

ein MRI-Kontrast erzielen, der außerordentlich empfindlich gegenüber dem pH-Wert ist. Zwar wurden bereits Vorschläge für andere Ansätze zur Herstellung von Gadoliniumkomplexen mit einer im Bereich physiologischer pH-Werte pH-empfindlichen Relaxivität gemacht;^[13] wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, läßt sich aber der prototrope Austausch, möglicherweise durch Seitenarme, in Liganden wie **1** so modulieren, daß eine Reihe von Kontrastmitteln mit unterschiedlicher pH-Empfindlichkeit entwickelt werden kann.

Experimentelles

Diethylaminomethylphosphonat^[14] wurde mit Bromacetyl bromid zu Diethylbromacetamidomethylphosphonat umgesetzt. Dieses (2.88 g, 0.01 mol) wurde mit Cyclen (0.43 g, 0.0025 mol) und Kaliumcarbonat (1.5 g, 0.011 mol) bei 60–70 °C in Acetonitril (10 mL) 6 h gerührt. Nach Abtrennung der Salze durch Filtration wurde der Ester von **1** als blaßgelber Feststoff (2.48 g) isoliert. Die Ethylesterschutzgruppen wurden in 30proz. HBr in Eisessig (8 mL) durch Rühren bei Raumtemperatur über Nacht entfernt. Reines **1** wurde mit Diethylether aus Methanol ausgefällt, was einen weißen Feststoff ergab: 0.53 g, 85.5 %. ¹H-NMR (D₂O): δ = 3.72 (br., 8H; NCH₂CO), 3.52 (d, 8H; CH₂P), 3.25 (br., 16H; NCH₂CH₂N); ¹³C-NMR (D₂O): δ = 170.65 (CO), 56.50 (NCH₂CO), 51.83 (NCH₂CH₂N), 38.24 (d, CH₂P). Befriedigende Elementaranalyse.

Die [Ln(**1**)]-Komplexe wurden in Wasser durch Mischen einer LnX₃-Lösung mit dem Liganden **1** bei pH ≈ 9 hergestellt. Sämtliche NMR-Spektren wurden bei 11.7 T auf einem Varian-INOVA-500-Spektrometer unter Verwendung einer inversen 5-mm-Sonde (¹H) oder einer abstimmbaren 5-mm-Breitbandsonde (¹⁷O, ¹³C und ³¹P) aufgenommen. *tert*-Butylalkohol wurde als interner Standard der chemischen Verschiebung für ¹H und ¹³C verwendet, 85proz. H₃PO₄ als externer Standard für ³¹P. Die für die ¹⁷O-NMR-Experimente verwendete Probe von [Dy(**1**)] enthielt 5 % Dioxan, um die beobachteten Wasserverschiebungen gegen Volumenssuszeptibilitätsverschiebungen korrigieren zu können. Die Messungen der Wasserprotonenrelaxation wurden temperaturkontrolliert mit einem MRS-6-NMR-Analysator mit einer Betriebsfrequenz von 20 MHz durchgeführt (Institut Jozef Stefan, Ljubljana, Slowenien). Die ¹H-Bilder wurden mit einem GE(Bruker)-Omega-4.7-T-Bildgebungssystem und einer 20-mm-Helmholtz-Spule erhalten. Die potentiometrischen Titrationen wurden in 0.1 M NMe₄Cl bei 25 °C unter N₂-Atmosphäre mit einem Accumet-925-pH-Meter, einer Orion-8103-Ross-Kombinationselektrode und einem Brinkmann/Metrohm-665-Dosimat-Titrimeter durchgeführt. Die erhaltenen Aktivität-gegen-Volumen-Titrationskurven wurden mit einem kürzlich beschriebenen Tabellenkalkulationsprogramm analysiert.^[15]

Eingegangen am 17. März 1999 [Z13178]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3192–3194

Stichwörter: Lanthanoide • Makrocyclische Liganden • NMR-Spektroskopie • Relaxation

- [1] a) R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 901; b) S. H. Koenig, R. D. Brown III, *Prog. NMR Spectrosc.* **1990**, 22, 487; c) J. A. Peters, J. Huskens, D. J. Raber, *Prog. NMR Spectrosc.* **1996**, 28, 283; d) S. Aime, M. Botta, M. Fasano, E. Terreno, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 19.
- [2] K. Micskei, L. Helm, E. Brücher, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3844.
- [3] S. Aime, A. Barge, M. Botta, D. Parker, A. S. De Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4767.
- [4] a) R. A. Moats, S. E. Fraser, T. J. Meade, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 726; b) W. H. Li, S. E. Fraser, T. J. Meade, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 21, 1413.
- [5] H. Maumela, R. D. Hancock, L. Carlton, J. H. Reibenspies, K. P. Wainwright, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6698.
- [6] L. Alderighi, A. Bianchi, L. Calabi, P. Dapporto, C. Giorgi, P. Losi, L. Paleari, P. Paoli, P. Rossi, B. Valtancoli, M. Virtuani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1581.

