

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^[1], Oxetan^[2] und Dioxan^[3] 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^[4] sind bisher keine Ergebnisse von Röntgen-Strukturanalysen unsubstituierter Dreiringe bekannt. Bei den Arbeiten von Jeffrey et al.^[5,6] über Ethylenoxid-Hydrate ist der Dreiring mit starrer Geometrie behandelt worden.

Das bei Raumtemperatur gasförmige Ethylenoxid (Fp=161 K, Kp=284 K) wurde nach einem früher beschriebenen Verfahren^[1,2] direkt auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer kristallisiert, und die Intensitätsmessungen wurden bei 150 K durchgeführt^[7]. Nach Abschluß der Verfeinerungen ergab sich in einer Differenz-Fourier-Synthese ein Restelektronendichtemaximum 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^[11] gefunden wurde (Tabelle 1).

Eine vollständige Geometrieoptimierung durch ab-initio-Rechnung^[12] 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.

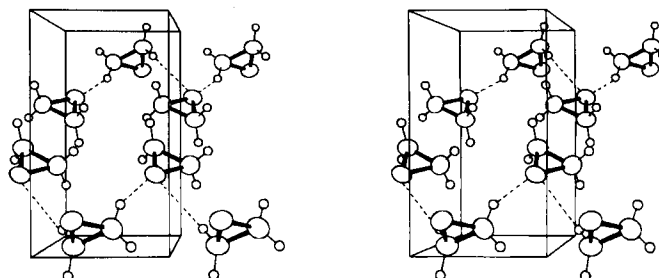
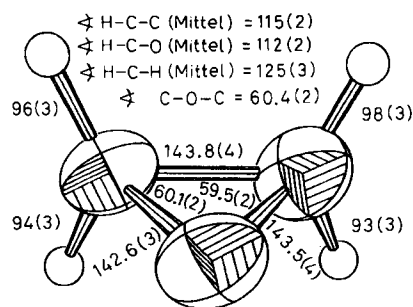


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur von Ethylenoxid im Kristall bei 150 K mit Bindungslängen [pm] und Winkeln [°]. Unten: Stereobild der Kristallstruktur von Ethylenoxid in einer x,y-Projektion. C–H...O-Kontakte im Bereich der van-der-Waals-Abstände sind gestrichelt gezeichnet (ORTEP [17]).

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

C–O	C–C	C–H	Methode	Lit.
experimentell				
145(5)	156(5)	105(7)	Elektronenbeugung	[8]
143.5(1)	147.0(1)	108.3(2)	Mikrowellen-	[9]
143.4(2)	147.0(3)	108.5(4)	spektroskopie	[10]
143.1(4)	143.8(4)	95(3)	Röntgen-	diese Arbeit
144.1	144.9	96 [a]	Strukturanalyse	diese Arbeit
144.3(13)	147.0(18)	—	Mittelwert [b]	—
ab-initio-berechnet				
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^[13]). Kontakte dieser Art hatten wir auch in der Kristallstruktur von Oxetan^[2] 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 $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω - 2θ -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**

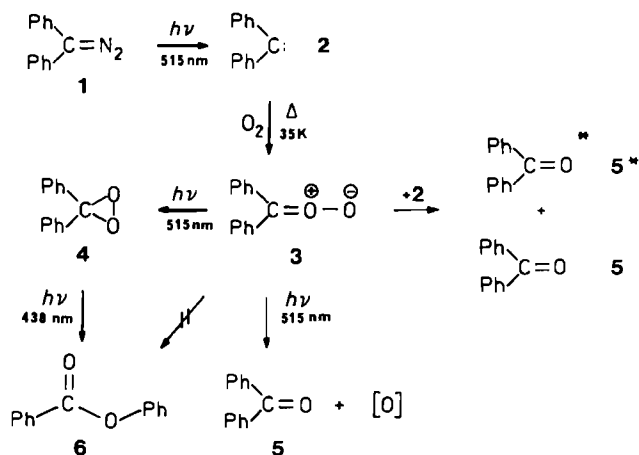
Von Wolfram Sander*

Carbonyloxide spielen eine bedeutende Rolle als Zwischenprodukte bei der Ozonolyse, bei der Oxidation von Carbenen mit molekularem Sauerstoff^[1-5] und möglicherweise auch bei enzymatischen Oxygenierungen^[6]. Trotz dieser Bedeutung wurden bisher nur das durch Konjugation stabilisierte Cyclopentadienon-O-oxid^[2,3a] und seine Benzo-anellierte Derivate^[3c] 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^[1]. Die Struktur, offenkettig oder cyclisch (Dioxiran), konnte daraus nicht bestimmt werden^[1a]. Versuche zur Matrixisolierung von 3 waren an der Instabilität dieser Verbindung gescheitert^[2].

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^[2] und durch Vergleich der IR- und UV-Spektren (vgl. Abb. 1 und 2) mit Literaturdaten^[2,4] charakterisiert. Wurde die Argon-Matrix mit 0.5–15% O_2 dotiert, so fanden wir mit steigendem O_2 -Gehalt wachsende Mengen an Oxida-

tionsprodukten. Da die Diffusion von O_2 in festem Argon bei 8 K sehr langsam ist^[7,8], wird 2 unter diesen Bedingungen nur durch O_2 -Moleküle in unmittelbarer Nähe zum Carben-Zentrum oxidiert. Bei einem O_2 -Gehalt von 1% war, neben den Oxidationsprodukten, noch viel freies Carben 2 vorhanden. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden daher bei dieser O_2 -Konzentration durchgeführt.



Die Reaktion zwischen 2 und O_2 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 Scaiano et al. in einem Laser-Photolyse-Experiment (Acetonitril, Raumtemperatur) gefundenen Maximum von 3 überein^[1a,b].

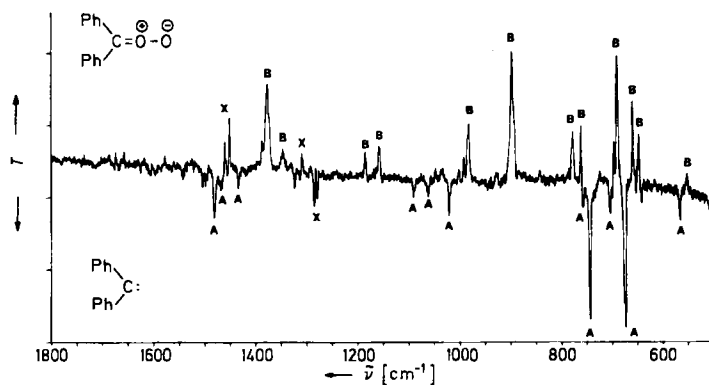


Abb. 1. Differenz-IR-Spektrum der Reaktion $2 + \text{O}_2 \rightarrow 3$. Das Spektrum zeigt die Änderungen, die nach 20 min Aufwärmen der Matrix von 8 K auf 40 K eintreten. Unterer Teil: vor der Reaktion; oberer Teil: nach der Reaktion. A: Diphenylcarben 2; B: Benzophenon-O-oxid 3; X: unbekannte Nebenprodukte 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)^[9]. Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Banden bei 1377 (m), 1185 (w), 1158 (w), 983 (m) und 897 (s) cm^{-1} mit entsprechenden Banden von Cyclopentadienon-O-oxid^[10]. 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.