

- [8] C. Gennari, S. Ceccarelli, U. Piarulli, C. A. G. N. Montalbetti, R. F. W. Jackson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5312–5313.
 [9] a) R. M. Lawrence, S. A. Biller, O. M. Fryszman, M. A. Poss, *Synthesis* **1997**, 553–558; b) D. L. Flynn, J. Z. Crich, R. V. Devraj, S. L. Hokkerman, J. J. Parlow, M. S. South, S. Woodard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4874–4881; c) R. J. Booth, J. C. Hodges, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4882–4886; d) J. J. Parlow, D. A. Mischke, S. S. Woodard, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5908–5919; e) J. J. Parlow, D. L. Flynn, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4013–4031.
 [10] Polymergebundenes „Dimethylaminopyridin“ (4-(*N*-Benzyl-*N*-methylamino)pyridin auf Polystyrol) ist kommerziell bei der Aldrich Chemical Company erhältlich.
 [11] X. Gao, H. B. Kagan, *Chirality* **1998**, *10*, 120–124.
 [12] B. M. Cole, K. D. Shimizu, C. A. Krueger, J. P. A. Harrity, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1668–1671.

Cyclisch verbrückte Oligoribonucleotide als Modelle für die Codon-Anticodon-Paarung**

Ronald Micura,* Werner Pils und Karl Grubmayr

Professor Albert Eschenmoser zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Nucleotidsequenzen der Gene werden über komplementäre mRNA mit Hilfe der Adapter-tRNAs an der ribosomalen Maschinerie in Proteinsequenzen übersetzt.^[1] Hierbei ist die Bildung spezifischer Watson-Crick-Basenpaare zwischen Codon (mRNA) und Anticodon (tRNA) wesentlich. Der entsprechende Paarungskomplex weist eine ähnliche Geometrie wie doppelhelicale A-RNA auf.^[2, 3] Solche Strukturen werden allgemein von Oligoribonucleotidduplexen in wässrigen Pufferlösungen eingenommen, doch ist ein nur aus drei Basenpaaren bestehender (bimolekularer) Duplex zu schwach gebunden, um seine Paarungseigenschaften mit den in der Oligonucleotidchemie gängigen UV- und CD-spektroskopischen Methoden bestimmen zu können.^[4] Das Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Modellsysteme zu entwickeln, die erhöhte Dreibasenpaar-Duplex-Stabilitäten aufweisen und die im Besonderen Basenstapelungseffekte, die von der Codon-Anticodon-Paarung bekannt sind oder vermutet werden, berücksichtigen.

[*] Dr. R. Micura,^[+] Dipl.-Ing. W. Pils, Univ.-Prof. Dr. K. Grubmayr
 Institut für Chemie, Johannes Kepler Universität
 Altenbergerstraße 69, 4040 Linz (Österreich)
 Fax: (+43) 732-2468-747
 E-mail: micura@gmx.net

[+] Weitere Adresse:
 Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 Universitätstrasse 16, 8092 Zürich (Schweiz)
 Fax: (+41) 1-632-1043

[**] R.M. dankt der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für ein APART-Stipendium (Austrian Programme for Advanced Research and Technology). Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, unterstützt (P13216-CHE). R.M. dankt ferner Prof. Eschenmoser (Zürich) und Prof. Falk (Linz) für das großzügige Gastrecht. Wir danken Dr. Krishnamurthy (Scripps Institute, La Jolla, CA) für die Massenanalysen und Dr. Weiss (Xeragon AG, Zürich) für 2'-O-TOM-Phosphoramidite der Standardbasen.

