

## Homoaromatische Moleküle

## In-Plane-Bishomoaromatizität in Tetrastickstoff-Dianionen: molekulare und elektronische Strukturen\*\*

Jens Geier,\* Hansjörg Grützmacher, Kai Exner und Horst Prinzbach\*

Professor Emanuel Vogel zum 77. Geburtstag gewidmet

Das starre tetracyclische Molekül **1** repräsentiert eine Serie von speziell vororientierten Bisdiazenen, die sich durch Alkalimetalle zu roten, diamagnetischen und thermisch stabilen Verbindungen der Stöchiometrie  $(M^+)_2\mathbf{1}^{2-}$  reduzieren lassen (Schema 1).<sup>[1]</sup> Spektroskopische Daten (UV/Vis,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^7Li$ -NMR) und DFT-Rechnungen sprechen für eine cyclische Delokalisierung von sechs Elektronen in der von den vier Stickstoffatomen aufgespannten Ebene (4N/6e, In-Plane( $\sigma$ )-Bishomoaromatizität).<sup>[2]</sup> Bei den gegenionfreien Dianionen ist jedoch der  $S_0$ -Singulett-Zustand laut Rechnungen instabil gegenüber dem  $T_0$ -Triplet-Zustand mit signifikant größerem transannularem N...N-Abstand.<sup>[1]</sup>

Die Struktur der Natriumverbindung von **1**<sup>2-</sup> im Festkörper und in Lösung sowie eine topologische Analyse ihrer DFT-Elektronendichte sind die zentralen Aspekte dieser Zuschrift.

Bei der Reduktion von **1** an einem Natriumspiegel in Tetrahydrofuran (THF) oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) wurden keine Einkristalle von reinem  $[Na_2(\mathbf{1})(THF/DME)_x]$  erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle, bestehend aus einer 2:1-Mischung von  $[Na_2(\mathbf{1})]$  mit dem Bishydrazin **2**<sup>[1c]</sup> (Schema 1), wurden aber aus THF-Lösungen isoliert, die mehrere Wochen in Kontakt mit Natriummetall waren. Die Protonenquelle für die Birch-Reduktion von **1** zu **2** ist vermutlich das Lösungsmittel THF. Die erhaltenen roten

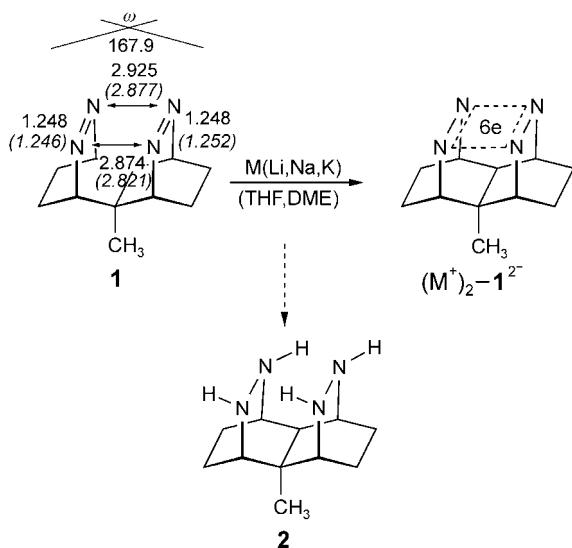
[\*] Dr. J. Geier,<sup>[+]</sup> Prof. Dr. H. Grützmacher  
Departement Chemie und Angewandte Biowissenschaften, HCI  
ETH Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-633-1032  
E-mail: jgeier@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Dr. K. Exner, Prof. Dr. H. Prinzbach  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-6048  
E-mail: hprinz@orgmail.chemie.uni-freiburg.de

[+] Derzeitige Adresse:  
Department of Chemistry  
University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki, 305-8571 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die ETH Zürich, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. E. Vogel für großzügige Spenden von 1,6-Methano[10]annulen und Dr. H. Rüegger für Hilfe bei den NMR-Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können bei den Autoren angefordert werden.

