

Abb. 1. Struktur von $(1 \cdot 3)_2$ im Kristall.

minale $\text{H-N-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenverbindungen auf ($\text{O-Atom von } 3, \text{O} \cdots \text{N } 2.748(7) \text{ \AA}$). Ein wichtiger Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht darin, daß das Basenpaar in $(1 \cdot 2)_2$ coplanar angeordnet ist, in $(1 \cdot 3)_2$ dagegen nahezu halbkugelförmig. Die oben genannten $\text{N} \cdots \text{N}$ - und $\text{O} \cdots \text{N}$ -Abstände deuten jedoch darauf hin, daß sowohl die Basenpaarbindungen als auch die Basen-Acceptor-Wechselwirkungen (Acceptor = **2** und **3**) in den Addukten annähernd gleich stark sind. Die Ergebnisse von *ab-initio*-MO-Rechnungen an Modellsystemen (z.B. $\text{HC}=\text{CHSC}(=\text{N})\text{NH}_2$ für **1**, $\text{O}=\text{PH}_3$ für **2** ließen für das Addukt $1 \cdot 2$ erwarten, daß die Basenpaarbindung (ca. $5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) relativ schwach ist im Vergleich zur Wechselwirkung zwischen der NH_2 -Gruppe von **1** und dem O-Atom von **2** (ca. $10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, entsprechend der Bildungsenergie eines monomeren Addukts)^[1]. Vorläufige MO-Berechnungen für $\text{HC}=\text{CHSC}(=\text{N})\text{NH}_2$, **3** und das monomere Addukt aus beiden ergeben eine etwas schwächere Basen-Acceptor-Wechselwirkungsenergie von ca. $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[6]. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Basenmolekülen in $1 \cdot 3$ erheblich stärker ist.

Die entscheidenden Strukturunterschiede zwischen beiden Addukten zeigen sich jedoch in bezug auf die Anordnung der Dimere im Raum. Die Dimere von $1 \cdot 2$ sind über $(2)\text{O} \cdots \text{HC}(\text{aromatisch})$ -Wechselwirkungen zu höheren Aggregaten verbunden^[1], während die Dimere von $1 \cdot 3$ untereinander nicht wechselwirken. Dies scheint jedoch nicht aus grundsätzlichen elektronischen Unterschieden von **2** und **3** zu resultieren, denn *ab-initio*-MO-Rechnungen zeigen^[6], daß sowohl die Polarität der $\text{P}=\text{O}$ - bzw. der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung als auch die Partialladung an den Sauerstoffzentren in beiden Verbindungen ähnlich ist: In $(\text{H}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$, einer Modellverbindung für **2**, beträgt die Partialladung am Phosphoratom $+1.32$, die am Sauerstoffatom -0.60 ; in **3** hat das Carbonylkohlenstoffatom eine Partialladung von $+1.12$, das Sauerstoffatom -0.67 . Demnach müssen sterische Faktoren dafür ausschlaggebend sein, ob die dimeren Addukte höhere Aggregate bilden ($1 \cdot 2$) oder diskret vorliegen ($1 \cdot 3$). Das Sauerstoffatom in **3** ist in zweierlei Hinsicht für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Dimeren weniger zugänglich als dasjenige in **2**: Zum einen ist die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung kürzer ($1.220(7) \text{ \AA}$ in der Struktur von $(1 \cdot 3)_2$ im Kristall; 1.241 \AA in der optimierten Struktur von **3**) als die $\text{P}=\text{O}$ -Bindung ($1.471(3) \text{ \AA}$ in der Struktur von $(1 \cdot 2)_2$ im Kristall^[1]; 1.470 \AA in der optimierten Struktur für $(\text{H}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$). Zum anderen wird das Sauerstoffatom in **3** durch die beiden NMe-Gruppen, die sich als Teil eines Ringsystems in fixierten Positionen befinden, sterisch abgeschirmt; im Gegensatz dazu sind die NMe_2 -Gruppen in

2 relativ zur $\text{P}=\text{O}$ -Bindung pyramidal, von der Bindung weg orientiert und zudem hinsichtlich ihrer Position sehr flexibel.

