

188. Einkristall-Strukturen eines Donator-Akzeptor-substituierten Cyclopentadiens, seines Kations und seines dimeren Anions: Verschiedenartige Störungen eines Kohlenstoff-Fünfringes¹⁾

von Hans Bock*, Sabine Nick²⁾, Christian Näther und Jan W. Bats

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt (Main)

Gewidmet Prof. H. G. Wagner anlässlich seines 65. Geburtstages

(17.V.94)

Single-Crystal Structures of a Donor-Acceptor-Substituted Cyclopentadiene, Its Cation and Its Anion Dimer: Different Distortion of a Five-Membered Carbon Ring

1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1*H*-cyclopentapyrazine-5,7-dicarbonitrile, its molecular cation, and its dimer dianion, generated by hydride abstraction or deprotonation, and crystallized, differ remarkably in their structures: the five-membered ring in the neutral compound is of (*Z*)-butadiene-type, whereas, in the tetrafluoroborate salt, a peripheric NCCCCCN⁺ cyanine distortion occurs and in the sodium derivatives, solvated by either one or two 1,2-dimethoxyethane molecules, a cyclopentadienyl anion is formed. The structural perturbations induced by changing molecular charges are rationalized by extensive MNDO calculations, which, on geometry optimization, reproduce the experimental structures and, in addition, provide charge distributions, further confirming the n_N/π and π/π interactions already recognizable from the structural parameters.

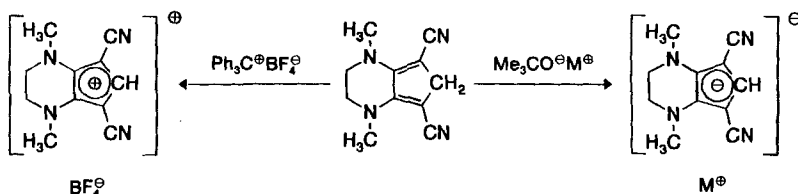
Einleitung. – Nur wenige cyclisch-konjugierte Carbomonocyclen gleicher Ringgröße und gleichen Substitutionsmusters erlauben sowohl ein Molekül-Kation als auch ein Molekül-Anion darzustellen. So sind von Cyclopentadien-Derivaten zwar zahlreiche 6π -Elektronenanionen als Alkalimetall-Salze [2] oder als Metallocene [3] bekannt, entsprechende 4π -Elektronenkationen dagegen kaum: Eine Suche in der *Cambridge Structural Database* findet als Kation-Salze nur 1,3-Bis(phenylamino)indenium-perchlorat [4] und 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-*s*-indacendylium-bis(1,1,3,3-tetracyanoprop-2-enid) [5]; die Strukturen der entsprechenden Anion-Salze fehlen jedoch. Eine 'CAS-on line'-Recherche ergibt zusätzlich: Aus Hexachlorocyclopentadien lässt sich durch Reduktion mit Thallium-Amalgam das Pentachlorocyclopentadienyl-Anion [6] darstellen und durch formale Oxidation mit Antimon-pentafluorid das Pentachlorocyclopentadienylum-Kation [7] mit niedrig liegendem Triplett-Zustand. Pentaphenylcyclopentadien reagiert mit Alkalimetallen zum Pentaphenylcyclopentadienyl-Anion [8] und Pentaphenylcyclopentandiol mit BF_3 in CH_2Cl_2 bei -60° zu unbeständigem Pentaphenylcyclopentadienylum-Kation [9] [10].

Gleichzeitige 'push-pull'-Substitution mit Donator- und Akzeptor-Gruppen kann die Beständigkeit von Cyclopentadienylum-Kationen steigern: So ist 1985 berichtet worden, dass sich 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1*H*-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril mit

¹⁾ 56. Mitteilung über 'Strukturen ladungsgestörter Moleküle und über Wechselwirkungen in Kristallen'; 55. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation S. N., Universität Frankfurt, 1994.

Schema 1



Trityl-tetrafluoroborat zu einem grünen Molekülkation-Salz und mit Alkalibutanolat oder Metallalkylen zu seinem gelben Molekülanion-Salz umsetzen lässt [11] (Schema 1).

Die Strukturen der Neutralverbindung sowie der Moleküliön-Salze sind nach CSD-Recherche (November 1993) auch heute, nahezu 10 Jahre später, noch unbekannt. Interesse an den unbekannten und vermutlich unterschiedlichen Struktur-Verzerrungen eines ungesättigten C-Fünfringes durch positive und negative Ladungen hat die nachfolgend vorgestellten Struktur-Bestimmungen stimuliert.

Einkristall-Struktur von 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril. – Die heterobicyclische Verbindung ist in dreistufiger Synthese aus Glutarsäuredinitril und Oxalsäure-diethylester zugänglich [11] [12]. Einkristalle lassen sich vorteilhaft durch isotherme Destillation von wasserfreiem MeCN in eine gesättigte Lösung der Verbindung in wasserfreiem CH_2Cl_2 als braune, transparente Quader züchten. Das Molekül kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Fig. 1). Wie ersichtlich, sind die Moleküle entlang der kristallographischen *a*-Achse so in 'Zick-Zack'-Stapeln gepackt (Fig. 1), dass jeweils einer der CN-Substituenten teilweise über dem Fünfring des Nachbarmoleküls liegt.

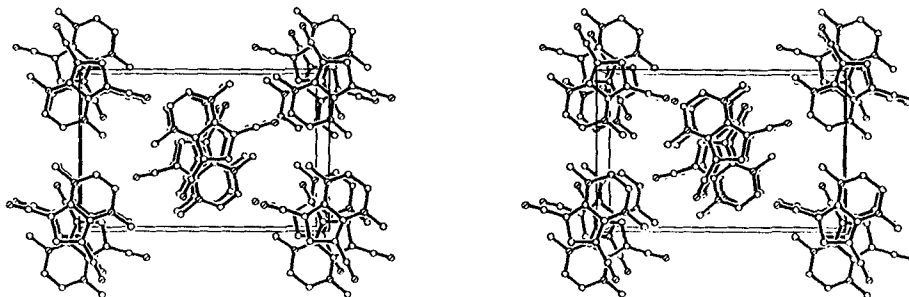
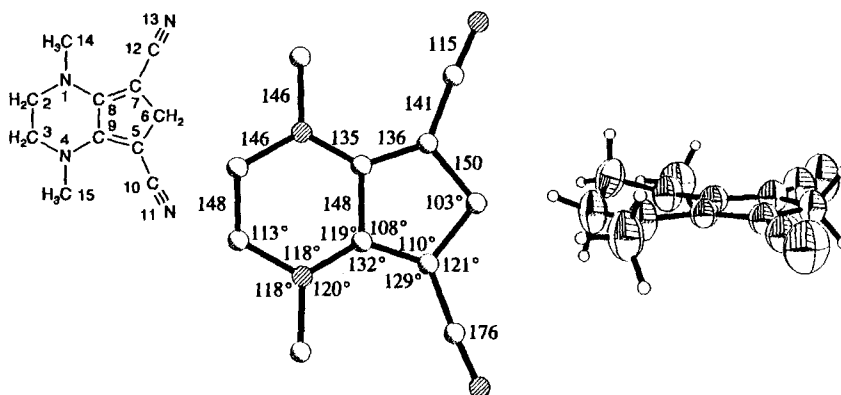


Fig. 1. Stereo-Darstellung der Einkristall-Struktur von 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril (orthorhombisch *Pnma*, *Z* = 4). Einheitszelle in *a*-Richtung (⊗ = N).

