

[D₆]DMSO, 27 °C, TMS): δ = 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): ν = 1605 cm⁻¹ (C≡N); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 277 (47000), 337 (22000), 357 (18000), 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 [nBu₄N][Pt(bzqn)Cl₂] (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; ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO, 27 °C, TMS): δ = 9.26–6.91 (m); ¹³C-NMR (126 MHz, [D₆]DMSO, 27 °C, TMS): δ = 156.7, 149.4–148.8, 144.2–138.4, 133.4–115.7, 110.5; IR (Nujol): ν = 1620, 1610 cm⁻¹ (C≡N); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 271 (70000), 278 (73000), 358 (14000), 372 (14000), 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. Zangrandi, 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 Imidazolatbrücken 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**: C₄₈H₃₃N₉Pt₃S₃ · 1.5C₆H₆; *M*_r = 1534.47, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 14.2225(2), *b* = 15.1095(1), *c* = 16.0380(2) Å, α = 62.936(1), β = 70.543(1), γ = 71.802(1)°, *V* = 2840.3(1) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.794 g cm⁻³, μ = 7.524 mm⁻¹, *F*(000) = 1458, λ (Mo_{Kα}) = 0.71073 Å, *T* = 295 K. Orangefarbener Kristall mit den Abmessungen 0.15 × 0.10 × 0.08 mm³. Es wurden insgesamt 9954 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.096) mit einem Siemens-SMART-

CCD-Diffraktometer gemessen (ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). 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* > 2σ(*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 $[(\text{Pt}(\text{en})(\text{uracilat}))_4]^{4+}$ (*en* = 1,2-Diaminoethan) wurde als Calix[4]aren-Analogen 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 Phosphanylcarbene: Synthese und Kristallstruktur eines α -(Lithiomethylen)phosphorans**

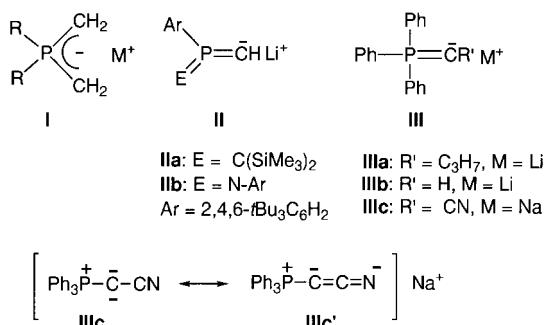
Stéphanie Goumri-Magnet, Heinz Gornitzka, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Alkalimetall-Phosphonium-Diylide **I** sind gut charakterisierte Verbindungen, deren Eigenschaften und Molekülstrukturen genau untersucht worden sind.^[1] Demgegenüber wurden die Phosphonium-Ylide **II** und **III**, die formal ein dicarbanionisches Zentrum aufweisen, kaum studiert (Schema 1). Niecke et al.^[2] schlossen, daß die Einbeziehung des metallierten Kohlenstoffatoms in das heteroallylische π -Elektronensystem die Lithiumphosphoranylen-Ylide **IIa**, **b** stabilisiert. Die von Schlosser et al.^[3] vorgeschlagene erste Synthese eines α -(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@lcctoul.lcc-toulouse.fr

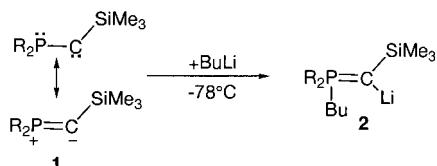
[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. H.G. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium.



Schema 1.

haltet die Reaktion von Pentaphenylphosphoran mit *n*-Butyllithium im Überschuß. Später zeigten Corey et al.,^[4] daß das Phosphonium-Yldiid **IIIb** bei niedrigen Temperaturen durch direkte Lithiierung des entsprechenden Ylids hergestellt werden kann und Wittig-Reaktionen sogar mit sterisch gehinderten Ketonen eingeht. Das (Natriumcyanmethylen)phosphoran **IIIc**^[5] ist das einzige bislang isolierte α -(Metallomethylen)phosphoran. Bestmann et al.^[5] zeigten jedoch anhand von IR- und NMR-Daten, daß die Resonanzstruktur **IIIc'** stark zur Elektronenverteilung in **IIIc** beiträgt und diese Verbindung daher kaum als ein Phosphonium-Yldiid betrachtet werden kann. Die Instabilität der Derivate **III** und die mit der Metallierung des Ausgangs-Phosphonium-Ylids verbundenen Schwierigkeiten standen ihren vielversprechenden synthetischen Anwendungen im Wege.^[6] Wir stellen hier eine neue Strategie für eine Einstufensynthese der α -(Lithiomethylen)phosphorane vom Typ **III** sowie die erste Einkristall-Röntgenstrukturanalyse solch einer hochreaktiven Verbindung vor.