Die unterschiedlichen Strukturen der beiden Addukte $1 \cdot 2$ und $1 \cdot 3$ im Raum ist in Abbildung 2 dargestellt. Abbil-

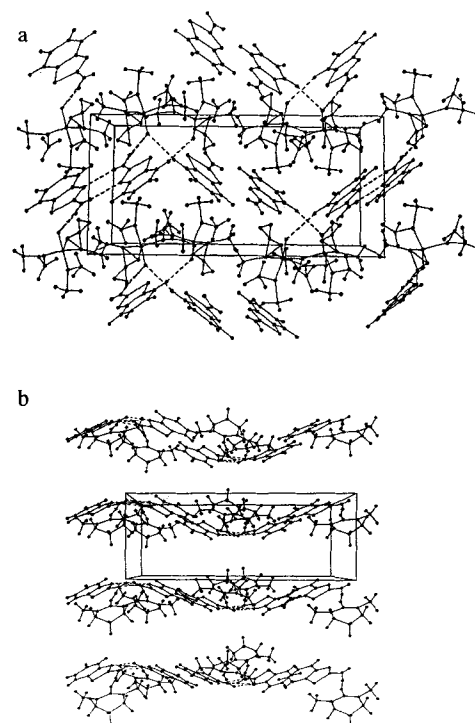


Abb. 2. a) Der Blick entlang der *c*-Achse der Elementarzelle von $(1 \cdot 2)_2$ zeigt die Packung im Kristall und die Wechselwirkung zwischen den Dimeren. b) Blick entlang der *c*-Achse der Elementarzelle von $(1 \cdot 3)_2$.

dung 2a zeigt die Elementarzelle des Addukts $1 \cdot 2$ (Blick entlang der *c*-Achse), wobei die höhere Aggregation der dimeren Addukte deutlich zu erkennen ist. In Abbildung 2b ist die räumliche Anordnung der diskreten Dimere in $1 \cdot 3$ dargestellt; die fehlende Wechselwirkung wird besonders deut-

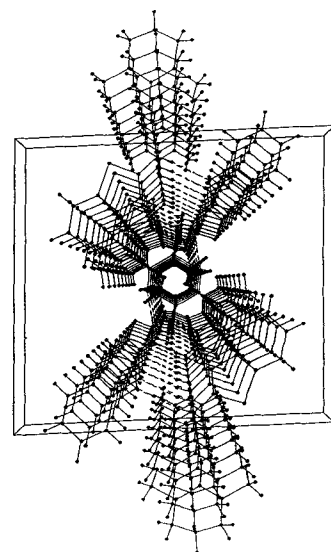


Abb. 3. Der Blick entlang der *b*-Achse von $(1 \cdot 3)_2$ zeigt die hochsymmetrische, tunnelartige Stapelung.

lich beim Blick entlang der *b*-Achse der Elementarzelle (d. h. dem Raum zwischen Paaren von Dimeren), der – wie in Abbildung 3 gezeigt – die ganze Schönheit der Packung offenbart; der zentrale „Tunnel“ wird von den Sauerstoffatomen von **3** gebildet. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß eine heiße Lösung des Addukts (**1** · **3**)₂ in Toluol festes LiBr löst; bei weiterem Erhitzen der Lösung scheidet sich ein weißer Feststoff ab. Dieser Feststoff kann wiederum erhebliche Mengen an Br₂-Gas unter Bildung eines senffarbenen Pulvers aufnehmen. Beide Produkte werden gegenwärtig untersucht.

Wir arbeiten des weiteren an Übermolekülen aus ähnlichen Komponenten wie die hier beschriebenen. Um die Frage, warum **2** carcinogen, **3** dagegen relativ ungefährlich ist, beantworten zu können, untersuchen wir auch Addukte mit einzelnen und gepaarten natürlichen DNA-Basen.

