

- [9] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9240.
 [10] D. Fenske, C. Persau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 [11] B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhan, D. B. Huang, *Angew. Chem.* **99** (1987) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 897; A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *ibid.* **97** (1985) 708 bzw. **24** (1985) 697; E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 218; G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3634; J. P. Fackler, C. J. McNeal, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6434; B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2083; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenni, *Angew. Chem.* **97** (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 993.
 [12] Herrn Prof. Dr. P. Böttcher (Universität Düsseldorf) danken wir für wertvolle Hinweise bei der Diskussion dieser Struktur.

Die Struktur von cyclischem C_6S_6 und C_6O_6 **

Von Gernot Frenking*

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten Sülzle et al.^[1] über massenspektrometrische Untersuchungen an Benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*:5,6-*d''*]-tri(1,3-dithiol-2-on) **1**, bei denen nach Abspaltung von drei Molekülen CO aus dem Radikalanion $1^{\bullet-}$ und nachfolgenden Ladungsaustauschreaktionen die Fragmente $C_6S_6^n$ ($n = +1, 0, -1$) nachgewiesen wurden. Die experimentellen Befunde ließen keine Aussagen über die Struktur der $C_6S_6^n$ -Fragmente zu, doch wurde aufgrund der geringen Tendenz von Radikalanionen zu Umlagerungen^[2] vermutet, daß die sechsgliedrige Ringstruktur von **1** erhalten bleibt. Als mögliche Strukturen wurden die Valenzisomere **2a** und **2b** vorgeschlagen^[1].

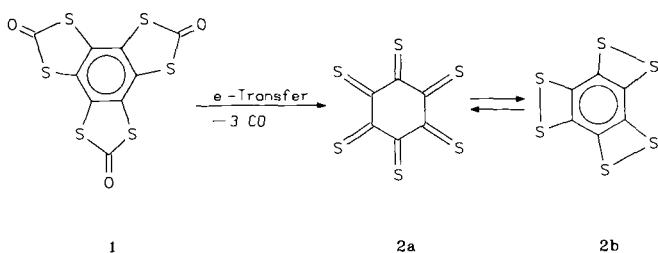
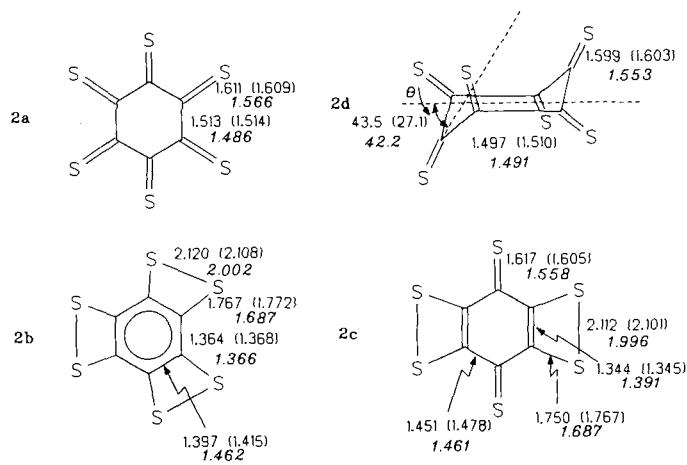


Abb. 1. Vorgeschlagene C_6S_6 -Strukturen **2a** und **2b** aus **1**.

2a und **2b** sind nicht nur ästhetisch reizvoll, ihre relative Stabilität ist auch von beträchtlichem Interesse für die molekulare Strukturtheorie, da sie wichtige Aufschlüsse über den Einfluß von aromatischer Stabilisierung, Ringspannung und die Stärke der C-S-Doppelbindung liefert. Wir haben daher die Geometrien und Energien der C_6S_6 -Isomere **2a** und **2b** sowie der chinoiden Form **2c** berechnet^[3, 4]. Die optimierten Geometrien sind in Abbildung 2, die relativen Energien in Tabelle 1^[5] dargestellt. Außerdem berichten wir über unsere theoretischen Ergebnisse zur analogen Sauerstoffverbindung C_6O_6 in den isomeren Formen **3a**, **3b** und **3c**.

[*] Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Firmen Convex und Silicon Graphics gefördert.



