

(0.78 g, 2.08 mmol) in 15 mL THF gegeben, wobei sich sofort eine leicht trübe, orangefarbene Lösung bildete. Diese wurde zentrifugiert, und die klare Lösung abgehebert. Innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur bildeten sich große gelbbraune Kristalle von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{Cp}_2\text{Li}]^-$, die abgetrennt und mit THF gewaschen wurden (Ausbeute 0.76 g, 76%). Die Kristalle sind nahezu unlöslich in THF. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25 °C, TMS): δ = 5.37 (s, 10 H, CpH), 7.50–7.80 (m, 20 H, Ph_4P); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 104.1 (Cp), 118.7 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 353 Hz, Ph(*ipso*)), 131.1 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 50 Hz, Ph(*ortho*)), 135.7 (Ph(*para*)), 135.8 (Ph(*meta*)).

Eingegangen am 29. April 1994 [Z 6878]

- [1] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68.
- [2] a) T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 21; b) P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 583; c) W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics* **1992**, *11*, 3903; d) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [3] a) M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 271; b) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1959; c) A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 2337; d) H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. Power, *Organometallics* **1991**, *10*, 1282; e) F. Zaegel, J. C. Gallucci, P. Meunier, B. Gautheron, M. R. Sivik, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6466.
- [4] Übersichtsartikel über Hauptgruppenmetallocene: a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217; b) *J. Organomet. Chemistry* **1990**, *400*, 1.
- [5] $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ wurde aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen postuliert: W. Strohmeier, H. Lansfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochem.* **1962**, *66*, 823.
- [6] a) R. des Besten, S. Harder, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 153; b) L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776; c) M. Eiermann, K. Hafner, *ibid.* **1992**, *114*, 135.
- [7] Ein entsprechender inverser kationischer Sandwichkomplex wurde kristallstrukturanalytisch nachgewiesen: S. S. Stults, R. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4507.
- [8] a) D. Bladauski, W. Broser, H. J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1380; b) H.-D. Hausen, J. Tödtmann, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, C1.
- [9] Kristallstrukturdaten für $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{Cp}_2\text{Li}]^-$: monoklin, a = 10.770(3), b = 6.965(2), c = 17.654(5) Å, β = 99.25(2)°, V = 1307.1(6) Å³, Raumgruppe $P2/c$, ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Li}$), M = 476.5, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.211 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.12 mm⁻¹; 5202 Reflexe wurden mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer gemessen ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, T = -40 °C), 2578 unabhängige Reflexe nach Mittelung ($R_{\text{int.}}$ = 0.021), 1960 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0 \sigma(F)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL). Verfeinerung über Minimierung von $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ auf $R(F)$ = 0.048, $wR(F)$ = 0.046 (165 Parameter) mit $w = 1/(c^2(F) + 0.0001(F)^2)$. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; alle Wasserstoffatome auf berechneten, idealisierten Positionen und mit einem gemeinsamen isotropen Schwingungsfaktor verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 375 angefordert werden.
- [10] $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$: W. Bünker, W. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1; $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$: E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *284*, 69; $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$: J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 373; $[\text{Cp}_2\text{Co}]$: W. Bünker, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 65; $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$: P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2255.
- [11] S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7959.
- [12] Berechnete NPA-Ladungen (NPA = Natural Population Analysis) für $[\text{CpLi}]$: $\text{Cp} = -0.91/\text{Li} + 0.91$; C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [13] Laut Röntgenbeugung bei -40 °C vermutlich statische Fehlordnung. Da die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsellipsoide nicht untersucht wurde, kann es sich entweder um eine statische oder um eine dynamische Fehlordnung handeln.
- [14] a) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781; b) E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. von R. Schleyer, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *ibid.* **1978**, *100*, 5695.
- [15] K. C. Waterman, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3138.
- [16] K. W. Nugent, J. K. Beattie, T. W. Hambley, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1601.
- [17] P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C5.
- [18] Bei einer Gesamtzahl von zwölf Gerüstelektronen in $[\text{Cp}_2\text{Be}]$ oder $[\text{Cp}_2\text{B}]^+$ mit D_{5d} -Symmetrie müßten die entarteten $(\text{Cp}_2)_e$ -Orbitale besetzt werden, für die keine bindende Wechselwirkung mit s- oder p-Orbitalen des Metalls möglich ist. In der alternativen gekippten Sandwichstruktur **4** mit Ringslip, die

sechs Gerüstelektronen hat, sind die Regeln für eine dreidimensionale Aromatizität erfüllt. J. B. Collins, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 152. Siehe auch Lit. [14].

