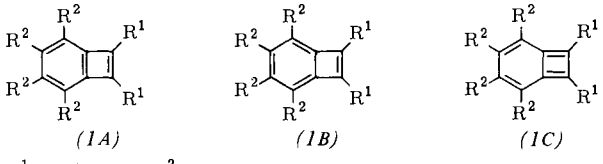
[4] *S. Andersson, J. Galy*, J. Solid State Chem. *1*, 576 (1970).
[5] *H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte*, Angew. Chem. *78*, 28 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *5*, 40 (1966); *F. Laves, W. Petter, H. Wulf*, Naturwissenschaften *51*, 633 (1964).

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 Molekülgeometrie 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].



$R^1 = C(CH_3)_3$, $R^2 = CH_3$

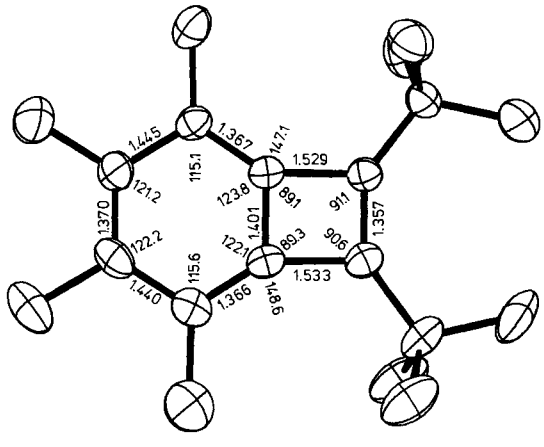


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von *(1)*. Die mittleren Standardabweichungen betragen für die Bindungslängen 0.006 Å, für die Bindungswinkel 0.4°.

Die Kristallstrukturanalyse[6] von *(1)* ergibt, daß das Benzocyclobutadien-Gerüst innerhalb der Fehlergrenze eben ist. Da auch die direkt an den Bicyclus gebundenen C-Atome nur um maximal ±0.04 Å 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 6π-Elektronen des Sechsrings kaum beeinflußt. Die längsten Vierring-Bindungen sind mit 1.53 Å etwas länger als die gewöhnlichen Einfachbindungen sp^2-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 R^1 und R^2 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 ($R^1=R^2=H$)[5,8] überrascht die gute Übereinstimmung. Eine größere Abweichung findet man nur bei der Länge der Vierring-Einfachbindungen (berechnet 1.49 Å), die sich als Effekt der Substituentenabstoßung deuten läßt.

Eingegangen am 8. November 1977 [Z 886a]

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

[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. *B28*, 478 (1973); zit. Lit.
[6] Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; a = 10.042, b = 10.885, c = 16.146 Å; Z = 4; 1613 symmetrieunabhängige Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], Nonius CAD-4, Graphitmonochromator, $Mo_{K\alpha}$; 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 [+]
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.