

- [1] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
- [2] J. W. J. Knapen, A. W. Van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659.
- [3] H. P. Dijkstra, P. Steenwinkel, D. M. Grove, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2186.
- [4] U. Kragl, C. Dreisbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 684–685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 642–664.
- [5] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248; b) F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Mortina, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 376; c) T. W. Smith, J. E. Kunder, D. Wychick, *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 2433.
- [6] a) D. Astruc, *New. J. Chem.* **1992**, *16*, 305; b) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 47.
- [7] a) H. A. U. Hill, D. J. Page, N. J. Walton, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *217*, 141; b) Y. Degani, A. Heller, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1285.
- [8] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
- [9] I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 62.
- [10] J.-L. Fillaut, J. Lineares, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2460.
- [11] P. Jutzi, C. Batz, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2118.
- [12] a) V. Chandrasekhar, C. G. Schmid, S. D. Burton, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1050; b) R. R. Holmes, C. G. Schmid, V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1408; c) K. C. Kumaroswamy, S. Nagabrahmanandachani, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *65*, 9.
- [13] **3**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H; CH₃), 1.54 (m, 4H; CH₂CH₂), 1.91 (m, 2H; SnCH₂), 4.14 (s, 5H; C₃H₅), 4.30 (m, 2H; C₅H₄), 4.82 (m, 2H; C₃H₄); ¹¹⁹Sn-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = –486.6 (s).
- [14] Kristallstrukturanalyse von **3** (C₉₀H₁₀₈Fe₆O₁₈Sn₆·2.57 CHCl₃): Kristallabmessungen 0.51 × 0.48 × 0.40 mm, *M_r* = 2831.96, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$; *a* = 15.786(8), *b* = 16.178(8), *c* = 24.508(12) Å, α = 91.27(2), β = 107.328(18), γ = 117.499(14)°; *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.807 Mg m^{–3}, *F*(000) = 2794; Absorptionskoeffizient 2.480 mm^{–1}. Bruker-SMART-CCD-Flächendetektor,^[19] Bruker-P4-Goniometer, Graphitmonochromator, MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å). *T* = 138(2) K. Die Intensitätsdaten, die üblicherweise 1.5 Hemisphären des reziproken Raumes abdeckten, wurden als Serien von φ-Oszillationsbildern registriert, jeweils 0.4° pro Bild und für 30 s. Der Detektor arbeitete im 512 × 512-Modus und befand sich 5.00 cm von der Probe entfernt. Die Aufnahme unabhängiger Daten war beim Erreichen von θ = 25.00° zu 97.9 % vollständig. Die Gitterkonstanten wurden aus 8192 Peaks im Bereich 3.0 < θ < 25.0° bestimmt (Kleinst-Fehlerquadrate-Methode). Die ersten 50 Bilder wurden am Ende der Datenerfassung nochmals aufgenommen und ergaben 698 Peaks. Daraus folgt eine Variation von –0.04 % während der Datenerfassung. Insgesamt wurden 69782 Reflexe im Bereich 1.50 < θ < 28.34° gemessen. Die Absorptionskorrektur wurde empirisch durchgeführt^[20] und ergab einen minimalen Transmissionsfaktor von 0.296 und einen maximalen von 0.353. Aus den gesamten Daten ergab sich ein Satz von 24235 unabhängigen Reflexen mit *R*(int) = 0.0483. Die triklinische Raumgruppe *P* $\bar{1}$ wurde auf statistische Weise bestimmt und durch nachfolgende Verfeinerung bestätigt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*²^[21] verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden zu Beginn aus der Geometrie bestimmt und dann nach einem Reiter-Modell verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Insgesamt wurden 1414 Parameter gegen 776 Restraints und 24235 Reflexe verfeinert zu *wR*(*F*²) = 0.1107 und *S* = 1.080 für *w* = 1/[σ²(*F*²) + (0.0364 *P*)² + 25.7453 *P*], mit *P* = [*F*_o² + 2 *F*_c²]/3. Abschließender *R*(*F*)-Wert 0.0431 für die 18440 beobachteten Reflexe (*F* > 4σ(*F*)). Die größte Verschiebung im abschließenden Verfeinerungszyklus betrug 0.046. Max./min. Restelextronendichte 2.122/–1.415 e Å^{–3}. Drei *n*-Butylgruppen sind fehlgeordnet, jede ist in zwei Orientierungen berücksichtigt. Drei Lösungsmittelmoleküle befinden sich in den Bereichen der fehlgeordneten Butylgruppen, sie sind ebenfalls fehlgeordnet. Ein viertes Lösungsmittelmolekül befindet sich entfernt von der Hauptgruppierung, es wurde in drei Orientierungen berücksich-
- tigt. Die Restraints wurden auf die Positions- und Auslenkungsparameter der fehlgeordneten Atome angewandt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137558“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Kohler, H. Noth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 387.
- [16] Cyclovoltammetrie- und differentielle Pulsvoltammetrie-Messungen wurden mit einem PAR-Model-273A-Polarographen durchgeführt mit einer an einen Rechner angeschlossenen Dreielektrodenanordnung (Pt-Arbeits Elektrode (Beckman), Pt-Drahtgeflecht-Gegen Elektrode und eine gesättigte Kalomelelektrode als Vergleichselektrode). Die Halbwellenpotentiale sind das Mittel der kathodischen und anodischen Spitzenpotentialwerte. Die Voltammogramme wurden in Dichlormethan aufgenommen, das 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Hilfsselektrolyt enthielt. Vorschubgeschwindigkeiten von 25 bis 200 mV s^{–1}.
- [17] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5609.
- [18] J.-L. Fillaut, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1320.
- [19] a) Datensammlung: SMART Software Reference Manual, Bruker-AXS, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA, **1994**; b) Datenreduktion: SAINT Software Reference Manual, Bruker-AXS, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA, **1995**.
- [20] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen, **1996**.
- [21] a) G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5 Reference Manual, Bruker-AXS, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA, **1994**; b) *International Tables for Crystallography, Vol. C, Tables 6.1.1.4, 4.2.6.8, and 4.2.4.2*, Kluwer, Boston, **1995**.

