

ähnlich wie in **1**, ekliptische Konformation der Bindungen P1-C7 und C1-C5 sowie der relativ kurze, nichtbindende Abstand zwischen C7 und C6 (ca. 3.13 Å). Eine Konformation mit entsprechend deformierten Winkeln C1-C2-O1 und P1-C1-C2, die man durch Rotation um 180° um die P1-C1-Bindung erhält, wäre sicherlich bevorzugt, würden nur intramolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt, doch käme es dann nicht zu stabilisierenden ionischen Wechselwirkungen zwischen P1^+ und O1^- , die in **2a** 2.78 Å voneinander entfernt sind. Die Elementarzelle enthält zwei Lösungsmittelmoleküle CH_2Cl_2 pro Molekül **2a**.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **2a** und **2b** weisen je ein Singulett bei $\delta = 16.16$ bzw. 17.31 auf, das charakteristisch für Phosphonium-Verbindungen ist^[2].

Um Wittig-Reaktionen (Weg d) zu erzwingen, wurden Lösungen der Verbindungen **1** und **2** drei Tage lang in 1,2-Dichlorethan unter Rückfluß erhitzt. Während die Lösung von **1** unverändert blieb, nahmen Lösungen von **2a**, **b** eine rote Farbe an und setzten langsam CO_2 frei (nachgewiesen durch IR-Spektroskopie), das möglicherweise durch Zersetzung des α -Pyronrings entsteht. Dünnschichtchromatographische Analysen der resultierenden Lösungen belegten die Bildung mehrerer Reaktionsprodukte, die nicht näher charakterisiert wurden.

Reaktionen von C_3O_2 mit Yliden, die ein Wasserstoffatom am ylidischen Kohlenstoffatom aufweisen, liefern andere Produkte als Umsetzungen mit Yliden ohne H-Substituent^[3]. Eine wichtige Rolle scheint dabei die leichte Abspaltbarkeit des Wasserstoffatoms zu spielen. In der Zwischenstufe **I** wandert es zum carbanionischen Kohlenstoffatom unter Bildung von **II**. Dieses Verhalten ähnelt der Reaktion von Yliden mit elektronenarmen Olefinen^[8]. Im Falle $\text{X} = \text{CN}$ reagiert **II** mit einem zweiten Molekül Cyanmethylentriphenylphosphoran zu **1** (Weg a, Schema 1). Ist $\text{X} = \text{COR}$, findet ein intramolekularer, nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffatoms der Ylid-Einheit am Carbonylkohlenstoffatom des Ketens statt (Weg b), was zur Bildung des Pyronerivats **2** führt. In keinem der Fälle konnten wir Wittig-Reaktionen (Weg d) oder Umsetzungen zu Cyclobutadienonen (Weg c) nachweisen.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$ (0.550 g, 1.82 mmol) in 50 mL Toluol/ CH_2Cl_2 (5/1) wurde C_3O_2 in Toluol (3.2×10^{-2} M, 28.5 mL, 0.91 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung färbte sich blaßgelb; der Verbrauch von C_3O_2 konnte IR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur im Vakuum bis auf 40 mL eingeengt, der sich bildende weiße Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.450 g (73%). **1** konnte auch in 85% Ausbeute mit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel erhalten werden. Schmp. 243–244 °C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujol) [cm^{-1}]: 2175 (CN), 1565 (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 4.01$ (s, CH_2 , 7.72–7.46 (m, C_6H_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 49.63$ (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 126.70$ Hz, CP), 51.30 (t, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.04$ Hz, CH_2), 191.04 (dt, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.84$, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 5.39$ Hz, CO), Signal für CN-Gruppe nicht detektiert; ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C): $\delta = +20.37$ (s); FAB-MS (Glycerin): m/z (%): 671 (13.7) [$\text{M} - \text{H}^+$], 670 (0.1) [M^+].

2: Zu einer Lösung der Ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOMe}$ (**a**) oder $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOPh}$ (**b**) in wasserfreiem Toluol wurde bei Raumtemperatur die äquimolare Menge C_3O_2 [9] in Toluol gegeben und 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde zum Teil im Vakuum abdestilliert, die resultierenden blaßgelben Kristalle abfiltriert, mit Toluol (0 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: **2a** 91%; **2b** 96%. Vergleichbare Ausbeuten an **2a** und **2b** wurden erzielt, wenn die Reaktionen in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur oder in Toluol bei 80 °C durchgeführt wurden.

