

(300 MHz, $[D_6]$ Benzol, 25 °C, TMS): $\delta = 7.13$ (d, $^4J(H,H) = 2.0$ Hz, 1H, C-H), 6.93 (d, $^3J(H,H) = 8.2$ Hz, 1H), 6.73 (dd, $^3J(H,H) = 8.2$ Hz, $^4J(H,H) = 2.0$ Hz, 1H), 4.70 (s, 10H, Cp), 1.16 (s, 9H, tBu); ^{11}B -NMR (96.38 MHz, $[D_6]$ Benzol, 25 °C, $BF_3 \cdot OEt_2$): $\delta = 59.3$; $^{13}C(^1H)$ -NMR (75.48 MHz, $[D_6]$ Benzol, 25 °C, TMS): $\delta = 151.19, 149.14, 143.69, 117.2, 109.5, 108.27, 81.59, 34.42, 31.86$. Elementaranalyse für $C_{30}H_{34}WB_2O_4 \cdot C_7H_7$: Ber. C 58.85, H 5.47; gef. C 58.59, H 5.56.

Eingegangen am 8. September 1995 [Z8377]

Stichworte: Borverbindungen · C-H-Aktivierung · B-B-Aktivierung · B-H-Aktivierung · Wolframverbindungen

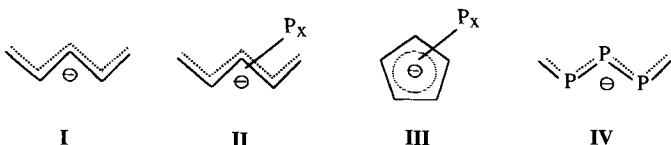
- [1] Übersichtsartikel: K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179.
- [2] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11018.
- [3] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4623.
- [4] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4403.
- [5] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1336.
- [6] H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1975**, 1095.
- [7] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, G. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9350.
- [8] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 304.
- [9] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245.
- [10] S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9774, zit. Lit.
- [11] M. L. H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1897.
- [12] Aus Gründen der Löslichkeit wurde statt CatBBCat die *t*-Butyl-substituierte Verbindung eingesetzt.
- [13] J. F. Hartwig, S. R. DeGala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3661.
- [14] Kristallstrukturanalyse von 1: P_2/n , $a = 14.829(4)$, $b = 7.976(2)$, $c = 27.282(5)$ Å, $\beta = 98.76(2)^\circ$, $V = 3189(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ter}} = 0.03$, $2\theta_{\text{max.}} = 52.6^\circ$, Mo K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). $\omega - 2\theta$, $1.0 - 16.5^\circ/\text{min}$ (in ω), $(0.53 + 1.10 \tan\theta)^\circ$, -119° , 7198 gemessene Reflexe, davon 6929 unabhängig Lorentz- und Polarisationskorrektur. Eine empirische Absorptionskorrektur auf azimuthalen Scans wurde angewandt und ergab Transmissionsfaktoren zwischen 0.77 und 1.00. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und das SHELXS-Programm verwendet. Zahl der Beobachtungen ($I \geq 3.00\sigma(I)$) = 4288 und Zahl der Variablen = 388. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen eingeführt, bei einem festgelegten Wasserstoffatom an jeder Methylgruppe. $R = 0.041$, $R_w = 0.50$, gegen $|F|$ verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [16] Fe(CO) $_5$ addiert oxidativ CatBBCat' und bildet [Fe(CO) $_4$ (BCat') $_2$]: X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics*, im Druck.
- [17] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 27.
- [18] R. M. Bullock, C. E. L. Headford, K. M. Hennessy, S. E. Kegley, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3897.
- [19] J. F. Hartwig, S. Bhandari, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1839.
- [20] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2175.
- [21] J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2361.
- [22] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4121.