Molekulare Signaltransduktion durch konformative Transmission mit einem Perhydroanthracen-Transducer**

Rolf Krauss, Hans-Georg Weinig, Matthias Seydack, Jürgen Bendig und Ulrich Koert*

Signaltransduktion spielt eine wichtige Rolle in biologischen Systemen.^[1] Während viele Prozesse bei der biologischen Signaltransduktion^[2, 3] die Diffusion eines so genannten Second Messengers zum Wirkort nutzen, bietet ein molekularer Transducer, der den Rezeptor- und den Effektorteil miteinander verbindet, die Vorteile einer vorhersagbaren Signaldistanz und Signalrichtung.^[4] Wir zeigen hier, wie konformative Transmission^[5, 6] für das Design eines synthetischen Transducers genutzt werden kann.^[7] Neuartige, biokonformative Perhydroanthracene^[8] wurden synthetisiert und

[*] Prof. Dr. U. Koert, Dipl.-Chem. R. Krauss, Dipl.-Chem. H.-G. Weinig, Dipl.-Phys. M. Seydack, Doz. Dr. J. Bendig
Institut für Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, 10115 Berlin
Fax: (+49) 30-2093-7266
E-mail: koert@chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der NMR-Abteilung von Dr. C. Mügge für ihre Unterstützung.

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

erfolgreich als Signal-Transducer eingesetzt. Die konformative Transmission verläuft über einen Tripel-Ringflip.^[9]

