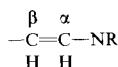


eine Verschiebung nach höherem Feld, die die lineare Beziehung zwischen $\delta(H^{\beta})$ und σ_p^- (*N*-Substituent, R=H, CON(CH₃)₂, COOCH₃, COCH₃) erfüllt, die kürzlich als charakteristisch für die isolierte Funktion



erkannt wurde^[6, 7].

Der neungliedrige Ring von (3) erweist sich auch aufgrund des UV-Spektrums (290 nm) als Polyen, das die Art der schwachen bathochromen Verschiebung gegenüber den UV-Spektren seiner Derivate (2) (275 nm), (4a) (267 nm) und (4b) (288 nm) zeigt, die man hauptsächlich auf der Basis einer verringerten Elektronegativität des Heteroatoms erwarten sollte, wenn größere Skelettänderungen ausbleiben.

Als nächstes stellten wir die korrespondierende Base von (3), das Anion (5), in der Hoffnung dar, daß nach Verringerung der Elektronegativität des Heteroatoms die Triebkraft für die Delokalisierung der Elektronen im Heteroninskelett ausreicht – trotz des entgegengerichteten Effekts der Benzoanellierung.

Bei der Umsetzung von (3) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei ca. -35°C ändert sich das NMR-Spektrum von (3) (s.o.)^[8, 9] wie folgt^[10]: $\tau = 2.4\text{--}2.7$ (m), 2.8–3.1 (m), 3.38 (d, H², J_{2,1}=10 Hz), 3.6–4.1 (m, H⁶+H⁷), 3.72 (d, H⁴, J_{4,5}=8.5 Hz), 5.10 (d, H¹, J_{1,2}=10 Hz), 6.23 (dd, H⁵, J_{5,4}=8.5 Hz, J_{5,6}=4.5 Hz) (Intensitätsverhältnis ca. 2:2:1:2:1:1:1). Ein überzeugender chemischer Beweis, daß das Benzazoninyl-Anion (5) das neue Spektrum verursacht, ist die Rückbildung des Spektrums von (3) bei schneller Zugabe der ca. -70°C kalten ammoniakalischen Lösung von (5) zu feuchtem Äther bei 0°C.

Aus dem NMR-Spektrum von (5) geht unmittelbar hervor, daß im neungliedrigen Ring bei den angewandten Temperaturen (<-30°C) kein Ringstrom fließt. Dies gibt sich am besten durch die Verschiebung der Signale der β-Protonen H¹ (um 23 Hz) und H⁵ (um 32 Hz) nach höherem Feld beim Übergang von (3) in (5) zu erkennen, welche nur die erhöhte Verfügbarkeit des einsamen Elektronenpaars für eine begrenzte Delokalisierung widerspiegelt, aber mit der Ausbildung des erwarteten diamagnetischen Ringstroms in diesem System nicht vereinbar ist.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß weder 3-Benzazonin (3) bei Raumtemperatur noch seine bei ca. -70°C erzeugte und bei -35°C untersuchte korrespondierende Base (5)^[11] einen Ringstrom aufrechterhalten können, d. h. sie sind unter den hier angewandten Versuchsbedingungen nichts anderes als Benzopolyene.



Interessanterweise sind beim iso-π-elektronischen Carbocyclus, dem Benzocyclononatetraenyl-Anion (6), in scharfem Gegensatz zu (3) und (5) die 14π-Elektronen gut delokalisiert; das Anion (6) zeigt über einen breiten Temperaturbereich (-55 bis +35°C) einen starken diamagnetischen Ringstrom^[12].

Eingegangen am 9. Januar 1974 [Z 16]

[1] A. G. Anastassiou, Accounts Chem. Res. 5, 281 (1972).

[2] A. G. Anastassiou u. J. H. Gebrian, Tetrahedron Lett. 1970, 825.

[3] A. G. Anastassiou u. S. W. Eachus, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2537 (1972).

[4] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis u. R. L. Elliott, Tetrahedron Lett. 1973, 3805.

[5] Das Signal zeigt sekundäre Aufspaltung.

[6] A. G. Anastassiou u. R. L. Elliott, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 601.

