

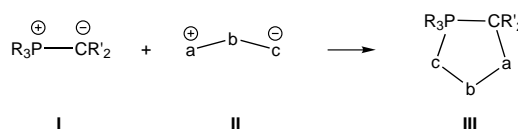
- [6] A. Stratmann, T. Acker, A. M. Burger, K. Amann, W. Risau, K. H. Plate, *Int. J. Cancer* **2001**, *91*, 273–282.
- [7] S. A. Stacker, C. Caesar, M. E. Baldwin, G. E. Thornton, R. A. Williams, R. Prevo, D. G. Jackson, S. Nishikawa, H. Kubo, M. G. Achen, *Nat. Med.* **2001**, *7*, 186–191.
- [8] M. Skobe, T. Hawighorst, D. G. Jackson, R. Prevo, L. Janes, P. Velasco, L. Riccardi, K. Alitalo, K. Claffey, M. Detmar, *Nat. Med.* **2001**, *7*, 192–198.
- [9] P. Lin, J. A. Buxton, A. Acheson, C. Radziejewski, P. C. Maisonpierre, G. D. Yancopoulos, K. M. Channon, L. P. Hale, M. W. Dewhirst, S. E. George, K. G. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 8829–8834.
- [10] J. Dreves, I. Hofmann, H. Hugenschmidt, C. Wittig, H. Madjar, M. Muller, J. Wood, G. Martiny-Baron, C. Unger, D. Marme, *Cancer Res.* **2000**, *60*, 4819–4824.
- [11] D. H. Boschelli, *Drugs Future* **1999**, *24*, 515–537.
- [12] Siehe z. B. G. Bold, K.-H. Altmann, J. Frei, M. Lang, P. W. Manley, P. Traxler, B. Wietfeld, J. Brüggen, E. Buchdunger, R. Cozens, S. Ferrari, P. Furet, F. Hofmann, G. Martiny-Baron, J. Mestan, J. Rösel, M. Sills, D. Stover, F. Acemoglu, E. Boss, R. Emmenegger, L. Lässer, E. Masso, R. Roth, C. Schlachter, W. Vetterli, D. Wyss, J. M. Wood, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2310–2323, zit. Lit.
- [13] Bei der Entwicklung von Ick-Inhibitoren wurden auch Tie-2-Inhibitoren gefunden: a) L. D. Arnold, D. J. Calderwood, R. W. Dixon, D. N. Johnston, J. S. Kamens, R. Munschauer, P. Rafferty, S. E. Ratnofsky, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2167–2170; b) A. F. Burchat, D. J. Calderwood, G. C. Hirst, N. J. Holman, D. N. Johnston, R. Munschauer, P. Rafferty, G. B. Tometzki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2171–2174; VEGFR-3: V. Kirkin, R. Mazitschek, J. Krishnan, A. Steffen, J. Waltenberger, M. S. Pepper, A. Giannis, J. P. Sleeman, *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 5530–5540.
- [14] a) D. Brohm, S. Metzger, A. Bhargava, O. Müller, F. Lieb, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 319–323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 307–311; b) R. Breinbauer, I. Vetter, H. Waldmann, *Angew. Chem./Angew. Chem. Int. Ed.*, im Druck.
- [15] P. Stahl, L. Kissau, R. Mazitschek, A. Huwe, P. Furet, A. Giannis, H. Waldmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11586–11593. Weitere Einzelheiten zur Synthese der in dieser Arbeit beschriebenen Nakijichinon-Analoga können von den Autoren (H.W.) angefordert werden.
- [16] a) D. J. Slamon, G. M. Clark, S. G. Wong, W. J. Levin, A. Ullrich, W. L. McGuire, *Science* **1987**, *235*, 177–182; b) R. M. Hudziak, A. Ullrich, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 24109–24115; c) E. M. Dobrusin, D. M. Fry, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1992**, *27*, 169–178.
- [17] C. Heldin, L. Rönstrand in *Oncogenes and Tumor Suppressors* (Hrsg.: G. Peters, K. Vousden), Oxford University Press, Oxford, **1997**, S. 62.
- [18] M. J. Ellis, S. Jenkins, J. Hanfelt, M. E. Redington, M. Taylor, R. Leek, K. Siddle, A. Harris, *Breast Cancer Res. Treat.* **1998**, *52*, 175–184.
- [19] A. Grothey, W. Voigt, C. Schober, T. Muller, W. Dempke, H. J. Schmoll, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1999**, *125*, 166–173.
- [20] a) M. Mohammadi, J. Schlessinger, S. R. Hubbard, *Cell* **1996**, *86*, 577–587; b) M. Mohammadi, G. McMahon, L. Sun, C. Tang, P. Hirth, B. K. Yeh, S. R. Hubbard, J. Schlessinger, *Science* **1997**, *276*, 955–960; c) M. Mohammadi, S. Froum, J. M. Hamby, M. C. Schroeder, R. L. Panek, G. H. Lu, A. V. Eliseenkova, D. Green, J. Schlessinger, S. R. Hubbard, *EMBO J.* **1998**, *17*, 5896–5904.
- [21] L. M. Shewchuk, A. M. Hassell, B. Ellis, W. D. Holmes, R. Davies, E. L. Horne, S. H. Kadwell, D. D. McKee, J. T. Moore, *Structure* **2000**, *6*, 1105–1113.
- [22] B. R. Brooks, R. E. Brucoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187–217.
- [23] A. Sali, T. L. Blundell, *J. Mol. Biol.* **1993**, *234*, 779–815.
- [24] a) G. Vriend, *J. Mol. Graph.* **1990**, *8*, 52–56; b) R. W. W. Hooft, G. Vriend, C. Sander, E. E. Abola, *Nature* **1996**, *381*, 272.
- [25] WitnotP ist eine von A. Widmer, Novartis AG, entwickelte Molecular-Modeling-Software. Sie wurde hauptsächlich als graphische Schnittstelle für die Erstellung von Dateien für CHARMM-Minimierungen und von Bildern verwendet.
- [26] M. A. Marti-Renom, A. C. Stuart, A. Fiser, R. Sanchez, F. Melo, A. Sali, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2000**, *29*, 291–325.
- [27] B. Morgenstern, *Bioinformatics* **1999**, *15*, 211–218.

