

Wechselwirkungen in Kristallen

176. Mitteilung¹⁾

Redox-Reaktionen von Hexahydropyren: Kristallstrukturen seiner Radikalanion-Salze sowie von Trihydropyrenylium-tetrachloroaluminat und Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen

von Hans Bock*, Rodney F. Claridge, Camelia Bogdan, Mark Sievert und Volker Krenzel

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt (Main)

Edgar Heilbronner zum 80. Geburtstag gewidmet

Redox Reactions of Hexahydropyrene: Crystal Structures of Its Radical-Anion Salts as well as of Trihydropyrenylium Tetrachloroaluminate and Density-Functional-Theory Calculations

Hexahydropyrene **1**, a doubly propane-1,3-diyl-bridged *peri*-naphthalene derivative with 10 π -electrons allows both oxidation to its cation as well as reduction to its radical-anion salts, which could be crystallized and structurally characterized – a rather rare case for small unsaturated hydrocarbons. The unexpected formally threefold dehydrogenation by the oxidizing system $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ (Bock's reagent) generated the hitherto unknown 1,2,3-trihydropyrene cation in two polymorphic crystals, which contain 12 π -electrons delocalized over three annellated six-membered rings comprising 13 π -centers. Structural comparison of the altogether four crystallized redox products $[\text{K}^+_{\text{solv}}][\text{M}^{\cdot-}]$ **2a**, $[\text{K}^+_{\text{solv}}][\text{M}^{\cdot-}]_{\infty}$ **2b**, $[\text{Na}^+_{\text{solv}}][\text{M}^{\cdot-}]$ **2c**, and $[(\text{M} - 3\text{H})^+][\text{AlCl}_4^-]$ **3** with the neutral hydrocarbon **1** reveals only small differences in bond lengths and angles, but establishes solvation contacts, $\pi(\eta^6) \cdots \text{K}^+$ coordination in the polymer **2b**, the flattening of one molecular half in the trihydropyren cation of **3** and ten H-bonds $\text{CH} \cdots \text{Cl}$ to the AlCl_4^- counter anion of **3**. DFT/NBO Charge distributions, calculated based on the experimental structural parameters, show charge accumulation in the propanediyl bridges as well as in the peripheral naphthalene C–C bonds of the radical anions. The largest changes result expectedly for the formally triply dehydrogenated **1**, *i.e.* the trihydropyren cation of **3**, with two slightly positive and partly considerably less negative π -centers.

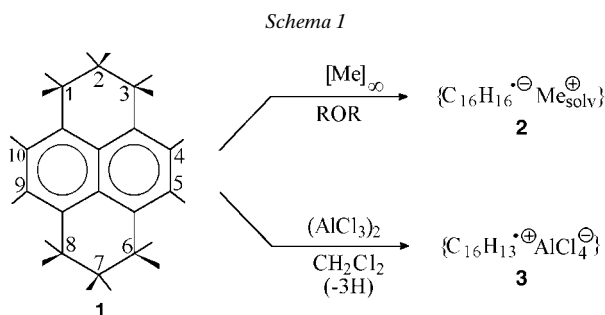
Ausgangspunkte. – Ungesättigte π -Kohlenwasserstoffe lassen sich in aprotischen Lösungen durch Alkalimetalle zu ihren Molekülanionen reduzieren und die entstehenden Kontaktionen-Multipel kristallisieren sowie strukturell charakterisieren [2] (für ausgewählte neuere Veröffentlichungen über Kontaktionenpaare, s. [3]). Demgegenüber werden Molekülkation-Salze weit seltener isoliert und 'Paare' reduzierter sowie oxidiertes Molekülion-Salze desselben π -Kohlenwasserstoffes sind nach Recherche in der *Cambridge Structural Database*-Raritäten [4].

Das 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**), ein in seinen *peri*-Positionen zweifach Propan-1,3-diyl-überbrücktes Naphthalin-Derivat, liegt im Kristall in Sessel-Konformation vor [5] (*Schema 1* und *Fig. 1*) und in Lösung vermutlich im Gleichgewicht mit der Wannen-Konformation. Für das Molekül-Radikalanion lässt sich das Konformationsgleichgewicht durch Temperatur-abhängige ESR/ENDOR-Messungen nachweisen und die

¹⁾ 175. Mitteilung, s. [1].

Aktivierungsbarriere zu 32 kJ mol^{-1} abschätzen [6–9]. Zusätzliche ESR- und ENDOR-Untersuchungen an Radikalanion und Radikalkation des analogen, Butan-1,4-diyl-überbrückten Moleküls Dipleiaden, einem 1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydrodicyclohepta[de:ij]naphthalin mit zwei teilhydrierten Siebenringen, führen zu vergleichbaren Ergebnissen [10–13].

Nach Reduktionen von Hexahydropyren **1** in Lösungen der Ether Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran oder Dimethoxyethan an Kaliummetall-Spiegeln ($\text{Me}=\text{K}$; s. *Schema 1*) werden nahezu identische ESR/ENDOR-Spektren registriert. Zusätzlich sind einige schwache Linien zu beobachten, welche vermutlich Kalium-Hyperfeinaufspaltungen eines im Lösungsgleichgewicht gebildeten Kontaktionen-Paares zuzuordnen sind wie sie auch in Lösungen von Naphthalin- [14], Pyren- [15] oder Perylen-Radikalanionen [15] auftreten. Vom polymeren Kontaktionen-Paar $[\text{Pyren}^{\cdot-} \text{Na}^+ \text{OEt}_2]_{\infty}$ konnten unterdessen Polymorphe kristallisiert und strukturell charakterisiert werden [17][18].



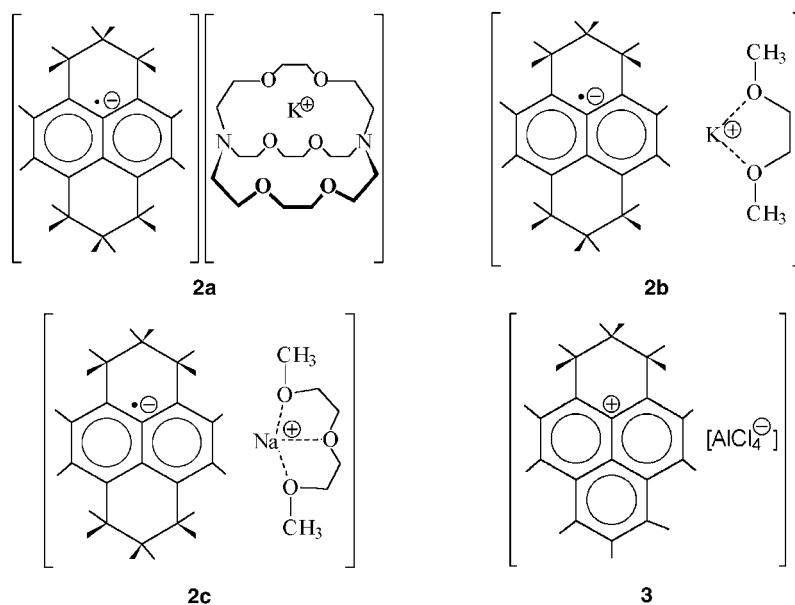
Ziel unserer Untersuchungen war es, durch Strukturbestimmungen kristalliner Redox-Produkte von Hexahydropyren **1** zusätzlich Informationen über ihre Sessel-Konformation und eine weitere, bei tiefer Temperatur gegebenenfalls im Kristallgitter ‘eingefrorene’ Wannen-Konformation zu erhalten. Berichtet wird über die Strukturen des Kohlenwasserstoffes **1**, eines solvens-getrennten (s. **2a**) und zweier solvens-umhüllter Radikal-Kontaktionenpaare mit Kalium- und Natrium-Gegenkationen (s. **2b** und **2c**).

