

Nach der Bestrahlung einer CO/CS-Matrix mit Licht der Wellenlänge 254 nm trat im UV-Spektrum eine neue Absorptionsbande mit einer Schwingungsfinestruktur im Bereich von 280 bis 320 nm und einem Maximum bei 306 nm auf. Diese UV-Bande verschwand parallel zu den IR-Absorptionsbanden bei der photochemischen Rückreaktion mit 313-nm-Licht. Sie ist demnach C₂OS **8** zuzuordnen.

Neben den Absorptionsbanden von C₂OS wurde bei der beschriebenen Bestrahlung in untergeordnetem Maße auch die Bande von C₂S₂^[4c] beobachtet. Wurde die Konzentration an CO verringert, stieg die Ausbeute an C₂S₂ entsprechend an. Bei allen Versuchen entstand als Nebenprodukt COS, vermutlich als Photoprodukt aus CO und in der Matrix vorliegenden Schwefelatomen.

Zur Zuordnung der IR-Banden von C₂OS wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Wir verwendeten die im Programmpaket GAUSSIAN94^[10] implementierten Methoden MP2(full), MP4(full), CCD, CCSD und CCSD(T) in Verbindung mit dem Basissatz 6-31G* sowie die Dichtefunktionalmethoden BLYP und B3LYP mit den Basissätzen 6-31G* und 6-311+G*. Bei allen getesteten Verfahren konnten folgende zwei Molekülstrukturen als die energieärmsten auf der C₂OS-Hyperfläche lokalisiert werden: ein lineares Thioxoethenon im Triplett-Zustand und ein transoid gewinkeltes Molekül mit gleicher Atomverknüpfung im Singulett-Zustand. Dabei erwies sich ³C₂OS stets als energieärmer, die Singulett-Triplett-Aufspaltung unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergien betrug je nach Rechenmethode zwischen 5.4 und 16.3 kcal mol⁻¹. Beim Vergleich der theoretisch berechneten IR-Spektren mit den experimentell beobachteten ergab sich bezüglich der Bandenlagen und -intensitäten eine besonders gute Übereinstimmung für das lineare Triplett-C₂OS. Dies ist im Einklang mit der Hundschen Regel, die für ein lineares C₂OS-Molekül einen Triplett-Grundzustand fordert.

Für das lineare C₂OS-Molekül sind drei Streckerschwingungen und zwei entartete Biegeschwingungen zu erwarten. Die Streckerschwingungen ν_1 und ν_2 sind direkt beobachtbar (2156 und 1505 cm⁻¹). Die Schwingung ν_3 ist in Übereinstimmung mit den Rechnungen, die eine außerordentlich geringe Intensität vorhersagen, im Spektrum nicht zu erkennen; ihre Lage läßt sich aus den beobachteten Kombinationsbanden abschätzen (ca. 685 cm⁻¹). Eine der beiden Biegeschwingungen (ν_4) erscheint bei 452 cm⁻¹. Bei der Zuordnung der gemessenen IR-Banden ist zu beachten, daß die zweitstärkste Absorptionsbande bei 2200 cm⁻¹ von einer Kombinationsschwingung der Grundtöne ν_2 und ν_3 herrührt. Dabei tritt eine anharmonische Resonanz dieses Kombinationstons mit der Grundschwingung ν_1 auf und führt zu einer Intensitätserhöhung der Kombinationsbande.

Zur Absicherung der getroffenen Zuordnungen wurde ein analoges Experiment mit ¹³C-markiertem Kohlenmonoxid durchgeführt, das ca. 10% ¹⁸O enthält. Die dabei beobachteten Verschiebungen der IR-Banden entsprachen sämtlich den durch Rechnungen für lineares Triplett-C₂OS vorhergesagten. Für gewinkeltes Singulett-C₂OS war die Übereinstimmung weniger gut. Am augenfälligsten ist dies bei der Verschiebung des Grundtons ν_2 , die bei allen Rechnungen für ³C₂OS mit ca. 3 cm⁻¹ vorhergesagt und experimentell zu 3.4 cm⁻¹ bestimmt wurde. Dagegen sollte sich diese Absorptionsbande erwartungsgemäß beim entsprechenden Singulett-Molekül nicht verschieben. Die Resonanz der Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_3$ mit dem Grundton ν_1 ist bei O=¹³C=C=S nahezu aufgehoben. Bedingt dadurch ist die Intensität der höherliegenden Bande stark verringert.

