

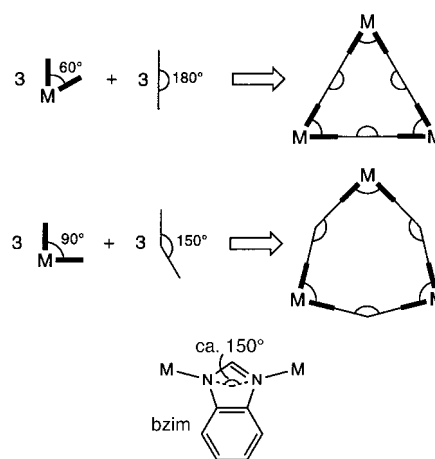
(ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102564“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [20] a) T. Song, M. B. Hursthouse, J. Chen, J. Xu, K. M. A. Malik, R. H. Jones, R. Xu, J. M. Thomas, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 679; b) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 243.  
 [21] S. Fuchs, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 855. Für das  $(\text{tBuPO}_2)_3$  wurde auch ein  $\text{AB}_2$ -Spinsystem angegeben: K. Diemert, W. Kuchen, W. Poll, F. Sandt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1*, 361.  
 [22] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.  
 [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Structure Solution*, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.  
 [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.  
 [25] S. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53.

## Gezielte Selbstorganisation von Makrocyclen mit drei Metallzentren und Benzimidazol als nichtlinearem Brückenglied: Kristallstruktur eines lumineszierenden Platin(II)-Cyclotrimers\*\*

Siu-Wai Lai, Michael Chi-Wang Chan,\* Shie-Ming Peng und Chi-Ming Che\*

Die Selbstorganisation mono- und polycyclischer Übermoleküle ist ein anspruchsvolles, aber auch ergiebiges Forschungsgebiet.<sup>[1]</sup> Hinsichtlich Metallmakrocyclen mit einem Hohlraum versuchte man bisher den Aufbau molekularer Quadrate,<sup>[2]</sup> dreieckige Anordnungen blieben dagegen weitgehend unerforscht. Sind die Bauelemente genügend starr, kann man theoretisch aus drei Untereinheiten, in denen jeweils beide Bindungsarme einen Bißwinkel von  $60^\circ$  bilden, und drei linearen Verbindungselementen ein gleichseitiges Dreieck aufbauen (Schema 1). In der Praxis ist der Zugang zu den ersteren Bauelementen bei Metallzentren schwierig, jedoch durchaus möglich mit einer Reihe zweizähliger Liganden, die dann in Verbindung mit linearen, zweifach koordinierten oder *trans*-konfigurierten Metallbrücken Trimere bilden.<sup>[3]</sup> Es konnten bereits dreieckige Makrocyclen mit Metallzentren an den Ecken synthetisiert werden, die über 4,4'-Bipyridin,<sup>[4]</sup> 2,2'-Bipyrazin,<sup>[5]</sup> 1,3-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)benzol<sup>[6]</sup> oder Nucleinbasen<sup>[7]</sup> verbrückt waren. Die



Schema 1. Strategien zur Synthese makrocyclischer Trimere mit Metallatomen an den Scheitelpunkten.

in diesen Reaktionen erhaltenen Selektivitäten sind aus geometrischen Gründen (Ligandenflexibilität, Winkelspannung am Metallzentrum) und weil die Liganden in mehrfacher Weise chelatisieren können, allerdings nur mäßig, und man erhält oft ein Produktgemisch.

Wir schlagen nun für die Herstellung eines Makrocyclus mit drei Metallzentren eine *ligandengesteuerte* Synthese mit bzim (bzim = N-Anion von Benzimidazol) als starre, nichtlineare Brücke vor. Wenn man drei dieser Brückenglieder, deren Arme einen Winkel von  $150^\circ$  einschließen, mit rechtwinkligen Eckgliedern (d.h. *cis*-Bindungsstellen in quadratisch-planar und oktaedrisch umgebenen Metallzentren) kuppelt, kann man ein cyclisches Trimer erwarten,<sup>[8]</sup> wobei die vorgegebene Geometrie und die eindeutig festgelegte Bindungsart des zweizähligen bzim-Liganden ideal hierfür ist (Schema 1). Wir beschreiben hier nun die von N-deprotoniertem Benzimidazol gesteuerte, hocheffiziente Synthese von lumineszierenden Platin(II)-Trimeren.

