

Tabelle 2. Gewinnung von D- $\omega$ -Ureidoaminosäuren.

Hydantoin	D-Aminosäure	Ausb. [%] [a]	$\alpha$ [%] [b]
$n = 1$	D-Albiziin [10]	69	> 99
$n = 2$	D-4-Ureido-2-amino-buttersäure [11]	73	98 99.8
$n = 3$	D-Citrullin [12]	79	96 - 99.8
$n = 4$	D-Homocitrullin [13]	70	60
	D- $\omega$ -Ureido-AEC [c]	71	98 99.8
$m = 1$	D- $\omega$ -Carbamoylthialysin [14]	78	98 99.8
$m = 2$			

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Gehalt an D-Enantiomer, bestimmt durch Vergleich mit Literaturdaten oder chromatographisch bestimmt mit racemischem Vergleichsmaterial [10 - 14], in einer Bandbreite bei verschiedenen Ansätzen. [c] AEC = S-Aminoethylcystein.

tativ nicht und rein synthetisch nur unter großem Aufwand zu erhalten sind. Diese Beispiele zeigen die Vorteile der Kombination chemischer und enzymatischer Verfahrensschritte bei der Gewinnung enantiomererreiner, nicht natürlicher Aminosäuren.

### Experimentelles

Kurzbeschreibung der Gewinnung von D-Citrullin I ( $C_6H_{13}N_3O_3$ ,  $M = 175.19$ ) [15]: Eine Lösung von 5 (analog [9] hergestellt) (4 g, 22.8 mmol) in Wasser (55 mL) wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 8.4 eingestellt. Die Lösung wird nun in einem Schüttelgefäß bei 40 °C etwa 10 min entgast, mit Biomasse (*Agrobacterium radiobacter*, 0.5 g) unter  $N_2$ -Atmosphäre versetzt, nochmals entgast und mit  $N_2$  belüftet. Das Gefäß wird 24 h bei 40 °C und 6 bar Überdruck  $N_2$ , danach 24 h bei 40 °C unter Normaldruck geschüttelt, anschließend abgekühlt und auf pH 9 gebracht. Mit einer Zentrifuge werden die Feststoffanteile der Biomasse abgetrennt, die verbleibende Lösung mit Aktivkohle geklärt. Ausbeute in Lösung 95%. Zur Isolierung wird durch einen stark sauren Ionenaustauscher (Merck, IR 120) filtriert und das *Deftau* verworfen. Es wird mit 5 proz. wäßrigem NH<sub>3</sub> eluiert, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Ethanol ausgefällt. 3.4 g (85%). Fp = 215 - 218 °C (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} = +22$  ( $c = 2$  in 1 N HCl); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.73$  (m, 1 H, H<sub>2</sub>), 3.1 (m, 2 H, H<sub>7</sub>), 1.4 - 2.0 (2 x m, je 2 H, H<sub>3</sub> + H<sub>7</sub>).

Eingegangen am 14. Februar 1991 [Z 4441]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 312-75-8; L-5, 133906-52-2; L-5 (L-Albiziin statt L-Cit), 133833-85-9; L-5 (L-4-Ureido-2-amino-buttersäure statt L-Cit), 133833-86-0; L-5 (L-Homocitrullin statt L-Cit), 133906-53-3; D- $\omega$ -Ureido-AEC, 40379-77-9; L-5-(4-Ureidoethylthiomethyl)hydantoin, 133833-81-1; L-5-(5-Ureidoethylthioethyl)hydantoin, 133833-82-2; D-Albiziin, 1483-07-4; D-4-Ureido-2-amino-buttersäure, 1190-47-2; D-Homocitrullin, 1190-49-4; D- $\omega$ -Carbamoylthialysin, 133833-89-3.