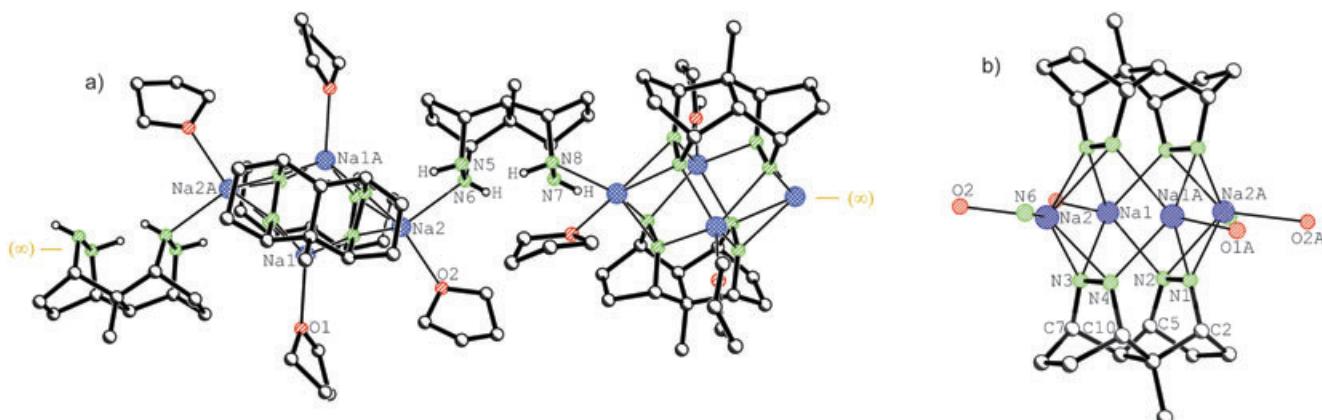


**Schema 1.** Bildung von  $(M^+)_2-1^{2-}$ ; berechnete [B3LYP/6-31+G(d,p)] und experimentelle N=N-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], transannulare N...N-Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Interorbitalwinkel  $\omega$  [ $^\circ$ ] von **1**.<sup>[1]</sup>

Kristalle bestehen aus dem Kettenpolymer  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\mathbf{2})-(\text{THF})_4]_\infty$  (Abbildung 1).<sup>[3]</sup> Die zentrosymmetrischen  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2]$ -Cluster (es werden zwei kristallographisch unabhängige, aber strukturell sehr ähnliche Cluster gefunden) können als Dimere von  $[\text{Na}_2(\mathbf{1})]$  betrachtet werden. Sie sind durch die verbrückenden Moleküle von **2** miteinander verbunden, sodass eine alternierende Kette resultiert (Abbildung 1a). Der Kern der  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2]$ -Einheit wird von einem verzerrten  $\text{Na}_4\text{N}_8$ -Kuboktaeder, einem bislang einzigartigen

Strukturmotiv, gebildet (Abbildung 1b). Die vier Stickstoffatome ( $\text{N}1, \text{N}2, \text{N}3, \text{N}4$ ) des Dianions **1** $^{2-}$  sind zu einem nahezu planaren Trapezoid angeordnet (durchschnittliche Abweichung von der Planarität:  $0.006 \text{ \AA}$  [0.006]; die Werte in kursiver Schrift beziehen sich auf das zweite Dimer). Die vier Natriumionen ( $\text{Na}1, \text{Na}2, \text{Na}1\text{A}, \text{Na}2\text{A}$ ) bilden die Ecken eines Parallelogramms, das nahezu parallel zwischen die beiden  $\text{N}_4$ -Ebenen eingeschoben ist (Abweichung von coplanarer Ausrichtung:  $2.8^\circ$  [3.5]). In dieser Anordnung bindet jedes Natriumion an zwei Stickstoffatome je eines Dianions und zu einem THF-Molekül. Darüber hinaus binden zwei Natriumionen ( $\text{Na}2$  und  $\text{Na}2\text{A}$ ) in gegenüberliegenden Positionen der  $(\text{Na}_4)^{4+}$ -Einheit zusätzlich an ein Stickstoffatom eines neutralen Bishydrazins **2**. Die Na-N-Bindungslängen variieren innerhalb des üblichen Bereichs [von  $2.354(3)$  bis  $2.572(3) \text{ \AA}$ ] und unterscheiden sich nicht signifikant für die formal neutralen und die negativ geladenen Stickstoffatome. Verglichen mit der Ausgangsverbindung **1** sind die N=N-Bindungen um 9.8% (Durchschnitt) auf  $1.377(4)/1.374(4) \text{ \AA}$  [ $1.376(4)/1.366(4)$ ] verlängert, während die transannularen N...N-Abstände um (Durchschnitt) 9.4% ( $\text{N}1\text{-N}4$ ) und 5.2% ( $\text{N}2\text{-N}3$ ) auf  $2.564(4) \text{ \AA}$  [ $2.549(4)$ ] und  $2.721(4) \text{ \AA}$  [ $2.730(4)$ ] verkürzt sind.<sup>[4]</sup>

Die  $\text{N}_4$ -Ebene ist nahezu senkrecht zu den  $\text{C}_\alpha\text{-N-N-C}_\alpha$ -Ebenen orientiert (die Atome in den  $\text{C}_\alpha\text{-N-N-C}_\alpha$ -Ebenen weichen durchschnittlich um  $0.021/0.020 \text{ \AA}$  [0.024/0.022] von ihrer gemeinsamen Ebene ab), bei Winkeln zwischen den entsprechenden Ebenennormalen von  $87.5^\circ$  [92.2] ( $\text{C}2\text{-N}1\text{-N}2\text{-C}5$ ) und  $91.9^\circ$  [87.5] ( $\text{C}7\text{-N}3\text{-N}4\text{-C}10$ ). Die Differenz ( $0.16 \text{ \AA}$  [0.18]) zwischen den beiden transannularen N-N-Abständen ( $\text{N}1\text{-N}4, \text{N}2\text{-N}3$ ) wird bereits in der Ausgangsverbindung **1** beobachtet und ist auf die Wechselwirkung zwi-



