

die Koordination eines Oberflächenmetallzentrums mit dem Sauerstoffatom des adsorbierten Moleküls abläuft. Der stärker Lewis-saure Charakter der Ti^{IV} - und Fe^{III} -Zentren läßt eine stärkere Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche und als Folge davon eine Schwächung der C-O- und C-C-O-Bindungen erwarten.^[17] Die Anwesenheit einer solchen Enolatspezies bestätigt die Vermutung, daß die Kondensation von Aceton an einer Oberfläche nach dem üblichen Mechanismus der Aldolreaktion abläuft.

Eingegangen am 1. Juli,
veränderte Fassung am 16. November 1998 [Z 12080]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 506–509

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Enole • Heterogene Katalyse • IR-Spektroskopie • Oberflächenchemie

- [1] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **1988**, 36, 189.
- [2] a) P. Grange, P. Bastians, R. Conacec, R. Marchand, Y. Laurent, L. Gandia, M. Montes, J. F. Sanz, J. A. Odriozola, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 91, 381; b) R. Marchand, R. Conacec, Y. Laurent, P. Bastians, P. Grange, L. Gandia, M. Montes, J. F. Sanz, J. A. Odriozola (Université de Rennes 1, Université Catholique de Louvain, Universidad del Pais Vasco, Universidad de Sevilla, Cernix), FR-B 9401081 **1994**.
- [3] Bei Verwendung eines MgO -Katalysators in einem Festbettreaktor bei 1 atm und 200 °C verläuft die Kondensation von Aceton mit ca. 4 % Umsatz und führt zu Mesityloxid (4-Methyl-3-penten-2-on) und Isomesityloxid im Verhältnis 85:15.
- [4] a) J. A. Lercher, H. Noller, G. Ritter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1981**, 77, 621; b) H. Miyata, Y. Toda, Y. Kubokawa, *J. Catal.* **1974**, 32, 155.
- [5] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **1988**, 36, 183.
- [6] J. Oviedo, J. F. Sanz, *Surf. Sci.* **1998**, 397, 23.
- [7] C. Xu, B. E. Koel, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8158.
- [8] V. Sánchez Escribano, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8939.
- [9] H. Knözinger, H. Kitenbrink, H. D. Müller, W. Schulz, *Proc. 6th ICC (London)* **1976**, 183.
- [10] E. W. Thornton, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1975**, 71, 2468.
- [11] G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1982**, 78, 2911.
- [12] W. O. George, V. G. Mansell, *Spectrochim. Acta* **1968**, 24, 145.
- [13] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Physical Science Data 16, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [14] J. Q. Broughton, P. S. Bagus, *Phys. Rev. B* **1984**, 30, 4761; J. Q. Broughton, P. S. Bagus, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 2813.
- [15] R. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, Wiley, New York, **1963**.
- [16] M. Dupuis, S. Chin, A. Márquez in *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Clusters* (Hrsg.: G. L. Malli), NATO ASI Series, Plenum, New York, **1992**.
- [17] J. Oviedo, C. J. Calzado, M. A. San Miguel, A. Márquez, J. F. Sanz, *J. Mol. Struct. (Theochim.)* **1997**, 390, 177.

Chemoenzymatische Synthese fluoreszierender Rab-7-Proteine: Werkzeuge zum Studium des vesikulären Transports in Zellen**