Durch Umsetzung der lumineszierenden cyclometallierten  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Vorstufen  $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{Hthpy})\text{Cl}]^{[9a]}$  ( $\text{Hthpy}$  = 2-(2-Thienyl)pyridin) und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{bzqn})\text{Cl}_2]^{[9b]}$  ( $\text{Hbzqn}$  = 7,8-Benzochinolin) mit Natriumbenzimidazolat erhält man  $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{bzim})]_3$  **1** und  $[\text{Pt}(\text{bzqn})(\text{bzim})]_3$  **2** als orangefarbenen bzw. gelben, kristallinen Feststoff in hohen Ausbeuten (80–90 %). In den FAB-Massenspektren lassen sich die beiden Molekulationen für die erwarteten Cluster von **1** und **2** bei  $m/z$  1417 bzw. 1471 beobachten. Daß **1** ein Trimer ist, wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.<sup>[10]</sup> In der Molekülstruktur von **1** (Abbildung 1) bilden die  $[(\text{thpy})\text{Pt}]$ -Einheiten die Ecken und die Benzimidazolat-Einheiten die Kanten. Die leicht verzerrte quadratisch planare Geometrie um die Platinzentren wird jeweils vom N- und vom *ortho*-C-Atom des thpy-Liganden und von zwei N-Atomen aus zwei bzim-Brücken aufgespannt. Die entsprechenden interatomaren Abstände der N-C-N-Gruppen der bzim-Einheiten (Mittelwert: 1.33 Å) deuten auf eine beträchtliche Delokalisierung als Folge der N-Deprotonierung hin. Die drei N-Pt-N-Winkel im Makrocyclus ( $87.8(3)$ – $89.0(3)^\circ$ ) zeugen von einer nur minimalen Spannung, ganz im Gegensatz zu den Dreiecken, die Fujita mit dem Liganden 4,4'-Bipyridin vorgeschlagen hat.<sup>[4]</sup> Die Pt-N(bzim)-Wechselwirkungen liegen außerhalb der Ebene der

[\*] Prof. C.-M. Che, Dr. M. C.-W. Chan, S. W. Lai  
 Department of Chemistry, The University of Hong Kong  
 Pokfulam Road, Hong Kong (China)  
 Fax: (+852) 2857-1586  
 E-mail: cmche@hkuc.hku.hk  
 mcwchan@hkusub.hku.hk

Prof. S.-M. Peng  
 Department of Chemistry, National Taiwan University  
 Taipei (Taiwan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Hong Kong (unter anderem Postdoc-Stipendium für M.C.W.C.) und vom Hong Kong Research Grants Council gefördert.

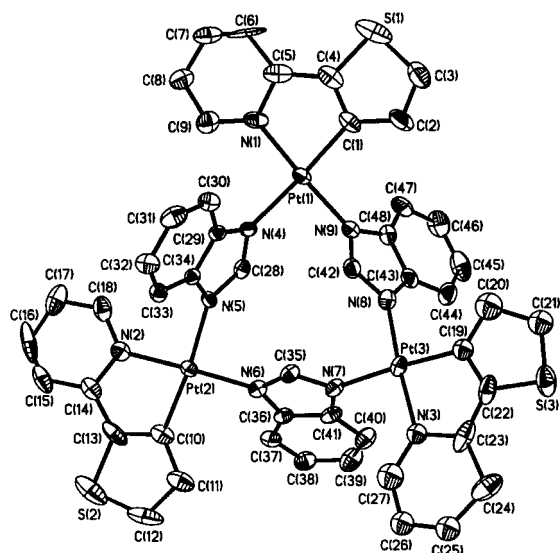


Abbildung 1. Struktur von **1** (Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt(2)–N(2) 2.03(1), Pt(2)–C(10) 2.01(1), Pt(2)–N(5) 2.100(9), Pt(2)–N(6) 2.016(9), N(4)–C(28) 1.33(1), N(5)–C(28) 1.35(1), N(6)–C(35) 1.34(1), N(7)–C(35) 1.32(1), N(8)–C(42) 1.34(1), N(9)–C(42) 1.33(1); N(2)–Pt(2)–C(10) 80.7(5), N(5)–Pt(2)–N(6) 89.0(3), N(7)–Pt(3)–N(8) 88.4(4), N(4)–Pt(1)–N(9) 87.8(3), Pt(1)–N(4)–C(28) 130.3(7), N(4)–C(28)–N(5) 114.6(9), Pt(2)–N(5)–C(28) 132.8(8).

