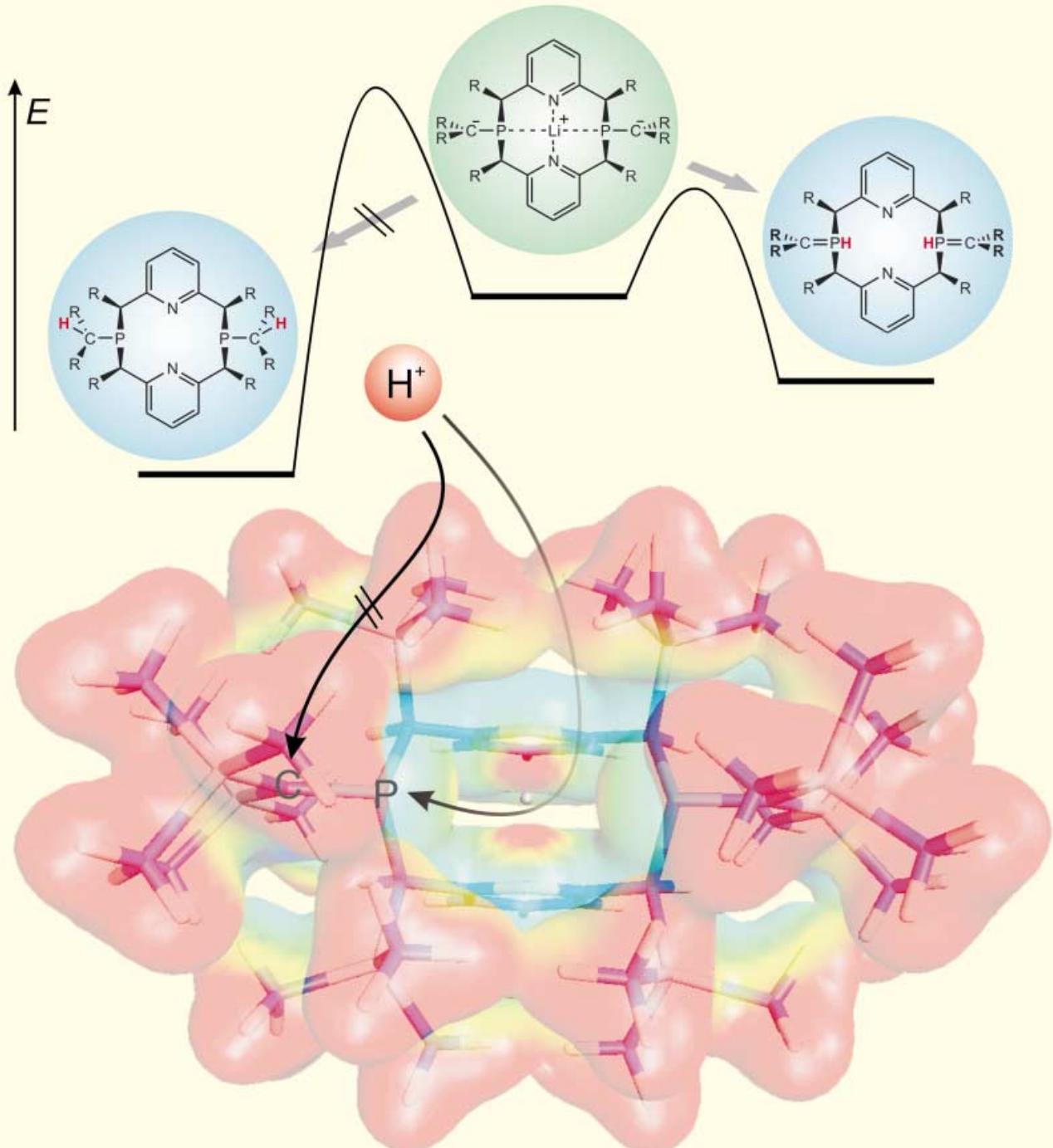


# Kinetisch kontrollierte Protonierung eines Phosphamethanids



**D**as positive elektrostatische Potential (rot) auf der Oberfläche des Makrocyclus erschwert die Protonierung des Methanid-Kohlenstoffatoms, während der negativ geladene Tunnel (blau) im Inneren die Annäherung des Protons an das Phosphoratom erleichtert. Dies begünstigt die Bildung des thermodynamisch weniger stabilen PH-Phosphoniumylids anstelle des Phosphans. Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