- [7] S. Aime, M. Botta, E. Terreno, P. L. Anelli, F. Uggeri, *Magn. Reson. Med.* **1993**, 30, 583.
- [8] C. F. G. C. Geraldes, A. D. Sherry, G. E. Kiefer, *J. Magn. Reson.* **1992**, 97, 290; A. D. Sherry, J. Ren, J. Huskens, E. Brücher, É. Tóth, C. F. G. C. Geraldes, M. M. C. A. Castro, W. P. Cacheris, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4604.
- [9] M. P. M. Marques, C. F. G. C. Geraldes, A. D. Sherry, A. E. Merbach, H. Powell, D. Pubanz, S. Aime, M. Botta, *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 303.
- [10] H. G. Brittain, J. F. Desreux, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4459.
- [11] M. C. Alpoim, A. M. Urbano, C. F. G. C. Geraldes, J. A. Peters, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 463.
- [12] D. Pubanz, G. Gonzalez, D. H. Powell, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4447.
- [13] a) J. Hall, R. Häner, S. Aime, M. Botta, S. Faulkner, D. Parker, A. S. de Sousa, *New J. Chem.* **1998**, 16, 627; b) D. A. Beauregard, D. Parker, K. M. Brindle, *Abstr. Pap. 6th ISMRM Meeting (Sydney)* **1998**, 53; c) M. Mikawa, N. Miwa, T. Akaiki, A. Maruyama, *Abstr. Pap. 6th ISMRM Meeting (Sydney)* **1998**, 210; d) M. Mikawa, N. Miwa, T. Akaiki, A. Maruyama, *Abstr. Pap. 7th ISMRM Meeting (Philadelphia)* **1999**, 344.
- [14] K. Yamauchi, M. Kinoshita, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 2531; K. Yamauchi, Y. Mitsuda, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 3285.
- [15] J. Huskens, H. van Bekkum, J. A. Peters, *Comput. Chem.* **1995**, 19, 409.

Übergangsmetallinduzierte Pentamerisierung eines Phosphaalkins**

Peter Kramkowski und Manfred Scheer*

Professor Manfred Regitz zum 65. Geburtstag gewidmet

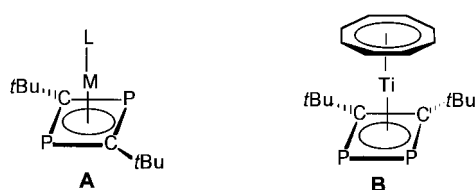
Die Chemie der Phosphaalkine wurde in den letzten 15 Jahren sehr intensiv untersucht, wobei Aspekte der elementarorganischen Chemie^[1] und der Koordinationschemie^[2] in gleicher Weise bearbeitet wurden. Grundlage dieser immensen Entwicklung bildete die erstmalige Herstellung des kinetisch stabilisierten *t*BuC≡P durch G. Becker im Jahre 1981^[3, 4] und deren verbesserten Präparation durch M. Regitz und G. Becker.^[5] Mit dieser Verbindung wurde der Hauptteil der Untersuchungen zur Folgechemie von Phosphaalkinen durchgeführt, während das Supermesitylphosphaalkin Mes^{*}C≡P (Mes^{*} = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) und das Adamantylphosphaalkin AdC≡P (Ad = C₁₀H₁₅) sehr wenig in solche Untersuchungen einbezogen wurden. Kürzlich konnte von Regitz und Mitarbeitern erstmals das Mesitylphosphaalkin MesC≡P (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) in präparativ nutzbaren Mengen hergestellt werden.^[6]

Ein zentraler Aspekt der Untersuchungen zur Reaktivität der Phosphaalkine in Übergangsmetallverbindungen ist der

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. P. Kramkowski
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-661921
E-mail: mascheer@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. M. Regitz danken wir für die anregende Diskussion zur Retrosynthese von Verbindung **2**.