drei Platinatome (Abbildung 2), da die Bißwinkel der zweizähligen bzim-Anionen (138–140°) von 150° leicht abweichen. Diese Koordinationsgeometrie ist der Grund für die

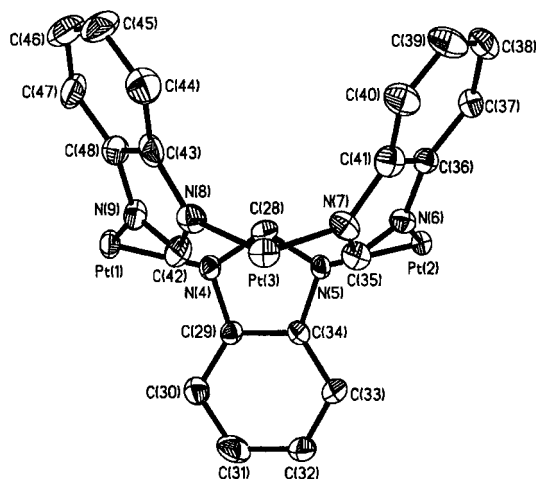


Abbildung 2. Orientierung der Benzimidazol-Liganden in **1** (thpy-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

erfolgreiche und so effiziente Bildung des makrocyclischen Trimers. Interessanterweise sind die bzim-Gruppen zueinander *syn*, *anti*, *anti* (zwei nach oben, eine nach unten) orientiert. Sie bilden so einen offenen Hohlraum mit unterschiedlichen Öffnungen, was an die Kegelstumpfkongformation der Calixarene erinnert.<sup>[11]</sup> Der Winkel zwischen der Ebene durch die Platinatome und den *syn*-bzim-Einheiten beträgt im Mittel 60°, während der einzelne bzim-Ligand mit diese Ebene einen Winkel von 77° einschließt. Der Durchmesser der Öffnung

am Rand der *syn*-bzim-Einheiten beträgt ca. 7.4 Å und verengt sich zum Zentrum der Imidazolringe hin mit bis zu 4.7 Å beträchtlich. Die Pt–Pt–Abstände betragen im Mittel 6.1 Å, und der Hohlraum ist etwa 5 Å tief. Diese molekulare Tasche ist weniger symmetrisch als die bereits beschriebener Metallamakrocyclen,<sup>[2e]</sup> was für künftige Arbeiten in Richtung auf die Verwendung als molekularer Wirt wichtig ist. Zwischen den thpy-Systemen benachbarter Moleküle bestehen darüber hinaus  $\pi$ – $\pi$ -Wechselwirkungen, der intermolekulare Abstand zwischen zwei thpy-Ebenen beträgt ungefähr 3.5 Å.

Das Absorptionsspektrum von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt Banden bei 270–360, 400–430 und 480–560 nm. Sie lassen sich spinerlaubten Übergängen in den Liganden (<sup>1</sup>LC,  $\pi_{\text{thpy}} \rightarrow \pi_{\text{thpy}}^*$  mit Störung durch das Metall) bzw. spinerlaubten und spinverbotenen Charge-Transfer-Übergängen zwischen Metall und Ligand zuordnen (<sup>1</sup>MLCT und <sup>3</sup>MLCT,  $d_{\text{Pt}} \rightarrow \pi_{\text{thpy}}^*$ ).<sup>[12]</sup> Das UV/Vis-Spektrum von **2** ähnelt dem des zweifach cyclometallierten [Pt(bzqn)<sub>2</sub>].<sup>[13]</sup> Die Emission des Komplexes **1** bei 301 K in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt Maxima bei 560 (sh, 580 nm) und 606 nm (sh, 636 und 661 nm mit einer Lebensdauer von  $\tau = 8 \mu\text{s}$  und einer Quantenausbeute von  $\Phi = 0.016$ ), bei 77 K beobachtet man eine leichte Blauverschiebung nach 557 (sh, 575 nm) und 601 nm (sh, 633 und 656 nm). Auf der Grundlage früherer Messungen<sup>[12, 13]</sup> und wegen nur geringer solvatochromer Effekte (< 10 nm) werden diese Emissionen vorläufig MLCT-Übergängen mit LC-Charakter zugeordnet. Im Kristall lassen sich bei 301 K mehrere Emissionen bei  $\lambda_{\text{max}} = 571, 617$  und 664 nm beobachten. Die starke Rotverschiebung der Bande bei 664 nm im Vergleich zu der in Lösung wird einer Excimer-Emission zugeordnet, die aus der  $\pi$ -Stapelung im kristallinen Zustand resultiert (siehe oben).<sup>[14]</sup> Im Unterschied dazu läßt sich für **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur keine Emission beobachten, allerdings gibt es bei 77 K im kristallinen Zustand eine schwache Emission. Der Komplex **1** weist also hinsichtlich eines photoinduzierten Energie- und Elektronentransfers ein größeres Potential auf als **2**.