2a: Schmp. 213–215 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; IR (Nujol) [cm^{-1}]: 1693 (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 1.52$ (d, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 1.42$ Hz, CH_3), 5.00 (d, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 3.59$ Hz, CH), 7.69–7.16 (m, C_6H_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 20.05$ (q, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 130.25$ Hz, CH_3), 84.32 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 165.15$, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3.59$ Hz, CH), 100.76 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 116.70$ Hz, =CP), 165.18 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.80$ Hz, CO^-), 172.63 (dq, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 28.68$, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 5.38$ Hz, Me-C-O-), 177.13 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.59$ Hz, C=O); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C): $\delta = +16.16$ (s); FAB-MS (Glycerin): m/z (%): 387 (0.3) [$\text{M} - \text{H}^+$], 386 (0.4) [M^+].

2b: Schmp. 216–218 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; IR (Nujol) [cm^{-1}]: 1706 (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 5.13$ (d, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 3.59$ Hz, CH),

7.57–6.89 (m, C_6H_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 85.78$ (dd, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 165.16$, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 4.20$ Hz, CH), 100.35 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 113.58$, $^3\text{J}_{\text{CH}} = 4.25$ Hz, =CP), 165.08 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.52$ Hz, CO⁻), 173.39 (dt, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 17.97$, $^3\text{J}_{\text{CH}} = 8.43$ Hz, Ph-C-O-), 177.35 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.20$ Hz, C=O); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C): $\delta = +17.31$ (s); FAB-MS (Glycerin): m/z (%): 449 (0.1) [$\text{M} - \text{H}^+$], 448 (0.05) [M^+].

Ein eingegangen am 7. September 1993 [Z 6345]

- [1] a) T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 491; b) G. Paiaro, L. Pandolfo, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 213.
- [2] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, 1993, zit. Lit.
- [3] a) H. F. Van Woerden, N. Cefontain, C. F. Van Valkenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 158; b) F. W. Nader, A. Brecht, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 93; c) L. Bonsignore, G. Loy, D. Secci, S. Cabiddu, *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 625.
- [4] Röntgenstrukturanalyse: Philips-PW-1100, computergesteuertes Vierkreisdiffraktometer; Graphitmonochromator, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (0.71073 Å), 298 K; θ -2θ-Scan, Lösung und Verfeinerung mit Standard-Patterson-Methode. **1:** $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5$, $M = 808.89$, triklin, $\overline{P}\bar{1}$, $a = 10.202(3)$, $b = 10.533(3)$, $c = 23.884(7)$ Å, $\alpha = 77.80(5)$, $\beta = 86.50(5)$, $\gamma = 62.60(6)$ °; $V = 2225.20(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.210 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.03 \text{ cm}^{-1}$, 20-Bereich 3–45°. Geeignete Kristalle (0.25 × 0.35 × 0.20 mm) wurden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Toluol erhalten und in Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. $F(000) = 850.5401$ unabhängige Reflexe beobachtet, davon 2527 mit $I \geq 3\sigma(I)$. Anisotrope thermische Parameter aller Nichtwasserstoffatome (außer Lösungsmittelatome) mit Kleinstfehlerquadrate-Verfahren verfeinert. $R(F) = 0.062$, $R_w(F_w) = 0.075$. **2:** $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 556.24$, triklin, $\overline{P}\bar{1}$, $\alpha = 104.30(8)$, $\beta = 91.20(7)$, $\gamma = 96.30(7)$ °; $V = 1302.6(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1418 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.94 \text{ cm}^{-1}$, 20-Bereich 3–45°. Geeignete (0.30 × 0.30 × 0.20 mm) wurden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Heptan erhalten und in eine Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. $F(000) = 572.4102$ unabhängige Reflexe beobachtet, davon 3917 mit $I \geq 3\sigma(I)$. Anisotrope thermische Parameter aller Nichtwasserstoffatome mit Kleinstfehlerquadrate-Verfahren verfeinert. $R(F) = 0.059$, $R_w(F_w) = 0.070$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] a) *Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Chemical Society Special Publ., London, 1958; b) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Riedel, Boston, MA, 1983.
- [6] a) F. Hradetzky, E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 398; b) A. Omori, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2480; c) L. Pandolfo, G. Pariaro, *J. Mol. Catal.* **1984**, *27*, 343.
- [7] a) H. Schmidbaur, G. A. Bowmaker, U. Deschler, C. Doezerbach, R. Herr, B. Milewski-Marla, A. Schier, G. Zybill, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *18*, 167; b) J. J. Daly, *Perspective in Structural Chemistry*, Vol. 3, Wiley, New York, 1969; c) D. J. H. Smith in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 1313.
- [8] H. J. Bestmann, G. Schmid, L. Kisielowski, *Ir. J. Chem.* **1982**, *22*, 45.
- [9] Wurden die Reaktionen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 (C_3O_2 /Ylid) durchgeführt, konnten ebenfalls nur **2a** und **2b** isoliert werden, zusammen mit nicht umgesetzten Yliden.