[7] In CCl₄ wurden für das H⁵-Signal folgende Werte erhalten: $\tau = 5.71$ in (3), 5.22 in (4b), 5.18 in (4a), 5.10 in (2).

[8] Das NMR-Spektrum von (3) in flüssigem Ammoniak ist dem in D₆-Aceton sehr ähnlich. Am wichtigsten ist, daß die chemischen Verschiebungen der β-Protonen H¹ und H⁵ in beiden Lösungsmitteln übereinstimmen.

[9] Bei der hier beschriebenen Darstellung von (5) muß das Kalium vollständig in KNH₂ überführt werden, da metallisches Kalium die Stickstoffabspaltung aus (5) oder (3) zum Benzocyclooctatetraenyl-Dianion (7) wirkungsvoll aktiviert (NMR). Für Vergleichszwecke wurde dieses Dianion auf unabhängigem Wege durch Umsetzung von Benzocyclooctatetraen mit Kalium in flüssigem Ammoniak bei -40°C dargestellt; die 14 π-Elektronen des Dianions sind gut delokalisiert [NMR: $\tau = 2.05$ (2H, dd, J=7 Hz, 3.5 Hz), 3.25 (d, H⁵, H¹⁰, J_{5,6}=11.5 Hz), 3.5–4.3 (6H, m)]. Die Umsetzung des auf beiden Wegen erhaltenen Dianions mit Wasser bei 0°C ergibt drei Benzocyclooctatriene.

[10] In flüssigem Ammoniak diente Dimethoxyäthan als innerer Standard.

[11] Beim Stehenlassen von (5) über Nacht ändert sich sein NMR-Spektrum vollständig. Die Verbindungen, die die Änderungen hervorrufen, werden derzeit untersucht.

[12] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 96, 611 (1974).

Subhalogenide des Tellurs:

Kristallstrukturen von α-TeJ und β-TeJ

Von Rüdiger Kniep, Dietrich Mootz und Albrecht Rabenau^[*]

Nach Aufklärung der Kristallstrukturen von Te₃Cl₂ und Te₂X (X=Cl, Br, J)^[1] haben wir nun auch die Strukturbestimmung der übrigen bisher bekannten Subhalogenide des Tellurs^[1] abgeschlossen.

Aus Phasenuntersuchungen im System Te-TeJ^[2] geht hervor, daß TeJ die einzige thermodynamisch stabile Phase des pseudobinären Systems ist; die früher angenommene Phasenbreite^[3] von „Te_xJ“ ließ sich nicht bestätigen, sondern es wurde nachgewiesen, daß es sich um eine weitere stöchiometrisch zusammengesetzte 1:1-Phase im Gemisch mit Te₂J handelt. Die in bezug auf das Phasendiagramm stabile Verbindung (TeJ in^[1]) wird nunmehr α-TeJ genannt; die Verbindungen β-TeJ (Te_xJ in^[1]) und Te₂J^[1] haben metastabiles Charakter^[2].

Die zur Strukturanalyse von β-TeJ und α-TeJ verwendeten Kristalle wurden hydrothermal in konzentrierter Jodwasserstoffsäure hergestellt^[4], ihre Gitterkonstanten bereits angegeben^[1]. Obwohl nach IR- und Raman-Untersuchungen an α-TeJ^[5] die Kristallstruktur kein Symmetriezentrum besitzen sollte, rechtfertigt das Ergebnis der vollständigen Strukturanalyse die Beschreibung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P1. Die β-TeJ-Struktur ist ebenfalls zentrosymmetrisch, Raumgruppe C2/m.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von β-TeJ wurden die Intensitäten von 779 unabhängigen Reflexen mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\theta_{\max} = 30^\circ$) auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer gemessen. Mit absorptionskorrigierten Daten beträgt der R-Faktor nach anisotroper Verfeinerung 5.4%.

