

Abb. 1. 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von a) 10H-Dibenz[b,g]oxocin (1) und b) dem Dibenz[b,g]oxocinid-Ion (2) bei ca. 34 °C in flüssigem Ammoniak mit etwas Tetrahydrofuran (<1%, interner Standard) als Lösungsmittel.

Aus den NMR-Befunden ist somit zu folgern, daß das sauerstoffhaltige Carbanion (2) weitgehend als konventionelles System anzusehen ist, d. h. als System, in welchem die negative Ladung vor allem an der Allyleinheit des achtgliedrigen Ringes lokalisiert ist. Offenbar versäumt es das Anion (2), sein „ $(4n+2)\pi$ “-Potential ($n=2$ oder 4) zur aromatischen Delokalisation zu nutzen, während das aus Xanthen erhaltenen sauerstoffhaltige Carbanion^[2] mit seinem „ $4n\pi$ “-Potential ($n=2$ oder 4) einen Zustand herbeiführt, der am besten als antiaromatisch delokalisiert beschrieben werden kann. Dieses interessante Paradoxon beruht zweifellos auf dem steuernden Einfluß des σ -Skeletts: Der Heterocyclus im Xanthenid-Ion ist planar oder nahezu planar, in (2) dagegen kräftig abgewinkelt^[4].

Eingegangen am 17. Oktober 1979 [Z 450]

- [1] H. S. Kasmal, H. S. Whitlock, Jr., J. Org. Chem. 37, 2161 (1972).
- [2] A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, Angew. Chem. 92, 53 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 43 (1980).
- [3] Das ^1H -NMR-Spektrum von (2) (Abb. 1b) veränderte sich innerhalb von 11 h bei Raumtemperatur weder qualitativ noch quantitativ. Durch Zusatz von Wasser wurde (2) quantitativ in (1) umgewandelt.
- [4] Außer durch Dreiding-Modelle wird die Annahme der kräftigen Abwinkelung des Heterocyclus in (2) durch die Kopplungskonstanten $J_{(\text{C}-10)-\text{H}}=154$ Hz und $J_{(\text{C}-11)-\text{H}}=156$ Hz gestützt, die für einen planaren achtgliedrigen Ring zu groß sind [5].
- [5] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, J. Am. Chem. Soc. 98, 8366 (1976).

Ungewöhnlich verbrückte Wolframkomplexe mit $\text{W}(\text{ER})_2\text{W}(\text{ER})_3\text{W}$ -Gerüst (E = S oder Se; R = C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$ bzw. C_6H_5)

Von Luise R. Krauth-Siegel, Wolfgang Schulze und Manfred L. Ziegler^[*]

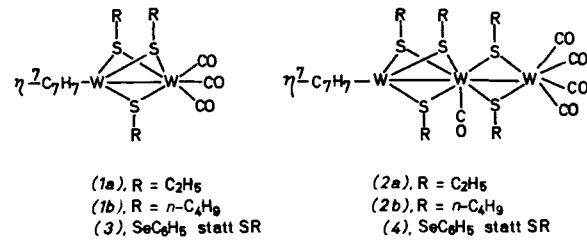
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Umsetzung der Thiolate $\text{Pb}(\text{SR})_2$ oder des Selenols HSeC_6H_5 mit $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$ entstehen unter anderem die

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. L. R. Krauth-Siegel, Dipl.-Chem. W. Schulze

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

zweikernigen (1) und dreikernigen Koordinationsverbindungen (2) bzw. ihre Analoga (3) und (4) mit SePh statt SR . Die Verbindungen des Typs (1) entsprechen aufgrund spektroskopischer Daten den Molybdänkomplexen $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{ER})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ ^[1a], von denen die mit $\text{E}=\text{S}$ und $\text{R}=n\text{Bu}$, $t\text{Bu}$ röntgenographisch charakterisiert wurden^[1b]. Die Verbindungen des Typs (2) sind neuartige „nicht-cyclische Dreikerncluster“.