Experimentelles

1 · **3**: 2-Aminobenzothiazol **1** (3.00 g, 20 mmol) wird bei Raumtemperatur in einer Lösung von **3** (2.56 g, 20 mmol) in Toluol (20 mL) gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wird nach 1 Tag das Addukt in Form weißer Kristalle erhalten. Ausbeute 5.05 g (91 %). Fp = 101–102 °C; korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.53–7.44 (m, 2 H; **1**), 7.23 (t, 1 H; **1**), 7.04 (t, 1 H; **1**), 6.33 (br.s, NH₂; **1**), 3.18 (t, 4 H; **3**), 2.88 (s, 2 CH₃; **3**), 1.95–1.86 (quin, 2 H; **3**). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Auskristallisieren aus verdünnter Lösung gewonnen (5 mmol jeder Komponente in 10 mL Toluol).

Eingegangen am 11. Juli 1992 [Z 5460]

CAS-Registry-Nummer:

1 · **3**, 144467-83-4.

- [1] D. R. Armstrong, S. Bennett, M. G. Davidson, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 262–264.
- [2] a) D. Seebach, R. Henning, T. Mukhopadhyay, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1705–1721; b) T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 385–391.
- [3] Neuere Übersichtsartikel zum Thema molekulare Erkennung (auch unter Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen) siehe: a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319; b) J. Rebeck, *ibid.* **1990**, 102, 261–272 bzw. **1990**, 29, 245–255.
- [4] Kürzlich erschienene, grundlegende Arbeiten zu organischen Übermolekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, siehe: a) J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9025–9026; b) F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *ibid.* **1991**, 113, 9265–9269; c) C. V. K. Sharma, K. Panneerselvam, T. Pilati, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 832–833, zit. Lit.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von (OxNH₂ · DMPU) **1** · **3**: C₁₃H₁₈N₄O₈, *M* = 278.4, monoklin, Raumgruppe *C*2/*c*, *a* = 20.187(18), *b* = 7.535(3), *c* = 18.666(13) Å, β = 92.72(7)°, *V* = 2836.1(14) Å³, *Z* = 8, ρ_{ber.} = 1.304 mg m⁻³, *F*(000) = 1184, λ(MoKα) = 0.71073 Å, μ(MoKα) = 2.27 cm⁻¹, *T* = 180 K. Die Daten wurden mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer aufgenommen; 2627 Reflexe im Bereich 7° ≤ 2θ ≤ 45°. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden und Fourier-Differenztechniken gelöst und nach dem Vollmatrix-Verfahren und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (alle Nichtwasserstoffatome anisotrop; alle Wasserstoffatome außer H(3a), H(3b) in idealisierten Positionen; H(3a), H(3b), die NH₂-Wasserstoffatome von **1**, frei verfeinert) auf *R* = 0.082, *R*_w = 0.095 für 1857 unabhängige Reflexe (*F* > 4σ(*F*)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Die ab-initio-Rechnungen wurden mit dem 6-31G-Basisatz mit d-Orbitalen am Phosphor und am Schwefel (W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261; P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213–222; J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 2921–2923) unter Verwendung des Programms GAMESS durchgeführt (M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wedolowski, GAMESS NRCC Software Catalogue, Program No. 2GOI, **1980**, Vol. 1; M. F. Guest, J. Kendrick, S. A. Pope, GAMESS Documentation, Daresbury Laboratory, Warrington, Großbritannien, **1983**). Alle Geometrien wurden frei optimiert. Die berechneten Gesamtenergien (in atomaren Einheiten) für die im Text genannten optimierten Strukturen sind: (H₂N)₃P=O – 582.442838, DMPU – 417.787305, HC=CHSC(=N)NH₂ – 622.225046, das monomere Addukt zwischen DMPU und HC=CHSC(=N)NH₂ – 1040.026456.