Die Geometrien von **2a**–**2c** wurden zunächst mit dem semiempirischen MNDO-Verfahren und auf ab-initio-Niveau mit dem STO-3G-Basisatz optimiert. Die Frequenzberechnung der mit D_{6h} -Symmetrie optimierten Struktur **2a** ergab in beiden Fällen drei imaginäre Frequenzen, deren zugeordnete Koordinaten nichtplanaren Moden entsprechen. Eine Geometrieeoptimierung ohne erzwungene Planarität führte zu der sesselförmigen Struktur **2d**, die um 5.2 kcal mol⁻¹ (STO-3G) bzw. 11.9 kcal mol⁻¹ (MNDO) energetisch günstiger ist als **2a**. Die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix ergibt **2d** als Minimum auf der Potentialhyperfläche. Als energetisch günstigste Form wird jedoch von MNDO und STO-3G **2b** vorhergesagt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Berechnete relative Energien E_{rel} [kcal mol⁻¹] und Nullpunktschwingungsenergien NSE [kcal mol⁻¹] mit Angabe der Zahl der imaginären Frequenzen *i*.

Verb.	Symmetrie	HF/STO-3G			HF/3-21G*			MP2/6-31G*			MNDO		
		[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]
		E_{rel}	NSE	<i>i</i>	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}
2a	D_{6h}	136.0	31.0	3	53.9	62.3	26.5	78.5	3				
2b	D_{3h}	0.0	33.7	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
2c	D_{2h}	48.8	32.9	0	3.2	1.1	-10.1	28.4	0				
2d	D_{3d}	130.8	30.9	0	30.0	34.7	3.1	66.6	0				
3a	D_{6h}	0.0	38.6	0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.5	3			
3b	D_{3h}	88.9	42.8	0	241.0	294.1	233.9	316.6	0				
3c	D_{2h}	64.7	41.6	0	163.5	192.4	148.0	205.9	0				
3d	D_{3d}	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]	– [b]	0.0	0.0	0.0	0.0	0

[a] Energieberechnung mit 3-21G*-optimierten Geometrien. [b] Optimierung führt zur Struktur **3a**.

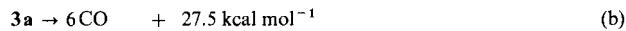
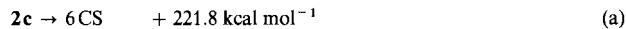
Wir haben die Geometrien von **2a**–**2d** auch mit dem 3-21G*-Basisatz optimiert. Die Daten in Abbildung 2 und Tabelle 1 zeigen eine Zunahme der relativen Stabilität von **2d** gegenüber **2a**, die Sesselform **2d** wird nun als um 23.9 kcal mol⁻¹ günstiger berechnet als die planare Form **2a**, der Beugungswinkel θ beträgt 43.5°. Das energetisch günstigste Isomer auf 3-21G*-Niveau bleibt die aromatische Form **2b**. Allerdings wird die chinoide Struktur **2c** als nur um 3.2 kcal mol⁻¹ energetisch höher liegend berechnet (Tabelle 1). Eine Energieberechnung mit dem 6-31G*-Basisatz unter Verwendung der 3-21G*-optimierten Geometrien ändert an diesem Ergebnis nur wenig. Der Stabilitätsunterschied zwischen **2b** und **2c** beträgt nur noch

1.1 kcal mol⁻¹. Nach Einbeziehung der Korrelationsenergie ergibt sich jedoch eine deutliche Bevorzugung von **2c**. Auf MP2/3-21G*//3-21G*-Niveau wird die chinoide Form **2c** als um 10.1 kcal mol⁻¹ energetisch tiefer liegend berechnet als die aromatische Form **2b**. Berücksichtigt man noch die Nullpunktsschwingungsenergie (NSE), so erhöht sich diese Energiedifferenz auf 10.9 kcal mol⁻¹^[6]. Auf dem gleichen theoretischen Niveau, d. h. MP2/3-21G*//3-21G* + NSE, sind die aromatische Form **2b** und die Sesselstruktur **2d** energetisch fast entartet, **2b** wird als um 0.3 kcal mol⁻¹ günstiger berechnet als **2d**. Unsere Ergebnisse sind im Einklang mit denen theoretischer Untersuchungen am Dithial HSC-CSH, nach denen das viergliedrige Valenzisomer energetisch fast entartet mit der Dithialform ist^[7].