Die am Beginn unserer experimentellen Studien durchgeführte Modellierung eines Codon-Anticodon-Paarungskomplexes stützte sich im Wesentlichen auf die Kristallstruktur der tRNA für Phenylalanin^[5] und die Annahme einer A-Form-Helix für die Codon-Anticodon-Paarung (Abbildung 1).^[2–4] Aus der stereochemischen Situation kann ab-

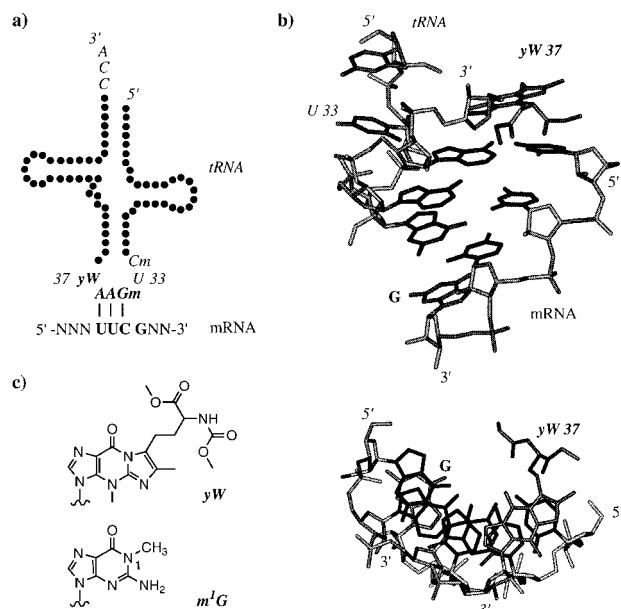


Abbildung 1. Zur Codon-Anticodon-Paarung der tRNA^{Phe} aus *Saccharomyces cerevisiae* (tRNA-Symbole sind kursiv gesetzt): a) Sequenzmotiv; Wybutosin (yW), 2'-O-Methylguanosin (Gm), 2'-O-Methylcytosin (Cm). b) Modellierung; Ansicht normal (oben) und parallel (unten) zur Helixachse; die nichtpaarenden Basen Wybutosin (tRNA) und Guanosin (mRNA) an den 3'-Enden des Codon-Anticodon-Duplexes zeigen Basenstapelung. c) Strukturformeln von tRNA^{Phe}-Purinbasen in der Position 37; 1-Methylguanosin (m'G).^[3, 5]

geleitet werden, dass sich ein diesbezügliches strukturbezogenes Modell nicht ausschließlich auf die drei Watson-Crick-Basenpaare beschränken darf. Vor allem die modifizierte tRNA-Purinbase 37 am 3'-Ende des Anticodons propagiert die A-Helix und kann ideal mit dem ersten Basenpaar des Codon-Anticodon-Kernduplexes durch Basenstapelung wechselwirken. In ähnlicher Weise ist am gegenüberliegenden Duplexende die Basenstapelung mit der Base am 3'-Ende des Codons möglich.^[6] Dagegen können die Basen, die an den 5'-Enden des Kernduplexes positioniert sind, a priori keinen Einfluss durch Stapelung nehmen.

Unter Einbeziehung obiger struktureller Betrachtung begründen sich im Wesentlichen zwei chemische Konstitutionstypen (**I** und **II**) als geeignete Modellverbindungen, die in einer ersten Näherung auch den beschriebenen Kriterien der unterschiedlichen tRNA/mRNA-Paarungsmodi in der P-Stelle und der A-Stelle des Ribosoms genügen.^[2, 3] In beiden Fällen, **I** und **II**, berücksichtigen sie die modifizierte tRNA-Purinbase in Position 37 am Beispiel von 1-Methylguanosin (m'G)^[7] und optional, in Modellverbindungen vom Typ **II**, die erste Base eines nachfolgenden Codons (Abbildung 2). Das wesentliche Strukturmerkmal der Modelle liegt in der kovalenten Verbrückung der kurzen komplementären Sequenz-

