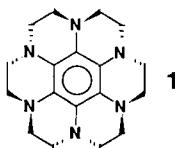


- bridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaides, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6453; B. Kohne, K. Praefcke, A. Reichmann, *Chem. Ztg.* **109** (1985) 17; J. S. Thomaides, P. Maslak, R. Breslow, *J. Am. Chem. 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. Moller, 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 Hexazaoctadecahydrocoronen, 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^[1], daß die Dikationen von Benzol und dessen hochsymmetrischen Derivaten die Rolle der entarteten kationischen Triplettspesies in *McConnells* Modell^[2] organischer Ferromagnete spielen könnten. *Breslow* et al.^[3a-c] sowie *Praefcke* et al.^[3d] synthetisierten das hochsymmetrische (Punktgruppe D_{3d}) Benzolderivat Hexazaoctadecahydrocoronen **1** und er-



zeugten dessen Dikation^[3a-c]. 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^[4]. Andere EPR-Studien zeigten, daß der Spin des Grundzustands von **1**²⁺ in Verbindungen stark von der Umgebung abhängig sein kann^[3c]. Durch Cyclovoltammetrie wurde nachgewiesen, daß **1** zu **1**⁴⁺ weiteroxidiert werden kann^[3,4]. Wir konnten **1**⁴⁺ nun als **1**[SbF₆]₄·MeCN kristallisieren^[5] 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 $C2/m$ ^[6]. 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**²⁺ verglichen. Die Struktur von **1**⁴⁺ (Abb. 1) weicht nur wenig von der D_{3d} -Symmetrie ab. Innerhalb der Fehlerngrenzen 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)₆N₆ 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 ⁺	
	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.

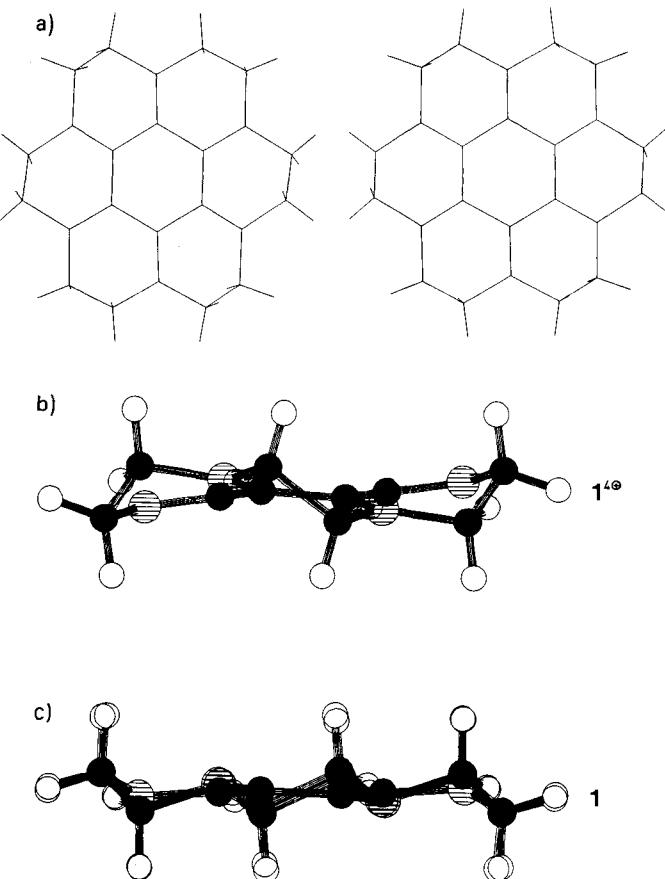


Abb. 1. Struktur von **1**⁴⁺ in Kristallen von **1**[SbF₆]₄·MeCN. a) Stereobild des Gerüsts von **1**⁴⁺ mit Blickrichtung entlang der etwa dreizähligen Achse. b) Seitenansicht von **1**⁴⁺. c) Seitenansicht von **1**. Bemerkenswert ist die höhere Planarität von **1**.

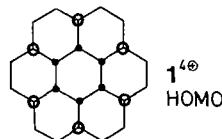
Die „ π -Orbitale“ von **1** erhält man formal durch Addition der π -Orbitale von Benzol (Schema 1 links) und der Orbitale der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome (Schema 1 rechts).



Schema 1. Links: π -Orbitalschema von Benzol. Rechts: Orbitalschema für die freien Elektronen der Stickstoffatome, erhalten durch Linearkombination der N-Atomorbitale. Die Energieskala ist für die linken und die rechten Orbitale nicht dieselbe.

(Schema 1 rechts). Die exakte Mischung hängt unter anderem vom Ausmaß der Überlappung und der Elektronenabstoßung ab. Das entartete HOMO von **1** weist sowohl an C als auch an N signifikante Elektronendichten auf. Nach der Entfernung von vier Elektronen könnte daher durch ein neues Mischen der Orbitale eine e^2 -Besetzung und damit ein Tripletzustand für $1^{4\ominus}$ resultieren. Messungen der magnetischen Suszeptibilität gaben jedoch keine Hinweise auf einen Tripletzustand von $1^{4\ominus}$, vielmehr ist es zwischen 2 und 320 K diamagnetisch.

Die für ein Singulett- $1^{4\ominus}$ mit dem STO-3G-Basisatz^[8] gradientenoptimierte^[7] Struktur entspricht nach analytischen Rechnungen^[10] (zweite Ableitung^[9]) einem Energiedreieck. Obwohl sich die Ladung umverteilt, ist das HOMO von $1^{4\ominus}$ nicht entartet; es hat die größten Koeffizienten für die out-of-plane-p-Orbitale an C_B und N (Schema 2). Das LUMO dagegen ist ein Paar entarteter Or-

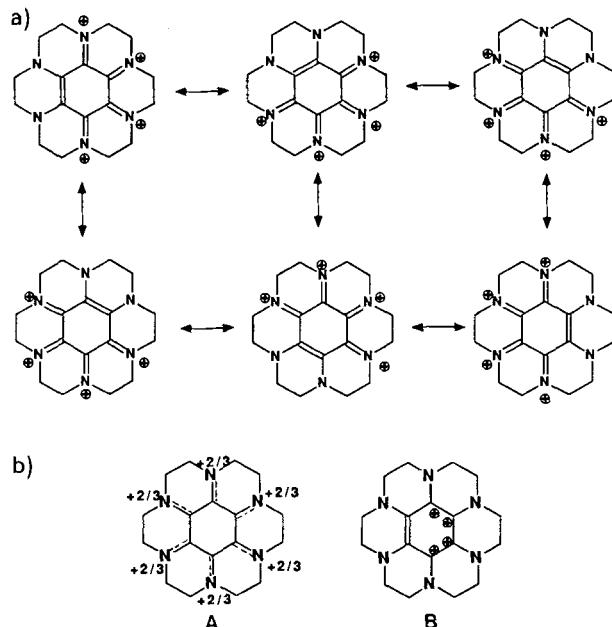


Schema 2. Out-of-plane-p-Orbitale an C_B und N, die im HOMO von $1^{4\ominus}$ dominieren.

bitale. Die berechnete C_B-C_B -Bindungslänge in $1^{4\ominus}$ ist 0.04 Å größer als die experimentell ermittelte. Die anderen berechneten Bindungslängen sind 0.012–0.034 Å größer (Tabelle 1). Damit ergeben sich die gleichen Trends, die bereits bei den Strukturen von **1** und $1^{2\ominus}$ festgestellt wurden sind^[6]. (Wegen der nach der Rechnung längeren C_H-C_H - und C_H-N -Bindungen können die berechneten C_B-C_B -Abstände ebenfalls größer werden.) Die Rechnung ergibt ebenfalls die bereits experimentell gefundene Zunahme der Nichtplanarität der $(C_B)_6N_6$ -Einheit bei der Oxidation von **1** zu $1^{4\ominus}$ (siehe Abb. 1b, c).