- [1] A. Kleemann, J. Engel: *Pharmazeutische Wirkstoffe: Synthesen, Patente, Anwendungen*, Band 5, 2. Aufl. sowie Ergänzungsband 1982 - 1987, Thieme, Stuttgart 1982 bzw. 1987; A. Kleemann, H. J. Roth: *Arzneistoffgewinnung*, Thieme, Stuttgart 1983; H. J. Roth, A. Kleemann: *Arzneistoffsynthese*, Thieme, Stuttgart 1982.
- [2] C. A. Henrik, B. A. Garcia, G. B. Staal, D. C. Cerf, R. J. Anderson, K. Gill, H. R. Chinn, J. N. Labovitz, M. M. Leippe, S. L. Woo, R. L. Carney, D. C. Gordon, G. K. Kohn, *Pestic. Sci.* 11 (1980) 224; R. J. Anderson, K. G. Adams, C. A. Henrik, *J. Agric. Food Chem.* 33 (1985) 508.
- [3] B. W. Bycroft, *Amino Acids Pept. Proteins* 7 (1976) 333; J. S. Davies, *ibid.* 20 (1989) 129, zit. Lit.
- [4] A. S. Dutta, *Drugs of the Future* 13 (1988) 43.
- [5] S. Bajusz, V. J. Csernus, T. Janaky, L. Bokser, M. Fekete, A. V. Schally, *Int. J. Pept. Protein Res.* 32 (1988) 425.
- [6] A. Möller, C. Syldatk, M. Schulze, F. Wagner, *Enzyme Microb. Technol.* 10 (1988) 613; C. Syldatk, A. Läufer, H. Höke, F. Wagner, *Forum Mikrobiol.* 11 (1988) 224; C. Syldatk, D. Cotoras, A. Möller, F. Wagner, *Biotech Forum* 3 (1986) 10.
- [7] C. Syldatk, A. Läufer, R. Müller, H. Höke, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 41 (1990) 29.
- [8] R. Olivieri, E. Fassetti, L. Angelini, L. Degen, *Enzyme Microb. Technol.* 1 (1979) 201.

[9] F. A. Hoppe-Seyler, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 214 (1933) 267, 268, 270.

[10] A. Kjaer, P. Olesen Larsen, G. Gmelin, *Experimentia* 15 (1959) 253.

[11] J. Rudinger, K. Poduska, M. Zaoral, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 25 (1960) 2022.

[12] A. C. Kurtz, *J. Biol. Chem.* 180 (1949) 1254.

[13] A. C. Kurtz, *J. Biol. Chem.* 180 (1949) 1261.

[14] G. Kalopissis, G. Manoussos, US-A 3 950 542 (1976), L'Oréal S.A.

[15] K. Makryaleas, K. Drauz, EP-Pat.-Anm. 0400 638 (1990), Degussa AG.

### 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-Dikation: Ein aromatisches $\pi$ -System gibt seinen Geist auf\*\*

Von Hans Bock \*, Andreas Rauschenbach, Klaus Ruppert und Zdenek Havlas

Gewidmet Edgar Heilbronner zu seinem 70. Geburtstag

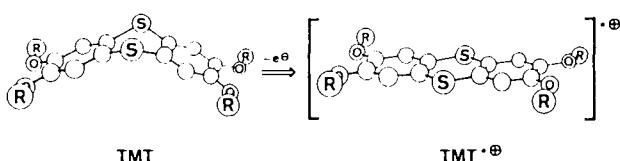
Vor mehr als einem halben Jahrhundert hat E. Hückel die  $(4n + 2)\pi$ -Elektronen-Regel für cyclische  $\pi$ -Systeme vorgeschlagen. Dieses einfache und faszinierende Konzept<sup>[1]</sup> stimulierte die Synthesen einer Vielfalt neuartiger Moleküle und Molekülionen, welche im Laborjargon häufig als „aromatisch“ (griech. *aromatikos* = würzig riechend) bezeichnet werden und sich nach umfangreichen Messungen und quantenchemischen Berechnungen durch energetisch günstige Elektronenverteilungen auszeichnen<sup>[2]</sup>. Abweichungen von der jeweils optimalen Elektronenzahl sollten daher beträchtliche Störungen<sup>[1]</sup> bewirken können, und es müssten, wie schon bei Redoxreaktionen anderer organischer Verbindungen<sup>[3]</sup>, überraschende Strukturänderungen zu beobachten sein.