Die Oxidation mit $(\text{AlCl}_3)_2$ in CH_2Cl_2 [19] führt unerwartet zum formal dreifachen Dehydrierungsprodukt 1,2,3-Trihydropyrenylium-tetrachloroaluminat (s. *Schema 1*), welches in zwei monoklinen Modifikationen kristallisiert (s. **3**).

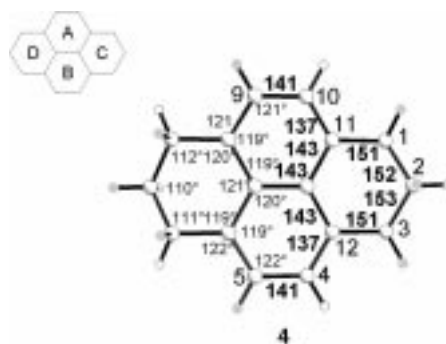
Die Strukturen von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren und seinen Molekülonen werden anhang von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen diskutiert.

Kristallstrukturen. – 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**). Die Titelverbindung kristallisiert aus Et_2O in farblosen Quadern der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (*Fig. 1*)²). Die Hexahydropyren-Moleküle sind entlang der kristallographischen *a*-Achse mit Abständen von 362 pm parallel gestapelt (*Fig. 1, a–c*). Das Naphthalin-Gerüst ist planar (*Fig. 1, d*: Ringe A und B) und die

²) Eine Recherche in der *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) ergibt eine unterdessen erfolgte weitere Strukturbestimmung [5].



beiden Propan-1,3-diyl-haltigen Sechsringe weisen ‘*trans*’-ständige Halbsessel-Konformationen mit Knickwinkeln von jeweils 50° auf (Fig. 1,c). Die Aufsicht **4** auf die Molekülstruktur von **1** (Abstände in pm und Winkel in $^\circ$) zeigt, dass die Ringe C und D periphere C,C-Einfachbindungen enthalten und die kürzeren in den Ringen A und B jeweils denjenigen von Naphthalin-Derivaten entsprechen. Die intermolekularen Abstände im Gitter (Fig. 1,a) entsprechen mit 264 pm für $(C)H_{A,B} \cdots H_{CD}(C)$ und mit 240 pm für $(C)H_{CD} \cdots H_{CD}(C)$ jeweils schwachen *van der Waals*-Wechselwirkungen geringer Reichweite [2].



Solvens-getrenntes Kontaktionen-Paar [1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren⁻][K⁺([2.2.2]-Kryptand)] (**2a**). Nach Reduktion von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**) in THF-Lösung mit 2,7 mol-equiv. [2.2.2]Kryptand an einem Kaliummetall-Spiegel (vgl. *Exper. Teil*) kristallisiert ein Solvens-getrenntes Monokalium-Salz **2a** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Fig. 2,a). Die Anionen und

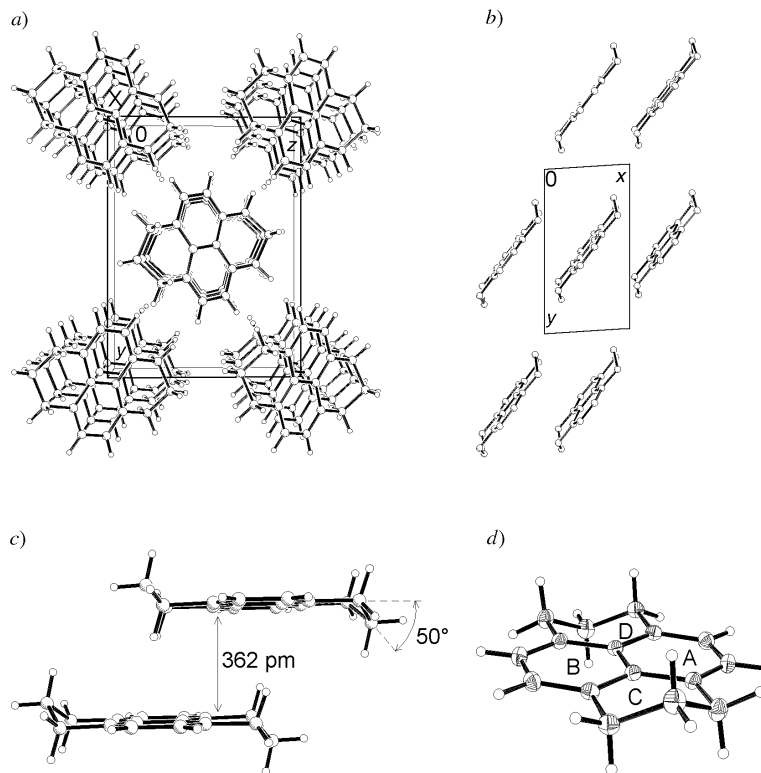


Fig. 1. Kristallstruktur von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**) bei 150 K: a) Einheitszelle (monoklin $P2_1/c$ $Z=4$) entlang der x - sowie b) der y -Achse, c) Molekül-Seitenansicht mit Gitterabstand sowie Knickwinkel der Sessel-Konformation und d) Schrägaufsicht auf die Ringe A bis D (50% thermische Ellipsoide).

Kationen sind entlang der kristallographischen a -Achse alternierend gestapelt und die unabhängigen 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalanionen in dazu senkrechten gewellten Schichten angeordnet.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Kontaktionen-Paare aus je einem ‘nackten’³⁾ 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalanion und einem achtfach koordinierten Kalium-Gegenkation im [2.2.2]Kryptanden.

Das Molekülgerüst des π -Kohlenwasserstoffes 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**) zeigt bei Einelektroneneinlagerung zum Radikalanion nur geringe Strukturunterschiede (vgl. **5a** mit **4**): Signifikant sind die Bindungsverlängerungen C(10)–C(11) sowie C(4)–C(12) um jeweils 3 pm und die Bindungsverkürzungen C(4)–C(5) sowie C(9)–C(10) um jeweils 3 pm.

Der verzerrt oktaedrische Koordinationspolyeder um das Kalium-Gegenkation (Fig. 2, c) weist sich mit Kontaktabständen $K^+ \cdots O$ von 280 bis 283 pm und $K^+ \cdots N$ von

³⁾ Für weitere ausgewählte Beispiele, s. z. B. [20a]; für eine zusammenfassende Diskussion anhand von DFT-Berechnungen, s. [20b].