Die für $1^{4\ominus}$ berechnete Ladungsverteilung ergibt $0.19 e^\ominus$ an C_B und $-0.17 e^\ominus$ an N. Die Gruppenladung der C_H -Gruppen beträgt $0.37 e^\ominus$. Die entsprechenden Ladungen in **1** sind $0.06 e^\ominus$ an C_B , $-0.28 e^\ominus$ an N und $0.11 e^\ominus$ an den C_H -Gruppen. Die größte Änderung der Ladungsverteilung findet also an der Peripherie des Moleküls statt. Die von C_B und N entfernten Ladungen sind etwa gleich. Unter Berücksichtigung der Überschussladung an den C_H -Gruppen ergibt sich, daß aus der Stickstoffregion mehr Ladung entfernt wurde als vom Benzolkern. In Einklang damit sind die geringe Verlängerung der C_B-C_B -Bindungen und die drastische Verkürzung der C_B-N -Bindungen, die schon fast den C–N-Bindungen in protonierten Iminen (1.29 Å)^[11] entsprechen. Ebenfalls in Einklang damit sind die Koeffizienten im LUMO von $1^{4\ominus}$ an N größer als an C_B . Aus diesen Ergebnissen leiten wir als wichtigste Resonanzstrukturen für $1^{4\ominus}$ die in Schema 3 gezeigten ab^[12].

Man beachte, daß sich die Ladungen an den Stickstoffatomen befinden (**A**) und nicht an den Kohlenstoffatomen (**B**).



Schema 3. a) Wichtigste Resonanzstrukturen von $1^{4\ominus}$. b) **A** = aus den Resonanzstrukturen abgeleitete Ladungsverteilung in $1^{4\ominus}$; **B** = nach der $(4n+2)\pi$ -Elektronenregel zu erwartende Ladungsverteilung in $1^{4\ominus}$.

Eingegangen am 30. August 1988 [Z 2947]

- [1] a) R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 927; b) R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutz, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* 38 (1982) 863.
- [2] H. M. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Chem. Res.* 11 (1967) 144; J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3850; *NATO Adv. Studies Ser. Ser. B* 168 (1988) 159; 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) R. Breslow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 125 (1985) 261; b) R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaides, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6453; c) J. S. Thomaides, P. Maslak, R. Breslow, *ibid.* 110 (1988) 3970; d) B. Kohne, K. Praefcke, A. Reichmann, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 17.
- [4] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, *Science (Washington)* 240 (1988) 1185.
- [5] **1** wurde aus Hexaaminobenzol nach einer modifizierten Literaturvorschchrift [3b] hergestellt: Eine Lösung von **1** in CH_2Cl_2 wurde im Molverhältnis 1:4 zu einer Lösung von $[NO]_3[SBF_6]$ in MeCN gegeben. Kristalle wurden durch Diffusion von Diethylether in die Acetonitrillösung erhalten.
- [6] $[SbF_6]_4$ MeCN: monoklin, $a = 14.357(1)$, $b = 11.652(1)$, $c = 12.070(1)$ Å, $\beta = 114.74(1)$, $V = 1833.8$ Å 3 ; $C2/m$ (Nr. 12), $Z = 2$, $\mu(Mo_K) = 30.82$ cm $^{-1}$, $T = -70^\circ C$, $\rho_{ber} = 2.396$ g cm $^{-3}$, $R = 0.026$, $R_w = 0.028$ für 2226 unabhängige Reflexe [$\mathcal{I} > 3\sigma(\mathcal{I})$], $2\theta_{max} = 60^\circ$, Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] 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) 1977.
- [8] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657.
- [9] H. F. King, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5645.
- [10] Die Rechnungen wurden mit dem Programm GRADSCF auf einer CRAY-XMP/24 durchgeführt. GRADSCF ist ein ab-initio-Gradientenprogramm von A. Komornicki von Polyatomics Research, Mountain View, CA (USA).
- [11] R. A. Eades, D. A. Weil, M. R. Ellenberger, W. E. Farneth, D. A. Dixon, C. H. Douglass, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5372; P. A. Kollman, *Adv. Org. Chem.* 9 (1976) 1.
- [12] Die $(4n+2)\pi$ -Elektronenregel, die normalerweise auf Benzolderivate anwendbar ist, kann zur Berechnung der Ladungsverteilung in $1^{4\ominus}$ nicht verwendet werden. Man würde damit vier positive Ladungen im Benzolkern erhalten, während sie in Wirklichkeit in der Stickstoffregion zu finden sind.