Synthese, Struktur und Reaktivität eines 2,3,4-Triphosphapentadienids**

Vera Thelen, Dietmar Schmidt, Martin Nieger, Edgar Niecke* und Wolfgang W. Schoeller

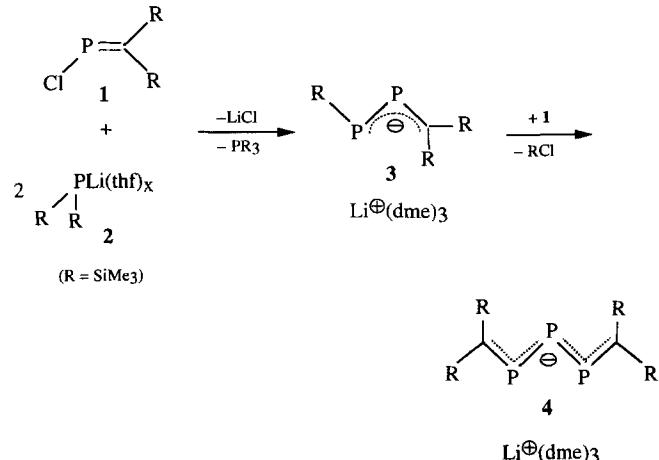
Professor Rolf Appel zum 75. Geburtstag gewidmet

Pentadienid-Anionen **1** sind aufgrund ihrer Konfigurations-(W-, U-, S-Form) und Koordinationsvielfalt (η^1 -, η^3 -, η^5 -Koordination) vielseitige Liganden für Metalle des d- und f-Blocks^[1] und haben in jüngster Zeit zunehmendes Interesse als π -Liganden von Metallen des s-Blocks erlangt^[2]. Wir haben uns im Zusammenhang mit Arbeiten über Phosphaallyl-Anionen^[3] für entsprechende vinyloge Heteroallylsysteme (Phospha- und Polyphosphapentadienide **II**) interessiert, über die erst wenig be-



kannt ist^[4]. Ihre entsprechenden cyclischen Analoga (Phospha- und Polyphosphacyclopentadienide **III**) sind durch ihre vielseitige Koordinationschemie (σ - und π -Koordination) bekannt^[6] und auch für den Aufbau von P/C-Käfigverbindungen von Bedeutung^[7]. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur des ersten Lithiumsalzes eines 2,3,4-Triphosphapentadienids **IV** sowie über Folgereaktionen dieser Spezies.

Die Umsetzung von Chlormethylenphosphan^[8] **1** mit der doppelt molaren Menge^[9] an Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid^[10] **2** in DME liefert das Lithiumsalz des 1,2-Diphosphapropenids^[11] **3**, das als mikrokristalliner Feststoff isoliert werden kann. Die nachfolgende Umsetzung von **3** mit Chlormethy-



[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. V. Thelen, Dr. D. Schmidt, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5327

Prof. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

lenphosphan **1** verläuft unter Trimethylchlorsilaneliminierung und Bildung des Lithiumsalzes des persilylierten 2,3,4-Triphosphapentadienids **4** · Li(dme)₃, von dem geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse^[12] erhalten werden konnten. Im Kristall liegt **4** als diskretes Anion vor. Der kürzeste Kontakt zwischen dem von drei dme-Solvensemolekülen verzerrt oktaedrisch koordinierten Lithium- und dem Phosphoratom P(2) beträgt 620 pm. Das Anion weist kristallographische C_s-Symmetrie auf und liegt in der W-Form vor, die für eine Reihe von Pentadieniden nachgewiesen werden konnte^[11] (Abb. 1). Mög-

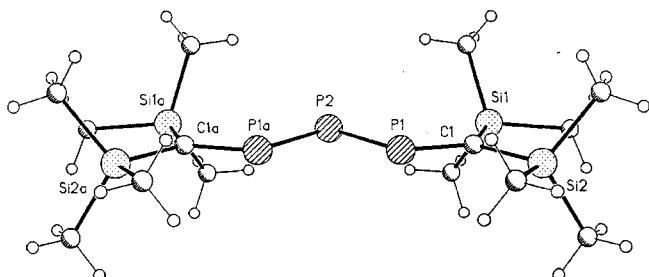


Abb. 1. Struktur des Anions **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: P1-P2 213.7(1), P1-C1 168.7(3), C1-Si1 185.3(3), C1-Si2 185.8(3); P1-P2-P1a 88.3(1), C1-P1-P2 113.6(1), P1-C1-Si1 126.6(2), P1-C1-Si2 112.6(2), Si1-C1-Si2 120.9(2).

