

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  $\beta$ -TeJ-Bauelement durch Halbierung des  $\text{Te}_2\text{J}$ -Bauelements<sup>[6]</sup> der Länge nach und Besetzung jeder dabei freiwerdenden Valenz mit einem J-Atom.

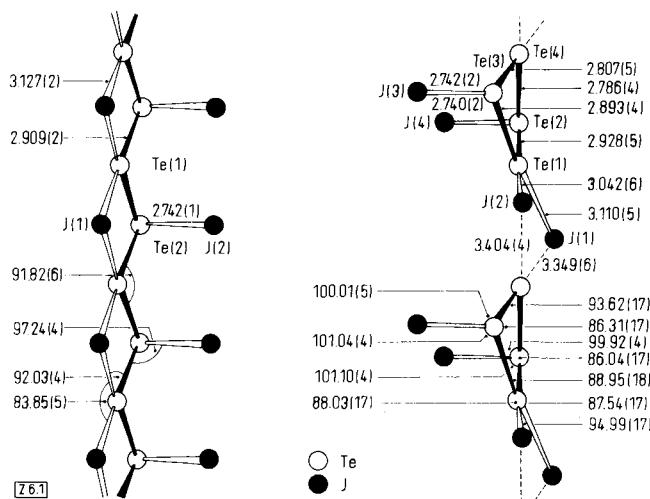


Abb. 1. Bauelemente von  $\beta$ -TeJ (links) und  $\alpha$ -TeJ (rechts): Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) mit Standardabweichungen in Klammern.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von  $\alpha$ -TeJ wurden 3233 Reflexe mit  $\text{MoK}_{\alpha}$ -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  $\alpha$ -TeJ-Struktur parallel der kristallographischen c-Achse wieder. Das Bauelement ist hier interessanterweise nicht makromolekular, sondern ein kleines Moleköl  $\text{Te}_4\text{J}_4$ . Es enthält einen  $\text{Te}_4$ -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  $\alpha$ -TeJ nur aus Te-Atomen besteht, wird aus einem Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit denen von  $\beta$ -TeJ und aus Überlegungen zum Mechanismus der am Einkristall durchführbaren Umwandlung  $\beta \rightarrow \alpha$ <sup>[7]</sup> deutlich. Auch eine qualitative Interpretation der elektrischen Leitfähigkeiten aller Subhalogenide des Tellurs<sup>[8]</sup> spricht für diese Atomzuordnung. Dabei bewährt sich das Konzept der modifizierten Tellur-Strukturen<sup>[11]</sup>: 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]  $\text{Te}_2\text{J}$  [1] wurde hier zur Schlüsselsubstanz, weil einerseits die Unterscheidung von Te und J aus der Strukturbestimmung des isotopen  $\text{Te}_2\text{Br}$  folgte

und andererseits die so gewonnenen Ergebnisse zur Interpretation der  $\beta$ - und  $\alpha$ -TeJ-Struktur herangezogen werden konnten.

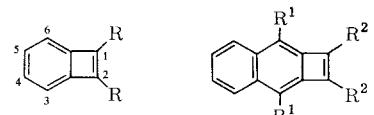
[7] Der strukturelle Ablauf dieser topotaktischen Reaktion ist noch nicht zu Ende formuliert und soll auch experimentell noch weiter geprüft werden. Es erscheint sicher, daß das zusammenhängende Fragment  $\text{J}(1)\text{-J}(1')\text{-Te}(1)\text{-Te}(2)\text{-Te}(2')\text{-J}(2)\text{-J}(2')$  ( $I = x, 1+y, z$ ) des  $\beta$ -TeJ-Bauelements bis auf das zum  $\text{Te}_4$ -Ringschluß benötigte Te(4) bereits das  $\alpha$ -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

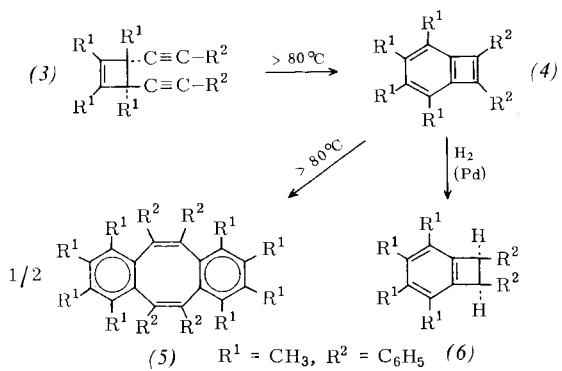
Von Henner Straub<sup>[\*]</sup>

Von Benzocyclobutadien (1a) sind außer Metallkomplexen keine stabilen Derivate bekannt<sup>[11]</sup>; lediglich die Naphtho[*b*]-cyclobutadiene (2a) und (2b) sind fassbar. Aus Berechnungen<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup>.



