wurden bei -45°C unter Rühren 0.60 g (2.8 mmol) GeCl_4 getropft. Unter Gasentwicklung (PH_3) bildete sich eine gelbe Suspension, die filtriert wurde. Das klare Filtrat enthielt laut GC-MS nur **3** und **6** im Verhältnis von 1:2.5. **3:** MS(EI): m/z (%): 206 (10) [M^+], 173 (100) [$\text{M}^+ - \text{PH}_2$], 137 (100) [GeP_2H^+], 107 (82) [GePH^+], 74 (19) [Ge^+], 67 (19) [P_2H_5^+]. **6:** MS(EI): m/z (%): 174 (23) [M^+], 140 (90) [$\text{M}^+ - \text{PH}_3$], 107 (100) [$\text{M}^+ - \text{PH}_2\text{PH}_3$], 74 (40) [Ge^+].

Eingegangen am 30 März 1998 [Z11658]

Stichwörter: Germanium • NMR-Spektroskopie • Phosphor • Silane • Silicium

- [1] A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6556.
- [2] M. Baudler, G. Scholz, W. Oehlert, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 627.
- [3] A. E. Finholt, C. Helling, V. Imhof, L. Nielsen, E. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 504; M. Driess, K. Merz, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2507.
- [4] A. D. Norman, D. C. Wingelet, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 98.
- [5] Die Spektrensimulation wurde mit dem Programm Perch, Version 1/96, University of Knopio (Finnland), durchgeführt.
- [6] Ein Einkristall von **2** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer bei 242 K durch ein miniaturisiertes Zonenschmelzen mit fokussierter Infrarot-Laserstrahlung in einer Kapillare mit 0.3 mm Durchmesser gebildet.^[9] **2:** monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.659(3)$, $b = 7.137(2)$, $c = 10.832(3)$ Å, $\beta = 101.72(2)^\circ$, $V = 806.8(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.318\text{ g cm}^{-3}$, $\Theta_{\text{max}} = 30^\circ$, 2464 gemessene, 2316 unabhängige Reflexe ($R_{\text{merge}} = 0.0379$), davon 1752 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$). Die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Nicolet R3m/V Vierkreisdiffraktometer (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -Scan, $T = 123$ K); Strukturlösung mit Direkten Methoden,^[10a] Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 ,^[10b] Si- und P-Atome anisotrop, die Wasserstoffatome wurden aus einer Differenz-Fourier ermittelt und mit P-H-Abständen aus der Summe der Kovalenzradien (1.42 Å) als reitende Gruppen mit gruppenweise gleichen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Eine Verfeinerung ohne Restriktionen führte zu unsinnig verkleinerten P-H-Abständen. $R1 = 0.0479$, $wR2 = 0.1306$ (alle Daten), 50 Parameter. Modelle mit höherer lokaler Symmetrie (D_{2d} oder S_4) ergaben signifikant höhere R -Werte ($R1 > 0.10$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408423 angefordert werden.
- [7] GAUSSIAN 94, Revision B3., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R.

Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

- [8] Übersicht: W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, S. Patai), Wiley, New York, **1989**, S. 254.
- [9] R. Boese, M. Nussbaumer in *In Situ Crystallisation Techniques in Organic Crystal Chemistry* (Hrsg. D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 20–37.
- [10] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.

Kovalente DNA-Streptavidin-Konjugate als Bausteine für neuartige biometallische Nanostrukturen**

Christof M. Niemeyer,* Wolfgang Bürger und Jörg Peplies

Ein Schwerpunkt der Nanotechnologie ist die Herstellung von Struktur- und Funktionselementen im Nanometerbereich – vorzugsweise durch Selbstorganisation kleiner Molekülbau- steine zu größeren Einheiten.^[1] DNA ist wegen ihrer einzig- artigen Erkennungseigenschaften, physikalisch-chemischen Stabilität und mechanischen Starrheit ein vielversprechender Werkstoff für die Konstruktion nanostrukturierter Gerüst- verbindungen^[2–4] und kann beispielsweise zur genauen räum- lichen Positionierung von leitfähigen Polymeren,^[5] Protei- nen^[6] oder nanokristallinen Goldclustern^[7–9] verwendet wer- den. Wir haben über die Synthese von kovalenten Konjugaten aus Einzelstrang-DNA und Streptavidin (STV) berichtet.^[6] Die Oligonucleotideinheit erweitert die native Bindungskapazität des STV für vier Moleküle Biotin um eine hoch- spezifische Bindungsstelle für die komplementäre Nuclein- säure, so daß die Hybride als molekulare Adapter verwendet werden können, um biotinylierte Komponenten an Nuclein- säuren zu positionieren. Wir berichten nun über die Selbst- organisation der DNA-STV-Addukte **3** zu supramolekularen Aggregaten **5** und über die Verwendung der Adapter zur Herstellung der nanostrukturierten biometallischen Aggre- gate **8** und **9** aus biotinderivatisierten Metallkolloiden (Sche- ma 1).

Ausgehend von sechs 5'-Thiol-modifizierten Oligonucleo- tidin mit unterschiedlicher Basensequenz, **1a–f**, und rekombi- nantem STV **2** wurden unter Verwendung des heterobispe- zifischen Crosslinkers Sulfosuccinimidyl-4-(*p*-maleimidophe-

[*] Dr. C. M. Niemeyer, Dipl.-Chem. W. Bürger, J. Peplies
Universität Bremen, FB2-UFT
Biotechnologie und Molekulare Genetik
Leobener Straße, D-28359 Bremen
Fax: (+49) 421-218-7578
E-mail: cmn@biotec.uni-bremen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Tönjes-Vagt-Stiftung gefördert. Wir danken den Mitarbeitern des Instituts für Werkstoff- physik und Strukturforchung der Universität Bremen für Hilfe- stellung bei den TEM-Aufnahmen und Prof. Dr. D. Blohm für kritische Diskussionen und großzügige Unterstützung.