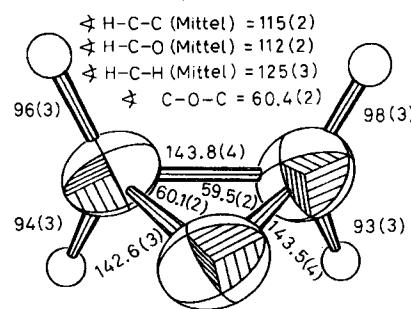


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.



## Ethylenoxid – Röntgen-Strukturanalyse (bei 150 K) und ab-initio-Rechnungen\*\*

Von Peter Luger\*, Chakib Zaki, Jürgen Buschmann und Rainer Rudert

Professor George A. Jeffrey zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen zur Struktur kleiner, unsubstituierter, cyclischer Ether haben wir bisher die Kristallstrukturen von Tetrahydrofuran<sup>[1]</sup>, Oxetan<sup>[2]</sup> und Dioxan<sup>[3]</sup> bestimmt. Jetzt ist uns die Kristallisation von Ethylenoxid (Oxiran) gelungen, und wir berichten hier über seine Kristallstruktur und begleitende ab-initio-Rechnungen. Abgesehen von einem Tagungsbeitrag über die Struktur von Cyclopropan<sup>[4]</sup> sind bisher keine Ergebnisse von Röntgen-Strukturanalysen unsubstituierter Dreiringe bekannt. Bei den Arbeiten von Jeffrey et al.<sup>[5,6]</sup> über Ethylenoxid-Hydrate ist der Dreiring mit starrer Geometrie behandelt worden.

Das bei Raumtemperatur gasförmige Ethylenoxid ( $F_p = 161\text{ K}$ ,  $K_p = 284\text{ K}$ ) wurde nach einem früher beschriebenen Verfahren<sup>[1,2]</sup> direkt auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer kristallisiert, und die Intensitätsmessungen wurden bei 150 K durchgeführt<sup>[7]</sup>. Nach Abschluß der Verfeinerungen ergab sich in einer Differenz-Fourier-Synthese ein Restelektronendichthemaximum in der Ringebene außerhalb des Ringes und im gleichen Abstand zu den beiden C-Atomen (Abstand zur C–C-Bindung: 70 pm). Dies kann als Hinweis auf die im Dreiring zu erwartenden gebogenen Bindungen angesehen werden.

Das Ethylenoxidmolekül ist im Kristall im Rahmen der Fehlergrenzen praktisch ein gleichseitiges Dreieck (Abb. 1 oben). Die C–O-Bindung (Mittelwert 143.1 pm) ist ähnlich lang wie in anderen cyclischen Ethern, nur in Oxetan ist sie mit 146.0 pm länger. Die C–C-Bindung ist noch kürzer als sie mit anderen Methoden an Ethylenoxid oder an substituierten Derivaten<sup>[11]</sup> gefunden wurde (Tabelle 1).

Eine vollständige Geometrieoptimierung durch ab-initio-Rechnung<sup>[12]</sup> wurde auf dem Niveau MP2/6-31G\* durchgeführt, und die Ergebnisse wurden denen früherer Rechnungen gegenübergestellt (Tabelle 1). Anders als bei der Röntgen-Strukturanalyse, bei der gefunden wurde, daß alle drei Bindungen im Ring fast gleich lang sind, erhält man aus der MP2/6-31G\*-Rechnung zwar gleich lange C–O-Bindungen, jedoch eine längere C–C-Bindung.

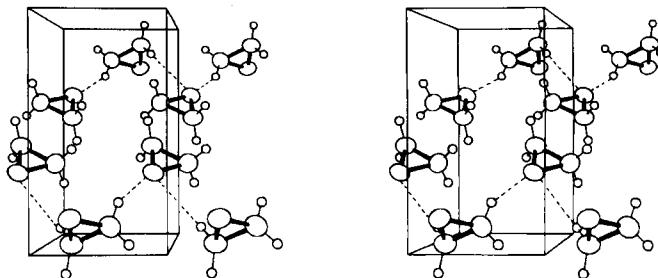


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur von Ethylenoxid im Kristall bei 150 K mit Bindungslängen [pm] und Winkeln [°]. Unten: Stereobild der Kristallstruktur von Ethylenoxid in einer x,y-Projektion. C–H···O-Kontakte im Bereich der van-der-Waals-Abstände sind gestrichelt gezeichnet (ORTEP [17]).

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] in Ethylenoxid, mit verschiedenen Methoden bestimmt.

