

- 5.71 (ddd, $J = 17.1, 10.0, 7.3$ Hz, 1H); ^{13}C -NMR (50.33 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.28, 20.24, 29.58, 33.68, 36.42, 38.77, 60.88, 114.00, 141.69, 219.74$; korrekte Elementaranalyse; b) C. S. Sell, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 1383; c) K. B. Sharpless, M. W. Young, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947; P. A. Grieco, S. Gilman, M. Nishizawa, *ibid.* **1976**, *41*, 1485.
[13] Für ähnliche Effekte von Kronenethern siehe: R. S. Glass, D. R. Deardorff, K. Henegar, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2467; T. Takeda, T. Hoshiko, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1981**, 797; L. Viteva, Y. Stefanovsky, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4565; L. Viteva, Y. Stefanovsky, C. H. R. Tsvetanov, L. Gorrichon, *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 205.
[14] C. L. Liotta, H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2250, zit. Lit.
[15] Für den früher angenommenen acyclischen Übergangszustand, siehe unter anderem: C. H. Heathcock, D. A. Oare, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3022; Y. Yamamoto, S. Nishii, *ibid.* **1988**, *53*, 3597, zit. Lit.

Nachweis der Carben-Olefin-Intermediate in Metathese-Katalysatoren mit Wolfram in hoher Oxidationsstufe

Von Jacky Kress* und John A. Osborn

Metall-Carben-Olefin-Komplexe werden als Schlüsselintermediate in katalytischen Olefin-Metathese-Reaktionen und in Cycloolefin-Ringöffnungs-Metathese-Polymerisations(ROMP)-Reaktionen postuliert^[1]. Zwar sind einige derartige Komplexe beschrieben worden^[2], diese sind aber nicht metathesaktiv^[3], vermutlich deshalb, weil das Übergangsmetall in einer niedrigen oder mittleren Oxidationsstufe vorliegt. Addukte von Olefinen an Metall-Alkyliden-Komplexe mit einem Metallzentrum in hoher Oxidationsstufe (d^0)^[4] als Intermediate oder zumindest als Modelle für die meisten katalytisch aktiven Systeme^[1] sind bisher nicht bekannt, obwohl deren Bildung anhand theoretischer Untersuchungen^[6] und aufgrund indirekter experimenteller Befunde^[7] vorhergesagt wurde. Wir berichten nun über die erste Charakterisierung derartiger Alkyliden-Olefin-Komplexe mit d^0 -Metallzentrum, die auch in katalytischen ROMP-Reaktionen von Cycloalkenen als Intermediate auftreten.

Mit Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Abb. 1) konnte gezeigt werden, daß Cyclohepten **2** mit dem Wolfram-Cyclopentyliden-Komplex **1**^[8] gemäß Schema 1 in Wechselwirkung tritt. Das Gleichgewicht liegt bei tiefen

