

Optimierungsversuche mit ruhenden Zellen der Hefe *Hansenula anomala* während der Fermentation von Glucose ergaben, daß der  $\beta$ -Ketoester **2** annähernd quantitativ reduziert wird, wenn die Glucosekonzentration 10%, die Hefekonzentration 1% und die Substratkonzentration 0.1% betragen; dies gilt für Probenvolumina von 100 mL bis 1000 L. Im Labormaßstab (100 mg bis 1 g) wurde **2** – unabhängig davon, ob intakte Zellen, in Polyacrylamid-Gel immobilisierte Zellen<sup>[7]</sup> oder zelfreie Rohextrakte des Stammes *Hansenula anomala* eingesetzt wurden – nahezu vollständig reduziert (Umsatz 90 bis 95%).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **2–5** [a].  $[\alpha]_D^{20}$ -Werte mit  $c \sim 0.68$  bis 1.26 g/100 mL Methanol, 500MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren ( $[\delta]$ ) DMSO, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.

- 2:  $F_p = 91^\circ\text{C}$  (Petrolether/Methyl-*tert*-butylether);  $[\alpha]_D^{20} = -64.8^\circ$ ; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.35$  (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.73 (dd,  $J = 10.2, 14, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.06 (dd,  $J = 4.6, 14, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.26 (br. s, 2 H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.65 (s, 3 H;  $\text{OCH}_3$ ), 4.25 (m, 1 H; CHN), 6.85 (br. m, 1 H; NH), 7.25 (m, 5 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ )
- 3:  $F_p = 99^\circ\text{C}$  (Diisopropylether);  $[\alpha]_D^{20} = -35.4^\circ$ ; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.32$  (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.30 (dd,  $J = 9.2, 15, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.5 (dd,  $J = 4, 15, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.60 (dd,  $J = 9.5, 13, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.84 (dd,  $J = 5.3, 13, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.55 (s, 3 H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.68 (m, 1 H; CHN), 3.9 (m, 1 H;  $\text{CHOH}$ ), 4.9 (br. d,  $J = 7, 1$  H; OH), 6.48 (br. d,  $J = 7.5, 1$  H; NH), 7.23 (m, 5 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ )
- 4:  $F_p = 139^\circ\text{C}$  (Methyl-*tert*-butylether);  $[\alpha]_D^{20} = -17.1^\circ$ ; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.25$  (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.30 (dd,  $J = 9.3, 15, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.55 (m, 2 H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.05 (dd,  $J = 3.5, 14, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.52 (m, 1 H; CHN), 3.6 (s, 3 H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.80 (m, 1 H;  $\text{CHOH}$ ), 5.07 (br. d,  $J = 7, 1$  H; OH), 6.61 (br. d,  $J = 8, 1$  H; NH), 7.22 (m, 5 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ )
- 5:  $F_p = 69^\circ\text{C}$  (Petrolether);  $[\alpha]_D^{20} = -36.5^\circ$ ; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.7\text{--}1.3$  (m, 8 H), 1.42 (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.5–1.85 (m, 5 H), 2.25 (dd,  $J = 9.2, 15, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.45 (dd,  $J = 4, 15, 1$  H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.55 (m, 1 H; CHN), 3.60 (s, 3 H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.85 (m, 1 H;  $\text{CHOH}$ ), 4.75 (br. d,  $J = 7, 1$  H; OH), 6.25 (d,  $J = 7.5, 1$  H; NH)

[a] Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

Das für kleine Mengen optimierte Verfahren wurde dann auf größere Substratmengen (50 g bis 1000 g) übertragen. Von 50 g **2** waren nach 48stündiger Inkubation 96% reduziert; das Verhältnis der Alkohole **3** und **4** betrug 23:1. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Diisopropylether erhielten wir 35 g **3** mit 98% de. Anschließende Umkristallisation aus Cyclohexan erhöhte den Diastereomerenüberschuss auf >99%.