- [19] Der Schichtabstand von 3.35 Å im Graphit wird normalerweise als Gleichgewichtsabstand zwischen zwei aromatischen Kohlenstoffatomen angesehen und entspricht in etwa dem doppelten van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff.
- [20] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655.

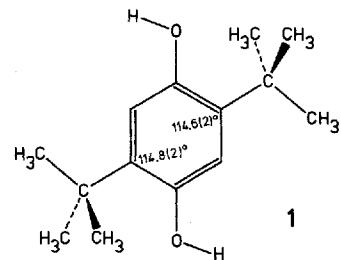
Kristallstruktur von 2,5-Di-*tert*-butylhydrochinon: polare Stapelung nichtpolarer, H-verbrückter Schichten mit trigonaler Symmetrie**

Otto Ermer* und Christof Röbke

Die Titelverbindung **1** ist einfach und billig, hat aber eine ungewöhnliche, mitteilenwerte Kristallstruktur^[1]. Im Kristall bildet **1** trigonale, gewellte Schichten, die durch H-Brücken zusammengehalten werden.

Die Topologie der Schichten entspricht der von elementarem (grauem) Arsen mit *trans*-kondensierten Sechsringssesseln (α -As). Sie läßt sich aus der letzteren entwickeln, indem man die As-Atome durch H-verbrückte, dreigliedrige Sauerstoffringe ersetzt und die As-As-Bindungen durch die kovalenten 2,5-Di-*tert*-butyl-*p*-phenylen-, Verbinde[“] (Abb. 1 und 2). Unseres Wissens ist kein anderes Beispiel einer H-verbrückten Schichtarchitektur mit diesem Überarsenmuster bekannt. Die H-Brücken der O_3 -Ringe ($\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände 2.832(3) und 2.878(3) Å) sind infolge der kleinen Ringgröße nach außen gebogen (Abb. 1); die elektrostatische Abstoßung zwischen den verbrückenden H-Atomen mag hierbei ebenfalls eine Rolle spielen. Dreigliedrige Ringe H-verbrückter Sauerstoffatome sind selten, und bei unseren Recherchen sind wir auf nur wenige andere Beispiele gestoßen^[2]. Wie bei **1** handelt es sich bei diesen Fällen um voluminöse (tertiäre) Alkohole, und dies ist nicht überraschend, da die kleinen intraanularen Winkel der H-verbrückten O_3 -Ringe weiten extraanularen Raum eröffnen. Beachtung verdient, daß die günstigste Struktur des Wassertrimmers (H_2O)₃ ebenfalls einen H-verbrückten O_3 -Ring enthält^[3], dessen Geometrie weitgehend der in den Kristallen von **1** ähnelt.

Zentrosymmetrische Moleküle kristallisieren in der Regel in zentrosymmetrischen Raumgruppen und behalten darüber hinweg in vielen Fällen sogar das molekulare Symmetriezentrum im Kristall bei^[4]. Das Hydrochinon **1** ist eines der seltenen Beispiele eines zentrosymmetrischen, nichtpolaren Moleküls mit nichtzentrosymmetrischer, polarer Kristallstruktur^[5, 7]. Die Raumgruppe von **1**, *P31c*, ist trigonal mit sechs Molekülen pro Elementarzelle^[1]. Die Moleküle von **1** haben demnach keine kristallographische Symmetrie, obwohl ihre Konformation im Kristall in sehr guter Näherung zentrosymmetrisch ist (Formel-