Als Modellsubstanz haben wir 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren TMT (Schema 1) gewählt<sup>[4a,b]</sup>, das im Gegensatz zum Kohlenwasserstoff-Analogen Anthracen mit 14  $\pi$ -Elektronen nicht planar, sondern infolge der durch die Schwefel-Substitution um zwei erhöhte  $\pi$ -Elektronenzahl wie der un-

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. A. Rauschenbach, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dr. Z. Havlas [']  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main

[+] Ständige Adresse: Dr. Z. Havlas, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Flemingova Nam. 2, CS-16610 Prag 6 (Tschechoslowakei)

[\*\*] Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Z.H.) gefördert. - 5. Mitteilung: H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, H. Oberhammer, S. Liedle, *Angew. Chem.* 103 (1991) 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 187.



Schema 1. Strukturen von TMT und dessen Radikalkation.

substituierte Grundkörper  $C_{12}H_8S_2^{[4c]}$  „schmetterlings“-artig gefaltet ist.

Seine Einelektronenoxidation mit  $NO^{\oplus}SbCl_6^{\ominus}$  oder  $I_2$  führt zu einem blauen Radikalkation  $TMT^{\bullet\oplus}$ , dessen tricyclisches Gerüst trotz der noch immer um 1 überschrittenen „idealnen“ 14- $\pi$ -Elektronen-Konfiguration eingeebnet ist (Schema 1)<sup>[4d]</sup>. Cyclovoltammetrische Messungen<sup>[4e]</sup> zeigen unter aprotischen Bedingungen und bei höheren Registriergeschwindigkeiten<sup>[4f]</sup> zusätzlich zum ersten Halbstufen-Potential bei + 0.88 V eine zweite reversible Oxidationsstufe bei + 1.27 V (Abb. 1). Welche Strukturänderungen bewirkt die somit mögliche Entnahme eines weiteren Elektrons zum Dikation  $TMT^{2\oplus}$  [4f, g]?

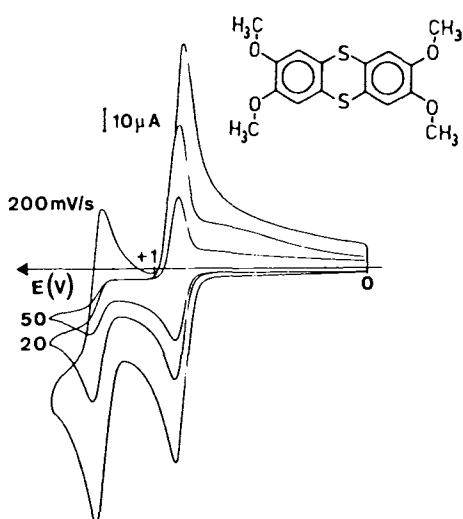


Abb. 1. Cyclovoltammmogramme von TMT in  $Al_2O_3$ -getrocknetem  $H_2CCl_2$  unter Argon bei 293 K. (Leitsatz 0.1 M,  $Bu_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ , Glaskohlenstoff-Elektrode vs. SCE. Vorschubgeschwindigkeiten 20 bis 200 mV s<sup>-1</sup>,  $\Delta E$  jeweils 60 mV).

Die Umsetzung von TMT mit  $SbCl_5$  in  $H_2CCl_2$  unter Argon und aprotischen Bedingungen ( $c_{H^{\oplus}} < 1$  ppm)<sup>[5]</sup> führt zu einer grünen Lösung, aus der nach mehrtägigem Stehen bei 5°C schwarze, metallisch glänzende und in Durchsicht dunkelrote Rhomben kristallisieren. Ihre Tieftemperatur-Strukturbestimmung<sup>[6]</sup> liefert ein unerwartetes Ergebnis (Abb. 2).

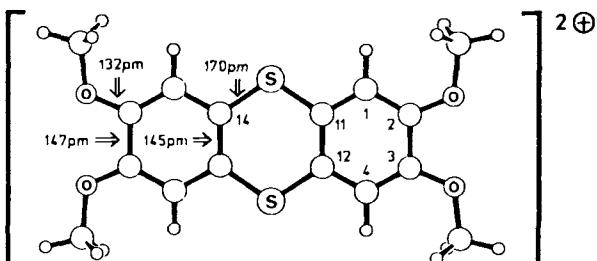
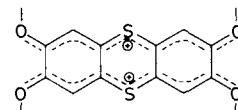


Abb. 2. Struktur von  $TMT^{2\oplus}$  im Kristall [6]. Wichtige Abstände [pm,  $\pm 0.8$ ] und Winkel [ $\pm 0.3$ ]; jeweils Mittelwerte: C2-C3 147.2, C11-C12 145.3, C1-C2 138.7, C1-C11 140.1, C11-S 169.5, C2-O 131.5, C11-S-C14 109.9, S-C11-C1 115.1, C11-C1-C2 120.4, C1-C2-O 126.8, C2-O-C<sub>m</sub> 118.7.