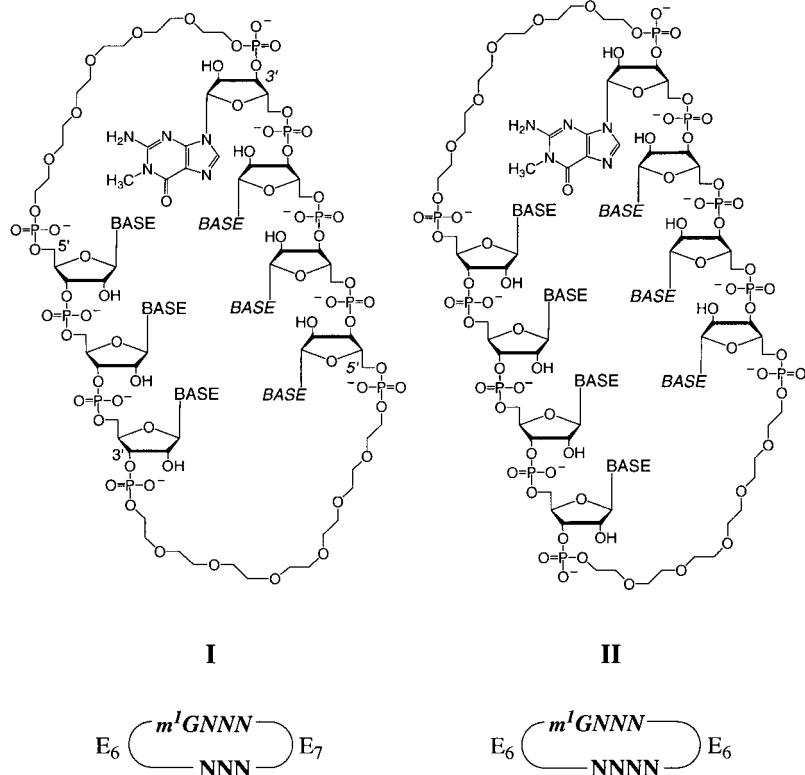


Abbildung 2. Konstitutionstypen **I** und **II** der cyclischen Modellverbindungen für die Codon-Anticodon-Paarung. Nucleotid (*N*, *N*), Hexaethylenglycolphosphat (E_6), Heptaethylenglycolphosphat (E_7).

abschnitte durch Hexa- oder Heptaethylenglycoleinheiten.^[8] Die Verknüpfung der Helixenden reicht über die 5'- und 3'-Phosphatgruppen des Ribosrückgrats und hat daher keinen unmittelbaren Einfluss auf die eigentliche Basenpaarung.

Wir haben in Analogie zur Modellierung des Anticodonsequenzmotiv einer tRNA für Phenylalanin, nämlich 5'-GAAm¹G,^[9] gewählt und die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen **1–7** nach einer Festphasenmethode synthetisiert.

siert, die zur Herstellung cyclischer Oligoribonucleotide entwickelt worden ist.^[10] Alle Verbindungen wurden durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert und auf ihre Paarungseigenschaften hin untersucht.

Der temperaturabhängige Verlauf der UV-Absorption bei 265 nm zeigt für die Makrocyclen **1–7** im wässrigen Puffersystem sigmoid ausgeprägte Schmelzprofile (Abbildung 3). Die entsprechenden Schmelzübergänge sind konzentrationsunabhängig und liegen in einem Temperaturbereich, der die zuverlässige Auswertung der thermodynamischen Parameter garantiert.^[11] Die Stabilität aller angeführten Minidoppelhelices ist entropisch bedingt und kommt in den hohen Absolutwerten der Entropierme von bis zu $100 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ zum Ausdruck (Tabelle 1).