[*] Prof. Dr. O. Ermer, C. Röbke

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5151

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

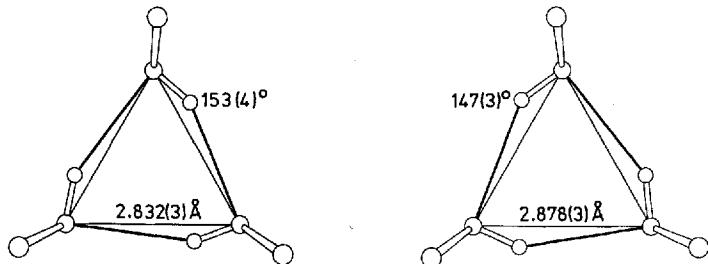
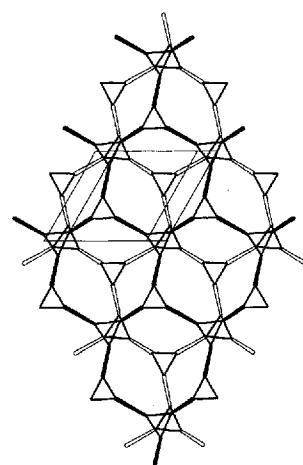
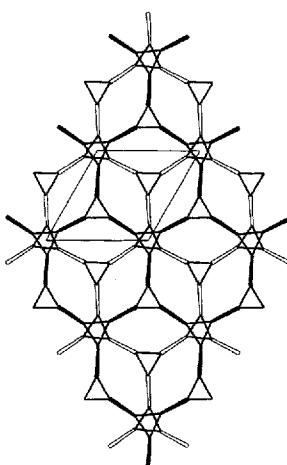
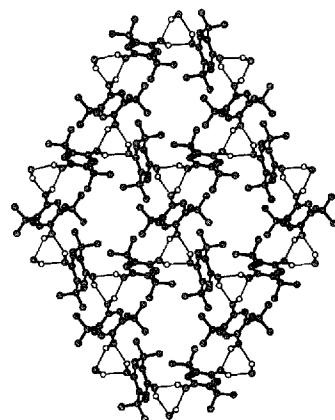
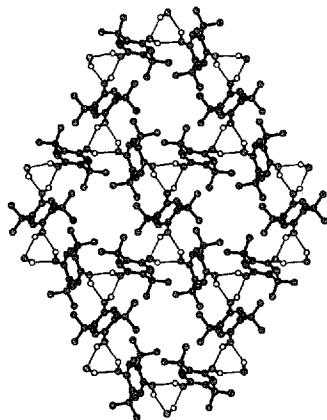


Abb. 1. Oben: Stereoansicht (ungefähr entlang der c -Achse) eines Ausschnitts aus einer trigonalen, H-verbrückten Schicht von **1**; H-Atome weggelassen, mit Ausnahme der alkoholischen; dünne Striche stellen H-Brücken dar. Man beachte die effektive Zentrosymmetrie und Nichtpolarität der Schicht. Unten: Die beiden unabhängigen, H-verbrückten O_3 -Ringe mit $O \cdots O$ -Abständen und $O-H \cdots O$ -Winkeln; Standardabweichungen in Klammern; kristallographische C_3 -Symmetrie.

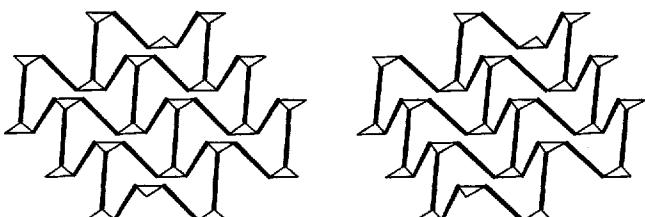


Abb. 2. Oben: Schematische Stereoansicht (entlang der c -Achse im linken Teilbild) zweier benachbarter, H-verbrückter Schichten von **1** (mit Zellkanten). Nur die Sauerstoffpositionen sind gezeichnet. Die gleichseitigen Dreiecke (C_3 -Symmetrie) stellen die H-verbrückten O_3 -Ringe dar, und die verhindenden Stäbe (ausgefüllt in der oberen, leer in der unteren Schicht) symbolisieren die Di-*tert*-butyl-*p*-phenylen-Verbinder. Man beachte die Polarität des Stapelungsmusters (Schichtfolge AB-AB...), obwohl die individuellen Schichten nahezu zentrosymmetrisch und nicht-polar sind. Unten: Schematische Stereo-Schrägansicht einer einzelnen Schicht zur Verdeutlichung der Überlappungspolitologie.