**Kinetisch kontrollierte Protonierung eines cyclischen Phosphamethanidkomplexes zum PH-Phosphoniumylid\*\***Sahir Ekici, Dietrich Gudat, Martin Nieger,  
Laszlo Nyulaszi\* und Edgar Niecke\*

Professor Rüdiger Mews zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Stammverbindung der Phosphoniumylide  $H_3P=CH_2$  ist auf der Energieachse vom tautomeren, um 56 kcal mol<sup>-1</sup> günstigeren Methylphosphan  $H_2P-CH_3$  durch eine hinreichend hohe Isomerisierungsbarriere von 34 kcal mol<sup>-1</sup> getrennt und damit in der Gasphase stabil.<sup>[1]</sup> In Lösung jedoch sind PH-Phosphoniumylide in der Regel thermodynamisch nicht stabil und gehen leicht in das entsprechende Alkylphosphan über.<sup>[2]</sup> Indes haben NMR-Studien an Bis(alkoxy-carbonyl)methylphosphanen gezeigt, dass die PH-Form bei einer effektiven Stabilisierung der negativen Ladung auch in Lösung angereichert werden kann.<sup>[3]</sup> Wir berichten hier über die Synthese und Kristallstruktur eines in kondensierter Phase existenten und kinetisch stabilen PH-Ylids.<sup>[4]</sup>

Kürzlich beschrieben wir die Kupplung zwischen dem Lithiumsalz eines bifunktionellen Carbanions (**1a**; R' = Ph) und den bifunktionellen elektrophilen Bis(phosphaethenen) *rac/meso*-**2a** (R = SiMe<sub>3</sub>) zu dem makrocyclischen Komplex **3a** sowie dessen Umwandlung in den neutralen Liganden **4a** (Schema 1).<sup>[5]</sup> Analog dazu reagieren die aus **1b**<sup>[6]</sup> (R' = SiMe<sub>3</sub>) und ClP=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[7]</sup> erhältlichen Bis(phosphaethene) *rac/meso*-**2b** (R = SiMe<sub>3</sub>) mit weiterem **1b** zum Phosphamethanidkomplex **3b**[Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>x</sub>], der nach Austausch des Donors als kristallines Salz **3b**[Li(tmeda)<sub>2</sub>] isoliert wurde.<sup>[8]</sup> Die Protonierung von **3b** mit Et<sub>3</sub>NHCl in THF liefert überraschenderweise nicht wie im Fall von **3a** ein Bisphosphan, sondern ein Gemisch der PH-Ylide **5b** (80 %) und **6b** (20 %). Wird die Protonierung mit NH<sub>4</sub>Cl in THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) durchgeführt, entsteht ausschließlich **5b**, das aus dieser Reaktion kristallin isoliert wurde. Die gegenseitige Umwandlung der beiden Isomere oder ihre Überführung in ein Bisphosphan **4b** konnte weder thermisch (Erhitzen auf 100 °C) noch säure- oder basekatalysiert induziert werden. Mit n-Butyllithium im Überschuss wurde der at-Komplex **3b** zurückgebildet.

