

Struktur von Hexaaminobenzol\*\*

Von David A. Dixon\*, Joseph C. Calabrese und Joel S. Miller\*

Die Charakterisierung des ferromagnetischen Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^{\oplus\oplus}[\text{TCNE}]^{\ominus\ominus}$  war ein Meilenstein bei der Suche nach organischen Ferromagneten<sup>[1,2]</sup>. Verbindungen, deren Ferromagnetismus nur auf Elektronen in p-Orbitalen zurückzuführen ist, müssen stabile Radikalkationen (oder Radikalanionen) bilden und  $D_{2d}$ -Symmetrie oder eine drei- oder mehrzählige Drehachse aufweisen<sup>[2]</sup>. Dies trifft beispielsweise auf Hexaaminobenzol  $\text{C}_6(\text{NH}_2)_6$  **1**<sup>[3]</sup> zu. Für Donor-Acceptor-Systeme auf der Basis von substituiertem  $1^{\oplus\ominus}$  konnte noch kein ferromagnetisches Verhalten nachgewiesen werden<sup>[4]</sup>. Trotzdem ist dieser potentielle Donor wegen der hohen Symmetrie und des niedrigen Ionisationspotentials von grundsätzlichem Interesse. Wir berichten nun über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und die Redoxeigenschaften von **1**.

Hexaaminobenzol wurde gemäß <sup>[3b]</sup> aus 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol synthetisiert. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> geeignete Kristalle erhielten wir aus Nitromethan unter Inertgas, während Praefcke et al.<sup>[3a]</sup> **1** aus Wasser kristallisiert hatten. Die  $\text{CNH}_2$ -Gruppen des Moleküls sind identisch (Abb. 1). Tabelle 1 enthält die geometrischen Parameter von **1**. Abbildung 2 zeigt die Pak-

kung der Moleküle im Kristall. Sie wird von schwachen  $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen, bei denen das freie Elektronenpaar eines N-Atoms zwischen zwei nebeneinander liegende Wasserstoffatome eines benachbarten Moleküls weist, dominiert. Dies führt dazu, daß jedes Molekül von zwölf Molekülen in drei verschiedenen Orientierungen

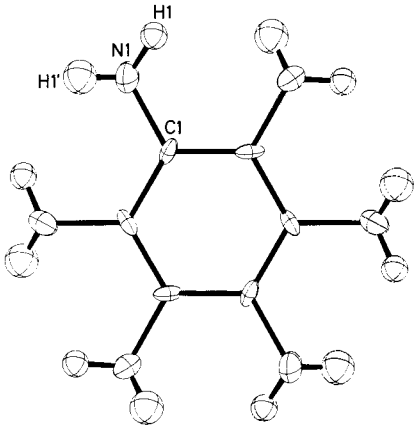


Abb. 1. ORTEP von **1** (50%-Ellipsoide).

Tabelle 1. Bindungslängen und -winkel von **1** (Numerierung der Zentren siehe Abb. 1).

zwischen	Bindungslängen [Å]				Definition	Bindungswinkel [°]			
	experimentell	$D_{3d}$ [a]	berechnet $S_6$ [a]	$S_6$ [b]		experimentell	$D_{3d}$ [a]	berechnet $S_6$ [a]	$S_6$ [b]
N1-C1	1.432(8)	1.457	1.459	1.426	C1-N1-H1	112(4)	108.6	108.1	110.1
N1-H1	0.879(56)	1.030	1.031	1.001	C1-N1-H1'	116(5)	108.6	107.9	110.1
N1-H1'	0.841(67)	1.030	1.032	1.004	H1-N1-H1'	110(5)	104.8	104.7	106.0
C-C [c]	1.383(6)	1.396	1.395	1.392	N1-C1-C1 [d]	120(1)	120.0	119.5	119.2
					N1-C1-C1 [e]	120(1)	120.0	120.5	120.8
					C1[C]-C1-C1 [d]	120.00(2)	120.0	119.9	119.9
					CC-NH [e]		35.3	22.1, 48.2	10.9, 52.5

[a] STO-3G. [b] 6-31G\*(N). [c]  $1/2-z, -1/2+x, y$ . [d]  $1/2+y, z, 1/2-x$ . [e] Torsionswinkel.