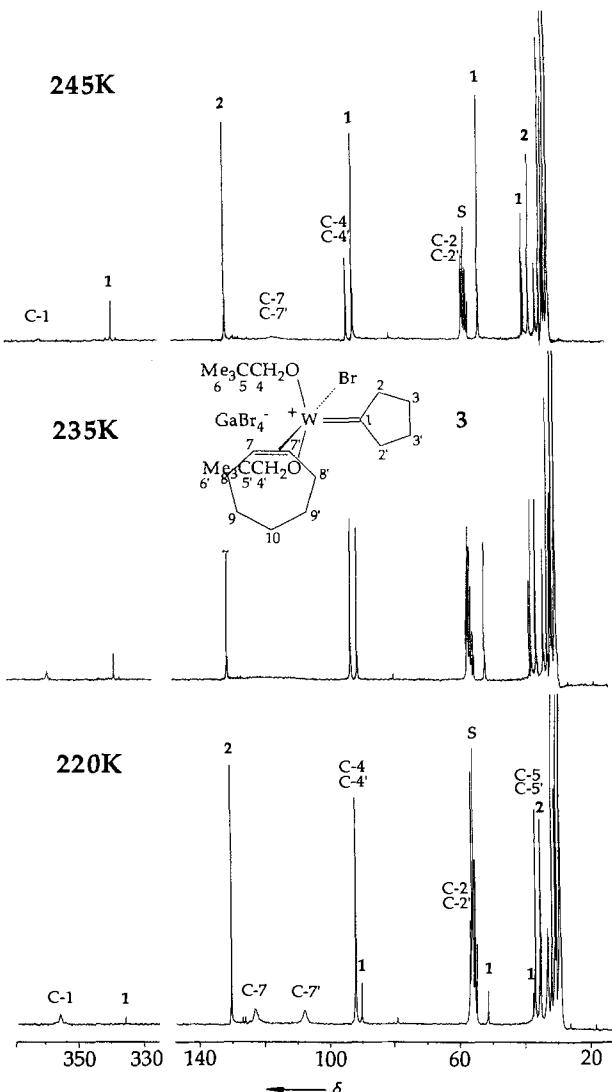
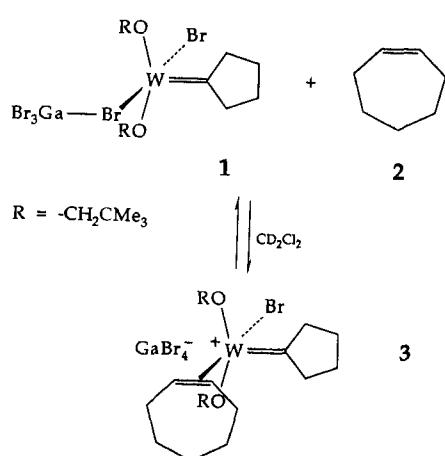


Abb. 1. 50 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischung nach Zugabe von 1.8 Äquiv. Cyclohepten **2** zu **1** (0.28 M in CD_2Cl_2 (S)) bei 177 K.



Schema 1. Bildung des Wolfram-Carben-Olefin-Addukts **3**.

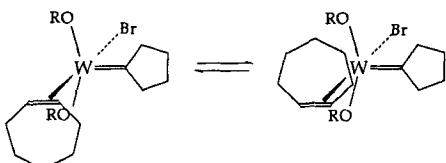
* Dr. J. Kress, Prof. Dr. J. A. Osborn
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
URA au CNRS n° 424
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

Temperaturen auf der Seite des π -Olefin-Adduks **3** und ist bei hohen Temperaturen in Richtung der beiden Reaktanten verschoben. Bei Temperaturen von 245 K oder darunter kann nach 30 min kein Polycyclohepten nachgewiesen werden^[9]. Die Carben-Olefin-Natur von **3** ist durch ein Signal bei $\delta = 355.3$ ($^1J(\text{W},\text{C}) = 142$ Hz), das dem α -C-Atom der Cyclopentyliden-Einheit zuzuordnen ist, sowie zweier Signale olefinischer Kohlenstoffatome bei $\delta = 124.4$ und 107.8 ($^1J(\text{C},\text{H}) = 165$ Hz)^[10] bei 200 K belegt. Die Annahme, daß GaBr_4^- unter Bildung eines kationischen Komplexes die Koordinationssphäre des Wolframs verlassen hat, basiert auf der großen Tieffeldverschiebung des Alkyliden-Kohlenstoffatoms und auf der deutlich kleineren Kopplungskonstanten $^1J(\text{W},\text{C})$, die gemeinsam belegen, daß das Wolframzentrum in **3** deutlich elektronenärmer ist als im Komplex **1** ($\delta = 335.6$ und $^1J(\text{W},\text{C}) = 169$ Hz^[8c])^[11]. Das Grenzspektrum bei 200 K^[10] ist in Einklang mit einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie (Abb. 1) mit einer „parallelen“, äquatorialen Stellung des Cyclopentyliden-Liganden^[12]. Die Anordnung der beiden Neopentoxo-Liganden bezüglich der Cyclopentyliden-Gruppe entspricht der in **1**^[8c]. Das Olefin befindet sich in apicaler Position, wobei seine C=C- und die W=C-Achse parallel verlaufen und seine „Ebene“ parallel zur Ebene des Cyclopentyliden-Liganden ausgerichtet ist^[14]. Nur aus dieser Konformation heraus ist die nachfolgende Umwandlung in ein Metallacy-