Entgegen der Erwartung, daß das Dikation  $TMT^{2\oplus}$  mit nunmehr 14  $\pi$ -Elektronen in den drei annellierte Sechsringen „aromatischen“ Charakter haben müsse, liegt ein um die Methoxy-Sauerstoffatome erweitertes  $\pi$ -Molekülskelett mit insgesamt 18 Zentren vor, welches auf 132 und 170 pm verkürzte O-C- bzw. C-S-Bindungen sowie auf 147 und 145 pm verlängerte „seitliche“ bzw. „innere“ Ring-C-C-Bindungen aufweist. Ein Vergleich mit den wesentlichen C-X-Bindungslängen von TMT<sup>[4b]</sup> und  $TMT^{\bullet\oplus}$ <sup>[4d]</sup> (Tabelle 1) legt nahe, daß die Struktur von  $TMT^{2\oplus}$  durch zwei vierfach C-C-verknüpfte, positiv geladene Ketten  $H_3CO-CCC-S^{\oplus}-CCC-OCH_3$  zu kennzeichnen ist (Schema 2). Diese Annahme wird durch Geometrie-optimierte MNDO-Berechnungen<sup>[7]</sup> gestützt, welche sowohl die Struktur (z. B. C2-C3 = 148 pm) als auch die Farbe ( $\tilde{\nu}_m^{\text{exp.}} = 14\,100\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_m^{\text{ber.}} = 13\,700\text{ cm}^{-1}$ ) des Dikations zufriedenstellend wiedergeben.

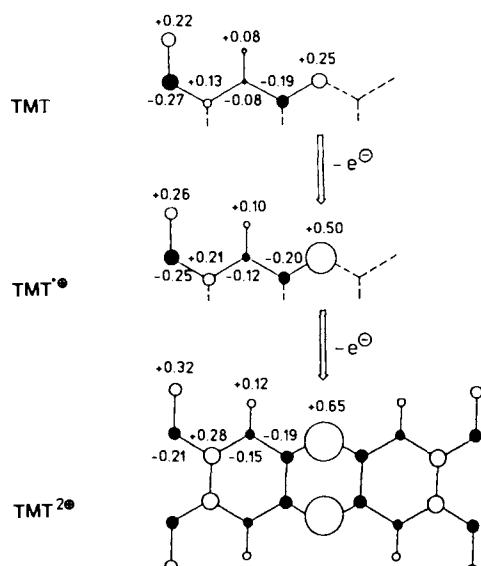
Tabelle 1. Bindungslängen [pm] von TMT,  $TMT^{\bullet\oplus}$  und  $TMT^{2\oplus}$  im Vergleich. Numerierung siehe Abbildung 1.

	C2-C3	C11-C12	C1-C2	C1-C11	C11-S	C2-O
TMT	141.0	138.3	138.0	139.7	177.6	136.9
$TMT^{\bullet\oplus}$	143.0	139.5	136.2	140.0	172.3	134.9
$TMT^{2\oplus}$	147.2	145.3	138.7	140.1	169.5	131.5



Schema 2. Aus dem Vergleich der Bindungslängen von TMT,  $TMT^{\bullet\oplus}$  und  $TMT^{2\oplus}$  (Tabelle 1) abgeleiteter  $\pi$ -Bindungsvorschlag für  $TMT^{2\oplus}$ .