Wir haben bereits gezeigt, daß das stabile Phosphanyl(silyl)carben **1** sowohl mit protischen Reagentien (MeOH, Me_2NH usw.)^[7] als auch mit Lewis-Säuren ($\text{MeOB}(\text{OMe})_2$, MeGaMe_2 usw.)^[8] formale 1,2-Additionen unter Bildung der entsprechenden Phosphor-Ylide eingeht. Daher untersuchten wir die Reaktion von **1** mit Alkyllithiumverbindungen und hofften, dabei das entsprechende 1,2-Addukt, das Lithium-Phosphonium-Yldiid **2**, zu erhalten (Schema 2). Tatsächlich

Schema 2. R = cHex₂N.

führte, laut ³¹P-NMR-Spektrum, die Addition eines Äquivalents *n*BuLi (1.6 M in Hexan) zu einer Pentanlösung des Carbens **1**^[8b] bei -78°C sofort und quantitativ zum gewünschten Addukt **2**. Erwärmte man auf Raumtemperatur und engt die Lösung etwas ein, werden zwei Äquivalente THF addiert. Bei -20°C konnte man aus dieser Lösung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewinnen.^[9] Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1 gezeigt. Im festen Zustand ist **2** monomer und weist ein trigonal-planar koordiniertes Lithiumatom auf (Winkelsumme: 359.9°), das durch

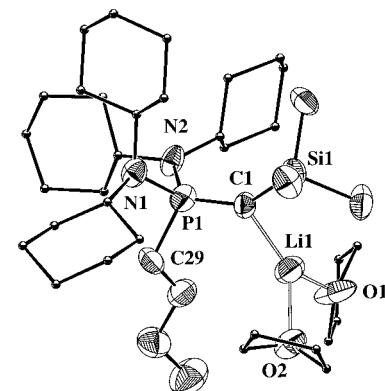


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-P1 1.636(11), C1-Si1 1.775(10), C1-Li1 2.06(2), P1-N1 1.736(8), P1-N2 1.740(8), P1-C29 1.871(10); P1-C1-Si1 139.0(7), P1-C1-Li1 123.7(8), Si1-C1-Li1 97.1(8), C1-P1-N1 124.2(5), C1-P1-N2 115.7(5), N1-P1-N2 99.9(4), C1-P1-C29 112.6(5), N1-P1-C29 100.5(5), N2-P1-C29 100.4(5).

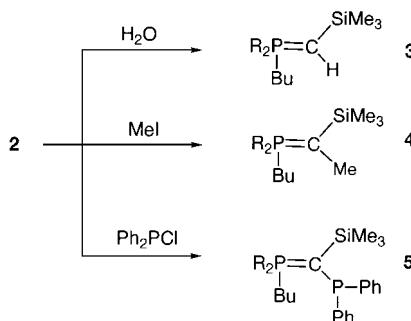
zwei Moleküle THF komplexiert ist. Auch das Ylid-Kohlenstoffatom ist planar umgeben (Winkelsumme: 359.8°), wohingegen es in nichtstabilisierten Yliden leicht pyramidalisiert ist.^[10] Die P-C-Bindung (1.636 Å) ist eine der kürzesten, die für eine P-C(Ylid)-Bindung bekannt sind;^[10a] die Si-C1-Bindung ist ebenfalls sehr kurz (1.775 Å verglichen mit 1.87–1.91 Å für Si-CH₃), was darauf hindeutet, daß die negative Ladung durch die Silylgruppe stabilisiert wird.^[11] Bezeichnenderweise liegt die C-Li-Bindung fast in der gleichen Ebene wie die P-C(Bu)-Bindung (Li-C1-P-C29-Diederwinkel: 17.4(1.0)°). Alle Strukturdaten stimmen mit Ab-initio-Rechnungen überein,^[12] nach denen die zu $\text{H}_3\text{P}=\text{CHLi}$ führende Deprotonierung von $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit einer Rotation um die P-C-Bindung einhergeht und die C-Li-Bindung und eine der P-H-Bindungen infolgedessen in einer Ebene liegen.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** bei Raumtemperatur zeigt ein breites Signal bei $\delta = +41$, das sich beim Abkühlen auf -70°C in zwei Signale bei $\delta = +47$ und +32 (im Verhältnis 6:4) aufspaltet (Koaleszenztemperatur ca. -30°C). Dies steht in Einklang mit der Gegenwart zweier Rotamere von **2** bei tiefen Temperaturen. Die Größe der freien Aktivierungsenergie (35.4 kJ mol⁻¹) liegt in der für eine beschränkte Rotation um die P-C-Bindung in Phosphonium-Yliden üblicherweise gefundenen Größenordnung.^[11] Im ⁶Li-NMR-Spektrum einer ⁶Li-markierten Probe von **2** wurde sogar bei -70°C nur ein breites Signal bei $\delta = +3.9$ beobachtet. Selektive ³¹P-Einstrahlexperimente ergaben jedoch, daß die ⁶Li-Signale der beiden Rotamere überlappen. Wir schätzen die ²J_{P,Li}-Kopplungskonstante auf 1 Hz.