Die Stapel bilden in der kristallographischen (*b*, *c*)-Fläche eine Schicht-Struktur mit einem Schicht-Abstand von 352 pm aus. Zwischen den Einzelmolekülen finden sich keine kürzeren intermolekularen Kontakte.

Die Molekül-Struktur entspricht der Erwartung für ein *s-cis*-1,4-Dicyano-2,3-bis(dialkylamino)buta-1,3-dien (Schema 2; 50% thermische Ellipsoide; die angegebenen

Schema 2



Bindungsabstände und -winkel sind durch Mittelung kristallographisch unabhängiger Werte erhalten worden; das C-Zentrum C(3) ist in zwei Positionen ungeordnet (vgl. *Exper. Teil*). Die Winkelsumme im Fünfring beträgt 540° , die an den Amino-N-Zentren 356° . Die zentrale (C–C)-Bindung ist mit 148 pm *ca.* 2 pm länger als in vielen *s-cis*-Butadienen [13], ein Befund, der auf die nur geringe Störung durch das (Donator/Akzeptor)-Substitutionsmuster zurückzuführen sein könnte. Der Pyrazin-Ring weist eine 'envelope'-Konformation auf, in welcher die C(2/3)-Zentren 49 pm ausserhalb der durch alle anderen Zentren definierten Ebene liegen.

Einkristall-Struktur von 5,7-Dicyano-1,4-dimethyl-2,3-dihydro-1H-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat. – Hydrid-Abstraktion aus der Neutralverbindung mit Trityl-tetrafluoroborat in wasserfreiem CH_2Cl_2 (*Schema 1*) führt zum Molekülkation-Salz [11] [12] (vgl. *Exper. Teil*). Zur Einkristall-Züchtung bewährt sich die isotherme Destillation von wasserfreiem CH_2Cl_2 in eine gesättigte Lösung des Tetrafluoroborat-Salzes in wasserfreiem MeCN. Es wachsen dunkelgrüne Blättchen mit geeigneten Reflexprofilen.

5,7-Dicyano-1,4-dimethyl-2,3-dihydro-1H-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (*Fig. 2*). Die Molekül-Kationen und die Anionen BF_4^- wechseln sich entlang der kristallographischen zweizähligen Achse ab. Die Gesamtanordnung der Ionen im Kristall ist derjenigen in anorganischen Salzen wie beispielsweise NaCl insofern

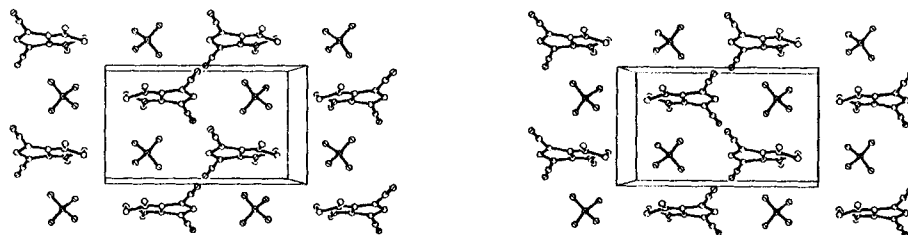
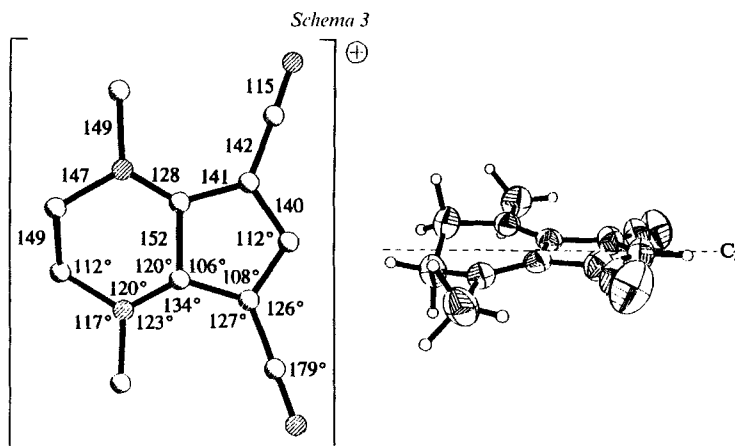


Fig. 2. Stereo-Darstellung der Einkristall-Struktur von 5,7-Dicyano-1,4-dimethyl-2,3-dihydro-1H-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat (orthorhombisch *Pbcn*, $Z = 4$). Einheitszelle in *c*-Richtung (● = B; ⊙ = N; ⊗ = F).

vergleichbar, als auch hier Anionen und Kationen jeweils oktaedrisch von Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung nicht erkennbar sind. Wie ersichtlich, stapeln sich Anionen und Kationen abwechselnd entlang der kristallographischen *a*-Achse (Fig. 2), und die kürzesten intermolekularen Abstände von 293 und 307 pm finden sich zwischen F-Zentren des Tetrafluoroborates und den Brückenkopf-C-Zentren der beiden Ringe (Fig. 2). Hierbei wird die *van-der-Waals*-Radiensumme $r_{\text{F}\ominus}^{\text{vdW}} + r_{\text{C}\pi}^{\text{vdW}} \approx 150 + 170 = 320$ pm [14] [15] bis zu 12% unterschritten und zusätzlich ein Kontakt C–(H)···F von 320 pm Länge zu einer der Me-Gruppen gebildet, welcher einer schwachen H-Brücken-Wechselwirkung entspricht.

Im Molekül-Kation, welches auf einer zweizähligen kristallographischen Achse liegt und C_2 -Symmetrie aufweist (Schema 3), weichen die Fünfring-C-Zentren um Torsionswinkel bis 8° von der Planarität ab und der Pyrazin-Ring besitzt wiederum (Schema 2) 'twist'-Konformation (Schema 3; 50% thermische Ellipsoide). Das einfach positiv geladene Kation unterscheidet sich von der Neutralverbindung vor allem durch bis zu 10 pm (!) veränderte Bindungslängen: Die vormaligen Fünfring-(C–C)-Bindungen zwischen den CN-Substituenten verkürzen sich von 150 auf 140 pm und die (C–N)-Bindungen von 135 um 7 pm auf 128 pm (!). Im Gegenzuge verlängert sich die 148 pm kurze (C–C)-Bindung zwischen Pyrazin- und Cyclopentadien-Ring um 4 pm auf 152 pm und die benachbarten Fünfring-(C–C)-Bindungen um 5 pm auf 141 pm (Schema 2 und 3).

