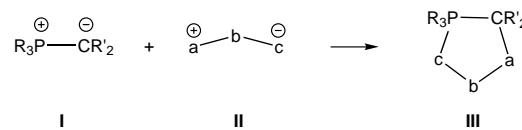


- [6] A. Stratmann, T. Acker, A. M. Burger, K. Amann, W. Risau, K. H. Plate, *Int. J. Cancer* **2001**, *91*, 273–282.
- [7] S. A. Stacker, C. Caesar, M. E. Baldwin, G. E. Thornton, R. A. Williams, R. Prevo, D. G. Jackson, S. Nishikawa, H. Kubo, M. G. Achen, *Nat. Med.* **2001**, *7*, 186–191.
- [8] 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. Dreys, 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 lck-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. Kirklin, 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. Rönnstrand in *Oncogenes and Tumor Suppressors* (Hrsg.: G. Peters, K. Vousden), Oxford University Press, Oxford, **1997**, S. 62.
- [18] M. J. Ellis, S. Jenkins, J. Hanfert, M. E. Redington, M. Taylor, R. Leek, K. Siddle, A. Harris, *Breast Cancer Res. Treat.* **1998**, *52*, 175–184.
- [19] A. Grotzky, W. Voigt, C. Schober, T. Müller, W. Dempke, H. J. Schmoll, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1999**, *125*, 166–173.
- [20] 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. Bruccoleri, 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] WitnolP 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 Nitriliumporphosphoran-Ylid-Komplexes an die P-Phenylgruppe eines Wittig-Ylides**

Nils Hoffmann, Peter G. Jones und Rainer Streubel*
Professor Masaaki Yoshifuji zum 60. Geburtstag gewidmet

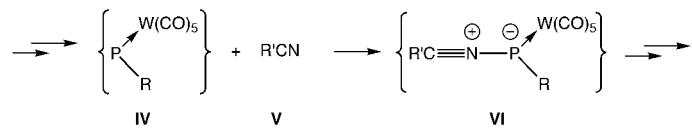
Wittig-Ylide^[1, 2] des Typs $R_3PCR'_2$ **I** zählen zu den meistverwendeten und daher am besten untersuchten Phosphorverbindungen in der Organischen Synthese. So sind z.B. Cycloadditionen von **I** mit 1,3-Dipolen **II** klassische Reaktionen der Heterocyclenchemie. In der Regel verlaufen solche Reaktionen glatt und führen zu Phosphor(v)-Fünfringheterocyclen **III** (Schema 1).^[1] Bislang sind weder Cycloadditionen an eine P-gebundene Phenylgruppe der Wittig-Ylide, in denen Erstere als 2π -Cycloadditionskomponente reagiert, noch solche an andere Benzol-Derivate bekannt.^[3] Cycloadditionen von *P*-Phenyl-Wittig-Ylid-Derivaten sind hingegen bekannt, wenn auch selten, und wurden z.B. bei Reaktionen mit Zirconium-^[4] und Platin-Komplexen^[5] beschrieben.



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

Nitriliumporphosphoran-Ylid-Komplexe **VI**, deren intermediäres Auftreten wir durch Abfangreaktionen nachweisen konnten,^[6] sind mittlerweile ein etabliertes 1,3-Dipolsystem in der Heterocyclenchemie.^[7–9] 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^[10, 11] 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 Nitriliumporphosphoran-Ylid-Komplexen zu gelangen, um deren Eigenschaften studieren zu können.



Schema 2. Bildung von Nitriliumporphosphoran-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.