Verbindung **2** ist ausgesprochen feuchtigkeitsempfindlich und wandelt sich leicht in das Phosphonium-Ylid **3** um. Sie reagiert bei niedrigen Temperaturen mit Elektrophilen wie Methyliodid und Chlordiphenylphosphan unter Bildung der Ylide **4** bzw. **5** (Schema 3).

Experimentelles

1: In einem typischen Experiment wurde eine Lösung von 0.1 g (0.2 mmol) des entsprechenden Phosphanyl(silyl)diazomethans^[8b] in 1 mL Pentan 8 h bestrahlt (300 nm). Man erhält in einer quantitativen Reaktion (³¹P-NMR-



Schema 3. $R = c\text{Hex}_2\text{N}$.

spektroskopische Kontrolle) das Phosphanyl(silyl)carben **1**, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

3: 0.09 g (94 % Ausbeute), gelbes Öl; $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 63.5$; $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.3$ (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 3.7$ Hz, CH_3Si), 8.0 (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 125.7$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 14.6 (s, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 25.2 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 18.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 26.8 (s, NCCCC), 28.1 und 28.3 (s, NCCC), 31.0 (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 87.2$ Hz, PCH_2), 35.6 und 36.4 (s, NCC), 56.8 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 5.0$ Hz, NC); Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{SiP}$): gef. (ber.): C 72.25 (71.85), H 12.07 (11.87), N 5.04 (5.24).

4: 0.09 g (92 % Ausbeute), gelbes Öl; $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 69.7$; $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.5$ (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 2.6$ Hz, CH_3Si), 9.2 (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 127.6$ Hz, $\text{P}=\text{C}$), 14.6 (s, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 16.2 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 1.8$ Hz, $=\text{CCH}_3$), 25.7 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 16.2$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 27.1 (s, NCCCC), 27.7 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 4.1$ Hz, PCH_2CH_2), 28.5 und 28.6 (s, NCCC), 33.1 (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 84.1$ Hz, PCH_2), 36.9 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 3.8$ Hz, NCC), 37.3 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 1.0$ Hz, NCC), 57.2 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 5.5$ Hz, NC); Elementaranalyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{SiP}$): gef. (ber.): C 71.95 (72.20), H 11.65 (11.93), N 5.24 (5.10).

5: 0.12 g (93 % Ausbeute), weiße Kristalle; Schmp. 185–186 °C; $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 88.6$ (d, $^2J(\text{P}, \text{P}) = 183.5$ Hz, $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}$), 5.3 (d, Ph_2P); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.7$ (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 2.9$ Hz, CH_3Si), 12.0 (dd, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 105.0$, 21.9 Hz, $\text{P}=\text{C}$), 15.8 (s, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 26.6 und 26.8 (s, NCCCC), 27.5, 27.7, 27.8 und 28.1 (s, NCCC), 28.9 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 24.7$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 35.6 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 6.2$ Hz, NCC), 36.2 (d, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 6.9$ Hz, NCC), 36.7 und 37.2 (s, NCC), 38.0 (d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 93.1$ Hz, PCH_2), 57.0 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 4.1$ Hz, NC), 57.3 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 8.0$ Hz, NC), 126.8 (s, C_p), 133.9 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 18.9$ Hz, C_o), 137.8 (s, C_m), 145.9 (dd, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 12.2$, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 8.8$ Hz oder $^1J(\text{P}, \text{C}) = 8.8$, $^3J(\text{P}, \text{C}) = 12.2$ Hz, C_i); Elementaranalyse ($\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{SiP}_2$): gef. (ber.): C 73.60 (73.49), H 10.18 (10.09), N 4.05 (3.90).