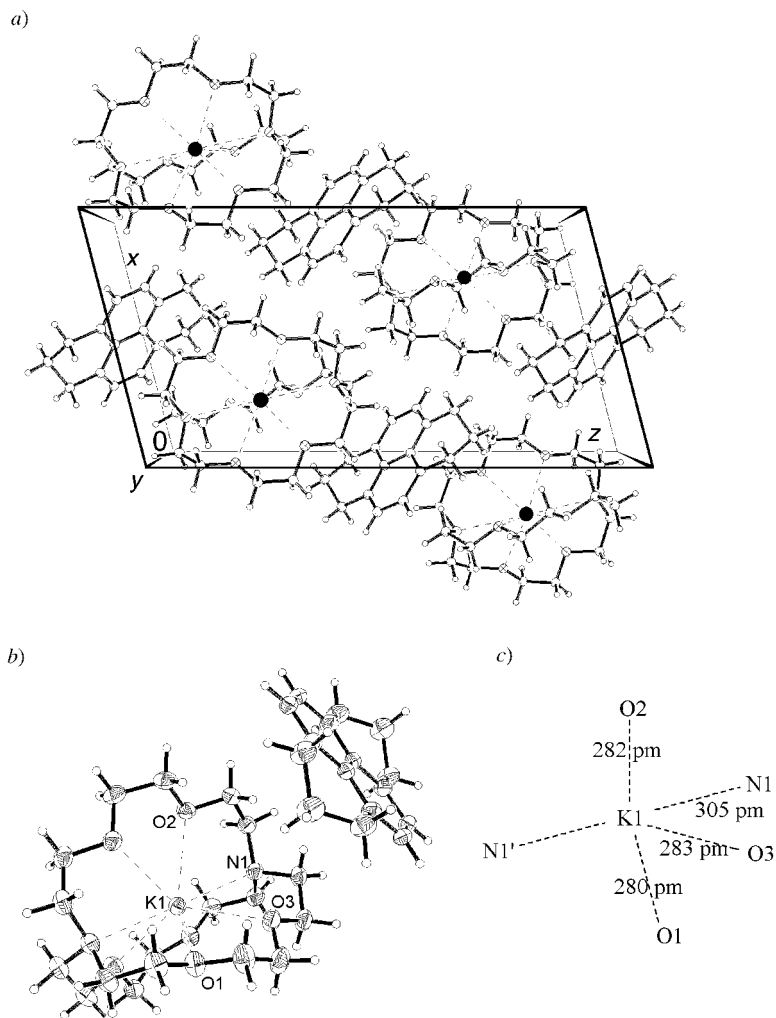
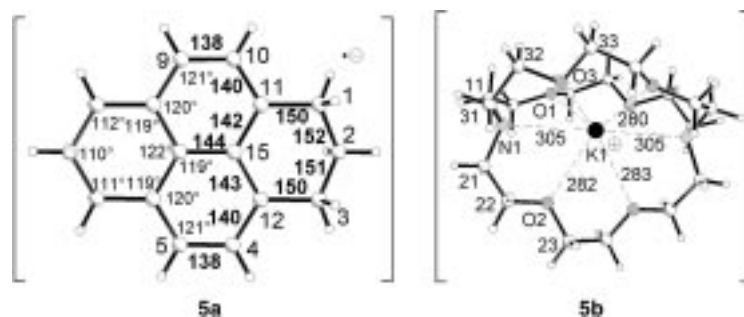


Fig. 2. Kristallstruktur des Solvens-getrennten Kontaktionen-Paares $[1,2,3,6,7,8\text{-Hexahydropyren}^-][\text{K}^+ [2.2.2]\text{-Kryptand}]$ (**2a**) bei 150 K: a) Einheitszelle (monoklin $P2_1/n$, $Z = 4$) in γ -Richtung, b) Kontaktionen-Paar (50% thermische Ellipsoide) mit Numerierung der Heteroatom-Zentren und c) K^+ -Koordinationsphäre mit Kontaktabständen in pm.

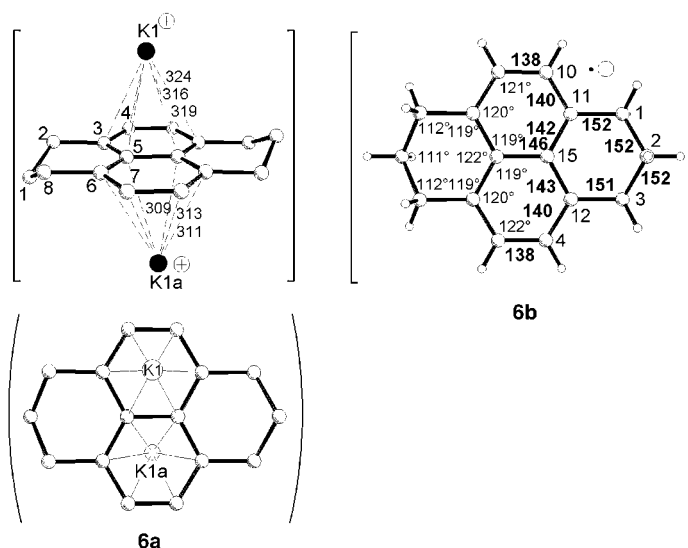
305 pm aus (s. **5b**). Die Koordinationsachse $\text{N} \cdots \text{K}^+ \cdots \text{N}$ ist mit einem Bindungswinkel von 179° innerhalb der Messgenauigkeit linear.

Polymeres Kontaktionen-Paar $[(1,2,3,6,7,8\text{-Hexyhydropyren}^-)]\{\text{K}^+ (1,2\text{-Dimethoxyethan})\}_\infty$ (**2b**). Nach Reduktion von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**) in aprotischer 1,2-Dimethoxyethan(DME)-Lösung an einem Kaliummetall-Spiegel kristallisiert das polymere Monokalium-Salz $[(1,2,3,6,7,8\text{-Hexahydropyren}^-)(\text{K}^+\text{DME})]_\infty$ (**2b**) in unregelmässigen schwarzen Quadern der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Fig. 3, b). In den parallel zur kristallographi-



schen *a*-Achse angeordneten polymeren Ketten (Fig. 3, *a*), werden die 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalanionen durch beidseitige Kontakte zu den Dimethoxyethanol-solvatisierten Kaliumkationen zweifach überbrückt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Hexahydropyren-Radikalanionen (Fig. 3, *b*), welche jeweils über einen der Sechsringe des zentralen Naphthalin-Gerüsts und das zwischen ihnen eingelagerte Kaliumkation koordinieren. Die beiden Kontakt-Sechsringe sind mit Winkelsummen von 360° eben und der Winkel zwischen ihren Zentroiden entlang der polymeren Stränge beträgt 52° (Fig. 3, *b*).

Die Elektroneneinlagerung zum 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalanion und dessen Kontakte mit zwei Kalium-Gegenkationen bewirken nur wenige signifikante Strukturänderungen (vgl. **6b** mit **4**): Die Bindungen C(10)–C(11), C(4)–C(12) sowie C(15)–C(16) verlängern sich um jeweils 3 pm, und die Aussenbindungen C(4)–C(5) sowie C(9)–C(10) verkürzen sich jeweils um 3 pm (s. **6b**). Zwei verschiedene Naphthalin-Sechsringe jedes 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalanions werden oberhalb und unterhalb von zwei Kalium-Gegenkationen η^6 -koordiniert (s. **6a**) [18]. Die



