

Fortschritt auf diesem Gebiet der Computerchemie und des virtuellen Screenings führen werden.

Eingegangen am 13. April,
veränderte Fassung am 5. Juli 2000 [Z14984]

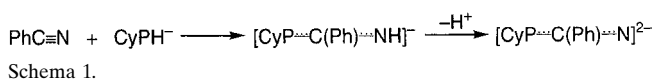
- [1] J. S. Mason, M. A. Hermsmeier, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, 3, 342–349.
- [2] I. Rechenberg, *Evolutionsstrategie*, Frommann-Holzboog, Stuttgart, **1973**.
- [3] G. Schneider, M.-L. Lee, M. Stahl, P. Schneider, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2000**, 14, 487–494.
- [4] H.-J. Böhm, D. W. Banner, L. Weber, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1999**, 13, 51–56.
- [5] Derwent World Drug Index, Version vom November 1998, Derwent Information, London, Großbritannien.
- [6] X. O. Lewell, D. B. Judd, S. P. Watson, M. M. Hann, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998**, 38, 511–522.
- [7] The Daylight Toolkit; Daylight Chemical Information Systems Inc., Irvine, CA, USA.
- [8] a) J. H. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, M.I.T. Press, Cambridge, **1975**; b) D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization & Machine Learning*, Addison-Wesley, Reading, **1989**; c) B. Levitan, S. Kauffman, *Mol. Diversity* **1995**, 1, 53–68.
- [9] a) G. Schneider, J. Schuchhardt, P. Wrede, *Biophys. J.* **1995**, 68, 434–447; b) G. Schneider, W. Schrödl, G. Wallukat, J. Müller, E. Nissen, W. Rönspack, P. Wrede, R. Kunze, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 12179–12184; c) P. Wrede, O. Landt, S. Klages, A. Fatemi, U. Hahn, G. Schneider, *Biochemistry* **1998**, 37, 3588–3593.
- [10] a) P. Willett, *Trends Biotechnol.* **1995**, 13, 516–521; b) R. C. Glen, A. W. Payne, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1995**, 9, 181–202; c) M. G. Bures, Y. C. Martin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, 2, 376–380; d) N. Saravanan, D. B. Fogel, K. M. Nelson, *Biosystems* **1995**, 36, 157–166.
- [11] a) G. Moreau, P. Broto, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 757; b) M. Wagener, J. Sadowski, J. Gasteiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7769–7775; c) S. Anzali, W. W. R. K. Mederski, M. Osswald, D. Dorsch, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 8, 11–16; d) G. Schneider, P. Wrede, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1998**, 70, 175–222.
- [12] P. Willett, J. M. Barnard, G. M. Downs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1998**, 38, 983–996.
- [13] G. Schneider, W. Neidhart, T. Giller, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3068–3070; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2894–2896.
- [14] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney, *Adv. Drug Delivery Rev.* **1997**, 23, 3–25.
- [15] N. A. Castle, S. P. Hollinshead, P. F. Hughes, J. S. Mendoza, J. W. Wilson, G. Amato, S. Beaudoin, M. Gros, G. McNaughton-Smith (Icagen Inc., Eli Lilly and Company), WO-A 98/04521, **1998**.
- [16] A. Naie, A. O. Grant, *Cardiovasc. Drugs Ther.* **1997**, 11, 149.
- [17] C. S. Lin, R. C. Boltz, J. T. Blake, M. Nguyen, A. Talento, P. A. Fischer, M. S. Springer, N. H. Sigal, R. S. Slaughter, M. L. Garcia, *J. Exp. Med.* **1993**, 177, 637–645.
- [18] M. F. Gross, N. A. Castle (Icagen Inc.), WO-A 99/37607, **1999**.
- [19] V. J. Gillet, A. P. Johnson in *Designing Bioactive Molecules – Three-dimensional Techniques and Applications* (Hrsg.: Y. C. Martin, P. Willett), ACS, Washington, **1998**, S. 149–174.
- [20] Molscript v2.1.2; P. J. Kraulis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 946.