C–O	C–C	C–H	Methode	Lit.
<i>experimentell</i>				
145(5)	156(5)	105(7)	Elektronenbeugung	[8]
143.5(1)	147.0(1)	108.3(2)	Mikrowellen- spektroskopie	[9]
143.4(2)	147.0(3)	108.5(4)	Röntgen- Strukturanalyse	[10]
143.1(4)	143.8(4)	95(3)	Mittelwert [b]	diese Arbeit
144.1	144.9	96 [a]		diese Arbeit
144.3(13)	147.0(18)	—		—
<i>ab-initio-berechnet</i>				
143.3	148.3	108.8	(STO-3G)	[18]
147.0	147.4	107.1	(HF/3-21G)	[19]
146.9	147.4	107.1	(HF/3-21G*)	diese Arbeit
145.9	146.1	106.9	(HF/4-31G)	[20]
145.9	146.4	107.1	(HF/6-31G)	[20]
140.1	145.3	107.7	(HF/6-31G*)	[19]
139.9	145.2	107.8	(HF/6-31G**) [20]	
143.7	146.3	108.7	(MP2/6-31G*)	diese Arbeit

[a] „Rigid Body“-Korrektur [14–16] mit den Temperaturparametern aller Atome. Die Ergebnisse dieser Korrektur sollten mit einiger Vorsicht betrachtet werden, da das Molekül planar ist und nur isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome verfügbar sind. [b] Mittelwert aus zwölf Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Ethylenoxidderivaten seit 1975 (Quelle: Cambridge Data File [11]).

Im Kristallgitter des Ethylenoxids (Abb. 1 unten) treten zwei intermolekulare C–H···O-Kontakte im Bereich des van-der-Waals-Abstandes auf (bei van-der-Waals-Radien von 152 pm für O und 120 pm für H<sup>[13]</sup>). Kontakte dieser Art hatten wir auch in der Kristallstruktur von Oxetan<sup>[2]</sup> beobachtet.

Eingegangen am 21. Oktober,  
veränderte Fassung am 13. Dezember 1985 [Z 1503]

[\*] Prof. Dr. P. Luger, Dipl.-Phys. C. Zaki, Dr. J. Buschmann, Dipl.-Phys. R. Rudert  
Institut für Kristallographie der Freien Universität  
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] P. Luger, J. Buschmann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 410; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 537.

- [2] P. Luger, J. Buschmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1984) 7118.  
 [3] J. Buschmann, P. Luger, E. Müller, *Abstr. 8th Eur. Crystallogr. Meet.*, Liège 1983, S. 133.  
 [4] D. Nijveldt, A. Vos, A. F. Cameron, *Abstr. 7th Eur. Crystallogr. Meet.*, Jerusalem 1982, S. 153.  
 [5] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2725.  
 [6] F. Hollander, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4699.  
 [7] Kristalldaten für Ethylenoxid bei 150 K:  $a = 464.5(4)$ ,  $b = 840.7(6)$ ,  $c = 666.4(7)$  pm,  $\beta = 100.00(8)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.048$  für 339 beobachtete Reflexe (Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Ni-gefilterte  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\omega-2\theta$ -Scan,  $2\theta < 113^\circ$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Informationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51792, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [8] P. G. Ackermann, J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 377.  
 [9] T. E. Turner, J. A. Howe, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 974.  
 [10] Ch. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 1311.  
 [11] O. Kennard, D. G. Watson, W. G. Town, *J. Chem. Soc.* 12 (1972) 14.  
 [12] J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, K. Raghavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople: *Gaussian 82, Users Manual*, Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1983.  
 [13] A. Bondi, *J. Chem. Phys.* 68 (1964) 441.  
 [14] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 63.  
 [15] C. Scheringer, *Acta Crystallogr. A* 28 (1972) 616.  
 [16] C. Scheringer, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) 428.  
 [17] C. K. Johnson: *ORTEP, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA 1976.  
 [18] W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *Top. Curr. Chem.* 40 (1973) 1.  
 [19] R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople (Hrsg.): *Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive*, 3. Aufl., Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1983.  
 [20] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. L. Polavarapu, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4348.

