

Die Geometrieoptimierung mit der Einschränkung, daß beide olefinische Kohlenstoffatome ihre normale  $sp^2$ -Hybridisierung beibehalten, aber alle anderen Parameter variabel bleiben, führt zu den „Standardstrukturen“ **6a–8a**. Als Beispiel zeigen wir im unteren Teil von Abbildung 2 die unter den zuvor genannten Bedingungen optimierte Struktur **8a**. Die Standardstrukturen sind um 46.4 (**6a**), 47.5 (**7a**) und 34.0 (**8a**)  $\text{kcal mol}^{-1}$  weniger stabil als **6–8**. Um herauszufinden, warum die Geometrie der Strukturen **6–8** die jeweils bevorzugte ist, haben wir den Unterschied der Überlappungspopulationen  $\Delta\text{OP}$  und der Elektronendichten  $\Delta q$  zwischen **6–8** und **6a–8a** berechnet (Tabelle 1). Eine Analyse

Tabelle 1. Unterschiede der Überlappungspopulationen ( $\Delta\text{OP}$ ) und der Elektronendichten ( $\Delta q$ ) zwischen vollständig optimierten (**6–8**) und Standardstrukturen (**6a–8a**).

| Struktur      | $\Delta\text{OP}$   |                                 |                              |                  |
|---------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------|
|               | $\text{Zr-C}_\beta$ | $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ | $\text{C}_\beta\text{-Al/B}$ | $\text{Zr-Al/B}$ |
| <b>6 – 6a</b> | 0.2129              | – 0.0002                        | – 0.1549                     | 0.0585           |
| <b>7 – 7a</b> | 0.1332              | – 0.0023                        | – 0.1235                     | 0.0901           |
| <b>8 – 8a</b> | 0.1981              | 0.0022                          | – 0.1459                     | 0.0597           |

| Struktur      | $\Delta q^* [\text{a}]$ |                   |                  |                  |               |
|---------------|-------------------------|-------------------|------------------|------------------|---------------|
|               | $\text{Zr}$             | $\text{C}_\alpha$ | $\text{C}_\beta$ | $\text{H}_\beta$ | $\text{Al/B}$ |
| <b>6 – 6a</b> | + 0.17                  | – 0.10            | + 0.03           | – 0.04           | – 0.01        |
| <b>7 – 7a</b> | + 0.10                  | – 0.07            | + 0.10           | – 0.05           | – 0.10        |
| <b>8 – 8a</b> | + 0.49                  | – 0.06            | + 0.04           | – 0.01           | – 0.15        |

[a] Positives Vorzeichen von  $\Delta q$  bedeutet Zunahme der Elektronendichte.

der Daten zeigt, daß die Strukturen mit planar-quadratischer Koordinierung Kohlenstoff (**6–8**) durch eine starke bindende  $\text{Zr-C}_\beta$ -Wechselwirkung und in geringerem Ausmaß durch  $\text{Zr-Al/B}$ -Wechselwirkungen stabilisiert werden. Dies wird auch durch einen Vergleich der Höhenliniendiagramme des HOMO-1 von **8** und des HOMOs der entsprechenden Struktur **8a** deutlich (Abb. 3). Diese Diagramme stützen sich auf EH-Rechnungen an **8** unter Verwendung experimenteller Röntgenstrukturdaten und Rechnungen an **8a** mit  $sp^2$ -hybridisiertem  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}_\beta$ <sup>[14]</sup>.

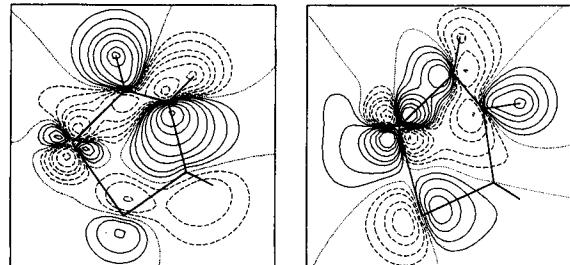


Abb. 3. Höhenliniendiagramme des HOMOs von **8a** (Standardstruktur, links) und des HOMO-1 von **8** (planare Struktur, rechts). Die Werte der Höhenlinien betragen:  $\pm 0.01, \pm 0.02, \pm 0.04, \pm 0.06, \pm 0.10, \pm 0.22, \pm 0.30$ .

