

- [4] S. Andersson, J. Galy, J. Solid State Chem. 1, 576 (1970).
[5] H. Schäfer, R. Gruenh, F. Schulte, Angew. Chem. 78, 28 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 40 (1966); F. Laves, W. Petter, H. Wulf, Naturwissenschaften 51, 633 (1964).

Molekülstruktur eines Benzocyclobutadiens

Von *Werner Winter* und *Henner Straub*^[*]

Im Zusammenhang mit dem eigentlichen Cyclobutadien-Problem^[1] kommt auch cyclobutadienoiden Verbindungen wie dem monobenzoanellierten Derivat des [4]Annulens theoretisches und präparatives Interesse zu^[2]. Neben der Matrix-Isolierung des Benzocyclobutadiens (*1*), $R^1=R^2=H$, bei 8 K^[3] ist in jüngster Zeit auch die Synthese bei Raumtemperatur faßbarer, substituierter Benzocyclobutadiene^[4] gelungen. Solche kinetisch stabilisierten Derivate sollten erstmals eine experimentelle Bestimmung der Molekülgometrie eines freien Benzocyclobutadiens ermöglichen. Für eine Röntgen-Strukturanalyse bot sich das Derivat (*1*)^[4b] an, da dieser gelbe, kristalline Kohlenwasserstoff zum einen bei Raumtemperatur unter Stickstoff monatelang haltbar ist, und da zum anderen das elektronische System dieses nur mit Alkylgruppen substituierten Derivats gegenüber dem der Stammverbindung ($R^1=R^2=H$) kaum verfälscht sein dürfte. Das bicyclische 8π -System kann durch die drei Kekulé-Strukturen *A*, *B* und *C* beschrieben werden (Kekulé-Indices: *A* 0.905, *B* 0.941, *C* 0.832)^[5].

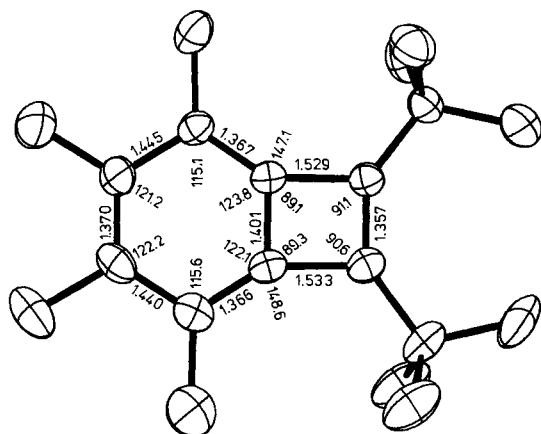
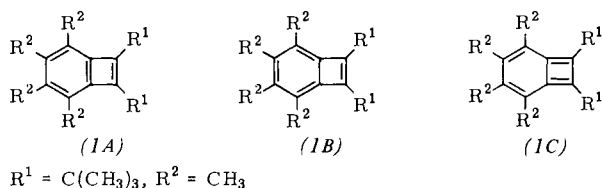


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (1). Die mittleren Standardabweichungen betragen für die Bindungslängen 0,006 Å, für die Bindungswinkel 0,4°.

Die Kristallstrukturanalyse^[6] von (I) ergibt, daß das Benzocyclobutadien-Gerüst innerhalb der Fehlergrenze eben ist. Da auch die direkt an den Bicyclus gebundenen C-Atome nur um maximal $\pm 0.04 \text{ \AA}$ von dessen Ebene abweichen, darf das gesamte System als annähernd planar betrachtet werden.

Mit 1,36 Å ist die kürzeste Vierring-C—C-Bindung in (1) noch als isolierte Doppelbindung zu interpretieren; sie wird also von den übrigen 6 π -Elektronen des Sechsrings kaum

beeinflusst. Die längsten Vierring-Bindungen sind mit 1.53 Å etwas länger als die gewöhnlichen Einfachbindungen sp²-hybridisierter C-Atome. Beide Bindungslängen stimmen gut mit denen anderer Cyclobutadien-Systeme⁽⁷⁾ überein, bei denen die sterische Wechselwirkung der Substituenten eine entsprechende Bindungsdehnung verursacht. Der kürzeste Abstand zwischen einem H-Atom einer Methylgruppe in 3,6-Stellung und dem H-Atom einer Methylgruppe des *tert*-Butylrestes von nur 2.11 Å macht deutlich, daß sich in (1) die Substituenten R¹ und R² bis auf den van-der-Waals-Kontakt nahe kommen.