Molekulare Signaltransduktion durch konformative Transmission führt nach Stimulation durch ein Signal zu einer Konformationsänderung auf der Rezeptorseite (Abbildung 1 a). Diese Bewegung wird durch den Transducer auf die Effektorseite übertragen, wo eine weitere Konformationsänderung zu einem lesbaren Effekt führt. Ein geeigneter Transducer sollte bikonformatives Verhalten zeigen. Die Bindung des molekularen Signals führt zu einem Umschalten von einer Konformation in die andere.^[10–13] Die beiden all-Sessel-Konformere des bikonformativen^[14, 15] *cis-anti-cis*-Perhydroanthracens sind durch einen Tripel-Ringflip^[8] ineinander überführbar. Ein tetrasubstituiertes^[9] *cis-anti-cis*-Perhydroanthracen vom Typ **1** mit zwei Rezeptorsubstituenten (rot) und zwei Effektorsubstituenten (blau) wurde als Transducer gewählt (Abbildung 1 b). Im Konformer **2** stehen die Rezeptorsubstituenten axial und die Effektorsubstituenten äquatorial. Eine chelatartige Bindung der Signalkomponente bewirkt das konformative Umschalten **2** → **3**. Im Konformer **3** haben die Rezeptorsubstituenten ihre Plätze auf äquatoriale Positionen gewechselt, und die Effektorsubstituenten befinden sich nun in axialen Positionen. Kürzlich konnten wir durch Röntgenkristallstrukturanalyse zeigen, dass ein kovalent induzierter Tripel-Ringflip **2** → **3** möglich ist.^[9]

In der Verbindung **4** wurden zwei 2,2'-Bipyridingruppen,^[16] die über Etherbindungen mit dem Perhydroanthracenkern verknüpft sind, als Rezeptorsubstituenten gewählt (Abbildung 2). Pyrengruppen wurden als Effektoren gewählt, in der Erwartung, dass zwei Pyrensubstituenten in den äquatorialen Positionen räumlich so nahe zueinander kommen können, dass im angeregten Zustand ein Excimer gebildet werden kann.^[17] Das Excimer führt zu einem Fluoreszenzsignal bei 480 nm. Dagegen sollten zwei Pyrensubstituenten in den axialen Positionen weit genug voneinander entfernt sein, um ein Monomer-Fluoreszenzsignal bei 380 nm zu liefern.

Es wurden verschiedene Referenzverbindungen für die äquatorialen und axialen Positionen der Pyren-Effektoren synthetisiert und fluoreszenzspektroskopisch analysiert (siehe Hintergrundinformationen). Die Wahl des Linkers zwischen dem Perhydroanthracen-Transducer und den Pyren-Effektoren

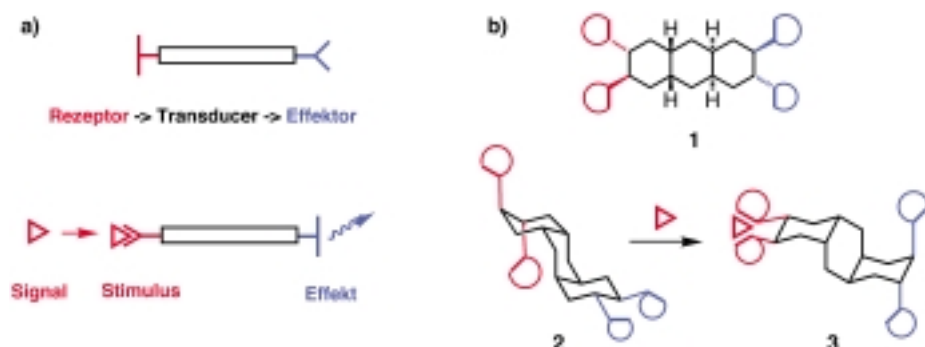


Abbildung 1. Molekulare Signaltransduktion durch konformative Transmission. a) Das Signal bewirkt eine Konformationsänderung auf der Rezeptorseite, die auf die Effektorseite übertragen wird. b) Allgemeine Struktur eines tetrasubstituierten Perhydroanthracen-Transducers **1** mit zwei Rezeptoren (rot) und zwei Effektoren (blau). Das all-Sessel-Konformer **2** geht nach Bindung der Signalkomponente durch einen Tripel-Ringflip in das all-Sessel-Konformer **3** über. Die Äquatorial-nach-axial-Änderung der Effektorsubstituenten führt zu einer lesbaren Antwort.