Die für die einzelnen Redoxstufen TMT,  $TMT^{\bullet\oplus}$  und  $TMT^{2\oplus}$  berechneten Ladungsverteilungen (Schema 3) zeigen darüber hinaus, daß die positiven Ladungen überwiegend an den zunächst relativ elektronenreichen S-Zentren und – in geringerem Maße – um die Methoxy-Sauerstoffatome, welche die höchste effektive Kernladung im System aufweisen, lokalisiert sind. Die insbesondere an den äußeren Ringkohlenstoff-Zentren deutlich abnehmenden Elektronendichten liefern zugleich eine zwanglose Erklärung für die um jeweils 7 pm verlängerten Abstände C2-C3 und C11-C12 (siehe Tabelle 1).



Schema 3. Berechnete Ladungsverteilungen in TMT,  $TMT^{\bullet\oplus}$  und  $TMT^{2\oplus}$ .

Zur Einordnung der strukturellen (Tabelle 1) und quantenchemischen Befunde für  $\text{TMT}^{2+}$  (Schema 3) bietet sich das „Cyanin-Konzept“ an: Für  $\pi$ -Systeme mit Untereinheiten, in denen sich eine gerade Zahl  $\pi$ -Elektronen über eine ungerade Zahl  $\pi$ -Zentren verteilt, ist bereits vor 25 Jahren anhand von UV/VIS-Meßdaten und zugehörigen HMO-Berechnungen<sup>[8]</sup> auf die unterdessen vielfach strukturell gesicherte<sup>[3a, b, 9]</sup> Verzerrung der Molekülgerüste zu kettenartigen  $\pi$ -Teilsystemen geschlossen worden. Unter diesem Blickwinkel lassen sich auch die Dikationen geeignet Donor-substituierter<sup>[3a, 9a]</sup> sowie die Dianionen geeignet Acceptor-substituierter Ethen-Derivate<sup>[3b]</sup> formal als jeweils zwei Cyanin-artige Dreizentren-Teilsysteme  $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}^{\oplus}]$ - bzw.  $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}^{\ominus}$ - mit vier Elektronen, die durch C-C-Einfachbindungen verknüpft und gegeneinander um bis zu  $76^\circ$ <sup>[3a, 9a]</sup> bzw. um  $56^\circ$ <sup>[3b]</sup> verdrillt sind, beschreiben. Die überraschenden Strukturen des 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol-Dikations<sup>[9a]</sup> oder des Dikalium-Salzes von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon<sup>[9b]</sup> werden ebenfalls mit je zwei „Cyanin“-Einheiten, hier  $\text{R}_2\text{N}^{\oplus\ominus}-\text{CCC}^{\oplus\ominus}\text{NR}_2$  bzw.  ${}^{\ominus\oplus}\text{O}-\text{CCC}-\text{O}^{\oplus\ominus}$  mit fünf Zentren und sechs Elektronen interpretiert, die durch 153 bzw. 154 pm lange C-C-Einfachbindungen verknüpft sind. Auch beim hier vorgestellten Dikation  $\text{TMT}^{2+}$  gewinnt trotz der drei annellierte Sechsringe und, obwohl die vollständige Ausbildung zweier Cyanin-Teilsysteme die Entnahme weiterer zwei Elektronen zum Tetraaktion erfordern würde, die Bildung positiv geladener und durch verlängerte C-C-Bindungen verknüpfter Ketten  $\text{H}_3\text{CO}-\text{CCC}-\text{S}^{\oplus\ominus}-\text{CCC}-\text{OCH}_3$  über eine stärkere cyclische  $\pi$ -Delokalisation.

Das Cyanin-Konzept<sup>[8]</sup> ist somit ein allgemeines und kraftvolles Struktur-Störungskonzept<sup>[10]</sup>, und die Gerüstverzerrungen in weiteren, entsprechend dieser „alten Merkregel“ durch geeignete Redoxreaktionen hergestellten organischen Salzen<sup>[11]</sup> sind daher mit Spannung zu erwarten.