Eingegangen am 23. September 1998 [Z12449]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 678–680

Stichwörter: Carbene • Lithium • Phosphor-Ylide

- [1] H.-J. Cristau, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1299–1313.
- [2] T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12410–12411.
- [3] M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 968–969.
- [4] a) E. J. Corey, J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4724–4725; b) E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 555–558.
- [5] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 64–65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 79–81.
- [6] a) B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4097–4100; b) B. Schaub, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1623–1626; c) O. I. Kolodiaznyi, *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66*, 225–254.
- [7] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [8] a) K. Horchler von Locquenghien, A. Baceiredo, R. Boese, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5062–5063; b) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354–1355; c) A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, C. J. arrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 584–586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 578–580.

[9] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{LiN}_2\text{O}_2\text{PSi}$, $M_r = 685.04$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 10.789(2)$, $b = 13.336(3)$, $c = 15.667(3)$ Å, $\alpha = 88.88(2)$, $\beta = 89.79(2)$, $\gamma = 69.95(2)$ °, $Z = 2$, $V = 2117.2(7)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.075$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 760$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 173(2)$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.126$ mm $^{-1}$. Die Daten des in Öl eingebetteten, schockgefrorenen Kristalls ($0.3 \times 0.2 \times 0.05$ mm) wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit φ -Rotation ($4^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$) gesammelt. Von den 17411 gemessenen Reflexen sind 4506 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.2344$) und wurden zur Verfeinerung von 518 Parametern mit 288 Abstands- und ADP-Restraints verwendet, max/min Restelektronendichte 257/–334 e nm $^{-3}$, $R_1(F > 2\sigma(F)) = 0.0704$ und $wR_2 = 0.2353$ (alle Daten) mit $R_1 = \Sigma ||F_0 - F_c|| / \Sigma |F_0|$ und $wR_2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)]^{0.5}$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97),^[13] Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97).^[14] Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch idealisiert und mit dem riding model verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103076“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[10] a) A. W. Johnson in *Ylides and imines of phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley-Interscience, New York, **1993**; b) S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4367–4373.

[11] a) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475; b) B. Römer, G. G. Gater, M. Zhong, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2919–2924.

[12] a) R. S. McDowell, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4047–4048; b) H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331–1349.

[13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.

[14] SHELXL, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.

Eine glycosidische Bindung neuen Typs: ein offenketiges *N*-Acetylgalactosaminacetal, gebunden im Kernbereich der Lipopolysaccharide von *Proteus*-Mikroorganismen**

Evgeny Vinogradov und Klaus Bock*

Die Monosaccharide in Naturstoffen liegen gewöhnlich als cyclische Hemiacetale vor, wobei das exocyclische Sauerstoffatom die Verbindung zum Aglycon herstellt. Hier beschreiben wir die Identifizierung einer glycosidischen Bindung neuen Typs, die im Kernbereich der Lipopolysaccharide (LPS) zweier Serotypen der Gattung *Proteus* vorkommt. LPS ist ein Bestandteil der äußeren Membran von Gram-negativen Bakterien und umfaßt drei Bereiche: das O-Antigen

[*] Prof. K. Bock, E. Vinogradov
Carlsberg Laboratory, Department of Chemistry
Gamle Carlsberg Vej 10, DK-2500 Copenhagen (Dänemark)
Fax: (+45) 3327-4708
E-mail: kbo@crc.dk

[**] Wir danken Prof. Dr. W. Kaca, Prof. Dr. Z. Sidorczyk und Prof. Dr. A. Rozalski vom Institut für Mikrobiologie und Immunologie der Universität Łódź, Polen, und Prof. Dr. E. S. Stanislavsky vom I.-I.-Mechnikov-Institut für Impfstoffe und Sera, Russische Akademie der Medizinischen Wissenschaften, Moskau, Rußland, für die Bereitstellung der Bakterien sowie Dr. J. Ø. Duus für hilfreiche Diskussionen.