Ein Li₁₀-Käfig mit dem Dianion [C₆H₁₁P≡C(Ph)≡N]²⁻ – Umpolung bei der Oligomerisierung eines Nitrils**

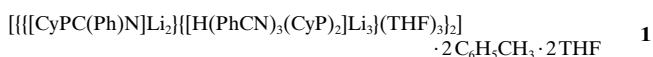
Neil Feeder, Yvonne G. Lawson, Paul R. Raithby, Jeremy M. Rawson, Alexander Steiner, Jody A. Wood, Anthony D. Woods und Dominic S. Wright*

Untersuchungen an oligomeren Imido-Alkalimetallkomplexen $[(R')RC=NLi]_n$, die durch Reaktionen von Organoalkalimetallreagentien R'M (M = Li–Cs) mit organischen Nitrilen RC≡N im Verhältnis 1:1 leicht zugänglich sind, waren von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung von Strukturmodellen zur Beschreibung einer Fülle verwandter Alkalimetallkomplexe.^[1] Im Unterschied zu den eingehend untersuchten Reaktionen von Organoalkalimetallreagentien mit Nitrilen^[1,2] ist über die analoge Addition von Alkalimetallphosphiden RR'PM an Nitrile nur wenig bekannt.^[3] Während Alkalimetallkomplexe, die Monoanionen vom Typ $[R^1P≡C(R^2)≡NR^3]^-$ enthalten, bereits synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden, gibt es unseres Wissens über Dianionen vom Typ $[R^1P≡C(R^2)≡N]^{2-}$ keine Berichte. Unser Interesse an diesen Dianionen rührt von deren möglicher Verwendung als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Hauptgruppenelement-Heterocyclen her.

Wir untersuchten daher die Reaktion von CyPHLi (Cy = C₆H₁₁) mit PhCN, der sich die Deprotonierung des intermediär entstehenden Anions $[CyP≡C(Ph)≡NH]^-$ ^[3b] mit *n*BuLi anschloss (Schema 1; siehe Experimentelles). Das Produkt



dieser Reaktionsfolge ist der Käfigkomplex **1**, der nicht nur das gewünschte Dianion $[CyP≡C(Ph)≡N]^{2-}$ enthält, sondern

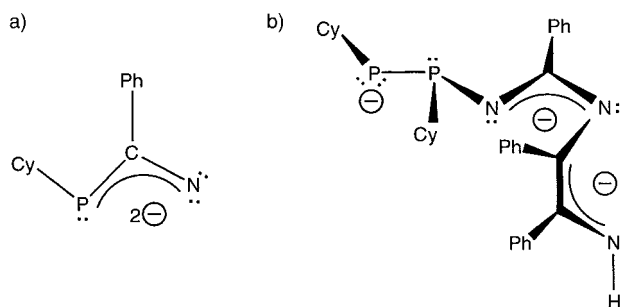


auch das Trianion $[H(PhCN)_3(CyP)_2]^{3-}$, in dem eine C–C-Bindung zwischen zwei PhCN-Molekülen geknüpft worden ist (Schema 2). Die dieser Verknüpfung zugrunde liegende Umpolung unterscheidet diese Reaktion von der gewöhnlichen Oligomerisierung von Nitrilen, bei der unter Kopf-

[*] Dr. D. S. Wright, N. Feeder, Dr. Y. G. Lawson, Dr. P. R. Raithby, Dr. J. M. Rawson, J. A. Wood, A. D. Woods
Department of Chemistry
University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB21EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336362
E-mail: dsw1000@cus.cam.ac.uk

Dr. A. Steiner
Department of Chemistry
University of Liverpool
Crown Street, Liverpool, L69 7ZD (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (N.F., Y.G.L., J.A.W., A.D.W., A.S.) und von der Royal Society (P.R.R., D.S.W.) gefördert. Wir danken Dr. John E. Davies für die Aufnahme der Kristallstrukturdaten und Duncan Howe für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.