Eingegangen am 14. Januar 1991 [Z 4385]

- [1] Siehe beispielsweise E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band I bis III*, Verlag Chemie, Weinheim 1968–1970.
- [2] Zusammenfassungen aus heutigem Blickwinkel geben z. B. die Vorträge auf dem VI. int. Symp. über „Novel Aromatic Compounds“, Osaka, Japan 1989, veröffentlicht in *Pure Appl. Chem.* 62 (1990); eigener Beitrag S. 383–394. Vgl. auch den E. Hückel zu seinem 80. Geburtstag gewidmeten Essay „Molekülzustände und Molekülorbitale“, H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613 sowie jeweils zit. Lit.
- [3] Vgl. z. B. a) verdrilltes Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikation (H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1684), b) verdrilltes Tetraphenylethen-Dianion mit intermolekularem Dibenzol-Na-Sandwich (H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685) und weitere Kontaktionenpaare wie c) Tetraphenylallyl-Natrium mit intramolekularem Dibenzol-Na-Sandwich (H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, Z. Haylas, *ibid.* 102 (1990) 1095 bzw. 29 (1990) 1042) oder 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyli-Dinatrium mit Kettenstruktur (H. Bock, K. Ruppert, Z. Haylas, W. Bensch, W. Höhle, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck).
- [4] a) Synthese: G. Klar, T. Weiß, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 785; b) Struktur: G. Klar, W. Hinrichs, J. Riedel, *J. Chem. Res.* 1982, 334; c) I. Rowe, B. Post, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 372; d) G. Klar, W. Hinrichs, P. Berges, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 169 (die Interplanarwinkel betragen in  $\text{TMT}^{2+}\text{SbCl}_6^{2-}$  180° und in  $\text{TMT}^{2+}\text{I}^-$  172°); e) G. Klar, K. W. Stender, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 774; f) A. Rauschenbach, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1990; g) Hinweise auf eine Oxidation zum Dikation vgl. [4a], zit. Lit.
- [5] a) Oxidationsmittel ist das vermutlich nach  $\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{CCl}_2 \rightarrow \text{SbCl}_6^{2-} + \text{H}_2\text{CCl}_3^{+}$  gebildete Chlormethyl-Carbokation; Oxidationspotential  $\text{E}^{\text{ox}} \approx +1.6$  V (H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 295); b) Arbeitsvorschrift: In eine Lösung von 670 mg  $\text{TMT}^{2+}$  (2 mmol) in 50 mL über hochgeglühtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entwässertem  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  werden 1.2 g  $\text{SbCl}_5$  (4 mmol) in 50 mL  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  bei Raumtemperatur und unter Argon getropft; es tritt schlagartig Grünfärbung auf. Der ausgefallene amorphe Niederschlag wird unter Ar abgefiltert. Eine bei 40 °C gesättigte  $\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung des Niederschlags wird unter Ar warm

filtriert, bei 20 °C einen Tag stehengelassen und anschließend auf 5 °C gekühlt. Nach einer Woche sind schwarze, metallisch glänzende Rhomben kristallisiert, die bei Durchstrahlen mit einer Kaltlichtlampe dunkelrot schimmern.