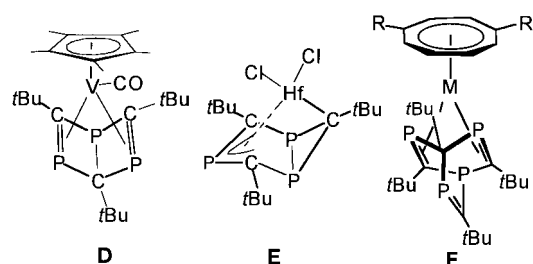
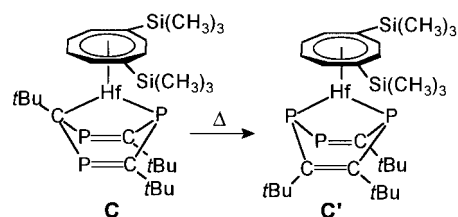
Vergleich mit dem Reaktivitätsmuster der isolobalen Alkine des Typs $RC\equiv CR'$ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$). Die Komplexchemie der Alkine ist unter anderem durch Cyclooligomerisierungsprozesse in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen gekennzeichnet. Entsprechende Oligomere der isoelektronischen Phosphaalkine konnten in jüngster Zeit hergestellt werden, wobei bislang die Isolierung der Produkte von Di-, Tri- und Tetramerisierungen an Übergangsmetallzentren gelang. Die Dimerisierung zu 1,3-Diphosphetliganden ist dabei die bevorzugte Reaktion. So erfolgt die Kopf-Schwanz-Dimerisierung an 14-Valenzelektronen(VE)-Komplexen des Cobalts,^[7] Rhodiums^[8] und Eisens^[9] sowie an 12VE-Fragmenten des Zirkoniums und des Hafniums^[10] unter Bildung von Verbindungen des Typs **A** ($\text{cot} = \text{Cyclooctatetraen}$). Selten ist hingegen die Dimerisierung zum 1,2-Diphosphet (Komplex **B**), die in der Koordinationssphäre von Titankomplexfragmenten beobachtet wird.^[11]



$M = \text{Co, Rh}; L = \eta^8\text{-C}_8\text{R}_5; R = \text{H, Me}$

$M = \text{Zr, Hf}; L = \text{cot}$

$M = \text{Fe}; L = 3 \text{ CO}$



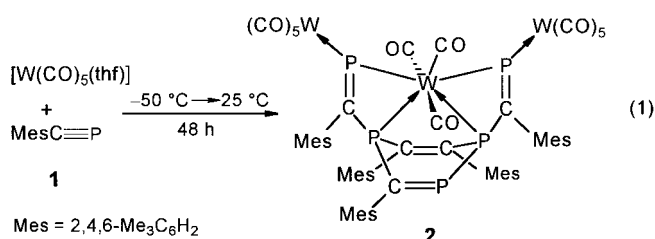
$M = \text{Hf}; R = \text{SiMe}_3$
 $M = \text{Zr}; R = \text{H}$

Die Zahl an bekannten Trimerisierungsprodukten ist ungleich kleiner als die der Dimere. Die Synthese trimerer Phosphaalkinderivate gelingt ausgehend von $(\eta^4\text{-Butadien})[\eta^8\text{-1,4-bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen}]$ hafnium.^[12] Durch Umsetzung mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ erhält man zunächst Verbindung **C**. Dessen Thermolyse führt über eine intramolekulare Umlagerung zur Verbindung **C'**, deren Konstitution auf der Basis von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten bestimmt wurde. Weiterhin ist der Vanadiumkomplex **D** mit einem 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzol-Liganden^[13] sowie der Hafniumkomplex **E** mit dem 1,3,5-Triphosphabicy-

clo[3.1.0]hexen-Liganden^[14] beschrieben worden. Bei dem einzigen bekannten Phosphaalkin-Tetramerisierungsprodukt handelt es sich um den Tetraphosphabarrelenkomplex **F**.^[15]