**Abbildung 1.** Struktur von  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\mathbf{2})-(\text{THF})_4]_\infty$  im Festkörper. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der N-H-Protonen nicht abgebildet. a) Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\mathbf{2})-(\text{THF})_4]_\infty$ . Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Bishydrazin **2** und ein halbes Molekül von  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\text{THF})_4]$ . Für das fehlgeordnete Bishydrazin **2** ist nur eine der beiden Orientierungen gezeigt (in der alternativen Orientierung befindet sich die Methylgruppe auf der entgegengesetzten Seite). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] (die Werte in kursiver Schrift beziehen sich auf die zweite Dimereinheit):  $\text{Na}1\text{-O}1$   $2.342(3)$  [2.331(3)],  $\text{Na}2\text{-O}2$   $2.358(3)$  [2.357(3)],  $\text{Na}2\text{-N}6$   $2.533(3)$  [2.475(3)],  $\text{N}5\text{-N}6$   $1.492(4)$ ,  $\text{N}7\text{-N}8$   $1.489(4)$ , Mittelwert von  $\text{N}5\text{-N}8$  und  $\text{N}6\text{-N}7$ :  $2.849$ . b) Eine der beiden kristallographisch unabhängigen Dimereinheiten in  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\text{THF})_4]$ ; von den koordinierten THF- und Bishydrazin-Molekülen sind nur die Sauerstoff- und Stickstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] (die Werte in kursiver Schrift sind die der zweiten Dimereinheit):  $\text{Na}1\text{-N}2$   $2.432(3)$  [2.373(3)],  $\text{Na}1\text{-N}3$   $2.354(3)$  [2.381(3)],  $\text{Na}2\text{-N}3$   $2.430(3)$  [2.572(3)],  $\text{Na}2\text{-N}4$   $2.399(3)$  [2.376(3)],  $\text{Na}1\text{A-N}4$   $2.383(3)$  [2.428(3)],  $\text{Na}1\text{A-N}1$   $2.442(3)$  [2.417(3)],  $\text{Na}2\text{A-N}1$   $2.427(3)$  [2.404(3)],  $\text{Na}2\text{A-N}2$   $2.531(2)$  [2.466(3)],  $\text{N}1\text{-N}2$   $1.377(4)$  [1.376(4)],  $\text{N}3\text{-N}4$   $1.374(4)$  [1.366(4)],  $\text{N}1\text{-N}4$   $2.564(4)$  [2.549(4)],  $\text{N}2\text{-N}3$   $2.721(4)$  [2.730(4)],  $\text{N}1\text{-C}2$   $1.458(4)$  [1.460(4)],  $\text{N}2\text{-C}5$   $1.470(4)$  [1.458(4)],  $\text{N}3\text{-C}7$   $1.457(4)$  [1.465(4)],  $\text{N}4\text{-C}10$   $1.459(4)$  [1.458(4)],  $\text{N}1\text{-N}2\text{-N}3$   $86.6(2)$  [86.6(2)],  $\text{N}2\text{-N}3\text{-N}4$   $86.9(2)$  [85.8(2)],  $\text{N}3\text{-N}4\text{-N}1$   $93.2(2)$  [94.4(2)],  $\text{N}4\text{-N}1\text{-N}2$   $93.3(2)$  [93.2(2)],  $\text{C}2\text{-N}1\text{-N}2$   $112.3(2)$  [112.2(3)],  $\text{N}1\text{-N}2\text{-C}5$   $111.8(3)$  [111.7(3)],  $\text{C}7\text{-N}3\text{-N}4$   $111.8(3)$  [111.9(3)],  $\text{N}3\text{-N}4\text{-C}10$   $112.6(2)$  [112.5(3)],  $\text{C}2\text{-N}1\text{-N}2\text{-C}5$   $5.3(3)$  [6.2(3)],  $\text{C}7\text{-N}3\text{-N}4\text{-C}10$   $-5.2(3)$  [−5.6(3)].

schen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und den *anti*-Wasserstoffatomen an C3 und C9 zurückzuführen (Abbildung 1b).

Welche Struktur hat reines  $[\text{Na}_2(\mathbf{1})(\text{THF})_x]_y$  in Lösung? Das in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei Raumtemperatur gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist gut aufgelöst und belegt eine  $C_s$ -Symmetrie des Dianions  $\mathbf{1}^{2-}$ . Das Molekülvolumen, das aus dem durch PGSE-Experimente<sup>[5]</sup> bestimmten Diffusionskoeffizienten zu  $860 \text{ \AA}^3$  berechnet wurde, ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Festkörperstruktur abgeschätzten Volumen des  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2]$ -Clusters im Kettenpolymer  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\mathbf{2})(\text{THF})_4]_{\infty}$ . Wir nehmen daher an, dass dieser Cluster auch in Lösung vorliegt, wobei das Bishydrizin  $\mathbf{2}$  als Ligand durch THF ersetzt ist, d. h. als  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\text{THF})_x]$  ( $x=4-6$ ). Beim Abkühlen der Probe auf  $-30^\circ\text{C}$  spalten die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der  $\alpha$ -Wasserstoffatome und der Methylgruppe in jeweils zwei Resonanzen auf; wir interpretieren dies als Hinweis auf einen dynamischen Prozess, bei dem sich das Dimer mit *anti*-ständigen Methylgruppen (Abbildung 1b) in das *syn*-Konformer umwandelt.