Es zeigt sich, daß eine starke  $\sigma$ -Bindungswechselwirkung zwischen dem Zr-4d-Orbital und dem  $\text{C}_\beta$ -2p-Orbital in **8** vorhanden ist. Diese Wechselwirkung fehlt in **8a**. Unsere Analyse zeigt weiterhin, daß jede direkte  $\pi(\text{C}_\beta)\text{-d}_n(\text{Zr})$ -Wechselwirkung unbedeutend ist, obwohl etwas  $\text{Zr-C}_\alpha\text{-}\pi$ -Wechselwirkung vorhanden sein könnte<sup>[3, 4]</sup>. Zusammenfassend können wir sagen, daß sich die planare Geometrie am tetrakoordinierten Kohlenstoff  $\text{C}_\beta$  von **1** auf elektronische Effekte gründet. Sie wird nicht durch zusätzliche ( $\text{C}_\beta\text{-Zr}$ )-Delokalisierung der olefinischen  $\pi$ -Elektronen oder durch die guten Donoreigenschaften der beiden *cis*-ständigen Metall-Substituenten

stabilisiert. Die wichtigsten Faktoren, die zu ihrer Stabilisierung beitragen, sind die „In-plane“- $\sigma$ -Acceptoreigenschaften des Zr-Zentrums, das die hochliegenden  $p^-$ -MOs des verzerrten Ethylens stabilisiert, und die guten Donoreigenschaften von  $\text{C}_\alpha$ , Al und R<sup>+</sup>.

Eingegangen am 11. Dezember 1992 [Z 5744]

- [1] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992; R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181.
- [2] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419.
- [3] Übersichtsartikel: G. Erker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1099; G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 111.
- [4] G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, R. Noe, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9620; G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1953; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3791; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, P. Binger, F. Langhauser, *ibid.* **1992**, *11*, 3517; M. Albrecht, G. Erker, M. Nolte, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, C1; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8531; A. D. Horton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876.
- [5] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
- [6] G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, R. Schlund, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C15; G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, *9*, 524; I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, *ibid.* **1990**, *9*, 517.
- [7] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, unveröffentlicht.
- [8] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlffing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, J. D. Fox, E. M. Fleuder, J. A. Pople, *Gaussian 86*, Carnegie Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, **1984**.
- [9] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets For Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [10] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 880.
- [11] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179; **1962**, *37*, 2872; R. Hoffmann, *ibid.* **1963**, *39*, 1397.
- [12] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240; K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *ibid.* **1985**, *107*, 4440.
- [13] N. Koga, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 823, zit. Lit.; H. Kawamura-Kurabayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2359; L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *ibid.* **1992**, *114*, 5832.
- [14] EH-Rechnungen sagen voraus, daß **8** um 13.9  $\text{kcal mol}^{-1}$  stabiler ist als **8a**.

## Bildung verwobener zweidimensionaler Netzwerke durch spontane und strikte Selbstorganisation von $[\text{M}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-OH})_4]$ ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) und komplementären gewinkelten Spacer-Molekülen \*\*

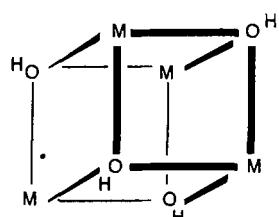
Von Steven B. Copp, S. Subramanian und Michael J. Zaworotko \*

Vorhersagbare Selbstorganisation supramolekularer Spezies durch gerichtete kovalente oder nichtkovalente Bindungen ist eine der großen Herausforderungen und Chancen der modernen Chemie<sup>[11]</sup>. Die Natur bietet mit ihren sehr beschränkten Mitteln eine Vielfalt einfacher und doch eleganter Beispiele für Selbstorganisation. Die präparative Chemie hat dagegen trotz der vielfältigen Methoden, die uns heute

[\*] Dr. M. J. Zaworotko, S. B. Copp, Dr. S. Subramanian  
Department of Chemistry  
Saint Mary's University  
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)  
Telefax: Int. + 902/420-5261