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Schwingungsspektren [a].

$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	IR-Spektrum				$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	Raman-Spektrum			
	skaliert [b]	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ unskaliert	$I_{\text{ber}}$	Sym-metrie [c]		skaliert [b]	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ unskaliert	$I_{\text{ber}}$	Sym-metrie [c]
3341 s	3363	4101	4	$e_u$	1625 s	1650	2014	—	$e_g$
						1596	1946	—	$e_g$
3263 br	3218	3924	8	$e_u$	1391 s	1374	1676	—	$a_g$
1625 br	1629	1986	64	$a_u$	1192 w	1168	1424	—	$e_g$
1490 s	1482	1807	213	$e_u$	1081 w	1052	1283	—	$e_g$
1199 w	1196	1458	39	$e_u$	890 m	901	1099	—	$e_g$
						899	1096	—	$a_g$
925 m	940	1144	632	$e_u$	835 m				
840 s	827	1008	236	$e_u$	820 m				
					720 w	704	859	—	$a_g$
					579 s	577 [d]	641	—	$a_g$

[a]  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ;  $I$  in  $\text{km mol}^{-1}$ . [b] Skalierungsfaktor = 0.82. [c] Qualitative Zuordnung der Bewegung der Normalkoordinate. [d] Skalierungsfaktor = 0.90.

[\*] Dr. J. S. Miller, Dr. D. A. Dixon, Dr. J. C. Calabrese  
Central Research and Development,  
E.I. duPont de Nemours and Co., Inc.  
Experimental Station E328, Wilmington, DE 19880-0328 (USA)

[\*\*] Für die Herstellung der Proben und für die Unterstützung bei den physikalischen Messungen danken wir D. Bruce Chase, Ray Richardson, William Marshall, Carlos Vazquez und Daniel Wipf.

umgeben ist. Wegen der hohen Symmetrie von **1** ist dessen Schwingungsspektrum sehr einfach. Tabelle 2 zeigt charakteristische IR-Absorptionsbanden (in Nujol; für IR-Daten in KBr siehe <sup>[3a]</sup>).

Im Gegensatz zu Hexaazaoctadecahydrocoronen, an dem vier reversible Einelektronenoxidationen möglich

sind<sup>[6,7]</sup>, zeigt **1** nur eine reversible Einelektronenoxidation bei  $-0.11$  V (vs. SCE in MeNO<sub>2</sub>), die dem Übergang  $1 \rightleftharpoons 1^{\oplus} + e^-$  entspricht. Eine irreversible Oxidation zu  $1^{2\oplus}$  geschieht bei ca.  $+0.56$  V. Es gelang uns jedoch bisher nicht, durch chemische Oxidation ein Produkt zu erhalten, das für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle geliefert hätte.

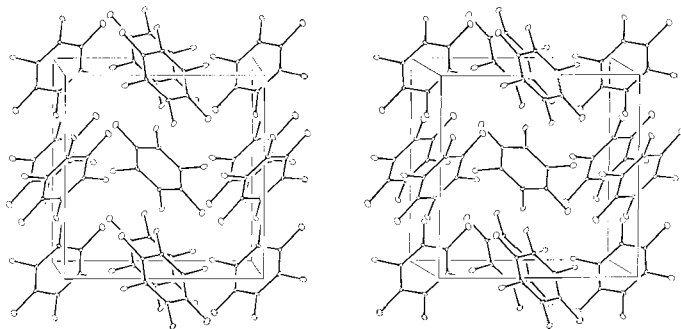


Abb. 2. Stereobild der Einheitszelle von **1** (die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Ab-initio-MO-Berechnungen von **1** mit dem Programm GRADSCF<sup>[8]</sup> auf einer CRAY-XMP/24 wurden sowohl mit dem minimalen STO-3G-Basissatz<sup>[9]</sup> als auch mit dem 6-31G\*(N)-Basissatz (168 Orbitale)<sup>[10]</sup> durchgeführt. Die Struktur von **1** wurde gradientenoptimiert<sup>[11]</sup>, und Kraftfelder wurden analytisch berechnet<sup>[12]</sup>.