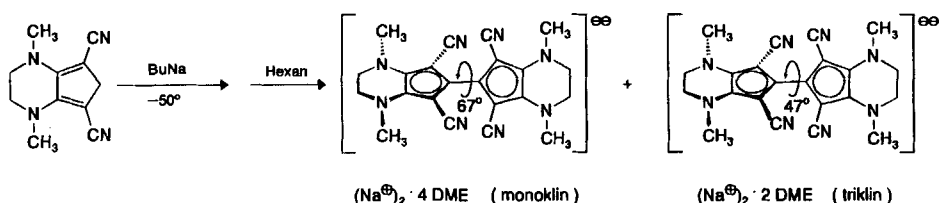


Dieser Ausgleich der peripheren Bindungen ($\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{N}$) $^\oplus$ entspricht einer kräftigen Cyanin-Störung [15–17] zu einem (7 Zentren/8 Elektronen)- π -System, welches zur Delokalisation der positiven Ladung dient. Hiermit sind auch die Winkel-Änderungen im Einklang, von denen der um 9° auf 112° aufgeweitete Fünfring-Winkel C(5)–C(6)–C(7) (Numerierung: Schema 2) und die um 5° auf 126° gestreckte Anordnung der CN-Substituenten hervorgehoben seien.

Deprotonierung von 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1*H*-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril. – Umsetzung der Neutralverbindung mit BuNa in wasserfreiem

1,2-Dimethoxyethan unter Ar bei -50° (vgl. *Exper. Teil*) führt zum Molekülanion-Salz (*Schema 4*). Überschichten der Lösung mit Hexan bei Raumtemperatur liefert ein Einkristall-Gemenge, welches nach den durchgeführten Struktur-Bestimmungen aus monoklinen Kristallen mit vier und triklinen Kristallen mit zwei Lösungsmittelmolekülen pro Formeleinheit besteht.

Schema 4



Die Strukturen der dimeren Anionen in den verschiedenen DME-Solvaten (*Schema 4*) unterscheiden sich vor allem durch die *Dieder*-Winkel von 67° und 47° zwischen den beiden Molekül-Hälften. Die für sterisch unbeeinflusste Molekül-Torsionen erforderliche Gitter(sublimations)energie ist nur gering [18–20] und legt daher als Ursache der verschiedenartigen Packungen nahe, dass die unterschiedliche Solvation der Na^\oplus -Gegenkationen mit ein oder zwei DME-Chelatliganden [21–23] bei der Kristallisation die wesentliche Rolle spielt [24].

Einkristall-Struktur von Dinatrium-5,7,5',7'-tetracyano-1,4,1',4'-tetramethyl-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro[6,6']bi(cyclopentapyrazinyl)diid-tetrakis(dimethoxyethan). – Im monoklinen Gitter der Raumgruppe $P2_1$, mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle stapeln sich die Dianionen entlang der kristallographischen b -Achse (*Fig. 3, a*) und werden in der (x,z) -Ebene durch Na^\oplus -Kationen und 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle zu Bändern verknüpft; in der (y,z) -Ebene ist eine 'zick-zack'-förmige Anordnung zu erkennen.

Die Na^\oplus -Kationen sind (stark) verzerrt oktaedrisch koordiniert teils von den Nitril-N-Zentren der beidseits benachbarten, CN-substituierten Heterocyclen und zusätzlich von den vier Ether-O-Zentren zweier DME-Solvat-Moleküle (*Fig. 3, b*). Die Kontakt-abstände $\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}$ liegen mit 238 bis 251 pm und die Kontaktabstände $\text{Na}^\oplus \cdots \text{N}$ mit 247 bis 254 pm jeweils im Erwartungsbereich für Na-organische Verbindungen [2].

Die Struktur einer Hälfte des dimeren Molekül-Anions zeigt sowohl gegenüber der Neutralverbindung als auch gegenüber dem Molekülkation-Salz erneut drastische Veränderungen. Begonnen sei mit dem Fünfring, welcher mit C,C-Bindungslängen zwischen 138 und 144 pm und übereinstimmenden Innenwinkeln von 108° nunmehr wie in Metalloenen [3] ein Cyclopentadienyl-Anion darstellt (*Schema 5*; 50% thermische Ellipsoide; die angegebenen Bindungsabstände und -winkel sind durch Mittelung kristallographisch unabhängiger Werte aus beiden Molekül-Dianionen erhalten worden). Die Deprotonierung der Neutralverbindung (*Schema 2*) bewirkt insbesondere eine um 10 pm (!) auf 138 pm verkürzte zentrale (C \cdots C)-Bindung zwischen beiden Ringen, 7 bis 8 pm verlängerte (N–C)-Bindungen und (C \cdots C)-Ringbindungen und ebenfalls um 10 pm (!) auf 140 pm verkürzte (C \cdots C)-Ringbindungen zwischen den CN-substituierten Zentren. Bemerkenswert ist auch die von 356° (*Schema 2*) auf 336° verringerte Winkelsumme um die