Schema 2. Bindungsverhältnisse a) im Dianion und b) im Trianion von **1**.

Schwanz-Verknüpfung eine C-N-Bindung gebildet wird (z. B. bei der Cyclotrimerisierung von PhCN zu Triazinen oder Lithiotriazinen in Gegenwart von Organolithiumreagentien^[2b,c]). Die Bildung der C-C-Bindung im Trianion veranlasste uns zu untersuchen, ob ein Einelektronenübertragungs (SET)-Mechanismus vorliegt. Dieser sollte mit dem anionischen Mechanismus, der zur Bildung des Dianions führt, konkurrieren. Ähnliche Konkurrenzsituationen treten bei Reaktionen von Ketonen mit Grignard-Reagentien auf,^[4] und auch die Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mit einer Reihe von Lithiumamiden verlaufen über das $[\text{Ph}_2\dot{\text{C}}-\text{O}]^-$ -Radikalanion (Bildung C-C-verknüpfter Nebenprodukte).^[5] Ein weiterer Hinweis auf die mögliche Beteiligung von Radikalen an der Bildung von **1** ist die spontan auftretende und anhaltende tiefe Grünfärbung (> 2 h) der Mischung von PhCN und CyPHLi nach der Zugabe von *n*BuLi. Vor der Zugabe von *n*BuLi war die Mischung von PhCN und CyPHLi orange-farben und Elektronenspinresonanz (ESR)-inaktiv. Nach der Zugabe von *n*BuLi jedoch, deutet das ESR-Spektrum der grünen Reaktionsmischung auf ein P-zentriertes, in geringer Konzentration vorliegendes Radikal hin (Dublett, $g = 2.00$ G, $a_p = 33$ G). Dieses Radikal (oder andere, für die Detektion zu kurzlebige) könnte an der Einelektronenreduktion von PhCN beteiligt sein und die Kombination zweier $[\text{Ph}\dot{\text{C}}=\text{N}]^-$ -Radikalanionen könnte dann unter C-C-Verknüpfung zum entsprechenden Teil des Trianions in **1** führen.^[6] Ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Mischung von PhCN und CyPHLi noch ohne *n*BuLi zeigt bei Raumtemperatur nicht umgesetztes CyPHLi ($\delta = -111.9$) und $[\text{CyP}]_4$ ($\delta = -68.3$). Hauptprodukt ist jedoch $[\text{CyP}\equiv\text{C}(\text{Ph})\equiv\text{N}]^-$,^[3b] dessen chemische Verschiebung ($\delta = 59.4$) im Bereich derer verwandter Verbindungen liegt (z. B. $\delta = 34.3$ in $[\text{PhP}\equiv\text{C}(\text{Me})\equiv\text{NH}]^-$ ^[3b] und bis zu $\delta = 65.2$ in ähnlich substituierten 1-Phosphaallylanionen^[7]). Interessanterweise wird das Dianion $[\text{CyP}\equiv\text{C}(\text{Ph})\equiv\text{N}]^{2-}$ bereits im ersten Schritt der Reaktion in geringem Umfang gebildet ($\delta = 192.8$). Nach dem zweiten Schritt der Reaktion (d. h., nachdem die grüne, paramagnetische Zwischenverbindung vollständig umgesetzt worden ist) ist das Signal des Monoanions fast vollständig verschwunden und das des Dianions dominiert das Spektrum; weitere Signale bei $\delta = 38.4$ und 19.4 (Verhältnis 1:1) werden vorläufig dem P-P-Teil des Trianions von **1** zugeordnet. Aufgrund der geringen Löslichkeit von isoliertem **1** kann die Zuordnung dieser ^{31}P -NMR-Signale leider nicht bestätigt werden. Das Auftreten eines Singulets bei $\delta = 200.0$ für **1** in DMSO lässt jedoch unsere Zuordnung für das Dianion plausibel erscheinen.

