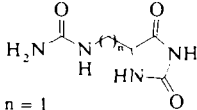
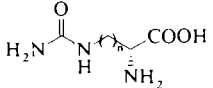
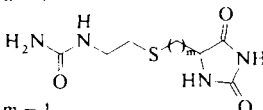
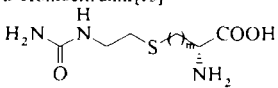


Tabelle 2. Gewinnung von D-ω-Ureidoamino-säuren.

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

[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 enantiomerenreiner, nicht natürlicher Aminosäuren.

### Experimentelles

Kurzbeschreibung der Gewinnung von D-Citrullin 1 ( $C_4H_7N_3O_3$ ,  $M = 175.19$ ) [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 Defluat verworfen. Es wird mit 5proz. wässrigem  $NH_3$  eluiert, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Ethanol ausgefällt. 3.4 g (85%),  $F_p = 215–218$  °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +22$  ( $c = 2$  in 1 N HCl);  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 3.73$  (m, 1H, H $\alpha$ ), 3.1 (m, 2H, H $\gamma$ ), 1.4–2.0 (2 × m, je 2H, 4 $\beta$  + H $\gamma$ ).

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-aminobuttersäure statt L-Cit), 133833-86-0; L-5 (L-Homocitrullin statt L-Cit), 133906-53-3; D-ω-Ureido-AEC, 40379-77-9; L-5-(4-Ureidoethylthiomethyl)hydantoin, 133833-81-1; L-5-(5-Ureidoethylthioethyl)hydantoin, 133833-88-2; D-Albiziin, 1483-07-4; D-4-Ureido-2-aminobuttersäure, 1190-47-2; D-Homocitrullin, 1190-49-4; D-ω-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. Sylđatk, M. Schulze, F. Wagner, *Enzyme Microb. Technol.* 10 (1988) 613; C. Sylđatk, A. Läufer, H. Höke, F. Wagner, *Forum Mikrobiol.* 11 (1988) 224; C. Sylđatk, D. Cotoras, A. Möller, F. Wagner, *Biotech Forum* 3 (1986) 10.
- [7] C. Sylđatk, A. Läufer, R. Müller, H. Höke, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 41 (1990) 29.
- [8] R. Olivieri, E. Fascetti, 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, *Experientia* 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. 0 400 638 (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

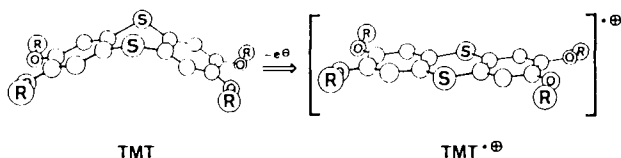
Vor mehr als einem halben Jahrhundert hat E. Hückel die  $(4n + 2)\pi$ -Elektronen-Regel für cyclische  $\pi$ -Systeme vorgeschlagen. Dieses einfache und faszinierende Konzept<sup>[1]</sup> stimulierte die Synthesen einer Vielfalt neuartiger Moleküle und Molekülionen, welche im Laborjargon häufig als „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-Analogon Anthracen mit 14  $\pi$ -Elektronen nicht planar, sondern infolge der durch die Schwefel-Substitution um zwei erhöhten  $\pi$ -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  $C_{12}H_8S_2$ <sup>[4c]</sup> „schmetterlings“-artig gefaltet ist.

Seine Einelektronenoxidation mit  $NO^+SbCl_6^-$  oder  $I_2$  führt zu einem blauen Radikalkation  $TMT^{\bullet+}$ , dessen tricyclisches Gerüst trotz der noch immer um 1 überschrittenen „idealen“ 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  $TMT^{2+}$ <sup>[4f, g]</sup>?

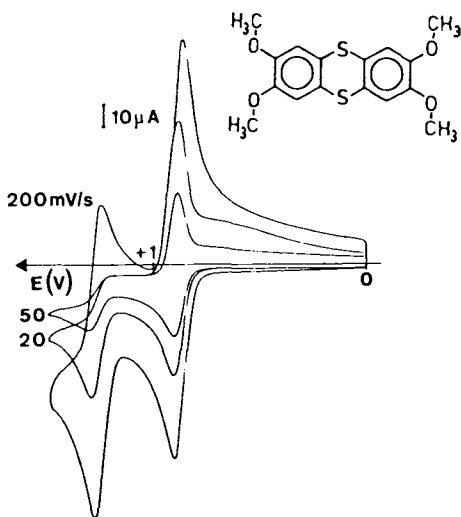


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von TMT in  $Al_2O_3$ -getrocknetem  $H_2CCl_2$  unter Argon bei 293 K. (Leitsatz 0.1 M,  $Bu_4N^+ClO_4^-$ , Glaskohlenstoff-Elektrode vs. SCE, Vorschubgeschwindigkeiten 20 bis 200  $mV s^{-1}$ ,  $\Delta E$  jeweils 60 mV).