- [6] Kristallstrukturanalyse:  $\text{TMT}^{2+}(\text{SbCl}_6^{2-})_2$  (661.88 g mol<sup>-1</sup>),  $a = 963.4(5)$ ,  $b = 2502.3(12)$ ,  $c = 1350.2(7)$  pm,  $\beta = 97.6(3)$ ;  $V = 3226.4 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> (200 K),  $P_2$ ,  $n = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 27.48$  cm<sup>-1</sup>, SIEMENS AED II mit Graphit-Monochromator,  $3 < 2\theta < 50^\circ$ , 5094 gemessene Reflexe, davon 3478 unabhängige mit  $I > 1.5\sigma(I)$ ;  $R = 0.0524$ ,  $R_s = 0.0530$  ( $\omega = 1.6648 \sigma^2(F) + 0.002594F^2$ ). Alle C,O,S,Cl,Sb-Atome anisotrop, alle Thianthren-H-Atome mit festem Temperaturfaktor (0.5), alle Methylprotonen mit gemeinsam verfeinertem Temperaturfaktor als „rigid-body“-Modell. Mittelwerte der nicht bei Abbildung 2 genannten Bindungslängen [pm,  $\pm 0.8$ ] und -winkel [ $\pm 0.3$ ]: O-C(H<sub>3</sub>) 146.6; S-C11-C12 125.2, C1-C11-C12 119.9, C3-C2-O 113.4; Sb-Cl 237.3, Sb-Cl 234.8; Cl-Sb-Cl 179; Cl-H 280. Die  $\text{TMT}^{2+}$ -Ionen sind im Gitter schichtweise gestapelt; ihr mittlerer Abstand beträgt 450 pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55289, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Umfangreiche MNDO- und vor allem PM3-Berechnungen liefern unter anderem folgende Resultate: Die unter Vorgabe von mindestens  $C_{2v}$ -Symmetrie und planaren Dimethoxybenzol-Einheiten durchgeföhrten Strukturoptimierungen sagen für die Neutralverbindung  $\text{TMT}$  einen Interplanarwinkel  $\gamma$  von 150° zwischen den beiden Molekühlhälften voraus, welcher den experimentellen Wert von 131° [4b] deutlich übersteigt. Insgesamt sollte jedoch ein außerordentlich flaches Doppelminimum-Potential mit einer Barriere von nur etwa 5 kJ mol<sup>-1</sup> für die Einebnung auf  $\gamma = 180^\circ$  vorliegen, so daß die planare Struktur des Radikalkations [4b] bereits durch Kristallpackungseffekte zu erklären wäre. Für Radikalkation  $\text{TMT}^{+}$  und Dikation  $\text{TMT}^{2+}$  werden jeweils planare Tetraoxothianthren-Gerüste berechnet. Die zugehörigen PM3-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kJ mol<sup>-1</sup>] betragen für  $\text{TMT} = -311$ , für  $\text{TMT}^{+} = +406$  und für  $\text{TMT}^{2+} = +1501$ , so daß als adiabatische Ionisierungsenergien  $\text{IE}_1(\text{TMT} \rightarrow \text{TMT}^{+}) \approx 7.4$  und  $\text{IE}_1(\text{TMT}^{+} \rightarrow \text{TMT}^{2+}) \approx 11.4$  eV resultieren. Als erste vertikale Ionisierungsenergie von  $\text{TMT}$  wird nach Koopmans-Theorem  $\text{IE}_1 = -r_1^{\text{PM3}} = 8.0$  eV vorausgesagt. Hiervon ausgehende PM3 CI-Berechnungen mit insgesamt 100 Konfigurationen ergeben für die drei energieärmsten Elektronenübergänge im sichtbaren Spektralbereich folgende Anregungsenergien und Zustandszuordnungen:  $\tilde{\nu}_{m,1} = 13700$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $b_{1g} \times b_{1u} = B_{2u}$ ),  $\tilde{\nu}_{m,2} = 15900$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $b_{3u} \times b_{3u} = A_g$ ),  $\tilde{\nu}_{m,3} = 16300$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $b_{2g} \times b_{1u} = B_{1u}$ ).
- [8] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 984; vgl. auch S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* 15 (1985) 1–130, zit. Lit.
- [9] a) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023; K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 102 (1990) 183 bzw. 29 (1990) 211; b) S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* 316 (1974) 353; vgl. auch S. Kulpe, D. Leupold, S. Dähne, *Angew. Chem.* 78 (1966) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 699.
- [10] Den beiden Gutachtern ohne aromatisch getrübte Brille danken wir für ihre sachdienlichen Hinweise über Cyanin-Störungen organischer Molekülkationen.
- [11] So zeigt das Dikation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon eine Twist-Konformation mit zwei Cyanin-Untereinheiten  ${}^{\ominus\oplus}\text{N-C(O)-C-N}^{\oplus\ominus}$  (H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Haylas, unveröffentlicht).

## Tetraethinylethen \*\*

Von **Yves Rubin, Carolyn B. Knobler und François Diederich\***  
Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Trotz der enormen Bedeutung von Acetylen und Ethylen für die Chemie hat das Tetraalkinylethen-System bisher nur wenig Aufmerksamkeit gefunden<sup>[1]</sup>. Unsere Arbeiten zur Synthese molekularer und polymerer Kohlenstoff-Allotrope

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert. Nach den IUPAC-Regeln wäre die Titelverbindung als 3,4-Diethinyl-3-hexen-1,5-dien zu bezeichnen. Der Trivialname Tetraethinylethen ist aber einprägsamer und gleichfalls eindeutig.