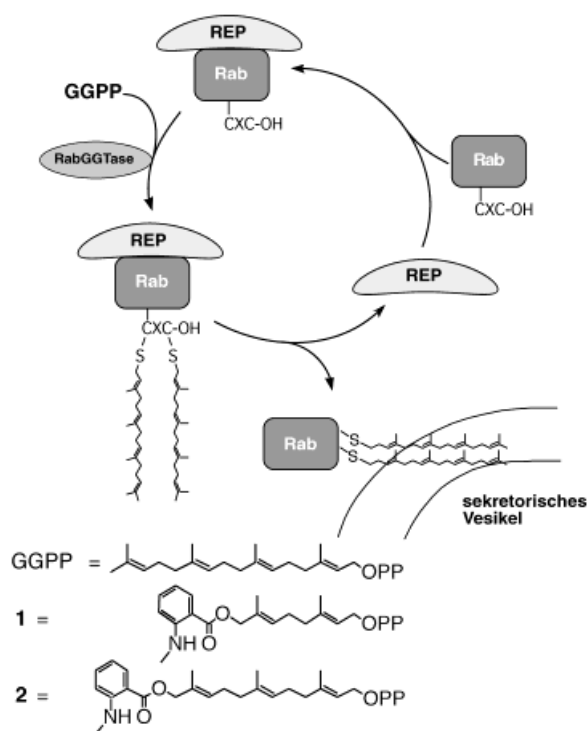
David J. Owen, Kirill Alexandrov, Elena Rostkova, Axel J. Scheidig, Roger S. Goody* und Herbert Waldmann*

Proteine, die an C-terminalen Cysteineinheiten S-farnesyliert oder S-geranylgeranyliert sind, spielen entscheidende Rollen bei Zellprozessen wie der Signaltransduktion und dem intrazellulären Transport.^[1–3] Obwohl unsere Kenntnisse über die biologische Bedeutung der Proteinprenylierung in den letzten Jahren deutlich zugenommen haben, ist immer noch sehr wenig über die molekularen Einzelheiten bekannt, nach denen prenylierte Proteine in biologische Prozesse wie den vesikulären Transport eingreifen. Ein besonders wichtiges Beispiel ist die Rolle der Rab-Proteine im intrazellulären Membrantransport. Die Rab-Proteine sind eine Gruppe kleiner G-Proteine, die sich an bestimmte Membrankomponenten anlagern, und man vermutet, daß sie Dock- und Fusionsvorgänge intrazellulärer Vesikel kontrollieren.^[4] An der Geranylgeranylierung der Rab-Proteine sind die Rab-Geranylgeranyltransferase (RabGGTase) und ein Hilfsprotein, das sogenannte „Rab escort protein“ (REP), beteiligt (Schema 1). Um prenyliert zu werden, muß ein neu synthetisiertes Rab-Protein zunächst von REP gebunden werden und mit ihm einen stabilen Komplex bilden; nur dieser wird dann von RabGGTase erkannt – dadurch unterscheidet sich RabGGTase von anderen Prenyltransferasen.^[5, 6] Nach der Prenylierung bleibt das Rab-Protein an REP gebunden und wird von diesem zur entsprechenden Membran begleitet.^[7] Die nachfolgende REP-vermittelte Membraninsertion prenylierter Rab-Proteine erfolgt vermutlich über einen Membranrezeptor. Danach wird das REP freigesetzt und steht für den nächsten Rab-Prenylierungszyklus zur Verfügung.

Über die molekularen Einzelheiten dieses Szenarios ist leider nur wenig bekannt. Wichtige Fragen sind noch unbeantwortet, z. B., ob die Lipidgruppen der Rab-Proteine an der Protein-Protein-Erkennung beteiligt sind oder nach welchem Mechanismus die lipidierten Rab/REP-Komplexe zu bestimmten intrazellulären Kompartimenten gelenkt werden. Darüber hinaus sind, trotz zahlreicher Veröffentlichungen hierzu, die genauen Affinitäten von RabGGTase zu ihrem Lipidsubstrat bislang unbekannt, und auch der Mechanismus der Prenylierungsreaktion ist noch ungeklärt. Geeignete

[*] Prof. Dr. R. S. Goody, Dr. K. Alexandrov, M.Sc. E. Rostkova, Dr. A. J. Scheidig
Abteilung Physikalische Biochemie
Max-Planck-Institut für Molekulare Physiologie
Rheinlanddamm 201, D-44139 Dortmund
Prof. Dr. H. Waldmann, Dr. D. J. Owen
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4825
E-mail: waldmann@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D.J.O. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium.