Das erste Wasser-abhängige flüssige Clathrat: Nachweis einer C-H $\cdots \pi$ (Heteroaren) \cdots H-C-Wechselwirkung im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse**

Roger Hunter*, Renate H. Haueisen und Anne Irving

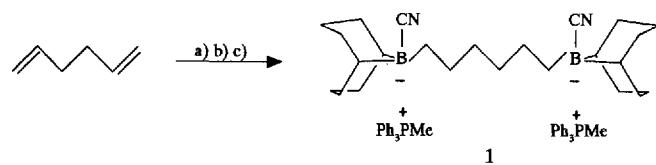
Trotz der explosionsartigen Entwicklung der supramolekularen Chemie sind nur wenige Bor-haltige Wirtverbindungen bekannt^[1], vermutlich aufgrund der Luf temperaturempfindlichkeit vieler Bor-haltiger funktioneller Gruppen. Bewährt haben sich jedoch

[*] Prof. Dr. R. Hunter, Dipl.-Chem. R. H. Haueisen, Dr. A. Irving
Chemistry Department, University of Cape Town
Rondebosch 7700 (Südafrika)
Telefax: Int. + 21/6503788

[**] Diese Arbeit wurde von Dynamic Power Systems Anglo American und von der Foundation for Research and Development Pretoria gefördert. Wir danken L. Barbour für die Erstellung des Datensatzes und Prof. L. R. Nassimbeni für wertvolle Diskussionen.

Boronsäure-Derivate^[2], da sie an Luft vergleichsweise stabil sind. Die unserer Kenntnis nach bisher einzige Wirtverbindung mit Borat-Einheiten wurde von Nassimbeni et al. beschrieben. Sie konnten zeigen, daß bestimmte Tetraalkylammoniumtetraalkylborate mit einer Reihe von Kohlenwasserstoffen flüssige Clathrate bilden^[3]. Die Reinigung dieser Borate erwies sich jedoch als schwierig, und Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen mit guter Auflösung konnten nicht erhalten werden. Wir berichten nun über die Synthese des ersten luft- und hydrolysebeständigen Cyanoborat^[4]-Clathranden **1**, der mit Furan je nach Wassergehalt ein flüssiges oder festes Clathrat bildet. Die Röntgenstrukturanalyse des festen Clathraten von **1** mit Furan offenbart eine interessante C-H ··· π(Heteroaren) ··· H-C-Wechselwirkung^[5].

Zweifache Hydroborierung von 1,5-Hexadien mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN), gefolgt von Cyanierung mit Natriumcyanid in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Kationenaustausch mit Methyltriphenylphosphoniumbromid ergab in 76 % Gesamtausbeute den luftstabilen Clathranden Bis(methyltriphenylphosphonium)-*B,B'*-dicyano-*B,B'*-hexamethylenbis(9-boratabicyclo[3.3.1]nonan) **1** (Schema 1). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren waren mit der vorgeschlagenen Formel im Einklang und ergaben die Zusammensetzung **1** · H₂O^[6]. Zur vollständigen Entfernung des Wassers mußte **1** im Vakuum (0.5 mm Hg) 16 h auf 70 °C erhitzt werden, wie die thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigte.



Schema 1. a) 9-BBN (2 Äquiv.), THF, 0 °C bis 25 °C; b) NaCN (2 Äquiv.), DMF; c) PMePh₃Br (2 Äquiv.), MeOH.

Die Bildung von Clathraten aus **1** und Furan ist stark vom Wassergehalt von **1** abhängig. Proben von der Formel **1** · *n*H₂O mit unterschiedlichen Werten für *n* konnten durch Variation der Trocknungstemperatur erhalten werden. *n* wurde thermogravimetrisch bestimmt. Eine vollständig wasserfreie Probe löste sich in Furan nicht, bei Erwärmen einer Probe mit *n* = 1 in Furan bildete sich dagegen rasch ein leicht gelblich gefärbtes, flüssiges Clathrat unter einer farblosen Furan-Schicht. Das ¹H-NMR-Spektrum deutete auf acht Furan-Einheiten pro Borat-Wirt im flüssigen Clathrat, und IR- sowie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der beiden Schichten zeigten, daß das Wasser in der flüssigen Clathrat-Schicht verblieben war. Unterhalb von *n* = 0.8 bildete sich kein flüssiges Clathrat mehr, während sich bei wesentlich höheren Werten von *n* als 1 drei Schichten bildeten, von denen eine lediglich Wasser enthielt.