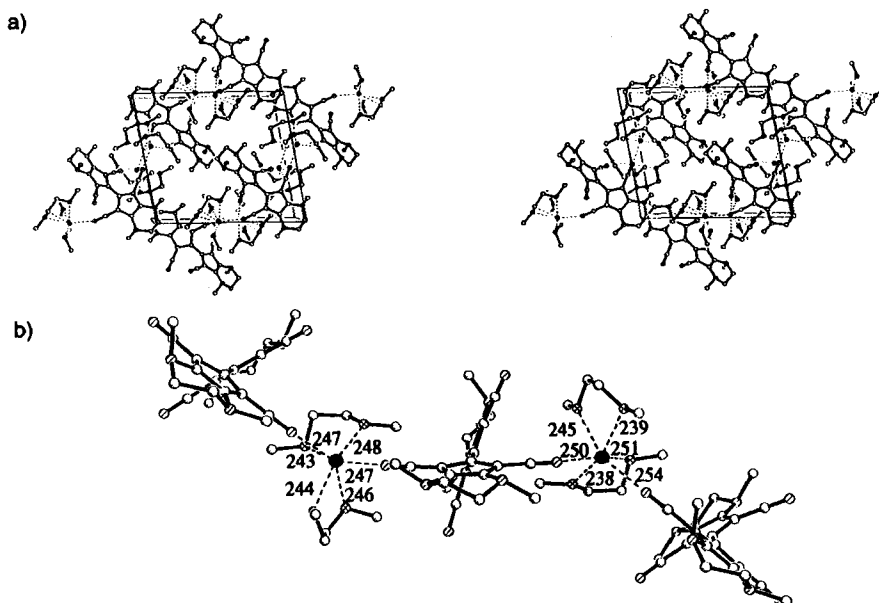


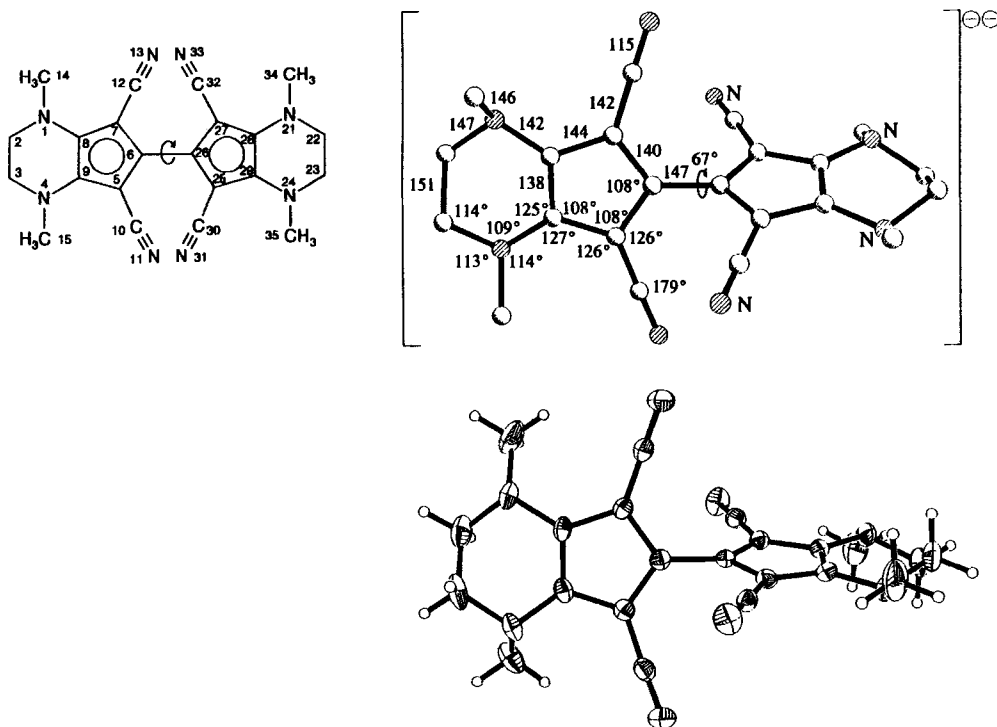
Fig. 3. Einkristall-Struktur von Dinatrium-5,7,5',7'-tetracyano-1,4,1',4'-tetramethyl-1,2,3,4,1',2',3,4'-octahydro[6,6']bi(cyclopentapyrazinyl)diid-tetrakis(dimethoxyethan) (monoklin $P2_1$, $Z = 2$). a) Stereo-Darstellung der Einheitszelle entlang der kristallographischen b -Achse und b) Ausschnitt mit Umgebung der Na⁺-Ionen (⊙ = N; ● = Na⁺).

Amin-N-Zentren, welche pyramidalen Pyrazin-N-Atomen entspricht. Gegenüber dem Molekül-Kation mit seiner peripheren NC₅N⁺-Cyaninkette (Schema 3) sind die Unterschiede weniger stark, denn vor allem die Fünfring-Strukturparameter sind bis auf die 152 pm lange zentrale Zwischenring-(C–C)-Bindung ähnlich. Ins Auge fallen des weiteren die 14 pm (!) längere (C=N→C–N)-Bindung und die um 24° auf 360° vergrösserten N-Winkelsummen der im Molekül-Kation völlig planaren Pyrazin-N-Atome.

Zusätzlich ist die – unerwartete – Verknüpfung der beiden Molekül-Hälften durch eine 147 pm lange, formale (C–C)-Bindung und der eine π -Delokalisation weitgehend unterbindende *Dieder*-Winkel von 67° zu diskutieren. Wiederum liegen – wie beispielsweise bei Ethen-Dianionen $R_2C^{\ominus}-\overset{\ominus}{C}CR_2$ (R = Ph [15] [25] oder CN [26]) oder bei Ethen-Dikationen $R_2C^{\oplus}-\overset{\oplus}{C}CR_2$ (R = Me₂N [15] [27]) mit formalen (C–C)-Bindungen von etwa 150 pm Länge und *Dieder*-Winkeln zwischen 56° und 90° – beidseitig jeweils Cyanin-Systeme mit 5 Zentren und 6 π -Elektronen vor [15].

Einkristall-Struktur von Dinatrium-5,7,5',7'-tetracyano-1,4,1',4'-tetramethyl-1,2,3,4,1',2',3,4'-octahydro[6,6']bi(cyclopentapyrazinyl)diid-bis(dimethoxyethan). – Das nur mit einem DME-Molekül pro Na⁺-Gegenkation unterschiedlich solvatisierte Kontaktionentripel (Schema 4) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekül-Dianionen stapeln sich im Gegensatz zum monoklinen Solvat-Kristall entlang der kristallographischen a -Achse (Fig. 4, a) und werden innerhalb dieser Stapel durch die zusätzlich DME-solvatisierten Na⁺-Gegenkationen zu unendlichen Bändern verknüpft (Fig. 4, b); in der (x,z)-Ebene bildet sich durch

Schema 5



Na^\oplus -Verknüpfung der Moleküldianion-Stapel untereinander eine komplizierte Schicht-Anordnung aus.

Die beiden Na^\oplus -Gegenkationen sind jeweils (stark) verzerrt oktaedrisch, jedoch unterschiedlich koordiniert: Eines der beiden unabhängigen Na^\oplus weist drei Kontakte $\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}$ von 237, 243 und 259 pm Länge zu zwei 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen und drei Kontakte $\text{Na}^\oplus \cdots \text{N}$ von 246, 246 und 259 pm Länge zu den N-Zentren der CN-Gruppen zweier Dianionen auf (Fig. 4, b: \odot). Das andere Na^\oplus (Fig. 4, b: \square) zeigt nur zwei DME-Solvatationskontakte $\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}$ von 234 und 284 pm Länge, zwei Kontakte $\text{Na}^\oplus \cdots \text{N}$ von 244 und 247 pm Länge zu den CN-Gruppen zweier verschiedener Dianionen und zwei weitere von 256 und 250 pm Länge zu einem dritten Dianion. Alle Kontaktabstände $\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}$ und $\text{Na}^\oplus \cdots \text{N}$ liegen wiederum im Erwartungsbereich für Na-organische Verbindungen [2]. Zusammenfassend ist festzustellen, dass beide DME-solvatisierten Dinatrium-Salze des dimeren Heterocyclen-Dianions (Schema 4) trotz der verschiedenartigen Na^\oplus -Koordinationssphären ähnliche Stapel-Anordnungen in ihren Schichtgittern bilden (Fig. 3 und 4, a) und hierdurch eine entscheidende Rolle des dimeren Molekül-Dianions bei der gemeinsamen Kristallisation (Schema 4) andeuten.