diagramm, Abb. 1; die höhere Symmetrie C_{2h} ist ebenfalls noch gut angenähert). Darüber hinaus wird dieses nichtkristallographische lokale Symmetriezentrum innerhalb der gesamten H-verbrückten, trigonalen Schichten beibehalten. Diese gewellten Schichten sind also selbst ebenfalls zentrosymmetrisch und deshalb nichtpolar. Die Polarität der vollständigen dreidimensionalen Kristallstruktur von **1** kommt zustande durch die polare Stapelung der nichtpolaren Schichten entlang der trigonalen Kristallachse c (Schichtfolge ABAB...). In Abbildung 2 ist dieses bemerkenswerte Stapelungsmuster schematisch dargestellt. Seine Polarität folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß ein Drittel der H-verbrückten O_3 -Ringe im Abstand $c/2$ gestapelt und die davon ausgehenden *p*-Phenylen-Verbinder in einer Richtung pyramidal angeordnet sind, während die anderen zwei Drittel der O_3 -Ringe im Abstand c gestapelt sind, mit entgegengesetzten pyramidalen Verb bindern (c , trigonale Zellkantenlänge)^[8]. Wenigstens theoretisch von Interesse wäre es, zu versuchen, nicht-lineare optische Eigenschaften von **1** zu messen. Solche Phänomene sollten angesichts der ausgedehnten, nahezu perfekt zentrosymmetrischen Teilstrukturen, d. h. der einzelnen H-verbrückten Schichten, ziemlich schwach ausgeprägt sein.

Bemerkenswerterweise erscheint die Kristallstruktur von **1** völlig geordnet. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß die konformationelle Beweglichkeit von **1** aus sterischen Gründen eingeschränkt ist (Formeldiagramm, Abb. 1), was sich einfach aus den *ortho*-positionierten Hydroxy- und *tert*-Butylgruppen ergibt, die wechselseitig eine Orientierungsfehlordnung verhindern, welche durch Rotation um die C-O- bzw. $C(sp^2)-C(sp^3)$ -Bindungen zustandekommen könnte. (Man beachte, daß die bevorzugte Orientierung einer phenolischen OH-Gruppe Coplanarität mit dem aromatischen Ring entspricht^[10], und daß die zweite coplanare Orientierungsalternative von OH in **1** infol-

ge der voluminösen *ortho*-positionierten *tert*-Butylgruppen ziemlich ungünstig wäre.) Die sterische Hinderung von **1** kommt deutlich in den beiden komprimierten Sechsringwinkeln zum Ausdruck, deren beobachtete Werte in die eingangs gezeigte Formel eingetragen sind (114.6(2), 114.8(2) $^\circ$).

Eingegangen am 27. Januar 1994 [Z 6648]