## Intramolekulare [3+2]-Cycloaddition eines Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes an die P-Phenylgruppe eines Wittig-Ylides\*\*

Nils Hoffmann, Peter G. Jones und Rainer Streubel\*

Professor Masaaki Yoshifuji zum 60. Geburtstag gewidmet

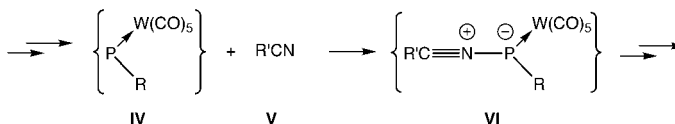
Wittig-Ylide<sup>[1,2]</sup> des Typs  $R_3P=CR'_2$  **I** zählen zu den meistverwendeten und daher am besten untersuchten Phosphorverbindungen in der Organischen Synthese. So sind z. B. Cycloadditionen von **I** mit 1,3-Dipolen **II** klassische Reaktionen der Heterocyclenchemie. In der Regel verlaufen solche Reaktionen glatt und führen zu Phosphor(v)-Fünfringheterocyclen **III** (Schema 1).<sup>[1]</sup> Bislang sind weder Cycloadditionen an eine P-gebundene Phenylgruppe der Wittig-Ylide, in denen Erstere als  $2\pi$ -Cycloadditionskomponente reagiert, noch solche an andere Benzol-Derivate bekannt.<sup>[3]</sup> Cyclo-metallierungen von P-Phenyl-Wittig-Ylid-Derivaten sind hingegen bekannt, wenn auch selten, und wurden z. B. bei Reaktionen mit Zirkonium-<sup>[4]</sup> und Platin-Komplexen<sup>[5]</sup> beschrieben.



Schema 1. Cycloaddition von Wittig-Yliden mit 1,3-Dipolen (R, R' = beliebige organische Substituenten; a, b, c = Elementorganylfragmente).

Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe **VI**, deren intermediäres Auftreten wir durch Abfangreaktionen nachweisen konnten,<sup>[6]</sup> sind mittlerweile ein etabliertes 1,3-Dipolsystem in der Heterocyclenchemie.<sup>[7–9]</sup> Vor kurzem fanden wir mit der 1,1-Addition von elektrophilen terminalen Phosphandiyl-Komplexen **IV** an Nitrile **V** durch die Verwendung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen<sup>[10,11]</sup> einen weiteren Zugang zu **VI** (Schema 2), sodass das präparative Potential von **VI** deutlich vergrößert werden konnte.