Die analogen Komplexe (2) und (4) wurden durch Elementaranalyse, IR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert^[2]. Letztere zeigten, daß der C_7H_7 -Ring η^7 -gebunden ist und im Falle von (2a), daß fünf unterschiedliche SC_2H_5 -Gruppen vorliegen. Der ungewöhnliche Molekülbau konnte durch eine Röntgen-Strukturanalyse an (2b) bestimmt werden^[3].

Im dreikernigen Wolframkomplex (2b) sind die nicht linear angeordneten W-Atome zwei- und dreifach $n\text{BuS}$ -verbrückt (Abb. 1). Eine solche Brückenkombination ist bisher nicht beobachtet worden.

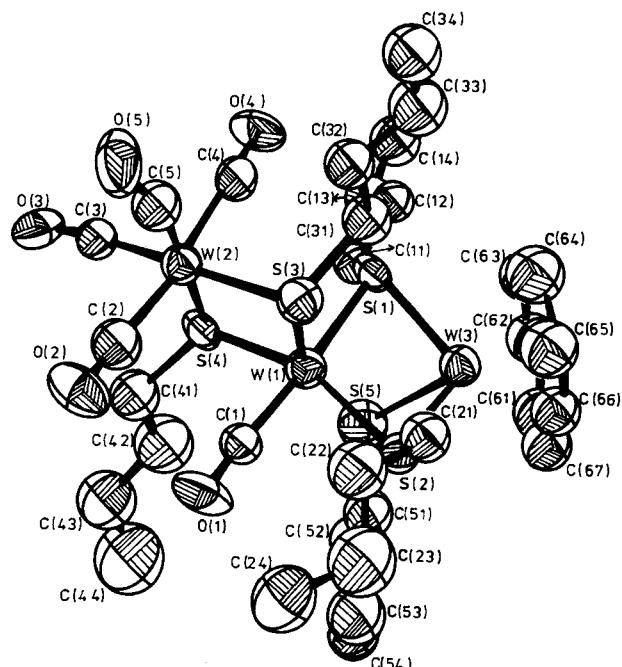
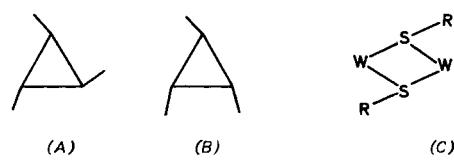


Abb. 1. Struktur des $\text{W}(\text{ER})_2\text{W}(\text{ER})_3\text{W}$ -Komplexes (2b) im Kristall.

Die W—W-Abstände, die WSW- und SWS-Innenwinkel^[4] sowie die 18-Elektronenregel erfordern Metall-Metall-Bindungen zwischen den benachbarten W-Atomen. Somit ist



das mittlere W-Atom achtfach und sind die beiden äußeren siebenfach koordiniert. Im $W(SR)_3W$ -Teil von (2b) sind die *n*-Butylthiogruppen wie in (4) angeordnet, der $W(SR)_2W$ -Teil weist die *anti*-Konfiguration (C) auf. Bei den früher untersuchten zweikernigen Spezies (1) und ihren Mo-Homologen haben wir lediglich Anordnung (B) nachweisen können^[1b, 5].

Arbeitsvorschrift

1 mmol $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$ und 0.6 mmol $\text{Pb}(\text{SR})_2$ werden in 30 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 unter N_2 bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Die grüne Lösung verfärbt sich nach rotbraun, wobei PbI_2 ausfällt. Das eingeengte Filtrat wird auf einer Silicagelsäule (0.05–0.2, CH_2Cl_2) chromatographiert. Die am schnellsten laufende rotbraune Zone enthält die Verbindungen (1) und (2), die durch präparative Dünnschichtchromatographie (Silicagel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ 1:2, Zweifachentwicklung) getrennt werden. Hierbei läuft (2) (braun) vor (1) (gelb). Die Fraktionen werden mit CH_2Cl_2 vom Trägermaterial gelöst und bei -70°C aus Pentan gefällt. (1b) bildet rotbraune Kristalle ($\text{Fp} > 270^\circ\text{C}$, Ausbeute 31%), (2b) schwarz-grüne Kristalle ($\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 37%).