### Arbeitsvorschrift

Zur Gewinnung von Zellmasse wurden Hefen der Gattung *Hansenula* unter sterilen Bedingungen in 100-L-Fermentern unter ständiger Belüftung bei 28°C in einem Medium aus 2% Glucose, 0.3% Malzextrakt, 0.3% Hefextrakt und 0.5% Pepton aus Casein kultiviert. Die Zellen wurden nach Erreichen der stationären Wachstumsphase über einen Separator vom Medium getrennt und mit kalter 0.9proz. NaCl-Lösung gewaschen. Die Reduktion erfolgte in einem 100-L-Fermenter bei 28°C. In 50 L 10proz. Glucoselösung wurden 500 g Hefen (Näßgewicht) suspendiert. Nach einsetzender Gärung wurden 50 g  $\beta$ -Ketoester **2**, gelöst in 500 mL Ethanol, zugesetzt. Inkubiert wurde 48 Stunden unter ständigem Rühren (200 U min<sup>-1</sup>) und ständiger leichter Belüftung.

Zur *Ex* reaktion wurde die Hefesuspension zweimal mit Dichlormethan (insgesamt 35 L) versetzt und eine Stunde gerührt. Die abgetrennte organische Phase wurde über Kieselgur filtriert und das Filtrat über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus 500 mL Diisopropylether umkristallisiert.

Die Enantiomerenreinheit wurde über die MTPA-Amide [8] von **3** (MTPA =  $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenylglysinsäure) HPL-chromatographisch und NMR-spektroskopisch bestimmt und ergab >98% ee. Die anschließende Hydrierung des Benzolrings von **3** mit Rh auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Methanol lieferte in 93% Ausbeute **5** [9].

Eingegangen am 28. September 1987 [Z 2447]

- [1] H. Umezawa, T. Aoyagi, H. Morishima, M. Matsumaki, H. Hamada, T. Takeuchi, *J. Antibiot.* 23 (1970) 259.  
 [2] a) D. H. Rich, *J. Med. Chem.* 28 (1985) 264; b) S. Thaisrivongs, D. T. Pats, W. M. Kati, S. R. Turner, L. M. Thomasco, *ibid.* 28 (1985) 1553;

c) T. L. Blundell, B. L. Sibanda, A. Hemmings, S. F. Foundling, I. J. Tickle, L. H. Pearl, S. P. Wood, A. S. V. Burgen, G. C. K. Roberts, M. S. Tute (Hrsg.): *Molecular Graphics and Drug Design*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 233.

- [3] D. H. Rich, E. T. O. Sun, *J. Med. Chem.* 23 (1980) 27.  
 [4] a) D. H. Rich, E. T. Sun, A. S. Boparai, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3624; b) R. Steulmann, H. Klostermeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 2245; c) M. W. Holladay, F. G. Salituro, D. H. Rich, *J. Med. Chem.* 30 (1987) 374; d) S. Danishefsky, S. Kobayashi, J. F. Kerwin, Jr., *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1981; e) P. W. K. Woo, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2973; f) M. N. Dufour, P. Jouin, A. Pantaloui, B. Castro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1985, 1985; g) H. Kogen, T. Nishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 311.  
 [5] a) H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 782; b) C. J. Sih, C.-S. Chen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 570; c) D. Seebach, M. A. Sutter, R. H. Weber, M. F. Züger, *Org. Synth.* 63 (1985) 1; d) D. W. Brooks, M. Wilson, M. Webb, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2244; e) D. W. Brooks, R. P. Kellogg, C. S. Cooper, *ibid.* 52 (1987) 192; f) M. Hirama, T. Nakamine, Sho Ito, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5281; g) M. Soukup, B. Wipf, E. Hochuli, H. G. W. Leuenberger, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 232.  
 [6] a) Y. Takaishi, Y.-L. Yang, D. DiTullio, C. J. Sih, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5489; b) R. N. Patel, C. T. Hou, A. I. Laskin, P. Derelanko, A. Felix, *Eur. J. Biochem.* 101 (1979) 401; c) D. Buisson, R. Azerad, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2631.  
 [7] J. Chibata, T. Tosa, T. Sato, *Appl. Microbiol.* 27 (1974) 878.  
 [8] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2543.  
 [9] J. Boger, L. S. Payne, D. S. Perlow, N. S. Lohr, M. Poe, E. H. Blaine, E. H. Ulm, T. W. Schorn, B. I. LaMont, D. F. Veber, *J. Med. Chem.* 28 (1985) 1779.