Wir suchen seit einiger Zeit nach Möglichkeiten, zu kinetisch stabilisierten Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen zu gelangen, um deren Eigenschaften studieren zu können.



Schema 2. Bildung von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen durch 1,1-Addition von elektrophilen terminalen Phosphandiyl-Komplexen mit Nitrilen (R, R' = beliebige organische Substituenten).

[\*] Prof. Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. N. Hoffmann, Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)  
Fax: (+49) 531-391-5387  
E-mail: r.streubel@tu-bs.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danken wir Andreas Weinkauf.



fachbindung (der Standardwert einer  $C_{sp^3}-P^{III}$ -Einfachbindung beträgt 1.855 Å) und weicht damit von dem P1-C34-Abstand in **6b** (1.851(5) Å) ab.<sup>[22]</sup> Das tricyclische Ringsystem in **5** hat in etwa die Form einer flachen Schüssel, wobei das C35-Atom als tiefster Punkt des Ringgerüsts 0.5 Å von der Ebene C13-C30-C34 entfernt ist. Die Pentacarbonylwolfram-Gruppe ist *endo*-ständig an P1 gebunden.

## Experimentelles

Herstellung des Komplexes **5**: 0.62 g (1 mmol) **1** und 0.38 g (1 mmol) **2**, gelöst in 6 mL Toluol, wurden unter Rühren ca. 120 min auf 75 °C erhitzt. Das Reaktionsende wurde durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Lösung wurde im Vakuum (ca. 0.1 mbar) bis zur Trockene eingengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie getrennt (SiO<sub>2</sub>, –15 °C, Petrolether:Diethylether = 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Diethylether bei –20 °C wurde **5** in Form gelber Kristalle erhalten. Ausb.: 0.48 g (51 %), Schmp.: 61 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (200.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ext. TMS): δ = 0.01 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>), 0.19 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>), 0.26 (s, 9H; SiMe<sub>3</sub>), 1.73 (d, <sup>2</sup>J(P,H) = 10.0 Hz, 1H; CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.37 (m, 1H; CH), 3.60 (dd, <sup>2</sup>J(P,H) = 17.0, <sup>4</sup>J(P,H) = 6.4 Hz, 1H; CH), 6.10 (m, 2H; sp<sup>2</sup>-CH), 6.34 (m, 1H; sp<sup>2</sup>-CH), 7.35 (m, 4H; Ph), 7.60 (m, 4H; Ph), 7.86 (m, 2H; Ph); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ext. TMS): δ = 0.9 (d, J(P,C) = 2.4 Hz; SiMe<sub>3</sub>), 2.4 (d, J(P,C) = 2.6 Hz; SiMe<sub>3</sub>), 2.5 (s; SiMe<sub>3</sub>), 30.3 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 13.3 Hz; CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 39.7 (m br; PCCN), 50.5 (dd, J(P,C) = 22.1, J(P,C) = 15.3 Hz; CHP), 54.2 (dd, J(P,C) = 75.7, J(P,C) = 18.5 Hz; CHP), 120.2 (dd, J(P,C) = 12.8, J(P,C) = 8.5 Hz; sp<sup>2</sup>-CH), 124.1 (pt, J(P,C) = 4.3 Hz; sp<sup>2</sup>-CH), 125.1 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 86.5, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.9 Hz; sp<sup>2</sup>-CP), 125.3 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 88.8 Hz; *ipso*-Ph), 126.2 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 80.4 Hz; *ipso*-Ph), 128.9 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 12.8 Hz; *m*-Ph), 129.2 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 12.0 Hz; *m*-Ph), 130.1 (pt, J(P,C) = 3.6 Hz; sp<sup>2</sup>-CH), 132.5 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 10.6 Hz; *o*-Ph), 132.6 (d, <sup>4</sup>J(P,C) = 4.4 Hz; *p*-Ph), 133.2 (d, <sup>4</sup>J(P,C) = 3.1 Hz; *p*-Ph), 134.0 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 11.2 Hz; *o*-Ph), 183.6 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 16.4, <sup>2</sup>J(P,C) = 10.7 Hz; PCCN), 198.9 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 7.9 Hz; *cis*-CO), 202.5 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 23.4 Hz; *trans*-CO); <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR (81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ext. 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): 46.4 (d, <sup>4</sup>J(P,P) = 5.1 Hz; PPh<sub>3</sub>), 159.8 (d, <sup>1</sup>J(W,P) = 260.9 Hz; PW).