licherweise wird diese Konfiguration in **4** durch die all-trans-Anordnung der Elektronenpaare an den Phosphoratomen energetisch begünstigt. Die Atome des Si₂C-P-P-P-CSi₂-Gerüsts liegen nahezu in einer Ebene (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 3.1 pm) und erfüllen damit die Voraussetzung für die Bildung eines delokalisierten 5z-6e- π -Elektronensystems. Überraschend sind die großen Unterschiede in den Valenzwinkeln an den zweifach koordinierten Phosphorzentren (P(2): 88.3(1) $^{\circ}$ vs. P(1/3): 113.6(1) $^{\circ}$). Damit verbunden sind vergleichsweise lange P-P-Abstände (213.7(1) pm), die durch eine Verkürzung der P-C-Bindungen (168.7(3) pm) kompensiert werden.

Eine ab-initio-Rechnung^[14] am Modellsystem [(H₃Si)₂CPPPC(SiH₃)₂]⁻ V ergibt eine gute Übereinstimmung in bezug auf die P-C- und P-P-Abstände, jedoch gegenüber dem Experiment abweichende Winkel an den Phosphoratomen. Entsprechend einer Schwingungsanalyse ist die Struktur leicht deformierbar, so daß die Abweichungen von der Realstruktur auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden sollten. Eine NBO-Analyse am Modellsystem V^[16] liefert für den π -Raum die erwartete Ladungsverteilung mit einer erhöhten Elektronendichte an den Positionen 1, 3 und 5. Der stabilisierende Einfluß der Silylsubstituenten (Abb. 2) äußert sich in einer gegenüber der Stammverbindung [H₂CPPPC(H₂)]⁻ signifikanten Absenkung des HOMOs (π_3 , b_1 in C_{2v})^[17].

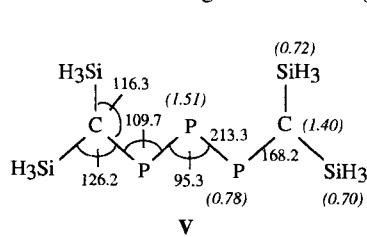
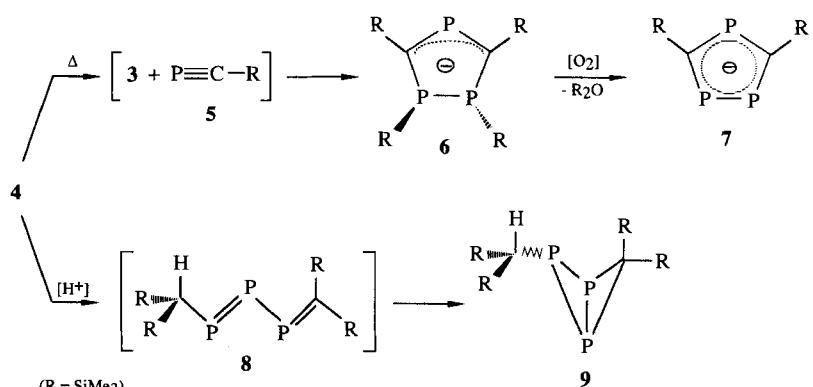


Abb. 2. Berechnete [6-31+G*]- π -Elektronendichte für das 1,1,5,5-Tetrasilyl-2,3,4-triphosphapentadienid **V**.