clobutan^[15] – einer der wichtigsten Schritte im Metathese-mechanismus^[11] – möglich.

Die ¹H-NMR-Spektren^[16] bestätigen diese Beobachtungen und zeigen ferner, daß die beiden Wasserstoffatome jeder β -Methylengruppe des Cyclopentyliden-Liganden sowie die der Neopentoxo-Methylengruppen ebenfalls nicht äquivalent sind, was mit der für **3** vorgeschlagenen Struktur in Einklang steht. Die beiden Signale der olefinischen Wasserstoffatome sind dagegen nicht unterscheidbar und erscheinen als Multiplett bei $\delta = 5.64$. Die Lage dieses Signals unterscheidet sich erstaunlich wenig von der Lage des entsprechenden Signals von freiem Cyclohepten ($\delta = 5.76$). Das korrespondierende ¹³C-Resonanzsignal ($\delta = 132.4$, $^1J(C,H) = 154$ Hz für freies **2**) erscheint bei einer mittleren Verschiebung von $\delta = 116.1$ ^[10]. Derartig, verglichen mit alkylidenfreien d²-Olefin-Komplexen^[17], kleine Unterschiede legen eine Beschreibung des Alkylen-Komplexes **3** als d⁰-Metallkomplex nahe, in dem das Olefin hauptsächlich über eine Donorwechselwirkung seiner π -Elektronen mit einem leeren d-Orbital des Wolframs gebunden wird. Eine zusätzliche schwache Wechselwirkung des π^* -Orbitals mit den π -Elektronen der W=C-Bindung könnte jedoch die Ursache der parallelen Konfiguration und der deutlichen Rotationsbarriere (siehe unten) sein. Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen über die Integrale der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale (z.B. $k = [3]/[1]^{-1}$ $[2]^{-1} = 4.5 \pm 1 \text{ mol}^{-1}$ bei 235 K) liefert in einer van't Hoff-Auftragung eine Gerade, der die thermodynamischen Größen $\Delta H^\circ = -13.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = -55 \pm 3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für die Bildung von **3** entnommen werden können.

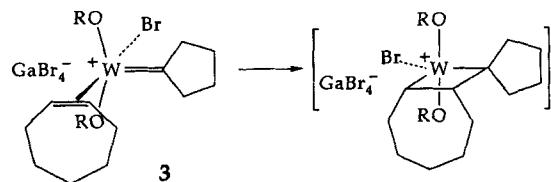
Temperaturerhöhung führt zur reversiblen Koaleszenz einiger ¹³C- und ¹H-NMR-Signale in den Spektren von **3**. Besonders hervorzuheben ist die Koaleszenz der NMR-Signale der beiden olefinischen C-Atome C-7/C-7' (Abb. 1) bei 240 K. Andere Paare wie C-3/C-3', C-5/C-5'^[10] und H_c/H_{c'}^[16] koaleszieren bei 215, 210 bzw. 220 K ebenfalls zu Singulets, während sich die beiden AB-Teilspektren (2 H) von CH_aH_b und CH_{a'}H_{b'}^[16] oberhalb von 225 K zu einem AB-Spektrum (4 H) vereinfachen, ebenso wie die AB-Teilspektren der beiden OCH₂-Gruppen. Für alle diese Koaleszenzen lassen sich über die Eyring-Gleichung^[18] identische und konzentrationsunabhängige Werte für die Freie Aktivierungsenergie ermitteln ($\Delta G^\ddagger = 10.6 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), was belegt, daß diese Vorgänge von einem einzigen intramolekularen dynamischen Prozeß herrühren. Bei diesem äquilibrieren die beiden Neopentoxo-Liganden sowie die beiden Seiten der Cyclohepten- und Cyclopentyliden-Liganden, wobei ihre CH₂-Protonen nichtäquivalent bleiben. Dies kann nur über eine Olefinrotation um die Wolfram-Olefin-Bindungssachse in **3** erreicht werden (Schema 2). Derartige Rotationbarrieren sind für die Stereoselektivität bei der Olefinmetathese und in ROMP-Reaktionen von Bedeutung^[1].