Die eindeutige Charakterisierung von **1** durch NMR und Elementaranalyse wird durch den Verlust von Lösungsmittel bei der Isolierung im Vakuum erschwert. Die wahre Natur und Komplexität dieser Spezies kam daher erst nach der kristallographischen Charakterisierung zum Vorschein. Obwohl Kristalle von **1** Röntgenstrahlen nur schwach streuen, konnten die wesentlichen Strukturmerkmale des Komplexes eindeutig bestimmt werden.^[8] Die zentrosymmetrischen Moleküle von **1** bestehen aus zwei $[\text{CyP}\equiv\text{C}(\text{Ph})\equiv\text{N}]^{2-}$ -Dianionen und zwei $[\text{H}(\text{PhCN})_3(\text{CyP})_2]^{3-}$ -Trianionen, die mit zehn Li^+ -Kationen eine bemerkenswerte Käfigstruktur bilden (Abbildung 1 a). Zusätzlich liegen im Kristallgitter pro Formeleinheit zwei THF- und zwei Toluol-Moleküle vor. Die Bindungslängen des Dianions (P(1)-C(1) 1.83(1), C(1)-N(1) 1.27(1) Å) bewegen sich in derselben Größenordnung wie die in $[\text{R}^1\text{P}\equiv\text{C}(\text{R}^2)\equiv\text{NR}^3]^-$ -Monoanionen (P-C 1.75–1.79, C-N 1.30–1.35 Å^[3b-d]). Der N-C-P-Bindungswinkel im Dianion ($122.0(7)^\circ$) ist bedeutend kleiner als der des am nächsten verwandten $[\text{PhP}\equiv\text{C}(\text{Me})\equiv\text{NH}]^-$ -Monoanions ($132.0(3)^\circ$),^[3b] aber ähnlich groß wie der in Chelatkomplexen silylierter Monoanionen mit Gruppe-2-Ionen.^[3d] Die Bindungslängen des $[\text{H}(\text{PhCN})_3(\text{CyP})_2]^{3-}$ -Trianions deuten darauf hin, dass die Ladung im Wesentlichen in drei Bereichen der Kette lokalisiert ist (siehe Schema 2 b). Obwohl kürzer als für eine P-P-Einfachbindung (ca. 2.21 Å^[9]) erwartet, ist die P-P-Bindung der $[\text{CyP}]_2$ -Einheit (2.170(4) Å) ähnlich lang wie die im Anion $[\text{tBuPPrBu}(\text{H})]^-$ (2.150(5) Å),^[10] was darauf schließen lässt, dass eine negative Ladung mehr oder weniger am terminalen Phosphoratom lokalisiert ist. Eine weitere negative Ladung ist über das N(2)-C(2)-N(3)-Fragment der Kette delokalisiert, wobei die C-N-Bindungslängen dieser Einheit (C(2)-N(2) 1.32(1), C(2)-N(3) 1.35(1) Å) typisch für Amidine sind.^[11] Die dritte negative Ladung verteilt sich über die C(3)-C(4)-N(4)-Einheit, dessen C-C- (1.40(1) Å) und C-N-Bindungslängen (1.38(1) Å) denen in Azaallylkomplexen ähneln.^[12] Der langen C(3)-N(3)-Bindung (1.45(1) Å; vgl. durchschnittlich 1.35 Å für die anderen C≡N-Bindungen im Trianion) und dem kleinen Bindungswinkel an N(3) ($115.8(7)^\circ$) nach zu urteilen, scheint sich die Delokalisierung kaum über den Bereich zwischen der Amidin- und der Azaallyleinheit hinweg zu erstrecken, nicht zuletzt weil die nichtplanare Geometrie der Kette eine günstige Ausrichtung der p-Orbitale an der Nahtstelle zwischen diesen Einheiten verhindert.