### Gleichgewichtsstruktur, stabilisierter Übergangszustand oder Fehlordnung im Kristall? – Tieftemperatur-Kristallstrukturanalysen der antiaromatischen Systeme Tetra-*tert*-butyl-s-indacen und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien\*\*

Von Jack D. Dunitz\*, Carl Krüger, Hermann Irngartinger, Emily F. Maverick, Yu Wang und Matthias Nixdorf

Die Röntgenstrukturanalyse von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen **1** bei Raumtemperatur<sup>[11]</sup> ergibt eine effektive  $D_{2h}$ -Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts. Die Beobachtung,



dafür die zwölf Perimeter-C-Atome von **1** lediglich vier <sup>13</sup>C-NMR-Signale aufzutreten, die sich auch bei Abkühlung bis –130°C nicht wesentlich verbreitern, lässt sich entweder mit einer sehr niedrigen Energiebarriere zwischen den

- [\*] Prof. Dr. J. D. Dunitz  
 Laboratorium für Organische Chemie der  
 Eidgenössischen Technischen Hochschule  
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
 Prof. Dr. C. Krüger  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
 Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. M. Nixdorf  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1  
 Prof. Dr. E. F. Maverick  
 Los Angeles City College  
 Los Angeles, CA 90029 (USA)  
 Prof. Dr. Y. Wang  
 Department of Chemistry, National Taiwan University  
 Roosevelt Road, Section 4, Taipei (Taiwan)

- [\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn K. H. Claus (Mülheim) für experimentelle Assistenz.

Valenzisomeren oder mit einem vollständig delokalisierten  $12\pi$ -Elektronensystem erklären. Nach Berechnungen (MINDO/3)<sup>[11]</sup> beträgt die Energiebarriere lediglich ca. 8 kJ mol<sup>-1</sup> für das vierfach substituierte Molekül **1**, während sie für die unsubstituierte Verbindung wesentlich höher ist<sup>[2]</sup>.

Wir berichten hier über die Ergebnisse einer neuen, höher aufgelösten Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse (100 K) von **1**, die die bisherigen Resultate bestätigen und erweitern<sup>[3,4]</sup>. Obwohl die kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie lediglich  $C_1(\bar{1})$  ist, zeigt die Molekülstruktur (Abb. 1) keine wesentlichen Abweichungen von der  $D_{2h}$ -Symmetrie.

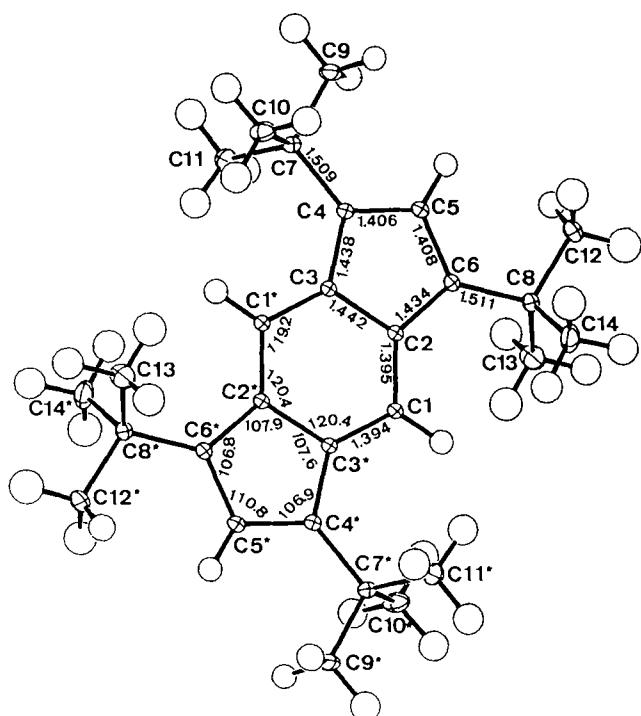


Abb. 1. ORTEP [27] der Struktur von **1** im Kristall bei 100 K; Parameter der HO-Verfeinerung [3]. Wichtige Bindungslängen [ $10^3$  pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] sind eingetragen. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Darüber hinaus ergibt, wie später beschrieben, eine genaue Analyse der anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}^{ij}$  (anisotropic displacement parameter, ADP)<sup>[5]</sup> der Kohlenstoffatome keinerlei Hinweise auf eine statistisch fehlgeordnete Überlagerung von zwei unterschiedlichen Orientierungen des Molekülgrundgerüsts. Hieraus folgt, daß entweder die Gleichgewichtsstruktur von **1** tatsächlich die Symmetrie  $D_{2h}$  aufweist (delokalisiertes  $\pi$ -System), oder aber daß im Kristallgitter die Verbindung **1** nicht die Grundzustandsstruktur des isolierten Moleküls, sondern vielmehr die des Übergangszustands einer Valenzisomerisierung hat, der durch Kristallpackungskräfte stabilisiert wird. Dies wäre analog zum Verhalten von Biphenyl, das im Kristallgitter planar ist, in Lösung aber nicht-coplanare Phenylringe aufweist<sup>[7]</sup>.