Die Konstitution des Komplexes **3b** und der Makrocyclen **5b** und **6b** folgt aus NMR-Untersuchungen, deren Ergebnisse für **3b** und **5b** durch Kristallstrukturanalysen bestätigt wurden. Die Konstitution des at-Komplexes **3b** mit einem im Makrocyclus koordinierten Lithiumatom wird durch <sup>31</sup>P- und <sup>7</sup>Li-NMR-Daten belegt ( $\delta(^{31}P) = 14.1$  ppm,  $^1J_{P,Li} = 58$  Hz;  $\delta(^7Li) = 2.5$  (t,  $^1J_{P,Li} = 58$  Hz), 0.6 ppm (s)). Die Zahl der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale belegt, dass **3b** in Lösung bei 30 °C eine effektive  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweist. Interessant ist, dass diese Symmetrie bis -80 °C erhalten bleibt, gleichzeitig jedoch eine Abnahme der  $^1J_{P,Li}$ -Kopplung auf 50 Hz beobachtet wird, was möglicherweise auf temperaturabhängige Unterschiede in der Solvatation am Lithiumatom hinweist. Die Konstitution von **5b** als PH-Ylid wird durch das Auftreten einer charakteristischen Kopplung ( $^1J_{P,H} = 453$  Hz) belegt. Ähnlich wie bei **3a** zeigt die Zahl der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale bei 30 °C eine effektive  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie an, wobei die Gegenwart zweier chemisch nichtäquivalenter exocyclischer SiMe<sub>3</sub>-Gruppen darauf hinweist, dass die Rotation der als planar anzunehmenden C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten in der gleichen Stellung wie im Kristall (siehe unten) eingefroren ist. Bei tiefen Temperaturen wird eine dynamische Linienverbreiterung und schließlich eine Verdoppelung der Signale der CH(SiMe<sub>3</sub>)-Einheiten im Macrocyclus sowie der *meta*-ständigen CH-Gruppen der Pyridinringe beobachtet. Das Kopplungsmuster und NOE-Experimente zeigen, dass bei -80 °C eine  $C_2$ -symmetrische Molekülsstruktur vorliegt, die der Konformation im Kristall ähnelt. **6b** zeigt zwei <sup>31</sup>P-NMR-Signale, von denen nur eines die für ein PH-Ylid typische  $^1J_{P,H}$ -Kopplung (457 Hz) wiedergibt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten bei 30 °C verbreiterte Signale auf, die bei tieferen Temperaturen dekoaleszieren. Die Zahl der Signale belegt, dass bei -80 °C eine  $C_1$ -symmetrische Molekülsstruktur vorliegt, die sich durch das Einfrieren der Rotation des CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten in der in Schema 1 dargestellten Vorzugskonformation erklären lässt. Diese Annahme konnte durch NOE-Experimente sowie durch die Bestimmung von Größe und Vorzeichen der vom dreiwertigen Phosphoratom ausgehenden  $^{1,2}J_{P,X}$ -Kopplungen (X = H, C, Si) bestätigt werden.<sup>[9]</sup> Hochtemperatur-NMR-Spektren von **6b** zeigen, dass die Rotation der CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe erst bei etwa 100 °C mit einer Geschwindigkeit oberhalb der NMR-Zeitskala verläuft.

Die Molekülsstrukturen von **3b** und dem daraus zugänglichen PH-Ylid **5b** sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt.<sup>[10]</sup> Der zwölfgliedrige Ring von **3b** liegt in einer *syn*-Konformation mit Boot-Boot-Anordnung der Phosphoratome vor und ist entlang der P-P-Achse gefaltet. Die Koordination des Lithiumatoms durch die Phosphor- und Stickstoffatome kann als stark verzerrt tetraedrische, „wippenförmige“ Geometrie (P-Li-P 171°, N-Li-N 85°) beschrieben werden. Die trigonal-planare Koordination der Kohlenstoffatome (Winkelsumme 360°) und die P-C-Abstände (175.3(3), 175.5(3) pm) in den Phosphoniomethanid-Gruppen ähneln denen vergleichbarer Verbindungen.<sup>[11]</sup>

Die Protonierung zu **5b** führt zu keinen wesentlichen Änderungen der Konformation des Makrocyclus. Der vormalige Koordinationsraum des Lithiumatoms wird durch die P-ständigen Wasserstoffatome besetzt, von denen jedes eine schwache Wasserstoffbrücke zu je einem Stickstoffatom

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. S. Ekici, Prof. Dr. D. Gudat,