[\*\*] Manifestations of Noncovalent Bonding in the Solid State, 4. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde vom NSERC, Kanada, gefördert. – 3. Mitteilung: S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.*, im Druck.

zur Verfügung stehen, nur andeutungsweise gezeigt, daß die Grenzen der Synthese vielleicht nur durch unsere Phantasie gesteckt werden. In diesem Zusammenhang sind die Symmetrie und Funktionalität von Molekülen nicht nur nützliche, sondern unabdingbare Voraussetzungen für Selbstorganisation<sup>[1, 2]</sup>. Diamant, Eis und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sind seit langem gut bekannte<sup>[3]</sup> Beispiele dafür, wie bei ausgedehnten dreidimensionalen Gittern die Form und die inhärente Fähigkeit einer Gruppierung zur Selbstorganisation die Struktur im Festzustand bestimmen können. Bei Eis und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ist dies auf die Bildung nichtkovalerter Bindungen zurückzuführen. Daraus mag es vielleicht überraschend sein, daß man erst vor kurzem erkannt hat, daß organische Moleküle mit  $S_4$ -Symmetrie und vier geeigneten funktionellen Gruppen auch Selbstorganisation zeigen können<sup>[4, 5]</sup> und dabei ästhetische dreidimensionale Netzwerke mit einer überdiamantartigen, manchmal offenen Struktur bilden<sup>[4c, d, 5]</sup>. Cokristallisation komplementärer molekularer Bausteine, d. h. Selbstorganisation im engeren Sinne („strikte Selbstorganisation“)<sup>[6]</sup>, ist ein anderer, möglicherweise vielseitigerer Ansatz zum Aufbau dreidimensionaler supramolekularer Strukturen. Bei ein- und zweidimensionalen Strukturen hat sich dieses Vorgehen bereits als erfolgreich erwiesen<sup>[7–9]</sup>, und wir dehnten es vor kurzem auf überdiamantartige Netzwerke aus; dabei wurden cubanartige Moleküle vom Typ  $[\text{M}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-OH})]_4$  (**1**;  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II/10}}$ ; **2**,  $\text{Re}^{\text{II/11}}$ ) mit annähernder oder vollständiger  $T_d$ -Symmetrie und vier starren Wasserstoffbrücken-Donoren (Abb. 1) sowie lineare, bifunktionelle Verbindungen als Wasserstoffbrücken-Acceptoren<sup>[12]</sup> eingesetzt. Wir



1:  $\text{M} = \text{Mn}(\text{CO})_3$ ; 2:  $\text{M} = \text{Re}(\text{CO})_3$

untersuchten nun die Allgemeingültigkeit und Vielseitigkeit der strikten Selbstorganisation an Molekülen mit  $T_d$ -Symmetrie. Dabei wurden nichtlineare Spacer sowie **1** und **2** verwendet, um über Wasserstoffbrücken zusammengehaltene, zweidimensionale Netzwerke mit variierendem, aber vorhersehbarerem Grad an Durchdringung und Offenheit zu erzeugen.

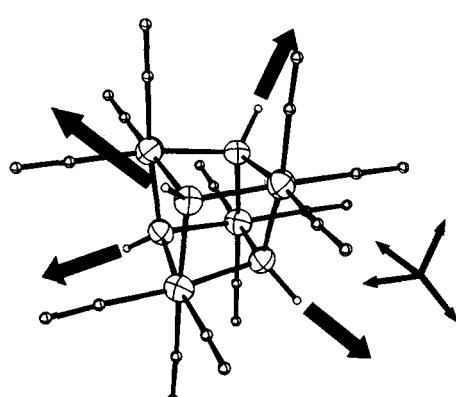


Abb. 1. Perspektivische Darstellung (ORTEP) eines Moleküls **1** oder **2**. Die  $\mu_3\text{-OH}$ -Gruppen zeigen, wie eingezeichnet (große Pfeile), in die Ecken eines Tetraeders.