Zwar wurden von mehreren Arbeitsgruppen^[7] Salze beschrieben, die flüssige Clathraten bilden und die deutlich luft- und feuchtigkeitsstabilier als die ursprünglichen Alkylaluminate von Atwood^[8] sind, doch ist **1** das erste Beispiel eines Salzes, das in Abhängigkeit vom Wassergehalt flüssige Clathraten bildet. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, daß nach einiger Zeit (mindestens zwei Tage) gut ausgebildete, transparente Kristalle eines festen Clathraten in der flüssigen Clathrat-Schicht entstehen. Die Kristallisation verläuft um so schneller, je kleiner *n* ist. Für das feste Clathrat ergab sich ¹H-NMR-spektroskopisch und mit TGA ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1:2. Obwohl Wasser für die Bildung des flüssigen Clathraten notwendig ist, ist das feste Clathrat

nach TGA-, IR- und ¹H-NMR-Analyse wasserfrei. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des festen Clathraten ist in Abbildung 1 gezeigt.

Einige Charakteristika der Röntgenstrukturanalyse verdienen eine ausführlichere Diskussion. Im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen wurden mit Furan als π-Ligand oder als Gast in einem Solvat bisher nur sehr wenige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt^[9]. Das Cyanoborat-Clathrat ist ein Beispiel für ein Koordinatoclathrat^[10] in einem „Koordinationsunterstützten“ Wirtgitter, das durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Stickstoffatom der CN-Gruppe und einem Wasserstoffatom der Phosphoniummethylgruppe gebildet wird^[11]. Es kommt zu Wechselwirkungen der Furan-Einheit mit zwei Wasserstoffatomen auf beiden Seiten der Furan-Ringebene (vgl. Abb. 1)^[12]. Die an dieser C-H ··· π(Heteroaren) ··· H-C-Wechselwirkung beteiligten Wasserstoffatome gehören verschiedenen Phosphonium-Ionen an und befinden sich an einer Methylgruppe und an der *ortho*-Position eines Phenylrings. Das Phosphonium-Ion spielt folglich eine zentrale Rolle für die Struktur dieses Clathraten und bietet sich daher für zukünftige Strukturvariationen an.

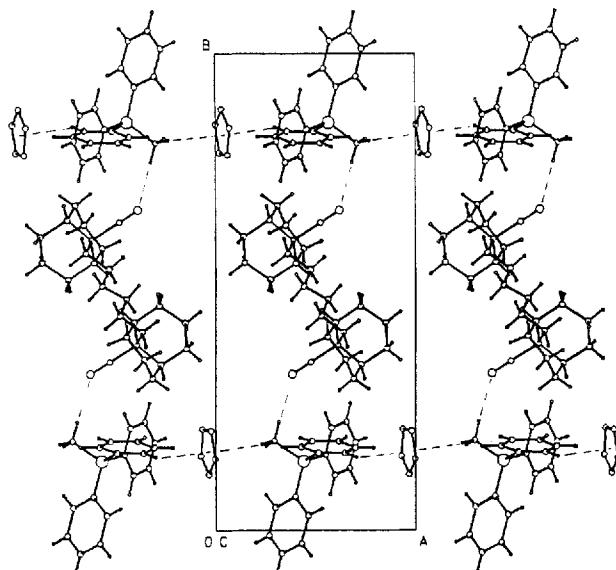


Abb. 1. Packung von **1** · 2C₄H₄O im Kristall. Der Blick entlang ZO zeigt die C-H ··· π(Heteroaren) ··· H-C- und die C-H ··· N-Wasserstoffbrückenbindungen der zentrosymmetrisch angeordneten, mit Furan „solvatisierten“ Ionen.

C-H ··· π(Aren)-Wechselwirkungen stoßen seit einiger Zeit auf großes Interesse^[13]; sie treten auf, wenn ein Mangel an Wasserstoffbrückenbindungs-Acceptoren herrscht^[14]. Über derartige Wechselwirkungen wurde vor allem bei Calixaren-Cavitäten mit π-Elektronen-reichen Phenolringen berichtet^[15]. Unseres Wissens nach handelt es sich im vorliegenden Fall um das erste Beispiel einer C-H ··· π(Aren) ··· H-C-Wechselwirkung, und sicherlich ist diese durch den π-Elektronen-Überschuß des heteroaromatischen Gastes begünstigt^[16]. Die hier diskutierte Wechselwirkung ist zwar räumlich, jedoch nicht elektronisch analog zu einer C-H ··· π(Aren) ··· Cl-C-Wechselwirkung, über die kürzlich berichtet wurde^[17].