Schema 2. Olefin-Ligand-Rotation um die Wolfram-Olefin-Bindungsachse.

Wird die Temperatur über 255 K erhöht, findet in der Reaktionslösung eine katalytische ROMP-Reaktion von Cyclohepten statt^[19,19], was beweist, daß **3** als echtes Initiator-Intermediate in diesem katalytischen System angesehen

werden kann. Es konnten keine weiteren derartigen Intermediate oder solche mit Propagationsfunktion nachgewiesen werden, und **1** wird im Verlauf dieser Reaktion kaum verbraucht, was belegt, daß sich **3** langsamer in das entsprechende Metallacyclobutan umwandelt (Schema 3) als die Folgereaktionen ablaufen.



Schema 3. Umwandlung von **3** in das entsprechende Metallacyclobutan.

Ferner haben wir festgestellt:

1. Der Austausch aller Bromatome gegen Chloratome^[20a], von Cyclopentyliden gegen Cyclohexyliden^[20b] und Cyclohepten gegen Cycloocten^[20c] führt zu den gleichen Ergebnissen. Insbesondere bestätigte die geringe Tieffeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals von Cycloocten bei der Komplexierung mit **1**^[20c] unsere Beschreibung der Metall-Olefin-Bindung in **3**.

2. Bei Ersatz eines Bromo-Liganden durch eine Neopentoxo-Gruppe und von Cyclopentyliden durch Neopentyliden kann kein Intermediate nachgewiesen werden, und die Polymerisation von Cyclohepten läuft bereits bei so tiefen Temperaturen wie 240 K ab. Dieser Befund legt nahe, daß die Energieunterschiede zwischen dem Carben-Olefin-Initiator-Intermediate und dem entsprechenden Metallacyclobutan sowie den Reaktanten in diesen Systemen geringer ist, und zeigt, daß die Stabilität von **3** der limitierende Faktor für die Polymerisationsgeschwindigkeit von **2** in Gegenwart von **1** ist.

3. Wechselwirkungen zwischen **1** und Cyclohexen treten nicht auf, was bedeutet, daß für die Bildung der Cycloolefin-Addukte der Abbau von Ringspannung von Bedeutung ist^[21]. Dies trägt vermutlich auch deutlich zu den gefundenen negativen ΔH° -Werten bei. Erwartungsgemäß geht Cyclohexen in Gegenwart von **1** keine Polymerisation unter Ringöffnung ein.

4. Der Austausch des Cyclopentyliden-Liganden gegen n-Pentyliden führt dagegen zu einem Metallacyclobutan als Hauptintermediate^[22], und die ROMP-Reaktion von **2** beginnt bei noch tieferen Temperaturen (220 K). Dieses Verhalten, das auch für die gespannten Norbornene beobachtet wurde^[23], röhrt vermutlich von einem weiteren Abbau der Ringspannung her, der mit der Umwandlung der Carben-Olefin-Komplexe in die Metallacyclobutane verbunden ist. Die zuvor beschriebenen Cycloalkyliden-Monocycloolefin-Komplexe sind folglich stabiler als die entsprechenden Metallacyclobutane (Schema 3), vermutlich deshalb, weil die tricyclische Struktur der letzteren gespannter ist.