**1** cokristallisiert mit 1,3-Diaminopropan<sup>[13]</sup> (DAP) oder Hexamethylentetramin<sup>[14]</sup> (HMTA) im Überschuß aus Acetonitril unter Bildung der zweidimensionalen, maschendrahtartigen Netzwerke (**1** · 2DAP)<sub>n</sub> bzw. (**1** · 1.5 HMTA)<sub>n</sub>. Abbildung 2 zeigt eine Ansicht von (**1** · 2DAP)<sub>n</sub>. Man erkennt, wie zwei unabhängige DAP-Moleküle benachbarte Moleküle **1** über  $\text{OH} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken vernetzen (die  $\text{O} \cdots \text{N}$ -Abstände betragen 2.702(7) bis 2.782(9) Å). Die

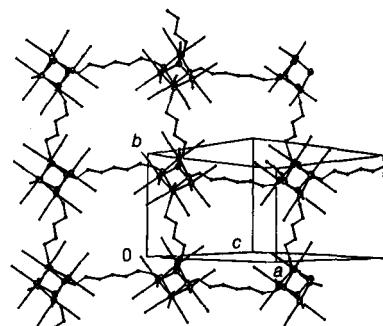


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der „Maschendraht“-Festkörperstruktur von **1** · 2DAP. Die Carbonylliganden und die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind in dieser und den folgenden Abbildungen zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

W-Konformation der DAP-Moleküle ermöglicht Abstände zwischen den Würfeln von 10.26 bis 11.73 Å. Diese Unterschiede spiegeln die jeweilige Orientierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff der DAP-Moleküle wider. Innerhalb des Netzwerkes ist genug Platz für den Einbau eines Acetonitril-Moleküls pro Molekül **1**. Eine vollkommen andere Struktur hat (**1** · 1.5 HMTA). HMTA sollte eigentlich als vierfacher Wasserstoffbrücken-Acceptor fungieren können und so bei einer 1:1-Cokristallisation mit **1** ein diamantartiges Netzwerk bilden. Der entsprechende Versuch lieferte jedoch eine Struktur mit 1.5 Molekülen HMTA pro Molekül **1**, vermutlich weil HMTA zur Bindung von vier Molekülen **1** zu klein ist. In der Struktur gibt es zwei Typen von HMTA-Molekülen, die jeweils nur zwei Wasserstoffbrücken bilden: Zwei Drittel der Moleküle (i und ii in Abb. 3) bilden die tetramere Spezies  $[\text{1} \cdot \text{HMTA}]_4$  mit  $\text{N} \cdots \text{O}$ -Abständen von 2.863(14) und 2.773(12) Å; das übrige Drittel (iii in Abb. 3) verbrückt benachbarte Tetramere ( $\text{N} \cdots \text{O}$ -Abstand 2.931(13) Å) zu einem planaren, zweidimensionalen „Maschendraht“, der in der ab-Ebene liegt und große Hohlräume aufweist. Innerhalb des Tetramers, das, wie Abbildung 4 zeigt, eine Art Cavitand ist, befinden sich zwei fehlgeordnete Acetonitril-Moleküle.

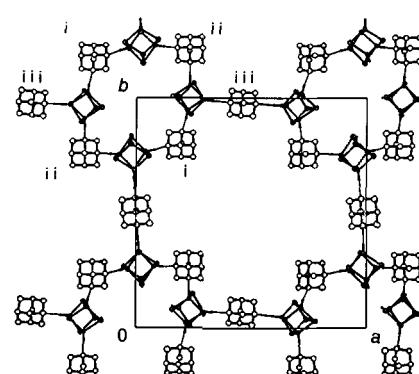


Abb. 3. Ansicht auf die ab-Ebene von **1** · 1.5HMTA; man erkennt die „Maschendraht“-Anordnung der tetrameren Einheiten. Die HMTA-Moleküle liegen auf zweizähligen kristallographischen Achsen.