Tabelle 1 zeigt auch unsere berechneten Energien der strukturanalogen Sauerstoffverbindungen C₆O₆ **3a**–**3d**, deren Geometrien in Abbildung 3 gezeigt sind. Hier wird die

erzeugt werden^[1], scheint es wahrscheinlicher, daß die indirekt beobachtete Spezies C₆S₆ die Struktur **2c** hat.

Wie groß sind die Chancen, aus dem zu **1** analogen Vorfäuer mit Sauerstoff statt Schwefel („Benzoltricarbonat“) ein Fragment C₆O₆ zu erzeugen, das dann die Struktur **3a** haben sollte? Wir haben für die jeweils stabilsten C₆S₆- und C₆O₆-Isomere **2c** bzw. **3a** die Reaktionsenthalpien des Zerfalls in sechs Moleküle CS bzw. CO berechnet (MP2/3-21G*//3-21G* + NSE^[11]) [Gl. (a) und (b)].



Die Reaktionsenthalpien für die Reaktionen (a) und (b) zeigen, daß der Zerfall von **2c** in sechs Moleküle CS thermodynamisch nicht begünstigt ist. Im Gegensatz dazu wird für **3a** eine extrem geringe C-C-Bindungsstärke von 27.5/6 = 4.6 kcal mol⁻¹ berechnet. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die gleiche Methode, mit der C₆S₆ beobachtet werden konnte^[1], auch zum indirekten Nachweis von C₆O₆ führen könnte. Hier sollten andere Strategien erwogen werden^[12].

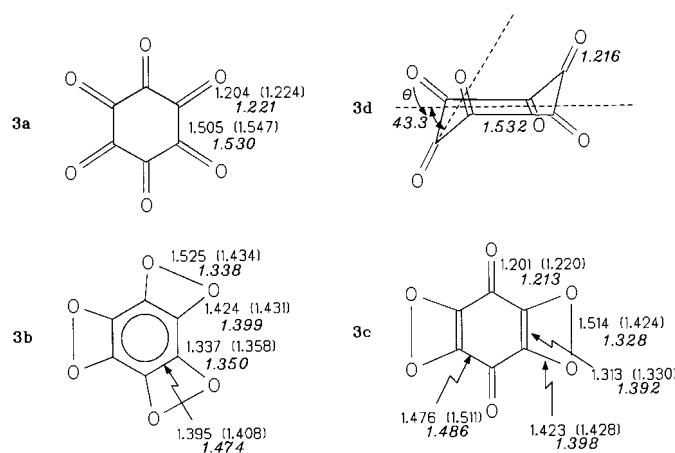


Abb. 3. Berechnete Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **3a**–**3d**. Zahlenangaben: siehe Legende zu Abbildung 2.

Frage nach der energetisch günstigsten Form auf jedem von uns benutzten theoretischen Niveau eindeutig zugunsten der Hexaketoform beantwortet (Tabelle 1). Während die MNDO-Berechnung erneut die Sesselstruktur **3d** als energetisch günstigstes Minimum vorhersagt^[8], diese allerdings nur um 6.5 kcal mol⁻¹ tiefer liegt als die planare Struktur **3a**, weisen die ab-initio-Rechnungen die D_{6h}-Form **3a** als stabilestes Isomer aus. Die Energiedifferenz zu **3b** und **3c** beträgt mehr als 100 kcal mol⁻¹ (Tabelle 1).

Die Energieunterschiede C₆O₆- zu C₆S₆-Isomer lassen sich leicht erklären. Die Ringspannung der viergliedrigen Ringe in **3b** und **3c** ist wesentlich größer als in **2b** und **2c**, da die O-O-Bindung viel kürzer als die S-S-Bindung ist. Außerdem ergibt die Verwendung von Standardwerten für die Bindungssinkrimente^[9] von C-C-, C-O-, C-S-, O-O- und S-S-Bindungen eine mit – 8 kcal mol⁻¹ exotherme Bilanz bei der Bildung von **2c** aus **2a** bzw. **2d**, während der entsprechende Übergang von **3a** zu **3c** mit 80 kcal mol⁻¹ endotherm ist.