Die gemessenen Bindungslängen in (1) schließen eine merkliche Beteiligung der Grenzstruktur (1C) aus. Der Benzocyclobutadien-Grundzustand ist daher am besten mit den beiden Grenzstrukturen (1A) und (1B) zu beschreiben, wobei die Bindungslängen im Sechsring für einen größeren Beitrag von (1B) sprechen. Beim Vergleich der experimentell bestimmten Molekülgeometrie von (1) mit der berechneten des Benzocyclobutadiens ($R^1 = R^2 = H$)^{5,81} überrascht die gute Übereinstimmung. Eine größere Abweichung findet man nur bei der Länge der Verring-Einfachbindungen (berechnet 1.49 Å), die sich als Effekt der Substituentenabstoßung deuten läßt.

Eingegangen am 8. November 1977 [Z 886a]

- [1] Übersicht: *G. Maier*, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 425 (1974); *S. Masamune*, *Pure Appl. Chem.* **44**, 861 (1975).
- [2] Übersicht: *M. P. Cava, M. J. Mitchell*: *Cyclobutadiene and related Compounds*. Academic Press, New York 1967; *K. P. C. Vollhardt*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **59**, 113 (1975).
- [3] *O. L. Chapman, C. C. Chang, N. R. Rosenquist*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 261 (1976).
- [4] a) *H. Straub*, *Angew. Chem.* **86**, 412 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 405 (1974); b) *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3513; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck; c) *F. Toda, N. Dan, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 30; *F. Toda, K. Tanaka*, *ibid.* **1976**, 1010; *K. P. C. Vollhardt, L. S. Yee, J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2010 (1977).
- [5] *M. Milun, N. Trinajstić, Z. Naturforsch. B* **28**, 478 (1973); zit. Lit.
Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a=10.042$, $b=10.885$, $c=16.146 \text{ \AA}$; $Z=4$; 1613 symmetrienunabhängige Reflexe [$\geq 2 \sigma(I)$], Nonius CAD-4, Graphitmonochromator, $MoK\alpha$; Lösung: nichtzentrosymmetrische direkte Methoden (SHELX-75 von *G. M. Sheldrick*); Verfeinerung: $R=0.092$, $R_w=0.084$.
- [7] *H. Irngartinger, H. Rodewald*, *Angew. Chem.* **86**, 783 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 740 (1974); *L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1973 (1975); vgl. auch *P. J. Garratt*, *Pure Appl. Chem.* **44**, 783 (1975).
- [8] *M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher*, *Tetrahedron* **21**, 1817 (1965).

Valenzisomere η^2 - und η^4 -Cyclobutadien-Rh^I-Komplexe

Von *Werner Winter* und *Joachim Strähle*^[*]

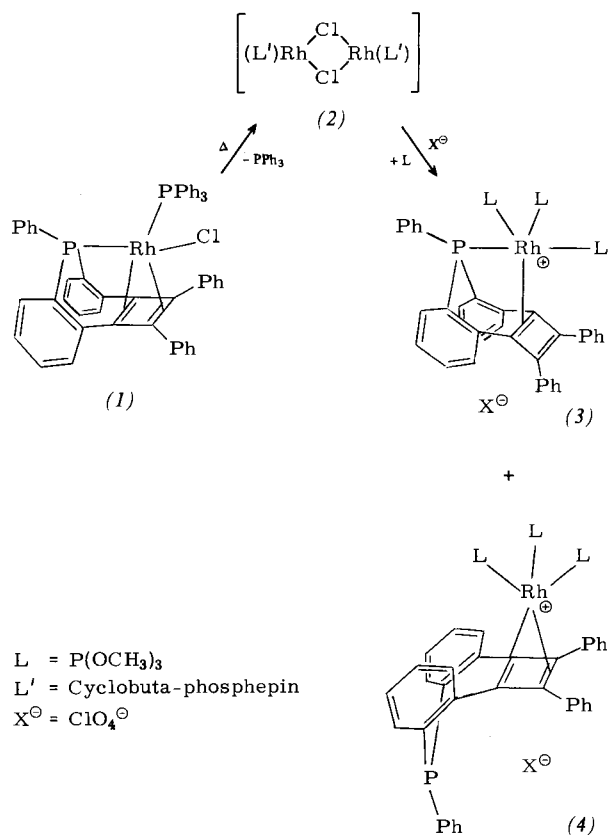
Übergangsmetallkomplexe mit η^4 -gebundenen Cyclobutadien-Liganden sind bekannt. Die Isolierung von Eisenkomplexen mit η^2 -gebundenem Cyclobutadien wurde 1974 beschrieben^[1]; diese ungewöhnlichen Koordinationsverbindungen wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten sowie ihrer Folgeprodukte charakterisiert.