Es gelang uns folglich auf einem einfachen, aber effizienten Weg, trimere Platin(II)-Makrocyclen zu synthetisieren, die strukturell mit den Calixarenen verwandt sind. Wir gehen davon aus, daß diese Synthesestrategie auch auf andere quadratisch-planare und oktaedrische Metallkomplexe anwendbar ist. Mit dem Nachweis der Photolumineszenz dieser cyclometallierten Pt<sup>II</sup>-Komplexe<sup>[15]</sup> ist der Weg gebahnt, auf der Basis geeigneter, nichtlinearer zweizähliger Liganden mit starrer, vorgegebener Geometrie molekulare Sensoren mit großen Hohlräumen<sup>[16]</sup> zu konstruieren.

### Experimentelles

**1:** Eine Mischung aus Benzimidazol (0.05 g, 0.39 mmol) und NaH in THF (10 mL) im Überschuß wurde unter N<sub>2</sub> 20 min gerührt, bis die H<sub>2</sub>-Entwicklung aufhörte. Die Lösung wurde filtriert, zu einer Lösung von [Pt(thpy)(Hthpy)Cl] (0.20 g, 0.36 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) gegeben und unter Rühren 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die dabei entstehende orangefarbene Lösung wurde auf 5 mL eingengt, und nach Zugabe von Diethylether erhielt man einen orangefarbenen Feststoff. Langsames Verdampfen einer Aceton/Benzol-Lösung hiervon gab orangefarbene Kristalle (Ausbeute 88 %). Korrekte Elementaranalyse; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 27 °C, TMS):  $\delta = 8.40$ – $6.31$  (m); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz,

[D<sub>6</sub>]DMSO, 27 °C, TMS):  $\delta$  = 162.6, 150.6–148.3, 144.2–140.3, 133.3–132.7, 128.8–128.1, 123.0–115.5, 110.5; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1605 cm<sup>-1</sup> (C=N); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 277 (47 000), 337 (22 000), 357 (18 000), 409 (5200), 421 (4800), 480 (110), 494 (110), 512 (110), 535 (80), 554 nm (70); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1417 (100) [ $M^+$ ], 1300 (30) [ $M^+$  – bzim].

2: Wie für 1 beschrieben, mit Benzimidazol (0.04 g, 0.33 mmol), NaH im Überschuß und [nBu<sub>4</sub>N][Pt(bzqn)Cl<sub>2</sub>] (0.20 g, 0.29 mmol). Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wurde ein gelber Niederschlag erhalten. Langsames Verdampfen einer Aceton/Benzol-Lösung hiervon gab gelbe Kristalle (Ausbeute 84%). Korrekte Elementaranalyse; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 27 °C, TMS):  $\delta$  = 9.26–6.91 (m); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 27 °C, TMS):  $\delta$  = 156.7, 149.4–148.8, 144.2–138.4, 133.4–115.7, 110.5; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1620, 1610 cm<sup>-1</sup> (C=N); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 271 (70 000), 278 (73 000), 358 (14 000), 372 (14 000), 413 (4000), 469 nm (440); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1471 (100) [ $M^+$ ], 1354 (25) [ $M^+$  – bzim].

Eingegangen am 16. September 1998 [Z12422]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 669–671