Das Bisdiazin  $\mathbf{3}$  (Abbildung 2a) ist flexibler und signifikant weniger nahgeordnet als  $\mathbf{1}$  ( $d_{\text{N-N}}=3.124 \text{ \AA}$ ,  $\omega=159.3^\circ$ ).<sup>[1b,d]</sup> Dennoch erwies sich  $(\text{Li}^+)_2\mathbf{3}^{2-}$ , kinetisch stabi-

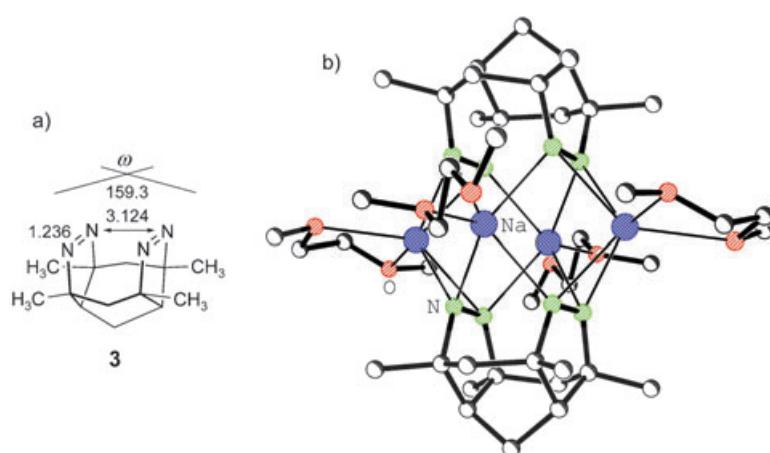


Abbildung 2. a) Berechnete [B3LYP/6-31+G(d,p)] N=N-Bindungslängen [Å], transannulare N-N-Abstände [Å] und Interorbitalwinkel  $\omega$  [°] von  $\mathbf{3}$ . b) Struktur von  $[\text{Na}_4(\mathbf{3})_2(\text{DME})_4]$  im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

siert durch die Brückenkopf-Methylgruppen, als sehr persistent.<sup>[1b]</sup> Die Dinatriumverbindung konnte aus DME-Lösung als  $[\text{Na}_4(\mathbf{3})_2(\text{DME})_4]$  kristallisiert werden und hat eine dimere Struktur analog zur  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2]$ -Einheit (Abbildung 2b).<sup>[3]</sup> Leider war eine zufriedenstellende Verfeinerung dieser Struktur nicht möglich, sodass präzise geometrische Daten nicht verfügbar sind (2.7–2.8 Å grob abgeschätzter transannularer N-N-Abstand).

Für quantenchemische Rechnungen haben wir  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})\text{F}_2]$  als Modellverbindung ausgewählt (Abbildung 3a). Die Gegenkationen sind inbegriffen, da die meisten Dianionen im isolierten Zustand nicht stabil gegen spontane Elektronenabgabe sind.<sup>[6]</sup> Zwei Fluoridionen machen das Modell ladungsneutral und physikalisch realistisch. Die Optimierung<sup>[7]</sup> dieser Struktur auf dem B3LYP/6-31+G(d,p)-Niveau<sup>[8]</sup> re-

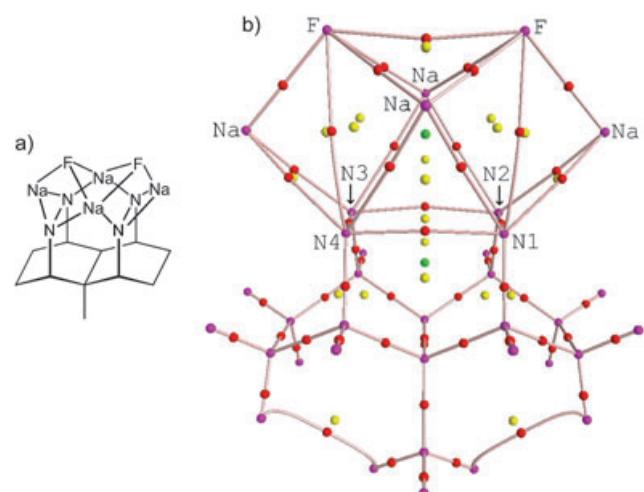


Abbildung 3. a) Diagramm der berechneten Modellstruktur  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})\text{F}_2]$ . b) Molekülgraph von  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})\text{F}_2]$ . Violett: (3,-3)-kritische Punkte (Maxima) in der Elektronendichte, rot: (3,-1)- (=bindungs-)kritische Punkte, gelb: (3,+1)- (=ring-)kritische Punkte, grün: (3,+3)- (=käfig-)kritische Punkte (Minima); die grauen Linien sind die Bindungspfade.