Der Selenokomplex (4) wird durch Rühren (3 h, 20°C) einer Suspension von 1 mmol $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$ in 1.2 mmol Triethylamin, 1.2 mmol HSeC_6H_5 und 30 ml CH_2Cl_2 unter Argon erhalten. Dabei entstehen neben (4) die Zweikernkomplexe (3) und $(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-SePh})_2\text{W}(\text{CO})_4$ sowie der Einkernkomplex $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{SePh}$; diese Produkte lassen sich säulenchromatographisch (Silicagel) in mehreren Stufen (CH_2Cl_2 , Aceton) und dünnschichtchromatographisch (Silicagel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ 1:1) trennen. Ausbeute 2.2 mg (4), $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 6. September 1979 [Z 454]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) D. Mohr, H. Wienand, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **134**, 281 (1977); b) K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **455**, 29 (1979).
 [2] IR, ν_{CO} [cm^{-1}]: (2a) 2010 vs, 1905 vs; (2b) 2010 vs, 1910 vs; (4) 2020 vs, 1925 vs (CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS int., δ -Werte: (2a) 1.03(3) t, $J = 7.5$ Hz; 1.30(3) t, $J = 7.5$ Hz; 1.53(6) t, $J = 7.5$ Hz; 1.59(3) t, $J = 7.5$ Hz [CH_3]; 2.15(4) q, $J = 7.5$ Hz; 2.89–3.33(6) m [CH_2]; 5.16(7) s [C_7H_7]; (2b) 5.15(7) s [C_7H_7]; 0.75–3.25 nicht aufgelöste, überlagerte Multipletts [$n\text{-C}_4\text{H}_9$]; Intensitätsverhältnis $\text{C}_7\text{H}_7\text{:C}_4\text{H}_9 = 1:6.5$.
 [3] (2b) kristallisiert aus *n*-Pentan monoklin, $\text{C}_{3h}^5\text{-P}2/c$, $a = 1156.9(7)$, $b = 1680.9(4)$, $c = 2083.9(5)$ pm, $\beta = 92.26(2)^\circ$, $Z = 4$. 4313 unabhängige Reflexe, $R = 0.087$.
 [4] L. F. Dahl, E. R. DeGil, R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1653 (1969).
 [5] M. Hohmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1978.

OH-Cluster mit circular angeordneten, homodromen Wasserstoffbrückenbindungen

Von Wolfram Saenger und Klaus Lindner^[*]

Vor kurzem wurde auf die allgemeine Bedeutung circular angeordneter Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken)^[1] für die Struktur des Wassers und für die Struktur von Hydrathüllen um Makromoleküle^[2] hingewiesen. Dabei wurden drei Arten von circular angeordneten H-Brücken unterschieden, je nachdem ob die Wechselwirkungen zwischen OH-Gruppen gleichlaufend (*homodrom*), gegenlaufend (*antidrom*) oder ohne bestimmte Richtung (*heterodrom*) sind (Abb. 1). Ringe und die oft in Kristallstrukturen beobachteten „endlosen“ Ketten mit homodromen H-Brücken werden, wie argumentiert^[1], durch den kooperativen Effekt stabilisiert^[3]; dieser Effekt bewirkt, daß eine OH-Gruppe, die bereits H-Brücken-Donor/Acceptor ist, verstärkte Acceptor/Donor-Eigenschaften aufweist.