2-Thioxoethen-1-on **8** läßt sich durch eine photochemisch induzierte Addition von CS an CO herstellen. Diese Reaktion ist

reversibel. C₂OS ist ein unter Matrixbedingungen stabiles Molekül. Wahrscheinlich liegt es im Triplett-Grundzustand vor. Unsere Ergebnisse sind in Einklang mit den Befunden von Schwarz et al., die zwar C₂OS,^[11] nicht aber C₂O₂^[12] durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie als existenzfähiges Teilchen in der Gasphase nachweisen konnten.

Eingegangen am 24. Februar 1997 [Z10149]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Cumulene • IR-Spektroskopie • Matrixisolierung • Photochemie

- [1] C₃O₂: M. E. Jacox, D. E. Milligan, N. G. Noll, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3734–3746.
- [2] a) C₃O₂: G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 590–592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 566–568; b) C₄O₂: G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *ibid.* **1990**, *102*, 920–923; *ibid.* **1990**, *29*, 905–908; c) C₃O₂: G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4469–4472.
- [3] a) C₃OS: G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2613–2616; b) C₄OS: G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *ibid.* **1991**, *124*, 2617–2622.
- [4] a) C₃S₂: G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1753–1756; b) C₄S₂: [3b]; c) C₃S₂: G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1464–1466.
- [5] C₃S₂ und C₃OS sind nur scheinbar photostabil, d. h. die beiden Bruchstücke rekombinieren sofort: H. P. Reisenauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Lit. [4c], Fußnote 14.
- [7] G. Maier, M. Naumann, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1800–1801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1696–1697.
- [8] Auf einem völlig anderen Weg konnte das Monoxim von C₂O₂ isoliert und matrixspektroskopisch identifiziert werden: G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Röther, J. Eckwert, *Liebigs Ann.* **1996**, 303–306.
- [9] Übersicht: E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 391–406.
- [10] GAUSSIAN94 (Revision B.1): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [11] D. Sülzle, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 628–630.
- [12] D. Sülzle, T. Weisske, H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc.* **1993**, *125*, 75–79.

Pyrazindioxid-Tetracyanethylen-Assoziat im Festkörper – neuartige Donor-Acceptor-Wechselwirkungen für das Kristall-Engineering**

Melinda L. Greer, Byron J. McGee, Robin D. Rogers und Silas C. Blackstock*

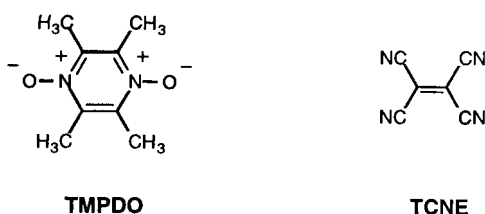
Die molekulare Erkennung ist die Grundlage der supramolekularen Chemie^[1] und des Kristall-Engineerings.^[2] Unter den intermolekularen Wechselwirkungen, die gewöhnlich beim Kristall-Engineering genutzt werden,^[3] kommt die Anziehung zwischen neutralen organischen Donoren (D) und Acceptoren

* Prof. S. C. Blackstock, M. L. Greer, B. J. McGee, Prof. R. D. Rogers
Department of Chemistry, The University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487-0336 (USA)
Telefax: Int. + 205/348-9104
E-mail: sblackst@ua1vm.ua.edu

** Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9200144 und CHE-9626144) und von der University of Alabama gefördert. Wir danken L. M. Rogers für die Hilfe bei den Kristallstrukturanalysen. B. J. M. wurde durch das NSF-REU-Programm gefördert (CHE-9531496).