Diese Arbeit ist eine Erweiterung der wichtigen Beiträge von Vögtle et al. zur Clathratchemie organischer Onium-Verbindungen^[18]. **1** bildet nicht nur mit Furan, sondern auch mit Benzol und Thiophen je nach Wassergehalt flüssige Clathraten; gewöhn-

liche feste Clathrate entstehen mit einer Reihe aromatischer Verbindungen. Das durchschnittliche Gast:Wirt-Verhältnis beträgt beispielsweise für Benzol 0.8, *o*-, *m*- und *p*-Xylol jeweils ca. 0.3, Mesitylen 0.2, Anisol 0.5 und *N,N*-Dimethylanilin 1.0. Wird das Kation von **1** gegen Benzyltriphenylphosphonium ausgetauscht, so werden darüber hinaus auch polare Gäste erkannt und mit diesen feste Clathrate gebildet; die Gast:Wirt-Verhältnisse sind dabei größer als die entsprechender Clathrate von **1**. Diethylether beispielsweise wurde mit diesem Clathranden bei der Extraktion im Verhältnis von ca. 0.4–0.8 eingeschlossen und nach TGA erst bei 80–100 °C freigesetzt. Anisol (Gast:Wirt-Verhältnis = 2), Benzothiazol (2.5) und DMF (1.2) sind Beispiele für weitere Gastmoleküle, die eingeschlossen wurden. Die vorliegenden Phosphoniumcyanoborate sind folglich eine neue Klasse von Clathranden, deren Aktivität (fest/flüssig, Selektivität) durch Variation der funktionellen Gruppen gesteuert werden kann. Das Borat-Ion übernimmt eine zentrale strukturelle Funktion, und mit Phosphonium anstelle von Ammonium als Gegenion können besser zu charakterisierende und besser komplexierende Clathranden hergestellt werden.

Experimentelles

1: Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 9-BBN (0.5 M in THF, 60 mL, 30 mmol) wurde 1,5-Hexadien (1.8 mL, 15 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann THF zuerst bei Normaldruck, schließlich im Vakuum abdestilliert. Zu der verbleibenden Flüssigkeit wurde wasser- und sauerstofffreies DMF (1.5 mL) und wasserfreies NaCN (1.8 g, 36.7 mmol) gegeben und bis zum Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gerührt. Zum Austausch der Na⁺-Ionen wurde eine Lösung von Methyltriphenylphosphoniumbromid (10.72 g, 30.0 mmol) in 25 mL MeOH zu der Borat-Mischung gegeben und so lange gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden war. Nach Abdestillieren von MeOH im Vakuum erhielt man nach Zugabe von Diethylether und Wasser drei Schichten. Zugabe von festem NaCl (0.1 g) half beim Aussalzen des Borats. Die untere wäßrige Schicht wurde nach Abtrennung mit Ether extrahiert (2 × 30 mL). Die vereinten Extrakte wurden zusammen mit der öligen mittleren Schicht der ersten Extraktion mit Wasser gewaschen (3 × 30 mL), worauf sich meist Kristalle aus der mittleren Schicht absieden. Die vereinten Etherextrakte wurden zusammen mit der mittleren Schicht und den Kristallen bis zur vollständigen Füllung bei Raumtemperatur aufbewahrt. Falls sich kein Niederschlag gebildet hatte, wurden alle wäßrigen und organischen Extrakte vereinigt und bis zur Bildung des Niederschlags bei 0 °C aufbewahrt. Der Feststoff wurde abfiltriert, je zweimal mit Ether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet, worauf 1 · H₂O als farblose Kristalle erhalten wurde (Ausbeute: 10.56 g, 76%); Schmp. 110–113 °C. Das eingeschlossene Wasser wurde im Vakuum (0.5 mm Hg) in 16 h bei 70 °C entfernt. Wasserfreies **1** ergab eine korrekte C,H,N-Elementaranalyse. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.14 (m, 4 H), 0.35 (brs, 4 H), 0.95–2.12 (m, 32 H), 2.89 (d, ²J(P,H) = 13.3 Hz, 6 H), 7.48–7.87 (m, 30 H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.9 (¹J(C,P) = 58 Hz), 24.6, 25.6, 26.5, 28.7, 30.7, 34.6, 35.9, 118.6 (¹J(C,P) = 88 Hz), 130.5 (²J(C,P) = 12.9 Hz), 132.9 (³J(C,P) = 10.8 Hz), 135.2, 150.0 (CN); IR (THF): ν[cm⁻¹] = 2906, 2826, 2146(CN), 1437, 1114.

