

das mittlere W-Atom achtfach und sind die beiden äußeren siebenfach koordiniert. Im $\text{W}(\text{SR})_3\text{W}$ -Teil von (2b) sind die *n*-Butylthiogruppen wie in (4) angeordnet, der $\text{W}(\text{SR})_2\text{W}$ -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, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -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, 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 Multiplets [$n\text{-C}_4\text{H}_9$]; Intensitätsverhältnis $\text{C}_7\text{H}_7:\text{C}_4\text{H}_9 = 1:6.5$.
- [3] (2b) kristallisiert aus *n*-Pentan monoklin, $C_{2h}^5\text{-P}2/c$, $a=1156.9(7)$, $b=1680.9(4)$, $c=2083.9(5)$ 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.

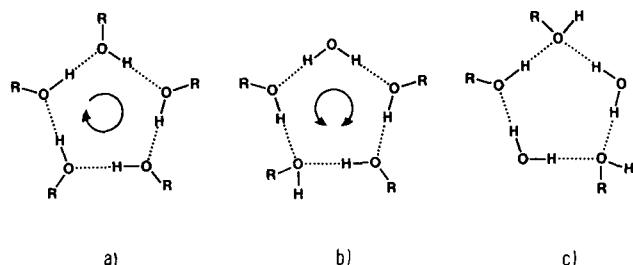


Abb. 1. Die drei Typen der circular angeordneten H-Brücken: a) gleichlaufend (homodrom), b) gegenlaufend (antidrom), c) ohne bestimmte Richtung (heterodrom) [1].

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 Ringen 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 Cyclodextreine, 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

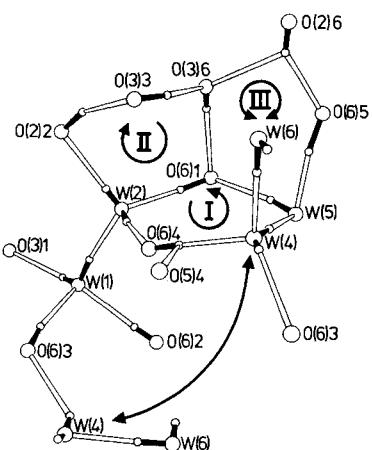


Abb. 2. Der OH-Cluster in α -CD·6H₂O (Modifikation B). Die Ringe mit homodromen H-Brücken sind mit I und II gekennzeichnet; die Pfeile geben die Richtungen der O-H···O-Brücken an. Ring III mit antidromen H-Brücken enthält eine zweigegabelte, von O(2)6 H ausgehende H-Brücke. Eine „endlose“ Kette aus homodromen H-Brücken, vom Wassermolekül W(4) bis zum symmetriekäquivalenten W(4) durch einen Doppelpfeil markiert, zieht sich durch das Kristallgitter. Wassermoleküle sind mit W(1) bis W(6) bezeichnet. Hydroxygruppen der α -Cyclodextrine mit O(2)n, O(3)n, O(6)n, wobei n (= 1 bis 6) die Nummer der Glucoseeinheit im α -CD-Molekül angibt. O(5)4 bezeichnet das Ring-O-Atom in der Glucoseeinheit Nr. 4. ○—○ = O-H-Bindung, ○—○ = H···O-Brücke.

Brücke ist unsymmetrisch: H···O(6)5 beträgt 2.00 Å und H···O(3)6 2.41 Å. Diese Daten sind konsistent mit Ergebnissen von Neutronenbeugungsanalysen^[3a].

In einem planaren Fünfeck betragen die Winkel 108°, ihre Summe ist also 540°. Die O···O···O-Winkel in den Ringen I und II liegen im Bereich von 96 bis 118° bzw. 89 bis 112°, doch kommt nur die Winkelsumme in Ring I, 533°, dem Idealwert nahe; die Summe in Ring II, 495°, weicht deutlich ab und lässt damit Wellung erkennen. Die Koordinations-Tetraeder um die Wassermoleküle W(2), W(4) und W(5) sind gut ausgebildet mit O···O···O-Winkeln von 84 bis 125°, während die Winkel um W(1) von 82 bis 157° streuen. Insgesamt gesehen entsprechen diese geometrischen Daten eher den Erwartungen als die Daten für die Modifikation A^[1], in der eines der Wassermoleküle trigonal-planare Koordination zeigte.