Die Analyse der ADPs wurde mit dem Programm THMA von Trueblood<sup>[8]</sup> durchgeführt und ergab folgendes:

a) Die Berechnung der mittleren quadratischen Auslenkungsamplituden (mean-square displacement amplitude, MSDA)<sup>[9]</sup> der Atome entlang den interatomaren Vektoren zeigt, daß das Molekül im Kristall nicht als starrer Körper (rigid body) betrachtet werden kann. Die MSDA-Unter-

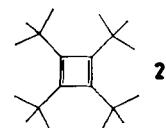
schiede zwischen nicht direkt gebundenen Atomen weisen auf eine beachtlich hohe Beweglichkeit der *tert*-Butylgruppen relativ zum Indacengerüst hin (wie sie auch in den Ellipsoiden von Abb. 1 deutlich wird). Hingegen sind die Kriterien für starre Bindungen<sup>[10]</sup> angemessen erfüllt, besonders im Bereich des Indacengerüsts ( $\langle(\Delta\text{MSDA})^2\rangle^{1/2} = 7 \text{ pm}^2$ ).

b) Eine Translations(*T*)- und Librations(*L*)-Analyse<sup>[11]</sup>, bei der die innere Libration der *tert*-Butylgruppen um die exocyclischen Bindungen C4-C7 und C6-C8 zugelassen wurde, liefert mittlere interne Librationswerte ( $\langle\phi^2\rangle$ ) dieser Gruppen von 9 bzw. 20 ( $^{\circ}$ )<sup>[2,12]</sup>. Diese sind beträchtlich größer als die Eigenwerte des *L*-Tensors (4.9, 0.9, 0.4 ( $^{\circ}$ )<sup>2</sup>), dessen größter Eigenwert etwa entlang der längeren Moleküllachse orientiert ist<sup>[13]</sup>.

c) Dieses Modell liefert bereits eine vernünftige Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten *U*-Tensoren ( $\langle(\Delta U^{ii})^2\rangle^{1/2} = 15 \text{ pm}^2$ ); jedoch zeigen die verbleibenden Abweichungen einen systematischen Gang. So ist für die Atome C2 und C3 sowie besonders für C5 ( $\Delta U^{33} = 51 \text{ pm}^2$ )  $U_{\text{beob}}$  in der Richtung senkrecht zur Ringebene signifikant größer als  $U_{\text{ber}}$ ; für die Atome C7 und C8 gilt das Umgekehrte. Das Modell weist daher den quartären Atomen C7 und C8 zuviel Bewegung zu, während die Bewegung der Ringatome, die keine *tert*-Butylgruppen tragen, unterbewertet ist. Diese Resultate deuten darauf hin, daß die Ringatome (insbesondere C5) sich in der Richtung senkrecht zur Ringebene bewegen. Durch das Zulassen einer Abknickung oder anderweitigen Verzerrung des Ringgerüsts würden diese Diskrepanzen reduziert, wie es analog in einer an Naphthalin<sup>[15]</sup> durchgeföhrten Analyse bereits gezeigt werden konnte. In der Ringebene treten für die Atome keine nennenswerten Unterschiede zwischen  $U_{\text{beob}}$  und  $U_{\text{ber}}$  auf. Für die Überlagerung von zwei Valenzisomeren mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen erwartet man jedoch, daß sich dieser „Fehlordnungseffekt“ in einer systematischen Tendenz in der Ringebene gemäß  $U_{\text{beob}} > U_{\text{ber}}$  ausdrückt<sup>[16]</sup>. Falls die Struktur einer solchen Überlagerung tatsächlich entsprechen würde, dürften die Atompositionen nicht mehr als etwa 3 pm von ihren Mittelwerten abweichen.

Wenn die beobachtete Struktur tatsächlich dem Übergangszustand zwischen den beiden Valenztautomeren des freien Moleküls entspricht, dürfte sie wohl durch eine bessere Packung der *tert*-Butylgruppen stabilisiert worden sein. Modellrechnungen deuten darauf hin, daß sich die Packungsenergie durch die kleinen Positionsänderungen der *tert*-Butylgruppen in der Ebene, die mit der Reorganisation des Indacengerüsts verbunden sind, um etwa 4 kJ mol<sup>-1</sup> pro *tert*-Butylgruppe reduzieren könnte.