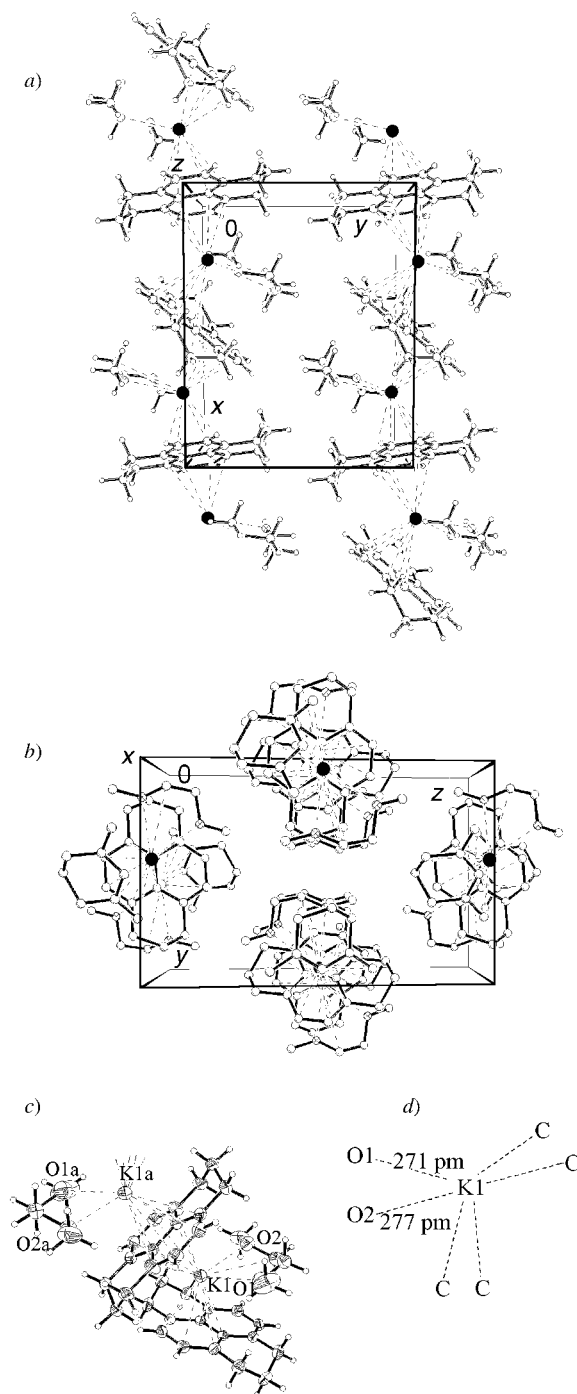


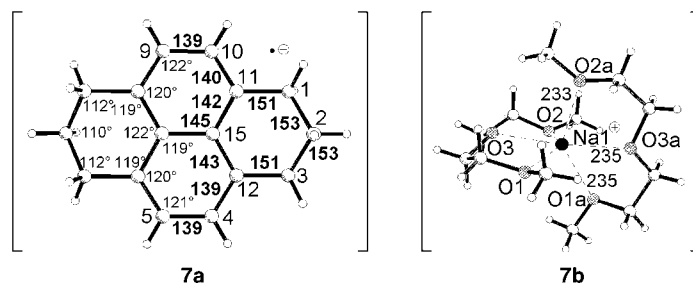
Fig. 3. Kristallstruktur des polymeren Kontaktionenpaares $[(1,2,3,6,7,8\text{-Hexahydropyren}^-)K^+(DME)]_\infty$ (**2b**) bei 150 K: a) Einheitszelle (monoklin $P2_1/n$, $Z=4$) entlang der z -Achse sowie b) y -Achse, c) Kettenglied in Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide) und d) $K^+(1)$ -Koordinationsphäre mit Kontaktabständen in pm

ungleichen Kontaktabstände $K^+ \cdots C$ betragen 309 bis 313 pm sowie 316 bis 324 pm (s. **6a**). Die Koordinationssphäre des Kaliumkations wird durch zwei Kontakte (Fig. 3, c) $K^+ \cdots O$ zum Solvat-Liganden Dimethoxyethan von 271 und 277 pm Länge vervollständigt.

Solvens-getrenntes Kontaktionenpaar [1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren⁻][Na⁺ (1,1'-Oxybis[2-methoxyethan])₂] (**2c**). Nach Reduktion einer 1,1'-Oxybis[2-methoxyethan] (Diglyme)-Lösung von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**) unter aprotischen Bedingungen an einem Natriummethall-Spiegel kristallisiert das Mononatrium-Salz **2c** in schwarzen Nadeln der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Fig. 4, a); die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Kontaktionen-Paare (Fig. 4, b). In der Kristallstruktur sind 'nackte'³ 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalanionen sowie Solvens-umhüllte Natriumkationen (Fig. 4, c–e) entlang der kristallographischen *b*-Achse gestapelt (Fig. 4, a und b). Unter den Reduktionsbedingungen entsteht das 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalanion, in welchem die negative Überschussladung weitgehend im Naphthalin- π -System delokalisiert ist, und welches daher bei energetisch günstiger Solvation des Gegenkations [21] bevorzugt Solvens-getrennte Kontaktionenpaare ausbildet. Im Kristallgitter (Fig. 4, a und b) beträgt der kürzeste intramolekulare Abstand (C)H \cdots C π zwischen den Fischgräten-artig (vgl. z. B. [22]) angeordneten Radikalanionen 542 pm.

Die Elektroneneinlagerung zum Radikalanion ändert wenige Strukturparameter des 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyrens geringfügig (vgl. **7a** mit **4**): Die Bindungslängen C(10)–C(11), C(4)–C(12) sowie C(15)–C(16) nehmen um rund 2 pm zu und die peripheren Naphthalin-Bindungen C(4)–C(5) sowie C(9)–C(10) verkürzen sich um 2 pm. Das zentrale Naphthalin-Gerüst bleibt mit einer Winkelsumme von 361° nach der Reduktion planar, und die Halbsesselkonformationen der Propan-1,3-diyl-haltigen Sechsringe in den Naphthalin-*peri*-Positionen weisen Knickwinkel von 49° auf (Fig. 4, e). Die Natriumkationen werden verzerrt oktaedrisch (s. **7b**) durch zwei Diglyme-Moleküle mit Kontaktabständen Na⁺ \cdots O von 233 und 235 pm solvatisiert, welche im Erwartungsbereich für Natrium-organische Verbindungen liegen [3]³). Die Bindungswinkel im Koordinationspolyeder Na⁺O₆ variieren zwischen 71° und 164°.

Kation-Salz [1,2,3-Trihydropyren⁺][Al(Cl)₄⁻] (**3**). Umsetzung von 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**) mit dem zur Radikalkation-Erzeugung in aprotischen Lösungen bewährten [19][23] Einelektronen-Oxidationssystem AlCl₃ in CH₂Cl₂ (Halbstufen-Oxidationspotential *ca.* 1,8 V [23]) und Kristallisation aus Hexan-Lösung liefert gelb-orangefarbene Quader eines Tetrachloroaluminat-Salzes **3** des 1,2,3-Trihydropyren-



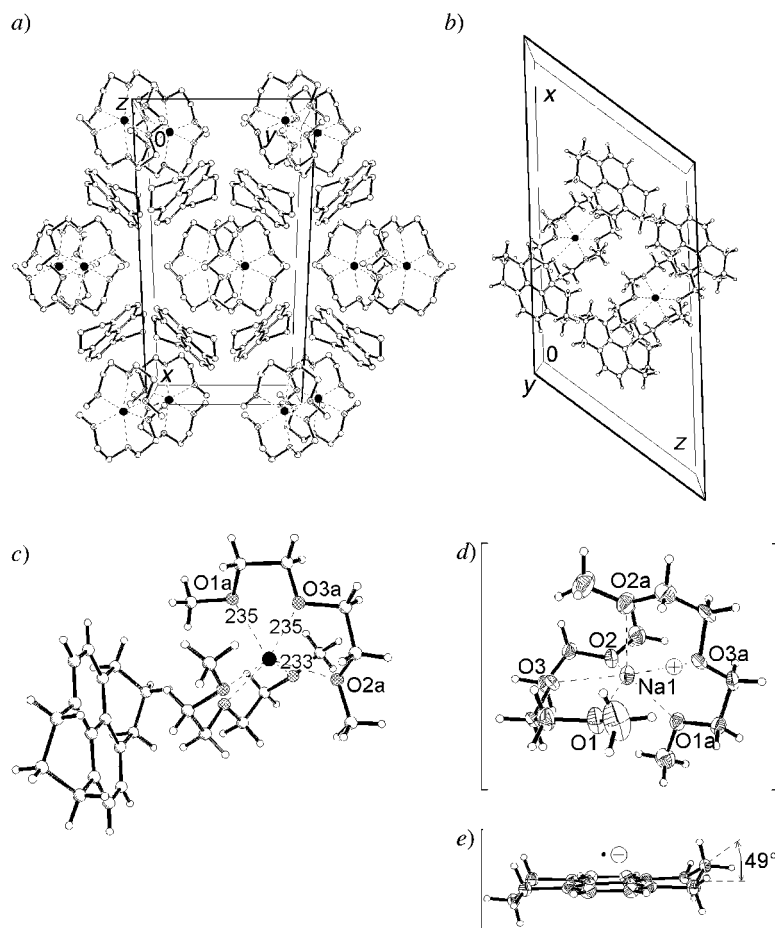


Fig. 4. Kristallstruktur des Kontaktionenpaares $[1,2,3,6,7,8\text{-Hexahydropyren}^-][\text{Na}^+(\text{Diglyme})_2]$ (**2c**) bei 150 K: a) Einheitszelle (monoklin $C2/c$, $Z=4$) entlang z -Achse sowie b) entlang y -Achse, c) Solvens-getrenntes Kontaktionen-Paar mit Abständen $\text{Na}^+\cdots\text{O}$, d) Diglyme-solvatisiertes Na^+ -Gegenkation (50% thermische Ellipsoide) mit Zentrenummerierung und e) beidseitige Halbsessel-Konformation des Radikalanions (ebenfalls 50% thermische Ellipsoide) einschliesslich Knickwinkel