(A)^[4] relativ selten vor. Neuere Befunde^[5,6] über Azooxid-Tetracyanethylen(TCNE)-Komplexe veranlaßten uns, heterocyclische *N*-Oxide als Donoren bei der Herstellung von dimensional geordneten, organischen D/A-Kristallen näher zu untersuchen. Als erste Verbindungen dieses Typs beschreiben wir hier kristalline Pyrazindioxid-TCNE-Assoziat.

Pyridin-*N*-oxide geben mit TCNE bekanntermaßen gefärbte Lösungen.^[7] Allerdings zersetzen sich diese üblicherweise in kurzer Zeit, und über die strukturelle Charakterisierung der D/A-Komplexe aus diesen Verbindungen wurde bislang nicht berichtet. Vor kurzem entdeckten wir, daß 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin-*N,N'*-dioxid (TMPDO)^[8] und TCNE zusammen chemisch stabile, purpurfarbene Lösungen ($\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ in CH_2Cl_2 , 500 nm in CH_3CN) geben, aus denen Kristalle von (TMPDO)₂TCNE isoliert werden können.



Die Vis-Absorptionsbande der TMPDO-TCNE-Lösungen kann einem Charge-Transfer(CT)-Übergang des 1:1-D/A-Komplexes zugeordnet werden. Eine Benesi-Hildebrand-Analyse^[9] der TMPDO-TCNE-Gemische ergab eine Komplexbildungskonstante K_f von $1.4(2) \text{ M}^{-1}$.^[10]

Durch Abkühlen der purpurfarbenen TMPDO/TCNE-Lösungen in CH_3CN erhält man dunkle (TMPDO)₂TCNE-Kristalle. Der Feststoff kristallisiert in zwei polymorphen Formen: Durch rasche Kristallisation entstehen purpurfarbene Nadeln, durch langsames Kristallwachstum rote Prismen. Wie durch die Ergebnisse dieses Kristallisationsgleichgewichts bei 253 K deutlich wird, sind bei dieser Temperatur in CH_3CN die roten Kristalle thermodynamisch bevorzugt, während die purpurfarbenen das kinetisch kontrollierte Produkt sind. Die UV/Vis-Spektren der (TMPDO)₂TCNE-Kristalle (in Nujol) sowie des in CH_2Cl_2 gelösten Komplexes sind in Abbildung 1 gezeigt.

Die purpurfarbenen (TMPDO)₂TCNE-Kristalle setzen sich aus unendlichen Doppelsträngen mit intermolekularen bindenden O-C-Wechselwirkungen zwischen Donor- und Acceptorbausteinen zusammen (Abb. 2).^[11] Die O-C-Abstände sind mit 2.769(2) und 2.914(2) Å erheblich kürzer als die Summe der zugehörigen van-der-Waals-Radien^[12] (3.22 Å). In dieser An-

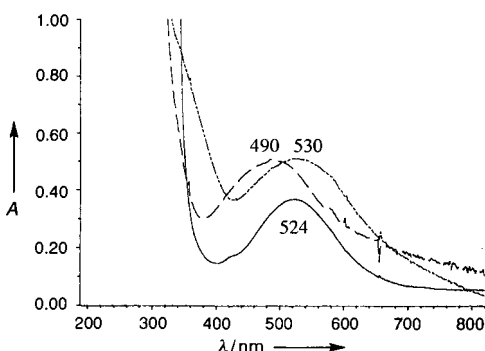


Abb. 1. UV-Vis-Spektren von TMPDO (1.9 mm) und von TCNE (51.2 mm) in CH_2Cl_2 (—) sowie von roten (---) und von purpurfarbenen (TMPDO)₂TCNE-Kristallen (---).

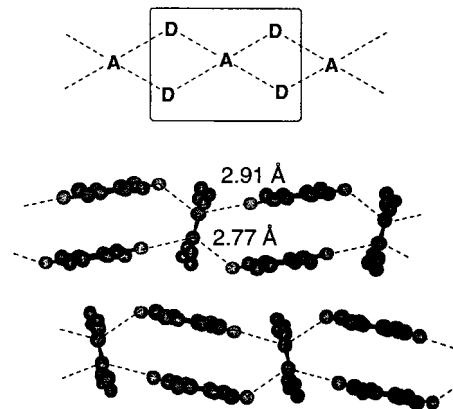


Abb. 2. Schematische Darstellung der D/A-Verknüpfungen in der Leiterstruktur der purpurfarbenen (TMPDO)₂TCNE-Kristalle (oben) sowie Kugel-Stab-Darstellung zweier benachbarter Leiterketten (unten).