Im Gegensatz dazu zeigt eine Analyse der ADPs aus einer Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **2**<sup>[17]</sup>, daß im Kristall dieser Verbin-



dung die Ringatome noch bei 123 K fehlgeordnet sind. Dies entspricht dem Vorliegen beider möglichen Valenzisomere im Kristallgitter, jedoch nicht zu gleichen Anteilen.

Aus der Röntgenstrukturanalyse von **2** bei Raumtemperatur ergaben sich nur wenig unterschiedliche Bindungs-

längen in dem geringfügig nicht planaren Vierring (146.4 und 148.3 pm)<sup>[18]</sup>. Andere Cyclobutadienderivate dagegen weisen deutlich größere Unterschiede (14–26 pm) auf<sup>[19]</sup>. Außer der Grundlage von quantenmechanischen Modellrechnungen schlugen daher *Borden* und *Davidson*<sup>[20]</sup> eine Äquilibrierung der Ringbindungen von **2** vor, die durch Wechselwirkungen zwischen den sperrigen *tert*-Butylgruppen hervorgerufen wird. Dem entgegneten jedoch *Ermer* und *Heilbronner*<sup>[21]</sup>, daß aufgrund von Ergebnissen aus PE-spektroskopischen Untersuchungen und Kraftfeldrechnungen auch dem Cyclobutadienderivat **2** eine rechteckige Struktur mit deutlichen Unterschieden in den Bindungslängen des Vierrings zukommt und daß daher die nahezu quadratische Gestalt des Rings, die sich aus der Strukturuntersuchung bei Raumtemperatur ergab, das Ergebnis einer Mittelung über zwei fehlgeordnete rechteckige Strukturen ist. Tatsächlich ergab eine Kristallstrukturanalyse bei tiefer Temperatur (123 K) deutlich unterschiedliche Bindungslängen im Vierring (144.1 und 152.7 pm)<sup>[17]</sup>. Die Frage, ob auch bei dieser Temperatur noch Restfehlordnungseffekte vorhanden waren, wurde jedoch offen gelassen. Einer ausführlichen Analyse der anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}^{if}$  der Kohlenstoffatome aus der Tieftemperatur-Strukturanalyse (123 K) entnehmen wir nun, daß auch bei dieser Temperatur noch ein Rest von Fehlordnung vorhanden ist. Die Meßdaten sind in Einklang mit einer Mittelung über zwei um 90° verdrehte, rechteckige Ringe mit Bindungslängen von etwa 160 und 134 pm<sup>[22]</sup>, wenn eine der beiden Orientierungen häufiger eingenommen wird als die andere.

Die ADPs von **2** aus der Tieftemperatur-Strukturanalyse (123 K) wurden wie die von **1** mit dem Programm THMA<sup>[8]</sup> analysiert. Die Standardabweichungen der Komponenten des *U*-Tensors betragen etwa 5 pm<sup>2</sup>. Die Ellipsoide der Methylkohlenstoffatome sind systematisch größer als die der anderen Atome (Abb. 2). Die Berechnung der MSDAs<sup>[9]</sup> von **2** entlang den interatomaren Vektoren läßt erkennen, daß **2** im Gegensatz zum Indacenderivat **1** die Kriterien des Modells für „starre Bindungen“<sup>[10]</sup> nicht erfüllt. Für die C1–C6-Bindung gilt z.B.  $\Delta(\text{MSDA}) = 19 \text{ pm}^2$ . Dies ist bereits ein Hinweis auf eine mögliche Fehlordnung. Die MSDA-Unterschiede (bis zu 100 pm<sup>2</sup>) für Paare nicht direkt gebundener Atome deuten auf beträchtliche Bewegungen der *tert*-Butylgruppen relativ zum Vierring hin<sup>[24]</sup>.