Die berechneten Parameter für **1** finden sich in Tabelle 1. Zunächst wurde für die Berechnung mit dem STO-3G-Basissatz eine  $D_{3d}$ -symmetrische Struktur angenommen. Diese entsprach jedoch keinem Minimum auf der Energiehyperfläche, sondern einem Punkt mit negativer Krümmung und ist durch eine imaginäre Frequenz von  $93i$  cm<sup>-1</sup> charakterisiert. Daher handelt es sich bei dieser Struktur um einen Übergangszustand. Die Struktur wurde entlang der negativen Krümmung reoptimiert. Dabei erhielten wir eine Struktur niedrigster Energie mit  $S_6$ -Symmetrie. Diese Struktur ist mit dem STO-3G-Basissatz auf dem Hartree-Fock-Niveau  $0.2$  kcal mol<sup>-1</sup> und auf dem MP-2-Niveau<sup>[13]</sup>  $0.4$  kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer als die mit  $D_{3d}$ -Symmetrie. In der  $S_6$ -Struktur sind die NH<sub>2</sub>-Gruppen um die C–N-Bindungen um  $13^\circ$  relativ zur  $D_{3d}$ -Struktur gedreht. In Einklang mit der geringen Energiedifferenz sind die berechneten geometrischen Parameter beider Strukturen fast gleich (Tabelle 1). Wir reoptimierten die  $S_6$ -Struktur mit dem viel größeren 6-31G\*(N)-Basissatz. Die berechnete C–C-Bindungslänge ist nur  $0.009$  Å größer und die berechnete C–N-Bindungslänge nur  $0.006$  Å kleiner als die jeweilige experimentell bestimmte Bindungslänge. Die experimentell bestimmten N–H-Abstände sind verglichen mit den theoretischen Werten zu klein, ein bekanntes Phänomen<sup>[14]</sup>. Die berechneten CCC- und NCC-Winkel stimmen mit  $120 \pm 1.0^\circ$  gut mit den experimentellen Werten überein. Für die NH<sub>2</sub>-Gruppen wird eine etwas stärker pyramidale Form berechnet, als sich aus dem Experiment ergibt. Das überrascht nicht angesichts der Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Wasserstoffpositionen im Kristall. Mit dem 6-31G\*(N)-Basissatz sind die NH<sub>2</sub>-Gruppen in der  $S_6$ -Struktur verglichen mit der  $D_{3d}$ -Struktur sogar noch weiter verdreht. Die CCNH-Torsionswinkel betragen etwa  $11$  und  $52^\circ$ , was einer durchschnittlichen Drehung von  $21^\circ$  relativ zu den ca.  $35^\circ$  der  $D_{3d}$ -Struktur entspricht. Die berechnete Drehung um die C–N-Bindung aus der  $D_{3d}$ -Symmetrie stimmt mit den experimentellen Werten gut überein, wenn man die Fehler bei der Bestimmung der Wasserstoff-

positionen berücksichtigt (Abb. 1). Die STO-3G-Struktur stimmt mit der 6-31G\*(N)-Struktur gut überein, außer daß mit dem kleineren Basissatz zu lange C–N- und N–H-Bindungen erhalten werden.

Die mit dem STO-3G-Basissatz berechneten Schwingungsfrequenzen müssen skaliert werden, um Mängel des Basissatzes, Korrelationseffekte und Anharmonizitäten<sup>[15]</sup> auszugleichen. Dabei sind Skalierungsfaktoren von  $0.8$ – $0.9$  üblich. Aufgrund eines Vergleichs zwischen berechnetem und gemessenem IR-Spektrum benutzten wir einen Wert von  $0.82$ . Tabelle 2 zeigt die skalierten und die unskalierten Werte, die berechneten Signalintensitäten  $I$  und die Symmetriezuordnungen. Auf diesem Niveau der Rechnung können die Intensitäten jedoch nur von qualitativer Bedeutung sein. Zwölf Banden zwischen  $3370$  cm<sup>-1</sup> (skaliert) und  $3210$  cm<sup>-1</sup> (skaliert) wurden für die NH-Streckschwingungen berechnet. Die nach Skalierung erhaltenen Positionen der stärksten Banden stimmen gut mit den experimentellen überein, vor allem im Bereich niedrigerer Frequenzen.