Wir berichten erstmals über die Darstellung von isomeren Rhodium(I)-Komplexen mit unterschiedlicher Cyclobutadien-

- [*] Dr. W. Winter, Dr. H. Straub
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

- [*] Dr. W. Winter [⁺]
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Prof. Dr. J. Strähle
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
[⁺] Korrespondenzautor.

Koordination. Wird der violette Rh^I-Cyclobutadien-Chelatkomplex (1)^[2] in inerten organischen Lösungsmitteln (z. B. siedendem Xylol) erhitzt, so bildet sich unter PPh₃-Abspaltung ein in allen gebräuchlichen Solventien unlöslicher ockerfarbener Komplex (2):



Da die Unlöslichkeit von (2) neben der Elementaranalyse keine Untersuchung der Gesamtstruktur oder eventueller struktureller Veränderungen des Cyclobutadienliganden zuließ, wurde versucht, dieses Produkt durch Spaltung der Rh—Cl-Brücken in eine „lösliche Form“ umzuwandeln. Die Behandlung von (2) mit überschüssigem Trimethylphosphit^[3] in Ethanol bewirkte in wenigen Minuten in Gegenwart von ClO₄[−] vollständige Auflösung des Feststoffes. Bei der Kristallisation mit CH₂Cl₂/Ether entsteht ein Gemisch von roten (3) und hellgelben (4) Kristallen (Gesamtausbeute > 80 %). Außer in den üblichen analytischen Daten (Leitfähigkeit, IR, UV, NMR)^[4] unterscheiden sich (3) und (4) charakteristisch im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum: Während (3) nur Signale von Rh-koordinierten P-Atomen zeigt, weist das Spektrum von (4) auch ein Singulett bei δ = −0.7 (H₃PO₄ ext.; 36.43 MHz) auf. Dieses Signal kann eindeutig einem nicht koordinierten Phosphepin-P-Atom zugeordnet werden. Die „Edelgasregel“ führt daher zur Formulierung eines η²- [für (3)] und eines η⁴-Cyclobutadien-Komplexes [für (4)].

Zum Strukturbeweis haben wir an (3) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^[5].

Abbildung 1 zeigt die wesentlichen Strukturmerkmale von (3): Die Ligandenanordnung am Rhodium entspricht annähernd einer trigonalen Bipyramide, wobei das Phosphepin-P-Atom eine apicale Position und die Cyclobutadien-Doppelbindung im Siebenring eine äquatoriale Position einnimmt. Durch eine starke Rückbindung in π*-Orbitale der Siebenring-Cyclobutadiendoppelbindung wird der C=C-Abstand auf 1.51 Å aufgeweitet und das Vierring-Gerüst an den koordinierten C-Atomen stark abgewinkelt. Die nicht koordinierte Vierring-

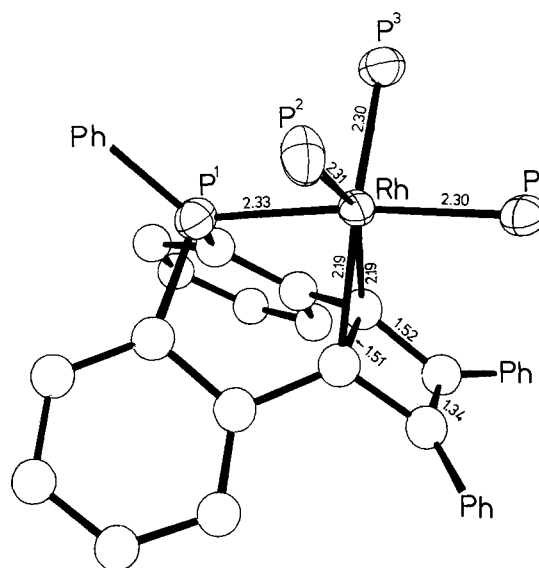
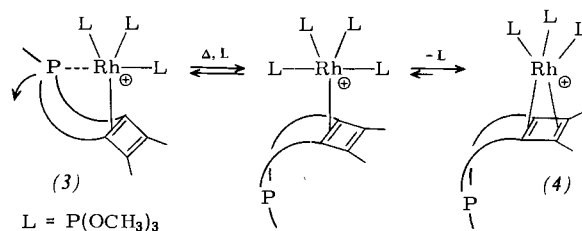


Abb. 1. Struktur des kationischen Komplexes (3) [ohne die Phenyl- und (Phosphit-)OCH₃-Substituenten]. Die Standardabweichungen betragen 0.01, 0.02 und 0.03 Å für die Rh—P-, Rh—C- und C—C-Bindungsängen.