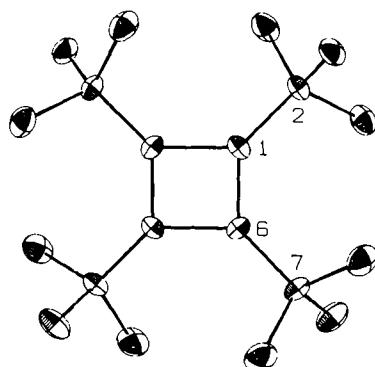


Abb. 2. ORTEP [27] der Struktur von **2** im Kristall bei 123 K. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

Die Analyse der Translations-, Vibrations- und Schraubentensoren (*T*, *L* bzw. *S*) mit der Möglichkeit für interne Libration der beiden unabhängigen *tert*-Butylgruppen um

die exocyclischen Bindungen C1–C2 bzw. C6–C7 ergibt mittlere interne Librationsamplituden  $\langle \phi^2 \rangle$  von 14 bzw. 23(°)<sup>[21]</sup>. Diese sind beträchtlich größer als die Eigenwerte des *L*-Tensors (4.4, 2.4, 2.2(°)<sup>2</sup>), mit dem kleinsten Wert entlang der kristallographischen zweizähligen Drehachse. Das Molekül hat  $D_2$ -Symmetrie, aber nur eine der zweizähligen Drehachsen ist durch die Raumgruppensymmetrie bedingt<sup>[25]</sup>.

Die beobachteten und berechneten *U*-Tensoren unterscheiden sich systematisch. Dabei fallen besonders die 51 bzw. 31 pm<sup>2</sup> in der tangentialen Richtung höheren experimentellen MSDAs für C1 und C6 auf (Tabelle 1). Diese können nicht auf eine Unterbewertung der Gesamtlibration des Moleküls zurückgeführt werden (dies würde die äußeren Atome stärker betreffen als die inneren), stimmen jedoch qualitativ mit dem von *Ermer* und *Heilbronner* vorgeschlagenen Fehlordinationsmodell (siehe Abb. 1 in<sup>[21]</sup>) überein. Es ist nicht erforderlich, daß die beiden rechteckigen Ringe, die sich in ihrer Orientierung um 90° unterscheiden, im Kristall einen gemeinsamen Schwerpunkt haben. Aufgrund des erwähnten Unterschiedes von 19 pm<sup>2</sup> der MSDAs von C1 und C6 ist es sogar wahrscheinlich, daß die beiden Schwerpunkte nicht zusammenfallen. Eine grobe Abschätzung der Anteile beider Fehlordinationslagen wird jedoch dadurch erleichtert, daß wir einen solchen gemeinsamen Schwerpunkt annehmen und einen mittleren tangentialen MSDA-Überschuß von 41 pm<sup>2</sup> verwenden.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete mittlere quadratische Auslenkungsamplituden [pm<sup>2</sup>] für die Ringatome C1 und C6 von **2** entlang der zum Ring tangentialen, radialen und senkrechten Richtungen.

|    | beobachtet    | berechnet     |
|----|---------------|---------------|
| C1 | 221, 126, 170 | 170, 166, 154 |
| C6 | 210, 126, 164 | 179, 157, 145 |

Für eine gleiche Besetzung der beiden um 90° verdrehten Orientierungen des rechteckigen Rings mit Kantenlängen von 134 und 160 pm<sup>[22]</sup> und einen gemeinsamen Schwerpunkt ergeben unsere Modellrechnungen einen MSDA-Überschuß von 84 pm<sup>2</sup> in tangentialer Richtung (*Ermer* und *Heilbronner*<sup>[21]</sup> geben 80 pm<sup>2</sup> an). Für andere Besetzungszahlen *p* läßt sich der MSDA-Überschuß dann gemäß  $336p(1-p)$  berechnen. Daraus ergibt sich  $p \approx 0.86$  für den experimentell gefundenen MSDA-Überschuß von 41 pm<sup>2</sup> bei 123 K<sup>[26]</sup>.

Diese beiden Beispiele – einerseits 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen **1** mit Anzeichen für eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen entsprechend einem stabilisierten Übergangszustand zwischen zwei Valenzisomeren, andererseits Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **2** mit der begründeten Annahme von Fehlordnung der beiden Valenzisomere im Kristall – zeigen, wie gut ADPs, die aus Präzisionsmessungen abgeleitet wurden, geeignet sind, um Informationen über Art und Ausmaß der mittleren Auslenkungen von Atomen aus ihren Gleichgewichtslagen zu erhalten und zwischen alternativen Modellen, die mit den Strukturdaten vereinbar sind, zu unterscheiden.

Eingegangen am 7. Juli,  
veränderte Fassung am 28. Dezember 1987 [Z. 2332/2333]

[1] K. Hafner, B. Stowasser, H. P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 630.