Die Umsetzung von TMT mit  $SbCl_5$  in  $H_2CCl_2$  unter Argon und aprotischen Bedingungen ( $c_{H_2O} < 1$  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).

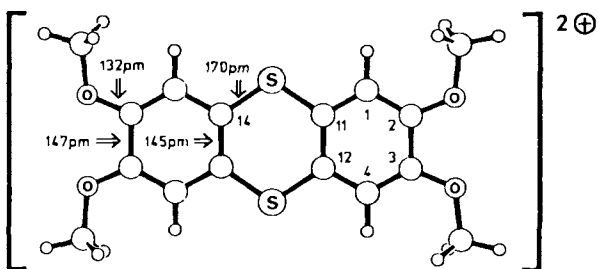
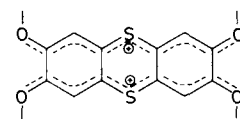


Abb. 2. Struktur von  $TMT^{2+}$  im Kristall [6]. Wichtige Abstände [pm,  $\pm 0.8$ ] und Winkel [ $^\circ$ ,  $\pm 0.3$ ]; jeweils Mittelwerte: C2-C3 147.2, C11-C12 145.3, C1-C2 138.7, C1-C11 140.1, C11-S 169.5, C2-O 131.5; C11-S-C14 109.9, S-C11-C1 115.1, C11-C1-C2 126.4, C1-C2-O 126.8, C2-O-C11 118.7.

Entgegen der Erwartung, daß das Dikation  $TMT^{2+}$  mit nunmehr 14  $\pi$ -Elektronen in den drei annelierten 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  $TMT^{[4b]}$  und  $TMT^{\bullet+ [4d]}$  (Tabelle 1) legt nahe, daß die Struktur von  $TMT^{2+}$  durch zwei vierfach C-C-verknüpfte, positiv geladene Ketten  $H_3CO-CCC-S^+-CCC-OCH_3$  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 ( $\tilde{\nu}_{max}^{exp} = 14\,100\,cm^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{max}^{ber} = 13\,700\,cm^{-1}$ ) des Dikations zufriedenstellend wiedergeben.

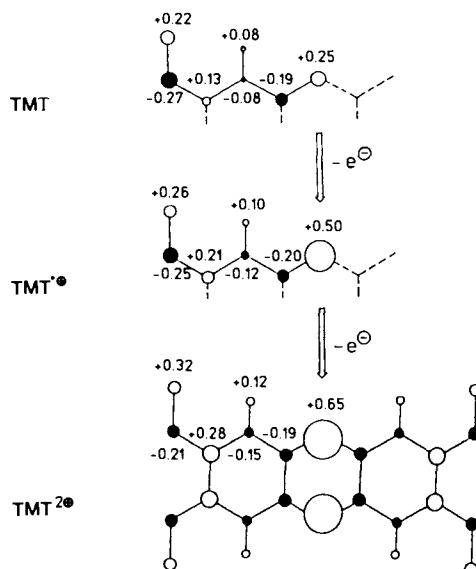
Tabelle 1. Bindungslängen [pm] von TMT,  $TMT^{\bullet+}$  und  $TMT^{2+}$  im Vergleich. Numerierung siehe Abbildung 1.

	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
$TMT^{\bullet+}$	143.0	139.5	136.2	140.0	172.3	134.9
$TMT^{2+}$	147.2	145.3	138.7	140.1	169.5	131.5



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

Die für die einzelnen Redoxstufen TMT,  $TMT^{\bullet+}$  und  $TMT^{2+}$  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,  $TMT^{\bullet+}$  und  $TMT^{2+}$ .