**Stichwörter:** Lumineszenz • Metallamakrocyclen • N-Liganden • Platin • Selbstorganisation

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; b) V. Balzani, F. Scandola in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 687–746; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196; d) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319–327.
- [2] a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1471–1482; b) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707–1728; c) R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4096–4097; d) W. H. Leung, J. Y. K. Cheng, T. S. M. Hun, C. M. Che, W. T. Wong, K. K. Cheung, *Organometallics* **1996**, 15, 1497–1501; e) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1181–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1079–1081.
- [3] Siehe z. B.: a) H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 26–33; b) J. R. Hall, S. L. Loeb, G. K. H. Shimizu, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 130–133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 121–123.
- [4] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535–1536.
- [5] R.-D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 128–130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 119–121.
- [6] a) R. F. Carina, A. F. Williams, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 45–48; b) S. Rüttimann, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 432–434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 392–394.
- [7] a) H. Chen, M. M. Olmstead, D. P. Smith, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1590–1593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1514–1517; b) D. P. Smith, E. Baralt, B. Morales, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10647–10649.
- [8] Die Kristallstruktur eines dreikernigen Kupfer(II)-Komplexes mit Imidazolatlücken ist beschrieben: P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, C. Butzlaff, E. Bill, A. X. Trautwein, U. Flörke, H.-J. Haupt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 321–322.
- [9] Hergestellt nach modifizierten bekannten Methoden: a) T. J. Giordano, P. G. Rasmussen, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1628–1634; b) C. A. Craig, F. O. Garces, R. J. Watts, R. Palmans, A. J. Franks, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 193–208.
- [10] Kristallstrukturdaten für 1: C<sub>48</sub>H<sub>33</sub>N<sub>9</sub>Pt<sub>3</sub>S<sub>3</sub> · 1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>;  $M_r$  = 1534.47, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 14.2225(2),  $b$  = 15.1095(1),  $c$  = 16.0380(2) Å,  $\alpha$  = 62.936(1),  $\beta$  = 70.543(1),  $\gamma$  = 71.802(1)°,  $V$  = 2840.3(1) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.794 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 7.524 mm<sup>-1</sup>,  $F(000)$  = 1458,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å,  $T$  = 295 K. Orangefarbener Kristall mit den Abmessungen 0.15 × 0.10 × 0.08 mm<sup>3</sup>. Es wurden insgesamt 9954 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$  = 0.096) mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer gemessen ( $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}}$  = 50°). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem SHELXL-93-Programm nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert:  $R$  = 0.051,  $wR$  = 0.109, GOF = 0.947 für 6219 Reflexe mit Absorptionskorrektur (Sadabs, Transmission 0.35–0.58) mit  $I > 2\sigma(I)$  und 570 Parameter. Das 2-(2-Thienyl)pyridinmolekül, das das Pt(3)-Atom chelatisiert, ist mit einer 33:67-Besetzungswahrscheinlichkeit fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102975“ 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).
- [11] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**. Ein ähnlicher vierkerniger Platinkomplex  $[\{\text{Pt}(\text{en})(\text{uracil})\}_4]^{4+}$  (en = 1,2-Diaminoethan) wurde als Calix[4]aren-Analogon beschrieben: H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 616–624.
- [12] P.-I. Kvam, M. V. Puzyk, V. S. Cotlyr, K. P. Balashev, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1995**, 49, 645–652.
- [13] M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, L. Chassot, P. Jolliet, A. von Zelewsky, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 375–379.
- [14] V. H. Houlding, V. M. Miskowski, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 145–152.
- [15] a) C. W. Chan, T. F. Lai, C. M. Che, S. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11245–11253; b) T. C. Cheung, K. K. Cheung, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1645–1651; c) H. Q. Liu, T. C. Cheung, C. M. Che, *Chem. Commun.* **1996**, 1039–1040; d) L. Z. Wu, T. C. Cheung, C. M. Che, K. K. Cheung, M. H. W. Lam, *Chem. Commun.* **1998**, 1127–1128.
- [16] 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.

## Präparativer Nutzen stabiler Phosphanyl-carbene: Synthese und Kristallstruktur eines $\alpha$ -(Lithiomethylen)phosphorans\*\*

Stéphanie Goumri-Magnet, Heinz Gornitzka, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand\*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Alkalimetall-Phosphonium-Diylide **I** sind gut charakterisierte Verbindungen, deren Eigenschaften und Molekülstrukturen genau untersucht worden sind.<sup>[1]</sup> Demgegenüber wurden die Phosphonium-Ylidiide **II** und **III**, die formal ein dicarbanionisches Zentrum aufweisen, kaum studiert (Schema 1). Niecke et al.<sup>[2]</sup> schlossen, daß die Einbeziehung des metallierten Kohlenstoffatoms in das heteroallylische  $\pi$ -Elektronensystem die Lithiumphosphoranyliden-Ylide **IIa**, **b** stabilisiert. Die von Schlosser et al.<sup>[3]</sup> vorgeschlagene erste Synthese eines  $\alpha$ -(Lithiomethylen)phosphorans (**IIIa**) bein-

[\*] Dr. G. Bertrand, S. Goumri-Magnet, Dr. H. Gornitzka, Dr. A. Baceiredo  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse cedex (France)  
Fax: (+33) 5-61-55-30-03  
E-mail: gbertran@lcc.toul.lcc-toulouse.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. H.G. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium.