

- [1] a) H. Kunz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 297–311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 294–308; b) H. Paulsen, *ibid.* **1990**, *102*, 851–867 bzw. **1990**, *29*, 823–839.
- [2] J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1980**, *37*, 157–223.
- [3] a) J. L. Winkelhake, *Glycoconjugate J.* **1991**, *8*, 381–386; b) T. A. Springer, *Nature* **1990**, *346*, 425–434.
- [4] I. Brockhausen, G. Möller, G. Merz, K. Adermann, H. Paulsen, *Biochemistry* **1990**, *29*, 10206–10212.
- [5] a) H. Paulsen, G. Merz, U. Weichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1365–1367; b) H. Paulsen, G. Merz, S. Peters, U. Weichert, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1165–1173; c) B. Lüning, T. Norberg, C. Rivera-Baeza, T. Tejbrant, *Glycoconjugate J.* **1991**, *8*, 450–455; d) E. Bardaji, J. L. Torres, P. Clapés, F. Albericio, G. Barany, R. E. Rodriguez, M. P. Sacristán, G. Valencia, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 1755–1759; e) F. Filira, L. Biondi, F. Cavaggioni, B. Scolaro, R. Rocchi, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1990**, *36*, 86–96; f) F. Filira, L. Biondi, B. Scolaro, M. T. Foffani, S. Mammi, E. Peggion, R. Rocchi, *Int. J. Biol. Macromol.* **1990**, *12*, 41–49.
- [6] H. Paulsen, K. Adermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 751–769.
- [7] a) M. Meldal, K. J. Jensen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 483–485; b) A. M. Jansson, M. Meldal, K. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6991–6994; c) M. Meldal, K. Bock, *ibid.* **1990**, *31*, 6987–6990; d) K. J. Jensen, M. Meldal, K. Bock, *Peptides* **1991**, Proc. 12th Am. Pept. Symp., im Druck.
- [8] S. Peters, T. Bielfeldt, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5067–5070.
- [9] H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 184–201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 155–173.
- [10] H. Paulsen, A. Richter, V. Sinnwell, W. Stenzel, *Carbohydr. Res.* **1978**, *64*, 339–364.
- [11] I. Schön, C. Kisfaludy, *Synthesis* **1986**, 303–305.
- [12] 4:  $[\alpha]_D^{22} = +39.8$  ( $c = 1.0$  in Chloroform);  $F_p = 78^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $27^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 7.58$ – $7.14$  (4 m, 8 H; Aren-H), 5.96 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H; Thr-NH), 5.59 (dd, 1 H; H4), 5.48 (dd,  $^3J(3,4) = 3.0$  Hz, 1 H; H3), 5.02 (d,  $^3J(1,2) = 3.5$  Hz, 1 H; H1), 4.72 (m, 1 H; Thr-CH $\alpha$ ), 4.48 (dd,  $^2J = 10.5$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H; Fmoc-CH $\beta$ -a), 4.37 (dd,  $^3J = 3.5$  Hz, 1 H; Fmoc-CH $\beta$ -b), 4.24 (m, 1 H; Thr-CH $\beta$ ), 4.15–3.98 (m, 4 H; Fmoc-CH, H5, 2  $\times$  H6), 3.62 (dd,  $^3J(2,3) = 11.0$  Hz, 1 H; H2), 1.72, 1.66 (2 s, 9 H; 3  $\times$  COCH<sub>3</sub>), 1.13 (d,  $^3J = 6.5$  Hz, 3 H; Thr-CH $\gamma$ ). FAB-MS:  $m/z$  821.2 ( $M + 1$ ) (ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_{12}$ :  $M_r = 820.2$ ). – 5:  $[\alpha]_D^{22} = +77.8$  ( $c = 1.0$  in Chloroform);  $F_p = 73^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 7.78$ –7.29 (4 m, 8 H; Aren-H), 6.03 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H; Ser-NH), 5.46 (dd, 1 H; H4), 5.31 (dd,  $^3J(3,4) = 3.0$  Hz, 1 H; H3), 5.01 (d,  $^3J(1,2) = 3.6$  Hz, 1 H; H1), 4.96 (m, 1 H; Ser-CH $\alpha$ ), 4.48 (m, 2 H; Fmoc-CH<sub>2</sub>), 4.34 (dd,  $^2J = 11.2$  Hz,  $^3J = 3.4$  Hz, 1 H; Ser-CH $\beta$ -a), 4.26 (t, 1 H; Fmoc-CH), 4.18 (t, 1 H; H5), 4.10 (dd,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H; Ser-CH $\beta$ -b), 4.08 (dd,  $^2J(6a,b) = 11.0$  Hz,  $^3J(5,6a) = 6.0$  Hz, 1 H; H6a), 4.03 (dd,  $^3J(5,6b) = 7.6$  Hz, 1 H; H6b), 3.72 (dd,  $^3J(2,3) = 11.0$  Hz, 1 H; H2), 2.16, 2.07, 1.98 (3 s, 9 H, 3  $\times$  COCH<sub>3</sub>). FAB-MS:  $m/z$  807.3 ( $M + 1$ ) (ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_{12}$ :  $M_r = 806.2$ ).
- [13] E. Atherton, C. J. Logan, R. C. Sheppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 538–546.
- [14] a) F. Albericio, N. Kneib-Cordonier, S. Biancalana, L. Gera, R. J. Masada, D. Hudson, G. Barany, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3730–3743; b) H. Dür, A. G. Beck-Sickinger, G. Schnorrenberg, W. Rapp, G. Jung, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *38*, 146–153.
- [15] P. Schultheiß-Reimann, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 62.
- [16] E. Atherton, J. L. Holder, M. Meldal, R. C. Sheppard, R. M. Valerio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2887–2894.
- [17] L. R. Cameron, J. L. Holder, M. Meldal, R. C. Sheppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2895–2901.
- [18] a) H. Kunz, H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 618–622; b) H. Kunz, S. Birnbach, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 354–355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 360.
- [19] S. Peters, T. Bielfeldt, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, im Druck.
- [20] a) A. Holm, M. Meldal, *Peptides 1988* (Hrsg.: G. Jung, E. Bayer), Proc. 20th Eur. Pept. Symp. de Gruyter, Berlin, **1989**, S. 208–210; b) A. Dryland, R. C. Sheppard, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 859–876.
- [21] Die Ausbeute bezieht sich auf den Belegungsgrad des Harzes und den Anknüpfungsgrad der ersten Aminosäure. Beides wurde durch quantitative Aminosäureanalyse mit Nle als internem Standard bestimmt.
- [22] 14:  $[\alpha]_D^{22} = +113.7$  ( $c = 1.0$  in Wasser); FAB-MS:  $m/z$  1893.9 ( $M + 1$ ) (ber. für  $\text{C}_{77}\text{H}_{132}\text{N}_{14}\text{O}_{40}$ :  $M_r = 1892.9$ ).
- [23] J. R. Gum, J. C. Byrd, J. W. Micks, N. W. Toribara, D. T. A. Lampert, Y. S. Kim, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 6480–6487.

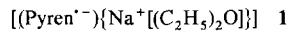
## Die Kristallstruktur von $\{(\text{Pyren}^-)\{\text{Na}^+[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\}\}$ : ein Modell für stapelförmige Radikal-anionensalze \*\*

Von Wolfgang Jost, Martin Adam, Volker Enkelmann und Klaus Müllen\*

Die Beschreibung der durch Reduktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Ionen anhand ihrer Kristallstrukturen beschränkt sich zumeist auf diamagnetische Spezies<sup>[1–3]</sup>. Strukturen paramagnetischer Radikal-anionen<sup>[4–6]</sup> sind kaum bekannt, intensiv untersucht wurden dagegen die durch Elektrokristallisation leicht zugänglichen Radikalkationensalze<sup>[7]</sup> aromatischer Kohlenwasserstoffe. Letztere bilden elektrisch leitfähige Einkristalle mit Stapelstrukturen und dienen, weil der Ladungstransport in Richtung der Stapelachse erfolgt, als Modelle für eindimensionale elektrische Leiter. Bei unserer Suche nach entsprechenden Radikalionsalzen haben wir nun die Titelverbindung hergestellt und ihre Kristallstruktur aufgeklärt.

Reduziert man 202 mg Pyren ( $10^{-3}$  mol) in 20 mL Ether mit Natrium, so erhält man bei 193 K nach zwölf Stunden eine tiefrote Lösung, die nadelförmige Kristalle enthält. Diese Lösung wird auf 298 K erwärmt und dann über einen Zeitraum von 24 Stunden auf 253 K abgekühlt. Dabei bilden sich dunkle, metallisch-glänzende Kristalle, die unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur stabil sind.

Die Kristallstrukturanalyse beweist die Formel **1**<sup>[8]</sup>. Wie in Abbildung 1 gezeigt, bildet sich eine Stapelstruktur, in der



die Pyreneinheiten entlang der  $a$ -Achse in einem Winkel von 59.6(3) $^\circ$  gegeneinander verkippt sind. In dem dadurch gebil-

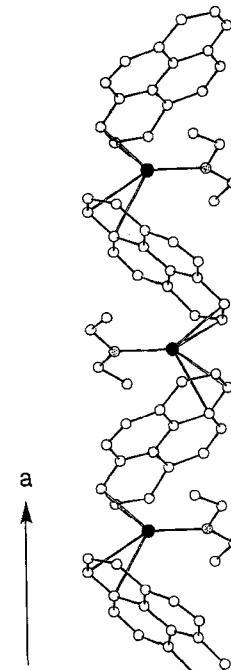


Abb. 1. Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **1**. Gezeigt ist die Stapelung der Pyreneinheiten entlang der  $a$ -Achse. Natrium-Ionen als schwarze, O-Atome als punktierte und C-Atome als weiße Kugeln dargestellt. Abstände und Winkel siehe Text.

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. W. Jost, Dipl.-Chem. M. Adam, Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

deten Hohlraum befindet sich das Natriumkation, das zum Sauerstoffatom des Ethermoleküls in einem Abstand von 2.24(1) Å koordiniert ist. Annähernd symmetrisch zu dieser Bindung werden Kontakte mit Abständen zwischen 2.62(2) Å und 2.79(2) Å zu jeweils zwei benachbarten Pyren-einheiten beobachtet. Die kürzesten Abstände treten bezeichnenderweise zwischen Gegenkation und denjenigen Pyren-C-Atomen auf, die der ESR-spektroskopischen Charakterisierung des Pyren-Radikalions zufolge die höchsten Spindichten<sup>[9]</sup> aufweisen.

Diese Struktur lässt sich als ein „polymeres“ Kontaktionenpaar mit Zickzack-Anordnung der  $\pi$ -Elektronensysteme beschreiben. Dabei koordiniert ein Natrium-Ion an jeweils zwei benachbarte Pyrenringe und ist mit nur einem Ethermolekül bemerkenswert wenig solvatisiert. Das Magnesiumderivat eines Anthracen-Radikalions<sup>[4]</sup> ist dagegen aus monomeren Kontaktionenpaaren mit drei Solvensmolekülen und einer Anthracenideinheit aufgebaut. Eine „polymere“ Anionenstruktur wurde für das diamagnetische Natriumfluorenid-Bis(tetramethylendiamin) beschrieben, dessen Zickzack-Aggregation jedoch durch den Chelat-Effekt der Stickstoffbase<sup>[10, 11]</sup> stabilisiert wird. Die vorliegende Radikalionenstruktur ist somit präzedenzlos.