ordnung sind die auf Inversionszentren platzierten TCNE-Moleküle die Sprossen der mit den TMPDO-Molekülen gebildeten Leiter. Wir nehmen an, daß elektrostatische Kräfte und die HOMO-LUMO-Überlappung zwischen den TMPDO-Sauerstoffatomen und den olefinischen Kohlenstoffatomen der TCNE-Moleküle zu schwachen D/A-„Bindungen“ beitragen, welche den Zusammenhalt der Stränge im Gitter vermitteln. Dementsprechend sind die Donor-Sauerstoffatome an den vier π^* -Orbitallappen des TCNE-LUMOs positioniert und bildet so ein rechtwinkliges „Ligandenfeld“ für das elektronenarme Alken. Innerhalb der Leitern tritt π -Stapelung der TMPDO-Donoren im van-der-Waals-Abstand (3.4 Å von Ebene zu Ebene) auf. Die Verschiebung der π -gestapelten Donoren um etwa 1.3 Å entlang der Leiterachse führt zu einer Kopf-Schwanz-Ausrichtung der NO-Dipole und damit zu einer Leiterstruktur aus leicht gegeneinander gekippten Elementen. Benachbarte Leitern sind in einer gestaffelten Anordnung dicht gepackt (Abb. 2).

Die polymorphen roten (TMPDO)₂TCNE-Kristalle bestehen aus einer topologisch andersartigen D/A-Anordnung: Darin sind die Donor- und Acceptorbausteine zweidimensional verknüpft (Abb. 3), wobei jedes TCNE-Molekül vier TMPDO-Donorbausteine (wie im purpurfarbenen Festkörper) „bindet“ und jeder TMPDO-Donor ein Paar von TCNE-Molekülen verbrückt, so daß ein netzartiges D₂A-„Blatt“ entsteht.^[13] Um jeden TCNE-Acceptor sind flügelradähnlich vier Donoren angeordnet. Die Abstände zwischen den TMPDO-Sauerstoffatomen und den olefinischen TCNE-Kohlenstoffatomen betragen 2.849(2) und 2.764(2) Å. Die „Blätter“ sind nicht planar, sondern im Profil sinusförmig und in einer dichtestgepackten Anordnung gestapelt. Das Netz wird durch kantenverknüpfte, aus jeweils vier TMPDO-Donoren und vier TCNE-Acceptoren bestehende Ringe gebildet.

Bei 363–373 K gehen die roten (TMPDO)₂TCNE-Kristalle irreversibel und ohne zu schmelzen in die purpurfarbene Form über.^[14] Vor und nach der Erwärmung auf 90 °C bei Raumtemperatur aufgenommene UV/Vis-Spektren^[15] und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Abb. 4) der Kristalle bestätigen die irreversible supramolekulare Umwandlung der Netz- in die Leiterstruktur.^[16,17] Topologisch kann das Netz der roten Form als Anordnung querverknüpfter Leitern und der thermische Prozeß als Aufhebung der Quervernetzung angesehen werden. Da der Abstand zwischen den TCNE-Einheiten^[18] und die Positionen der Donor-Sauerstoffatome^[19] bezüglich der TCNE-Moleküle in beiden polymorphen Formen recht ähnlich sind, bedarf es für einen Übergang von der Netz- zur Leiterform nur