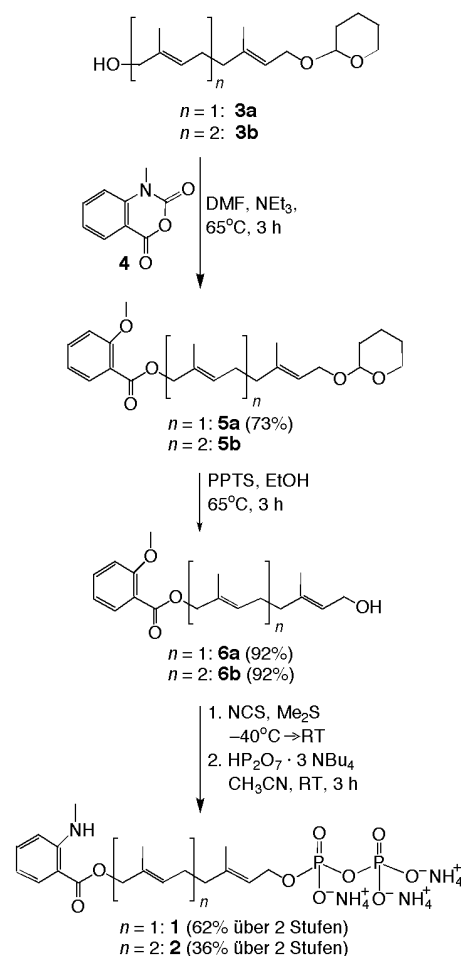
Schema 1. Intrazelluläre Modifizierung der Rab-Proteine durch Geranylgeranylierung der C-terminalen Cysteineinheiten sowie Vergleich der Größen von GGPP und der fluoreszenzmarkierten Derivate **1** und **2**.

Fluoreszenzsonden sollten jedoch die detaillierte Untersuchung des Reaktionsmechanismus durch Fluoreszenzspektroskopie erlauben und eine Vorstellung vom tatsächlichen Reaktionsverlauf ermöglichen. Solche Sonden wären daher radioaktiven Prenylderivaten überlegen. Weiterhin sollten diese Verbindungen für die Erforschung der Kinetik der Isoprenoid-Prenyltransferase-Wechselwirkung und der Prenylierungsreaktion besonders hilfreich sein. Ebenso könnte die Verwendung fluoreszenzmarkierter Isoprenoide oder entsprechend prenylierter und fluoreszierender Proteine neue Möglichkeiten für das Studium der Prenylierungsreaktion und der Funktion der prenylierten Proteine *in vivo* eröffnen.^[8]

Hier beschreiben wir die Synthese der *N*-Methylantraniloyl-substituierten Isoprenoiddiphosphate **1** und **2** (Schema 1). Diese binden an RabGGTase und werden in effizienter Weise auf Rab 7 übertragen. Die so erhaltenen fluoreszierenden Rab-7-Proteine können als wichtige Werkzeuge für weitere biologische Untersuchungen zum vesikulären Transport in Zellen eingesetzt werden. Als Fluoreszenzsonde wurde die *N*-Methylantraniloyl-Gruppe gewählt, da sie trotz ihrer geringen Größe bei UV-Bestrahlung verhältnismäßig intensiv fluoresziert. Die Synthese der neuen Fluoreszenzmarkierten Analoga **1** und **2** geht von den bekannten Alkoholen **3a** bzw. **3b**^[9, 10] aus, die in einer zweistufigen Synthese aus Geraniol bzw. Farnesol zugänglich sind (Schema 2). Die Kupplung mit der fluoreszierenden *N*-Methylantraniloyl-Gruppe^[11] gelang in hohen Ausbeuten durch Acylierung der allylischen Alkoholfunktionen mit *N*-Methylisatosäureanhydrid **4**. Abspalten der Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe unter sauren Bedingungen lieferte die gewünschten fluoreszierenden Alkohole **6a** und **6b** in ausgezeichneten Ausbeuten.