sultiert hinsichtlich der Geometrie des Dianions in einer zufriedenstellenden Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur: Die Bindungslängen der reduzierten Diazengruppen werden korrekt reproduziert (1.378/1.378 Å [N1-N2/N3-N4]), die beiden Transannularabstände (N1-N4 2.499 Å; N2-N3 2.605 Å) sind jedoch kleiner als die experimentellen Werte ( $\Delta(\text{N1-N4})$  0.058 Å;  $\Delta(\text{N2-N3})$  0.121 Å). Die berechneten<sup>[9]</sup>  $^{15}\text{N}$ -chemischen Verschiebungen des Dianions in der Modellverbindung  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})\text{F}_2]$  (N1, N4: 268; N2, N3: 242 ppm) stimmen innerhalb des üblichen Bereichs für Standardabweichungen (6–12 ppm)<sup>[10]</sup> befriedigend mit den experimentellen Werten überein ( $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\text{THF})_x]$ : 244 und 218 ppm; bestimmt durch  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -korrelierte NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , vs.  $\delta(\text{NH}_3)=0$ ). Eine UB3LYP/6-31+G(d,p)-Einzelpunktrechnung (broken symmetry) für diese Struktur ergibt  $\langle S^2 \rangle = 0.31$  und Besetzungszahlen von 1.83 und 0.17 für die beiden natürlichen Orbitale, die dem HOMO und dem LUMO entsprechen.<sup>[11]</sup> Der  $\langle S^2 \rangle$ -Wert und die Besetzungszahlen sind ein empirischer Hinweis darauf, dass die Modellstruktur – auf diesem theoretischen Niveau – noch annehmbar durch einen geschlossenschaligen Singulett-Zustand zu beschreiben ist. Ein Singulett-Diradikal würde idealerweise zwei nahezu einfach besetzte natürliche Orbitale und  $\langle S^2 \rangle \approx 1$  aufweisen.<sup>[12]</sup> Die Optimierung im Triplett-Zustand<sup>[13]</sup> [UB3LYP/6-31+G(d,p)] ergibt deutlich größere transannulare N-N-Abstände von 2.920 Å (N1-N4) und 3.010 Å (N2-N3), während die Längen der reduzierten Diazengruppen im Wesentlichen unverändert bleiben (1.386/1.386 Å [N1-N2/N3-N4]). Durch eine topologische Analyse<sup>[14]</sup> der B3LYP-Elektronendichte kann gezeigt werden, dass die Verkürzung der Transannularabstände im Singulett-Zustand tatsächlich auf chemische Bin-

dungen zwischen den beiden benachbarten formalen Diazen-Radikalanionen zurückzuführen ist.

Es werden Bindungspfade<sup>[14a]</sup> gefunden, die den transannularen N1-N4- und N2-N3-Wechselwirkungen entsprechen (Abbildung 3b). Einige quantenchemische Größen (in atomaren Einheiten, a.u.), berechnet an ihren assoziierten bindungskritischen Punkten ( $r_b$ ), sind in Tabelle 1 zusammen-

**Tabelle 1:** Quantenchemische Größen in atomaren Einheiten (a.u.), berechnet an ausgewählten bindungskritischen [(3, -1)] und ringkritischen [(3, +1)] Punkten  $r_b$ <sup>[14c]</sup> in der Elektronendichte von  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})\text{F}_2]$ .<sup>[a]</sup>

	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	$G(r_b)/\rho(r_b)$	$H(r_b)$	$\nu(r_b)$	$\varepsilon$
(3, -1): N1/N4	0.033	0.080	0.576	0.002	-0.017	0.164
(3, -1): N2/N3	0.027	0.064	0.556	0.001	-0.014	0.144
(3, -1): N1/N2	0.345	-0.584	0.548	-0.335	-0.524	0.153
(3, -1): N3/N4	0.345	-0.584	0.548	-0.335	-0.524	0.153
(3, +1): N1/N2/N3/N4	0.017	0.084	1.059	0.002	-0.016	-

[a]  $\rho(r_b)$ : Elektronendichte;  $\nabla^2\rho(r_b)$ : Laplace-Funktion der Elektronendichte;  $G(r_b)/\rho(r_b)$ : kinetische Energie pro Elektron;  $H(r_b)$ : Summe von kinetischer und potentieller Energiedichte;  $\nu(r_b)$ : potentielle Energiedichte;  $\varepsilon$ : Elliptizität.