Ein eingegangen am 15. Juni,
veränderte Fassung am 4. September 1993 [Z 6141]

- [1] a) A. S. Fletcher, W. E. Paget, K. Smith, *Heterocycles* **1982**, *18*, 107; b) R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259.
 [2] a) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179; b) K. Tsukagoshi, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4089; c) M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, M. Hermes, R. Goddard, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1017.
 [3] D. R. Bond, G. E. Jackson, H. C. João, M. N. Hofmeyer, T. A. Modro, L. R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1910.
 [4] A. Pelter, K. Smith, M. G. Hutchings, K. Rowe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 129.
 [5] Kristallographische Daten für das Clathrat von **1** mit Furan: C₆₂H₇₆B₂N₂P₂·2C₆H₄O: monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, *a* = 10.181(1), *b* = 23.310(4), *c* = 13.182(4) Å, β = 91.07(2)°, *Z* = 2, *p_{ber.}* = 1.14 Mgm⁻³, *μ*(Mo_{Kα}) = 0.08 mm⁻¹, *F*(000) = 1148, *λ*(Mo_{Kα}) = 0.71069 Å, *T* = 25 °C. Die Messungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer durchgeführt 5903 Reflexe, davon 4540 unabhängige, 3397 mit *I* > 2σ(*I*) wurden als beobachtet angesehen. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung mit SHELX-76, *R* = 0.053, *R_w* = 0.065, *w* = 1/[σ²(*F*) + 0.0052(*F*₀²)]. Alle Nichtwasserstoffatome, außer denen des Furan-Moleküls mit

anisotropen Wasserstoffatomen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Furanring fehlgeordnet, als regelmäßiges Fünfeck verfeinert. Wasserstoffatome nicht positioniert. Die zwei Positionen des Furanrings (0.54:0.46) lassen sich durch eine 35°-Drehung um die Normale durch den Ringmittelpunkt ineinander überführen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [6] Dieses Resultat konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse, die an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, bestätigt werden.
 [7] a) S. Christie, R. H. Dubois, R. D. Rogers, P. S. White, M. J. Zaworotko, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1991**, *11*, 103; b) A. Alvanipour, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 295; c) S. A. Sangokoya, G. H. Robinson, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1990**, *9*, 85.
 [8] J. L. Atwood in *Inclusion Compounds*, Vol. 4 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, New York, 1984, S. 375.
 [9] a) B. Chaudret, F. A. Jalon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 711; b) S. E. Biali, B. Kahr, Y. Okamoto, R. Aburatani, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1917.
 [10] E. Weber, H. P. Josel, *J. Inclusion Phenom.* **1983**, *1*, 79.
 [11] D. S. Reddy, B. S. Goud, K. Panneerselvam, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 663.
 [12] Die Lage des *ortho*-ständigen Phenylprotons H(O) und des Methylprotons H(M) zweier verschiedener Phosphonium-Ionen bezüglich des Furanrings deutet darauf hin, daß hier C-H ··· π-Wechselwirkungen möglich sind, da sich die Wasserstoffatome senkrecht ober- und unterhalb der Ringebene befinden und in einer geringeren Entfernung von ihr, als es der Summe der van-der-Waals-Abstände für eine π-Bindung und ein Wasserstoffatom (1.77 + 1.17) Å entspricht. Die geometrischen Parameter für H(M) und H(O) betragen: Abstand senkrecht zur Ebene des Furanrings 2.67 bzw. 2.79 Å; Abstand H-Ringmittelpunkt 2.79 bzw. 2.80 Å; Winkel zwischen der C-H-Bindung und der Senkrechten vom Wasserstoffatom auf die Ringebene 148 bzw. 144°; Winkel zwischen C-H-Bindung und Ringmittelpunkt 132 bzw. 140°; Abstand zu den Atomen des Furanrings 2.73–3.32 bzw. 2.96–3.10 Å. Der Winkel H-Ringmittelpunkt-H beträgt 165°. Die C-H ··· π-Wechselwirkung von Chloroform mit Benzol ist seit langem bekannt [13b]. Dementsprechend wurde die Allgemeingültigkeit der (Cl₃C)H ··· π(Aren)-Wechselwirkung durch eine Recherche in der Cambridge Structural Database (Version von 1992) [19] überprüft (102103 Einträge). 153 fehlerfreie, nicht fehlgeordnete Strukturen mit *R* < 0.100 wurden dazu benutzt. Intermolekulare Kontakte wurden mit GSTAT90 anhand der normierten Wasserstoffatompositionen ausgewertet. Dabei wurde der Winkel zwischen der C-H-Bindung und der Senkrechten vom Wasserstoffatom zur Ebene des aromatischen Rings auf Werte zwischen 100 und 180° beschränkt. Die Entfernung des Wasserstoffatoms zu jedem der sechs Ringkohlenstoffatome sollten zwischen 2.0 und 4.0 Å liegen, um sicherzustellen, daß das Wasserstoffatom tatsächlich senkrecht über dem Inneren der Ringperipherie liegt. Drei Einträge (Referenzcodes: DAJLOP, FECTAI, DUYXEA) wurden gefunden, die manuell überprüft wurden. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte zeigen, daß die Parameter für die C-H ··· π(Heteroaren) ··· H-C-Wechselwirkung sehr genau in das entsprechende Muster der (Cl₃C)H ··· π(Aren)-Wechselwirkung passen. Weitere Belege für eine C-H ··· π(Heteroaren) ··· H-C-