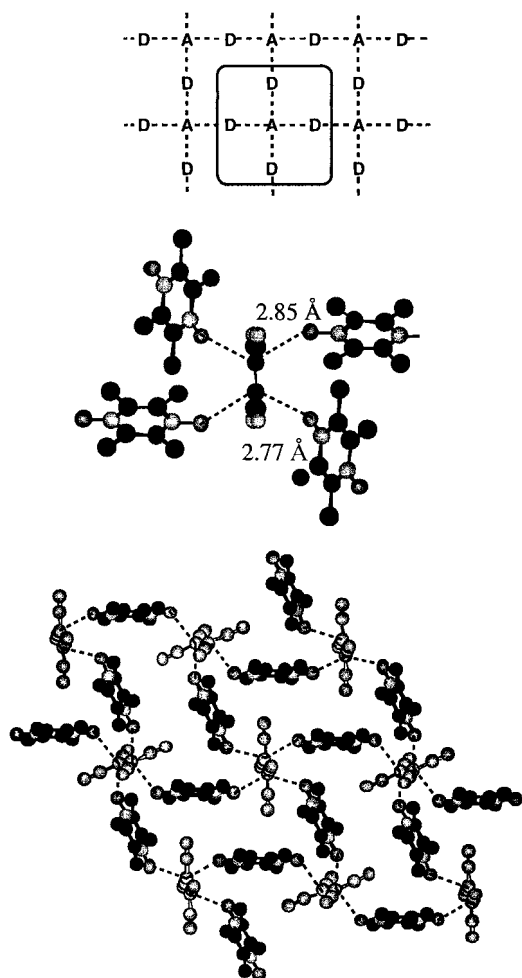


Abb. 3. Schematische Darstellung der D/A-Verknüpfungen in der Netzstruktur der roten (TMPDO)₂TCNE-Kristalle (oben) sowie Kugel-Stab-Darstellungen der „Bindung“ des TCNE-Moleküls (Mitte) und der zweidimensional verwobenen molekularen Anordnung (unten).

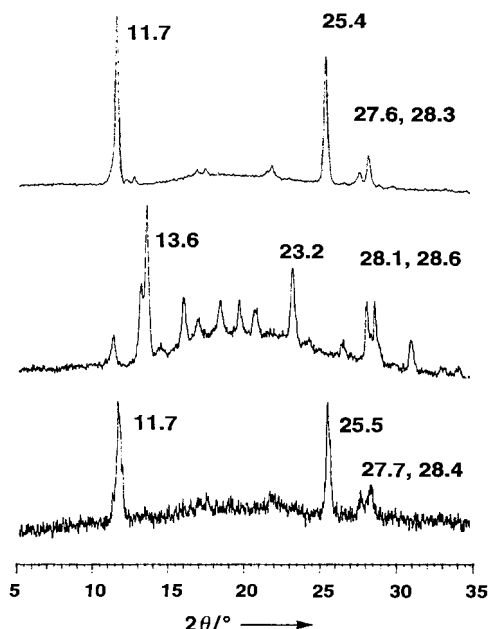


Abb. 4. Pulverdiffraktogramme der purpurfarbenen Form der (TMPDO)₂TCNE-Kristalle (oben) sowie der roten Form vor (Mitte) und nach dem Tempern bei 90 °C (unten).

einer geringen molekularen Umorientierung im Festkörper. Der Mechanismus der Isomerisierung verlangt lediglich die Drehung der Hälfte der TMPDO-Donoren unter Wanderung eines Endes und die Rotation der jedes zweiten TCNE-Acceptors.

Die NO...C-Wechselwirkungen zwischen azaaromatischen N-Oxiden und TCNE, über die hier berichtet wurde, sind eine neuartige Wechselwirkung zwischen funktionellen Gruppen im Festkörper. Sie ist besonders angesichts der Strukturvielfalt der Donorgruppe im Hinblick auf potentielle Anwendungen im Kristall-Engineering äußerst vielversprechend.^[20, 21] Eine Gemeinsamkeit der (TMPDO)₂TCNE-Assoziate ist die vierfache „Bindung“ des TCNE-Moleküls über dessen olefinische Kohlenstoffatome, die vermutlich über ihre π*-Orbitallappen wechselwirken, unter Bildung einer rechtwinkligen Anordnung der vier beteiligten Sauerstoffatome der TMPDO-Moleküle. Die topologischen Voraussetzungen für eine D/A-Komplexierung am N-Oxidzentrum sind weniger starr, so daß unter Änderung des N-O-C-Winkels sowohl eine Leiter- als auch eine Netzstruktur (aus vernetzten Leitern) im (TMPDO)₂TCNE-Kristall gebildet werden kann.

Experimentelles

TMPDO (2.58 g, 69%, Schmp. 498 K (493 K [22])) wurde durch Umsetzung von 2.95 g 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin (Aldrich) in 50 mL CH₂Cl₂ mit 66.5 g (5 Äquiv.) Kaliumperoxomonosulfat (OXONE, Aldrich) in 400 mL H₂O unter kräftigem Rühren bei 298 K in 24 h erhalten. TCNE (Aldrich) wurde durch wiederholtes Sublimieren (373 K, 0.05 Torr) durch Aktivkohle gereinigt. Die Bedingungen für die Benesi-Hildebrand-Analyse waren [TMPDO] = 1.90 mM und [TCNE] = 18.7, 34.0, 51.1, 66.4, 75.7 sowie 90.6 mM. Purpurfarbene Kristalle von (TMPDO)₂TCNE wurden durch Abkühlen einer Mischung aus TMPDO (40 mM) und TCNE (20 mM) in CH₃CN auf 253 K in 2–5 h erhalten. Rote, prismatische Kristalle von (TMPDO)₂TCNE wurden analog nach einer Kristallisationsdauer von 2–3 d erhalten.

Die Kristallstrukturanalysen wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektion bei 293 K (purpurfarbenes Isomer [11]) sowie bei 173 K (rotes Isomer [13]) mit monochromatischer MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung (gegen |F²|) erfolgten mit dem Programm SHELXTL. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingefügt (0.95 Å Abstand von den Methyl-Kohlenstoffatomen mit Tetraederwinkeln). Unter Zulassung von Torsionen wurden ihre thermischen Parameter mit 1.2 × U_{eq} der gebundenen Kohlenstoffatome festgelegt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100438“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk). Die Pulverdiffraktogramme wurden mit CuK_α-Strahlung auf einem Rigaku-Pulverdiffraktometer erhalten.

Eingegangen am 24. Januar 1997 [Z10030]

Stichworte: Donor-Acceptor-Komplexe · Kristall-Engineering · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Polymorphie · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] Übersichtartikel: a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989; b) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 309; c) *The Crystal as a Supramolecular Entity. Perspectives in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Wiley, New York, 1996.
- [3] D. S. Reddy, Y. E. Ovchinnikov, O. V. Shishkin, Y. T. Struchkov, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4085, zit. Lit.
- [4] Übersichtartikel: a) H. A. Bent, *Chem. Rev.* 1968, 68, 587; b) R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*, Wiley-Interscience, New York, 1969; c) R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York, 1969, Kap. 8; d) F. H. Herstein, *Perspect. Struct. Chem.* 1971, 4, 166.
- [5] S. C. Blackstock, K. Poehling, M. L. Greer, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6617.
- [6] M. L. Greer, S. C. Blackstock, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 7895.
- [7] a) P. Bruni, C. Conti, E. Giorgini, G. Tosi, G. Marrosu, *Spectrochim. Acta Part A* 1991, 47, 665; b) A. V. Ryzhakov, L. L. Rodina, *Russ. J. Heterocycl. Chem.* 1991, 4, 386; c) P. Bruni, G. Tosi, L. Cardellini, E. Giorgini, P. Stipa, *Spectrochim. Acta Part A* 1989, 45, 519; d) A. V. Ryzhakov, V. V. Vapirov, L. L. Rodina, *Zh. Org. Khim.* 1991, 27, 955.