gestellt. Die kinetische Energie pro Elektron [ $G(r_b)/\rho(r_b)$ ] liegt im Bereich von „shared“-Wechselwirkungen,<sup>[14]</sup> d.h. deutlich unter 1 a.u., aber der Betrag der potentiellen Energiedichte  $\nu(r_b)$  ist, bedingt durch den niedrigen Wert der Elektronendichte  $\rho(r_b)$ , ebenfalls klein. Daraus resultieren schwach positive Werte für die Laplace-Funktion der Elektronendichte,  $\nabla^2\rho(r_b)$ , [durch die Beziehung  $(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(r_b) = 2G(r_b) + \nu(r_b)$ ]<sup>[14]</sup> und Werte nahe null für die Summe von potentieller und kinetischer Energiedichte [ $H(r_b) = G(r_b) + \nu(r_b)$ ]. Die transannularen N-N-Bindungspfade weisen damit Eigenschaften zwischen „shared“- und „closed shell“-Wechselwirkungen auf.<sup>[14]</sup>

Die atomaren Bassins der vier Stickstoffatome haben Elektronenpopulationen zwischen 7.70 und 7.72 (Tabelle 2).<sup>[15]</sup> Anhand der Paardichte<sup>[16]</sup> wird bestimmt, dass bei-

**Tabelle 2:** Elektronenpopulation  $N(\Omega)$  (mit Varianz)<sup>[15]</sup> der atomaren Bassins der Stickstoffatome sowie Lokalisierungs- und Delokalisierungsindizes  $\lambda(\Omega)$  und  $\delta(\Omega_i, \Omega_j)$ .<sup>[16]</sup>

	$N(\Omega)$	Varianz	$\lambda(\Omega)$	$\delta(\Omega_i, \Omega_j)$
N1	7.70	1.73	5.96	N1-N2 1.40
N2	7.72	1.71	6.01	N3-N4 1.38
N3	7.72	1.72	6.00	N1-N4 0.28
N4	7.70	1.74	6.00	N2-N3 0.22 N1-N3 0.18 N2-N4 0.18

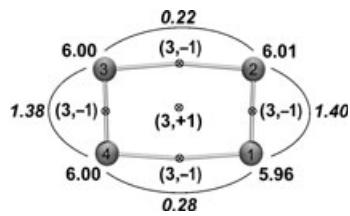
spielsweise für N1 5.96 Elektronen [ $\lambda(\Omega_{\text{N}1})$ ]<sup>[16a]</sup> seiner Gesamtpopulation (7.70) innerhalb des atomaren Bassins (N1) lokalisiert sind, während 0.70 der verbleibenden Elektronen [entsprechend  $1/2\delta(\Omega_{\text{N}1}, \Omega_{\text{N}2})$ ]<sup>[16a]</sup> mit dem direkt gebundenen Stickstoffatom N2 und 0.14 Elektronen mit dem transannularen Stickstoffatom N4 geteilt werden (Tabelle 2).

Im Fall homopolarer Wechselwirkungen entsprechen die Delokalisierungsindizes  $\delta(\Omega_i, \Omega_j)$  der Zahl geteilter Lewis-Elektronenpaare, den reduzierten Diazengruppen werden

daher Bindungsordnungen von 1.40/1.38 (N1-N2/N3-N4) und den transannularen Wechselwirkungen Bindungsordnungen von 0.28/0.22 (N1-N4/N2-N3) zugeordnet. Im Homotropyliumkation, dem Archetyp der cyclisch homokonjugierten Verbindungen, hat  $\delta(\Omega_i, \Omega_j)$  zwischen den transannular wechselwirkenden Kohlenstoffatomen den Wert 0.28.<sup>[17]</sup> In Kombination mit dem berechneten stark negativen Wert der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS)<sup>[18]</sup> von -18.4 ppm am N<sub>4</sub>-Ringzentroid schließen wir, dass die Modellstruktur  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})\text{F}_2]$  auf diesem theoretischen Niveau ein bishomoaromatisches System ist.<sup>[19]</sup>

Zusammengefasst existieren  $(\text{Na}^+)_2\mathbf{1}^{2-}$  und  $(\text{Na}^+)_2\mathbf{3}^{2-}$  im Festkörper und (höchstwahrscheinlich) auch in Lösung als Dimere ( $[\text{Na}_4(\mathbf{1})_2]$ ,  $[\text{Na}_4(\mathbf{3})_2]$ ), deren neuartige Kernstruktur durch ein  $\text{Na}_4\text{N}_8$ -Kuboktaeder beschrieben wird; die von den vier Stickstoffatomen in den Dianionen  $\mathbf{1}^{2-}$  und  $\mathbf{3}^{2-}$  gebildeten Polygone sind nahezu perfekt planar. Die hier beschriebenen Eindeterminanten-Rechnungen liefern obere Grenzen<sup>[16]</sup> für die durch  $\delta(\Omega_i, \Omega_j)$  quantifizierte Elektronendelokalisierung und für die Größenordnung der transannularen N-N-Wechselwirkungen.

In Anbetracht der experimentell beobachteten signifikanten Verkleinerung der transannularen N-N-Abstände in dem starren Käfigmolekül **1** können kaum Zweifel daran bestehen, dass die hier beschriebenen Verbindungen, Repräsentanten der Serie von 4N/6e-Dianionen, Moleküle mit vier cyclisch verbundenen Stickstoffatomen in Form der Bis-homotetrazedianion-Teilstrukturen enthalten (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Schematische Zusammenfassung der quantenchemischen Untersuchung der Bis-homotetrazedianion-Teilstruktur in  $[\text{Na}_4(\mathbf{1})\text{F}_2]$ . Die Positionen der kritischen Punkte in  $\rho(r)$  sind durch Kreuze markiert, die Lokalisierungsindizes  $\lambda(\Omega)$  sind in normaler Schrift, die Delokalisierungsindizes  $\delta(\Omega_i, \Omega_j)$  in kursiver Schrift angegeben.