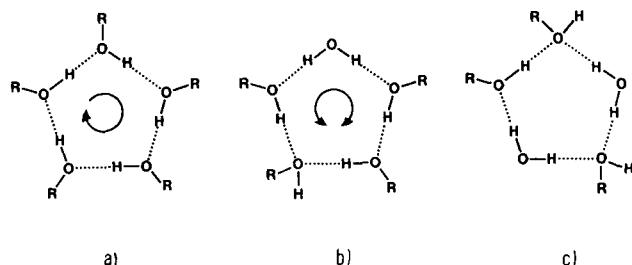


Abb. 1. Die drei Typen der circular angeordneten H-Brücken: a) gleichlaufend (homodrom), b) gegenlaufend (antidrom), c) ohne bestimmte Richtung (heterodrom) [1].

In einer nachfolgenden Diskussion^[4] wurde darauf hingewiesen, daß das Wassermolekül schon aufgrund seiner besonderen Topographie ringsförmige Anordnungen der H-Brücken begünstigen muß, der Beitrag des kooperativen Effekts zur Stabilisierung der Ringe also fragwürdig erscheint. Quantenchemische Berechnungen^[4b, 5] zeigen jedoch, daß einerseits Kooperativität wesentlichen Energiegewinn bringt, andererseits Ringe mit homodromen H-Brücken beträchtlich kleinere Dipolmomente als den anderen ring- und kettenförmigen Strukturen eigen sind. Wir stellen hier zwei weitere Ringe mit homodromen H-Brücken vor, die diese Resultate stützen.

Während die vorhergehende Untersuchung^[1] auf einer Neutronenbeugungsanalyse an α -Cyclodextrin-Hexahydrat (Modifikation A) beruhte, liegt jetzt eine detaillierte und gut verfeinerte ($R = 3.7\%$ bei 4500 Daten) Röntgen-Strukturanalyse einer zweiten Modifikation (B) von $\alpha\text{-CD} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor, die andere Molekülpackung und damit andere H-Brücken im Kristallgitter als Modifikation A zeigt. Insgesamt enthält die Elementarzelle vier Einheiten $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [d. h. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], die durch $4(18+12)=120$ O—H···O—H-Brücken stabilisiert werden. Da alle H-Atome bis auf eines am Wassermolekül W(5) (Nomenklatur vgl. Abb. 2) lokalisiert werden konnten, sind die H-Brücken eindeutig definiert. Abbildung 2 zeigt einen kleinen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Dargestellt sind primäre (O(6)—H) und sekundäre (O(2)—H; O(3)—H) Hydroxygruppen der Cyclodextrine, die zusammen mit den Wassermolekülen W(1), W(2), W(4), W(5), W(6) einen durch H-Brücken stabilisierten Cluster bilden. Dieser ist Bestandteil einer homodromen, kettenförmigen Struktur W(4)—H···O(6)3—H···W(1)—H··· etc., die sich „endlos“ durch das Kristallgitter zieht und den Einfluß des kooperativen Effekts erkennen läßt.

Der eigentliche OH-Cluster wird durch zwei „fünfgliedrige“ Ringe (I und II) mit homodromen H-Brücken gebildet. Beide Ringe haben die O(6)1—H···W(2)-Wechselwirkung gemeinsam und müssen daher gegensinnig verlaufen, wie die Pfeile andeuten. Eine Besonderheit ist Ring III, der eine zweigegabelte H-Brücke, von O(2)6—H ausgehend, enthält. Dadurch werden zwei Ketten aus H-Brücken initiiert, die am Atom O(6)1 zusammenstoßen. Während also in den früher beschriebenen Ringen mit antidromen H-Brücken (vgl. Abb. 1b) gegenläufige Ketten von einem Wassermolekül ausgingen, ist hier ein H-Atom als Ursprung anzusehen.

Die O···O-Entferungen der in Abbildung 2 dargestellten H-Brücken-Systeme liegen im „normalen“ Bereich von 2.67 bis 2.97 Å. Die H···O-Abstände reichen von 1.87 bis 2.13 Å und sind damit deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Abstände für H und O (2.6 Å)^[6]. Die zweigegabelte

[*] Prof. Dr. W. Saenger, Dipl.-Phys. K. Lindner

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Abteilung Chemie
Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen