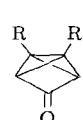


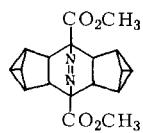
Bindungsverhältnisse in Bicyclo[1.1.0]butan- derivaten^[**]

Von Hermann Irngartinger und Karl Ludwig Lukas^[1]

Die Bindung zwischen den beiden Brückenkopfsatomen in Bicyclo[1.1.0]butan zeigt Eigenschaften einer CC-Mehrfachbindung, obwohl sie formal eine Einfachbindung ist^[1]. Um die Abhängigkeit der Länge dieser Bindung vom Interplanarwinkel δ zwischen den beiden Dreiringen und die Beziehung zum Hybridisierungszustand der Brückenkopfsatome zu untersuchen, haben wir die Kristall- und Molekülstruktur von 1,5-Diphenyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on (1)^[2] sowie der analogen 1,5-Dimethylverbindung (2)^[3] bestimmt, in deren Bicyclobutangerüst durch die kurze Carbonylbrücke ein möglichst kleiner δ -Winkel erreicht werden sollte. Zum Vergleich bestimmten wir auch die Struktur von 15,16-Diazaoc-tacyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{9,14}.0^{10,12}.0^{11,13}]hexadeca-15-en-1,8-dicarbonsäure-dimethylester (3)^[4], in dem die Verbrückung des Bicyclobutangerüstes um ein C-Atom erweitert ist. Die kristallographischen Daten zeigt Tabelle 1^[5].



(1), R = C₆H₅
 (2), R = CH₃



(3)

Tabelle 1. Kristallographische Konstanten.

	(1)	(2)	(3)
<i>a</i>	563.4(3) pm	1095.3(7) pm	1570.3(2) pm
<i>b</i>	865.3(2) pm	691.5(2) pm	548.2(1) pm
<i>c</i>	2584.6(5) pm	854.8(7) pm	1783.2(1) pm
β	100.85(2) $^{\circ}$	111.16(8) $^{\circ}$	99.65(1) $^{\circ}$
	P2 ₁ /c; <i>Z</i> =4	C2/c; <i>Z</i> =4	C2/c; <i>Z</i> =4

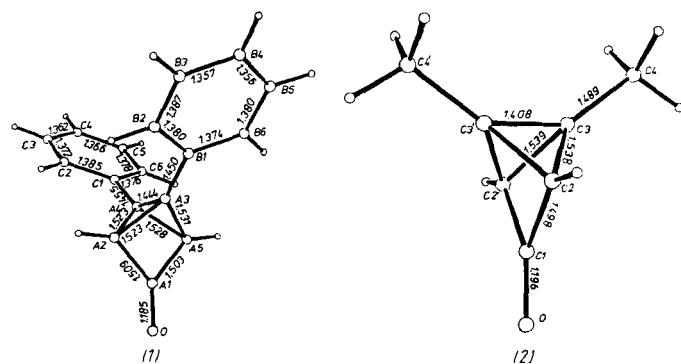


Abb. 1. Molekülstruktur von (1), (2) und (3) mit Bindungslängen [Å]; die mittlere Standardabweichung beträgt 0,002–0,003 Å.

Die Moleküle (2) und (3) befinden sich jeweils auf einer kristallographischen zweizähligen Achse. Die Bindung zwischen den Brückenkopfatomen hat einen hohen π -Anteil^[1]. Die Orientierung der entsprechenden π -Orbitale ober- und unterhalb der C-C-Verbindungslinie wird durch die Ebene definiert, die den Interplanarwinkel δ halbiert. Die beiden

[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dipl.-Chem. K. L. Lukas
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Phenylringe in (1) sind praktisch senkrecht zu dieser Ebene angeordnet (93.6 und 89.9°), so daß über die π -Anteile der Brückenbindung optimale Konjugationsmöglichkeiten zwischen den beiden Phenylgruppen bestehen. Die Konjugationseffekte bewirken eine Verlängerung der Brückenbindung in (1) auf 1.444 Å im Vergleich zur entsprechenden Bindungslänge von 1.408 Å in der Dimethylverbindung (2). Die Brückenbindungen aller drei Bicyclobutanderivate sind erheblich kürzer als der Standardwert von 1.54 Å für eine C(sp³)–C(sp³)-Einfachbindung. Mit zunehmendem Interplanarwinkel δ wird der Abstand der Brückenkopfatome größer, wie aus Abbildung 2 hervorgeht, in welche die Werte von Molekülen eingetragen sind, die nicht durch Konjugationseffekte beeinflußt werden.

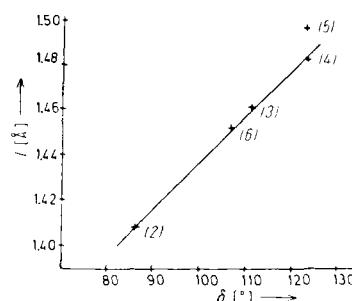
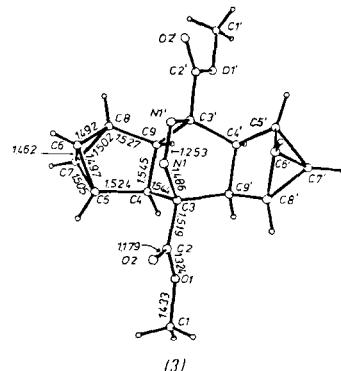


Abb. 2. Beziehung zwischen der Länge l der Brückenkopfbindung von Bicyclo[1.1.0]butanderivaten und dem Interplanarwinkel δ . Das Diagramm enthält die Werte von (2), (3), einem durch die C=C-S-Gruppe verbrückten Bicyclobutan (4) [6], der Stammverbindung (5) [7] und Benzvalen (6) [8].

Eingegangen am 23. April 1979 [Z 287]

- [1] M. Pomerantz, E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc. 88, 3970 (1966); M. D. Newton, J. M. Schulman, ibid. 94, 767 (1972); H. Finkelmeier, W. Lüttke, ibid. 100, 6261 (1978).
 [2] Synthetisiert nach J. Trotter, C. S. Gibbons, N. Nakatsuka, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 89, 2792 (1967).
 [3] W. v. E. Doering, M. Pomerantz, Tetrahedron Lett. 1964, 961; G. Maier, H. P. Reisenauer, H.-A. Freitag, ibid. 1978, 121. Wir danken Prof. G. Maier für eine Substanzprobe von (2).



- [4] M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-NeppeI, G. Freitag, Chem. Ber. 110, 3745 (1977). Wir danken Dr. M. Christl für eine Substanzprobe von (3).
 - [5] Messungs- und Verfeinerungsbedingungen: Raumtemperatur, Mo_K-Strahlung, Graphitmonochromator. $\sin \theta / \lambda \approx 0.664 \text{ \AA}^{-1}$, R-Wert für (1) 0.052, (2) 0.046, (3) 0.049.
 - [6] Der Wert für 6-Thiatetracyclo[5.4.0.2^{4,8}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien (4) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt: C. Kabuto, T. Tatsuoka, I. Murata, Y. Kitahara, Angew. Chem. 86, 738 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 669 (1974).
 - [7] Der Wert für Bicyclo[1.1.0]butan (5) wurde durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt: K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 50, 1976 (1969).
 - [8] Strukturbestimmung von Benzvalen (6) durch Mikrowellenspektroskopie: R. D. Suenram, M. D. Harmony, J. Am. Chem. Soc. 95, 4506 (1973).