Ein Vergleich der thermodynamischen Stabilitäten von Doppelhelices, die den Konstitutionstypen **I** oder **II** angehören, ist trotz unterschiedlicher Ringgröße berechtigt. Eine detaillierte Studie legt diesbezüglich nahe, dass in unseren Modellverbindungen Stabilitätsunterschiede, die auf Konformationsänderungen der Linker oder auf unterschiedliche Linkerlängen zurückzuführen sind, wesentlich geringer ausfallen als die Stabilisierung durch eine zusätzliche Basenstapelung.^[8] Daher ist der bedeutende Trend festzuhalten, dass der Dreibasenpaar-Komplex UUC/GAA wesentlich durch nicht an der Paarung beteiligte, überstehende Basen an einem oder an beiden 3'-Enden stabilisiert wird (Tabelle 1, **1–5**). Das Ausmaß der Stabilisierung ist hier generell bei Purinbasen höher als bei Pyrimidinbasen (Tabelle 1, **4/6** und **5/7**); dabei ist bezeichnend, dass die tRNA-Basen in der Position 37 ausnahmslos Purin-Grundstrukturen aufweisen. Zudem ermöglichen ihre Modi-

tante Trend festzuhalten, dass der Dreibasenpaar-Komplex UUC/GAA wesentlich durch nicht an der Paarung beteiligte, überstehende Basen an einem oder an beiden 3'-Enden stabilisiert wird (Tabelle 1, **1–5**). Das Ausmaß der Stabilisierung ist hier generell bei Purinbasen höher als bei Pyrimidinbasen (Tabelle 1, **4/6** und **5/7**); dabei ist bezeichnend, dass die tRNA-Basen in der Position 37 ausnahmslos Purin-Grundstrukturen aufweisen. Zudem ermöglichen ihre Modi-

Tabelle 1. Ausgewählte cyclische Oligoribonucleotide mit dem Sequenzmotiv der tRNA^{Phe}-Codon-Anticodon-Paarung.

Konstitutionstyp	Nr.	Basensequenz	$T_m^{[a]}$ [°C]	$\Delta H^{[c]}$ [kcal mol ⁻¹]	Thermodynamische Daten ^[b]	MALDI-TOF-MS ⁺		
					$\Delta S^{\circ [c]}$ [cal mol ⁻¹ k ⁻¹]	ΔG_{298}° [kcal mol ⁻¹]	$[M+H]^+$ (ber.)	$[M+H]^+$ (beob.)
	1	$E_7 \text{---} \begin{matrix} \text{AAG} \\ \text{UUC} \end{matrix} \text{---} E_7$	36.0	-22.7 (-19.3)	-73.4 (-51.5)	-0.8	2698	2698
I	2	$E_6 \text{---} \begin{matrix} \text{GAAG} \\ \text{UUC} \end{matrix} \text{---} E_7$	41.2	-26.8 (-24.8)	-85.3 (-66.5)	-1.4	2999	2999
I	3	$E_6 \text{---} \begin{matrix} \text{m}'\text{GAAG} \\ \text{UUC} \end{matrix} \text{---} E_7$	42.6	-27.6	-87.4	-1.5	3013	3011
II	4	$E_6 \text{---} \begin{matrix} \text{m}'\text{GAAG} \\ \text{UUCG} \end{matrix} \text{---} E_6$	49.9	-33.3	-103.1	-2.6	3314	3313
II	5	$E_6 \text{---} \begin{matrix} \text{m}'\text{GAAG} \\ \text{UUCU} \end{matrix} \text{---} E_6$	43.8	-30.1	-95.3	-1.7	3275	3276
II	6	$E_6 \text{---} \begin{matrix} \text{m}'\text{GAAG} \\ \text{UUUG} \end{matrix} \text{---} E_6$	18.0	-17.8	-61.1	+0.4	3315	3316
II	7	$E_6 \text{---} \begin{matrix} \text{m}'\text{GAAG} \\ \text{UUUU} \end{matrix} \text{---} E_6$	16.5	-16.1	-55.6	+0.5	3276	3278

[a] Schmelztemperaturen T_m ; 4 μM , 1.0 M NaCl, 0.01 M Na_2HPO_4 , pH 7.0. [b] Ermittlung von ΔH° und ΔS° aus den Auftragungen von α gegen T , siehe Lit. [11] und Lit. [12], S. 1119; Auswertung durch Differenzieren der Schmelzkurven nach Lit. [11a], S. 1610 ergibt vergleichbare Werte. [c] Die Klammerausdrücke geben die auf der Grundlage der Parametrisierung einzelner Standardbasenpaare berechneten ΔH° - bzw. ΔS° -Beiträge des entsprechenden Sequenzmotivs innerhalb eines (bimolekularen) Duplexes an (Lit. [11b] S. 30, S. 34).