## Benzophenon-O-oxid\*\*

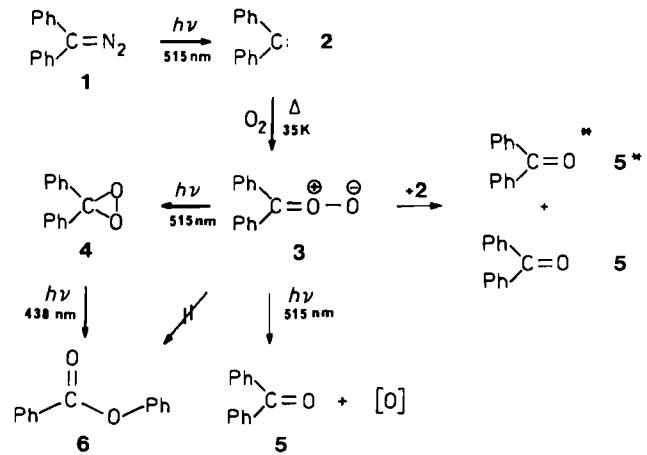
Von Wolfram Sander\*

Carbonyloxide spielen eine bedeutende Rolle als Zwischenprodukte bei der Ozonolyse, bei der Oxidation von Carbenen mit molekularem Sauerstoff<sup>[1-5]</sup> und möglicherweise auch bei enzymatischen Oxygenierungen<sup>[6]</sup>. Trotz dieser Bedeutung wurden bisher nur das durch Konjugation stabilisierte Cyclopentadienon-O-oxid<sup>[2,3a]</sup> und seine Benzo-anellierte Derivate<sup>[3c]</sup> nach Matrixisolierung in Argon bzw. Stickstoff spektroskopisch charakterisiert. Für das in Lösung durch Abfangversuche am häufigsten untersuchte Benzophenon-O-oxid 3 gab es nur ein UV/VIS-Spektrum aus einem Laser-Photolyse-Experiment<sup>[11]</sup>. Die Struktur, offenkettig oder cyclisch (Dioxiran), konnte daraus nicht bestimmt werden<sup>[1a]</sup>. Versuche zur Matrixisolierung von 3 waren an der Instabilität dieser Verbindung gescheitert<sup>[2]</sup>.

In dieser Arbeit wird über die IR- und UV/VIS-spektroskopische Charakterisierung von matrixisoliertem Benzophenon-O-oxid 3 berichtet. Diese Technik ermöglichte auch die Aufklärung der Photochemie von 3 und des Mechanismus der Chemilumineszenz bei der Oxidation von 2.

Diphenylcarben 2 wurde durch Photolyse ( $\lambda > 515$  nm, 8 K) von matrixisoliertem Diphenyldiazomethan 1 dargestellt<sup>[2]</sup> und durch Vergleich der IR- und UV-Spektren (vgl. Abb. 1 und 2) mit Literaturdaten<sup>[2,4]</sup> charakterisiert. Wurde die Argon-Matrix mit 0.5–15% O<sub>2</sub> dotiert, so fanden wir mit steigendem O<sub>2</sub>-Gehalt wachsende Mengen an Oxida-

tionsprodukten. Da die Diffusion von O<sub>2</sub> in festem Argon bei 8 K sehr langsam ist<sup>[7,8]</sup>, wird 2 unter diesen Bedingungen nur durch O<sub>2</sub>-Moleküle in unmittelbarer Nähe zum Carben-Zentrum oxidiert. Bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1% war, neben den Oxidationsprodukten, noch viel freies Carben 2 vorhanden. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden daher bei dieser O<sub>2</sub>-Konzentration durchgeführt.



Die Reaktion zwischen 2 und O<sub>2</sub> wurde durch die Temperatur der Matrix gesteuert. Wurde die Matrix langsam (1 K/min) von 8 K auf 45 K (Erweichungspunkt der Matrix) erwärmt und wieder auf 8 K gekühlt, so war 2 fast vollständig umgesetzt, und eine intensive Gelbfärbung zeigte die Bildung einer neuen Spezies an. Das UV/VIS-Maximum dieser neuen Verbindung bei 422 nm (Abb. 2) stimmt gut mit dem von Sciano et al. in einem Laser-Photolyse-Experiment (Acetonitril, Raumtemperatur) gefundenen Maximum von 3 überein<sup>[1a,b]</sup>.

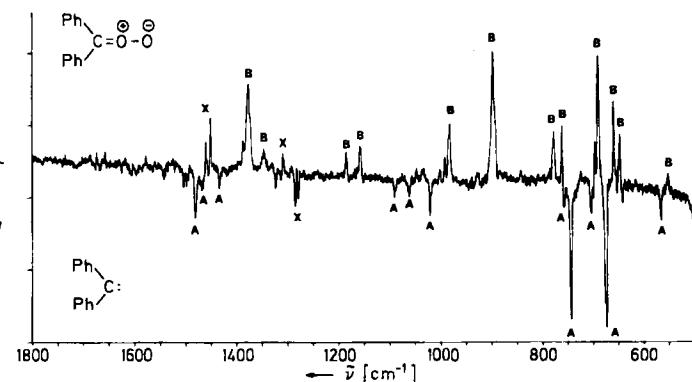


Abb. 1. Differenz-IR-Spektrum der Reaktion 2 + O<sub>2</sub> → 3. Das Spektrum zeigt die Änderungen, die nach 20 min Aufwärmen der Matrix von 8 K auf 40 K eintreten. Unterer Teil: vor der Reaktion; oberer Teil: nach der Reaktion. A: Diphenylcarben 2; B: Benzophenon-O-oxid 3; X: unbekannte Nebenprodukte und Banden, die nicht vollständig subtrahiert wurden.

Die Zuordnung von IR-Banden zu 3 gelang durch Beobachtung der Veränderungen im IR-Spektrum während eines analogen Aufwärmexperiments (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Banden bei 1377 (m), 1185 (w), 1158 (w), 983 (m) und 897 (s)  $\text{cm}^{-1}$  mit entsprechenden Banden von Cyclopentadienon-O-oxid<sup>[10]</sup>. Es

[\*] Dr. W. Sander

Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. R. Gleiter danke ich für seine Unterstützung.