Wir berichten im folgenden über die Herstellung und Charakterisierung des ersten Pentamerisierungsproduktes ausgehend vom Mesitylphosphaalkin $\text{MesC}\equiv\text{P}$ und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$.^[16] Diese Studien sind eine Teilproblematik unserer Untersuchungen zur Herstellung von Komplexen mit Metall-Phosphor-Dreifachbindung über die Dreikomponentenreaktion zwischen $[(\text{RO})_6\text{W}_2]$ ($R = t\text{Bu, 2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$) und dem Phosphaalkin in Gegenwart von $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($M = \text{Cr, W}$).^[17]

Die Umsetzung von $\text{MesC}\equiv\text{P}$ **1** mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ bei -50°C in THF/*n*-Hexan führt zu einem Produktgemisch, aus dem nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Pentamerisierungsprodukt **2** in 10% Ausbeute isoliert werden kann [Gl. (1)]. Die Trennung und Charakterisierung der



anderen Produkte erwies sich als sehr komplex, wobei die spektroskopischen Daten auf Verbindungen mit 1,3-Diphosphetliganden hindeuten. **2** ist ein orangeroter kristalliner Feststoff, der kurzzeitig an der Luft stabil ist und sich gut in Toluol sowie THF löst. Die Molekülstruktur von **2**^[18] (Abbildung 1) zeigt einen Metalla-Norbornadien-Grundkörper, der durch die Atome P(3), C(15), P(5), P(4), C(17), C(16) und

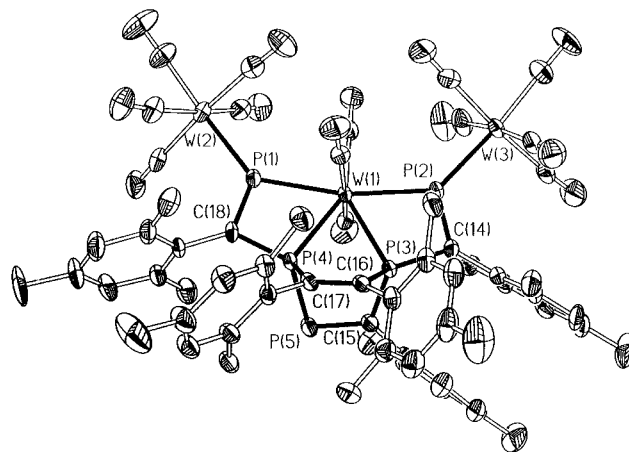
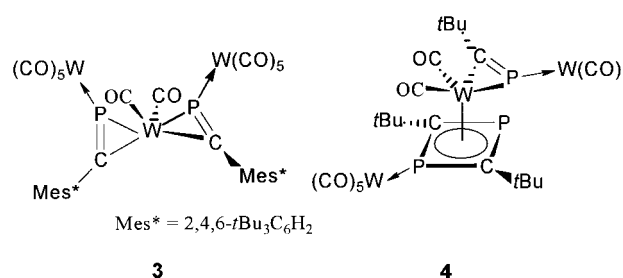


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: P(1)-C(18) 1.707(5), P(2)-C(14) 1.710(5), P(1)-W(1) 2.5398(14), P(2)-W(1) 2.514(2), P(1)-W(2) 2.453(2), P(2)-W(3) 2.460(2), P(4)-C(18) 1.775(5), P(4)-C(17) 1.849(6), P(4)-P(5) 2.249(2), P(4)-W(1) 2.459(2), P(5)-C(15) 1.695(5), P(3)-C(14) 1.801(5), P(3)-C(15) 1.872(5), P(3)-C(16) 1.916(5), P(3)-W(1) 2.494(2), C(16)-C(17) 1.359(7); P(3)-C(16)-C(17) 109.0(4), C(17)-C(16)-C(37) 124.4(4), C(37)-C(16)-P(3) 126.6(4), P(3)-C(15)-P(5) 114.6(3), P(3)-C(15)-C(28) 122.1(4), C(28)-C(15)-P(5) 123.1(3), C(14)-P(2)-W(1) 100.4(2), C(18)-P(1)-W(1) 98.9(2).