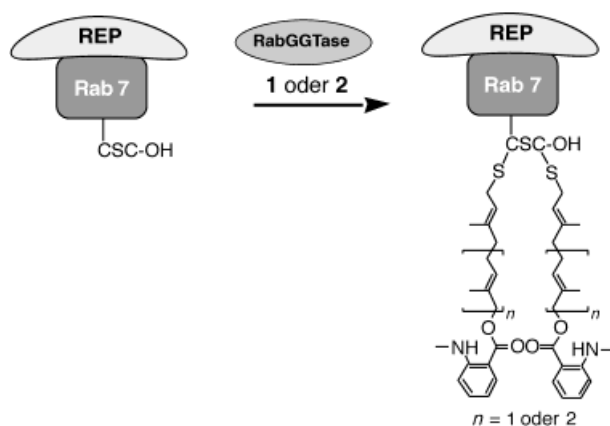
Diese wurden schließlich durch Chlorierung^[12] (ebenfalls in ausgezeichneten Ausbeuten) und nachfolgende Substitution der allylischen Chloridsubstituenten durch Tris(tetra-*n*-butylammonium)hydrogenpyrophosphat in die Diphosphat-Zielmoleküle überführt.^[13] Nach Ionenaustausch-Chromatographie an Dowex wurden die Diphosphate **1** und **2** Flashchromatographisch gereinigt (RP18-Kieselgel, Gradientenelution). Die Strukturen der Diphosphate wurden ¹H-NMR-, ³¹P-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie FAB-massenspektrometrisch belegt.^[14–16]

Die Analyse der Anregungs/Emissionsspektren beider Verbindungen ergab, wie für die verwendete Reportergruppe zu erwarten war, daß das Anregungsmaximum der Fluoreszenz bei 340 nm und die Emission bei 450 nm liegt. Nachfolgend durchgeführte kinetische Experimente beweisen, daß beide Diphosphate an RabGGTase binden, wobei **2** stärker bindet als **1**.^[17] Der Unterschied in der Affinität dieser beiden Verbindungen korreliert mit deren unterschiedlicher Größe; während **2** und Geranylgeranylpyrophosphat (GGPP) ähnlich dimensioniert sind, entspricht **1** in der Länge eher Farnesylpyrophosphat (FPP; Schema 1). Um zu bestimmen, ob GGPP bei der enzymatischen Proteinprenylierung durch beide Derivate ersetzt werden kann, wurde untersucht, ob die fluoreszenzmarkierten Derivate enzymatisch durch RabGGTase auf ein Rab-Protein übertragen werden können



Schema 2. Synthese von **1** und **2**. NCS = *N*-Chlorsuccinimid, PPTS = Pyridinium-*p*-toluolsulfonat, RT = Raumtemperatur.

(Schema 3).^[18] Als Substrat wählten wir Rab 7, ein Protein, das die Biogenese von späten Endosomen kontrolliert.^[19] Um die unspezifische Inkorporierung der fluoreszenzmarkierten Analoga auszuschließen, wurden Kontrollreaktionen ohne REP-1 durchgeführt, da dieses für die katalytische Aktivität



Schema 3. Enzymatische Übertragung von **1** und **2** auf Rab 7 durch RabGGTase und REP-1.

von RabGGTase essentiell ist, wie früher nachgewiesen wurde.^[20] Als weitere Kontrolle wurde den Reaktionen GGPP als Konkurrenzsubstrat zugesetzt. Nach der Inkubationszeit wurden die Proteine mit Trichloressigsäure gefällt, mit Aceton gewaschen, um den Überschuss an freien Lipiden abzutrennen, und schließlich an einem SDS-PAGE-Gel aufgetrennt. Fluoreszenzmarkierte Proteine konnten nach Anregung der *N*-Methylantraniloylgruppe bei 340 nm durch einen Fluoreszenzscanner sichtbar gemacht werden. Eine gut erkennbare fluoreszierende Bande registriert man bei etwa 26 kDa (Abbildung 1). Durch Coomassie-Färbung des Gels wurde bestätigt, daß die Fluoreszenz mit der Rab-7-Bande zusammenfällt (unveröffentlichte Daten). In den Proben ohne REP-1 war keine Fluoreszenz nachweisbar. Bei den Kontrollreaktionen mit zugesetztem GGPP war die Fluoreszenz bei **2**