Diese Ergebnisse zeigen, daß geringfügige Änderungen der Alkylen-Katalysatoren oder des olefinischen Substrats die relativen Stabilitäten der drei an katalytischen Olefin-Metathese-Reaktionen beteiligten Arten von Intermediaten erheblich beeinflussen können.

Eingegangen am 6. Juli 1992 [Z 5450]

CAS-Registry-Nummern:

1, 112069-32-6; 2, 628-92-2; 3, 144587-68-8.

[1] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983.

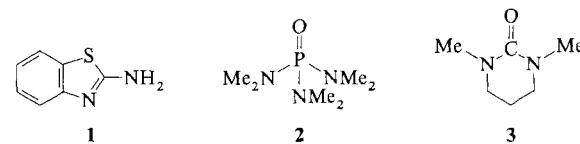
[2] a) K. Angermann, F. W. Grevels, C. Krüger, V. Skibbe, *Angew. Chem. 1984*, 96, 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 904, zit. Lit.; b) C.

- Alvarez, A. Pacreau, A. Parlier, H. Rudler, *Organometallics* **1987**, *6*, 1057, zit. Lit.; c) M. J. McGahey, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *ibid.* **1985**, *4*, 2102, zit. Lit.; d) C. P. Casey, N. L. Hornung, W. P. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4908, zit. Lit.; e) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *ibid.* **1982**, *104*, 1739, zit. Lit.
- [3] Nur in einem Fall wurden bei der Zersetzung Olefin-Metathese-Produkte gefunden [2d].
- [4] Unter der Annahme, daß die Carben/Alkylen-Gruppe als dianionischer 4e-Donorligand fungiert [5].
- [5] E. V. Anslyn, W. A. Goddard III, *Organometallics* **1989**, *8*, 1550.
- [6] a) A. Dedieu, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **1982**, *6*, 337; b) M. Sodupe, J. M. Lluch, A. Oliva, J. Bertran, *ibid.* **1991**, *15*, 321; c) T. H. Upton, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1206.
- [7] E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4880.
- [8] a) J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6346; b) J. Kress, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 1; c) M. T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1488.
- [9] T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *47*, 4247.
- [10] ^{13}C -NMR von 3 (50 MHz, CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 355.3$ (C-1), 124.4, 107.8 (C-7, C-7'), 91.7 (C-4, C-4'), ≈ 54.5 (C-2, C-2'), 33.8, 33.5 (C-5, C-5'); 31.9 (C-10), 30.0, 29.4 (C-3, C-3'), 27.3 (C-9, C-9'), 25.8 (C-6, C-6'), ≈ 25.2 , 24.8 (C-8, C-8'). Die Zuordnungen erfolgten anhand der chemischen Verschiebungen, der Signalintensitäten sowie über Gated-Decoupling- und DEPT-Experimente. Die Numerierung der Kerne ist Abbildung 1 zu entnehmen.
- [11] Ähnliche Veränderungen in den NMR-Spektren fand man bei verwandten Komplexen nach Umwandlung von GaBr_3 -Addukten in kationische Verbindungen [8a], Koordination von Lewis-Säuren an einem Bromo-Liganden [8a, b] oder Ersatz von Neopentoxo-Liganden durch weniger π -Elektronen schiebende Bromo-Liganden [8b]. Die neutralen fünfach koordinierten Alkylenkomplexe erwiesen sich darüber hinaus als nur schwache Lewis-Säuren [8b], und ihre Wechselwirkung mit Olefinen unter Bildung sechsfach koordinierter π -Olefin-Addukte ist unwahrscheinlich. Die Zugabe von GaBr_4^- im Überschuß (1 Äquiv./1) in Form des Tetrabutylammonium-Salzes hat nach ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden [16] jedoch nur einen geringen Einfluß auf die Gleichgewichtslage, was eine Beschreibung von 3 als nicht-getrenntes Ionenpaar nahelegt.
- [12] Nach den Ergebnissen theoretischer [6b, 13] und experimenteller Untersuchungen [8c] ist dies die günstigste Konfiguration für derartige Komplexe.
- [13] M. Sodupe, J. M. Lluch, A. Oliva, J. Bertran, *Organometallics* **1989**, *8*, 1837.
- [14] Führt zu der sowohl für den Cyclohepten- als auch für Cyclopentyliden-Liganden beobachteten Dissymmetrie und zu der Nichtäquivalenz der beiden Neopentoxo-Liganden [10].