Die nach der Skalierung bei  $1629$ ,  $1482$  und  $1196$  cm<sup>-1</sup> liegenden Banden sollen intensive IR-Banden sein. Sie sind auf Bewegungen der NH<sub>2</sub>-Gruppen, z.B. Scherung, sowie C–C-Streck- und Deformationsschwingungen zurückzuführen. Die mittlere der drei Banden ist sowohl nach den theoretischen als auch nach den experimentellen Daten die intensivste in diesem Bereich. Im gleichen Bereich befinden sich auch drei Raman-Banden (Tabelle 2). Die breite, bei  $1625$  cm<sup>-1</sup> beobachtete Bande rührt wahrscheinlich von zwei sich überlappenden, bei  $1650$  und  $1596$  cm<sup>-1</sup> berechneten (skaliert)  $e_g$ -Banden her, wobei auch die intensive, IR-aktive  $a_u$ -Bande bei  $1629$  cm<sup>-1</sup> noch einen Beitrag leisten könnte. Die stärkste IR-Bande (vorwiegend Bewegung der NH<sub>2</sub>-Gruppen) ist nach der Rechnung bei  $940$  cm<sup>-1</sup> zu erwarten und eine schwächere, zu der eine C–N-Schwingung wesentlich beiträgt, bei  $827$  cm<sup>-1</sup>. Experimentell findet man gerade die umgekehrten Intensitäten. Außerdem berechneten wir eine intensive  $a_u$ -Bande bei  $894$  cm<sup>-1</sup> (skaliert) mit  $I = 145$  km mol<sup>-1</sup> aufgrund von Bewegungen der NH<sub>2</sub>-Gruppen. Die Raman-Bande bei  $890$  cm<sup>-1</sup> ist die Kombination einer  $a_g$ -Bande (Ringdeformation) und einer  $e_g$ -Bande (Bewegung der NH<sub>2</sub>-Gruppen). Die Raman-Bande nahe  $830$  cm<sup>-1</sup> könnte durch die sehr starke, IR-aktive  $e_u$ -Schwingung bei  $840$  cm<sup>-1</sup> verursacht werden. Die schwache Raman-Bande bei  $720$  cm<sup>-1</sup> hat ebenso wie die stärkste Raman-Bande bei  $579$  cm<sup>-1</sup>  $a_g$ -Symmetrie. Die  $a_g$ -Bande bei  $579$  cm<sup>-1</sup> ist auf die symmetrische C–N-Streckschwingung zurückzuführen.

Eingegangen am 2. August 1988 [Z 2899]

- [1] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. Chittapeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 769; S. Chittapeddi, K. R. Cromack, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2695.
- [2] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **88** (1988) 201; *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 114; *Science (Washington)* **240** (1988) 40.
- [3] a) B. Köhne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 265; b) D. Z. Rogers, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3904.
- [4] a) R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 927; b) R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutz, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* **38** (1982) 863; c) R. Breslow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125** (1985) 261; d) T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6412.
- [5] 1: kubisch,  $a = 9.192(4)$  Å,  $V = 776.2$  Å<sup>3</sup>,  $Pca3$  (Nr. 205),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.94$  cm<sup>-1</sup>,  $T = -70^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.433$  g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.03$ ,  $R_w = 0.025$  für 66 unabhängige Reflexe [ $I > 3\sigma(I)$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ]; Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cam-