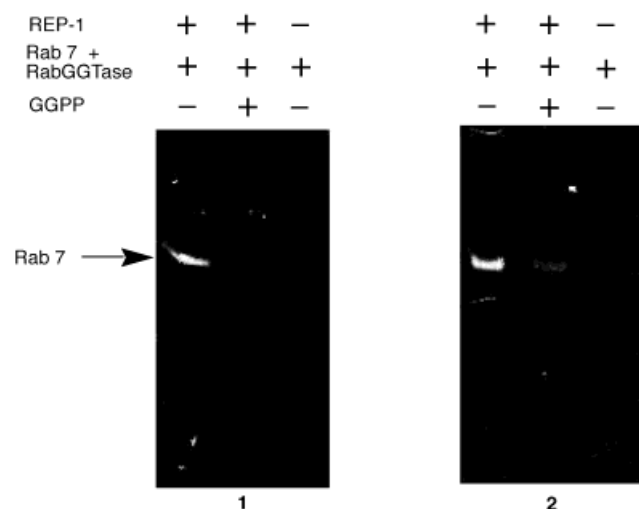


Abbildung 1. Ergebnis der SDS-PAGE des fluoreszenzmarkierten Rab-7-Proteins nach Prenylierung mit den fluoreszierenden Lipidderivaten **1** und **2** sowie Kontrollreaktionen.

um mehr als 70 % und bei **1** auf ein nicht nachweisbares Maß verringert. Die beobachtete Hemmung ist im Einklang mit den Unterschieden in den Bindungsaffinitäten von RabGGTase für **1** und **2**. Hingegen konnte in Abwesenheit von konkurrierendem GGPP bei beiden Analoga kein nachweisbarer Unterschied in der Effizienz der Prenylierungsreaktion festgestellt werden. Dies weist darauf hin, daß beide Verbindungen bei den gewählten Konzentrationen effizient übertragen werden.

Wir haben hiermit zwei neue fluoreszenzmarkierte Derivate von Geranylgeranyldiphosphat vorgestellt. Diese Verbindungen können in einer enzymatischen Übertragungsreaktion, für die neben RabGGTase auch das Protein REP-1 notwendig ist, effizient an das vesikuläre Transportprotein Rab 7 gekoppelt werden. Die neuentwickelten Analoga **1** und **2** sollten den Weg zur Aufklärung des RabGGTase-Mechanismus ebnen. Darüber hinaus können fluoreszenzmarkierte Rab-7-Proteine für In-vivo-Untersuchungen von vesikulären Transportprozessen eingesetzt werden. Die Wechselwirkungen von fluoreszenzmarkiertem Rab 7 mit Lipid-Doppelschichten müssen noch untersucht werden, um den Einfluß der hydrophilen Esterfunktion auf die Gesamtbindungsaffinität des Proteins zu bestimmen.

Eingegangen am 13. Juli 1998 [Z12129]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 509–512

Stichwörter: Enzymkatalyse • Fluoreszenzspektroskopie • Isoprenoide • Lipoproteine • Signaltransduktion