Geeignet sind hierfür z. B. Wittig-Ylid-Derivate, die über eine Nitrilfunktion am Ylid-Kohlenstoffatom verfügen. Aufgrund ihrer variablen stereoelektronischen Eigenschaften sind sie viel versprechende Reaktionspartner für **IV** bei 1,1-Additionen. Überraschenderweise erhielten wir jedoch durch Erwärmen des 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes **1**^[12] in Gegenwart des Wittig-Ylid-Derivates **2**^[13] in Toluol diastereoselektiv den neuen Tricyclus **5**, dessen Bildung durch eine [3+2]-Cycloaddition des intermediär gebildeten 1,3-Dipols **4** an eine Phenylgruppe von **2** erklärt werden kann (Schema 3). Die ³¹P-NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsverlaufes lässt die Bildung und Abnahme eines weiteren Produktes erkennen ($\delta = 22.3$ (d, $J(P,P) = 10.8$, $^1J(W,P) = 243.9$ Hz) und $\delta = -0.7$ (d)). Leider konnten wir dieses Produkt wegen seines geringen Anteils am Produktgemisch nicht charakterisieren. Der Einsatz anderer Ylid-C-substituierter Triorganosilyl-Derivate von **2**, die sterisch anspruchsvoller sind, erhärtet unsere Deutung einer primär ablaufenden 1,1-Addition: In diesen Fällen wurde ebenfalls das gleiche tricyclische Ringsystem wie in **5** gebildet.^[14] Die Resultate sind auch insofern interessant, als bereits über Reaktionen anderer Benzol-Derivate mit μ^1 - und μ^2 -Phosphandiyl-Komplexen berichtet wurde. Während im ersten Fall ein [5]Metacyclophan^[15] als 4 π -Cycloadditionskomponente^[16] reagierte, nahm im zweiten Fall die Phenylgruppe des Benzonitrils an einer komplizierten Reaktionsabfolge (C-H-Aktivierung und Cyclisierung) teil^[17] – das aromatische 6 π -Elektronensystem blieb dabei intakt.

Die Konstitution des Komplexes **5** folgt zweifelsfrei aus den NMR- und MS-Daten.^[18] Weiterhin wurde die Molekülstruktur im Festkörper (Abbildung 1) durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[19] bestimmt. Dass in Lösung der Tricyclus **5** und nicht etwa der zu **5** isomere Nitriliumporphosphor-Ylid-Komplex **4** vorliegt, ist aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ersichtlich: Es treten zwei Signale der beiden vierfach koordinierten Kohlenstoffatome des ehemaligen Phenylrings bei $\delta = 54.2$ und 50.5 auf. Die Zuordnung ist wegen der unterschiedlichen Kopplungskonstanten problemlos möglich; sie betragen für das an das 1,2-Azaphospholen-Phosphoratom gebundene Kohlenstoffatom 75.7 und 13.2 Hz. Die ¹³C{¹H}-NMR-Daten des 1,2-Azaphospholen-Strukturelementen von **5** stimmen weitgehend mit den Daten anderer Verbindungen dieser Substanzklasse, z. B. dem 3,3',4,4'-Tetracyano-1,2-azaphospholen-Wolfram-Komplex **6a**,^[20] überein. Überraschend

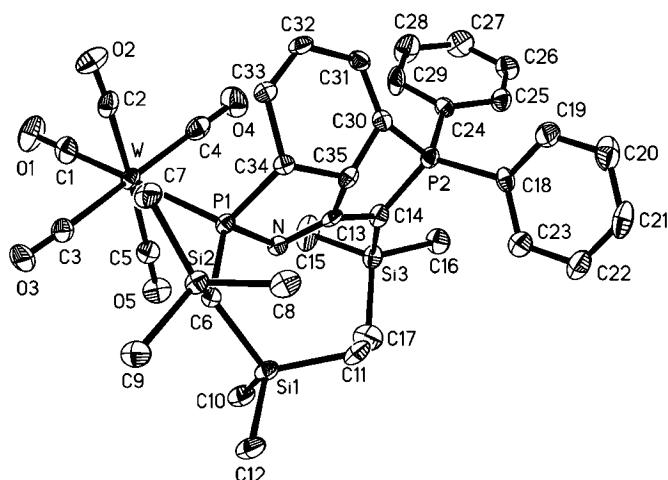
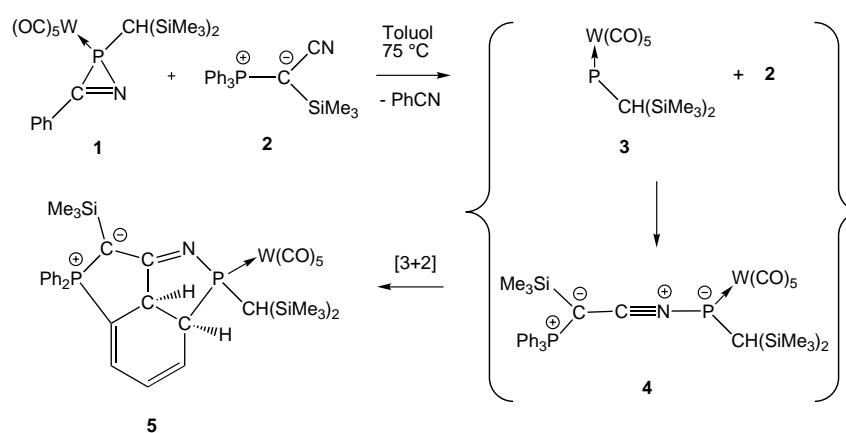