Dr. M. Nieger

Institut für Anorganische Chemie

Universität Bonn

Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

Fax: (+49) 228-73-5327

E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

Prof. Dr. L. Nyulaszi

Department of Inorganic Chemistry

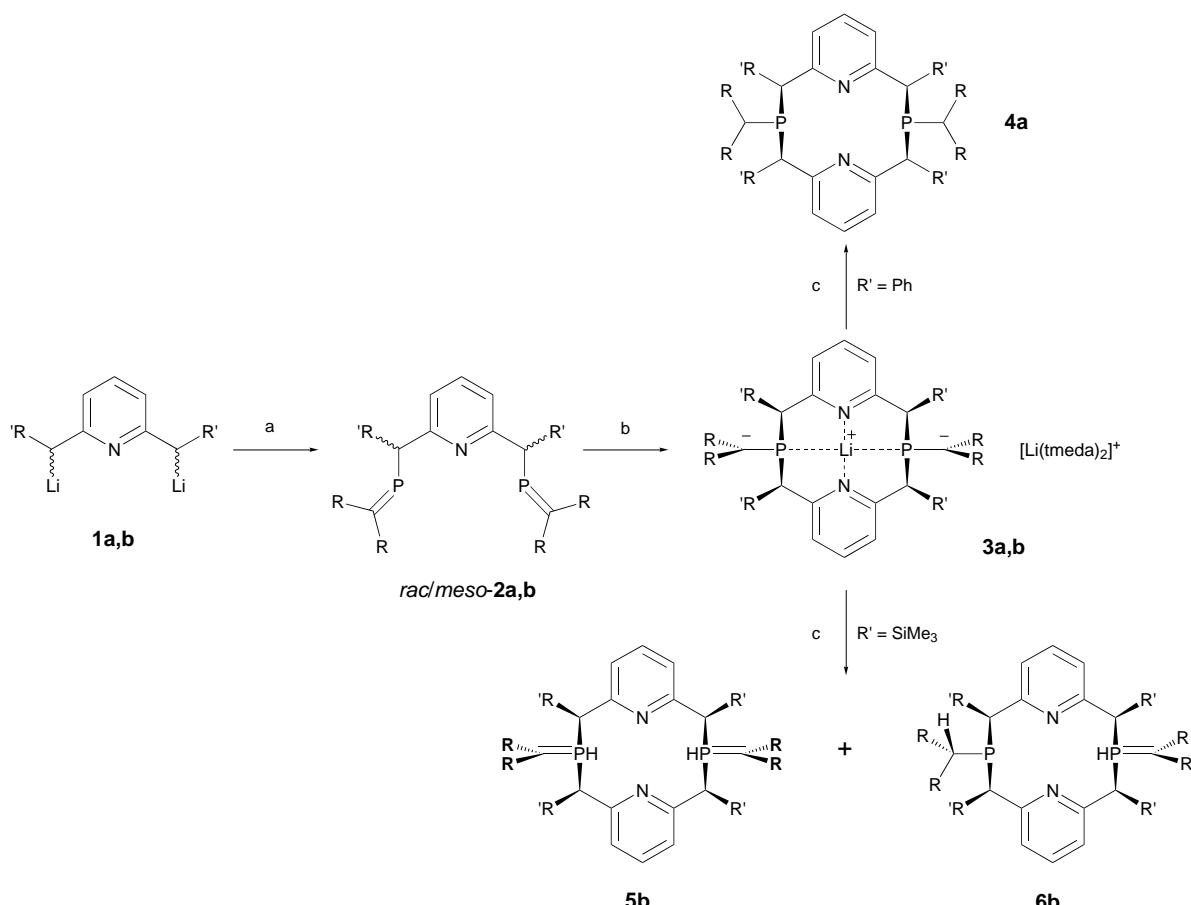
Budapest University of Technology

Gellért tér 4, 1521 Budapest (Ungarn)

Fax: (+36) 146-33-642

E-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 624) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. L.N. dankt der VW-Stiftung und der ungarischen OTKA, M.N. dem DAAD für finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Synthese und Reaktionen von **3a,b** (**1a–4a**: R = SiMe<sub>3</sub>, R' = Ph; **1b–3b, 5b, 6b**: R = R' = SiMe<sub>3</sub>): a) 2 Äquiv. ClP=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, –78 °C; b) 1 Äquiv. **1a,b**, Et<sub>2</sub>O, –78 → –30 °C, 2 Äquiv. tmeda; c) Et<sub>3</sub>NHCl (**4a, 5b/6b**) oder NH<sub>4</sub>Cl (**5b**) in THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tmeda = Tetramethylethylenediamin.

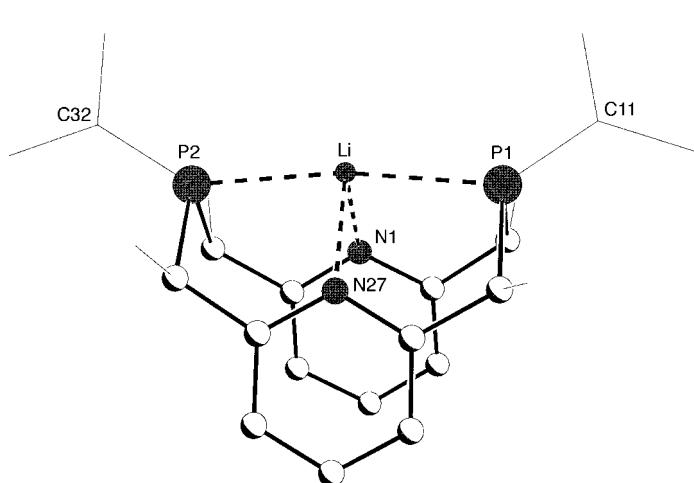


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3b** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Li-N1 212.1(5), Li-N27 211.5(5), Li-P1 245.8(4), Li-P2 245.7(4), P1-C11 175.5(3), P2-C32 175.3(3); N1-Li-N27 85.1(2), N1-Li-P1 85.9(2), N1-Li-P2 87.3(2), N27-Li-P1 87.0(2), N27-Li-P2 86.5(2), P1-Li-P2 171.0(2).