Jedes der fünf Li^+ -Kationen in der asymmetrischen Einheit von **1** weist eine eigene Koordinationsphäre auf (Abbildung 1 b). Insgesamt spiegelt sich die Ladungsverteilung im Di- und im Trianion (Schema 2) in den Konnektivitäten der drei- und vierfach koordinierten Li^+ -Kationen wider. Die Koordination von Li(1) ist besonders bemerkenswert. Zusätzlich zu den Bindungen zum P(1)-Zentrum eines Dianions (2.45(2) Å^[13]) und zum Amidin-N(2)-Zentrum (1.93(2) Å) eines Trianions besteht eine Wechselwirkung zum allylischen C(3)-Atom (2.41(2) Å) sowie zum *ipso*- (C(61)) und zum *ortho*-Kohlenstoffatom (C(66)) der zugehörigen Phenylgruppe (jeweils ca. 2.52 Å).

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die nucleophilinduzierte Oligomerisierung von organischen Nitrilen nicht immer über eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung unter C-N-Bindungsbildung stattfindet. Das Vorliegen der beiden

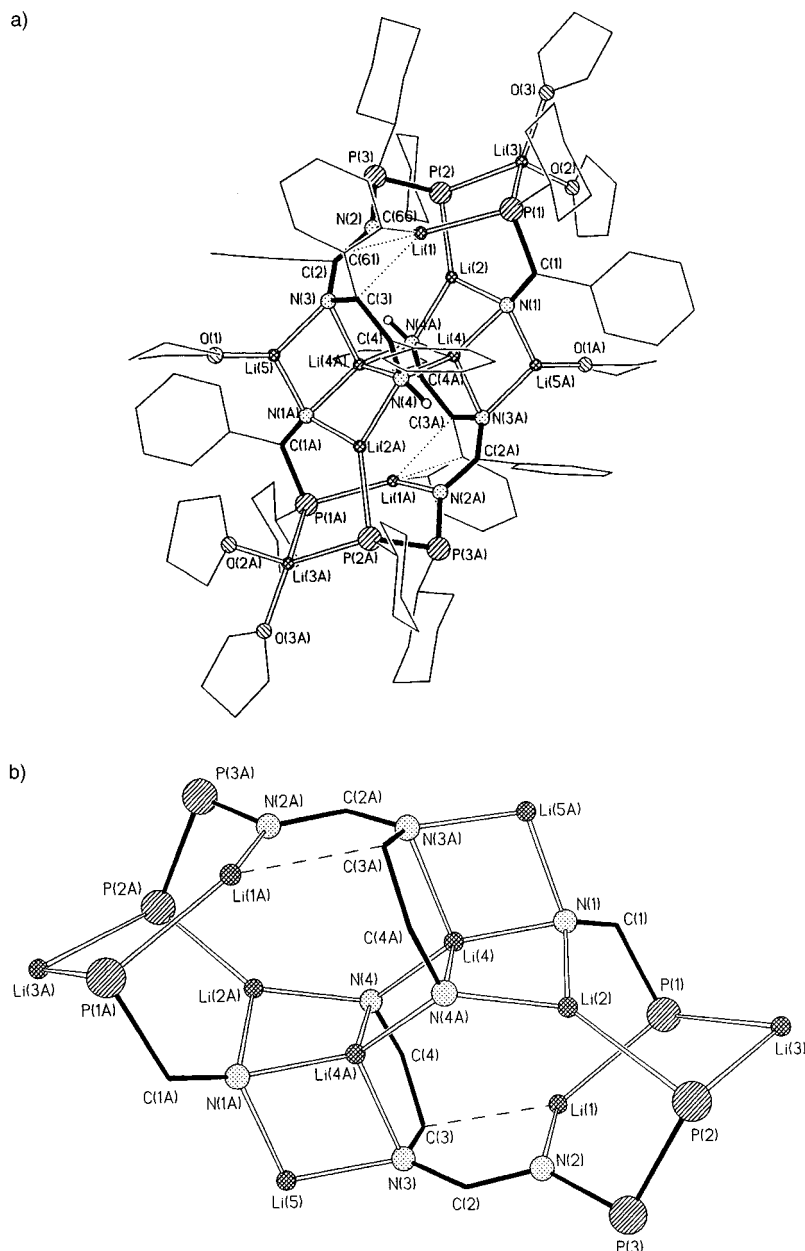


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **1** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden Wasserstoffatome (bis auf die am Ende der Triphenylphosphinkette) und im Gitter gebundene THF- und Toluol-Moleküle weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li(1)–P(1) 2.45(2), Li(1)–N(2) 1.93(2), Li(1)–C(3) 2.41(2), Li(1)–C(61,66) 2.52 Å (Mittelwert), Li(2)–N(1) 2.03(2), Li(2)–P(2) 2.50(2), Li(2)–N(4A) 2.11(2), Li(3)–P(1) 2.62(2), Li(3)–P(2) 2.58(2), Li(3)–O(2,3) 1.96 (Mittelwert), Li(4)–N(4) 2.09(2), Li(4)–N(4A) 2.06(2), Li(4)–N(1) 1.94(2), Li(4)–N(3A) 2.14(2), Li(5)–N(1A) 2.03(2), Li(5)–N(3) 2.01(2), Li(5)–O(1) 1.92(2), P(1)–C(1) 1.83(1), N(1)–C(1) 1.27(1), N(4)–C(4) 1.38(1), C(4)–C(3) 1.40(1), C(3)–N(3) 1.45(1), N(3)–C(2) 1.35(1), C(2)–N(2) 1.32(1), N(2)–P(3) 1.750(8), P(3)–P(2) 2.170(4); P(1)–C(1)–N(1) 122.0(7), N(4)–C(4)–C(3) 122.7(8), C(4)–C(3)–N(3) 118.9(8), C(3)–N(3)–C(2) 115.8(7), N(3)–C(2)–N(2) 125.2(8), C(2)–N(2)–P(3) 121.9(7), N(2)–P(3)–P(2) 102.3(3). b) Gerüststruktur von **1**, die die Konnektivitäten der Li⁺-Kationen zeigt.