[1] Große Kristalle in Gestalt von abgestumpften, hexagonalen Pyramiden wurden mühselos aus einer 2:1-Aceton/Toluol-Mischung erhalten. Polare, trigonale Raumgruppe $P\bar{3}1c$ (Nr. 159), $Z = 6$, $a = 11.430(3)$, $c = 18.198(3)$ Å; $\rho_{\text{ber.}} = 1.076$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.081$ g cm $^{-3}$; Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf einem Vierkreisdiffraktometer ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max}) = 30^\circ$); Strukturlösung mit direkten Methoden; C, O anisotrop, H isotrop verfeinert (auf F^2) unter Einschluß von 2090 Reflexen (88 Reflexe mit besonders negativem F^2 nicht berücksichtigt); $R(F) = 0.041$, $wR(F^2) = 0.114$ (1737 Reflexe mit $F > 4 \sigma(F)$); $w = 1/\sigma(F^2)^2 + 0.01 p^2$, mit $p = [\max f(F^2, 0) + 2F^2]/3$; maximale Restelektronendichte 0.20 e Å $^{-3}$. Die mit Beugungssymmetrie und systematischen Auslösungen ebenfalls verträgliche zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{3}1c$ wurde verworfen: Versuche zur Strukturlösung mit direkten Methoden in dieser Raumgruppe lieferten kein strukturchemisch vernünftiges, verfeinertes Modell. Versuchsweise Verfeinerungen in $P\bar{3}1c$ mit einem Strukturmodell, das durch Translation der trigonalen, H-verbrückten Schichten erzeugt wurde, so daß die Moleküle von **1** auf Symmetriezentren zu liegen kommen, lieferten R -Werte von ca. 0.40. Dieses Strukturmodell in $P\bar{3}1c$ weist zudem unannehbar kurze Atomkontakte zwischen benachbarten Schichten auf. Es sei angemerkt, daß statistische Indikatoren der Intensitätsverteilung etwa in der Mitte der Erwartungswerte für zentrosymmetrische und nicht-zentrosymmetrische Strukturen liegen. Schließlich verdient Erwähnung, daß bei den Vollmatrix-Verfeinerungen in der korrekten, polaren Raumgruppe $P\bar{3}1c$ keine ernsthaften, mit der Pseudo-Zentrosymmetrie zusammenhängenden Korrelationsprobleme aufraten (Programm SHELXL93; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58130 angefordert werden.