- [15] O. Eisenstein, R. Hoffmann, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5582.
- [16] ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , $[\text{I}]_0 = 0.05$ M, $[\text{2}]_0/[\text{I}]_0 = 4.3$, 210 K, 3 = $[\text{W}(\text{=CC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_5)(\text{OCO}_2\text{tBu})_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_5](\text{GaBr}_4)$: $\delta = 5.64$ (2 H; $\text{H}_{\text{a},\text{a}'}$), 4.89 (3 H; $\text{H}_{\text{a},\text{b},\text{b}'} + \text{H}_{\text{b}}$), 4.42 (d, $^2J(\text{H}_\text{a}, \text{H}_\text{b}) = 20$ Hz, 1 H; H_a), 2.73 (1 H; H_c), 2.37 (1 H; H_c'), 1.88, 0.87 (s, 18 H; $t\text{Bu}$). Alle Signale (außer dem letzten) sind schlecht aufgelöste Multiplets; die anderen erwarteten Linien können nicht unterschieden werden; die Zuordnung wurde durch Entkopplungsexperimente gesichert. In Gegenwart von OCH_2tBu -anstelle von OCO_2tBu -Liganden werden zwei zusätzliche AB-Systeme für die OCH_2 -Protonen bei $\delta = 4.54$ und 4.12 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12$ Hz, 1 H + 1 H) sowie 4.43 und 4.32 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 12$ Hz, 1 H + 1 H) gefunden.
- [17] a) S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1136; b) F. M. Su, C. Cooper, S. J. Geib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *ibid.* **1986**, *108*, 3545; c) L. J. Guggenberger, P. Meakin, F. N. Tebbe, *ibid.* **1974**, *96*, 5420; d) J. D. Fellmann, R. R. Schrock, D. D. Traficante, *Organometallics* **1982**, *1*, 481.
- [18] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1973.
- [19] Die C-C-Doppelbindungen in den anfangs gebildeten Polycyclohepten-Ketten sind zu 50% cis angeordnet (laut ^{13}C -NMR). Die sekundäre Metathese und die Bildung eines gesättigten Polymers laufen insbesondere oberhalb von 270 K gleichzeitig ab.
- [20] a) $\Delta H^\circ = -12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -48 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = 10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\delta ^1\text{H}_{\text{a},\text{a}'}(210 \text{ K}) = 5.49$; b) $\Delta H^\circ = -12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -51 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = 10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\delta ^1\text{H}_{\text{b},\text{b}'}(225 \text{ K}) = 5.66$; c) $\Delta H^\circ = -16 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -62 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = 10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\delta ^1\text{H}_{\text{b},\text{b}'}(225 \text{ K}) = 5.66$ (5.58 in freiem Cycloocten); ^{13}C -NMR (200 K): $\delta = 356.9$ ($^1J(\text{W}, \text{C}) = 148$ Hz; C-1), 127.7, 109.7 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 161$ Hz; C-7, C-7'). Oberhalb von 240 K tritt Polymerisation des Cyclooctens ein (65% cis).
- [21] N. S. Zefirov, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1967**, *36*, 87.
- [22] ^{13}C -NMR: $\delta = 192$ ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 166$ Hz; C_a), 119.2 ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 157$ Hz, $^1J(\text{W}, \text{C}) = 55$ Hz; C_a'); ^1H NMR (210 K): $\delta = 7.67$, 4.24 ($\text{H}_\text{a}, \text{H}_\text{a}'$).
- [23] a) J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 899; b) J. Kress, J. A. Osborn, V. Amir-Ebrahimi, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1164; c) J. Kress, J. A. Osborn, K. J. Ivin, *ibid.* **1989**, 1234.