Eingegangen am 9. November 2001 [Z18194]

- [1] O. I. Kolodiazni, *Phosphorus-Ylides*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [2] Zur Diskussion der Bindungssituation von **1** und der Formelschreibweise siehe Lit. [1].
- [3] Siehe jedoch Beispiele für Möglichkeiten einer zusätzlichen Aktivierung: a) reduktiv induzierte Dimerisierung von Komplex-gebundenem Benzol in  $[\mu^6-(C_6H_6)Mn(CO)_3]^+$ : R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8961; b) [4+1]-Selbstaddition von Aryl(arylimino)phosphanen: E. Niecke, M. Link, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2635.
- [4] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 687.
- [5] G. Erker, P. Czisch, R. Benn, A. Rufinska, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 101.
- [6] R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492.
- [7] H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542.
- [8] G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, U. Schiemann, R. Streubel, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1659.
- [9] R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475.
- [10] R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.
- [11] R. Streubel, U. Schiemann, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3175.
- [12] R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.
- [13] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 79.
- [14] R. Streubel, N. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [15] M. J. van Eis, C. M. D. Komen, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, M. Lutz, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1547.
- [16] F. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, *Adv. Strain. Org. Chem.* **1993**, *3*, 185.
- [17] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3413.
- [18] **5**: MS (pos. FAB (NBA), <sup>184</sup>W): *m/z* (%): 888 (20) [*M*<sup>+</sup>+H], das ermittelte Isotopenmuster stimmt mit dem simulierten überein.
- [19] Kristallstruktur von **5** (C<sub>35</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>W): triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *a* = 10.9277(12), *b* = 13.3245(16), *c* = 13.7618(16) Å,  $\alpha$  = 90.325(6),  $\beta$  = 91.388(6),  $\gamma$  = 103.281(6)°, *V* = 1934.9 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *m* = 5.0 mm<sup>–1</sup>, *T* = –140 °C. Ein Kristall (gelbe Tafel, ca. 0.1 × 0.1 × 0.03 mm) wurde in einem Perfluoropolyetheröl bei –140 °C auf einem Bruker-SMART-1000-CCD-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden bis  $2\theta_{\max}$  = 52° gesammelt (*M*<sub>0Kα</sub>). Von insgesamt 24130 Reflexen waren 7889 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.073). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur (SADABS) wurde die Struktur mit der Schweratom-Methode gelöst und mit voller Matrix sowie dem Kleinst-Fehler-quadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert (G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany)). Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell oder als starre Methylgruppen verfeinert. Endgültiger *wR2* = 0.0808 basierend auf *F*<sup>2</sup> für alle Daten, konventioneller *R*(*F*)-Wert *R*<sub>1</sub> = 0.042, 433 Parameter, *S* = 0.922, max.  $\Delta\rho$  = 1.861/–1.953 e Å<sup>–3</sup>. CCDC-173084 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [20] R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3997.
- [21] H. Wilkens, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **2000**.
- [22] F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.

## Ein *trans*-Platin(II)-Komplex als Einzelmolekülisolator\*\*

Marcel Mayor,\* Carsten von Hänisch,  
Heiko B. Weber,\* Joachim Reichert und  
Detlef Beckmann

Der Einsatz von Einzelmolekülen als kleinste vorstellbare Bausteine in elektronischen Schaltkreisen wäre ein enormer Miniaturisierungsschritt. Dieses visionäre Konzept der „molekularen Elektronik“ geht auf theoretische Überlegungen in den 70er Jahren zurück.<sup>[1]</sup> Für die weitere Entwicklung von solchen elektronischen Schaltkreisen ist ein tief greifendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und physikalischen Eigenschaften von Einzelmolekülen notwendig.<sup>[2]</sup> Mit diesen Zusammenhängen befassten sich zahlreiche Studien, die auf elektrochemischen und/oder

[\*] Dr. M. Mayor, Dr. H. B. Weber, Dr. C. von Hänisch, J. Reichert, Dr. D. Beckmann  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Institut für Nanotechnologie  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 7247-82-6369  
E-mail: marcel.mayor@int.fzk.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Strategiefonds der Helmholtz-Gemeinschaft gefördert.