verschiedenen Anionen in **1** kann der Konkurrenz von nucleophilem und SET-Mechanismus zugeschrieben werden. Weitere mechanistische Untersuchungen werden nötig sein, um den genauen Mechanismus und insbesondere die Beteiligung von Radikalen aufzuklären. Das [CyP≡C(Ph)≡N]²⁻-Dianion in **1** ist das erste strukturell charakterisierte Dianion seiner Art.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von CyPH₂ (0.93 mL, 7.0 mmol) in Toluol (10 mL) gibt man bei –78 °C *n*BuLi (4.70 mL, 7.0 mmol, 1.5 mol L^{–1} in Hexan). Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur bildet sich ein hellgelber Niederschlag von [CyP[–]Li]. Zugabe von PhCN (0.72 mL, 7.0 mmol) zur Reaktionsmischung bei –78 °C führt zu einer sofortigen Rotfärbung. Nach ca. 40 min Rühren der Mischung bei Raumtemperatur erhält man eine rotbraune Lösung mit etwas braunem Niederschlag, der sich nach Zugabe von THF (2 mL) auflöst. Wird erneut *n*BuLi (4.70 mL, 7.0 mmol, 1.5 mol L^{–1} in Hexan) bei –78 °C zugesetzt, wird die Lösung dunkelorange. Beim Erwärmen auf ca. 0 °C wird sie allmählich dunkelgrün. Nach ca. 2 h Rühren bei Raumtemperatur ist die Grünfärbung verschwunden, die letztlich erhaltene Lösung ist dunkelrot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das verbleibende glasige, rote Öl wird in Toluol (5 mL) und THF (0.5 mL) aufgenommen. Nach zweiwöchiger Lagerung der Lösung bei 5 °C erhält man kleine, hellorange-farbene Kristalle von **1**. Der Elementaranalyse und dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge enthält der im Vakuum isolierte Komplex (15 min, 10^{–1} atm) nur noch Spuren an THF und Toluol. Ausbeute 0.16–0.23 g (12–17% bezogen auf umgesetztes PhCN und den unsolvatisierten Komplex). Schmp. 225–230 °C (Zersetzung); IR (NaCl, Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3374 cm^{–1} (vw; =N–H str.), 3050–3023 (w; Aryl–C–H), 1599 (w, sh), 1594 (m), 1570 (w; C≡N str.), 1480 (s; C≡C str.), weitere Banden bei 1203 (w), 1069 (m), 1037 (s), 885 (m), 831 (m), 782 (s), 764 (vs) und 719 (vs) (setzt man **1** der Luft aus, nimmt die Intensität der =N–H-Schwingungsbande zu und eine Li–OH-Streckschwingungsbande tritt bei 3678 cm^{–1} auf); ¹H-NMR (400.13 MHz, [D₆]DMSO, +25 °C): δ = 8.0–7.0 (überlappendes m, 20H, Ph), 1.70–0.90 (überlappendes m, 33H, Cy); Elementaranalyse (%): ber. für unsolvatisiertes **1**: C 70.0, H 6.7, N 7.1; gef.: C 68.5, H 6.2, N 8.0. **Warnung:** Bei Kontakt mit Säuren entzündet sich **1** spontan; daher konnte auch keine Phosphoranalyse erhalten werden.