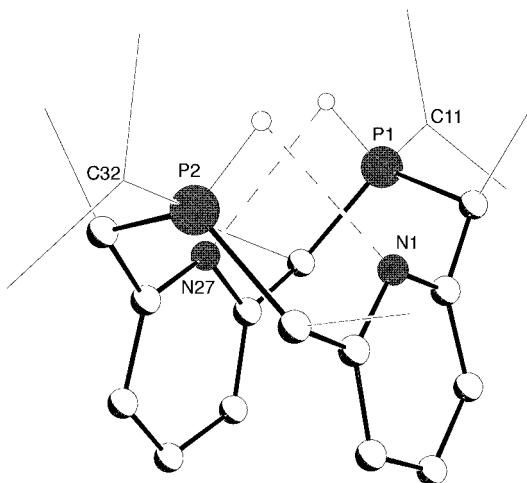


Abbildung 2. Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **5b** im Kristall (Wasserstoffatome und periphere Gruppen z.T. weggelassen, zweites unabhängiges Molekül in Klammern). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: P1-C11 168.2(5) [169.3(5)], P2-C32 169.7(5) [169.1(5)], H(P1)…N27 292(4) [283(4)], H(P2)…N1 296(4) [298(4)]; P1-H(P1)…N27 91(2) [94(2)], P2-H(P2)…N1 88(2) [89(2)].

ausbildet (PH···N 283(4), 298(4) pm; P-H-N 88(2)–94(2) $^{\circ}$ ). Ähnliche Strukturmerkmale wurden für SH···N- und PH···O-Gruppen beobachtet.<sup>[12]</sup> Die trigonal-planare Koordination der Kohlenstoffatome (Bindungswinkelsumme 360°) und die P-C-Abstände (168.2(5)–169.7(5) pm) in den Ylidgruppen

ähneln denen anderer C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-substituierter Phosphoniumylide (P-C 168(3) pm).<sup>[13]</sup>

Um die unerwartete Bildung der PH-Ylide **5b** und **6b** zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.<sup>[14]</sup> Angesichts des hohen Rechenaufwandes, den eine

Tabelle 1. Relative Energien (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) von Modellverbindungen der Ylid- und Phosphan-Form.<sup>[a]</sup>

Modell <sup>[b]</sup>	$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{SiH}_3$			$\text{R}^1 = \text{SiMe}_3, \text{R}^2 = \text{SiH}_3$		$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$	
	PM3	B3	B6//B3	B6	PM3	B3//PM3	PM3
Phosphan	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Übergangszust.	56.9	66.0	66.9	66.8	52.1/55.7 <sup>[c]</sup>	82.5/85.7 <sup>[c]</sup>	—
Ylid	13.6	13.0	13.8	14.0	8.1	37.7	7.7

[a]  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bezeichnen die Substituenten in jeweils einer Molekülhälfte (siehe auch Kugel-Stab-Modell in Abbildung 3). [b] B3 = B3LYP/3-21g\*, B6 = B3LYP/6-31g\*. [c] Energien für die H-Verschiebung in der  $\text{SiH}_3$ - bzw.  $\text{SiMe}_3$ -substituierten Molekülhälfte.