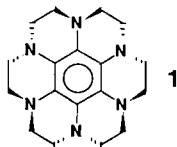
bridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [6] R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaidis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6453; B. Kohne, K. Praefcke, A. Reichmann, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 17; J. S. Thomaidis, P. Maslak, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3970.
- [7] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, *Science (Washington)* 240 (1988) 1185.
- [8] GRADSCF ist ein ab-initio-Gradientenprogramm von A. Komornicki von Polyatomics Research, Mountain View, CA (USA).
- [9] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657.
- [10] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724. Als 3d-Exponenten von N benutzten wir 0.8.
- [11] a) P. Pulay in H. F. Schaefer, III (Hrsg.): *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York 1977, Kapitel 4; b) A. Komornicki, K. Ishida, K. Morokuma, R. Ditchfield, M. Conrad, *Chem. Phys. Lett.* 45 (1977) 595.
- [12] H. F. King, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5645.
- [13] a) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618; b) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 10 (1976) 1.
- [14] T. A. Halgren, R. J. Anderson, D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.* 8 (1971) 547.
- [15] J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, D. A. Dixon, L. D. Preston, A. H. Reis, Jr., E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A. J. Epstein, M. D. Ward, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4344.

## Die Struktur des Tetrakations von Hexaazaoctadecahydrocoronen, einem einfachen Benzolderivat\*\*

Von David A. Dixon\*, Joseph C. Calabrese, Richard L. Harlow und Joel S. Miller\*

Die elektronische und die Molekülstruktur von Benzol und seinen Derivaten faszinieren die Chemiker seit jeher. Wegen der hohen Symmetrie postulierte man<sup>[1]</sup>, daß die Dikationen von Benzol und dessen hochsymmetrischen Derivaten die Rolle der entarteten kationischen Triplett-spezies in *McConnells* Modell<sup>[2]</sup> organischer Ferromagnete spielen könnten. *Breslow et al.*<sup>[3a-c]</sup> sowie *Praefcke et al.*<sup>[3d]</sup> synthetisierten das hochsymmetrische (Punktgruppe  $D_{3d}$ ) Benzolderivat Hexaazaoctadecahydrocoronen **1** und er-



zeugten dessen Dikation<sup>[3a-c]</sup>. Im festen Zustand kann man dem Dikation aufgrund von Messungen der magnetischen Suszeptibilität und von EPR-Messungen einen Singulett-Grundzustand zuordnen. Die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen mehrerer Salze von  $1^{2+}$  stimmen damit überein, denn immer ist das Kation zu  $C_{2v}$ -Symmetrie verzerrt<sup>[4]</sup>. Andere EPR-Studien zeigten, daß der Spin des Grundzustands von  $1^{2+}$  in Verbindungen stark von der Umgebung abhängig sein kann<sup>[3c]</sup>. Durch Cyclovoltammetrie wurde nachgewiesen, daß **1** zu  $1^{4+}$  weiteroxidiert werden kann<sup>[3,4]</sup>. Wir konnten  $1^{4+}$  nun als  $1[\text{SbF}_6]_4 \cdot \text{MeCN}$  kristallisieren<sup>[5]</sup> und berichten hier über die erste Strukturbestimmung an einem Benzolderivat in der Oxidationsstufe +4.

[\*] Dr. D. A. Dixon, Dr. J. S. Miller, Dr. J. C. Calabrese, Dr. R. L. Harlow  
Central Research and Development,  
E. I. duPont de Nemours and Co., Inc.  
Experimental Station E328, Wilmington, DE 19880-0328 (USA)

[\*\*] Für die Herstellung der Proben und für die Unterstützung bei den physikalischen Messungen danken wir *William Marshall*, *R. S. McLean*, *Daniel Wipf* und *Carlos Vazquez*, für hilfreiche Diskussionen *Paul J. Krusic*, *M. D. Ward* und *E. Wasserman*.