MNDO-Berechnungen für 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril und seine Molekül-Ionen ausgehend von den Struktur-Parametern. – Für eine gemeinsame Diskussion werden zunächst die wichtigsten Bindungslängen und

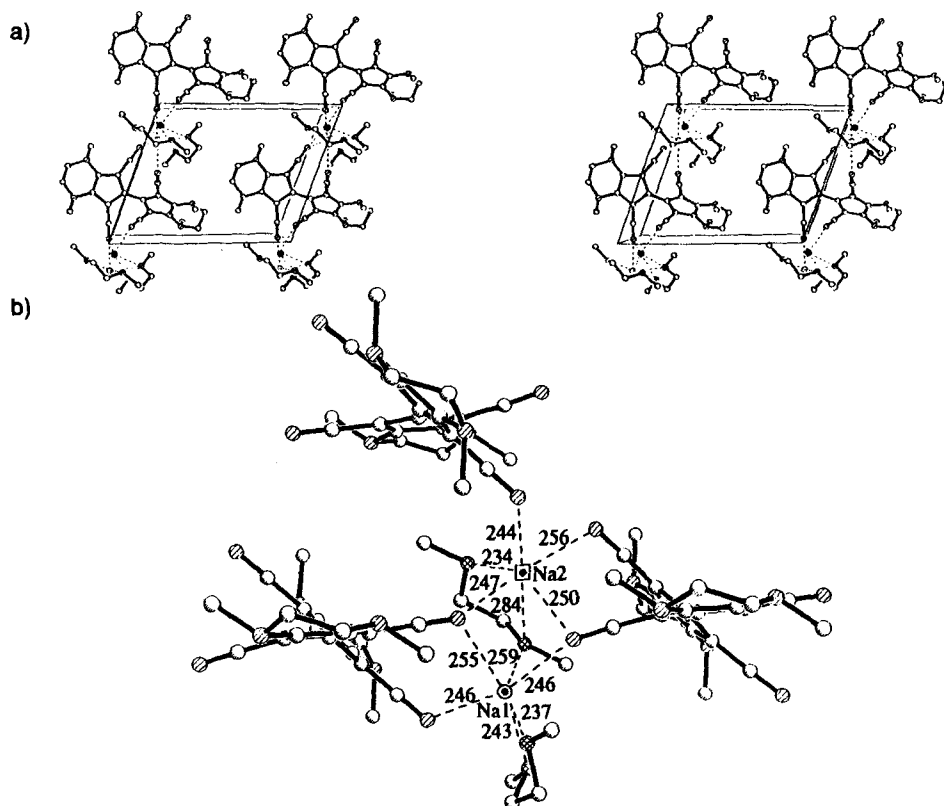


Fig. 4. Einkristall-Struktur von Dinatrium-5,7,5',7'-tetracyano-1,4,1',4'-tetramethyl-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro-[6,6']bi(cyclopentapyrazinyl)diid-bis(dimethoxyethan) (triklin $P\bar{1}$, $Z = 2$). a) Stereo-Darstellung der Einheitszelle entlang der kristallographischen c -Achse und b) Ausschnitt mit Umgebung der Na^+ -Ionen ($\odot = \text{O}$; $\otimes = \text{N}$; $\bullet = \text{Na}^+$).

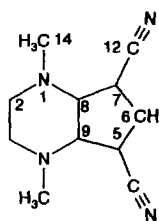
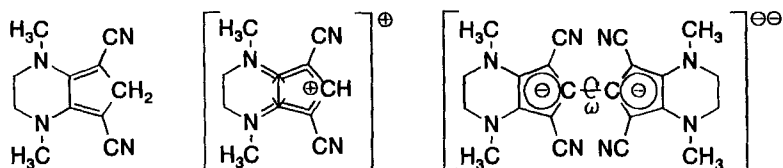


Tabelle. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel $^\circ$ von 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopenta-pyrazin-5,7-dicarbonitril M , seinem Molekulation M^+ und seinem dimeren Moleküldianion M_2^{2-} (Numerierung beginnend mit C(6) entgegen Uhrzeigersinn)

Bindung	M	M^+	M_2^{2-}
C(6)–C(7)	150	140	140
C(7)–C(8)	136	141	144
C(8)–N(1)	135	128	142
C(8)–C(9)	148	152	138

Winkel	M	M^+	M_2^{2-}
C(5)–C(6)–C(7)	103	112	108
C(6)–C(7)–C(8)	110	108	108
C(7)–C(8)–N(1)	132	134	127
C(7)–C(8)–C(9)	108	106	108
C(6)–C(7)–C(12)	120	125	126
C(8)–C(7)–C(12)	129	127	126
C(8)–N(1)–C(2)	118	120	109
C(8)–N(1)–C(14)	120	122	114
C(2)–N(1)–C(14)	118	117	113

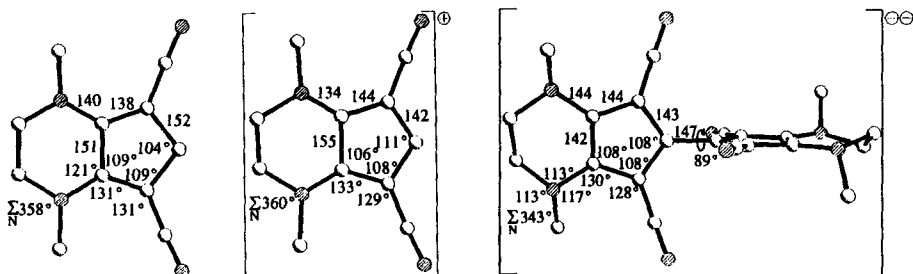
Schema 6



Bindungswinkel von Neutralverbindung (Schema 2), Molekül-Kation (Schema 3) und dimerem Molekül-Dianion (Schema 5) zusammengestellt (Tab.). Mit den Struktur-Parametern lassen sich Valenzstrichformeln für die drei unterschiedlich geladenen Heterocyclen zeichnen (Schema 6). Das 'push-pull'-substituierte 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1*H*-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril wird somit durch H^{\ominus} -Abspaltung in ein Molekül-Kation mit einer peripheren 7-Zentren/ 8π -Elektronen-Cyanin-Kette NC_3N^{\oplus} und durch Deprotonierung in ein dimeres Molekül-Dianion mit in den Fünfringen lokaliserten negativen Ladungen und Cyanin-Verzerrung um die aufgeweitete Ethen-(C–C)-Bindung sowie gegeneinander verdrillten Molekül-Hälften überführt.

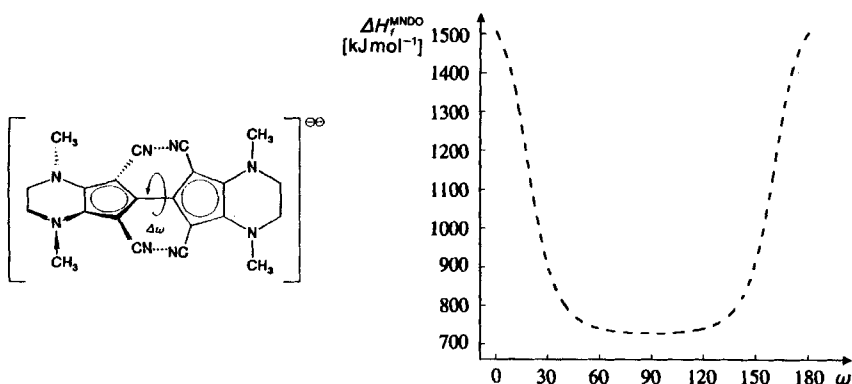
Die Molekül- und Molekülionen-Strukturen (Tab. und Schema 6) werden von geometrie-optimierten MNDO-Berechnungen [25] zufriedenstellend reproduziert (Schema 7; \odot : N). Insbesondere die geometrie-optimierten Fünfring-Strukturen stimmen sogar in Einzelheiten wie der Cyanin-Verzerrung des Molekül-Kations oder der Pyramidalisierung der Tetrahydropyrazin-N-Atome im Molekül-Dianion (Schema 7; N-Winkelsummen Σ_N) mit den experimentell bestimmten Struktur-Parametern überein (Tab.).

Schema 7



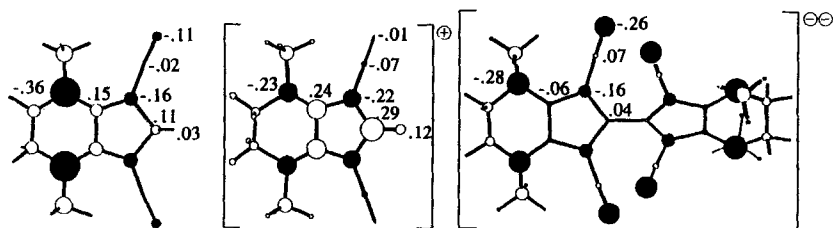
Wie ersichtlich liefert die MNDO-Geometrie-Optimierung des Molekül-Dianions, bei der intermolekulare Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben, zwei nahezu senkrecht aufeinander stehende Molekül-Hälften. Aus diesem Grunde wird die Rotationsbarriere durch Berechnung einer eindimensionalen Bildungsenthalpie-Hyperfläche in 10° -Schritten für unterschiedliche Verdrellungswinkel bei konstanten restlichen Strukturparametern abgeschätzt (Schema 8). Hierbei zeigt sich, dass für *Dieder*-Winkel zwischen 50° und 90° die MNDO-Bildungsenthalpie nur wenig verändert wird. Bei kleineren Verdrellungswinkeln sollten repulsive $(CN \cdots NC)$ -Kontakte innerhalb der *van-der-Waals*-Radiensumme für zwei N-Atome von etwa 300 pm [14] [15] resultieren, welche den steilen Anstieg der ΔH_f^{MNDO} -Kurve (Schema 8) qualitativ erläutern.

Schema 8



Zur weiteren Kennzeichnung von 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1*H*-cyclopentapirazin-5,7-dicarbonitril und seinen Molekül-Ionen, welche topologisch gleiche σ -Gerüste aufweisen, sind ausgehend von den Kristallstruktur-Daten zusätzlich die MNDO-Ladungsdichten (Schema 9) berechnet worden.

Schema 9



Wie ersichtlich zeigen trotz der unterschiedlichen Gesamtladungen die entlang der Untereinheiten N–C–C(CN)–C alternierenden Ladungsordnungen Ähnlichkeiten. Entsprechend der effektiven Kernladungen $Z_{\text{eff}}(\text{N}) \gg Z_{\text{eff}}(\text{C})$ [26] befinden sich die grössten negativen Ladungen an den N-Zentren der Tetrahydropyrazin-Ringe, welche auf den Fünfring als Dialkylamino-Donatoren wirken. Die ring-verbrückenden C-Zentren tragen positive Teilladungen. Diese Ladungsalternanz wird im Molekül-Kation beibehalten, und die vergleichbar grossen positiven und negativen Beträge entlang der (N–C–C–C–C–N)-Peripherie des Fünfringes repräsentieren die durch Strukturbestimmung aufgefundene drastische Cyanin-Verzerrung gegenüber dem Neutramolekül. Die grossen positiven Teilladungen an den Ringverknüpfungs-C-Zentren sind in Einklang mit der C,C-Bindungsstreckung auf 152 pm (Tab.). Auffällig ist auch, dass die CN-Gruppen im Molekül-Kation nahezu ungeladen sind. Im dimeren Molekül-Dianion dominiert trotz fortbestehender Ladungsalternanz die Cyclopentadienylanion-Ladung den Fünfring. Die hohe Ladungsdichte wird auch an den Tetrahydropyrazin- und CN-N-Zentren deutlich; dagegen werden die C,C-Brücken sowohl zwischen den Ringen als auch

zwischen den Molekül-Hälften teils als nahezu ungeladen berechnet. Insgesamt entsprechen die MNDO-Ladungsverteilungsmuster den Erwartungen für die auch aus den Strukturen (Schema 6) ablesbaren n_N/π und π/π -Wechselwirkungen.

Ausblick. – Die beim Strukturvergleich von 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril mit seinem Molekül-Kation und seinem Molekül-Anion ins Auge fallenden, extremen Molekül-Verzerrungen zur Cyanin-Kette NC_5N^\oplus und zum Cyclopentadienylanion C_5^\ominus regen ein Studium weiterer Beispiele [11] [15] an.

Unsere Untersuchungen sind von der A. Messer-Stiftung, dem Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert worden.

Experimenteller Teil

Dikalium-3,5-dicyanocyclopenta-2,5-dien-1,2-olat [12]. Einer Lsg. von 1,35 ml (10 mmol) Oxalsäure-diethylester in 40 ml H₂O-freiem THF werden unter Ar 2,24 g (20 mmol) *t*-BuOK und innerhalb von 10 min eine Lsg. von 0,96 ml (10 mmol) Glutarsäuredinitril in 10 ml H₂O-freiem THF hinzugefügt. Der bald ausfallende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und zunächst 3 d an Luft und schliesslich bei 10^{−2} mbar getrocknet: 2 g (89%) ockerfarbenes Pulver. IR: 2880s, 3090s (C–H); 2140s (C≡N); 1550s (C=C); 1300s (C–O).

1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril-dihydrochlorid [12]. Einer Lsg. von 2 g (8,9 mmol) Dikalium-3,5-dicyanocyclopenta-2,5-dien-1,2-diolat in 25 ml H₂O-freiem MeOH werden unter Ar portionsweise 1,44 g (8,9 mmol) *N,N'*-Dimethylethylendiamin-dihydrochlorid hinzugefügt und bei RT. 0,5 h gerührt. Der ausgefallene, hellgelbe Feststoff wird abfiltriert, mit MeOH sowie Et₂O gewaschen und bei 10^{−2} mbar getrocknet: 2 g (82%) hellgelbes Pulver. Schmp. 190–200° (unter Rot-Färbung). IR: 3000m (NH[⊕]); 2700–2860w (C–H); 2160s (C≡N); 1600s (C=C); 1550s (NH[⊕]).