Ein Vergleich zwischen den Kristallstrukturen des Pyren-Radikalions und der Pyren-Radikalkationen<sup>[7]</sup> zeigt, daß beide Salze „polymere“ Stapelstrukturen bilden; während jedoch im ersten Fall jede Pyreneinheit einfach geladen ist, liegen in letzteren „gemischte Valenzen“ vor, wobei eine Ladung über mehrere Einheiten verteilt ist, so daß eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger möglich wird. Benachbarte Ringe in den Stapeln der Radikalkationensalze sind in sehr engen Abständen von etwa 3.2–3.3 Å zueinander angeordnet, wobei die Kohlenstoffatome mit höchster Ladungsdichte in direktem Kontakt stehen.

In 1 kommt eine direkte Orbitalüberlappung der Pyrenbausteine nicht zustande, was zwangsläufig auf die bekannte Neigung der kleinen Alkalimetall-Gegenionen zur Überlappung mit konjugierten anionischen Systemen<sup>[12]</sup> sowie auf die Coulomb-Abstoßung der  $\pi$ -Elektronensysteme untereinander zurückzuführen ist. Ein eventueller Ladungstransport wird somit durch erhebliche Coulomb-Effekte beeinträchtigt, und eine elektrische Leitfähigkeit ist in solchen Strukturen nicht zu erwarten.

Eingegangen am 14. Februar 1992 [Z 5190]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 141462-76-2; Pyren, 129-00-0.

- [1] K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603–646.
- [2] M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *146*, 101–169.
- [3] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) *ibid.* **1987**, *27*, 169–278.
- [4] In 1,4-Dimethylantracenmagnesium-Tris(tetrahydrofuran) liegt ein Kontaktionenpaar vor: B. Bogdanovic, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 972–974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 960–962.
- [5] In [(Fluoren-1<sup>+</sup>) $\text{Na}^+(\text{dme})_2\text{]}_2$  existiert ein dimeres Kontaktionenpaar eines heteroatomsubstituierten Arens: H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goessmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1125–1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1067–1069.
- [6] In [(Biphenyl-1<sup>+</sup>)(M<sub>solv</sub><sup>+</sup>)] (M = Na, K, Rb) ist das Gegenion vollständig von Polyether umhüllt: a) J. J. Mooij, A. A. K. Klaasen, E. De Boer, H. M. L. Degens, T. E. M. van der Hark, J. H. Noordik, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 680–685; b) J. H. Noordik, J. Schreuers, E. De Boer, R. O. Goud, J. J. Mooij, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1105–1110; c) J. H. Noordik, P. T. Beurskens, T. E. M. van der Hark, J. N. M. Smits, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 621–624.
- [7] V. Enkelmann in *Polymeric Aromatic Compounds* (Hrsg.: L. B. Ebert) (*Adv. Chem. Ser.* **1988**, *217*, 177–200).
- [8] Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ ), C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ONa, orthorhomatische Kristalle der Raumgruppe Pna<sub>2</sub><sub>1</sub>,  $a = 13.689(2)$ ,  $b = 15.120(4)$ ,  $c = 7.829(2) \text{ \AA}$ ,  $V =$

1620.4 Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 195 \text{ K}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.227 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 7.77 \text{ cm}^{-1}$ , 1217 Reflexe, davon 623 beobachtet ( $I > 3\sigma(I)$ ). Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (MULTAN). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Im letzten Full-matrix-Verfeinerungscyclus wurden die berechneten H-Atome im „riding mode“ mit isotropen Temperaturkoeffizienten, C, Na und O mit anisotropen Temperaturkoeffizienten versehen ( $R = 0.089$ ,  $R_w = 0.088$  für  $w = 1$  und 199 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56294, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] C. Schnieders, K. Müllen, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1701–1711.
- [10] S. Corbelin, J. Kopf, W. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2417–2422.
- [11] Eine Struktur analogie zum „Perimetersystem“ (siehe Lit. [10]) weist das „lineare“ 1,3-Diphenylallylithium-Diethylether auf: G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 84–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 104–105.
- [12] G. D. Stucky in *Polyamine-Chelated Alkali Metal Compounds* (Hrsg.: A. W. Langer) (*Adv. Chem. Ser.* **1974**, *130*, Kap. 3).