Kationen (vgl. *Exper. Teil*). Bei den unter gleichartigen Bedingungen durchgeführten Kristallisationsansätzen werden zwei polymorphe Modifikationen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aufgefunden, welche sich sowohl in ihren berechneten Dichten von $d_I = 1,503$ und $d_{II} = 1,485 \text{ g/cm}^{-3}$ als auch im β -Winkel der Einheitszelle $\beta_I = 98,136(5)^\circ$ und ($\beta_{II} = 108,43(1)^\circ$) deutlich unterscheiden. Die Packung geringerer Dichte zeigt eine Fehlordnung: Der Propandiyl-Halbsessel ist aus der Naphthalin-Ebene etwa hälftig 48° nach oben und unten ausgelenkt. Möglicherweise hierdurch bedingt, sind in der Modifikation I die 1,2,3-Trihydropyren-Kationen schichtweise gegensinnig nach Art eines Fischgräten-Musters (Fig. 5, a) und in der Modifikation II allseits gleichsinnig angeordnet (Fig. 5, b).

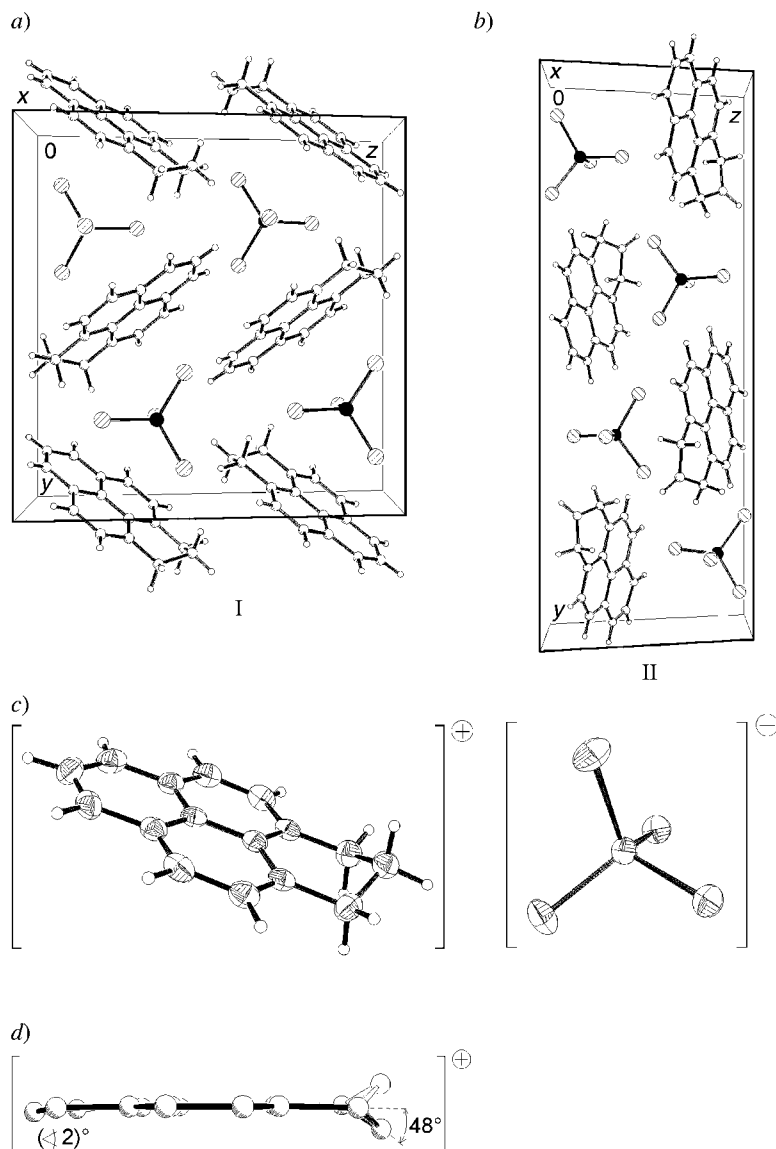
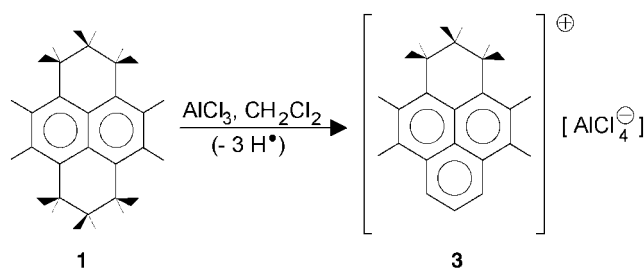


Fig. 5. Kristallstrukturen der Kationsalz-Modifikationen I und II von $[1,2,3\text{-Trihydropyren}^+][\text{Al}(\text{Cl})_4^-]$ (**3**) bei 150 K (I) sowie bei 100 K (II): a) und b) Einheitszellen (monoklin $P2_1/c$, $Z=4$) der Modifikationen I bzw. II in x- oder y-Richtung, c) 1,2,3-Trihydropyren-Kation in Schrägaufsicht mit Gegenanion AlCl_4^- (50% thermische Ellipsoide) und d) fehlgeordnete Kationen mit Knickwinkel

Die Oxidation von 1,2,3,6,7,8-Hexahdropyren (**1**) mit $(\text{AlCl}_3)_2$ in CH_2Cl_2 -Lösung zum 1,2,3-Trihydropyren-Kation muss durch dreifache H-Abstraktion erfolgen (Schema 2). Das entstehende Kation enthält 12 π -Elektronen. Recherchen in der Cambridge

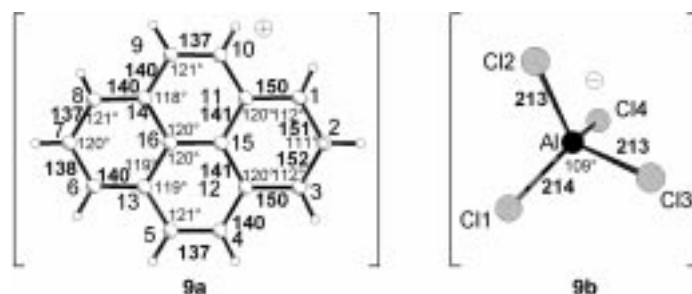
Schema 2

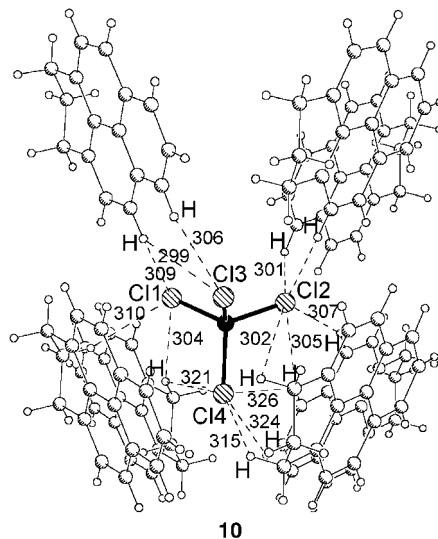


Structural Database oder in den *Chemical Abstracts* ‘on line’ nach bekannten Strukturen von Perinaphthenylium-Salzen blieben erfolglos (Perinaphthen = 1*H*-Phenalen).