Deformationsisomerie in Oxomolybdänsystemen – eine Neubewertung**

Von Alan P. Bashall, S. W. Annie Bligh, Andrew J. Edwards, Vernon C. Gibson*, Mary McPartlin* und Oliver B. Robinson

In den letzten Jahren rückte das Phänomen der Deformations- oder Bindungslängenisomerie mehr und mehr in den Mittelpunkt allgemeinen Interesses^[1–4]. Der Begriff Deformationsisomerie (distortional isomerism) wurde 1971 von Chatt, Monojlovic-Muir und Muir zur Beschreibung zweier Formen von [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃], einer blauen mit ν̄(Mo=O) = 954 cm⁻¹ und einer grünen mit ν̄(Mo=O) = 943 cm⁻¹, eingeführt^[5]. Diese gehören zu einer ganzen Reihe analoger blauer und grüner Oxomolybdänkomplexe mit jeweils hoher bzw. niedriger Mo=O-Schwingungsfrequenz, über die zuvor von Butcher und Chatt berichtet worden war und die man ursprünglich für *cis*- und *trans*-Isomere gehalten hatte^[6]. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten aber, daß das blaue [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] und das grüne Diethylphenylphosphan-Derivat [ν̄(Mo=O) = 940 cm⁻¹] ähnliche *cis-mer*-Konfigurationen aufweisen. Dagegen sind die Organophosphanliganden auffallend unterschiedlich orientiert und die Mo=O-Bindungen deutlich verschieden lang.

Aufgrund dieser Beobachtungen postulierten Chatt et al. eine neue Form der Isomerie: „two equilibrium arrangements of ligands which differ in the distortion of the highly strained coordination polyhedron of the metal“. Nach ihrem Vorschlag sollten die blaue und die grüne Form von *cis-mer*-[Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃], denen sie unterschiedliche Orientierungen der Organophosphanliganden zuordneten (C_s-Symmetrie im blauen und C₁-Symmetrie im grünen Komplex), derartige *Deformationsisomere* sein.

Der deutliche Unterschied in den Mo=O-Bindungslängen dieser beiden Isomere^[7, 8] brachte Hoffmann dazu, sie bei der Beschreibung der *Bindungslängenisomerie* (bond stretch isomerism)^[9] mit aufzunehmen; dieser Terminus war ursprünglich zur Beschreibung hypothetischer Isomere geprägt worden, „whose only structural difference is a relatively small increment in the length of one or several bonds“, die aber keinerlei Unterschiede bezüglich Rotationsstellungen oder Topologie aufweisen^[10]. Seither wurden die Begriffe Deformations- und Bindungslängenisomerie etwas willkürlich zur Beschreibung beider Phänomene verwendet. Wir stellen nun die Ergebnisse einer erneuten Untersuchung des Oxomolybdänsystems vor, die zeigen, daß es *zwei* blaue Formen von [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] gibt; diese können mit gutem Grund als Deformationsisomere, nicht aber als Bindungslängenisomere bezeichnet werden.

Die Gruppen von Parkin und Enemark hatten das Chatt-System kürzlich zum Gegenstand detaillierter Untersuchungen gemacht. Umfangreiche Röntgenstrukturuntersuchungen von Parkin et al.^[11] und unabhängige spektroskopische Arbeiten in der Gruppe von Enemark^[12] zeigten, daß grünes [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] [ν̄(Mo=O) = 943 cm⁻¹] seine Farbe der Kokristallisation von blauem [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] [ν̄(Mo=O) = 943 cm⁻¹] und einer gelben Verunreinigung, [MoCl₃(PMe₂Ph)₃], verdankt. Daraus schlossen die Auto-

[*] Prof. M. McPartlin, A. P. Bashall, Dr. S. W. A. Bligh, Dr. A. J. Edwards School of Chemistry, University of North London GB-London N7 8DB (Großbritannien)

Dr. V. C. Gibson, O. B. Robinson Department of Chemistry, University Science Laboratories South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Scientific and Engineering Research Council (Stipendium für O. B. R., Fördermittel an A. J. E. und M. McP., Zugang zur CSSR Data Base in Daresbury) sowie von Courtauld's plc (O. B. R.) und B. P. Chemicals (V. C. G.) gefördert.