Doppelbindung behält mit 1.34 Å ihren Doppelbindungscharakter.

Der Reaktionsverlauf (1) → (4) bietet noch weitere interessante Gesichtspunkte:

1. Führt man die Umsetzung von (2) mit Trimethylphosphit bei Raumtemperatur durch, dann entstehen (3) und (4) im Verhältnis von etwa 1 : 1, während bei längerem Rückflußerhitzen (1 h) im wesentlichen nur (4) gebildet wird. Da aber (3) in siedendem Ethanol völlig stabil ist und nur in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphit in (4) übergeht, verläuft die Umwandlung (3) → (4) wahrscheinlich nach einem dissoziativen Mechanismus:



2. Setzt man statt (2) den violetten Komplex (1) mit P(OCH₃)₃ bei Raumtemperatur um, so entstehen neben Komplexen des Typs (3) [L = PPh₃ und P(OCH₃)₃] keine Komplexe des Typs (4). Hingegen liefert (1) bei längerem Rückflußkochen wie (2) fast ausschließlich den Komplex (4).

Aus diesen Befunden ergeben sich folgende Schlußfolgerungen: Zum einen benötigt die Ringinversion des Dibenzo[*b,f*]-η-cyclobuta[*d*]phosphepin-Liganden beim Übergang (3) → (4) eine überraschend niedrige Freie Aktivierungsenthalpie [$\Delta G^\ddagger_{8^\circ C}$ ca. 25–26 kcal·mol^{−1} bei einer geschätzten Halbwertszeit von 15 min für (3)] im Vergleich zu anderen nicht komplexierten benzoanellierten Phosphepinen (ΔG^\ddagger : 30–34 kcal·mol^{−1})^[6]; zum anderen müssen im unlöslichen Komplex (2) entweder beide Konformere dieses Liganden bereits enthalten sein, oder aber (2) bildet einen Übergangszustand, in dem durch eine intermediäre Phosphepin-Ringöffnung die Umklapp-Aktivierungsschwelle „unterlaufen“ wird.

Die gesamte Reaktionsfolge (1) → (4) wurde durch Röntgen-Strukturanalysen^[4] von (1) und (4) zusätzlich gesichert.

Eingegangen am 18. November 1977 [Z. 886b]

- [1] A. Sanders, W. P. Güering, J. Am. Chem. Soc. 96, 5247 (1974); 97, 919 (1975).
 [2] W. Winter, Angew. Chem. 87, 172 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 170 (1975).
 [3] Beispiele für Brückenspaltungsreaktionen von Olefin-Rh-Komplexen mit Phosphanen oder Phosphiten: R. R. Schrock, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 93, 2397 (1971).
 [4] W. Winter, noch unveröffentlicht.
 [5] Monoklin, Raumgruppe C2/c; a = 47.88, b = 10.62, c = 19.44 Å, β = 108.6°; Z = 8; 2116 symmetrieunabhängige Reflexe [1 ≥ 3 σ(I); -80°C]. Nonius CAD-4, MoK_α-Graphitmonochromator; Lösung: Schweratommethode; Verfeinerung: R = 0.10 (Rh, P anisotrop); eine Phosphitgruppe ist fehlgeordnet. Von (3) existiert noch eine weitere monokline Modifikation, die gegenwärtig untersucht wird.
 Anmerkung bei der Korrektur (18. 1. 78): Die Strukturanalyse dieser „Modifikation“ (P2₁/n) ergab inzwischen, daß es sich um eine η⁴-Form von (3) handelt, bei der am Rh-Atom nur noch zwei Phosphitgruppen koordiniert sind (Verlust einer Phosphitgruppe durch mehrfaches Umkristallisieren ohne Phosphit-Zusatz).
 [6] W. Winter, Chem. Ber. 109, 2405 (1976); Z. Naturforsch. B31, 1116 (1976).

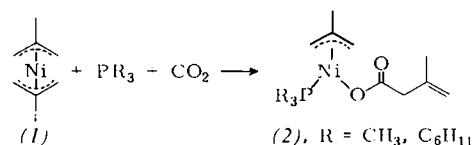
Reaktionen von Kohlendioxid mit Allyl-Nickel-Verbindungen^[**]

Von P. W. Jolly, Stefan Stobbe, Günther Wilke, Richard Goddard, Carl Krüger, Janine C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay^[*]