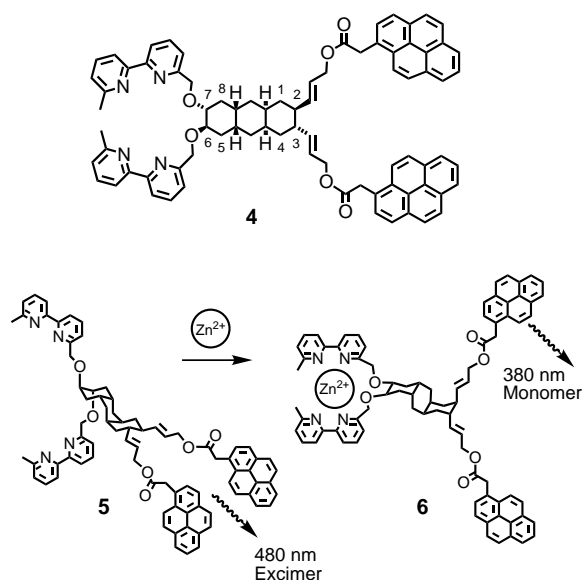


Abbildung 2. Struktur des Perhydroanthracen-Transducers **4** mit 2,2'-Bipyridin-Rezeptoren und Pyren-Effektoren. In Lösung hat **4** die Konformation **5** mit axialen 2,2'-Bipyridinsubstituenten und äquatorialen Pyrenseitenketten. Nach chelatartiger Komplexierung eines Zink(II)-Ions erfolgt ein Tripel-Ringflip im Transducer. Jetzt liegt **4** in der Konformation **6** vor. Die vorher äquatorialständigen Pyrengruppen (Excimer-Fluoreszenz bei 480 nm) wurden in axialständige umgeschaltet (Monomer-Fluoreszenz bei 380 nm).

ren erwies sich als kritisch. Ein *E*-Olefinspacer und eine Estergruppe waren nötig, um die Excimerbildung im bisaxialen Konformer weitestgehend zu unterdrücken. Die Synthese von **4** und den Referenzverbindungen basiert auf früheren Arbeiten^[9] (für präparative Details dazu sowie die spektroskopische Charakterisierung von **4** siehe Hintergrundinformationen).

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von unkomplexiertem **4** erwies sich das Konformer **5** als die einzig detektierbare Spezies. Das einzige Proton des Perhydroanthracen-Grundgerüsts von **5** mit drei großen Kopplungskonstanten *J* von 12 Hz ist H(1)_β. Die beiden äquatorialen Protonen von **5**, H(6) und H(7), zeigen drei kleine ³*J*-Kopplungskonstanten von 3–4 Hz. Das Fluoreszenzspektrum von unkomplexiertem **4** zeigt die erwartete schwache Pyren-Monomerbande um 380 nm und die starke Excimerbande bei 480 nm (Abbildung 3). Zink(II)-Ionen und Bis-2,2'-bipyridyether-Liganden können Chelatkomplexe bilden, bei denen das Zink(II)-Ion durch die beiden Bipyridinliganden und die beiden Ethersauerstoffatome sechsfach koordiniert ist.^[16] NMR-Untersuchungen des Zink(II)-Komplexes von **4** bestätigten ein konformatives Umschalten^[18] von **5** nach **6**. Nun ist H(8)_α das einzige Proton des Perhydroanthracen-Grundgerüsts von **6** mit drei großen Kopplungskonstanten *J* von 12 Hz. Die beiden axial-

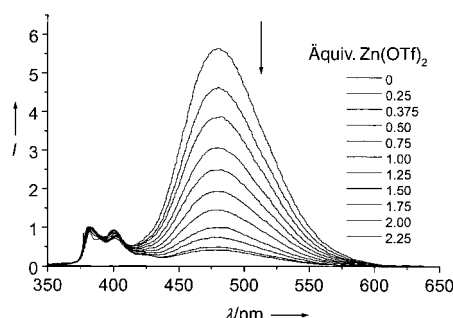
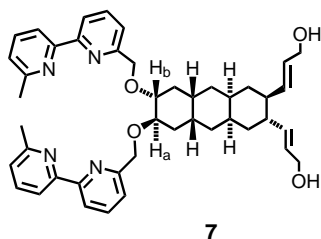