Die beobachtete Multiplettstruktur der Resonanzsignale im ³¹P-NMR-Spektrum von **4** ($\delta = 494.1$ (d), 295.5 (t); $J(P,P) = 430$ Hz) spricht für das Vorliegen der W-Form auch in Lösung. Charakteristisch für die Konstitution von **3** sind die signifikanten ³¹P-

und ¹³C-NMR-Daten [³¹P-NMR: $\delta = 86.1$, 510.8; ¹J(P,P) = 487 Hz; ¹³C-NMR: $\delta = 137.6$ (dd, ¹J(C,P) = 97.6 Hz, ²J(C,P) = 4.6 Hz)]. Die cis-Stellung der P-ge-bundenen Trimethylsilylgruppe zum freien Elektronenpaar am zentralen Phosphoratom wird durch den großen Betrag von ³J(P,C) = 18.6 Hz gestützt.

Das in Lösung bemerkenswert thermostabile Lithiumsalz des Heteropentadienidanions **4** lagert sich in DME oberhalb von 100 °C in das Salz des entsprechenden 1,2,4-Triphospholenids **6** um, das anhand seiner NMR-Daten [³¹P-NMR: $\delta = -71$ (d), 377 (t), ²J(P,P) = 15.3 Hz; ¹³C-NMR: $\delta = 94.1$ (m)] charakterisiert werden kann. Als Primärsschritt dieser „Umlagerung“ erscheint ein Zerfall von **4** in das Trimethylsilylphosphalkin^[16] **5** und das 1,2-Diphosphaallyl-Anion **3** plausibel. Durch nachfolgende [2 + 3]-Cycloaddition von **3** und **5** und anschließende Silylgruppenverschiebung entsteht aus diesen dann **6**^[18]. Vergleichbar mit der Bildung von **6** aus **3** und **5** ist die des Dihydrophospholyl-Anions aus 1-Phosphaallyl-Anionen und Alkinen^[3b]. Das heterocyclische Anion **6** kann seinerseits in Gegenwart von Luftsauerstoff, unter Verlust der beiden P-ständigen Trimethylsilylgruppen, in das 1,2,4-Triphospholid **7** überführt^[19] und als Lithiumsalz in Form eines gelben, kristallinen Feststoffes isoliert werden. Die Bildung von drei zweifach koordinierten Phosphorzentren in **7** ist an der Tieffeldverschiebung sämtlicher ³¹P-NMR-Signale [$\delta = 313$ (t), 328 (d), ²J(P,P) = 31.8 Hz] erkennbar, die typisch für Polyphospholid-Ionen ist^[6].



In Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren bei der Thermolyse von **4** bildet sich überraschend das 1,2,3-Triphosphabicyclo[1.1.0]butan **9**, das wahrscheinlich aus einer Valenzisomerisierung des intermediär gebildeten 1,2,3-Triphosphabutadiens **8** entsteht. Die bicyclische Struktur von **9** ergibt sich aus den für diesen Verbindungstyp charakteristischen ³¹P-NMR-Daten [$\delta = -72.5$ (t), -263.5 (dd), ¹J(P,P) = 179.3 Hz]^[20].

Experimentelles

3: Eine Lösung von 0.56 g (2.5 mmol) ClP=C(SiMe₃)₂ in 5 mL DME wird bei -40 °C langsam mit einer frisch bereiteten Lösung von 1.56 g (5 mmol) LiP(SiMe₃)₂ · 1.8 THF in 10 mL DME unter Rühren versetzt. Nach dem Erwärmen auf 20 °C werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL Benzol versetzt. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.1 g (76%), Schmp.: 35–37 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, DME): $\delta = 86.1$ (d), 510.8 (d) (¹J(P,P) = 487 Hz). – ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.72$ (s, 9H, CSiMe₃-exo); 0.76 (s, 9H, CSiMe₃-endo); 0.95 (s, 9H, PSiMe₃). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.9$ (d), (³J(C,P) = 13.7 Hz, PCSiC₃-exo), 8.7 (d, ³J(C,P) = 10.3 Hz, PCSiC₃-endo), 6.2 (m, [²J(C,P) + ³J(C,P)] = 18.6 Hz, PPSiC₃), 137.6 (dd, ¹J(C,P) = 97.6, ²J(C,P) = 4.6 Hz, PPC).