- [2] Für eine HMO-Argumentation, nach der das  $\pi$ -System von 1 mehr delokalisiert sein sollte als das von unsubstituiertem *s*-Indacen, siehe auch E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [3] Struktur von 1 im Kristall: Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z=2$ ,  $a=970.0(3)$ ,  $b=1174.6(3)$ ,  $c=1085.8(2)$  pm,  $\beta=107.67^\circ$ ,  $T=100$  K,  $\rho_{\text{ter}}=1.06$  g cm $^{-3}$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=71.069$  pm),  $\mu=0.52$  cm $^{-1}$  (keine Absorptionskorrektur), 22565 gemessene Reflexe, 5636 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{sym}}=0.022$ ), davon 4383 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 207 Parameter verfeinert,  $R=0.043$ ,  $R_w=0.039$ ,  $R_{\text{HO}}=0.030$  ( $\sin\theta/\lambda > 0.0065$  pm $^{-1}$ ; HO=high order). Gemessene Reflexe:  $\pm h+k+l$   $0 < \theta < 42^\circ$ ,  $\psi=0^\circ$ ;  $\pm h \pm k$   $l$   $0 < \theta < 42^\circ$ ,  $\psi=15^\circ$ ;  $\pm h \pm k$   $l$   $0 < \theta < 16^\circ$ ,  $\psi=-45/45^\circ$ . Normaler Datensatz: 45 kV/32 mA; Datensatz zur abgeschwächten Reflexion: 50 kV/8 mA, 40 kV/8 mA. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSID-52900, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Wir danken Professor Dr. K. Hafner für die Überlassung geeigneter Substanzproben und Professor Dr. H. J. Lindner für die Raumtemperatur-Kristallstrukturdaten und weitere Informationen.
- [5]  $U^a$  sind die Komponenten eines symmetrischen Tensors  $U$  zweiter Ordnung, der für jedes Atom die Matrix der zweiten Momente der Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert. Sie werden zusammen mit den Lagekoordinaten der Atome durch Analyse der Strukturamplituden aus Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten. Die Deutung der ADPs wurde kürzlich eingehend behandelt [6].
- [6] J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [7] W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 340.
- [8] K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 950; mehrere Versionen dieses Programms sind im Umlauf. Die neueste Version ist THMAl1.
- [9] Die MSDA in Richtung eines Einheitsvektors  $\pi$  ist durch  $\pi^T U \pi$  gegeben, wobei die Komponenten von  $\pi$  auf Einheitsvektoren entlang den reziproken Achsen bezogen sind.
- [10] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 239.
- [11] Bei der hier beschriebenen Analyse von 1 entfällt der Schraubentensor  $S$  aufgrund der gegebenen Molekülsymmetrie. Wir haben die Parameter der Verfeinerung mit dem vollständigen Datensatz für die  $T$ - und  $L$ -Analyse benutzt, aber auch mit den HO-Parametern [3] wurden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten.
- [12] Wie von V. Schomaker und K. N. Trueblood (*Acta Crystallogr. Sect. A* 40 Suppl. (1984) C-339, siehe auch [6]) diskutiert, entsprechen diese Werte nicht exakt  $\langle \phi^2 \rangle$ , sondern  $\langle \phi^2 \rangle + \langle \phi \lambda^1 \rangle$ , wobei  $\langle \phi \lambda^1 \rangle$  die parallele Komponente der Gesamtlibration des Moleküls bezeichnet. Da jedoch die Gesamtlibration in diesem Fall klein gegenüber der internen Libration ist, muß ihre quadratische Mittelung ebenfalls klein sein.
- [13] Werte der mittleren quadratischen Auslenkungsamplituden  $\langle \phi^2 \rangle$  wurden auch durch numerische Integration von
- $$(\int \phi^2 \exp(-V(\phi)/RT) d\phi) / \int \exp(-V(\phi)/RT) d\phi$$
- berechnet, wobei  $V(\phi)$  aus berechneten Potentialflächen [14] für die schrittweise Rotation der *tert*-Butylgruppen ohne Relaxation der umgebenden Kristallstruktur abgeleitet wurde. Die so erhaltenen Werte  $\langle \phi^2 \rangle$  sind ca. 50% zu klein, sie sind aber größer für die Rotation um C6–C8 als für die um C4–C7, in Einklang mit dem Ergebnis der ADP-Analyse.
- [14] U. Shmueli, P. A. Kroon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 30 (1974) 768.
- [15] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 2218.
- [16] Die von einer solchen Fehlordnung stammenden Komponenten  $U$  würden durch ein Modell mit größerer Libration nicht vollständig aufgefangen werden.
- [17] H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403.
- [18] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211.
- [19] a) H. Irngartinger, H. Rodewald, *Angew. Chem.* 86 (1974) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 740; b) L. R. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1973.
- [20] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7958.
- [21] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402.
- [22] Diese Werte wurden in Übereinstimmung mit den gemessenen Bindungslängen anderer Cyclobutadienlderivate festgelegt [18, 19a, 23].
- [23] H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kinling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [24] R. E. Rosenfield, K. N. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 828.
- [25] Die Rechnungen [13] geben den Unterschied in den internen Bewegungen zwischen diesen Gruppen wieder, die Werte von  $\langle \phi^2 \rangle$  sind jedoch zu klein. In einem realistischeren Modell muß auf jeden Fall die Kopplung beider Rotationen berücksichtigt werden, da die intramolekulare sterische Abstoßung zwischen den *tert*-Butylgruppen stark ist.
- [26] Aus den gemessenen Bindungslängen von 144.1 und 152.7 pm würde bei Annahme des gleichen rechteckigen Rings  $p=0.7$  resultieren. Für eine ausführlichere Diskussion über die Auswirkungen von Fehlordnung auf die MSDAs siehe K. Chandrasekhar, H. B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. B* 40 (1984) 387.
- [27] C. K. Johnson: *ORTEP-II: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations* (Report ORNL-5138), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA 1976.