Abbildung 3. Photoantwort von **4** auf ein Zink(II)-Signal. Fluoreszenzspektren^[20] von **4** in Acetonitril/Chloroform 1:1 in Gegenwart verschiedener Mengen an Zink(II)-triflat (Anregung bei 343 nm, $c = 5.6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$). Die Fluoreszenzspektren wurden auf den Monomerpeak bei 380 nm normiert.

ständigen Protonen von **6**, H(6) und H(7), zeigen jeweils eine kleine und zwei große 3J -Kopplungskonstanten. Die Addition von Zink(II)-Ionen zu **4** führte zu einer stetigen Abnahme der Excimerbande bei 480 nm relativ zur Pyren-Monomer-Fluoreszenzbande bei 380 nm (Abbildung 3). Durch Kontrollexperimente konnten unerwünschte Wechselwirkungen zwischen Zink(II)-Ionen und den Pyreneinheiten bei den Fluoreszenzuntersuchungen ausgeschlossen werden.

Das Zinksignal verursacht eine konformative Axial-nach-äquatorial-Änderung im Rezeptorbereich, die über einen Tripel-Ringflip des Perhydroanthracens auf den Effektorbereich übertragen wird. Hier ergibt der induzierte Äquatorial-nach-axial-Flip das beobachtete Fluoreszenzsignal. Durch UV-Titration^[19] wurde die für die Induktion des Tripel-Ringflips nötige Rezeptor-Bindungsenergie bestimmt. Um Überlagerungen im Spektrum durch die Pyrenchromophore zu vermeiden, wurde **7** als Modellverbindung untersucht. Aus



der UV-Titration von **7** mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (Abbildung 4a) wurde eine Bindungsenergie von $\Delta G = 7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ in Acetonitril/Chloroform für den Komplex $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-7-(OTf)}_2$ ermittelt. Der Tripel-Ringflip von **7** bei der Zugabe von Zink(II) konnte durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsexperiment von **7** mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ nachgewiesen werden (Abbildung 4b).

Zur funktionellen Signaltransduktion ist es wichtig, den Schaltprozess reversibel zu gestalten: Nötig ist ein Einschalten und ein Ausschalten. Die Zugabe von chelatisierenden Agentien (2,2'-Bipyridin oder EDTA) zur Lösung des Zinkkomplexes **6** führte zu einer Zunahme der Pyren-Excimeremission relativ zur Monomer-Fluoreszenz. Dies ist die erwartete Photoantwort für das Ausschalten (**6** \rightarrow **5**).

Im hier beschriebenen Beispiel wurde die molekulare Signaltransduktion durch konformative Transmission an ei-