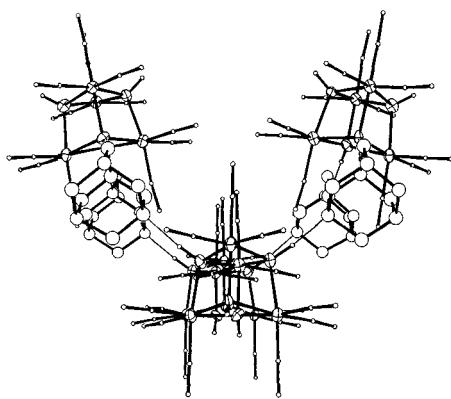
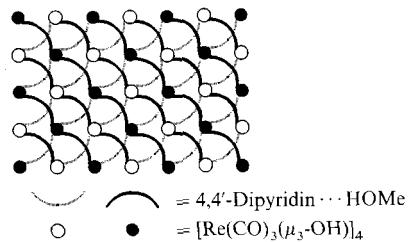


Abb. 4. Perspektivische Darstellung von  $[1 \cdot \text{HMTA}]_4$ . Zwei fehlgeordnete Solvensmoleküle befinden sich innerhalb des Hohlraums des Tetramers.

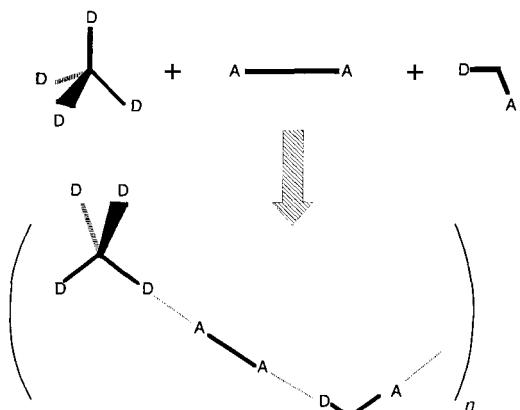
Die Hohlräume des Netzwerkes werden von benachbarten Schichten gefüllt.

Cokristallisation von **2** mit zwei Äquivalenten 4,4'-Dipyridin aus Methanol/CH<sub>3</sub>CN liefert farblose Kristalle des aus drei Komponenten bestehenden Netzwerkes (**2** · 2Dipy · 2MeOH)<sup>[15]</sup>. Die Methanol-Moleküle sind integrale Bausteine des entstandenen, über Wasserstoffbrücken verknüpften Netzwerkes und bestimmen als abgewinkelte Brücken zwischen Dipy und **2** (MeOH ··· Dipy, O ··· N = 2.714(13) Å;  $\mu_3$ -OH ··· O(H)Me, O ··· O = 2.560(10) Å) seine Struktur entscheidend mit. Eine dreidimensionale Selbstorganisation ist somit nicht möglich; Wasserstoffbrücken zwischen **2** und dem anderen Ende der Dipy-Moleküle ( $\mu_3$ -OH ··· Dipy, O ··· N = 2.606(11) Å) formen jedoch ein offenes, zweidimensionales Netzwerk mit großen Abständen zwischen den Würfeln (15.75 Å; Abb. 5). Die entstehenden



Schema 1. Schematische Darstellung der verwobenen Struktur von **2** · 2Dipy · 2MeOH.

den; diese sind das Ergebnis gerichteter nichtkovalerter Bindungen und somit vorhersagbar<sup>[17]</sup>, gezielt synthetisierbar und zur leichten Kristallbildung prädestiniert. Die Bildung solcher Netzwerke lässt sich einfach steuern: durch Beschränkung der Anordnung und der Zahl starker Wasserstoffbrücken-Donor- und -Acceptor-Einheiten bei den einzelnen Komponenten. Am wichtigsten ist die Tatsache, daß die vorgestellten Konzepte im Prinzip allgemeingültig sind und sich bei einer ganzen Reihe strukturell ähnlicher (Schema 2)<sup>[17]</sup> oder sogar andersartiger<sup>[18]</sup> Komponenten anwenden lassen sollten.