## Zur Struktur von molekularem PNO, Matrixisolation und ab-initio-Rechnungen\*\*

Von Reinhart Ahlrichs, Stephan Schunck und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Harald Schäfer zum 75. Geburtstag gewidmet

Durch Reaktionen in Edelgas-Matrizes konnten wir bereits zahlreiche bindungstheoretisch interessante Moleküle herstellen und charakterisieren, z. B. SiO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, SiOCl<sub>2</sub><sup>[2]</sup> und PO<sub>2</sub>Cl<sup>[3]</sup> [Gl. (a)–(c)].



PO<sub>2</sub>Cl gehört zu einem Verbindungstyp, der zunehmend Interesse gefunden hat: Moleküle, in denen P<sup>V</sup> nur dreifach koordiniert ist<sup>[4]</sup>. Wir wollten nun klären, ob P<sup>V</sup> in Verbindungen auch mit der Koordinationszahl zwei auftreten kann. Unter Matrixbedingungen sollte durch eine Reaktion zwischen PN<sup>[5]</sup> und O<sub>3</sub><sup>[6]</sup> das zu N<sub>2</sub>O analoge N≡P<sup>0</sup>–O<sup>0</sup><sup>[6]</sup> hergestellt werden, das isoelektronisch zu SiO<sub>2</sub> ist. In Abbildung 1 sind ausschnittweise die IR-Spek-

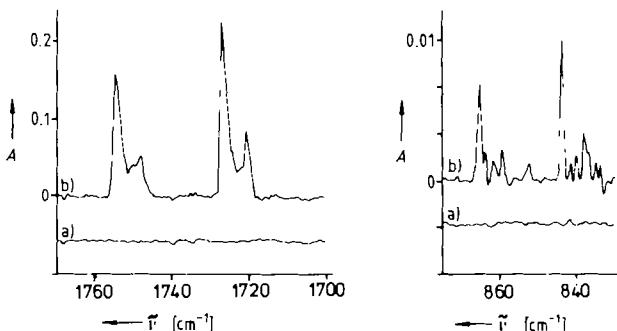


Abb. 1. Ausschnitte der IR-Spektren von PN + <sup>18</sup>O-<sup>18</sup>O<sub>3</sub> (1:1) in einer Ar-Matrix a) vor, b) nach der Photolyse (310 nm, 20 min). A = Absorption.

tren wiedergegeben, die nach gemeinsamer Kondensation von PN und O<sub>3</sub><sup>[3]</sup> mit Ar im Überschuß sowie nach anschließender Photolyse<sup>[7]</sup> registriert wurden<sup>[8]</sup>. Nach der

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. S. Schunck  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster  
Prof. Dr. R. Ahlrichs  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität  
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe

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