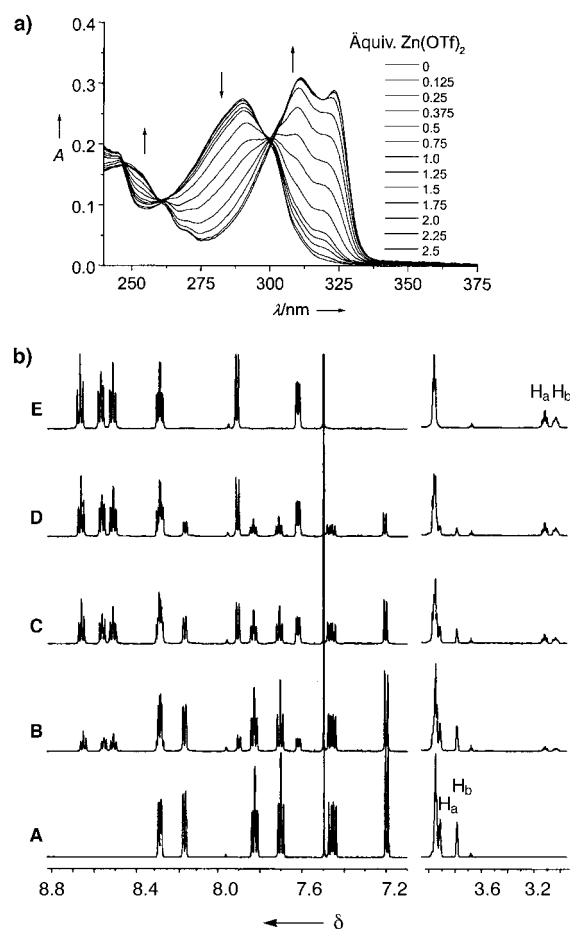


Abbildung 4. Analyse des durch Komplexbildung induzierten Tripel-Ringflips. a) UV/Vis-Titration von **7** mit Zink(II)-triflat (Acetonitril/Chloroform 1:1, $c = 8.1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$). b) $^1\text{H-NMR}$ -Titration von **7** mit Zink(II)-triflat (Acetonitril/Chloroform 1:1, $c = 2.9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). A = 0, B = 0.3, C = 0.6, D = 0.9, E = 1.1 Äquiv. Zink(II)-triflat.

nem ausgewählten Rezeptor-Effektor-Paar demonstriert. Man kann sich weitere Stimuli wie Photoisomerisierung oder einen Redoxprozess im Rezeptorbereich vorstellen. Ein interessantes Ziel zukünftiger Arbeiten könnte die induzierte Diffusion eines Ions oder Liganden im Effektorbereich sein.

Eingegangen am 5. Januar 2000 [Z14506]

- [1] G. Krauss, *Biochemie der Regulation und Signaltransduktion*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] L. B. Ray, *Science* **1999**, *284*, 755–756.
- [3] K. Hinterding, D. Alonso-Díaz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 716–780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 688–749.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] D. H. R. Barton, *Science* **1970**, *169*, 539–544.
- [6] H. Yuasa, H. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5089–5090.
- [7] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1147–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1124–1134.
- [8] P. Vanhee, B. van de Graaf, D. Tavernier, J. M. A. Baas, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 648–652.
- [9] J. Berninger, R. Krauss, H.-G. Weinig, U. Koert, B. Ziemer, K. Harms, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 875–884.
- [10] R. A. Bissel, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [11] L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 737–740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 674–678.

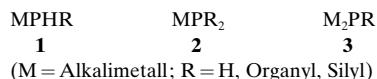
- [12] P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951–3957.
- [13] J. N. H. Reek, H. Engelkamp, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 716–722.
- [14] R. W. Hoffmann, I. Münster, *Liebigs Ann.* **1997**, 1143–1150.
- [15] A. G. De Oliveira Santos, W. Klute, J. Torode, V. P. W. Böhm, E. Cabrita, J. Runsink, R. W. Hoffmann, *New. J. Chem.* **1998**, 993–997.
- [16] A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2783–2790.
- [17] a) I. Aoki, T. Harada, T. Sakaki, Y. Kawahara, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1341–1345; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [18] M. Raban, D. L. Burch, E. R. Hortelano, D. Durocher, D. Kost, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1283–1287.
- [19] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, **1969**, S. 128.
- [20] H. Braatz, S. Hecht, H. Seifert, S. Helm, J. Bendig, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *123*, 99–108.

Lithium-, Natrium- und Kupfer(I)-supersilylphosphandiide M_2PSiR_3 : Verbindungen mit neuartigen sphärischen $(M_2P)_n$ -Gerüsten**

Nils Wiberg,* Angelika Wörner, Dieter Fenske, Heinrich Nöth, Jörg Knizek und Kurt Polborn

Professor Gerd Becker zum 60. Geburtstag gewidmet

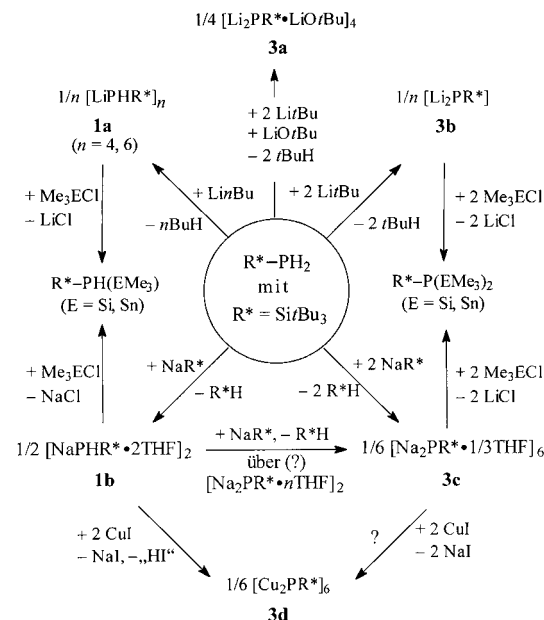
Unter den für Phosphanidierungen nutzbaren^[1] Alkalimetallphosphaniden und -diiden **1–3** sind bisher nur die – leichter löslichen und besser kristallisierbaren – Phosphanide