In Abbildung 1 wird das makromolekulare Bauelement dieser Struktur vorgestellt. Es besteht aus einer parallel der kristallographischen b-Achse verlaufenden Zickzack-Kette von Te-

[*] Prof. Dr. D. Mootz [**], Dr. R. Kniep [**] und Prof. Dr. A. Rabenau Max-Planck-Institut für Festkörperforschung 7 Stuttgart 1, Postfach 1099

[**] Neue Adresse: Lehrstuhl für Strukturchemie und Anorganische Chemie der Universität 4 Düsseldorf, Moorenstraße 5

Atomen, die abwechselnd quadratisch-planar oder trigonal-pyramidal koordiniert sind. Entsprechend zeigen auch die J-Atome als Brücken- oder endständige Atome unterschiedliche Koordination. Formal entsteht das β -TeJ-Bauelement durch Halbierung des Te_2J -Bauelements^[6] der Länge nach und Besetzung jeder dabei freiwerdenden Valenz mit einem J-Atom.

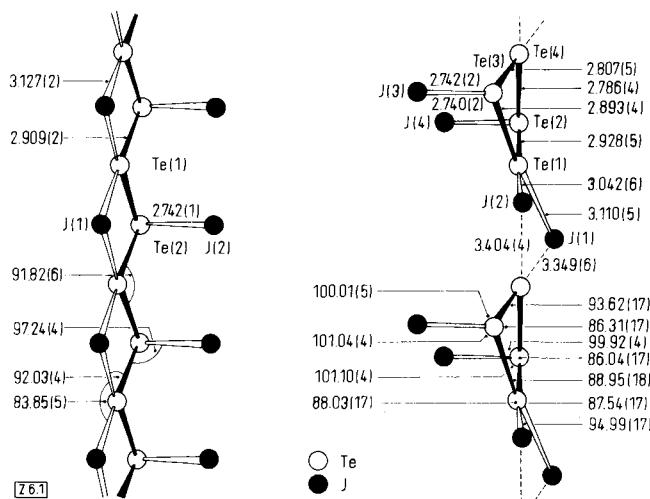


Abb. 1. Bauelemente von β -TeJ (links) und α -TeJ (rechts): Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen in Klammern.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von α -TeJ wurden 3233 Reflexe mit MoK_{α} -Strahlung ($\theta_{\max} = 30^{\circ}$) diffraktometrisch gemessen. Nach anisotroper Verfeinerung beträgt der R-Faktor 5.5 %.

Abbildung 1 gibt einen Ausschnitt aus dem Molekülverband der α -TeJ-Struktur parallel der kristallographischen c-Achse wieder. Das Bauelement ist hier interessanterweise nicht makromolekular, sondern ein kleines Moleköl Te_4J_4 . Es enthält einen Te_4 -Ring, dessen Te-Atome auf dreierlei Weise koordiniert sind: Te(1)quadratisch-planar, Te(2)sowie Te(3)trigonal-pyramidal, Te(4) nur zweifach. Die Abstände von J(1) und J(2) zum zweibindigen Tellur des in z-Richtung benachbarten Moleküls sind die kürzesten intermolekularen Kontakte. Sie formieren die Moleküle zu Verbänden entlang der kristallographischen c-Achse.

Daß der Vierring in α -TeJ nur aus Te-Atomen besteht, wird aus einem Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit denen von β -TeJ und aus Überlegungen zum Mechanismus der am Einkristall durchführbaren Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ ^[7] deutlich. Auch eine qualitative Interpretation der elektrischen Leitfähigkeiten aller Subhalogenide des Tellurs^[8] spricht für diese Atomzuordnung. Dabei bewährt sich das Konzept der modifizierten Tellur-Strukturen^[11]: die abgestuften Ähnlichkeiten und Unterschiede zur Struktur des elementaren Tellurs kommen auch in den Leitfähigkeiten zum Ausdruck.

Eingegangen am 18. Dezember 1973 [Z 6]

[1] R. Kniep, D. Mootz u. A. Rabenau, Angew. Chem. 85, 504 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 499 (1973).

[2] R. Kniep, A. Rabenau u. H. Rau, J. Less-Common Metals 35, 325 (1974).

[3] A. Rabenau, H. Rau u. P. Eckerlin, Angew. Chem. 79, 688 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 706 (1967).

[4] R. Kniep, D. Mootz u. A. Rabenau, XXIVth IUPAC Congr., Hamburg, 2.-8. September 1973.