- [1] K. Hinterding, D. Alonso-Díaz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 688.
- [2] F. L. Zhang, P. J. Casey, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, 65, 241.
- [3] P. J. Casey, *Science* **1995**, 268, 221.
- [4] P. Novick, M. Zerial, *Curr. Opin. Cell. Biol.* **1997**, 9, 496.
- [5] D. A. Andres, M. C. Seabra, M. S. Brown, S. A. Armstrong, T. E. Smeland, F. P. M. Cremers, J. L. Goldstein, *Cell* **1993**, 73, 1091.
- [6] S. Araki, K. Kaibuchi, T. Sasaki, Y. Hata, Y. Takai, *Mol. Cell Biol.* **1991**, 11, 1438.
- [7] K. Alexandrov, H. Horiuchi, O. Steele-Mortimer, M. C. Seabra, M. Zerial, *EMBO J.* **1994**, 13, 5262.
- [8] Frühere Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Prenyltransferasen und ihrem Lipidsubstrat wurden hauptsächlich mit radioaktiv markierten Phosphoisoprenoiden durchgeführt oder basierten auf der Fluoreszenzverschiebung von endogenem Tryptophan durch Substratbindung: a) M. C. Seabra, M. S. Brown, C. A. Slaughter, T. C. Sudhof, J. L. Goldstein, *Cell* **1992**, 70, 1049; b) F. Beranger, K. Cadwallader, E. Porifi, S. Powers, T. Evans, J. de Gunzburg, J. F. Hancock, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 13637.
- [9] a) T. C. Turek, I. Gaon, D. Gamache, M. D. Distefano, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 2125; b) I. Gaon, T. C. Turek, V. A. Weller, R. L. Edelstein, S. K. Singh, M. D. Distefano, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7738.
- [10] M. A. Umbriet, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5526.
- [11] a) M. C. Venuti, *Synthesis* **1982**, 266; b) Übersichten zu Isatosäureanhydriden: G. M. Coppola, *Synthesis* **1980**, 505.
- [12] E. J. Corey, C. V. Kim, M. Taheeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 28, 4339.
- [13] V. J. Davisson, A. B. Woodside, T. R. Neal, K. E. Stremmer, M. Muehlbacher, C. D. Poulter, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4768.
- [14] Diphosphat **1** wurde als reines, farbloses Pulver erhalten und bis zur Verwendung bei -78°C aufbewahrt. Charakteristische Daten: $R_f = 0.5$ (iPrOH/25 mm NH_4HCO_3 1:3 an RP18-Kieselgel); UV (H_2O): λ_{max} (ϵ) = 220 (27076), 251 (7971), 355 nm (4817); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): δ = 7.67 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 6.44–6.57 (m, 2H), 5.26–5.35 (m, 2H), 4.45 (s, 1H), 4.41 (s, 1H), 4.29 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.67, 2.63 (2s, 3H), 1.87–2.04 (m, 4H), 1.53, 1.49 (2s, 3H), 1.52 (s, 3H), ein NH-