1 und **2** (Verhältnis M:P = 1:1) strukturell eingehend untersucht worden (siehe unten). Nachfolgend berichten wir über Synthese, Reaktionen und Strukturen einiger Phosphandiide **3** (Verhältnis M:P = 2:1) mit raumerfüllenden Supersilylresten $R = R^* = SiR_3$ ^[2] (bezüglich der strukturell aufgeklärten

Alkalimetallphosphide M_3P mit M:P = 3:1 siehe Lit. [3], bezüglich einiger Supersilylphosphanide und -diide des Typs **1** und **3** mit den zweiwertigen Metallen Mg^{2+} , Ba^{2+} und Sn^{2+} siehe Lit. [4]).

Synthesen: Donorhaltige und -freie Supersilylphosphanide **1** sind gemäß Schema 1 in einfacher Weise durch Einwirkung von Alkalimetallorganen oder -silylen auf Supersilylphosphan R^*PH_2 in Alkanen, Benzol oder Ethern zugänglich. So



Schema 1. Herstellung von Lithium-, Natrium- und Kupfer(I)-supersilylphosphandiiden (NaR* eingesetzt als $tBu_3SiNa(THF)_2$).

entstehen die hydrolyse- und luftempfindlichen Phosphanide **1a** sowie **1b** bei Raumtemperatur durch Reaktion äquimolarer Mengen R^*PH_2 und Li^+nBu^- in *n*-Pentan sowie NaR* in Tetrahydrofuran (THF; NaR* ist aufgrund seiner guten Löslichkeit in organischen Medien und seiner hohen Basizität ein ideales Natriierungsmittel). Die in heißem Benzol sowie Toluol lösliche Verbindung **1a** kristallisiert aus den erwähnten Lösungsmitteln beim Abkühlen in farblosen Quadern. Diese enthalten – laut vorläufiger Röntgenstrukturanalyse^[5] – Moleküle $[LiPHR^*]_4$ (aus C_6H_6) bzw. $[LiPHR^*]_6$ (aus $C_6H_5CH_3$). **1b** kristallisiert aus THF bei $-25^\circ C$ in farblosen Nadeln mit Baueinheiten $[NaPHR^* \cdot 2THF]_2$ (siehe Experimentelles).

Unter den Supersilylphosphandiiden **3** entstehen gemäß Schema 1 luft- und hydrolyseempfindliches **3a** durch Reaktion von R^*PH_2 in *n*-Heptan mit der doppelmolaren Menge Li^+nBu^- in Gegenwart von Li^+OtBu^- sowie luft- und hydrolyseempfindliches **3b** durch Reaktion von R^*PH_2 in Toluol mit der doppelmolaren Menge Li^+nBu^- oder Li^+tBu^- in *n*-Pentan als farblose, bei $100^\circ C$ in Toluol lösliche Pulver. Bei langsamer Abkühlung der Lösungen kristallisiert **3a** in farblosen Oktaedern, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen (siehe unten), während **3b** wieder als farbloses Pulver anfällt. Die Reaktion von **1b** mit einer äquimolaren Menge NaR* (als THF-Addukt) in Benzol führt bei $60^\circ C$ gemäß Schema 1 – wohl über dimeres Na_2PR^* (siehe

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. A. Wörner, Prof. Dr. H. Nöth,^[+] Dr. J. Knizek,^[+] Dr. K. Polborn^[+]
Department Chemie der Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49)89-2180-7865
Prof. Dr. D. Fenske^[+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Verbindungen des Siliciums, 133. Mitteilung: Supersilylverbindungen des Phosphors, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 132. Mitteilung: N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598/2*, 304; 5. Mitteilung: N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1004.