Ein 1:1-Addukt aus 2-Aminobenzothiazol und einem Harnstoffderivat sowie seine Anordnung im Raum**

Von David R. Armstrong, Matthew G. Davidson, Avelino Martín, Paul R. Raithby, Ronald Snaith* und Dietmar Stalke

Wir haben kürzlich über die strukturelle Charakterisierung eines ungewöhnlichen, selbst in siedendem Wasser stabilen 1:1-Addukts aus 2-Aminobenzothiazol OxNH_2 , **1**, und Hexamethylphosphorsäuretriamid **2**, berichtet^[1]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **1** mit den natürlich vorkommenden DNA-Basen (A, G und C haben sowohl exo-NH₂-Gruppen als auch N-Atome und/oder NH-Gruppen in Ringsystemen; T hat Ring-NH-Gruppen) könnte dieses Addukt (**1** · **2**) als Modellverbindung zur Erklärung der carcinogenen Wirkung von **2** fungieren. Gerade wegen der Carcinogenität von **2** wurde empfohlen, das erwiesenermaßen nichtcarzinogene Harnstoffderivat DMPU, **3**, als Al-



ternative oder Ersatz für **2** zu verwenden, sei es als dipolares Solvens oder als Lewis-Base in metallorganischen Verbindungen^[2]. In der Annahme, daß die starke bzw. nicht vorhandene carcinogene Wirkung von **2** und **3** im wesentlichen auf Strukturunterschieden beruht, haben wir jetzt das 1:1-Addukt **1** · **3** hergestellt und charakterisiert. In der Tat findet man – zumindest im Festkörper – erstaunliche Strukturunterschiede zwischen den Addukten **1** · **3** und **1** · **2**, und zwar sowohl bezüglich der Anordnung innerhalb der dimeren Addukte als auch bezüglich der Anordnung im Raum. Diese Ergebnisse sind für das Entwickeln von wasserstoffbrückenverknüpften Übermolekülen und damit für das Arbeitsgebiet der molekularen Erkennung von genereller Bedeutung^[3, 4].

Das Addukt **1** · **3** wird leicht durch Röhren einer 1:1-Mischung der Komponenten in Toluol und anschließendes Abkühlen der resultierenden Lösung kristallin erhalten (siehe *Experimentelles*). Die Struktur von **1** · **3** im Kristall^[5] ist die erste Struktur eines Komplexes von **3** und einem weiteren organischen Molekül. Die Struktur von **1** · **3** unterscheidet sich stark von derjenigen von **1** · **2**, wenngleich die beiden Strukturen bei oberflächlicher Betrachtung recht ähnlich erscheinen. **1** · **2** liegt als Dimer vor, wobei zwei Moleküle **1** über HN-H ··· N(Cyclus)-Wasserstoffbrücken ein Basenpaar bilden (N ··· N-Abstände 3.014(5) Å); das zweite Wasserstoffatom jeder NH₂-Gruppe von **1** bildet jeweils zu einem Sauerstoffatom von **2** eine Wasserstoffbrücke (O ··· N 2.783(5) Å)^[1]. Das Addukt **1** · **3** ist ebenfalls dimer (Abb. 1) und weist auch HN-H ··· N(Cyclus)-Wasserstoffbrücken zwischen dem (**1**)₂-Basenpaar (N ··· N 2.988(7) Å) sowie ter-

[*] Dr. R. Snaith, M. G. Davidson, A. Martín, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. D. R. Armstrong
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde, GB-Glasgow G1 1XL (Großbritannien)
Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie
Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (SERC) und von Associated Octel Co. Ltd. (CASE-award an M. G. D.) gefördert.