Diese Ergebnisse zeigen, daß von den drei untersuchten C₆S₆-Isomeren **2a**–**2d** die chinoide Form **2c** die energetisch günstigste ist^[6] und das Hexathiolketon-Isomer in der nicht-planaren Sesselstruktur **2d** vorliegt. Obwohl unter den experimentellen Bedingungen der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[10] nicht ausgeschlossen werden kann, daß in einem kinetisch kontrollierten Prozeß aus **1** die energetisch höher liegenden Isomere **2b** oder **2d**

Eingegangen am 19. Juni 1990 [Z 4025]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 129917-29-9; **2b**, 123439-59-8; **2c**, 129917-30-2; **2c** (ortho-Isomer), 129917-31-3; **3a**, 527-31-1; **3b**, 129917-32-4; **3c**, 129917-33-5.

[1] D. Sülzle, N. Beye, E. Fanghänel, H. Schwarz, *Chem. Ber.* 122 (1989) 2411.

[2] a) H. Budzikiewicz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 624; b) J. H. Bowie, *Mass Spectrom. Rev.* 3 (1984) 161.

[3] MNDO: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.

[4] Gaussian 88: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA 1988.

[5] Berechnete Gesamtenergien [Hartree]: **2a**: – 2583.2645 (STO-3G), – 2599.7452 (HF/3-21G*), – 2612.0719 (HF/6-31G*), – 2601.0464 (MP2/3-21G*); **3a**: – 667.3394 (STO-3G), – 672.4538 (HF/3-21G*), – 676.2623 (HF/6-31G*), – 673.7364 (MP2/3-21G*). Die mit MNDO berechneten Bildungsenthalpien betragen für **2a** 182.7 kcal mol⁻¹, für **3a** – 157.4 kcal mol⁻¹.

[6] Wir berechneten auch das **2c** entsprechende ortho-Isomer. Dieses ist 11.3 kcal mol⁻¹ energetisch höher liegend als **2c** (MP2/3-21G*//3-21G* + NSE).

[7] a) J. D. Goddard, *J. Comput. Chem.* 8 (1987) 369; b) R. Janoschek, A. B. Hess Jr., J. Fabian, *Z. Chem.* 30 (1990) 176.

[8] Das neuere semiempirische Verfahren AM1 (M. J. S. Dewar, E. G. Zobisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902) liefert sehr ähnliche Ergebnisse bezüglich der energetischen Stabilitäten. Die relativen Energien für C₆S₆ sind [kcal mol⁻¹]: 76.3 (**2a**), 0.0 (**2b**), 29.0 (**2c**), 64.4 (**2d**). Die E_{rt}-Werte für C₆O₆ sind 5.9 (**3a**), 390.0 (**3b**), 263.9 (**3c**), 0.0 (**3d**). Die mit AM1 berechneten Bildungsenthalpien sind für **2a** 232.2 kcal mol⁻¹, für **3a** – 128.0 kcal mol⁻¹.

[9] Die folgenden Standardwerte wurden benutzt: Für die Einfachbindungen O–O 35, S–S 64, für die π-Bindungen C=O 90, C=S 63 und C=C 70 kcal mol⁻¹. W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 96 (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 272.

[10] C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485.

[11] Berechnete Werte für CO: Bindungslänge 1.129 Å (HF/3-21G*), Energie – 112.3014 Hartree (MP2/3-21G*//3-21G*), NSE 3.5 kcal mol⁻¹ (STO-3G); für CS: Bindungslänge 1.523 (HF/3-21G*), Energie – 433.2461 Hartree (MP2/3-21G*//3-21G*), NSE 2.3 kcal mol⁻¹ (STO-3G).

[12] Aus Ethylentetracarbonsäurederivaten kann ein Bisanhydrid der Formel C₆O₆ mit zwei fünfgliedrigen Ringen gebildet werden, das nach unseren Rechnungen um 45.5 kcal mol⁻¹ (MP2/3-21G*//3-21G* + NSE) stabiler ist als **3a** [13]. Dieses Anhydrid ist strukturverwandt mit dem bekannten Anhydrid der Säure C₁₂O₉: N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1988, S. 362.

[13] Ausgehend von Ethylentetracarbonsäureestern ist der Nachweis von C₆O₆ in der Gasphase durch NRMS-Versuche inzwischen gelungen: D. Sülzle (Berlin), persönliche Mitteilung. Der Autor dankt Dr. D. Sülzle für diese Information und interessante Diskussionen.