Beschreibung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Moleküle auf Ab-initio-Niveau erfordert, haben wir zunächst die Verlässlichkeit semiempirischer PM3-Rechnungen an einem einfacheren Modellsystem, bei dem alle  $\text{SiMe}_3$ - durch  $\text{SiH}_3$ -Gruppen ersetzt waren, abgeschätzt. Aus den in Tabelle 1 aufgeführten relativen Energien geht hervor, dass die Phosphan-Struktur mit C-ständigen Wasserstoffatomen auf diesem Niveau um ca. 10  $\text{kcal mol}^{-1}$  stabiler ist als die Ylid-Struktur. DFT-Rechnungen (B3LYP-Funktional mit unterschiedlichen Basissätzen, mit und ohne Nullpunktsenergiekorrektur) liefern ähnliche Ergebnisse. Da der Ersatz der  $\text{SiH}_3$ - durch  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen die relativen Energien wenig beeinflusst (durch Single-Point-B3LYP/3-21G(\*)//PM3-Rechnungen bestätigt), gehen wir davon aus, dass das Phosphan **4b** thermodynamisch stabiler ist als das Ylid **5b** und die beobachtete Bildung von **5b** auf eine kinetische Hinderung der Bildung von **4b** zurückzuführen ist. Um die Ursache hierfür herauszufinden, wurde das elektrostatische Potential auf der Oberfläche eines lithiierten Anions berechnet, dessen makrocyclischer Ligand auf einer Seite  $\text{SiH}_3$ - und auf der anderen  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten trägt. Aus der in Abbildung 3 gezeigten Darstellung geht hervor, dass das Potential auf der Innenseite des Makrocyclus negativ und auf der Außenseite der  $\text{SiMe}_3$ -substituierten Hälfte positiv ist. Die Annäherung eines Protons an das reaktive, negativ geladene Kohlenstoffatom ist damit erschwert. Das Phosphoratom hingegen ist gut zugänglich, und das PH-Ylid kann leicht gebildet werden. Da auf der  $\text{SiH}_3$ -substituierten Seite der Angriff eines Protons am Kohlenstoffatom leicht möglich ist, wird klar, dass die beobachtete Ylidbildung unmittelbar aus der ungünstigen sterischen und elektrostatischen Wirkung der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen hervorgeht und bei Anwesenheit kleinerer Substituenten die Bildung der thermodynamisch stabileren Phosphane zu erwarten ist. Um zu untersuchen, ob eine Ylid/Phosphan-Umwandlung durch intramolekulare 1,2-H-Verschiebung möglich ist, wurden die entsprechenden Übergangszustände berechnet (Tabelle 1). Da die Energien auf allen untersuchten Niveaus um deutlich mehr als 40  $\text{kcal mol}^{-1}$  über dem Grundzustand liegen, ist eine intramolekulare Umlagerung unwahrscheinlich. Auch ein intermolekularer H-Austausch sollte durch die abschirmenden  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen gehindert sein.

### Experimentelles

Synthese von **2b**: Zur Synthese von **1b** wird eine Lösung von 1.13 g (4.5 mmol) 2,6-Bis(trimethylsilylmethyl)pyridin in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 5.6 mL (9 mmol) einer 1.6 M  $n\text{BuLi}$ -Lösung in  $n\text{-Hexan}$  versetzt und 0.5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und dann 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung

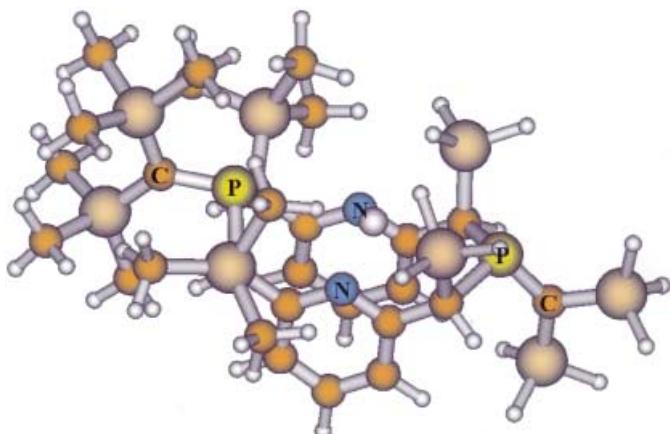
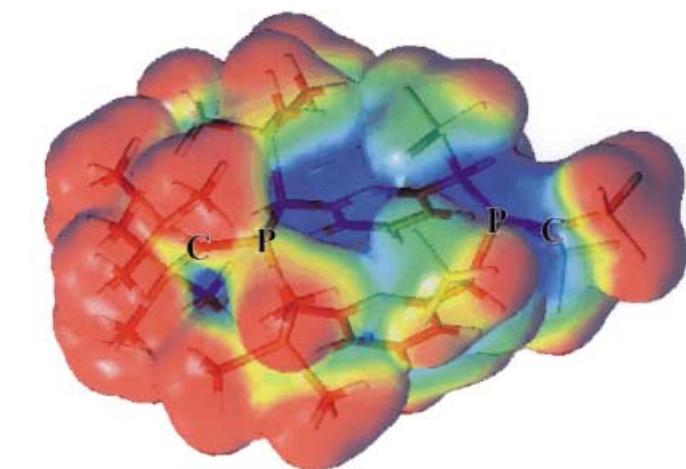


Abbildung 3. Elektrostatisches Potential auf der Oberfläche eines Lithiat-Komplexes, dessen macrocyclischer Ligand auf der einen Seite  $\text{SiMe}_3$ -, auf der anderen  $\text{SiH}_3$ -Substituenten trägt.

wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu 2.02 g (9.0 mmol)  $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  tropfenweise zugegeben. Es wird 1 h gerührt, das Lösungsmittel nach Erwärmen auf Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in  $n\text{-Hexan}$  aufgenommen. Nach Filtration und erneuter Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein Isomerengemisch aus **rac/meso-2b** (4:1) in Form eines gelben Öls, das ohne weitere Reinigung verwendet wird. MS (16 eV):  $m/z$  (%): 554 (3) [ $M-\text{SiMe}_3$ ]<sup>+</sup>, 73 (100) [ $\text{SiMe}_3$ ]<sup>+</sup>; <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 399.1, 401.2 ppm (**rac/meso-2b**).