Die vorgestellte Cluster-Struktur mit circular angeordneten, homodromen H-Brücken macht deutlich, daß der kooperative Effekt einen entscheidenden Einfluß auf Bildung und Ausrichtung der H-Brücken hat. Wäre dieser Effekt nicht wirksam, so sollte eine nahezu willkürliche Verteilung der H-Brücken vorliegen, die weder in Modifikation A^[1] noch B zu finden war. Es kommen demnach nicht nur die in^[4a] diskutierten topologischen Effekte ins Spiel, wenn sich Wassermoleküle allein oder mit Hydroxygruppen zusammenlagern, sondern die Kooperativität trägt entscheidend zur Stabilisierung der Aggregate bei^[4b]. Es zeigt sich, daß vorzugsweise Ringe mit fünf oder sechs O-Atomen gebildet werden. Dies ist vor allem auf topologische Gründe zurückzuführen, da die entsprechenden endocyclischen O···O···O-Winkel im Bereich um 100 bis 120° liegen und damit der Ausrichtung der H-Atome und der Orbitale an Hydroxygruppen entsprechen. Kleinere und größere Ringe werden energetisch ungünstigere Geometrien erfordern und die Tendenz haben, sich in diese bevorzugten Ringe umzulegen.

Eingegangen am 8. November 1979 [Z 455]

[1] W. Saenger, *Nature* 279, 343 (1979).

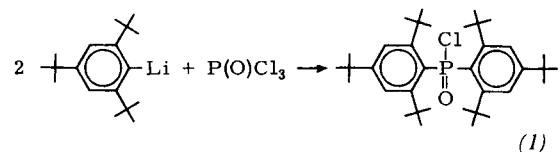
[2] J. L. Finney, *Phil. Trans. R. Soc. B* 278, 3 (1977); P. Barnes in C. A. Croxton: *Progress in Liquid Physics*. Wiley, Chichester 1978, S. 381.

- [3] a) G. A. Jeffrey, S. Takagi, *Acc. Chem. Res.* 11, 264 (1978); b) J. E. Del Bene, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 52, 4858 (1970); 58, 3605 (1973).
- [4] a) J. L. Finney, *Nature* 280, 848 (1979); b) W. Saenger, *ibid.* 280, 848 (1979).
- [5] B. Lesyng, W. Saenger, noch unveröffentlicht.
- [6] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland 1977, S. D 178.

Ein Beispiel für starke räumliche Überfüllung: Röntgen-Strukturanalyse von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphinsäurechlorid^[**]

Von Masaaki Yoshifuji, Ichiro Shima, Naoki Inamoto, Ken Hirotsu und Taiichi Higuchi^[†]

Wir haben kürzlich die hochsubstituierte Titelverbindung (1) aus 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium und Phosphoroxid-trichlorid synthetisiert^[1]. In (1) sind zwei der sehr voluminösen 2,4,6-Tri-tert-butylphenylgruppen an das gleiche Phosphoratom gebunden. Um die erwartete räumliche Überfüllung



lung in der Umgebung des Phosphoratoms zu untersuchen, führten wir eine Röntgen-Strukturanalyse von (1) durch^[2]. Wie aus Abbildung 1 und Tabelle 1 hervorgeht, nehmen die beiden Benzolringe ungewöhnliche verzerrte Bootformen ein; jedes „Boot“ ist dabei ungefähr ein Ebenbild des anderen.

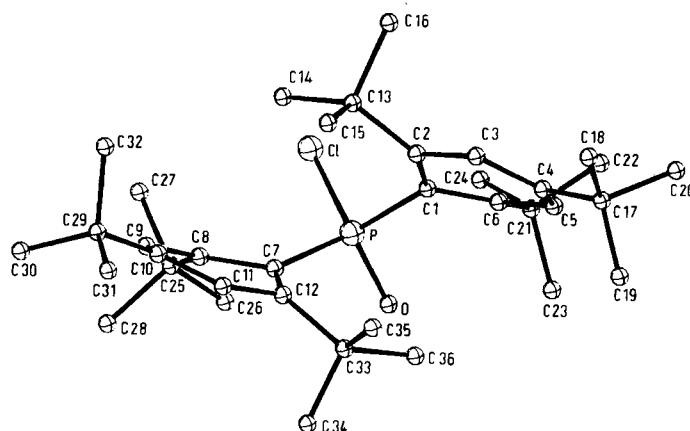


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) im Kristall. Bindungswinkel: C(1) C(2) C(13)=130.4°, C(3) C(2) C(13)=112.0°, C(1) C(6) C(21)=129.0°, C(5) C(6) C(21)=112.3°, C(7) C(8) C(25)=127.8°, C(9) C(8) C(25)=115.0°, C(7) C(12) C(33)=125.1°, C(11) C(12) C(33)=116.1°.

[†] Prof. Dr. N. Inamoto [^{*}], Dr. M. Yoshifuji [^{***}], Dipl.-Chem. I. Shima
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113 (Japan)

Dr. K. Hirotsu [[†]], Prof. Dr. T. Higuchi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka City University, Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)

[+] Korrespondenzautoren.

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Scientific Research Fund des Japanischen Erziehungsministeriums (No. 464163) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. K. Nakatsu, der uns das automatische Diffraktometer der Kwansei Gakuin University (Hyogo, Japan) zur Verfügung gestellt hat.

[***] Derzeitige Adresse: Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8006 Zürich (Schweiz)