

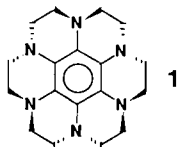
bridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [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^[1], daß die Dikationen von Benzol und dessen hochsymmetrischen Derivaten die Rolle der entarteten kationischen Triplett-spezies 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 Hexaazaoctadecahydrocoronen **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 $1[\text{SbF}_6]_4 \cdot \text{MeCN}$ 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** 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)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.

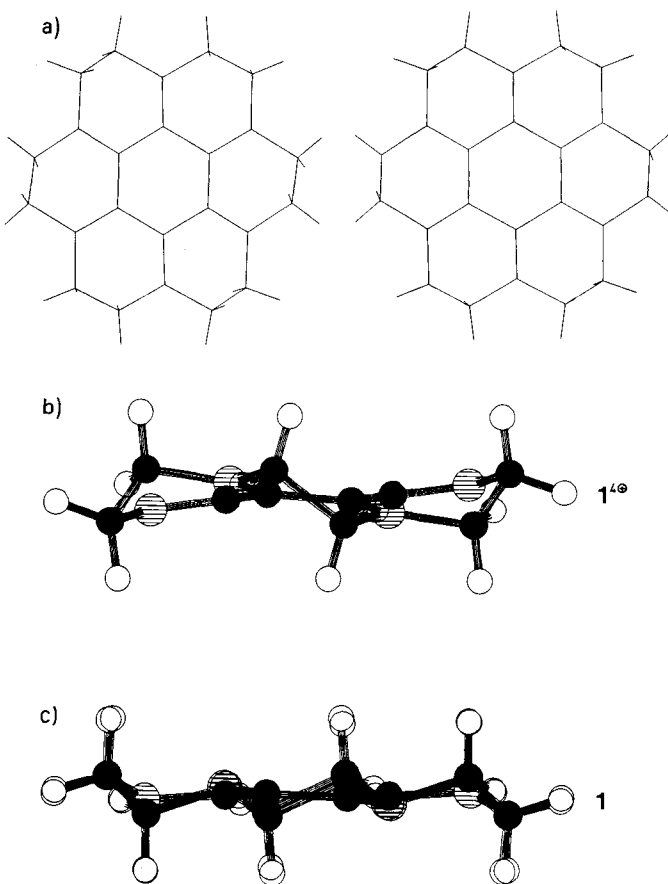


Abb. 1. Struktur von 1^{4+} in Kristallen von $1[\text{SbF}_6]_4 \cdot \text{MeCN}$. a) Stereobild des Gerüsts von 1^{4+} mit Blickrichtung entlang der etwa dreißigfachen Achse. b) Seitenansicht von 1^{4+} . c) Seitenansicht von **1**. Bemerkenswert ist die höhere Planarität von **1**.

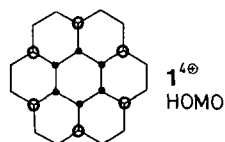
Die „ π -Orbitale“ von **1** erhält man formal durch Addition der π -Orbitale von Benzol (Schema 1 links) und der Orbitale der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome



Schema 1. 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 Triplettzustand für **1**⁴⁺ resultieren. Messungen der magnetischen Suszeptibilität gaben jedoch keine Hinweise auf einen Triplettzustand von **1**⁴⁺, vielmehr ist es zwischen 2 und 320 K diamagnetisch.

Die für ein Singulett-**1**⁴⁺ mit dem STO-3G-Basisatz^[8] gradientenoptimierte^[7] Struktur entspricht nach analytischen Rechnungen^[10] (zweite Ableitung^[9]) einem Energieminimum. Obwohl sich die Ladung umverteilt, ist das HOMO von **1**⁴⁺ 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-

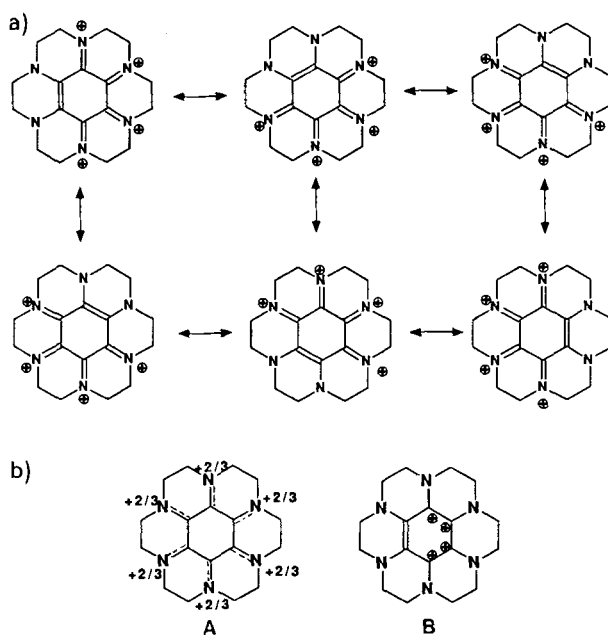


Schema 2. Out-of-plane-p-Orbitale an C_B und N, die im HOMO von **1**⁴⁺ dominieren.

bitale. Die berechnete C_B–C_B-Bindungslänge in **1**⁴⁺ 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⁺ festgestellt worden sind^[4]. (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)₆N₆-Einheit bei der Oxidation von **1** zu **1**⁴⁺ (siehe Abb. 1b, c).

Die für **1**⁴⁺ berechnete Ladungsverteilung ergibt 0.19 e⁺ an C_B und –0.17 e⁺ an N. Die Gruppenladung der C_H-Gruppen beträgt 0.37 e⁺. Die entsprechenden Ladungen in **1** sind 0.06 e⁺ an C_B, –0.28 e⁺ an N und 0.11 e⁺ 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⁺ an N größer als an C_B. Aus diesen Ergebnissen leiten wir als wichtigste Resonanzstrukturen für **1**⁴⁺ 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⁺. b) A = aus den Resonanzstrukturen abgeleitete Ladungsverteilung in **1**⁴⁺; B = nach der (4n + 2)π-Elektronenregel zu erwartende Ladungsverteilung in **1**⁴⁺.

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. 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. Thomaidis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6453; c) J. S. Thomaidis, 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 Literaturvorschrift [3b] hergestellt: Eine Lösung von **1** in CH₂Cl₂ wurde im Molverhältnis 1 : 4 zu einer Lösung von [NO][SbF₆] in MeCN gegeben. Kristalle wurden durch Diffusion von Diethylether in die Acetonitrillösung erhalten.
- [6] [SbF₆]₄·MeCN: monoklin, *a* = 14.357(1), *b* = 11.652(1), *c* = 12.070(1) Å, β = 114.74(1)°, *V* = 1833.8 Å³; C₂/m (Nr. 12), *Z* = 2, μ (MoK α) = 30.82 cm^{–1}, *T* = –70°C, ρ_{ber} = 2.396 g cm^{–3}, *R* = 0.026, *R*_w = 0.028 für 2226 unabhängige Reflexe [*I* > 3 σ (*I*)], $2\theta_{\text{max}}$ = 60°, MoK α -Strahlung (λ = 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) 595.
- [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 Polyatomic 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)π-Elektronenregel, die normalerweise auf Benzolderivate anwendbar ist, kann zur Berechnung der Ladungsverteilung in **1**⁴⁺ nicht verwendet werden. Man würde damit vier positive Ladungen im Benzolkern erhalten, während sie in Wirklichkeit in der Stickstoffregion zu finden sind.