**3b:** Zu einer Lösung von 2.83 g (4.5 mmol) **rac/meso-2b** in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine wie oben hergestellte Lösung von 1.13 g (4.5 mmol) **1b** tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Versetzen mit 1.10 g (9.4 mmol) tmeda und Aufbewahrung bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert **3b** innerhalb von zwei Tagen in Form roter Kristalle. Ausbeute: 4.6 g (83%).

**5b, 6b:** Eine Lösung von 1.0 g (0.9 mmol) **3b** in 20 mL THF wird bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0.10 g (1.8 mmol)  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  in 30 mL THF tropfenweise zugegeben. Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel nahezu vollständig im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf die Hälfte seines Volumens kristallisiert bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von zwei bis drei Tagen 0.72 g (91%) eines Gemisches aus **5b** und **6b** (4:1). Wird die Protonierung von **3b** unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt, wird nach analoger Aufarbeitung reines **5b** in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.67 g (85%); MS (16 eV):  $m/z$  (%): 878 (7) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 628 (5) [ $M-\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{N}$ ]<sup>+</sup>, 251 (100) [ $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{N}$ ]<sup>+</sup>.

Eingegangen am 28. Januar 2002 [Z19002]

- [1] PH-Ylide: *Phosphorus Ylides, Chemistry and Application in Organic Synthesis* (Hrsg.: O. I. Kolodiaznyi), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 343–345.
- [2] H. Keck, W. Kuchen, P. Tommes, J. K. Terlouw, T. Wong, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 65–66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 86–87.
- [3] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2269–2272.
- [4] Ein bereits früher beschriebenes und NMR-spektroskopisch charakterisiertes PH-Ylid ist  $(iPr_2N)_2PH=CHP(iPr_2)_2$ , das sich bei Raumtemperatur vollständig in das Diphosphinomethan umlagert: M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993** *105*, 1245–1247; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1167–1169.
- [5] S. Ekici, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.*; *Angew. Chem. Int. Ed.*, eingereicht.
- [6] R. Hacker, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, C4–C8.
- [7] R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 197.
- [8] Führt man die Reaktion von vornherein in  $Et_2O/tmeda$  (1:1) bei  $0^\circ C$  durch, entsteht ein 2-Phosphaallyl-Lithiumsalz, das in 50% Ausbeute in Form roter Kristalle isoliert wurde: S. Ekici, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Für die Unterscheidung zwischen drei- und höherwertigen Phosphoratomen wurden die unterschiedlichen Vorzeichen der  $^1J_{PC}$ -Kopplungen und für die Konformationszuordnungen die Diederwinkelabhängigkeit von  $^2J_{PX}$  ( $X = H, C, Si$ ) ausgenutzt. Siehe hierzu: V. M. S. Gil, W. von Philippsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409–430.
- [10] Röntgenstrukturanalysen bei  $123\text{ K}$ : **3b**:  $[C_{40}H_{82}LiN_2P_2Si_8][Li(tmeda)_2] \cdot 1.5 Et_2O$ ;  $M = 1235.21$ ; orthorhomatisch, Raumgruppe *Pbc*a (Nr. 61),  $a = 18.0563(3)$ ,  $b = 23.8365(4)$ ,  $c = 35.6988(7)$  Å,  $V = 15364.7(5)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\mu(Mo_K) = 0.220$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 5432$ , 83170 Reflexe ( $2\theta_{max} = 50^\circ$ ), 13345 unabhängige Reflexe,  $wR2(F^2) = 0.1095$ ,  $R(F) = 0.0442$  für 693 Parameter und 119 Restraints. **5b**:  $C_{40}H_{84}N_2P_2Si_8 \cdot 1.5 CH_2Cl_2$ ;  $M = 1007.14$ ; monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* (Nr. 14),  $a = 16.6685(3)$ ,  $b = 35.3065(6)$ ,  $c = 19.6393(4)$  Å,  $\beta = 92.147(1)^\circ$ ,  $V = 11549.7(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\mu(Mo_K) = 0.409$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 4344$ ; 48157 Reflexe ( $2\theta_{max} = 50^\circ$ ), 19957 unabhängige Reflexe,  $wR2(F^2) = 0.1706$ ,  $R(F) = 0.0627$  für 1018 Parameter und 89 Restraints. Eine weitere Kristallstrukturuntersuchung an einem Polymorph **5b'** ( $C2/c$ ,  $Z = 12$ ) lieferte sehr ähnliche Ergebnisse. CCDC-182888 (**3b**), 182889 (**5b**) und 182890 (**5b'**) enthalten 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 CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] H. H. Karsch, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 569–570.
- [12] a) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**; b) H–N 229 pm, S–N 344 pm: J. W. Bats, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 2866–2870; c) W. Saenger, M. Mikolayczyk, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3519–3523; C.-M. Che, Z.-Y. Li, K.-Y. Wong, C.-K. Poon, T. C. W. Mak, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1994**, *13*, 771–776.
- [13] R. Appel, G. Haubrich, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2063–2075.
- [14] Für alle Rechnungen wurde das Programm paket Gaussian verwendet: Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Orientierende Rechnungen wurden auf dem semiempirischen PM3-Niveau durchgeführt. Nach Frequenzanalyse der optimierten Molekülstrukturen sind die Ylid- und Phosphan-Strukturen lokale Minima und die