Das Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$ <sup>[6]</sup>. Das Tetrakation befindet sich auf der Position  $2/m$  der asymmetrischen Einheit. In Tabelle 1 werden die Abstände der Schweratome in  $1^{4+}$  und **1** verglichen. Die Struktur von  $1^{4+}$  (Abb. 1) weicht nur wenig von der  $D_{3d}$ -Symmetrie ab. Innerhalb der Fehlergrenzen sind alle  $C_B-C_B$ - und alle  $C_B-N$ -Bindungslängen gleich. Die  $C_B-C_B$ -Bindungen sind im Tetrakation 0.04 Å länger und die  $C_B-N$ -Bindungen 0.10 Å kürzer als im ungeladenen Molekül. Sowohl die  $N-C_H$ - als auch die  $C_H-C_H$ -Bindungen sind im Tetrakation 0.03 Å länger. Der zentrale Bereich ( $C_B$ )<sub>6</sub>N<sub>6</sub> ist im Tetrakation deutlich weniger planar als in der neutralen Spezies (Abb. 1b, c). Von der besten Ebene der sechs  $C_B$ -Atome (kleinste Fehlerquadrate) sind die  $C_B$ -Atome im Tetrakation durchschnittlich 0.053 Å, die N-Atome 0.245 Å entfernt, in neutralem **1** dagegen nur 0.013 bzw. 0.116 Å.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete durchschnittliche Bindungslängen [Å] in  $1^n$  ( $n = 0, 4+$ ).

[a]	n = 0		n = 4 <sup>+</sup>	
	exp.	ber.	exp.	ber.
$C_B-C_B$	1.397	1.401	1.436	1.475
$C_B-N$	1.416	1.453	1.318	1.330
$N-C_H$	1.442	1.474	1.472	1.506
$C_H-C_H$	1.492	1.537	1.518	1.542

[a]  $C_B$  steht für die C-Atome des zentralen Benzolrings,  $C_H$  für die aliphatischen C-Atome.

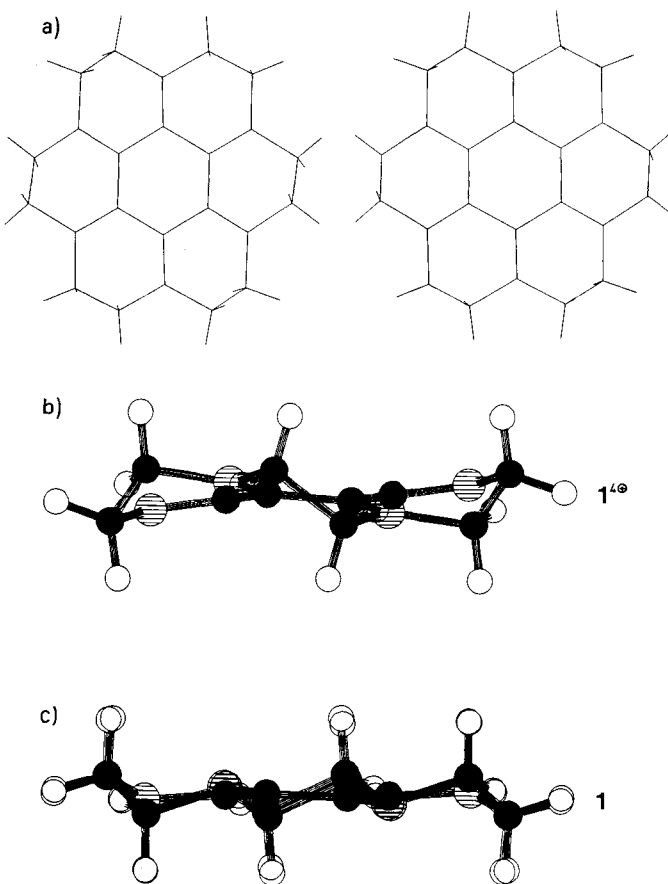


Abb. 1. Struktur von  $1^{4+}$  in Kristallen von  $1[\text{SbF}_6]_4 \cdot \text{MeCN}$ . a) Stereobild des Gerüsts von  $1^{4+}$  mit Blickrichtung entlang der etwa dreißigfachen Achse. b) Seitenansicht von  $1^{4+}$ . c) Seitenansicht von **1**. Bemerkenswert ist die höhere Planarität von **1**.