- [2] P. G. Jones, D. Schomburg, H. Hopf, V. Lehne, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 2203; D. R. Bruss, R. Larsen, R. J. Walsh, J. Fait, B. P. Mundy, R. A. Ekeland, A. Fitzgerald, *ibid.* **1987**, 43, 1932; W. Herz, N. Kumar, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1785. Möglicherweise liegen H-verbrückte O_3 -Ringe auch in Triphenylmethanol (Tritylalkohol) vor, das im Kristall tetraedrische Tetramere mit Tetraedern nahe benachbarter Sauerstoffatome bildet; die alkooholischen H-Atome dieser Struktur konnten jedoch nicht sicher lokalisiert werden (vermutlich fehlgeordnet): G. Ferguson, J. F. Gallagher, C. Glidewell, J. N. Low, S. N. Scrimgeour, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 1272.
- [3] N. Pugliano, R. J. Saykally, *Science* **1992**, 257, 1937; K. Liu, J. G. Loeser, M. J. Elrod, B. C. Host, J. A. Rzepiela, N. Pugliano, R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3507; D. J. Wales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11180; F. B. van Duijneveldt, M. de Groot-den Hartog, J. G. C. M. Duijneveldt-van de Rijdt, *Croat. Chim. Acta* **1992**, 65, 1; E. Honegger, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2582; J. C. Owicki, L. L. Shipman, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 1794.
- [4] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**, Kap. 1A.6.
- [5] Im weiteren Sinne sind alle nichtzentrosymmetrischen Kristallstrukturen polar, im engeren Sinn nur solche, die ein permanentes Dipolmoment zulassen. Letztere umfassen die zehn Kristallklassen C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} , C_3 , C_{3v} , C_4 , C_{4v} , C_6 und C_{6v} [6]. Die Kristallstruktur von **1** ist also auch im engeren Sinn polar (Kristallklasse C_{3v} , kristallographische C_3 -Achse ist polare Achse).
- [6] *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry* (Hrsg.: T. Hahn), Reidel, Dordrecht, **1987**, S. 788.
- [7] Quantitative Angaben zur Häufigkeit von zentrosymmetrischen Molekülen, die in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, würde die mühsame Einzleinspektion sämtlicher bekannter nichtzentrosymmetrischer Kristallstrukturen erfordern. Um einen ersten Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir die Raumgruppe Pna_2_1 (Nr. 33) herausgegriffen und mit Hilfe der *Cambridge Structural Database CSD* (F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 146) sämtliche Kristallstrukturen dieser Symmetrie inspiert. Diese Raumgruppe wurde gewählt, da sie mit 1834 Eintragungen in der CSD (Stichtag 3. Jan. 1994) relativ häufig vorkommt und achiral ist (Vermeidung chiraler Naturstoffe). Mit einiger Zuverlässigkeit ließen sich elf nahezu zentrosymmetrische Molekülstrukturen in Pna_2_1 finden (Häufigkeit 0.6%; CSD-Codes: DIBXIV, DMXPCR10, DMXPMO10, FAHNOR05, FETCOW, FUYIMIV, IMZJNCU, KILWOR, SIKRIN, SIWDEH01, THUPDC01). Ein rein organisches Beispiel ist die β -Form von 9,9'-Anthril (H.-D. Becker, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1991**, 44, 181). Interessanterweise fanden sich darüber hinaus in Pna_2_1 35 nichtzentrosymmetrische, polare Molekülstrukturen, die als nahezu zentrosymmetrische, schwach gebundene Dimere vorliegen (H-Brücken, Dipol- und van der Waals-Kräfte; Häufigkeit 1.9%; CSD-Codes: BAAANL10, BDMGCO10, BEPPUH, BOTYUE, BZCBAP, DAPPUV, DUMTAG, FAWTAY10, FAYGAN01, FOPMOM, GAXJIY, GESCAI, GIKDIN, HXMHCH10, JOXDAB, JUXXH, JUJYAO, JUNFUT, KACDOH, KEDDIG, KEVFUM, KOCYIK, KOYHEL, KUFHIC, MAMBFR, SEPPIM, SLFNMA02, SUCHED, TMPSUL10, TOLDIN, TORDAZ, VAVKEI, VOVRED, VOTEF, VOYJUO). Die entsprechenden Elementarzellen enthalten hierbei acht Moleküle, d. h. ein zentrosymmetrisches Dimer pro asymmetrische Einheit. Ein Beispiel eines entsprechenden H-verbrückten, zentrosymmetrischen Dimers in Pna_2_1 ist ein Diphenyltriazolone (A. D. Rac, C. G. Ramsay, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 419). Es ist anzumerken, daß bei der Analyse und Beurteilung solcher Kristallstrukturen Vorsicht geboten ist: Oft lassen sich die fraglichen nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen nicht eindeutig aus den systematischen Reflexauslösungen ableiten, und die zentrosymmetrische Alternative muß dann anderweitig sicher ausgeschlossen werden (vgl. R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, 42, 193). Im vorliegenden Beispiel der Raumgruppe Pna_2_1 betrifft dies natürlich die zentrosymmetrische Alternative $Pnam$ (bzw. $Pnma$, Nr. 62). Weiterhin sind Einflüsse von Kristallverzwilligungen, Fehlordnungen, schlechter Datenqualität und gegebenenfalls von nicht klar identifizierbaren, im Kristall eingebauten Lösungsmittelmolekülen zu beachten. Etwa 85% aller gebräuchlichen Lösungsmittel bestehen aus nichtzentrosymmetrischen, polaren Molekülen! Schließlich sind Strukturverfeinerungen beim Vorliegen von Pseudosymmetrien in der Regel von starken Parameterkorrelationen betroffen; vgl. jedoch Lit. [1].
- [8] Das Stapelungsmuster von hexagonalem Graphit (Schichtfolge ABAB...) ähnelt dem von **1**. Infolge der Planarität der Kohlenstoffschichten ist die Raumgruppensymmetrie von hexagonalem Graphit, $P6_3/mmc$, jedoch viel höher, nichtpolar und zentrosymmetrisch. Die Raumgruppe von **1**, $P31c$, ist eine Untergruppe von $P6_3/mmc$. Das Stapelungsmuster von (grauem) α -Arsen weicht von dem von **1** ab und ist nichtpolar und zentrosymmetrisch (Schichtfolge ABCABC..., rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$); dies gilt ähnlich für rhomboedrischen Graphit (Raumgruppe ebenfalls $R\bar{3}m$) [9].
- [9] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**; Krieger, Malabar, Florida, **1982** (Nachdruck).
- [10] N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.* **1979**, 51, 175.