1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril [12]. 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril-dihydrochlorid (2 g, 7,3 mmol) wird unter Ar in 25 ml 140° warmes Ethylenglykol eingetragen, 3 min bei dieser Temp. gerührt und rasch im Wasserbad gekühlt. Die hellen, braungrün gefärbten Nadeln werden abfiltriert, mit H₂O, *i*-PrOH und Et₂O gewaschen und bei 10^{−2} mbar getrocknet: 690 mg (48%) helle, braungrün gefärbte Nadeln. Schmp. 247° (Zers. [11]: 248°). IR: 2960–2860w (C–H); 2780vw (C–NH₃); 2170s (C≡N); 1600s (C=C). Anal. ber.: C 65,98, H 6,04, N 27,98; gef.: C 66,20, H 6,19, N 28,16.

Einkristall-Züchtung. In eine ges. Lsg. der Verbindung in H₂O-freiem CH₂Cl₂ wird langsam isotherm H₂O-freies MeCN eindestilliert. Innerhalb 5 d wachsen braune, transparente Quader mit für die Strukturbestimmung geeigneten Reflexprofilen.

Kristallstruktur-Bestimmung. C₁₁H₁₂N₄, hellbraune, transparente Quader, Kristallgrösse: 0,41 × 0,42 × 0,6 mm³, M.G. = 200,25, *a* = 982,30(4), *b* = 704,35(5), *c* = 1509,8(1) pm, *V* = 1044,6(2) · 10⁶ · pm³ (*T* = 293 K), $\rho_{\text{ber}} = 1,273 \text{ g cm}^{-3}$, orthorhombisch, *Pnma* (Nr. 62), *Z* = 4, CuK α -Strahlung, $\lambda = 154,184 \text{ pm}$, $\mu = 6,1 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer. 4344 Reflexe werden im Bereich 3° < 2 θ < 140° gemessen, davon 1073 unabhängige und 1069 unabhängige mit *I* > 0 σ (*I*). *R*_{int} = 0,028. Empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS). Strukturverfeinerung mit SDP. *R* = 0,046, *R*_w = 0,037 für 95 Parameter. Einheitswichtung. Restelektronendichte < 0,15 e/Å³. Die (C,N)-Lagen werden anisotrop verfeinert. Je eine H-Position der Me-Gruppen wird aus einer Differenz-Fourier-Analyse erhalten, die anderen H-Atome werden geometrisch ideal positioniert und nicht verfeinert. Sämtliche C- und N-Zentren bis auf C(3) sind auf einer kristallographischen Spiegelebene angeordnet. Da sich C(3) oberhalb dieser Spiegelebene befindet, ist dieses symmetriebedingt in zwei Positionen ungeordnet.

5,7-Dicyano-1,4-dimethyl-2,3-dihydro-1H-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat [12]. Eine Lsg. von 500 mg (2,5 mmol) 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril in 20 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ wird unter Ar mit einer Lsg. von 825 mg (2,5 mmol) Triphenylmethylum-tetrafluoroborat in 20 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ versetzt. Der sofort ausfallende dunkelgrüne, kristalline Niederschlag wird unter Schutzgas abfiltriert und bei 10^{−2} mbar getrocknet: 700 mg (98%) dunkelgrünes Pulver. Schmp. 159° (Zers.; [11]: 160°).

Einkristall-Züchtung. Durch isotherme Destillation von H₂O-freiem CH₂Cl₂ in eine ges. Lsg. des Molekülkation-Salzes in H₂O-freiem MeCN gelingt es innerhalb 3 d dunkelgrüne Blättchen mit zur Struktur-Bestimmung geeignetem Reflexprofil zu züchten. Vorsicht: In Lsg. ist die Verbindung extrem feuchtigkeits- und luftempfindlich und zersetzt sich sehr leicht unter Violett-Färbung; in trockenem Zustand können die Kristalle dagegen unzersetzt gelagert werden.

Kristallstruktur-Bestimmung. C₁₁H₁₁N₄BF₄, dunkelgrüne Blättchen, Kristallgrösse: 0,02 × 0,55 × 0,95 mm³, M.G. = 286,04, *a* = 1317,2(2), *b* = 1284,8(1), *c* = 754,67(7) pm, *V* = 1277,2(4) · 10⁶ · pm³ (*T* = 293 K), $\rho_{\text{ber}} = 1,487 \text{ g cm}^{-3}$, orthorhombisch, *Pbcn* (Nr. 60), *Z* = 4, CuK α -Strahlung, $\lambda = 154,184 \text{ pm}$, $\mu = 11,4 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer. 2169 Reflexe werden im Bereich 3° < 2 θ < 120° gemessen, davon 956 unabhängige und 943 unabhängige mit *I* > 0 σ (*I*). *R*_{int} = 0,02. Empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS). Strukturverfeinerung mit SDP. *R* = 0,071, *R*_w = 0,067 für 93 Parameter. Einheitswichtung. Restelektronendichte < 0,41 e/Å³ im Bereich der Tetrafluoroborat-Gruppen. Die (B,C,N,O)-Lagen wurden anisotrop verfeinert; die H-Zentren werden geometrisch ideal positioniert und nicht verfeinert.

Dinatrium-5,7,5',7'-tetracyano-1,4,1',4'-tetramethyl-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro[6,6']bi(cyclopentapyrazinyl)diid. In ein Schlenk-Gefäss werden unter Ar 145 mg (1,8 mmol) BuNa vorgelegt und mit flüssigem N₂ gekühlt. Bei 10⁻² mbar werden 15 ml H₂O-freies Dimethoxyethan einkondensiert und anschliessend 300 mg (1,5 mmol) 1,4-Dimethyl-2,3,4,6-tetrahydro-1H-cyclopentapyrazin-5,7-dicarbonitril hinzugefügt. Nach Entfernen des Kältebades wird unter kräftigem Rühren auf 5° erwärmt, wobei Gas-Entwicklung sowie Gelb-Färbung eintritt. Das Reaktionsgefäss wird 3 d bei 4° gelagert und dann auf RT. erwärmt: Die Mischung ist jetzt braunrot gefärbt.

Einkristall-Züchtung orangegelb gefärbter Quader gelingt bei RT. durch mehrfaches Übersichten der Mischung mit H₂O-freiem Hexan. Visuell ununterscheidbar kristallisieren gleichzeitig das monokline Dinatrium-Salz des Molekül-Dianions, die beide extrem luftempfindlich sind.