W(1) aufgespannt wird und durch zwei Phosphaalkin-Einheiten in 1,4-Position erweitert ist. Das Grundgerüst ist dem Trimerisierungsprodukt von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ in **C'** ähnlich und nunmehr strukturell belegt. Zentrales Strukturelement der Verbindung **2** ist das siebenfach – durch drei CO-Gruppen sowie die Phosphoratome P(1) bis P(4) des Pentamers – koordinierte Wolframatom W(1).^[19] Die Längen der Bindungen W(1)-P(1) und W(1)-P(2) sind mit 2.5398(14) bzw. 2.514(2) Å im Bereich typischer W-P-Abstände, wie beispielsweise in $[\text{Ph}_3\text{P}[\text{W}(\text{CO})_5]]$ (2.544 Å).^[20] Die Abstände W(1)-P(3) und W(1)-P(4) sind im Vergleich dazu mit 2.494(2) bzw. 2.459(2) Å leicht verkürzt. Die Länge einer P-C-Doppelbindung^[21] weisen die Bindungen P(1)-C(18), P(2)-C(14) sowie P(5)-C(15) auf. Innerhalb des wannenförmigen Sechsrings werden sowohl verlängerte P-C-Einfachbindungen (1.84 Å^[22]) als auch eine etwas längere P-P-Einfachbindung von 2.249(2) Å ($\beta\text{-P}_4$: 2.201–2.212 Å^[23]) gefunden. Demgegenüber sind die exocyclischen Phosphaalkin-Einheiten C(14)/P(2) und C(18)/P(1) über verkürzte P-C-Einfachbindungen an die Atome P(3) bzw. P(4) des Sechsrings gebunden (Abbildung 1). Die sp^2 -Hybridisierung der Atome C(15), C(16) und C(17) wird durch die Größe der entsprechenden Bindungswinkel bestätigt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** werden fünf Signalgruppen für die unterschiedlichen Phosphoratome beobachtet. Zwei Dubletts bei $\delta = 497.6$ und 456.1 erscheinen für P(2) und P(1) mit $J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten von 45 bzw. 42 Hz. Jedes dieser Dubletts besitzt ein Satellitenpaar mit Kopplungskonstanten $^1J(\text{W,P})$ von 190 Hz auf, welches in der Größenordnung üblicher Kopplungen zwischen Phosphor und dem Wolframatom einer $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe ist. Die P-P-Kopplungen dieser Signale finden sich in den Signalgruppen von P(3) und P(4) bei $\delta = 50.8$ und 10.4 wieder. Diese Kerne koppeln weiterhin sowohl untereinander als auch mit dem Atom P(5), das infolge der Nachbarstellung mit P(4) eine große $^1J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstante von 280 Hz aufweist. Für die Kopplung zwischen den unmittelbar benachbarten P-Atomen im Hafnanorbornadienkomplex **C'** wird eine etwas größere Kopplungskonstante erhalten (354 Hz).^[12] Während die Kopplungskonstante für die Kopplung zwischen P(4) und dem W-Atom der zentralen $[\text{W}(\text{CO})_3]$ -Gruppe 108 Hz beträgt, kann für P(3) keine entsprechende Kopplung aufgelöst werden.

Aus der Betrachtung der Komplexfragmente in **A–F** und **2** lassen sich keine Regeln zum Grad der Oligomerisierung von Phosphaalkinen ableiten. So erfolgen in der Koordinationsphäre von 14VE-Fragmenten vorwiegend Dimerisierungen. Auch mit 12VE-Komplexfragmenten findet teilweise eine Dimerisierung statt, beobachtet werden allerdings vornehmlich Trimerisierung, Tetramerisierung und, wie in diesem Fall, die Pentamerisierung von Phosphaalkinen. Viel bedeutungsvoller als die Zahl der VE der Komplexfragmente erscheinen hingegen die sterischen und elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Phosphaalkins zu sein. Während bei Verwendung von $\text{Mes}^*\text{C}\equiv\text{P}$ in der Reaktion (1) lediglich Komplex **3** gebildet wird, in welchem die Phosphaalkineinheiten „side-on“ koordinieren,^[24] wird mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ ausschließlich das Cyclodimerisierungsprodukt **4** erhalten.^[17a] Die vorliegenden Ergebnisse belegen, daß mit $\text{MesC}\equiv\text{P}$ auch ein Pentamerisie-



rungsprodukt zugänglich ist. Die Bildung von **2** ist über verschiedene Dimerisierungs-, Diels-Alder- und Ringöffnungsreaktionen erklärbar. Des weiteren sind die CO-eliminierenden Eigenschaft der $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen^[25] unter Bildung von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ von Bedeutung, die letztlich die Bildung der zentralen $[\text{W}(\text{CO})_3]$ -Komplexeinheit ermöglicht. Es ist abzusehen, daß die Variation der sterischen, aber auch der elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Phosphaalkin (z. B. in $\text{R}_2\text{NC}\equiv\text{P}$ ^[26] bzw. $^-\text{OC}\equiv\text{P}$ ^[27]) weitreichende Einflüsse auf das Reaktionsverhalten ausübt und somit den Zugang zu weiteren neuartigen Produkten eröffnet.