Magnetische Spineffekte auf Quantenausbeuten der Photooxidation von Komplexen des Ru^{II} -tris(bipyridin)-Typs in Magnetfeldern bis zu 17.5 Tesla **

Dieter Bürßner, Hans-Joachim Wolff und Ulrich E. Steiner*

Man kennt heute eine große Zahl von Magnetfeld- und magnetischen Isotopeneffekten auf Geschwindigkeiten und Ausbeuten chemischer Reaktionen^[1]. Ihre Mechanismen hängen eng zusammen mit Polarisationseffekten von Elektronen- und Kernspins, die durch chemische Reaktionen verursacht werden. Für diese Effekte haben sich die Akronyme CIDEP bzw. CIDNP eingebürgert. Das systematische Studium dieser Effekte ist Gegenstand der *Spinchemie*^[2]. Eine wesentliche Voraussetzung dafür, daß sich Magnetfelder auf die Geschwindigkeiten chemischer Prozesse auswirken können, ist, daß Elektronen- und Spinsprozesse an chemische Reaktionsschritte angekoppelt sind. In einem Magnetfeld werden die Spinsprozesse durch die Larmor-Präzession modifiziert, und dadurch kommt es möglicherweise zu einem Effekt auf die Gesamtkinetik. Allgemein kann man sagen, daß die Magnetfeldabhängigkeit des beobachteten kinetischen Effekts das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten inhärenter Prozesse (Spinsprozesse und damit konkurrierende oder sich anschließende chemische Prozesse) und der Frequenz der Larmor-Präzession widerspiegelt. Typischerweise hat der Magnetfeldeffekt dort seine stärkste Abhängigkeit von der relativen Änderung des Feldes, wo Spinspräzession und interne Prozesse etwa gleich schnell sind (1 G (0.1 mT) entspricht einer Larmor-Präzessionsperiode von 0.36 μ s). Bei einem Mehrfachen dieses Feldwertes strebt der Magnetfeldeffekt einem Sättigungswert zu. Bei den meisten spinchemischen Experimenten wurden ziemlich schwache Magnetfelder (einige 100 Gauss) verwendet, da diese Feldstärke offenbar genügt, wenn die internen Spinsprozesse von der Hyperfeinkopplung kontrolliert werden. Im allgemeinen ist die angewendete Feldstärke zumindest durch die übliche Laborausrüstung zur Erzeugung variabler Magnetfelder begrenzt, nämlich Elektromagneten, mit denen man nur einige Tesla an magnetischer Induktion erzeugen kann. In wenigen spinchemischen Untersuchungen wurden bislang Felder mit supraleitenden Spulen erzeugt^[3] oder gepulste Magnetfelder eingesetzt^[4, 5]. In einer Publikation^[6] wurden Magnetfeldeffekte bei einem einzigen sehr hohen Feldwert von 14.5 T, der mit einem Bitter-Magneten erreicht wurde, mit Effekten bei niedrigen Feldern verglichen, wobei sich allerdings nur relativ kleine Unterschiede zeigten. Wir berichten nun über die ersten Untersuchungen^[7], in welchen das Feld schrittweise vom Nullfeld bis zu einem höchsten Feld von 17.5 T variiert wird, und die magnetfeldabhängige Reaktionskinetik für ein System gemessen werden konnte, das die bislang höchsten beobachteten Sättigungsfelder zeigt. Entsprechend war es damit möglich, die bislang schnellsten chemischen Prozesse und Spinsprozesse, die mit spinchemischen Methoden untersucht wurden, zu bestimmen.

[*] Prof. Dr. U. E. Steiner, D. Bürßner, H.-J. Wolff
Fakultät für Chemie der Universität
D-78434 Konstanz
Telefax: Int. + 7531/88-3014

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dem Centre National de la Recherche Scientifique und der Max-Planck-Gesellschaft danken wir für die Möglichkeit, die Messungen am Hochfeldlabor in Grenoble durchzuführen, und Herrn Prof. G. Maret und Herrn A. Klaschka für ihre Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung der Experimente in Grenoble.