Das Molekülkation mit drei anellierten ungesättigten Sechsringen besitzt nach Strukturbestimmung nunmehr eine halbseitige Sessel-Konformation (*Fig. 5, d*) mit maximaler Auslenkung des C(1)-Zentrums um 48° (vgl. Hexahydroperin **1** in *Fig. 1, c*: 50°). Das π -System aus den drei Sechsringen weicht aus einer Ausgleichsebene maximal um 2° ab (*Fig. 5, d*), die Winkelsumme im deprotonierten Ring beträgt 360°. Der Vergleich der Strukturparameter des 1,2,3-Trihydroperin-Kations mit denjenigen von 1,2,3,6,7,8-Hexahydroperin (**1**) deckt folgende Unterschiede auf (vgl. **9a** mit **4**): Im durch dreifache Dehydrierung oxidativ erzeugten neuen Sechsring weiten sich dessen Innenwinkel von durchschnittlich 111° auf 120°, und die zugehörigen Bindungslängen verkürzen sich von 152 pm auf 137 bis 140 pm (s. **9a**). Im Naphthalin-Gerüst ist der Einfluss der positiven Ladung ebenfalls erkennbar: Die zentrale C,C-Bindung C(15)–C(16) wird um 2 pm und die peripheren Bindungen C(4)–C(5) sowie C(9)–C(10) werden um 4 pm auf 137 pm verkürzt, während sich die restlichen Ringbindungen alternierend um etwa 3 pm verlängern oder verkürzen. Das Tetrachloroaluminat-Anion mit tetraedrischem Koordinationspolyeder um das Aluminiumkation-Zentrum weist AlCl-Bindungen von 213 pm Länge auf (s. **9b**) und ist zwischen die umgebenden 1,2,3-Trihydroperin-Kationen eingebettet (s. **10**). Die tetraedrisch angeordneten Cl⁻-Zentren bilden zwei bis vier *van der Waals*-Kontakte Cl⁻...^{\delta+} zu insgesamt zehn H-Atomen der umgebenden Trihydroperin-Kationen mit Abständen zwischen 299 und 326 pm aus.

DFT/NBO-Berechnungen der Ladungsverteilung ausgehend von den Strukturdaten. – Für das Neutramolekül Hexahydroperin **1**, dem zwischen seinen *peri-*





10

Positionen zweifach Propan-1,3-diyl-verbrückten Naphthalin-Derivat (*Fig. 6,a*), für sein Radikalanion (*Fig. 6,b*) und für das durch $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation unter formaler dreifacher H-Eliminierung erzeugte Tetrahydropyrenylium-Kation (*Fig. 6,c*) wurden mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) die 'Natural-Bond-Orbital' (NBO)-Ladungsverteilungen ausgehend von den Strukturkoordinaten berechnet (*Exper. Teil*).

Für den ungesättigten Kohlenwasserstoff Hexahydropyren **1** mit 10π -Elektronen sagt die DFT/NBO-Ladungsverteilung trotz Korrektur der C,H-Bindungslängen einen Kranz positiv geladener H-Zentren voraus, und die C_3 -Substituentenbrücken sowie die peripheren Naphthalinring-C-Atome tragen dementsprechend negative Partialladungen (*Fig. 6,a*).

Für Einlagerung eines Elektrons zum Radikalanion wird eine DFT-Gesamtenergiedifferenz $\Delta E_{\text{total}} = -0.0322229$ a.u. = -85 kJ mol $^{-1}$ berechnet sowie eine nahezu D_{2h} -symmetrische DFT/NBO-Ladungsverteilung (*Fig. 6,b*), in der erwartungsgemäss insbesondere die π -Ladungen bis zu -0.11 erhöht sind.

In dem durch dreifache formale H-Abspaltung um drei Zentren erweiterten π -System des 1,2,3-Trihydropyren-Kations verändern sich gegenüber dem neutralen Kohlenwasserstoff (*Fig. 6,a*) folgende DFT/NBO-Partialladungen (*Fig. 6,c*): Die peripheren H-Atome werden geringfügig positiver berechnet, die Naphthalin- π -Zentren zeigen sich stärker polarisiert, und erwartungsgemäss erniedrigen sich die negativen Ladungen der C_3 - π -Substituentenbrücke mit Partialladungsdifferenzen bis zu $\Delta q = (-0.9) - (-0.47) = +0.38$ besonders stark. Die resultierende beträchtliche Delokalisierung der positiven Kation-Ladung dürfte zusammen mit dem Netzwerk von 10 H-Brücken $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ wesentlich zur Stabilisierung des ungewöhnlichen, erstmals kristallisierten und strukturell charakterisierten 1,2,3-Trihydropyren-Kations beitragen.

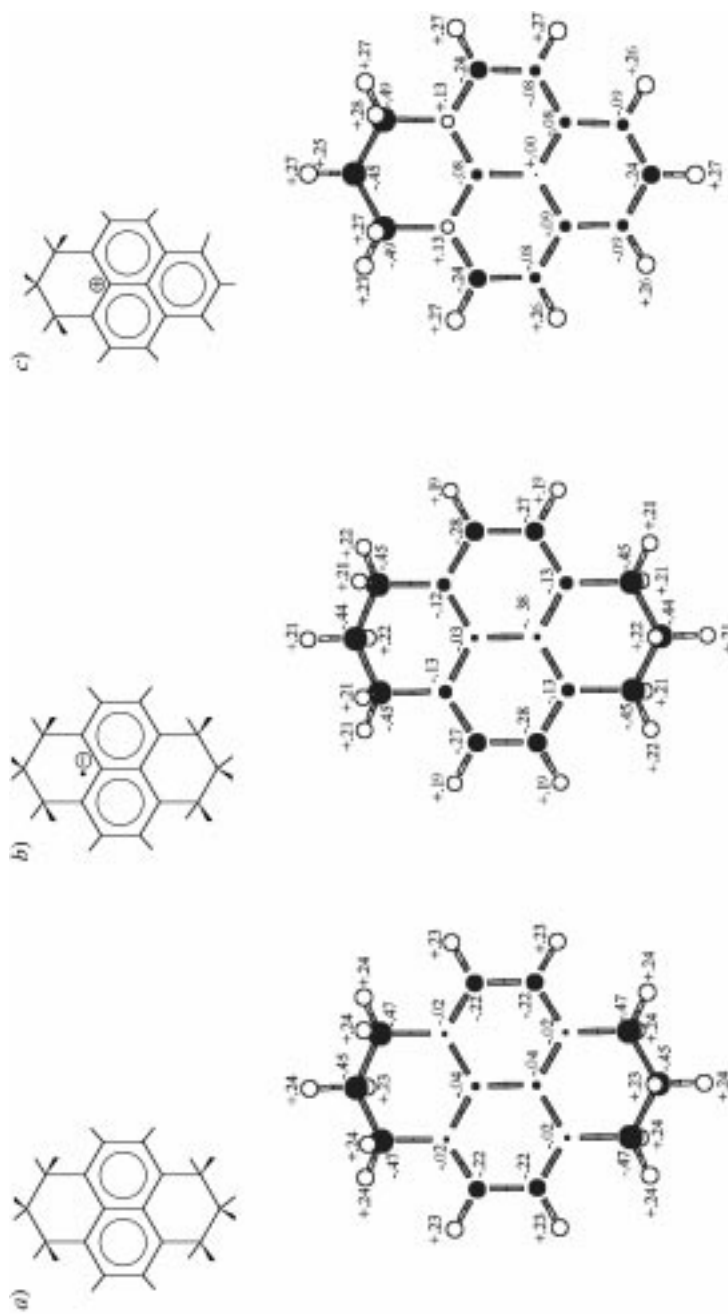


Fig. 6. DFT/NBO-Berechnungen mit 6-31G*-Basisätzen ausgehend von den Strukturdaten: a) 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-pyren (1), b) 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-pyren-Radikalanion (aus [1,2,3,6,7,8-Hexahydro-pyren-1-yl] [AlCl₄]⁻) (3) und c) 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-pyren-Radikalanion (aus [1,2,3,6,7,8-Hexahydro-pyren-1-yl] [Na⁺ (Diglyme)₂]) (2c).