## Die Pyrolyse von Tetranitromethan in der Gasphase\*\*

Von Hans Bock\* und László Zanathy

C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, eine farblose Flüssigkeit mit Siedepunkt 126 °C, enthält über 65 Gew.-% Sauerstoff und ist damit eines der sauerstoffreichsten Methan-Derivate. Außer seiner Anwendung als Nitrierungsreagens<sup>[1a]</sup> dient es daher als Zusatz zu Treib- und Sprengstoffen<sup>[1b, c]</sup>. Aus diesem Grunde haben wir uns für seine thermische Zersetzung in der Gasphase<sup>[2]</sup> interessiert, die sich wie bei anderen Verbindungen mit Explosionsneigung, z.B. Alkylaziden<sup>[3a]</sup>, Diazoalkanen<sup>[3b, c]</sup> oder sogar dem schlagempfindlichen S<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>[3d]</sup>, unter annähernd unimolekularen Bedingungen mit photoelektronen(PE)-spektroskopischer Gasphasen-Analytik<sup>[3e]</sup> gefahrlos untersuchen läßt (Abb. 1).

Im Ionisationsmuster von C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, welches nach einer Elektronenbeugungsanalyse in der Gasphase eine Struktur mit der seltenen Symmetrie S<sub>4</sub> aufweist<sup>[4a]</sup> (vgl. Abb. 1 oben links), sind sechs Banden mit Maxima bei 12.6, 13.3, 14.32, 17.6 und 18.6 eV im Intensitätsverhältnis 4:6:1:1:4:4 zu erkennen. Diese lassen sich durch Koopmans'-Korrelation, IE<sub>n</sub><sup>v</sup> = −ε<sub>f</sub><sup>AM1</sup>, mit AM 1-berechneten Eigenwerten<sup>[4b]</sup> insgesamt zwanzig Radikalkationen-Zuständen der irreduziblen Darstellungen  $T_{\text{red}} = 5a + 5b + 5e$  zuweisen. Danach entspricht die erste Bande vier Sauerstoffelektronenpaar-Ionisierungen und die zweite vier mit überwiegenden n<sub>O</sub>-Anteilen sowie drei vom σ<sub>CNO</sub>-Typ<sup>[4b]</sup>. Die geometrieeoptimierten AM1-Rechnungen reproduzieren die S<sub>4</sub>-Struktur, liefern eine Bildungsenthalpie ΔH<sub>f</sub><sup>AM1</sup> von +420 kJ mol<sup>−1</sup> und suggerieren eine Ladungsverteilung >C(+0.02)-N(+0.46)-O(−0.23) mit positiver Teilladung an den N-Zentren<sup>[4c]</sup>.

Die in Abständen von 30 K aufgenommenen PE-Spektren<sup>[5]</sup> von C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (Abb. 1) zeigen (Schema 1), daß seine Zersetzung bei 520 K beginnt und bei 610 K vollständig erfolgt; als Zerfallsprodukte lassen sich anhand ihrer nadelartigen Ionisationsmuster<sup>[6]</sup> zweifelsfrei und ausschließlich

\* Prof. Dr. H. Bock, Dr. L. Zanathy [<sup>+</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main

[+] Ständige Adresse:  
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie  
Eötvös Universität  
Pazmany setany 2, H-1518 Budapest (Ungarn)

[\*\*] Gasphasen-Reaktionen, 90. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 89. Mitteilung: [3b].