- Signal wurde nicht registriert; HR-MS (FAB): ber. für $C_{18}H_{28}NO_9P_2$ $[M+1]^+$: 464.1239; gef.: 464.1294.
- [15] Diphosphat **2** wurde als reines, farbloses Pulver erhalten und bis zur Verwendung bei -78°C aufbewahrt. Charakteristische Daten: $R_f = 0.8$ (iPrOH/25 mm NH_4HCO_3 1:3 an RP18-Kieselgel); UV (H_2O): λ_{max} (ϵ) = 194 (32498), 220 (23235), 253 (7340), 353 nm (5236); 1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ = 7.58 (br. d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.96 (m, 1H), 6.19–6.26 (m, 1H), 5.14–5.24 (m, 2H), 4.78 (br. s, 1H), 4.25–4.36 (m, 4H), 2.45 (m, 3H), 1.67–1.80 (m, 8H), 1.45 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), ein NH-Signal wurde nicht registriert; HR-MS (FAB): ber. für $C_{25}H_{36}NO_9P_2$ $[M+1]^+$: 532.1865, gef.: 532.1930.
- [16] Interessanterweise treten in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Diphosphate verdoppelte Signalsätze auf. Diese Verdoppelung der Signale erwies sich als substrat- und konzentrationsabhängig und wird auf eine langsame Rotation um die vinylloge Carbamatbindung zurückgeführt. Die verdoppelten Signalsätze waren besonders bei der Farnesylverbindung **2** vorherrschend und wurden in geringerem Ausmaß (ca. 10–15 %) auch bei den Vorstufen zum Farnesylidiphosphat-Derivat (**5b**, **6b**) registriert. Bei den Geranylintermediaten **5a**, **6a** hingegen wurde keine NMR-Signalverdoppelung festgestellt.
- [17] K. Alexandrov, E. Rostkova, A. J. Scheidig, R. S. Goody, D. Owen, H. Waldmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Standardprenylierungsassay: 50 μL des Assays enthielten: 120 pmol Rab 7, 120 pmol REP-1,^[21] 120 pmol RabGGTase und 2.4 nmol **1** oder **2**. Verwendeter Puffer: 20 mM Hepes pH 7.2, 20 mM NaCl, 5 mM 2-Sulfanylethanol (BME), 1 mM NP-40. Die Mischung wurde 20 min bei 37°C inkubiert und die Reaktion durch Verdünnung der Probe mit kaltem H_2O und Fällung des Proteins mit 10proz. Trichloressigsäure abgebrochen. Das Proteinpellet wurde mit kaltem Aceton gewaschen und in SDS-PAGE-Beladungspuffer resuspendiert. Die Proteine wurden auf 15 % SDS-PAGE-Gel aufgetragen und die prenylierten Proteine durch einen Fluor-100-Fluoreszenzscanner (BioRad) sichtbar gemacht.
- [19] I. Simon, M. Zerial, R. S. Goody, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 20470.
- [20] F. Shen, M. C. Seabra, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 3692.
- [21] Zur Expression und Reinigung von REP-1: K. Alexandrov, I. Simon, A. Iakovenko, B. Holz, R. S. Goody, A. Scheidig, *FEBS Lett.* **1998**, *425*, 460. Die RabGGTase-Expressionsvektoren pVL-RabGGTalpha und pVL-RabGGTbeta aus Baculoviren wurden von der American Type Culture Collection (Bestellnummern 87154 und 87155) erhalten. Die Erzeugung der Baculoviren sowie die Expression und Reinigung der RabGGTase erfolgten nach: F. P. Cremers, S. A. Armstrong, M. C. Seabra, M. C. Brown, J. L. Goldstein, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 2111.

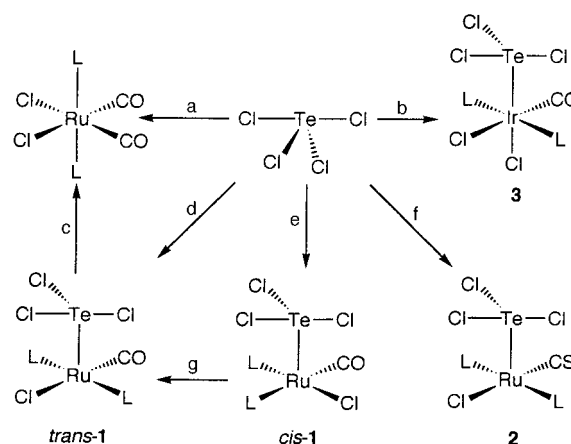
Liganden mit vierwertigem Tellur

Paul J. Dyson, Anthony F. Hill,* Alexander G. Hulkes, Andrew J. P. White und David J. Williams

In der vergleichsweise kargen Chemie der Tellur-Donorliganden tritt das Chalkogen typischerweise formal als zweiwertig, d.h. in Form von Telluroethern und Tellurolaten auf. In neuerer Zeit wurde, beginnend mit dem unübertroffen eleganten, von Herberhold et al. entdeckten Komplex $[Te\{Mn(CO)_2(\eta-C_5H_5)\}_3]$,^[2] eine Vielzahl von Verbindungen mit „nacktem“ (d.h. substituentenfreiem) Tellur beschrieben.^[1] Es ist offensichtlich, daß zur Beschreibung solcher