Tabelle 1. Einige geometrische Parameter von C-H ··· π-Wechselwirkungen.

	H ··· π [a] [Å]	Winkel [b] [°]	Bereich von H ··· C(π) [Å]
DAJLOP	2.35	170	2.57–4.03
TECTAI	2.42	173	2.59–3.08
Lit. [17]	2.60	158	2.76–3.16
DUYXEA	2.65	143	2.68–3.61
H(M)	2.67	148	2.73–3.32
H(O)	2.79	144	2.96–3.10

- [a] Länge der Senkrechten vom Wasserstoffatom auf die Ringebene.
 [b] Winkel zwischen der C-H-Bindung und der Senkrechten vom Wasserstoffatom auf die Ringebene.

Wechselwirkung ergeben sich aus Arbeiten zur Geometrie der Wechselwirkungen von X-H-Gruppen (X = O, N) mit π-Elektronensystemen [20]. Ein zweites Wasserstoffatom der Phosphoniummethylgruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoffatom der CN-Gruppe aus; C(H) ··· N 3.425(3), H ··· N 2.46 Å, C-H ··· N 117°.

- [13] a) K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kikuchi, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2648; b) M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201.
 [14] L. R. Hanton, C. A. Hunter, D. H. Purvis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1134.

- [15] a) M. A. McKervey, E. M. Seward, G. Ferguson, B. L. Ruhl, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3581; b) P. Soncini, S. Bonsignore, E. Dalcanale, F. Ugozzoli, *ibid.* **1992**, *57*, 4608; c) G. D. Andreetti, O. Ori, F. Ugozzoli, C. Alfieri, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 523; d) R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreetti, P. Domiano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 197.
- [16] Erstes Beispiel zweier π -Aren \cdots H-Wechselwirkungen in einem Einschlußkomplex mit CH_3Cl_2 als Gast: J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1349.
- [17] A. Irving, H. M. N. H. Irving, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, *23*, 725.
- [18] F. Vögtle, H. G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 727.
- [19] F. H. Allen, S. Bellards, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2331.
- [20] M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4868.

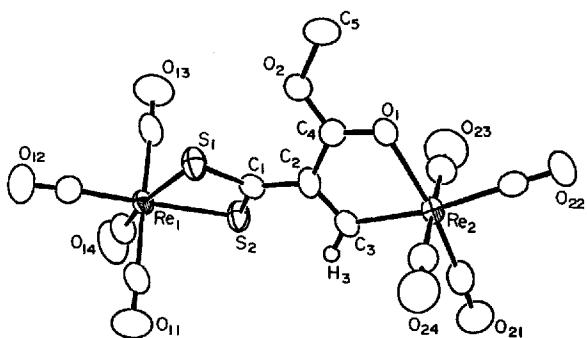


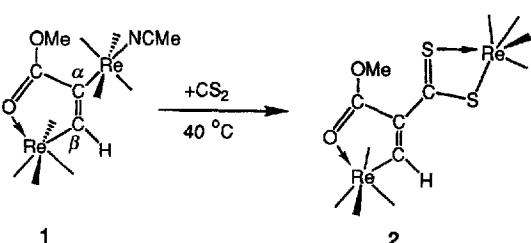
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [\AA]: Re1-S1 2.496(2), Re1-S2 2.495(2), Re2-C3 2.125(9), Re2-O1 2.201(5), C1-C2 1.47(1), C2-C3 1.35(1), C1-S1 1.686(8), C1-S2 1.696(9), C2-C4 1.45(1).