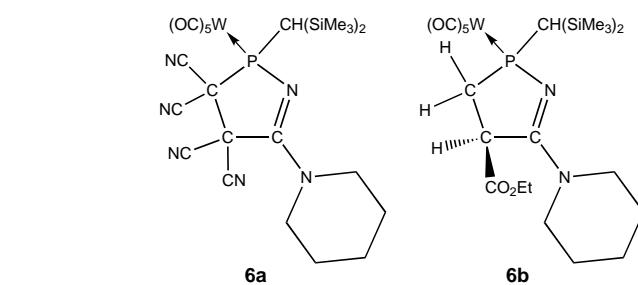
Abbildung 1. Struktur von **5** im Kristall (die Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthalts wahrscheinlichkeiten wieder; Wasserstoffatome sind wegen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: W-P1 2.5172(15), P1-C6 1.846(6), P1-N 1.693(4), P1-C34 1.903(6), C13-N 1.299(7), C13-C14 1.433(2), P2-C14 1.721(7), P2-C30 1.802(6), C30-C35 1.498(8), C35-C13 1.541(8), C35-C34 1.536(7), C34-C33 1.498(8), N-P1-C34 95.8(2), P1-C34-C35 103.0(4), C34-C35-C13 108.5(5), C35-C13-N 117.8(5), C13-N-P1 113.2(4), P2-C14-Si3 128.5(3), C13-C14-P2 107.3(4), C13-C14-Si3 123.1(5).



Schema 3. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Bildung von **5**.

jedoch ist die starke Entschirmung des Imino-Kohlenstoffatoms im Komplex **5** ($\delta = 183.6$), da diese deutlich von der des entsprechenden Atoms in **6a** ($\delta = 144.9$) abweicht. Bei den ³¹P-NMR-Daten von **5** und **6a** gibt es hingegen auffallende Parallelen: Das 1,2-Azaphospholen-Phosphorsignal für **5** mit $\delta = 159.8$ ist nahezu identisch mit dem von **6a** ($\delta = 158.5$), ein angesichts der unterschiedlichen Substitutionsmuster an den sp³-Kohlenstoffatomen der 1,2-Azaphospholen-Struktureinheiten unerwarteter Befund.

Die Struktur von **5** im Kristall (Abbildung 1) bestätigt die Annahme einer cisoiden Verknüpfung der terminalen Atome des 1,3-Dipols mit dem C₂-Baustein der Phenylgruppe und zeigt die klar ausgeprägte Cyclohexa-1,3-dien-Struktur des Rings (C33-C32 1.319(8), C32-C31 1.452(8), C31-C30 1.333(8) Å). Bei den meisten Abständen und Winkeln der 1,2-Azaphospholen-Struktureinheit können keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Die Werte gleichen denen des 1,2-Azaphospholen-Wolfram-Komplexes **6b**.^[21] Nur der P1-C34-Abstand in **5** entspricht mit 1.903(6) Å einer gedeachten Ein-