Eingegangen am 25. Mai,
veränderte Fassung am 14. August 2000 [Z15175]

- [1] a) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47; b) R. E. Mulvey, *Chem. Rev.* **1991**, 20, 167.
- [2] Neuere Beiträge: a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1699; b) D. R. Armstrong, W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 608; c) D. R. Armstrong, K. W. Henderson, M. MacGregor, R. E. Mulvey, M. J. Ross, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 79; d) R. P. Davies, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Organometallics* **1997**, 16, 2223.
- [3] a) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 47; b) K. Paasch, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2369; c) G. Becker, G. Ditten, K. Hübner, K. Merz, M. Niemeyer, N. Seidler, M. Westermann, *Organosilicon Chemistry II; From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weiss), VCH, Weinheim, **1996**, S. 161; d) M. Westerhausen, W. H. Diger, W. Scharz, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 521.
- [4] Allgemeine Einführung: E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 545.
- [5] E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4355.

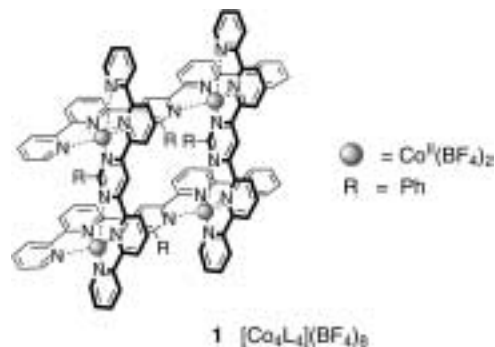
- [6] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis; Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. E. Baldwin), Pergamon, Oxford, **1986**, S. 260.
- [7] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989.
- [8] Kristallstrukturdaten von **1**: $C_{69}H_{94}N_4Li_5N_4O_4P_3$, $M_r = 1171.09$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $a = 19.1160(10)$, $b = 33.3740(10)$, $c = 21.4540(10)$ Å, $V = 13687.2(10)$ Å³, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.135\text{mm}^{-1}$, $T = 220(2)$ K. Die Daten wurden auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer gesammelt. Von den insgesamt 8873 gesammelten Reflexen, waren 4692 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.043$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren (volle Matrix) gegen F^2 verfeinert. Für die leichten Atome wurden isotrope Temperaturfaktoren benutzt (da das Streuvermögen des Kristalls nur schwach war und nur ein vergleichsweise schlechter Datensatz erhalten werden konnte). $R1 = 0.096$ [$I > 2\sigma(I)$] und $wR2 = 0.265$ (alle Daten).^[14] Alle vier Kohlenstoffatome des an Li(5) gebundenen THF-Moleküls sind fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren 0.5). Das IR-spektroskopisch nachgewiesene Wasserstoffatom an N(4) wurde in der letzten Differenzkarte gefunden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144824“ 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).
- [9] R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6424, zit. Lit.
- [10] M. A. Beswick, A. D. Hopkins, L. C. Kerr, M. E. G. Mosquera, P. R. Raithby, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1998**, 1527.
- [11] Siehe z. B.: J. Barker, D. Barr, N. D. R. Barnett, W. Clegg, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, P. R. Raithby, S. M. Hodgson, J. A. K. Howard, M. Kilner, C. W. Lehmann, I. Lopez-Solera, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 951, zit. Lit.