[5] W. Bauhofer u. R. Kniep, Mater. Res. Bull. 8, 989 (1973).

[6] Te_2J [1] wurde hier zur Schlüsselsubstanz, weil einerseits die Unterscheidung von Te und J aus der Strukturbestimmung des isotopen Te_2Br folgte

und andererseits die so gewonnenen Ergebnisse zur Interpretation der β - und α -TeJ-Struktur herangezogen werden konnten.

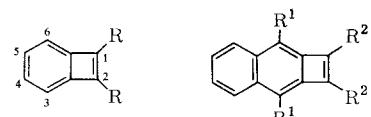
[7] Der strukturelle Ablauf dieser topotaktischen Reaktion ist noch nicht zu Ende formuliert und soll auch experimentell noch weiter geprüft werden. Es erscheint sicher, daß das zusammenhängende Fragment $\text{J}(1)\text{-J}(1')\text{-Te}(1)\text{-Te}(2)\text{-Te}(2')\text{-J}(2)\text{-J}(2')$ ($I = x, 1+y, z$) des β -TeJ-Bauelements bis auf das zum Te_4 -Ringschluß benötigte Te(4) bereits das α -TeJ-Moleköl repräsentiert.

[8] U. v. Alpen u. R. Kniep, Solid State Commun., im Druck; U. v. Alpen, R. Kniep u. E. Gmelin, DPG-Tagung, Freudenstadt, 1.-5. April 1974.

Isolierung von 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-diphenyl-benzocyclobutadien

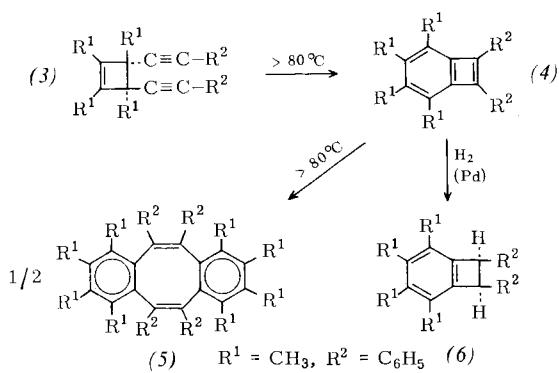
Von Henner Straub^[*]

Von Benzocyclobutadien (1a) sind außer Metallkomplexen keine stabilen Derivate bekannt^[11]; lediglich die Naphtho[*b*]-cyclobutadiene (2a) und (2b) sind fassbar. Aus Berechnungen^[2] der Resonanzenergien von (1a) und (1b) ergibt sich eine so große stabilisierende Wirkung der beiden Phenylreste, daß es nicht aussichtslos erscheint, die Verbindung (1b) in Substanz zu erhalten^[3].



(1a), $R = H$ (2a), $R^1 = H; R^2 = C_6H_5$
 (1b), $R = C_6H_5$ (2b), $R^1 = C_6H_5; R^2 = Br$

Vor kurzem konnten wir durch Abfangreaktionen beweisen, daß die thermische Dimerisierung des *trans*-Bisacetylen (3) in siedendem Cyclohexan über das permethyierte 1,2-Diphenyl-benzocyclobutadien (4) abläuft^[4]. Wir haben nun gefunden, daß die Valenzisomerisierung (3) \rightarrow (4) bei ca. 110°C schon nach wenigen Minuten beendet ist, die Dimerisierung von (4) zu (5) bei dieser Temperatur dagegen immer noch relativ langsam vorstatten geht. Durch rechtzeitiges Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur gelingt es, das Benzocyclobutadien (4) in 20proz. Ausbeute^[5] in Form karminalroter Nadelchen ($F_p = 120^{\circ}\text{C}$, Zers.) zu isolieren. (4) zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur auch unter Luftausschluß merklich^[6], ist aber in kristalliner Form überraschend stabil und wandelt sich erst oberhalb 80°C – ohne zu schmelzen – in das Dimere (5) um.



Der Kohlenwasserstoff (4)^[7] hat bemerkenswerte spektroskopische Eigenschaften: Das Massenspektrum zeigt das Molekülion m/e 310 und dessen Isotopen-Massenlinie, aber keine

[*] Dr. H. Straub

Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18