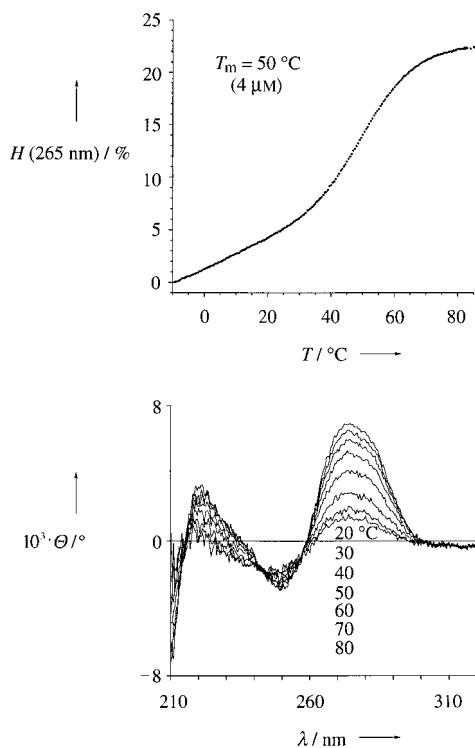


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Basenpaarung von cyrGAAm¹G-E₆-UUCG-E₆ **4** (4 µM, 1.0 M NaCl, 0.01 M Na₂HPO₄, pH 7). Oben: UV-Schmelzkurve; H =Hyperchromie, $\Delta T=0.7 \text{ K min}^{-1}$. Unten: CD-Spektren.

fikationen meist zusätzliche Interstrang-Basenstapelung und können damit höhere Duplexstabilitäten bewirken. Am eindrucksvollsten scheint dies am Beispiel des tricyclischen Wybutosins in der Natur verwirklicht zu sein (Abbildung 1),^[13] aber auch das häufig vorkommende 1-Methylguanosin verursacht in unseren Modellverbindungen eine höhere Stabilisierung als nichtmodifiziertes Guanosin (Tabelle 1, 3 und 2).

1-Methylguanosin hat darüber hinaus ein weiteres Merkmal, das den modifizierten tRNA-Basen in Position 37 gemeinsam ist: Seine 1-Methylgruppe verhindert eine Basenpaarung nach dem Watson-Crick-Modus. In der Modellverbindung **7** wird dies für die Beibehaltung des UUU/GAA-Paarungsrahmens verantwortlich gemacht; ein Einbau von Guanosin anstelle von 1-Methylguanosin würde die Verschiebung des Dreibasenpaar-Duplexes hin zum entsprechenden Vierbasenpaar-Duplex ermöglichen.^[14]

Mit den hier vorgestellten Modellverbindungen kann erstmals sehr kurze doppelhelicale RNA mit einfachen in der Oligonucleotidchemie üblichen Methoden auf physikalisch-chemische und strukturelle Eigenschaften hin untersucht werden. Für Doppelhelices, die aus drei Basenpaaren bestehen, bedeutet dies im Besonderen, dass prinzipiell beliebige intrinsische Codon-Anticodon-Stabilitäten abgeschätzt und in Relation gesetzt werden können. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Vorstellung der Codon-Anticodon-Paarung als eine Wechselwirkung zwischen lediglich trinucleotidischen Sequenzabschnitten zu überdenken ist und dass bei Stabilitätsbeurteilungen auch die unmittelbar benachbarten Basen an den 3'-Enden berücksichtigt werden müssen. Vor allem

biologische Phänomene, die die Lesegenauigkeit während der ribosomalen Translation betreffen, sollten auf den Codonkontext hin neu analysiert werden. In diesem Sinne arbeiten wir zurzeit am systematisch modellhaften Vergleich der codierten und recodierten Codon-Anticodon-Paarungskomplexe am Beispiel ribosomaler „Frameshift“-Ereignisse,^[15] um spezifische Unterschiede im Basenstapelungsmuster als deren Triebkraft ausfindig zu machen.