- [12] Das der Azaallyleinheit in **1** am nächsten kommende Anion ist $[CH_2=C(tBu)NH]^-$: D. R. Armstrong, M. MacGregor, R. E. Mulvey, D. Reed, S. A. Quinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3431.
- [13] Diese P-Li-Bindung ist bemerkenswert kurz; üblicherweise sind P-Li-Bindungen ca. 2.6 Å lang: M. A. Beswick, D. S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson, C. E. Housecroft), Pergamon, Oxford, **1994**, Kap. 1, S. 1, zit. Lit.
- [14] SHELXTLPC, Version 5.03, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, **1994**.

Molekulare Spezies mit mehreren Ladungszuständen: elektrochemische Reduktion eines Co^{II} -[2 × 2]-Gitterkomplexes durch 11 Elektronen in 10 reversiblen Stufen**

Mario Ruben, Esther Breuning, Jean-Paul Gisselbrecht* und Jean-Marie Lehn*

Die Suche nach Speichermedien mit hoher Informationsdichte führt zu einem wachsenden Interesse an multistabilen Molekülen.^[1] Multistabilität kann durch verschiedene Methoden unter Nutzung intrinsischer Moleküleigenschaften wie Spinzustand,^[2] Konformation^[3] oder Redoxzustand^[4] erreicht werden. So haben Fullerene und Nanoröhren angesichts ihres außergewöhnlichen elektrochemischen Verhaltens (reversible Eielektronenreduktionen und Halbleitereigenschaften) und der daraus erwachsenden Möglichkeiten zum Aufbau neuartiger Materialien und elektronischer Funktionseinheiten viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[5] Mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit unterschiedlichen Redoxzuständen sind ebenfalls sehr attraktive Kandidaten für die Entwicklung mehrstufiger elektronischer Systeme. So gehen beispielsweise polynucleare Metallkomplexe mit Polypyridinliganden mehrere reversible Mehrelektronenschritte ein.^[6]

Wir haben vor kurzem eine neue Klasse mehrkerniger Metallkomplexe mit polypyridinähnlichen Liganden des M_4^{II} -[2 × 2]-Gittertyps ($M = \text{Übergangsmetall}$) beschrieben,^[7, 8] die eine Reihe interessanter struktureller^[7] sowie physikochemischer (elektrochemischer^[7a] und magnetischer^[9]) Eigenschaften aufweisen. Hier berichten wir über die außergewöhnlichen elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften eines speziellen Vertreters dieser Familie, des



[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. M. Ruben, E. Breuning
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
ISIS – Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 388-411020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

Dr. J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide
UMR 7512, CNRS – Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 388-611553
E-mail: gissel@chimie.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD; Postdoktorandenstipendium an M.R.) sowie vom Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie (E.B.) gefördert. Besonderer Dank gilt Dr. Eliseo Ruiz für die Durchführung der theoretischen Rechnungen und für hilfreiche Diskussionen.