Reaktionen an beiden Enden eines dimetallierten Olefins: CS_2 -Insertion in und Atom-Transfer-Reaktionen von $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{trans-}\mu\text{-HC=C(CO}_2\text{Me}\}\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NCMe})]$ **

Richard D. Adams*, Linfeng Chen und Wengan Wu

Vielkernige Metallkomplexe mit Alkinbrücken sind in der organischen Synthesechemie von großem Interesse^[1-3]. Die Organische Chemie der dimetallierten Olefine **A** und **B**, die als zweifach σ -koordinierte Alkinkomplexe betrachtet werden können, ist bislang nicht ausgiebig untersucht worden^[4, 5].

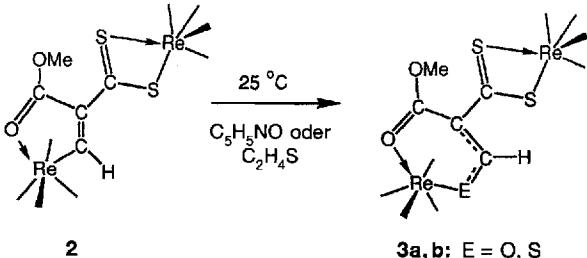
Wir fanden nun eine interessante Möglichkeit, um dimetallierte Olefine an beiden Enden zu funktionalisieren. Der Komplex **1**^[5a] reagiert spontan mit Kohlenstoffdisulfid unter Bildung des neuartigen Komplexes **2** (78% Ausbeute), wobei das CS_2 -Moleköl ausschließlich in die Re-C_z-Bindung von **1** inseriert.



Verbindung **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1)^[6]. Die Strukturen von **2** und dem Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{E-HC=C(CO}_2\text{Me}\text{C=}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\text{S}\}\text{Re}(\text{CO})_4]$, der bei der Umsetzung von *p*-Tolylisothiocyanat mit **1** gebildet wird^[5b], sind sehr ähnlich. Die beiden $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppen in **2**

sind durch eine (*E*)-Methoxycarbonyl-substituierte Vinylidethiocarboxylateinheit verknüpft, wobei die Dithiocarboxylat-Gruppe als Chelatligand an das Re1-Zentrum gebunden ist (Re1-S1 2.496(2) und Re1-S2 2.495(2) \AA). Die C-C-Abstände weisen die C2-C3-Bindung als Doppelbindung (1.35(1) \AA) und die C1-C2-Bindung als Einfachbindung aus (1.47(1) \AA). Die Methoxycarbonyl-Gruppe ist wie in **1** über das Sauerstoffatom der Ketonfunktion koordiniert (Re2-O1 2.201(5) \AA).

Komplex **2** reagiert interessanterweise mit Atom-Transfer-Reagenzien wie Pyridin-*N*-oxid oder Ethylensulfid, wobei das Heteroatom in die Re-C_z-Bindung inseriert. Die Umsetzung von **2** mit Pyridin-*N*-oxid bei 25 °C ergab den neuen Komplex **3a** in 97% Ausbeute, die Reaktion mit Ethylensulfid bei 25 °C die Analogverbindung **3b** in 50% Ausbeute. Beide Verbindungen



wurden durch ihre sich ähnelnden IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie durch Elementaranalysen charakterisiert. Kristalle von **3b** konnten mit einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 2)^[6]. Die Strukturen von **2** und **3b** haben

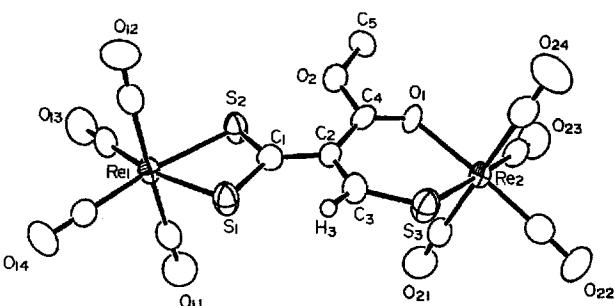


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [\AA]: Re1-S1 2.495(2), Re1-S2 2.481(2), Re2-S3 2.452(2), Re2-O1 2.163(5), C1-C2 1.46(1), C2-C3 1.38(1), C1-S1 1.713(7), C1-S2 1.702(7), C3-S3 1.676(8), C2-C4 1.47(1).

[*] Prof. R. D. Adams, L. Chen, W. Wu

Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina, Columbia, SC 29208 (USA)
Telefax: Int. + 803/777-6781

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences des U.S. Department of Energy gefördert.