Eingegangen am 11. November 1999 [Z 14255]

- [1] a) B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, Garland, New York, **1995**; b) C. M. T. Spahn, K. H. Nierhaus, *Biol. Chem.* **1998**, *379*, 753–772.
- [2] J. H. Cate, M. M. Yusupov, G. Z. Yusupova, T. N. Earnest, H. F. Noller, *Science* **1999**, *285*, 2095–2104.
- [3] a) G. M. Clore, A. M. Gronenborn, L. W. McLaughlin, *J. Mol. Biol.* **1984**, *174*, 163–173; b) G. M. Clore, A. M. Gronenborn, E. A. Piper, L. W. McLaughlin, E. Graeser, J. H. van Boom, *Biochem. J.* **1985**, *221*, 737–751; zur Vorstellung der Codon-Anticodon Wechselwirkung siehe auch: c) S. Yoshizawa, D. Fourmy, J. D. Puglisi, *Science* **1999**, *285*, 1722–1725; d) R. C. Morris, K. G. Brown, M. S. Elliott, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1999**, *16*, 757–774; e) V. I. Lim, G. V. Aglyamova, *Biol. Chem.* **1998**, *379*, 773–781; f) D. Smith, M. Yarus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 4397–4401.
- [4] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, Berlin, **1984**, S. 141–149.
- [5] a) E. Westhof, P. Dumas, D. Moras, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, *44*, 112–123; b) M. Sprinzl, C. Horn, M. Brown, A. Ioudovitch, S. Steinberg, *Nucleic Acid Res.* **1998**, *26*, 148–153.
- [6] Hinweise für derartige Wechselwirkungen: z. B. a) D. Ayer, M. Yarus, *Science* **1986**, *231*, 393–395; vgl. auch theoretische Konzepte, z. B. „Der Hypercyclus“: b) M. Eigen, P. Schuster, *Naturwissenschaften* **1978**, *65*, 341–369.
- [7] Zum natürlichen Vorkommen und zur Bedeutung von m¹G: a) G. R. Björk in *tRNA: Structure, Biosynthesis, and Function* (Hrsg.: D. Söll, U. RajBhandary), ASM Press, Washington, DC, **1995**, S. 165–205; b) S. Yokoyama, S. Nishimura in *tRNA: Structure, Biosynthesis, and Function* (Hrsg.: D. Söll, U. RajBhandary), ASM Press, Washington, DC, **1995**, S. 207–223; zur Synthese von m¹G-Phosphoramiditbausteinen für die Festphasensynthese: c) M. Sekine, T. Satoh, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1224–1227; d) P. F. Agris, A. Malkiewicz, A. Kraszewski, K. Everett, B. Nawrot, E. Sochacka, J. Jankowska, R. Guenther, *Biochimie* **1995**, *77*, 125–134.
- [8] Linker auf der Basis von Ethylenglycol, Tri- und Tetraethylenglycolphosphat und 1-Hydroxy-propan-3-phosphat wurden mit unterschiedlichen Längen als Schleifenersatz in den Haarnadelsequenzen rUG-GA-UUUU-UCCAG, rUCCAG-UUUU-UGGA und rUGGA-UUUU-GUCCA optimiert: W. Pils, R. Micura, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. dazu: a) S. Rumney, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5635–5646; b) F. Benseler, D.-j. Fu, J. Ludwig, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8483–8484; c) A. C. Moses, A. Schepartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11591–11597; d) J. P. Bartley, T. Brown, A. N. Lane, *Biochemistry* **1997**, *36*, 14502–14511; e) M. Durant, K. Chevrie, M. Chassignol, N. T. Thuong, J. C. Maurizot, *Nucleic Acid Res.* **1990**, *18*, 6353–6359; f) M. Y.-X. Ma, K. McCallum, S. C. Climie, R. Kuperman, W. C. Lin, M. Sumner-Smith, R. W. Barnett, *Nucleic Acid Res.* **1993**, *21*, 2585–2589.
- [9] tRNA^{Phe} mit m¹G (Pos. 37) ist in Kombination mit Guanosin oder 2'-O-Methylguanosin (Pos. 34) in zahlreichen Organismen vertreten; vgl. Lit. [5b].
- [10] R. Micura, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2077–2082.
- [11] a) L. Marky, K. Breslauer, *Biopolymers* **1987**, *26*, 1601–1620; b) T. Xia, D. H. Mathews, D. H. Turner in *Comprehensive Natural Product Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: D. Söll, S. Nishimura, P. Moore), Elsevier, Oxford, Großbritannien, **1999**, S. 21–47; c) M. Petersheim, D. H. Turner, *Biochemistry* **1983**, *22*, 256–263.
- [12] P. Strazewski, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1112–1143.