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.^[22] Das tricyclische Ringsystem in **5** hat in etwa die Form einer flachen Schüssel, wobei das C35-Atom als tiefster Punkt des Ringgerüstes 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 Röhren ca. 120 min auf 75 °C erhitzt. Das Reaktionsende wurde durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Lösung wurde im Vakuum (ca. 0.1 mbar) bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie getrennt (SiO₂, -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.); 1H -NMR (200.0 MHz, CDCl₃, 25 °C, ext. TMS): δ = 0.01 (s, 9H; SiMe₃), 0.19 (s, 9H; SiMe₃), 0.26 (s, 9H; SiMe₃), 1.73 (d, $^2J(P,H)$ = 10.0 Hz, 1H; CH(SiMe₃)₂), 3.37 (m, 1H; CH), 3.60 (dd, $^2J(P,H)$ = 17.0, $^4J(P,H)$ = 6.4 Hz, 1H; CH), 6.10 (m, 2H; sp²-CH), 6.34 (m, 1H; sp²-CH), 7.35 (m, 4H; Ph), 7.60 (m, 4H; Ph), 7.86 (m, 2H; Ph); ^{13}C [1H]-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, ext. TMS): δ = 0.9 (d, $J(P,C)$ = 2.4 Hz; SiMe₃), 2.4 (d, $J(P,C)$ = 2.6 Hz; SiMe₃), 2.5 (s; SiMe₃), 30.3 (d, $J(P,C)$ = 13.3 Hz; CH(SiMe₃)₂), 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; sp²-CH), 124.1 (pt, $J(P,C)$ = 4.3 Hz; sp²-CH), 125.1 (dd, $J(P,C)$ = 86.5, $^3J(P,C)$ = 4.9 Hz; sp²-CP), 125.3 (d, $J(P,C)$ = 88.8 Hz; ipso-Ph), 126.2 (d, $J(P,C)$ = 80.4 Hz; ipso-Ph), 128.9 (d, $^3J(P,C)$ = 12.8 Hz; m-Ph), 129.2 (d, $^3J(P,C)$ = 12.0 Hz; m-Ph), 130.1 (pt, $J(P,C)$ = 3.6 Hz; sp²-CH), 132.5 (d, $^2J(P,C)$ = 10.6 Hz; o-Ph), 132.6 (d, $^4J(P,C)$ = 4.4 Hz; p-Ph), 133.2 (d, $^4J(P,C)$ = 3.1 Hz; p-Ph), 134.0 (d, $^3J(P,C)$ = 11.2 Hz; o-Ph), 183.6 (dd, $^2J(P,C)$ = 16.4, $^2J(P,C)$ = 10.7 Hz; PCCN), 198.9 (d, $^2J(P,C)$ = 7.9 Hz; cis-CO), 202.5 (d, $^2J(P,C)$ = 23.4 Hz; trans-CO); ^{31}P [1H]-NMR (81.0 MHz, CDCl₃, 25 °C, ext. 85-proz. H₃PO₄): 46.4 (d, $^4J(P,P)$ = 5.1 Hz; PPh₂), 159.8 (d, $^1J(W,P)$ = 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 **I** und der Formelschreibweise siehe Lit. [1].
- [3] Siehe jedoch Beispiele für Möglichkeiten einer zusätzlichen Aktivierung: a) reduktiv induzierte Dimerisierung von Komplex-gebundem 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), ^{184}W): m/z (%): 888 (20) [M⁺+H], das ermittelte Isotopenmuster stimmt mit dem simulierten überein.
- [19] Kristallstruktur von **5** ($C_{35}H_{43}NO_5P_2Si_3W$): triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, a = 10.9277(12), b = 13.3245(16), c = 13.7618(16) Å, α = 90.325(6), β = 91.388(6), γ = 103.281(6)°, V = 1934.9 Å³, Z = 2, m = 5.0 mm⁻¹, T = -140 °C. Ein Kristall (gelbe Tafel, ca. 0.1 × 0.1 × 0.03 mm) wurde in einem Perfluorpolyetheröl bei -140 °C auf einem Bruker-SMART-1000-CCD-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden bis $2\theta_{max}$ = 52° gesammelt ($Mo_K\alpha$). Von insgesamt 24130 Reflexen waren 7889 unabhängig (R_{gt} = 0.073). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur (SADABS) wurde die Struktur mit der Schweratom-Methode gelöst und mit voller Matrix sowie dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 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^2 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1$ = 0.042, 433 Parameter, S = 0.922, max. $\Delta\rho$ = 1.861/-1.953 e Å⁻³. CCDC-173084 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über 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).
- [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.^[1] Für die weitere Entwicklung von solchen elektronischen Schaltkreisen ist ein tief greifendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und physikalischen Eigenschaften von Einzelmolekülen notwendig.^[2] 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.