(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*-Bisacetylens (3) in siedendem Cyclohexan über das permethylierte 1,2-Diphenyl-benzocyclobutadien (4) abläuft<sup>[4]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß die Valenzisomerisierung (3)  $\rightarrow$  (4) bei ca.  $110^{\circ}\text{C}$  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<sup>[5]</sup> in Form karminalroter Nadelchen ( $F_p = 120^{\circ}\text{C}$ , Zers.) zu isolieren. (4) zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur auch unter Luftausschluß merklich<sup>[6]</sup>, ist aber in kristalliner Form überraschend stabil und wandelt sich erst oberhalb  $80^{\circ}\text{C}$  – ohne zu schmelzen – in das Dimere (5) um.



Der Kohlenwasserstoff (4)<sup>[7]</sup> 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

nennenswerte Fragmentierung. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weist ein Multiplett bei  $\delta = 7.15 - 7.45$  (10 H) für die aromatischen Protonen und nur ein Singulett bei  $\delta = 1.93$  (12 H) für die vier Methylgruppen auf. Dieses bei relativ hohem Feld erscheinende Signal wurde schon bei Hochtemperaturmessungen des Ausgangsstoffs (3) beobachtet<sup>[4]</sup>. Im IR-Spektrum (KBr) sind neben den  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Streckschwingungen der aromatischen Kerne zwei weitere Banden bei 1660 und 1475  $\text{cm}^{-1}$  zu finden, die im Spektrum des Hydrierungsproduktes (6) fehlen. (4) absorbiert im UV-Bereich [n-Hexan, nm(log $\epsilon$ )]<sup>[6]</sup> bei 201 (4.66), 218 Sch (4.38), 278 (4.60) sowie weniger stark bei 468 (3.25). Auch das rote (2a)<sup>[8]</sup> absorbiert u.a. bei ähnlich langen Wellen [436 (3.71), 455 (3.71) in Äthanol]. Diese langwelligeren Banden sind offenbar charakteristisch für kondensierte 1,2-Diphenyl-cyclobutadien-Systeme.

Der chemische Strukturbeweis für (4) gründet sich – abgesehen von den Abfangreaktionen<sup>[4]</sup> – auf die katalytische Hydrierung mit Palladium auf Calciumcarbonat, bei der (4) rasch ein mol Wasserstoff aufnimmt unter Bildung des farblosen Benzocyclobutens (6) ( $\text{Fp} = 159^\circ\text{C}$ )<sup>[7]</sup>. Die Struktur von (6) ist durch das Massen-, IR-, UV- und vor allem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [2.02 (s, 6 H), 2.22 (s, 6 H), 4.95 (s, 2 H), 6.83 (s, 10 H) in  $\text{CCl}_4$ ] gesichert. Die *cis*-Konfiguration von (6) ergibt sich dabei ähnlich wie beim nichtmethylierten *cis*-1,2-Diphenylbenzocyclobuten<sup>[9]</sup> aus der charakteristischen Hochfeldverschiebung der Phenylsignale.

In wieweit die vier Methylgruppen in (4) zur Stabilisierung des Grundgerüsts (1b) beitragen, lässt sich schwer abschätzen. Der Effekt kann allerdings nicht sehr groß sein, da intermediär erzeugtes 3,4,5,6-Tetramethyl-benzocyclobutadien wie (1a) sofort angular dimerisiert<sup>[10]</sup>.

#### 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-diphenyl-benzocyclobutadien (4)

Sämtliche Arbeiten und Messungen müssen unter Stickstoff durchgeführt werden. – Die Lösung von 3.1 g (10 mmol) (3)<sup>[4]</sup> in 150 ml Petroläther ( $K_p = 110 - 130^\circ\text{C}$ ) wird zunächst 9 min auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt (Ölbad  $175 - 180^\circ\text{C}$ ) und dann sofort mit einem Eisbad abgekühlt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels (3–1 Torr bei Raumtemperatur) wird der Rückstand rasch in 100 ml Petroläther ( $K_p = 60 - 80^\circ\text{C}$ ) gelöst und vom schwerlöslichen (5) (ca. 30%) durch Filtration befreit. Das Filtrat wird so weit eingeengt (14 Torr bei Raumtemperatur), bis Kristallisation einsetzt. Man kühlte dann noch auf  $-20^\circ\text{C}$  ab und saugt die karminroten Nadelchen ab ( $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$ , Zers.); Ausbeute 20%.

Eingegangen am 1. April 1974 [Z 17]

[1] M. P. Cara u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967; D. Seebach in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 231.  
[2] Siehe z.B.: M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, Tetrahedron 21, 1817 (1965); A. Y. Meyer, ibid. 24, 6215 (1968), und dort zit. Lit.