- [8] Das Standardpotential E^0 von TMPDO wurden cyclovoltammetrisch zu 1.61 V gegen die Standard-Kalomelektrode bestimmt (0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ in CH_2Cl_2).
- [9] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
- [10] Dieser Wert stammt aus einer Benesi-Hildebrand-Analyse mit $[\text{TCNE}] \gg [\text{TMPDO}]$, in der aus den Absorptionen bei $\lambda = 484, 504, 524$ und 544 nm ($\epsilon = 1928, 2771, 2701$ bzw. $2371 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) K_1 unter der Voraussetzung einer 1:1-Komplexierung berechnet wurde.
- [11] Kristallstrukturdaten der purpurfarbenen Form: Kristallabmessungen $0.30 \times 0.55 \times 0.70$ mm; monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 15.7184(5)$, $b = 10.3443(3)$, $c = 14.2302(2)$ Å, $\beta = 91.824(2)^\circ$, $V = 2312.6(1)$, $\rho_{\text{ber}} = 1.334 \text{ g mL}^{-1}$; $2.36 \leq \theta \leq 27.86^\circ$; 2738 unabhängige Reflexe, davon 1632 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet, 159 Parameter; $R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.134$, GOF = 0.981. Mehrere purpurfarbene Kristalle wurden bei 293 und bei 173 K analysiert, wobei stets die gleichen Werte für die Elementarzelle erhalten wurden.
- [12] Für van-der-Waals-Radien im Kristall siehe: a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *ibid.* **1996**, *100*, 7384.
- [13] Kristallstrukturdaten der roten Form: Kristallabmessungen $0.40 \times 0.30 \times 0.25$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.2619(4)$, $b = 9.8160(4)$, $c = 12.7949(5)$ Å, $\beta = 99.590(1)^\circ$, $V = 1146.99(8)$, $\rho_{\text{ber}} = 1.345 \text{ g mL}^{-1}$; $2.53 \leq \theta \leq 27.91^\circ$; 2634 unabhängige Reflexe, davon 1967 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet, 159 Parameter; $R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.123$, GOF = 1.133. Mehrere rote Kristalle wurden analysiert, wobei stets die gleichen Werte für die Elementarzelle erhalten wurden.
- [14] Sowohl der rote als auch der purpurfarbene Feststoff schmelzen bei 177–180 °C unter Zersetzung.
- [15] Eine Verschiebung der Vis-Absorptionsbande der roten Kristalle um 40 nm wird nach 20 min Erwärmung auf 90 °C beobachtet.
- [16] Übersichtsartikel über thermische Festphasenumwandlungen: a) I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 217; b) J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 177.
- [17] Die differentiale kalorimetrische Untersuchung der roten polymorphen Form deutet auf eine endotherme Phasenumwandlung (13.16 J g^{-1}) bei 376 K, die dem Gitterübergang entspricht. Dieser tritt bei der purpurfarbenen polymorphen Form nicht auf.
- [18] Die durchschnittlichen TCNE-TCNE-Abstände (von Olefin-C zu Olefin-C) innerhalb des Netzes (rote Form) und der Leitern (purpurfarbene Form) betragen 9.9 bzw. 10.5 Å.
- [19] Die Abstände zwischen den an einem TCNE-Molekül gebundenen und rechteckig angeordneten TMPDO-Sauerstoffatomen betragen 3.97 und 4.97 Å im roten sowie 3.67 und 5.19 Å im purpurfarbenen Kristall.
- [20] Die $\text{NO} \cdots \text{C}$ -Wechselwirkung wurde auch bei den in Lit.[5, 6] beschriebenen Azooxid-TCNE-Komplexe festgestellt. Sie scheint allgemein aufzutreten, z. B. auch in den Kristallen von Phenazin- N,N' -dioxid/TCNE und 2,3-Dimethylchinoxalin- N,N' -dioxid/TCNE (hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden).
- [21] Eine Suche in der Cambridge Structure Database (Ausgabe Dezember 1996) nach Kristallstrukturen mit $\text{NO} \cdots \text{C}=\text{C}$ -Wechselwirkungen und O-C-Abständen von 2.0–3.0 Å sowie O-C-C-Winkeln von 80–140° ergab 25 Strukturen (ohne die oben erwähnten Azooxid-Komplexe), die sämtlich Nitrat- oder Nitro-Sauerstoffdonoren und (in allen Fällen bis auf einen) Aren-Acceptoren mit O-C-Abständen von 2.89–3.00 Å aufweisen. Von diesen 25 Strukturen enthielten 14 metallkoordinierte Donor- und/oder Acceptorgruppen.
- [22] G. A. Tolstikov, U. M. Jemilev, F. B. Jurjev, F. B. Gershanov, S. R. Rafikov, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *30*, 2807.