Schema 2. Schematische Darstellung des allgemeinen Vorgehens beim Aufbau eines zweidimensionalen Netzwerks aus drei komplementären molekularen Komponenten. D = Wasserstoffbrücken-Donor; A = Wasserstoffbrücken-Acceptor

Eingegangen am 18. Dezember 1992 [Z 5760/5761]

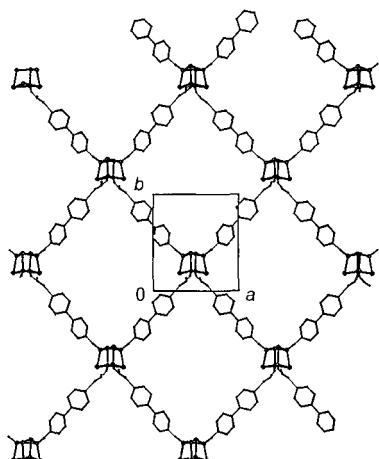


Abb. 5. Perspektivische Darstellung (ORTEP) eines der beiden unabhängigen zweidimensionalen Netzwerke, die von **2** · 2Dipy · 2MeOH gebildet werden. In der kristallographischen ab-Ebene sind jeweils alternierende Zellen besetzt.

Hohlräume sind von einem identischen zweiten, aber unabhängigen Netzwerk durchzogen, wodurch eine bisher nicht bekannte<sup>[16]</sup>, teppichartig verwobene Struktur entsteht (Schema 1).

Zusammenfassend kann man feststellen: Strikte Selbstorganisation von **1** oder **2** und komplementären multifunktionalen Wasserstoffbrücken-Acceptor- oder -Acceptor- und -Donor-Molekülen führt zu ästhetischen supramolekularen, zweidimensionalen oder dreidimensionalen Molekülverbän-

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [2] a) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193, zit. Lit.; b) P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1992**, *114*, 6330, zit. Lit., c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304, zit. Lit.
- [3] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1948.
- [4] a) O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747; b) O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 829; c) O. Ermer, L. Lindenberg, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1111; d) O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 825.
- [5] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- [6] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153.
- [7] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479.
- [8] a) S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vicent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283; b) F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9265.
- [9] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5473.