[3] Gescheiterter Syntheseversuch von (1b): M. Stiles, U. Burckhardt u. A. Haag, J. Org. Chem. 27, 4715 (1962).

[4] A. Huth, H. Straub u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1893; A. Huth, Dissertation, Universität Tübingen 1972.

[5] Fängt man (4) in Lösung direkt mit reaktionsfähigen Dienophilen ab, so liegen die Ausbeuten der Addukte z.T. über 80% [4].

[6] Die UV-Spektren wurden jeweils 3 min nach Lösen von (4) gemessen. Die Extinktionskoeffizienten der Banden verändern sich beim Stehenlassen der Lösung, wobei  $\epsilon_{201}$  und  $\epsilon_{218}$  zunehmen,  $\epsilon_{278}$  und  $\epsilon_{468}$  dagegen abnehmen. An der Abnahme von  $\epsilon_{468}$  einer ca. 0.4 mM Lösung kann bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit für (4) von ca. 23 min bestimmt werden.

[7] Für (4) und (6) wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

[8] Nicht aber (2b); M. P. Cara u. H. Y. Hwang in [1], dort S. 246.

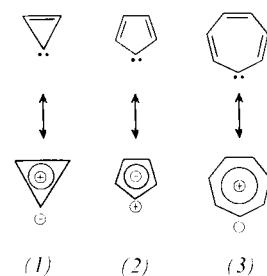
[9] G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966).

[10] H. Straub, unveröffentlichte Ergebnisse.

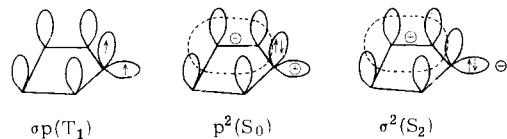
#### Nachweis der Elektrophilie von Cyclopentadienyliden<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Dürr und Franz Werndorff<sup>[\*]</sup>

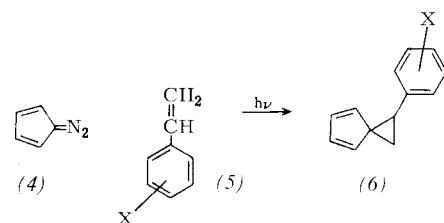
Nach EHT-Rechnungen<sup>[11]</sup> sollte in der Reihe der cyclischen Carbene (1)–(3) der elektrophile oder nucleophile Charakter alternieren<sup>[12]</sup>. Für (3) konnte der geforderte nucleophile Charakter kürzlich einwandfrei nachgewiesen werden<sup>[13]</sup>.



Beim Carben Cyclopentadienyliden (2) sind im wesentlichen drei Konfigurationen möglich: das Triplett  $\sigma_p$  und die Singulets  $p^2$  (aromatisch) und  $\sigma^2$  (antiaromatic).  $\sigma^2$ -(2) sollte nucleophile,  $p^2$ -(2) jedoch elektrophile Additionen eingehen<sup>[12]</sup>. Der Grundzustand von (2) bei  $77^\circ\text{K}$  ist das Triplett  $\sigma_p$ -(2)<sup>[12]</sup> (ESR).



Ein Kriterium für Elektrophilie oder Nucleophilie eines Carbens ist dessen Additionsgeschwindigkeit an verschiedenartig alkylierte Olefinpaare. Moss<sup>[14]</sup> konnte dieses Problem – das als entscheidender Test für Hoffmanns Berechnungen<sup>[11]</sup> anzusehen ist – bei (2) nicht klären. Wir beschreiben nun die [1+2]-Cycloaddition von (2) an Styrole (5) mit *p*- oder *m*-Substituenten verschiedener Elektronegativität. Hierbei werden sterische Effekte (im Gegensatz zu<sup>[14]</sup>) ausgeschaltet. Der Singulettcharakter von (2) bei Raumtemperatur, eine Voraussetzung für derartige Untersuchungen, wurde durch dessen stereospezifische Cycloaddition an *cis*- oder *trans*-Olefine bewiesen<sup>[14]</sup>. Die Konkurrenzkonstanten  $k_{\text{rel}}$  (Tabelle 1) bei der Cycloaddition von (2) [aus Diazocyclopentadien (4)] an Styrolpaare sollten daher Rückschlüsse auf den nucleophilen oder elektrophilen Charakter sowie die Elektronenkonfiguration von (2) zulassen. Zur Bestimmung von  $k_{\text{rel}}$  diente Gl. (2), zu der sich Gl. (1) bei den Reaktionsbedingungen – 20facher Styrolüberschuss und äquimolare Gemische (5a)/(5x) – vereinfachen lässt [(5x)=(5b) bis (5e)].



[\*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. F. Werndorff  
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken

[\*\*] 11. Mitteilung über Cycloalkencarbene. – 10. Mitteilung: H. Dürr, B. Ruge u. B. Weiß, Liebigs Ann. Chem., im Druck.