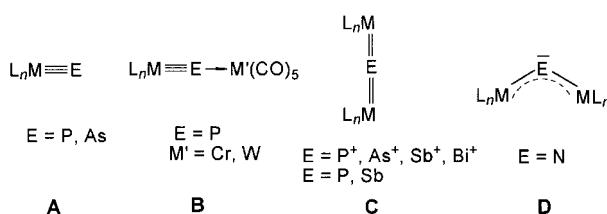
- [13] Stabilisierungseffekte der tRNA-Purine-37 werden diskutiert, konnten aber bisher nur im Zusammenhang der tRNA/tRNA-Dimerisierung quantifiziert werden: C. Houssier, H. Grosjean, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1985**, *3*, 387–408.
- [14] Zur Bedeutung von m^tG bei Leserahmenverschiebungen: G. R. Björk, *EMBO J.* **1999**, *18*, 1427–1434.
- [15] a) J. Atkins, R. Gesteland in *tRNA: Structure, Biosynthesis, and Function* (Hrsg.: D. Söll, U. RajBhandary), ASM Press, Washington, DC, **1995**, S. 471–490; b) R. Gesteland, J. Atkins, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 741–768; c) P. Farabaugh, *Annu. Rev. Genet.* **1996**, *30*, 507–528.

„Nackter“ Phosphor als gewinkelt verbrückender Ligand**

Peter Kramkowski und Manfred Scheer*

Professor Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

Lediglich eine geringe Anzahl von Komplexen mit Pnicogenido(E^{3-})-Liganden der schweren Elemente der 15. Gruppe ($E = P$, As, Sb, Bi)^[1] sind bekannt, in denen die Liganden die Koordinationszahlen 1 oder 2 aufweisen. Erst 1995 konnten mit $[(Ar'RN)_3Mo \equiv P]$ ($Ar' = 3,5-C_6H_3Me_2$, $R = C(CD_3)_2CH_3$)^[2] und $[(N_3N')M \equiv E]$ ($N_3N' = N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3$; $E = P, M = W, Mo$;^[3] $E = As, M = W$,^[4] Mo ^[5]) die ersten Verbindungen des Typs A^[6] mit terminalen Liganden synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Vor kurzem