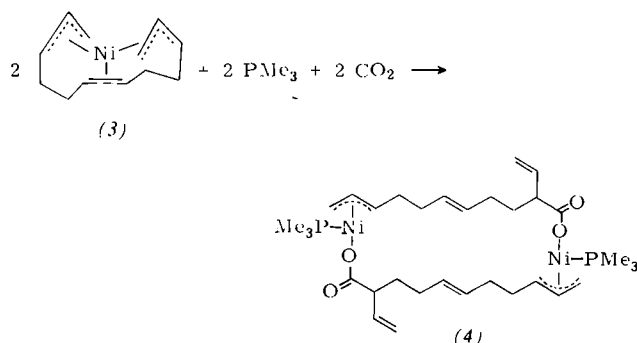
Seit einigen Jahren findet die Fixierung von Kohlendioxid an Übergangsmetallen besonderes Interesse^[1]. Versuche, CO₂ in Cooligomerisationsreaktionen einzubeziehen, hatten bisher allerdings wenig Erfolg^[2].

Nickel(0) bildet stabile CO₂-Komplexe^[3] und katalysiert die Cyclo-cooligomerisation von CO₂ mit Alkinen zu substituierten Pyronen^[2b]; stöchiometrische Reaktionen von CO₂ mit Organonickelverbindungen sind noch nicht beschrieben worden. Wir haben die Umsetzung von Kohlendioxid mit π-Allyl-Nickel-Komplexen untersucht, um Hinweise auf mögliche katalytische Reaktionen zu bekommen.

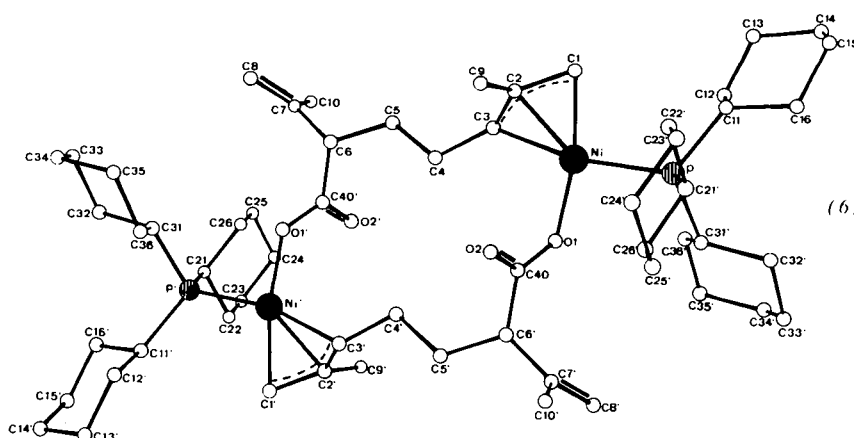
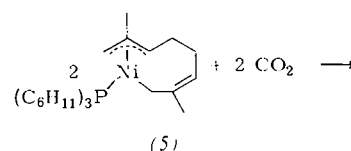
Bis(η³-Methylallyl)nickel (1) reagiert in Anwesenheit basischer Phosphane quantitativ mit CO₂ zu Carboxylaten des Typs (2).



Der Alken-α,ω-bis(η³-allyl)nickel-Komplex (3), der als Zwischenstufe bei der Cyclotrimerisierung des Butadiens auftritt^[4], reagiert unter dem Einfluß von Trimethylphosphan mit CO₂ analog zum Dimer (4) (kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung).



Die bei der Ni-katalysierten Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen^[5] intermediär entstehenden Alkenyl-η³-allyl-(phosphan)nickel-Komplexe lassen sich ebenfalls glatt mit CO₂ umsetzen, jedoch hängt die Gerüststruktur der Produkte vom verwendeten Dien ab. Ein zu (4) strukturanaloges Produkt (6) erhält man, wenn der aus Isopren und Tricyclohe-



[*] Dr. P. W. Jolly, Dipl.-Chem. S. Stobbe, Prof. Dr. G. Wilke, Dr. R. Goddard, Dr. C. Krüger [**], Dr. J. C. Sekutowski, Dr. Y.-H. Tsay
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Lembeckstraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Atomparameter sowie Fo/Fc-Listen der Röntgen-Strukturanalysen sind auf Wunsch von diesem Autor erhältlich.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

xylphosphannickel(0) erzeugte Komplex (5), der in zwei isomeren Formen auftritt, mit CO₂ reagiert. Die Struktur des Dimers (6) wurde röntgenographisch aufgeklärt^[6].

Die (5) entsprechende Verbindung (7) aus Butadien reagiert mit CO₂ zum Dimer (8), das sich beim Erhitzen in einer Toluol-Aceton-Mischung in das tetramere Nickelalacton (9) umlagert. (9) kann auch aus [(C₆H₁₁)₃P]₂NiCO₂ und