4: Zu einer Lösung von 2.5 mmol **3** in 10 mL DME wird bei -78 °C unter Rühren eine Lösung von 2.5 mmol (0.62 g) **1** in 8 mL DME gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rühren auf 20 °C erwärmt, die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig DME aufgenommen. Aus der eingegangenen Lösung kristallisiert das Produkt bei -25 °C in Form dunkler, prismenförmiger Kristalle. Ausbeute 0.9 g (58%). Durch Einengen der Mutterlauge und erneute

Kristallisation lassen sich weitere, reine Substanzproben gewinnen. – $^{31}\text{P}^{\{1\}\text{H}}$ -NMR (121.5 MHz, DME): $\delta = 494.1$ (d), 295.5 (t, $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 430.1$ Hz). – ^1H -NMR (300 MHz, ext. Ref., DME): $\delta = 0.4$ (s, 9 H, CSiMe₃), 0.5 (s, 9 H, CSiMe₃). – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, ext. Ref., DME): $\delta = 2.3$ (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.9$ Hz, PCSiC₃), 3.0 (m), $|^3\text{J}(\text{C},\text{P}) + ^4\text{J}(\text{C},\text{P})| = 12.5$ Hz, PPCSiC₃), 156.8 (m, X-Teil eines ABB'X-Spinsystems: $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 4.5$ Hz; $|^1\text{J}(\text{C},\text{P}) + ^3\text{J}(\text{C},\text{P})| = 60.3$ Hz. – MS (EI, 70 eV): m/z (%): [M⁺ + H] 410 (3), [M⁺ + H – SiMe₃] 377 (2.6), [PPCSiMe₃]⁺ 147 (15), [SiMe₃]⁺ 73 (100).

6: Eine Lösung von 2 mmol **4** in DME wird unter Rückfluß 2 h auf 100 °C erhitzt, wobei die Reaktionslösung sich von dunkelrot nach rot-violett verfärbt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 25 °C im Vakuum entfernt, wobei 6 als rotviolette Öl anfällt. – ^{31}P -NMR (121.5 MHz, DME): $\delta = -71$ (d); 377 (t) ($^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 15.3$ Hz). – ^1H -NMR (300 MHz, ext. Ref., DME): $\delta = 0.4$ (s), 0.5 (s) (SiMe₃). – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, ext. Ref., DME): $\delta = 0.1$ (m, $|^2\text{J}(\text{C},\text{P}) + ^3\text{J}(\text{C},\text{P})| = 15.2$ Hz, PPCSiC₃), 5.4 (dd, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 4.6$, 1.5 Hz, PPCSiC₃), 94.1 (m, X-Teil eines AMM'X-Spinsystems: $^1\text{J}(\text{C},\text{P}_A) = 70$ Hz, $|^1\text{J}(\text{C},\text{P}_M) + ^2\text{J}(\text{C},\text{P}_M)| = 61.8$ Hz). – MS (EI, 20 eV): m/z (%): [M⁺ + H] 410 (4), [M⁺ – 2SiMe₃ + H] 265 (5), [M⁺ – PC(SiMe₃)₂] 221 (6), [PPCSiMe₃]⁺ 147 (21), [SiMe₃]⁺ 73 (100).