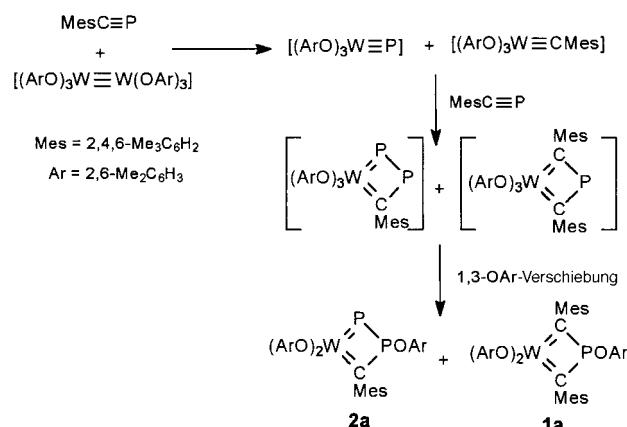
fanden wir die asymmetrische lineare Koordinationsform B der Koordinationszahl 2 in den Komplexen $[(N_3N')W \equiv E \rightarrow ML_m]$ ($ML_m = GaCl_3$,^[7] $M(CO)_4$, $M = Cr, W$,^[4]) und $[(RO)_3W \equiv P \rightarrow M(CO)_5]$ ($M = Cr, W$, $R = tBu$,^[8] $2,6-Me_2C_6H_3$,^[9]). Symmetrische linear verbrückende Komplexe des Typs C der schweren Elemente der 15. Gruppe waren bislang ausschließlich für kationische Komplexe bekannt, die von Huttner und Mitarbeiter hergestellt wurden.^[10] Neutrale Komplexe dieses Typs mit $E = P$ wurden in jüngster Zeit in den Verbindungen $[(Cp_2Zr)_2(\mu-P)]$ und $[(R'RN)_3Mo_2(\mu-P)]$ ($R = Ph$; $R' = tBu$) durch Stephan et al.^[11] bzw. Cummins et al.^[12] erhalten. Für Antimon konnten wir unlängst den Komplex $[(N_3N')W = Sb = W(N_3N')]$ C ($N_3N' = N(CH_2CH_2NCH_2tBu)_3$) als erstes neutrales Beispiel synthetisiert.

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. P. Kramkowski
Institut für Anorganische Chemie der Universität
76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661921
E-mail: mascheer@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

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

sieren.^[13] Die gewinkelt verbrückende Koordinationsform D der Koordinationszahl 2 ist hingegen bisher für die schweren Elemente der 15. Gruppe unbekannt.^[1] Lediglich für Stickstoff^[14] ist dieser Koordinationstyp seit längerer Zeit unter anderem in Komplexen des Vanadiums^[15] und Tantals^[16] beschrieben worden. Wir berichten im Folgenden über Synthese, Struktur und Eigenschaften des ersten Komplexes mit einem gewinkelt verbrückenden Phosphorliganden der Koordinationszahl 2.

Im Rahmen unserer Studien zur Synthese von Phosphidokomplexen des Typs B der Formel $[\text{thf}(ArO)_3W \equiv P \rightarrow M(CO)_5]$ durch die Dreikomponentenreaktion von $[\text{W}_2(OAr)_6]$ ($Ar = 2,6-Me_2C_6H_3$)^[17] mit $R'C \equiv P$ ($R' = tBu$, Mes; Mes = $2,4,6-Me_3C_6H_2$) in Gegenwart von $[\text{M}(\text{CO})_5\text{thf}]$ ($M = Cr, W$),^[9] haben wir auch die entsprechenden Zweikomponentensysteme $[\text{W}_2(OAr)_6]/R'C \equiv P$ untersucht.^[18] Während für MesC≡P lediglich die Vierringprodukte **1a** und **2a** als Folge der Reaktion des zunächst gebildeten Phosphidokomplexes bzw. des Alkylidinkomplexes mit weiterem Phosphaalkin und anschließender 1,3-OAr-Verschiebung gebildet werden (Schema 1), wird ausgehend von tBuC≡P zusätzlich zu den



Schema 1.

cyclischen Verbindungen **1b** und **2b** der Komplex **3** vom Typ D mit einem gewinkelten Phosphorliganden erhalten [Gl. (1)]. Der äußerst hydrolyseempfindliche Komplex **3** bildet dunkelrote Kristalle, die sehr gut in n-Pentan, Toluol und THF löslich sind. Im Massenspektrum von **3** tritt der Molekülpeak auf.