- [10] a) M. Herberhold, F. Wehrmann, D. Neugebauer, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 329; b) M. D. Clerk, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1607.
- [11] M. Herberhold, G. Süß, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 700.
- [12] 1 und 2 kristallisieren unter Bildung diamantartiger Netzwerke mit einer ganzen Reihe von linearen, bifunktionellen Wasserstoffbrücken-Acceptor-ten. So bilden z.B. 1,4-Diaminobenzol, 1,2-Diaminoethan und 4,4'-Dipyridin zwei-, drei- bzw. vierfach durchdringende diamantartige Netzwerke: a) S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8719 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] a) Die Kristalle wurden in heißem Acetonitril gezüchtet; sie zersetzen sich bei 200 °C und sind bei Raumtemperatur in aprotischen organischen Solventien unlöslich. IR(KBr) [cm<sup>-1</sup>]: ν<sub>OH</sub> = 2859(s); ν<sub>CO</sub> = 2013(s), 1904(s). Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/n (Nr. 14, nicht Standard); *a* = 17.2454(16), *b* = 10.2592(8), *c* = 19.7952(20) Å, β = 101.384(12)<sup>o</sup>, *V* = 3343.3(5) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.57 g cm<sup>-3</sup>; *Z* = 4; 2178 (von 3205) beobachtete (*I* > 3σ<sub>I</sub>, 2θ 2–40<sup>o</sup>) Reflexe; *R* = 0.038, *R*<sub>w</sub> = 0.041. Die Wasserstoffatome an OH, CH<sub>3</sub> und einem Satz der NH<sub>2</sub>-Gruppen wurden über Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und in ihrer Position bestimmt. Die CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen gefunden (*d*<sub>C-H</sub> = 1.08 Å); ein Satz von NH<sub>2</sub>-Wasserstoffatomen konnte nicht lokalisiert werden. Intramolekulare Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21EZ, Großbritannien, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] Die Kristalle wurden in heißem CHCl<sub>3</sub> gezüchtet, zersetzen sich bei 150 °C und sind in aprotischen organischen Solventien unlöslich. IR(KBr) [cm<sup>-1</sup>]: ν<sub>OH</sub> = 3314(s), 2964(s); ν<sub>CO</sub> = 2019(s), 1929(s). Raumgruppe *P*4<sub>2</sub>,2,2 (Nr. 94); *a* = 21.4558(18), *c* = 15.5713(23) Å, *V* = 7168.3(12) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.67 g cm<sup>-3</sup>; 2133 (von 3001) beobachtete (*I* > 3σ<sub>I</sub>, 2θ 2–40<sup>o</sup>) Reflexe; *R* = 0.043, *R*<sub>w</sub> = 0.040. Die Positionen der Wasserstoffatome (OH, CH<sub>2</sub>) wurden bei der Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate) errechnet und bestimmt. Das Enantiomorph wurde durch Friedel-Äquivalente und die Rogers-Methode lokalisiert. Die Lösungsmittel-Moleküle liegen fehlgeordnet vor. Verfeinerung aller Lösungsmittelatome als Kohlenstoffatome mit dem Gitterplatz als Variable lieferte zwei Solvens-Moleküle. Alle intramolekularen Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich. Siehe auch [13b].
- [15] Die Kristalle sind in aprotischen organischen Solventien und selbst in heißem Acetonitril unlöslich, werden bei ca. 150 °C undurchsichtig, zeigen dann aber bis 250 °C keine erkennbare Zersetzung. IR(KBr) [cm<sup>-1</sup>]: ν<sub>OH</sub> = 2744(s); ν<sub>CO</sub> = 2011(s), 1915(s). Raumgruppe *P*2/c (Nr. 13); *a* = 10.5407(10), *b* = 11.6973(10), *c* = 17.868(2) Å, β = 94.37(4)<sup>o</sup>, *V* = 2196.7(4) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 2.31 g cm<sup>-3</sup>; *Z* = 2; 2876 (von 3873) beobachtete (*I* > 3σ<sub>I</sub>) Reflexe; *R* = 0.033, *R*<sub>w</sub> = 0.038. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet (CH) oder durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und bei der Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate) endgültig festgelegt. Alle intramolekularen Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich. Bei Abwesenheit von Methanol entsteht ein vierzähliges überdiamantartiges Netzwerk mit zwei clathratartig eingeschlossenen Acetonitril-Molekülen pro Molekül 1 bzw. 2 (siehe [12]). Siehe auch [13b].
- [16] Vier unabhängige, gefaltete, nicht ebene und sich durchdringende Netzwerke wurden als Folge von Selbstorganisation bei 1,3,5-Benzoltricarbonsäure beobachtet: a) D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Ser. B* **1969**, *25*, 5; b) F. H. Herbstein, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 107.
- [17] Während die Struktur von 1·1.5HMTA ein Einzelfall ist und sich wahrscheinlich nicht verallgemeinern lässt, ist die „Maschendrahrt“-Anordnung, die in Kristallen von 1·2DAP beobachtet wurde, reproduzierbar (1·2 Diacetonalkohol); teppichartige Strukturen mit den gleichen Abmessungen wie bei 2·2Dipy·2MeOH können auch mit *n*BuOH und *i*PrOH erhalten werden. M. J. Zaworotko, S. B. Copp, S. Subramanian, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Wie von einem der Gutachter angemerkt, sind die hier vorgestellten, über Wasserstoffbrücken verknüpften Netzwerke nicht die einzigen, die man aus metallorganischen Verbindungen mit multiplen Wasserstoffbrücken-Donorfunktionen erhalten kann. [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O bildet z.B. unendliche Netzwerke, wenn die gebundenen Wassermoleküle mit verbrückenden Wasser- (U. Behrens, A. K. Brimah, R. D. Fischer *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 325) oder Dioxanmolekülen (M. Adam, A. K. Brimah, R. D. Fischer, L. Xing-Fu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1597) Wasserstoffbrücken bilden. Die über Wasserstoffbrücken verknüpften Ketten sind durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen vernetzt.