7: Eine Lösung von **4** wird in einer offenen Atmosphäre unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von rotviolett nach gelb verfärbt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit n-Pentan gewaschen. Auf diese Weise erhält man **7** in Form eines hellgelben, mikrokristallinen Feststoffes. Ausbeute: (72%). – $^{31}\text{P}^{\{1\}\text{H}}$ -NMR (121.5 MHz, DME): $\delta = 313$ (t), 328 (d), ($^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 31.8$ Hz). – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 179.1$ (m, X-Teil eines ABB'X-Spinsystems): $^1\text{J}(\text{C},\text{P}_A) = 77.8$ Hz, $|^1\text{J}(\text{C},\text{P}_B) + ^2\text{J}(\text{C},\text{P}_B)| = 51.5$ Hz), 5.4 (m, SiC₃). – MS (EI, 70 eV): m/z (%): [M⁺ + H] 264 (2), [M⁺ – PC(SiMe₃)₂] 221 (2), [PPCSiMe₃]⁺ 147 (52), [SiMe₃]⁺ 73 (100).

9: Eine Lösung von **2** in DME, das Spuren von Feuchtigkeit enthält, wird für 2 h auf 100 °C erhitzt, wobei sich die Lösung von dunkelrot nach hellgelb verfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt **9** als gelbes Öl. ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -72.5$ (t), –263.5 (dd); $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 179.3$ Hz; $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 9$ Hz. – MS (EI, 70 eV): m/z (%): [M⁺] 410 (21), [M⁺ – P₂] 348 (28), [M⁺ – PC(SiMe₃)₂] 221 (33), [PPCSiMe₃]⁺ 147 (52), [SiMe₃]⁺ 73 (100).

Eingegangen am 18. September 1995 [Z 8407]

Stichworte: Heterocyclen · Pentadienide · Phosphorverbindungen · Triphosphapentadienid

- [1] Übersicht: P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 125–164.
- [2] T. P. Hanusa, J. S. Overby, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2300–2303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2191–2193; vgl. hierzu: D. Stalke, *ibid.* **1994**, *106*, 2256–2259 bzw. **1994**, *33*, 2220–2222.
- [3] a) E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989–6990; b) *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 362–363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 353–354; c) *ibid.* **1994**, *106*, 2045–2046 bzw. **1994**, *33*, 1945–1947; d) K. Paasch, M. Nieger, P. Wenderoth, E. Niecke, noch unveröffentlicht.
- [4] Die Existenz eines 1-Phospha- [5a], 1,3-Diphospha- und 1,3,5-Triphosphapentadienids [5b] konnte NMR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden. Ein 1,2,4-Triphosphapentadienid, [Me₃Si-PPC(Mes)PC(2,4,6-Me₃C₆H₃SiMe₃)][–], ist in Stabilen Form bekannt [5c].
- [5] a) J. R. Bleeke, A. M. Rohde, K. D. Robinson, *Organometallics* **1995**, *14*, 1674–1680; b) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, W. Schuhn, H. V. Wenzel, F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *556*, 7–22; c) G. Becker, G. Ditten, K. Hübler, K. Merz, M. Niemeyer, N. Seidler, M. Westermann, „The Function of the Trimethylsilyl Substituent in the Synthesis of Low-Valent Phosphorus and Arsenic Containing Compounds“ in *Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 161–186.
- [6] F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1–552, zit. Lit.; N. Maigret, N. Avarvari, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 623–624; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 590–592.
- [7] a) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1046–1048; b) *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, C31.
- [8] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159–2160.
- [9] Die Umsetzung zwischen **1** und **2** im Molverhältnis von 1:1 liefert das persilylierte 1,2-Diphosphapropen, (Me₃Si)₂P=P=C(SiMe₃)₂ [rubinrote Kristalle, Ausbeute: 85%]. Schmp.: 26–28 °C. – $\delta(^{31}\text{P}) = 434$, –134.5, $J(\text{P},\text{P}) = 237$ Hz].
- [10] G. Fritz, J. Z. Härrer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 185–200.
- [11] Ein 1,2-Diphosphapropenid, [Me₃Si-PPC(Ph)SiMe₃][–], konnte durch Umsetzung von **1** mit Benzoesäureethylester erhalten werden [5c].
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **4** · Li(dme)₃: [C₁₄H₃₆P₃Si₄][–][Li(dme)₃]⁺: rote Kristalle, Kristalldimensionen 0.28 × 0.40 × 0.45 mm: $M = 687.0$; orthorhomatisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $a = 15.411(1)$, $b = 20.003(2)$, $c = 12.249(3)$ Å, $V = 4342(1)$ Å³, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}_{\alpha}) = 2.55$ mm^{–1}; $T = 208$ K, $F(000) = 1496$. Auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer wurden mit Cu-K_α-Strahlung 4288 Intensitäten bis $\theta_{\max.} = 140^\circ$ gemessen, von denen 4208 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit

Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 anisotrop, die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert (Programm SHELLXL-93 [13]). Der endgültige Gütekoeffizient $wR2(F^2)$ betrug 0.188 mit einem konventionellen $R(F) = 0.064$ für 231 Parameter. Es wurde eine Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -Scans und eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Zwei DME-Moleküle sind fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404621 angefordert werden.

- [13] G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [14] Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Gaussian-92-Programmsystem (Revision G.3) durchgeführt [15].
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1993**.
- [16] A. F. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. 6-31+G*-Basisatz mit diffusen Funktionen. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294; M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [17] Die Grenzorbitale [RHF/6-31+G(d,p)] von [H₂CPPPC₂H₂][–] und [(H₂Si)₂CPPPC(SiH₃)₂][–] ergeben sich zu: HOMO (π_3 , b_1 in C_{2v}) –2.5 [–3.5] eV; HOMO-1 ($n_3(P)$, a_1 in C_{2v}) –4.1 [–4.9] eV. NBO-Analyse von [H₂CPPPC₂H₂][–] (π -Raum): C (1.31), P (0.88), P (1.68 eV).
- [18] a) R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159–2160; b) G. David, E. Niecke, M. Nieger, J. Radseck, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2191–2192.
- [19] Ein Lithium-1,2,4-triphospholenid, [Me₃Si-P(P(SiMe₃)₂C(Ph)C(Ph)P)][–], konnte bei der Cyclisierung des 1,2,4-Triphosphapentadienids erhalten werden [5c].
- [20] a) R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 957; b) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 945–946.

Reversibler Übergang von der α -Helix zur 3_{10} -Helix in einem fluoreszenzmarkierten Peptid **

Graham Hungerford, Marta Martinez-Insua, David J. S. Birch und Barry D. Moore*

Eines der Hauptziele der molekularen Elektronik ist die Synthese molekularer Systeme, die sich auf spezifische Reize hin schnell und reversibel zwischen zwei oder mehreren Zuständen „umschalten“ lassen^[1]. Idealerweise sollte zum „Schalter“ ein Übertragungsmechanismus gehören, mit dem es möglich ist, Änderungen auf molekularer Ebene auf makroskopischem Niveau zu beobachten^[2, 3]. Wir haben zur Entwicklung molekularer Schalter daher Oligopeptide eingesetzt. Bei diesen können verschiedene geometrische Zustände optisch detektiert werden, indem das Ausmaß des intramolekularen Elektronentransfers durch Fluoreszenzlösung interner Marker verfolgt wird^[2]. Unser Ziel ist die Entwicklung von Schaltern, die so eingestellt werden können, daß sie auf eine große Bandbreite von Reizen reagieren; dies sollte über die Einführung funktioneller Gruppen in die Peptidkette gelingen. Wir beschreiben nun ein neues Peptid, das sich zwischen zwei helicalen Konformationen, einer

[*] Dr. B. D. Moore, Dr. G. Hungerford, M. Martinez-Insua
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
Thomas Graham Building, 295 Cathedral Street
GB-Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
Telefax: Int. + 44/5525664
E-mail: b.d.moore@strath.ac.uk
Prof. D. J. S. Birch
Department of Physics and Applied Physics, University of Strathclyde,
Glasgow

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) gefördert. Wir danken Sharon Kelly und Nicholas Price an der University of Stirling für CD-Messungen, Fiona Donald für wertvolle Ratschläge und NovaBioChem/Calbiochem für ihre Unterstützung.