Zur Einordnung der strukturellen (Tabelle 1) und quantenchemischen Befunde für TMT<sup>2+</sup> (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 [(R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sup>+</sup>- bzw. (H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>] mit vier Elektronen, die durch C-C-Einfachbindungen verknüpft und gegeneinander um bis zu 76°<sup>[3a, 9a]</sup> bzw. um 56°<sup>[3b]</sup> verdreht sind, beschreiben. Die überraschenden Strukturen des 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzoldikations<sup>[9a]</sup> oder des Dikalium-Salzes von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinon<sup>[9b]</sup> werden ebenfalls mit je zwei „Cyanin“-Einheiten, hier R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-CCC<sup>+</sup>NR<sub>2</sub> bzw. <sup>+</sup>O-CCC-O<sup>+</sup> mit fünf Zentren und sechs Elektronen interpretiert, die durch 153 bzw. 154 pm lange C-C-Einfachbindungen verknüpft sind. Auch beim hier vorgestellten Dikation TMT<sup>2+</sup> gewinnt trotz der drei anellierten Sechsringe und, obwohl die vollständige Ausbildung zweier Cyanin-Teilsysteme die Entnahme weiterer zwei Elektronen zum Tetrakation erfordern würde, die Bildung positiv geladener und durch verlängerte C-C-Bindungen verknüpfter Ketten H<sub>3</sub>CO-CCC-S<sup>+</sup>-CCC-OCH<sub>3</sub> 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 3 (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) verdrehtes 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) verdrehtes Tetraphenylethen-Dianion mit intermolekularem Dibenzo-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 Dibenzo-Na-Sandwich (H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, Z. Havlas, *ibid.* 102 (1990) 1095 bzw. 29 (1990) 1042) oder 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyl-Dinatrium mit Kettenstruktur (H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Hönle, H. G. von Schnering, *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 TMT<sup>2+</sup> SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> 180° und in TMT<sup>2+</sup> I<sup>-</sup> 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 SbCl<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> → SbCl<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub><sup>+</sup> gebildete Chlormethyl-Carbokation; Oxidationspotential  $E^{0/1} \approx +1.6$  V (H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 295); b) Arbeitsvorschrift: In eine Lösung von 670 mg TMT (2 mmol) in 50 mL über hochgeglühtem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entwässertem H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> werden 1.2 g SbCl<sub>5</sub> (4 mmol) in 50 mL H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und unter Argon getropft; es tritt schlagartig Grünfärbung auf. Der ausgefallene amorphe Niederschlag wird unter Ar abgefrittet. Eine bei 40 °C gesättigte H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>-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: TMT<sup>2+</sup>(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> (661.88 g mol<sup>-1</sup>),  $a = 963.4(5)$ ,  $b = 2502.3(12)$ ,  $c = 1350.2(7)$  pm,  $\beta = 97.6(3)^\circ$ ;  $V = 3226.4 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> (200 K),  $P_2$ ,  $n_z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 27.48$  cm<sup>-1</sup>, SIEMENS AED II mit Graphit-Monochromator,  $3 < 2\theta < 50^\circ$ , 5094 gemessene Reflexe, davon 3478 unabhängige mit  $I > 1.5\sigma(I)$ ;  $R = 0.0524$ ,  $R_w = 0.0530$  ( $w = 1.6648 \sigma^2(F_o + 0.002594F_o^2)$ ). Alle C, O, S, Cl, Sb-Atome anisotrop, alle Thiantren-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 [ $^\circ$ ,  $\pm 0.3$ ]: O-C(H<sub>1</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 TMT<sup>2+</sup>-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<sub>2v</sub>-Symmetrie und planaren Dimethoxybenzol-Einheiten durchgeführten Strukturoptimierungen sagen für die Neutralverbindung TMT einen Interplanarwinkel  $\gamma$  von 150° zwischen den beiden Molekülhälften 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 TMT<sup>•+</sup> und Dikation TMT<sup>2+</sup> werden jeweils planare Tetraoxothiantren-Gerüste berechnet. Die zugehörigen PM3-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  [kJ mol<sup>-1</sup>] betragen für TMT = 311, für TMT<sup>•+</sup> + 406 und für TMT<sup>2+</sup> + 1501, so daß als adiabatische Ionisierungsenergien  $IE_1^\circ(\text{TMT} \rightarrow \text{TMT}^{\bullet+}) \approx 7.4$  und  $IE_2^\circ(\text{TMT}^{\bullet+} \rightarrow \text{TMT}^{2+}) \approx 11.4$  eV resultieren. Als erste vertikale Ionisierungsenergie von TMT wird nach Koopmans-Theorem  $IE_1 = -\epsilon_1^{\text{PM3}} = 8.0$  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> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $h_{1x} \times h_{1y} = B_{2u}$ ),  $\tilde{\nu}_{m,2} = 15900$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $h_{3u} \times h_{3v} = A_g$ ),  $\tilde{\nu}_{m,3} = 16300$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $h_{2x} \times h_{3v} = B_{1u}$ ).
- [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 getrübbte Brille danken wir für ihre sachdienlichen Hinweise über Cyanin-Störungen organischer Molekülkationen.
- [11] So zeigt das Dikation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinon eine Twist-Konformation mit zwei Cyanin-Untereinheiten <sup>••</sup>N-C-C(O)-C-N<sup>••</sup> (H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, 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.