## Phosphinidentantal(v)-Komplexe des Typs $[(N_3N)Ta=PR]$ als Phospha-Wittig-Reagentien ( $R = Ph, Cy, tBu; N_3N = (Me_3Si\ddot{N}CH_2CH_2)_3N$ )\*\*

Von Christopher C. Cummins, Richard R. Schrock\* und William M. Davis

Wir berichten hier darüber, daß Komplexe des Typs  $[(N_3N)Ta=PR]$  mit terminalen Phosphinidenliganden ( $R = Ph, c-C_6H_{11}(Cy), tBu; N_3N = (Me_3Si\ddot{N}CH_2CH_2)_3N$ ) leicht herzustellen sind und daß diese Komplexe zudem mit Aldehyden glatt unter Bildung von Phosphaalkenen reagieren. Phosphaalkene<sup>[1, 2]</sup>, die entweder durch Konjugation<sup>[3]</sup> oder durch sterisch anspruchsvolle Substituenten<sup>[4]</sup> stabilisiert sind, wurden bereits durch Silylwanderung<sup>[3]</sup> oder Dehydrohalogenierung<sup>[4]</sup> hergestellt, und Mathey et al. haben eine Phospha-Wittig-Reaktion entwickelt, bei der durch  $M(CO)_5$ -Komplexierung ( $M=Cr, W$ ) stabilisierte Phosphaalkene entstehen<sup>[5]</sup>. Die Verwendung von Komplexen mit terminalen Phosphinidenliganden als Phospha-Wittig-Reagentien wurde bisher noch nicht beschrieben, unter anderem vielleicht deshalb, weil Komplexe, die die erforderliche  $M=PR$ -Verknüpfung enthalten, extrem selten sind<sup>[6]</sup>. In den bekannten Beispielen<sup>[7–10]</sup> trägt das Phosphoratom immer sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten, z.B. die „Supermesityl“-Gruppe (2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). Unbeständige Phosphinidenkomplexe niedervalenter Übergangsmetalle<sup>[11]</sup> sind am Phosphor elektrophil, genauso, wie Fischer-Carbenkomplexe elektrophil am Kohlenstoff sind; wir suchten nach einem Komplex mit einem nucleophilen Phosphinidenliganden<sup>[12]</sup>. Vor kurzem synthetisierten wir trigonal-monopyramidale Komplexe, in denen eine freie Koordinationsstelle durch einen analogen  $N_3N$ -Liganden stabilisiert wird<sup>[13, 14]</sup>, und wir kamen zu dem Schluß, daß die von den drei „aufrechtstehenden“  $R_3Si$ -Substituenten gebildete Tasche eine nucleophile Phosphinideneinheit wirksam stabilisieren könnte.

Vereint man pulverförmiges TaCl<sub>5</sub> und Li<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>N)<sup>[14]</sup> bei –78 °C in Ether, so bildet sich 1, ein gelber kristalliner Festkörper, den man nach Entfernen von LiCl durch Kristallisieren aus Ether in 32% Ausbeute isolieren kann [Gl. (1), NMR-Daten dieser und weiterer neuer Verbindungen siehe

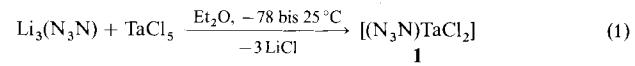
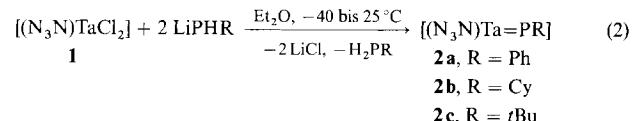


Tabelle 1]. 1 scheint fluktuierend zu sein<sup>[15]</sup>, da die drei Arme des N<sub>3</sub>N-Liganden auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind. Umsetzung des Dichlorids 1 mit zwei Äquivalenten LiPHR<sup>[16]</sup> lieferte die entsprechenden Phosphinidenkomplexe 2 in guten Ausbeuten [Gl. (2)]. Es ist noch ungeklärt, ob



[\*] Prof. Dr. R. R. Schrock, C. C. Cummins, Dr. W. M. Davis<sup>[1+]</sup>  
Department of Chemistry  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Telefax: Int. +617/253-7670

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 91 22827) gefördert. C. C. C. dankt der National Science Foundation für ein Stipendium. – Die Bezeichnung Phosphinidenkomplex wird hier anstelle des IUPAC-konformen Ausdrucks  $\lambda^3$ -Phosphandiylkomplex verwendet.