Kristallstruktur-Bestimmung von Dinatrium-5,7,5',7'-tetracyano-1,4,1',4'-tetramethyl-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro[6,6']bi(cyclopentapyrazinyl)diid-tetrakis(dimethoxyethan). C₂₂H₂₀N₈Na₂ · 4 C₄H₈O₂, schwarze Blöcke, Kristallgrösse: 0,4 × 0,3 × 0,3 mm³, M.G. = 802,92, *a* = 1272,1(1), *b* = 1212,7(2), *c* = 1449,0(2) pm, $\beta = 106,09(1)^\circ$, *V* = 2200,77 · 10⁶ · pm³ (*T* = 200 ± 0,5 K), $\rho_{\text{ber}} = 1,212 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, *P2*₁ (Nr. 4), *Z* = 2, MoK α -Strahlung, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, $\mu = 0,1 \text{ mm}^{-1}$. STOE-AED-II-4-Kreis-Diffraktometer. 5210 Reflexe werden im Bereich 3° < 2 θ < 53° gemessen und alle 5037 unabhängigen zur Strukturverfeinerung verwendet. *R*_{int} = 0,0148; Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL PLUS). Strukturverfeinerung gegen *F*² (SHELXL-93). *R*₁ = 0,0316 für 3548 *F*_o > 4 σ (*F*_o). *WR2* = 0,0866 für 506 Parameter und 5037 Reflexe. *W* = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0,0391 \cdot P)^2 + 0,38 \cdot P$], GOOF = 1,024, 'shift/error' ≤ 0,001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte 0,19–0,16 e/Å³. Die (C,N,O,Na)-Lagen werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Eine hiermit durchgeführte Differenz-Fourier-Analyse lässt alle H-Positionen erkennen. Diese werden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert. Die Auslenkungsparameter für CH₂-H-Zentren wurden auf den 1,2fachen, die für Me-H-Zentren auf den 1,5fachen Wert des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des jeweils gebundenen Schweratoms gesetzt. Die absolute Struktur konnte nicht bestimmt werden. Die Fixierung des Ursprunges wurde nach der Methode von Flack und Schwarzenbach [27] vorgenommen. Hierbei wird der Schwerpunkt des Moleküls festgehalten.

Kristallstruktur-Bestimmung von Dinatrium-5,7,5',7'-tetracyano-1,4,1',4'-tetramethyl-1,2,3,4,1',2',3',4'-octahydro[6,6']bi(cyclopentapyrazinyl)diid-bis(dimethoxyethan). C₂₂H₂₀N₈Na₂ · 2 C₄H₈O₂, schwarze Blöcke, Kristallgrösse: 0,2 × 0,3 × 0,3 mm³, M.G. = 622,68, *a* = 1022,1(2), *b* = 1278,9(2), *c* = 1439,6(3) pm, $\alpha = 101,65(1)^\circ$, $\beta = 96,19(1)^\circ$, $\gamma = 108,25(1)^\circ$, *V* = 1720,46 · 10⁶ · pm³ (*T* = 200 ± 0,5 K), $\rho_{\text{ber}} = 1,202 \text{ g cm}^{-3}$, triklin, *P*-1 (Nr. 2), *Z* = 2, MoK α -Strahlung, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, $\mu = 0,1 \text{ mm}^{-1}$. STOE-AED-II-4-Kreis-Diffraktometer. 3815 Reflexe werden im Bereich 3° < 2 θ < 43° gemessen und 3813 unabhängige zur Strukturverfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL PLUS). Strukturverfeinerung gegen *F*² (SHELXL-93). *R*₁ = 0,0429 für 3257 *F*_o > 4 σ (*F*_o). *WR2* = 0,1163 für 398 Parameter und 3813 Reflexe. *W* = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0,0469 \cdot P)^2 + 1,96 \cdot P$], GOOF = 1,053, 'shift/error' ≤ 0,001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte 0,46/–0,44 e/Å³. Die (C,N,O,Na)-Lagen werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Eine hiermit durchgeführte Differenz-Fourier-Analyse lässt alle H-Positionen erkennen. Diese werden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert. Die Auslenkungsparameter für CH₂-H-Atome wurden auf den 1,2fachen, die für Me-H-Zentren auf den 1,5fachen Wert des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des jeweils gebundenen Schweratoms gesetzt. Während der Da-

tensammlung verlieren 4 Standardreflexe rund 20 % ihrer Intensität; es musste daher eine lineare Korrektur vorgenommen werden.

MNDO-Rechnungen [25] sind mit dem Programm AMPAC/SCAMP von *M. J. S. Dewar* auf der *IBM RISC 6000-320* des Arbeitskreises durchgeführt worden. Ladungsdichteberechnungen werden ausgehend von den Kristallstruktur-Daten mit idealisierten (C–H)-Bindungslängen von 109 pm durchgeführt. Für die Optimierungen der Molekül-Geometrien werden unterschiedliche Startgeometrien sowie die Kristallstruktur-Daten verwendet. Der Vergleich der Resultate lässt eine Abhängigkeit von Startgeometrien nicht erkennen. Die Rotationsbarriere des dimeren Dianions wird ausgehend von Kristallstruktur-Daten mit (C–H)-Bindungslängen von 109 pm in 10°-Schritten unter sonst unveränderter Molekül-Struktur berechnet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, C. Näther, H. Rauschenbach, Z. Havlas, J. W. Bats, E. Fanghänel, T. Palmer, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El.*, im Druck.
- [2] Vgl. z.B. H. Bock, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 631; *ibid. Int. Ed.* **1977**, 16, 613.
- [3] C. Elschenbroich, A. Salzer, 'Organometallchemie', B. G. Teubner, Stuttgart, 1986 und dort zit. Lit.; vgl. auch C. Schade, P. v. Rague-Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 27, 169; vgl. auch W. Setzer, P. v. Rague-Schleyer, *ibid.* **1985**, 24, 353 und dort zit. Lit.
- [4] G. Ferguson, M. Parvez, D. Lloyd, D. Marshall, D. Potter, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, 42, 912.
- [5] R. Gompfer, K. Polborn, C. Seifer, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 318; *ibid. Int. Ed.* **1991**, 30, 332.
- [6] G. Wulfsberg, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6069.
- [7] R. Breslow, R. Hill, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5349.
- [8] R. Zhang, M. Tsutsui, D. E. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 109.
- [9] R. Breslow, H. W. Chang, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2033.
- [10] W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 788.
- [11] R. Gompfer, T. Gessner, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 996; *ibid. Int. Ed.* **1985**, 24, 982; vgl. die Zusammenfassung: R. Gompfer, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1492; *ibid. Int. Ed.* **1988**, 27, 1492.
- [12] T. Gessner, Dissertation 1986, Universität München.
- [13] 'Structure Correlation', Eds. H.-B. Bürgi und J. D. Dunitz, VCH, Weinheim, 1994, Vol. 2, Appendix A, S. 751f.
- [14] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [15] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *ibid. Int. Ed.* **1992**, 31, 550 und dort zit. Lit.
- [16] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1029; *ibid. Int. Ed.* **1966**, 5, 984 und zit. Lit.
- [17] J. Fabian, A. Mehlhorn, *Theor. Chim. Acta* **1975**, 36, 351.
- [18] J. Bernstein, 'Conformational Polymorphism', in 'Organic Solid State Chemistry', Ed. G. R. Desiraju, Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 471 und dort zit. Lit.
- [19] G. R. Desiraju, in 'Crystal Engineering', Material Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 285 und zit. Lit.
- [20] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1823; *ibid. Int. Ed.* **1993**, 32, 1755.
- [21] H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1944**, 240, 155.
- [22] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 931; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, 875 und dort zit. Lit.
- [23] H. Bock, A. John, C. Näther, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 41.
- [24] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6907.
- [25] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
- [26] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1659; *ibid. Int. Ed.* **1989**, 28, 1627.
- [27] H. D. Flack, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1988**, 44, 499.