## Experimentelles

Die Lösungsmittel THF und DME wurden als violette  $[\text{Na}_2(\text{Ph}_2\text{CO})]$ -Lösungen aufbewahrt und durch Kondensationstechniken innerhalb einer Vakuumlinie (Öldiffusionspumpe) transferiert. **1** (40 mg, 0.20 mmol) wurde an einem Natriumspiegel (Überschuss) in DME (4 mL) bei Raumtemperatur reduziert, bis die Farbe vom zunächst gebildeten Smaragdgrün nach Tiefrot umgeschlagen war (30 min). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und durch THF (1.5 mL) ersetzt. Dreiwöchiges Aufbewahren der resultierenden klaren, roten Lösung bei Raumtemperatur unter fortgesetztem Kontakt mit dem Natriumspiegel ergab reproduzierbar extrem lufempfindliche, rote, parallelepipedförmige Kristalle ( $\approx 10\%$ ) von

[ $\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\text{THF})_4$ ]<sub>∞</sub>. [ $\text{Na}_4(\mathbf{3})_2(\text{DME})_4$ ] wurde analog hergestellt: Reduktion von **3** (10 mg, 0.04 mmol) in DME (0.5 mL) und einwöchiges Aufbewahren der tiefroten Lösung bei 0 °C, ohne fortgesetzten Kontakt mit Natriummetall, ergab tiefrote Kristalle (≈ 15%). NMR-Proben von [ $\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\text{THF})_x$ ] wurden unter Vakuum durch In-situ-Reduktion von **1** in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen an einem Natriumspiegel in [ $\text{D}_8$ ]-THF (getrocknet über flüssiger Na/K-Liegereung) hergestellt. <sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, 20 °C):  $\delta = 2.98$  (s, 2H;  $\alpha$ -H), 2.52 (s, 2H;  $\alpha'$ -H), 1.85–1.40 (m, 9H), 0.73 ppm (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ); <sup>1</sup>H-NMR (–20 °C):  $\delta = 2.99/2.95$  (2 × s, 2H;  $\alpha$ -H), 2.54/2.49 (2 × s, 2H;  $\alpha'$ -H), 1.83–1.30 (m, 9H), 0.72 ppm (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ); <sup>1</sup>H-NMR (–30 °C):  $\delta = 3.05/2.97$  (br.s, 2H;  $\alpha$ -H), 2.58/2.51 (br.s, 2H;  $\alpha'$ -H), 1.87–1.35 (m, 9H), 0.76/0.72 (2 × s, 3H;  $\text{CH}_3$ ).

Eingegangen am 27. September 2004,  
veränderte Fassung am 9. Dezember 2004  
Online veröffentlicht am 14. März 2005