Experimentelles

Eine Lösung von **1** (162 mg, 1 mmol) in 20 mL *n*-Hexan wird auf -50°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 25 mL einer 0.04 M Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ (1 mmol) in THF hinzugegeben, und die Reaktionslösung wird auf ca. 20 mL eingeeengt. Anschließend erwärmt man innerhalb von 15 h auf Raumtemperatur und rührt weitere 48 h. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-3} Torr) entfernt. Drei dieser Ansätze werden gemeinsam säulenchromatographisch aufgearbeitet. Nach dem Abtrennen einer hellroten Fraktion (*n*-Hexan) wird mit *n*-Hexan/Toluol (1/1) eine orangefarbene Fraktion eluiert, aus der 100 mg (10 %) von **2** isoliert werden. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.256 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 298 K, 85proz. H_3PO_4 ext., $\text{P}_A = \text{P}(2)$, $\text{P}_B = \text{P}(1)$, $\text{P}_C = \text{P}(3)$, $\text{P}_D = \text{P}(4)$, $\text{P}_E = \text{P}(5)$): $\delta = 497.6$ (P_A : d; $^2J(\text{P}_A, \text{P}_C) = 45$, $J(\text{W}, \text{P}_A) = 190$ Hz), 456.1 (P_B : d; $^2J(\text{P}_B, \text{P}_D) = 42$, $J(\text{W}, \text{P}_B) = 190$ Hz), 370.7 (P_E : dd; $^1J(\text{P}_E, \text{P}_D) = 280$, $^2J(\text{P}_E, \text{P}_C) = 35$), 50.8 (P_C : ddd; $^2J(\text{P}_C, \text{P}_A) = 45$, $^2J(\text{P}_C, \text{P}_E) = 35$, $^2J(\text{P}_C, \text{P}_D) = 15$), 10.4 (P_D : ddd; $J(\text{P}_D, \text{P}_E) = 280$, $^2J(\text{P}_D, \text{P}_B) = 42$, $^2J(\text{P}_D, \text{P}_C) = 14$, $J(\text{W}, \text{P}_D) = 108$ Hz); ^1H -NMR (250.133 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 298 K, TMS): $\delta = 1.400$, 1.422, 1.720, 1.819, 1.838, 1.900, 1.937, 1.979, 2.002, 2.061, 2.113, 2.163, 2.780, 2.864, 3.229 (CH_3 , je s, 3H), 6.82–5.71 (arom. CH, 10s, je 1H); FT-IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2075(\text{s})$, 2065(s), 2041(m), 1987(w), 1962(sh), 1950(vs), 1938(vs), 1931(vs), 1925(vs) cm^{-1} ; C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{O}_{13}\text{P}_5\text{W}_3$ (1726.54): C 43.10, H 3.10; gef.: C 43.50, H 3.35.

Eingegangen am 31. Mai 1999 [Z13482]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3183–3186

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Phosphaalkine • Wolfram

- [1] a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484; b) M. Regitz, P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58; c) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191; d) A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 823; e) Jahrbuch 1996 der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina: M. Regitz, A. Mack, *LEOPOLDINA* **1997**, 42, 407; f) T. W. Mackewitz, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 125; kurzlebige Phosphaalkine: A. C. Gaumont, J.-M. Denis, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1413.
- [2] a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327; b) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90; c) J. F. Nixon,