zwischen zwei Minima liegenden Übergangszustände Sattelpunkte erster Ordnung, deren imaginäre harmonische Schwingung der 1,2-H-Verschiebung vom Phosphor zum Kohlenstoff entspricht. Für  $SiH_3$ -substituierte Modellverbindungen wurden weiter DFT-Rechnungen auf den B3LYP/3-21G(\*)- und B3LYP/6-31 + G(\*)//B3LYP/3-21G(\*)-Niveaus durchgeführt. Frequenzanalysen auf dem B3LYP/3-21G(\*)-Niveau lieferten ein ähnliches Bild wie auf dem PM3-Niveau. Für einige der größeren Systeme wurden zusätzlich B3LYP/3-21G(\*)//PM3-Rechnungen durchgeführt.

## Selbstorganisation trigonal-prismatischer Metallakäfige mit eingeschlossenen $BF_4^-$ - oder $CuI_3^{2-}$ -Gast-Ionen: Strukturen und Bildungsmechanismen\*\*

Cheng-Yong Su, Yue-Peng Cai, Chun-Long Chen, Falk Lissner, Bei-Sheng Kang\* und Wolfgang Kaim\*

Der Einsatz von Metallionen bei der Selbstorganisation diskreter, wohldefinierter supramolekulärer Strukturen hat sich in den letzten Jahren zu einer wichtigen Strategie für Wirtverbindungen entwickelt, die einen inneren Hohlraum zur Aufnahme von Gastmolekülen haben.<sup>[1]</sup> Verschiedene große Polyederstrukturen wurden aufgebaut und systematisch klassifiziert.<sup>[2]</sup> Darunter befinden sich der hexaedrische Käfig (Zusammensetzung  $M_{18}L_6$ ,  $M$  = Metall,  $L$  = Ligand),<sup>[3]</sup> würfelförmige Käfige ( $M_{12}L_8$  und  $M_6L_8$ )<sup>[4]</sup> sowie aus 50 Komponenten bestehende hoch symmetrische Dodekaeder.<sup>[5]</sup>

Es sind jedoch eher die niedrig symmetrischen Verbindungen, von denen eine ausgeprägte Wirt-Gast-Selektivität erwartet werden kann.<sup>[6]</sup> Überraschenderweise ist die einfachste dreidimensionale kanonische Käfigstruktur mit der geringstmöglichen Zahl an Komponenten ( $M_3L_2$  oder  $M_2L_3$ ), das trigonale Prisma,<sup>[2a]</sup> relativ selten im Vergleich zu den hoch symmetrischen größeren Polyedern.<sup>[7]</sup> Anders als bei den wohluntersuchten Helix-Strukturen<sup>[8]</sup> ist trotz der raschen Fortschritte im Aufbau verschiedenster Molekülarchitekturen mit definierter Form und Größe deren Bildungsmechanismus

[\*] Prof. B.-S. Kang, Dr. C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen  
School of Chemistry and Chemical Engineering  
Zhongshan University  
Guangzhou 510275 (VR China)  
Fax: (+86) 20-8411-0318  
E-mail: ceslhq@zsu.edu.cn

Prof. Dr. W. Kaim, Dr. F. Lissner  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-685-4165  
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Natural Science Foundation of China und der Natural Science Foundation of Guangdong Province unterstützt. S.C.Y. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

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