**Stichwörter:** Bisdiazen · Dianionen · Heterocyclen ·  
Homoaromatizität · Quantenchemische Rechnungen

- [1] a) K. Exner, D. Hunkler, G. Gescheidt, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1910; b) K. Exner, O. Cullmann, M. Vögtle, H. Prinzbach, B. Grossmann, J. Heinze, L. Liesum, R. Bachmann, A. Schweiger, G. Gescheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10650; c) J. Geier, K. Exner, M. Vögtle, M. Kegel, F. Yang, D. Hunkler, O. Cullmann, H. Prinzbach, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1137; d) E. Beckmann, N. Bahr, O. Cullmann, F. Yang, M. Kegel, M. Vögtle, K. Exner, M. Keller, L. Knothe, H. Prinzbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4248; e) H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1251.
- [2] Übersicht: R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1185.
- [3] Der Datensatz wurde auf einem APEX-CCD-Diffraktometer von Bruker AXS gemessen (100 K) und mit dem Programm Sadabs, Version 2.05 (Bruker AXS), korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch ein Reitermodell beschrieben, mit Ausnahme der vier N-H-Protonen des Bishydrazins, deren Koordinaten frei verfeinert wurden (G. M. Sheldrick, SHEXL-97, Göttingen, 1997). Für die Methylgruppe (C22) des fehlgeordneten Bishydrazins wurden zwei Lagen mit Besetzungs faktoren von 0.46 und 0.54 verfeinert. [ $\text{Na}_4(\mathbf{1})_2(\mathbf{2})(\text{THF})_4$ ]<sub>∞</sub>:  $\text{C}_{49}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{Na}_4\text{O}_4$ ; rotes Parallelepiped, Kristallgröße 0.59 × 0.40 × 0.20 mm; triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 11.038(2)$ ,  $b = 11.596(3)$ ,  $c = 20.577(4)$  Å,  $\alpha = 76.164(4)$ ,  $\beta = 82.759(5)$ ,  $\gamma = 88.104(5)$ °,  $V = 2536.8(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 0.11$  mm<sup>–1</sup>;  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $T = 100$  K,  $\theta_{\text{max}} = 52.74$ °, gemessene (unabhängige) Reflexe = 22684 (10324),  $R_{\text{int}} = 0.0670$ ; 649 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0668$  für 6162 Reflexe mit  $I > 2\sigma$ ,  $wR_2 = 0.1930$  für alle Daten,  $\text{GOF}(F^2) = 1.017$ , max./min. Restelektronendichte = 0.53/–0.37 e Å<sup>–3</sup>. CCDC 247150 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. [ $\text{Na}_4(\mathbf{3})_2(\text{DME})_4$ ]:  $\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{Na}_4\text{O}_8$ ; rot, unregelmäßig geformt, Kristallgröße 0.11 × 0.09 × 0.09 mm; triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 11.027(4)$ ,  $b = 11.391(5)$ ,  $c = 12.607(4)$  Å,  $\alpha = 96.44(1)$ ,  $\beta = 115.31(1)$ ,  $\gamma = 112.23(1)$ °,  $V = 1252.1(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ . Die Struktur konnte eindeutig gelöst werden, aber wegen des niedrigen Streuvermögens der Kristalle war keine zufriedenstellende Verfeinerung möglich.
- [4] Vgl. die N=N-Bindungslängen/N···N-Abstände von 1.358/2.463 (2.530) Å für monomeres ( $\text{Li}^+)_2\text{I}^{2-}$  [B3LYP/6-31+G(d,p)]. Versuche, ( $\text{Li}^+)_2\text{I}^{2-}$  in kristalliner Form zu erhalten, waren nicht erfolgreich (J. Geier, unveröffentlicht).
- [5] M. Valentini, H. Rüegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2833.
- [6] T. Sommerfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1119.
- [7] Programm Paket: Gaussian03 (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [8] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; andere Dichtefunktionale (B3PW91, BLYP, BPW91) führen zu signifikant größeren Abweichungen von der Festkörperstruktur.
- [9] GIAO-B3LYP/6-31+G(d,p): a) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789; b) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- [10] A. Dokalik, H. Kalchhauser, W. Mikenda, G. Schweng, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 895.
- [11] D. T. Crawford, E. Kraka, J. F. Stanton, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10638.
- [12] a) Y. Jung, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7475; b) Y. Jung, T. Heine, P. von R. Schleyer, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3132.
- [13]  $\langle S^2 \rangle = 2.01$ ; die Energie dieser Struktur ist um 5.8 kcal mol<sup>–1</sup> höher als die der „closed shell“-Singulett-Struktur.
- [14] a) R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314; b) J. Hernández-Trujillo, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1779; c) Übersicht: R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893. Die Rechnungen wurden mit dem Programm AIM2000, Version 2.0, durchgeführt: F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545; <http://gauss.fh-bielefeld.de/aim2000>.
- [15] Die Populationen der atomaren Bassins sowie die Lokalisierungs- und Delokalisierungsindeks wurden mit dem Programm Paket ToPMoD berechnet (AIM-Kovarianz): a) S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1997; b) S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comput. Chem.* **1999**, *23*, 597; die größte Abweichung von der Beziehung  $N(\Omega_i) = \lambda(\Omega_i) + \sum_{j \neq i} [\delta(\Omega_i, \Omega_j)/2]$  war kleiner als 0.5 %. Zur Berechnung der Elektronendichte wurden Intervalle von 0.1 a.u. verwendet.
- [16] a) X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304; b) Y.-G. Wang, C. Matta, N. H. Werstiuk, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1720.
- [17] Cycloocta-2,4,6-trien-1-yl-Kation; es wurde auf dem B3LYP/6-31+G(d,p)-Niveau optimiert, der Abstand zwischen den homokonjugierten Kohlenstoffatomen wurde zu 2.132 Å berechnet.<sup>[7,8,13,14]</sup> Es wird kein bindungskritischer Punkt zwischen diesen speziellen Kohlenstoffatomen gefunden, ein Phänomen, das als „no bond homoaromaticity“ bezeichnet wurde: a) K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2788. Zu weiteren Anwendungen der topologischen Analyse der Elek-

tronendichte auf potenziell homokonjugierte Systeme siehe:  
b) N. H. Werstiuk, Y.-G. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9434.  
Zu entsprechenden Anwendungen der ELF siehe: c) C. Lepetit,  
B. Silvi, R. Chauvin, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 464.

- [18] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [19] Für das cyclische Dimer des Tetracyanethylen-Radikalanions (4C/6e) wurden chemische Bindungen mit C-C-Abständen von 2.9 Å formuliert: a) J. J. Novoa, P. Lafuente, E. Del Sesto, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2540; b) R. E. Del Sesto, J. S. Miller, P. Lafuente, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4894; c) J.-M. Lü, S. V. Rosokha, J. K. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12161; d) Y. Jung, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2008.