- Chem. Ind.* **1993**, 404; d) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 201; e) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 319.
- [3] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 16.
- [4] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold.* **1985**, 59, 55.
- [5] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [6] A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 1305.
- [7] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 644; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 637.
- [8] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1986**, 737.
- [9] P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960.
- [10] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2227.
- [11] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1261.
- [12] P. Binger, S. Leininger, K. Günther, U. Bergsträßer, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1491.
- [13] R. Milczarek, W. Rüssler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 908.
- [14] P. Binger, S. Stutzmann, J. Stannek, K. Günther, P. Phillips, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 763.
- [15] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 81.
- [16] Eine metallassistierte Pentamerisierung von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ zu einem metallfreien Pentamer wurde von U. Zenneck et al. ausgehend von (η^4 -1-Methylnaphthalin)(η^6 -toluol)eisen beschrieben: D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 900; D. Böhm, D. Hu, U. Zenneck, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, 77, 5.
- [17] a) M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1671; b) M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics* **1999**, 18, 2874; c) P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2890.
- [18] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$: IPDS der Firma Stoe, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Lösung mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. $\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{O}_{13}\text{P}_3\text{W}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, $M_r = 1818.60$, Kristallgröße $0.45 \times 0.19 \times 0.08 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 15.985(3)$, $b = 16.797(3)$, $c = 17.358(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.99(3)$, $\beta = 111.35(3)$, $\gamma = 116.62(3)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 3788.5(13) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.594 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 47.05 \text{ cm}^{-1}$, 13638 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 53^\circ$), davon 12004 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$; 900 Parameter, $R_1 = 0.0361$, $wR_2 = 0.1069$; Lösung und Verfeinerung der Struktur mit den Programmen SHELXS-86^[28a] und SHELXL-93^[28b]. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-125116“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] Für siebenfach koordinierte W-Atome vgl. auch: K. W. Chiu, D. Lyons, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1983**, 2, 803; R. M. Laine, R. E. Moriarty, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1402; G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 309.
- [20] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2827.
- [21] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1990**, S. 157.
- [22] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter in *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1164.
- [23] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1235.
- [24] P. Kramkowski, M. Scheer, G. Baum, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 511.
- [25] M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1996**, 109–110, 141.
- [26] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2317.
- [27] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 72.
- [28] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.

Spezifische Spaltung von RNA-Dinucleotiden durch eine synthetische dreikernige Metall(II)-Phosphodiesterase auf Calix[4]aren-Basis**

Peter Molenveld, Johan F. J. Engbersen* und David N. Reinhoudt*

Professor H. C. Beyerman zum 80. Geburtstag gewidmet

Phosphodiesterasen wie die Nuclease P1 verfügen im aktiven Zentrum über drei zweiwertige Metallionen (z. B. Zn^{II}), um die Hydrolyse von Phosphodiester-Bindungen in Nucleotiden wie RNA und DNA zu katalysieren.^[1] Synthetische Katalysatoren, die die RNA selektiv an bestimmten Stellen spalten, sind z. B. für zukünftige Anwendungen in der Gentechnologie von Interesse.^[2, 3] Es gibt mehrere einkernige Komplexe von dreiwertigen Metallionen^[3, 4] (z. B. Lanthanoid(III) und Co^{III}), die RNA effizient spalten, weil sie stark Lewis-sauer sind. Wie in vorhergehenden Untersuchungen gezeigt, weisen einkernige und sogar zweikernige Zn^{II} -Komplexe^[2, 5, 6] im allgemeinen bei der RNA-Spaltung nur eine mäßige katalytische Aktivität auf. Kürzlich konnten wir zeigen, daß synthetische zwei- und dreikernige^[7] Metall-Phosphodiesterasen auf Calix[4]aren-Basis^[8] eine sehr hohe katalytische Aktivität in der Umesterung des RNA-Modellsubstrats 2-Hydroxypropyl-*p*-nitrophenylphosphat (HPNP) aufweisen.^[6, 9, 10]

Wir berichten hier, daß **1**- Zn_3 effizient die Spaltung von RNA-Dinucleotiden (3',5'-NpN) durch die kooperative Wirkung der Zn^{II} -Zentren mit großer Steigerung der Geschwindigkeit und beachtlicher Selektivität für Nucleobasen katalysiert. Der Hetero-Dreikernkomplex **1**- Zn_2Cu ist sogar noch aktiver; er ahmt eine Phosphodiesterase mit einem hetero-

[*] Prof. Dr. J. F. J. Engbersen, Prof. Dr. D. N. Reinhoudt, Dr. P. Molenveld
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology
MESA⁺ Research Institute, University of Twente
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Fax: (+31) 53-489-4645
E-mail: smct@ct.utwente.nl

[**] Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences of the Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NWO) unterstützt. Wir danken Dr. F. C. J. M. van Veggel (Molecular Modeling) sowie Dr. F. Venema und Dr. H. van Schijndel von Organon Teknika BV für ihre Hilfe bei einführenden Experimenten mit RNA-Oligonucleotiden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.