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Das 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (**1**; *Fluka* oder *Aldrich*), Schmp. 129°, wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Diethylenglycol-dimethylether ((= 1,1'-Oxybis[2-methoxyethan]; Diglyme), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF) und Hexan werden jeweils 18 h über Na/K-Legierung unter Rückfluss erhitzt, unter Ar abdestilliert und über Molekularsieb oder Na-Draht aufbewahrt. CH₂Cl₂ wird 3 Tage über P₄O₁₀ gekocht, unter Ar abdestilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. Vor ihrer Verwendung werden die Lösungsmittel jeweils 3-mal durch Einfrieren mit fl. N₂ und langsames Erwärmen bei 10⁻³ mbar entgast.

Alkalimetall-Reduktionen erfolgen durch Kontakt der Kohlenwasserstoff-haltigen Lsg. mit einem Metallspiegel, welcher durch Vakuum-Verdampfung bei 10⁻⁶ mbar eines frisch geschnittenen und sorgfältig mit Hexan entfetteten Na oder K-Stückes mit einem Heissluftfön in einer ausgeheizten *Schlenk*-Falle erzeugt wird.

2. *Kristallisation und Strukturbestimmung der Redox-Produkte.* 2.1. *1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren (1).* Eine Lsg. von 500 mg **1** in 10 ml Et₂O wird langsam eingedampft bis farblose Quader wachsen.

Kristallstrukturbestimmung: Kristallformat 0,40 × 0,45 × 0,35 mm. C₁₆H₁₆, *M_r* 208,28; *a* = 480,2(1) pm, *b* = 1243,5(1) pm, *c* = 925,5(1) pm, *α* = *γ* = 90°, *β* = 93,59(1)°, *V* = 551,6 · 10⁶ pm³, *Z* = 4, *ρ_{ber}* = 1,254 g cm⁻³ (150 K), *μ*(MoK_α) = 0,07 mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c* (Int. Tab. Nr. 14). *Siemens-P4*-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 1619 Reflexe im Bereich 3° < 2*θ* < 57°, davon 1134 unabhängige mit *I* > 2*σ*(*I*), Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), *N* = 1134, *N_p* = 105, *R* = 0,0422, *wR₂* = 0,1200, *w* = 1/[*σ*²(*F_o*²) + (0,0635 · *P*)² + 0,13 · *P*]. Restelektronendichte: max. 0,37 e/Å³, min. -0,22 e/Å³, GOOF = 1,079. Die C-Lagen werden anisotrop und die H-Zentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

2.2. [1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren^{-•}][K⁺(2.2.2)Kryptand] (= [(4,7,13,16,21,25-Hexaoxa-1,10-diaza-bicyclo[8.8.8]hexacosan)kalium(1+)]-[1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalion(1-)]); **2a**). In einer ausgeheizten *Schlenk*-Falle werden 39 mg (1 mmol) entkrustetes und entfettetes K eingewogen und bei 10 mbar zu einem Metallspiegel verdampft. Nachdem Abkühlen werden unter Ar 50 mg (0,24 mmol) getrocknetes **1** zugegeben, und 7 ml H₂O-freies THF als Lsgm. einpipettiert. Bei ständigem Kontakt färbt sich die Lsg. rotbraun. Nach 6 Tagen werden 245 mg (0,65 mmol) [2.2.2]Kryptand zugegeben und nach weiteren 2 Tagen wachsen aus der Lsg. feuchtigkeitsempfindliche schwarze Quader.

Kristallstrukturbestimmung: Kristallformat 0,60 × 0,35 × 0,10 mm. C₃₄H₅₂KN₂O₆ (*M_r* 662,98; *a* = 1034,4(1) pm, *b* = 860,8(1) pm, *c* = 1940,5(2) pm, *α* = *γ* = 90°, *β* = 104,50(1)°, *V* = 1672,8 · 10⁶ pm³, *Z* = 4, *ρ_{ber}* = 1,316 g cm⁻³ (150 K), *μ*(MoK_α) = 0,33 mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Int. Tab. Nr. 13). *Siemens-P4*-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3312 Reflexe im Bereich 3° < 2*θ* < 50°, davon 2377 unabhängige mit *I* > 2*σ*(*I*), Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-Plus), *N* = 2377, *N_p* = 196, *R* = 0,0357, *wR₂* = 0,0951, *w* = 1/[*σ*²(*F_o*²) + (0,0463 · *P*)² + 0,40 · *P*]. Restelektronendichte: max. 0,19 e/Å³, min. -0,20 e/Å³, g.o.f. = 1,038. Die C-, O-, N- und K-Lagen werden anisotrop und die H-Zentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

2.3. [1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren^{-•}][K⁺(DME)] (= [(1,2-Dimethoxyethan)kalium(1+)]-[1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalion(1-)]); **2b**). Aus 46 mg (1,2 mmol) entkrustetem und entfettetem K wird in einer ausgeheizten *Schlenk*-Falle bei 10⁻⁶ mbar durch Vakuumverdampfung ein Metallspiegel erzeugt. Unter Ar werden 50 mg (0,24 mmol) gut getrocknetes **1** zugegeben und anschliessend 7 ml H₂O-freies DME aufpipettiert. Die *Schlenk*-Falle wird in Schrägposition so befestigt, dass der Metallspiegel stets von der Lsg. überspült wird. Die Lsg. verfärbt sich rasch dunkelgrün. Nach 5 Tagen wird H₂O-freies Hexan isotherm in die Lsg. destilliert, und innerhalb einer Woche wachsen bei RT. feuchtigkeitsempfindliche nadelförmige, schwarze Kristalle.

Kristallstrukturbestimmung: Kristallformat 0,60 × 0,40 × 0,10 mm. C₂₀H₂₆O₂K, *M_r* 337,51; *a* = 1210,3(1) pm, *b* = 974,1(1) pm, *c* = 1549,2(1) pm, *α* = *γ* = 90°, *β* = 98,43(1)°, *V* = 1806,7 · 10⁶ pm³, *Z* = 4, *ρ_{ber}* = 1,241 g cm⁻³ (150 K), *μ*(MoK_α) = 0,30 mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Int. Tab. Nr. 14). *Siemens-P4*-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3533 Reflexe im Bereich 3° < 2*θ* < 50°, davon 2430 unabhängige mit *I* > 2*σ*(*I*), Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), *N* = 2430, *N_p* = 211, *R* = 0,0401, *wR₂* = 0,1027, *w* = 1/[*σ*²(*F_o*²) + (0,0458 · *P*)² + 0,40 · *P*]. Restelektronendichte: max. 0,36 e/Å³, min. -0,19 e/Å³, g.o.f. = 1,046. Die C-, O- und K-Lagen werden anisotrop und die H-Zentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

2.4. [1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren^{-•}][Na⁺(Diglyme)₂] (= [Bis(1,1'-Oxybis[2-methoxyethan])natrium(1+)]-[1,2,3,6,7,8-Hexahydropyren-Radikalion(1-)]); **2a**). In eine ausgeheizte *Schlenk*-Falle werden 39 mg (1,7 mmol) entfettetes und entkrustetes Na-Metall unter Ar eingewogen und durch Vakuumverdampfung bei 10⁻⁶ mbar in einen Metallspiegel überführt. Dann werden 150 mg (0,72 mmol) getrocknetes **1** und 5 ml H₂O-freier Diethylenglycol-dimethylether zugegeben. Durch die Stellung der *Schlenk*-Falle in Schrägposition wird für

optimale Reduktionsbedingungen der Kohlenwasserstoff-haltigen Lsg. mit dem Na-Metallspiegel gesorgt. Nach 14 Tagen wachsen aus der dunklen Lsg. bei RT. feuchtigkeitsempfindliche, schwarze Kristalle.