Ein fünfatomiges Molekül, das in einem einzigen Schritt über chirale Übergangszustände enantiomerisiert**

Michael Mauksch und Paul von Ragué Schleyer*

Professor Kurt Mislow gewidmet

Enantiomerisierungen chiraler Moleküle verlaufen nicht notwendigerweise über chirale Übergangszustände oder Zwischenprodukte: Ein Gummihandschuh, der beim Abstreifen von der rechten Hand von innen nach außen gekehrt wird, paßt auf die linke Hand, ohne daß dabei eine symmetrische Form durchlaufen wird. Mislow demonstrierte 1955^[1] eine Enantiomerisierung über einen vollständig chiralen Pfad anhand dissymmetrischer Biphenyl-derivate.^[2, 3] Auch andere Enantiomerisierungen über chirale Pfade, die aus einem oder mehreren Reaktionsschritten bestehen, sind bekannt: Die Stereomutation von Phosphoranen mit fünf verschiedenen Substituenten nach dem Berry-Pseudorotationsmechanismus, die in fünf Schritten, d. h. über vier intermediäre Konformationen und fünf Übergangszustände, verläuft,^[4] die Enantiomerisierung von Triarylaminen – „molekularen Propellern“ – durch eine Sequenz aus drei Zweiring-Flips,^[5, 6] die korrelierte Rotation von „Getriebe“-Systemen, wie entsprechend substituierten Bis(9-triptycyl)methanen,^[7] und die interne Rotation von Mislow's Biphenyl^[1, 2] seien hier genannt. Ein 1995 beschriebener chiraler Knoten aus einsträngiger DNA könnte enantiomerisieren, ohne überhaupt in der Lage zu sein, eine achirale Konformation anzunehmen.^[8] Die Racemisierungen einiger o,o' -verbrückter Biphenyle sind Beispiele für Racemisierungen in einem Schritt.^[9]

Die einfachste mögliche asymmetrische Enantiomerisierung eines realen Moleküls sollte nur fünf Atome und einen einzigen Reaktionsschritt erfordern, d. h. ohne ein dazwischenliegendes Minimum auskommen.^[10] Unser Ziel war es, ein chemisch machbares System mit einem chiralen Pfad minimaler Energie und einer niedrigen Barriere zu finden. Der rechnerische Beleg einer solchen Möglichkeit erwies sich allerdings als nicht einfach.

Da für die Stereomutation von Methan ein nichtplanarer Übergangszustand (ein Komplex $\text{CH}_2 \cdot \text{H}_2$) berechnet wurde,^[11] könnte das chirale Isotopomer CHDTMu ($\text{Mu} = \text{Myonium}$, ein wasserstoffartiges Teilchen) über einen asymmetrischen Pfad enantiomerisieren. Die Barriere für diesen Reaktionsweg sollte bei CH_4 zwar niedriger als die Barriere für die H_2 -Eliminierung sein, wurde aber doch als sehr hoch ($(107 \pm 2) \text{ kcal mol}^{-1}$) und damit $(5 \pm 1) \text{ kcal mol}^{-1}$ (bei 0 K) über der C-H-Dissoziationsenergie berechnet.^[11] Wir konnten kein chirales, fünfatomiges Molekül, z. B. CHFCIBr , zuletzt diskutiert von Quack et al.,^[12] mit einer niedrigen Barriere für eine chirale Enantiomerisierung finden. SiH_4 (und sein chirales Isotopomer SiHDTMu) hat eine komplexere Energiehyperfläche (PES) als Methan.^[13] An der Stereomutation ist ein energetisch hochliegendes Isomer (ein senkrechter Komplex $\text{SiH}_2 \cdot \text{H}_2$, der auf dem BECKE3LYP/6-311 + + G(2d,2p)-Niveau $50.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher ist) be-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Mauksch
Computer Chemie Centrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132
E-mail: schleyer@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagenstiftung und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Kurt Mislow (Princeton), Paul Mezey (Saskatoon), David Avnir (Jerusalem) und Martin Quack (Zürich) für hilfreiche Diskussionen und Hinweise sowie für die Erlaubnis, bisher unveröffentlichte Ergebnisse zu zitieren.