Verbindungen Oxidationsstufen nur von begrenztem Nutzen sind. Wohldefinierte Liganden auf der Basis von als Donor fungierendem Tellur in höheren Oxidationsstufen sind jedoch unbekannt, obwohl Whitmire vor kurzem über den Zintl-Cluster $[Fe_2(CO)_6(\eta^2-\mu_2\mu_2-Te_4)(\mu-TeCl_2)]$ berichtete, in dem man die „ $TeCl_2$ “-Brücke als entweder auf zwei- oder vierwertigem Tellur basierend beschreiben könnte.^[3] Liganden mit vierwertigem Schwefel sind in Form von Sulfoxiden, Schwefeldioxid, Sulfinen, Schwefeldiimiden und Iminooxosulfuranen wohlbekannt,^[4] deren Tellur-Analoga sind dagegen entweder kurzlebig oder liegen oligomer vor. Komplexe mit SF_3 - und $Se(=O)Cl$ -Liganden sind bereits von der oxidativen Addition von SF_4 an $[IrCl(CO)(PEt_3)_2]$ ^[5] bzw. von $O=SeCl_2$ an $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ ^[6] bekannt. Ebenfalls wurde kürzlich ein Addukt der Lewis-Base Pentacarbonylmanganat an $TeCl_4$ beschrieben.^[5b] Hier berichten wir über die ersten einkernigen Übergangsmetallkomplexe mit der Trichlorotelluronium-Gruppe, in der Tellur vierwertig vorliegt, als Liganden. Diese Komplexe entstehen bei den Reaktionen von $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ oder $[Ru(CH=CH_2)Cl(CA)(PPh_3)_2]$ ($A = O, S$) mit Tellurtetrachlorid.

Den ersten Trichlorotelluronium-Liganden fanden wir im Produkt der Reaktion von $[Ru(CH=CH_2)Cl(CO)(PPh_3)_2]$ ^[7] mit $TeCl_4$. Neben Polyvinylchlorid erhält man den leuchtend gelben Komplex $[Ru(TeCl_3)Cl(CO)(PPh_3)_2]$ **1** in 37 % Ausbeute nach der Umkristallisation (Schema 1). Führt man die Synthese bei Raumtemperatur durch, erhält man eine 1:1-Mischung aus den *cis/trans*-Bis(phosphan)-Isomeren; dagegen bildet sich bei 50°C ausschließlich das *trans*-Bis(phosphan)-Isomer. Mit $[Ru(CH=CH_2)Cl(CS)(PPh_3)_2]$ entsteht



Schema 1. Reagentien und Bedingungen (25°C , soweit nicht anders angegeben; $L = PPh_3$): a) $[Ru(CO)_2L_3]$, C_6H_6 ; b) $[IrCl(CO)L_2]$, THF; c) CO , CH_2Cl_2 ; d) $[Ru(CH=CH_2)Cl(CO)(PPh_3)_2]$, C_6H_6 , 50°C ; e) $[Ru(CH=CH_2)Cl(CO)(PPh_3)_2]$, C_6H_6 ; f) $[Ru(CH=CH_2)Cl(CS)(PPh_3)_2]$, C_6H_6 ; g) $CDCl_3$, 7 d.

dagegen nur das *trans*-Bis(phosphan)-Isomer von $[RuCl(TeCl_3)(CS)(PPh_3)_2]$ **2**. Bemerkenswerterweise weist **2** offensichtlich eine statische Struktur auf ($^{31}P_A$ – $^{31}P_B$ -System, $trans$ - $^2J(AB) = 335$ Hz), während der $TeCl_3$ -Ligand in **1** bei Raumtemperatur frei rotieren kann (^{31}P -NMR-Singulett). Dies ist in Einklang mit der Stärkung einer (vermutlich schwachen) π -dativen Komponente der Te-Ru-Wechselwirkung zum zwar π -saureren, aber doch isosteren Rutheniumzentrum in **2**. Die Folgechemie der Komplexe **1** und **2** hat sich bisher insofern als

[*] Dr. A. F. Hill, Dr. P. J. Dyson, A. G. Hulkes, Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
 Department of Chemistry
 Imperial College of Science, Technology and Medicine
 South Kensington, London SW72AY (Großbritannien)
 Fax: (+44) 171-5945804
 E-mail: a.hill@ic.ac.uk