Kristallstrukturbestimmung: Kristallformat $0,60 \times 0,40 \times 0,35$ mm. $C_{28}H_{44}O_6Na$, M_r 499,62; $a = 2343,1(3)$ pm, $b = 1022,5(2)$ pm, $c = 1475,4(3)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 128,41(3)^\circ$, $V = 2769,9 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1,198$ g cm⁻³ (150 K), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,10$ mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Int. Tab. Nr. 15). *Siemens-P4*-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3241 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$, davon 2297 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2297$, $N_p = 161$, $R = 0,0405$, $wR_2 = 0,1082$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0462 \cdot P)^2 + 1,76 \cdot P]$. Restelektronendichte: max. $0,28$ e/Å³, min. $-0,22$ e/Å³, g.o.f. = 1,037. Die C-, O- und Na-Lagen werden anisotrop und die H-Zentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

2.5. *[1,2,3-Trihydropyren⁺][AlCl₄⁻]* (= *[1,2,3,?-Tetrahydropyrenylium]-[tetrachloroaluminat(1-)]*; **3**). In eine bei 10^{-3} mbar ausgeheizte Schlenk-Falle werden 50 mg (0,24 mmol) **1** sowie 35 mg (0,26 mmol) AlCl₃ eingewogen und 10 ml H₂O-freies CH₂Cl₂ aufpipettiert. Die Farbänderung der Lsg. erfolgt langsam über malvenfarben nach dunkelrot. Nach 6 Tagen wird die Lsg. mit 10 ml H₂O-freiem Hexan überschichtet und nach weiteren 5 Tagen wachsen in der Lsg. orangegelbe Quader und dünne schwarze Nadeln, unbekannter Struktur, welche bei 26° schmelzen. Die orangefarbenen Kristalle zersetzen sich an Luft.

Kristallstrukturbestimmung, Modifikation I: Kristallformat $0,50 \times 0,40 \times 0,30$ mm. $C_{16}H_{13}AlCl_4$, M_r 374,04 g; $a = 793,8(1)$ pm, $b = 1465,1(1)$ pm, $c = 1435,5(2)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98,14(1)^\circ$, $V = 1652,6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1,503$ g cm⁻³ (150 K), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,76$ mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2/c$ (Int. Tab. Nr. 14). *Siemens-P4*-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3254 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, davon 2105 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2105$, $N_p = 242$, $R = 0,0374$, $wR_2 = 0,0905$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0382 \cdot P)^2 + 0,88 \cdot P]$. Restelektronendichte: max. $0,45$ e/Å³, min. $-0,25$ e/Å³, g.o.f. = 1,043. Die C-, Cl- und Al-Lagen werden anisotrop und die H-Zentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

Kristallstrukturbestimmung, Modifikation II: Kristallformat $0,40 \times 0,30 \times 0,08$ mm. $C_{16}H_{13}AlCl_4$, M_r 374,04; $a = 752,3(1)$ pm, $b = 2469,3(4)$ pm, $c = 949,6(1)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108,43(1)^\circ$, $V = 1673,6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1,485$ g cm⁻³ (200 K), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,75$ mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14). *Siemens-P4*-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 4032 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$, davon 1938 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 1938$, $N_p = 200$, $R = 0,0625$, $wR_2 = 0,1639$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0462 \cdot P)^2 + 2,43 \cdot P]$. Restelektronendichte: max. $0,54$ e/Å³, min. $-0,41$ e/Å³, g.o.f. = 1,022. Die C-, Cl- und Al-Lagen werden anisotrop und die H-Zentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. C(2) ist fehlgeordnet und wurde mit Hilfe eines Splitmodells verfeinert.

2.6. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **1**, **2a–c** und **3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405016 angefordert werden.

3. *Dichtefunktional-Berechnungen*⁴⁾ sind ausgehend von experimentellen Strukturdaten mit dem Programm Gaussian 98 [25] und mit 6-31G*-Basissätzen [26] auf dem hierfür zusammengestellten Rechner 'Biturbo' (Dual-Intel-Pentium II PC) [27] des Arbeitskreises durchgeführt worden.

Die Untersuchungen sind von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem Land Hessen, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *A. Messer-Stiftung* gefördert worden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, E. Heigel, *Z. Naturforsch.*, eingereicht.
- [2] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [3] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, M. Sievert, T. Prisner, *Nature (London)* **2000**, *404*, 267; H. Bock, J.-M. Lehn, J. Pauls, S. Holl, V. Krenzel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1004; *ibid.*, *Int. Ed.* **1999**, *38*, 952; H. Bock, Z. Havlas, K. Gharagozloo-Hubmann, M. Sievert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2379; *ibid.*, *Int. Ed.* **1999**, *38*, 2240 und dort zit. Lit. zu vorangegangenen Arbeiten.

4) Zur Methode 'Density Functional Theory B3LYP', vgl. [24].

- [4] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1111.
- [5] A. J. Dobson, R. E. Gerkin, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, 52, 3086.
- [6] E. deBoer, A. P. Praat, *Mol. Phys.* **1964**, 8, 291.
- [7] M. Iwaizumi, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 1547.
- [8] R. F. C. Claridge, B. M. Peake, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 137.
- [9] A. L. Shain, *Mol. Phys.* **1971**, 22, 783.
- [10] R. F. C. Claridge, B. M. Peake, *J. Magn. Reson.* **1972**, 6, 29.
- [11] M. Iwaizumi, S. Kita, M. Kohno, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1745.
- [12] R. Maekelae, M. Vuolle, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, 23, 666.
- [13] M. G. Bakker, R. F. C. Claridge, B. M. Peake, J. E. Weil, *J. Magn. Reson.* **1988**, 78, 193.
- [14] N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **1976**, 71, 127.
- [15] R. F. C. Claridge, C. M. Kirk, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1977**, 73, 343.
- [16] R. F. C. Claridge, C. M. Kirk, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1977**, 73, 1354.
- [17] W. Jost, M. Adam, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 883; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1992**, 104, 883.
- [18] C. Näther, H. Bock, R. F. C. Claridge, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 84.
- [19] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1674; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1641 und dort zit. Lit.
- [20] a) H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2393; H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3869; H. Bock, A. John, C. Näther, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 41; H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 53; H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 61; b) Z. Havlas, H. Bock, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, 63, 1245.
- [21] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 931; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 875.
- [22] G. R. Desiraju, 'Crystal Engineering', 'Material Science Monographs', Elsevier, Amsterdam, 1989, Vol. 54, und dort zit. Lit.
- [23] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 295 und dort zit. Lit.
- [24] Vgl. hierzu die Angaben in [21 b].
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Paar, *Phys. Ber. B* **1988**, 37, 785; B. Miehlich, A. Sariu, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, 'Gaussian 98 (Revision A.6)', Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1998.
- [27] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257; M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 76, 163.
- [28] V. Krenzel, Dissertation, Universität Frankfurt, 2001.

Eingegangen am 15. Dezember 2000