

isobutylketon, wobei das Gleichgewicht zu 97% auf der Seite des  $7\beta$ -Triols **4** liegt.

Überraschenderweise ließ sich **4** mit Pivalinsäurechlorid in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin selektiv zum  $3\beta,15\alpha$ -Dipivalat **5** verestern, das seinerseits direkt durch Corey-Methylenierung in die  $15\beta,16\beta$ -Methylenverbindung **6** umgewandelt werden konnte.

An dieser Stelle mündet die Synthese in den früher beschriebenen Herstellungsweg<sup>[1]</sup> ein und führt nach weiteren 7 Stufen zum Spirorenon **7**.

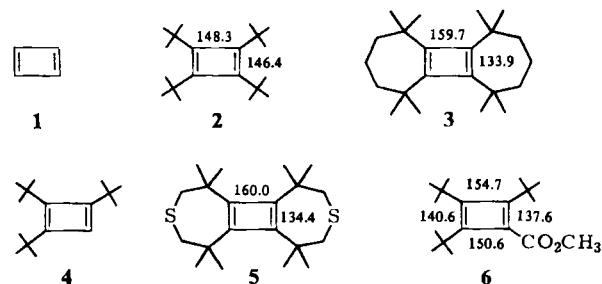
Eingegangen am 17. Dezember 1982 [Z 226]

- [1] D. Bittler, H. Hofmeister, H. Laurent, K. Nickisch, R. Nickolson, K. Petzoldt, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **94** (1982) 718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 696.
- [2] M. Okada, Y. Saito, *Steroids* **6** (1965) 651.
- [3] K. Kieslich, DOS 2746298 (19. 4. 79), Schering AG; *Chem. Abstr.* **91** (1979) 123928v.

### Drei Argumente für eine rechteckige Struktur von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien\*\*

Von Otto Ermer\* und Edgar Heilbronner

Cyclobutadien **1** hat nach neueren theoretischen und experimentellen Befunden eine planare, rechteckige Gleichgewichtsstruktur mit  $D_{2h}$ -Symmetrie; die optimale quadratische Struktur ( $D_{4h}$ ) ist ein Übergangszustand, der zwei äquivalente  $D_{2h}$ -Minima auf der Potentialfläche verknüpft<sup>[1]</sup>. Raumtemperatur-Röntgenbeugungsdaten von kristallinem Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **2** wurden von Irngartinger et al. im Sinne einer Struktur mit einem fast gleichseitigen viergliedrigen Ring interpretiert<sup>[2a]</sup>. Dies veranlaßte Borden et al. zu quantenmechanischen Modellrechnungen an **1**, nach denen das fast quadratische Cyclobutadienskelett im Kristall als Gleichgewichtsstruktur für **2** plausibel sei, da die sperrigen *tert*-Butylgruppen einen erheblichen „Quadratisierungseffekt“ bewirken sollen<sup>[3]</sup>.



In den Formeln sind röntgenographisch ermittelte Bindungslängen [2] in pm angegeben.

Wir nennen drei Argumente, die entgegen diesen Vorstellungen nahelegen, daß auch für **2** ein rechteckiger Vierring in Frage kommt:

1. Die Photoelektronen(PE)-Spektren von **2** bis **6**<sup>[4]</sup> ähneln sich im Habitus so stark (insbesondere **2** und **3**<sup>[4a]</sup>), daß schon hieraus auf sehr ähnliche Vierringstrukturen zu schließen ist. Da sowohl der Vergleich mit zuverlässigen Rechnungen als auch das empirische Korrelationsverfah-

ren<sup>[4e]</sup> für **3** bis **6** zu einer Deutung der PE-Spektren im Sinne der experimentell gesicherten rechteckigen Vierringstrukturen von **3**, **5** und **6**<sup>[2]</sup> führen, ist das PE-Spektrum von **2**<sup>[4a]</sup> mit einer quadratischen Vierringstruktur kaum vereinbar. In der Tat hat Schweig abgeschätzt<sup>[4b]</sup>, daß ein quadratisches Cyclobutadienderivat um 0.7 eV leichter ionisierbar sein müßte als ein rechteckiges. Der Vergleich mit anderen Verbindungen läßt vermuten, daß diese Schätzung eine untere Grenze markiert.

2. Auf unser Kraftfeld<sup>[5]</sup> gegründete empirische Modellrechnungen ergeben für rechteckiges **2** Doppelbindungsdehnungen von nur 0.6 pm und einen Spannungsabbau von nur 1.6 kJ mol<sup>-1</sup> beim Übergang zu quadratischem **2**. Die berechnete Äquidistanz der *tert*-Butylgruppen auch in rechteckigem **2** wird ohne Quadratisierung im wesentlichen durch geringe exocyclische Winkeldeformationen an den Vierring-C-Atomen erreicht (Winkel C—C=C ca. 2° größer als C—C—C).

3. Das den Raumtemperatur-Röntgenintensitäten angepaßte Strukturmodell von **2** beruht auf mittleren Atompositionen und hat in guter Näherung  $D_{2d}$ -Symmetrie mit nahezu quadratischem Vierring<sup>[2a]</sup>. Die Unterschiede zwischen dieser  $D_{2d}$ -Struktur und der rechteckigen  $D_2$ -Minimumsgeometrie sind jedoch so gering, daß die beobachtete höhersymmetrische Struktur ohne weiteres das Produkt sowohl einer dynamischen als auch einer statischen Fehlordnung sein kann. Im ersten Fall wandeln sich im Kristall rechteckige  $D_2$ -Minima über den quadratischen  $D_{2d}$ -Übergangszustand in enantiomere  $D_2$ -Minima um („bond switching“), oder die diskusförmigen Moleküle rotieren (gehindert) um die Ringachse. Im zweiten Fall enthält der Kristall in statistischer Verteilung Molekülpaare (mit parallelen Ringebenen), bei denen die Partner um 90° gegeneinander verdreht sind (Fig. 1). Die Atomverschiebungen bei diesen Mittelungsprozessen sind so klein (Fig. 1), daß sie sich kaum durch exzessive Temperaturbewegungsparameter erkennen lassen, jedenfalls nicht bei Raumtemperatur. Aus den kristallographischen Raumtemperaturergebnissen kann man also eine rechteckige Struktur von **2** nicht ausschließen. Möglicherweise geben auch Tieftemperaturmessungen keinen endgültigen Aufschluß; Irngartinger und Nixdorf beschreiben in der folgenden Mitteilung solche Messungen<sup>[2b]</sup>.

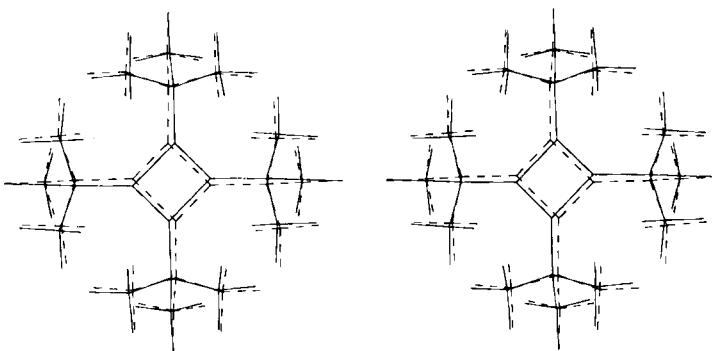


Fig. 1. Fehlordnungsvorschlag für **2**. Das stereoskopische Modell besteht aus zwei berechneten, um die Ringachse um 90° gegeneinander verdrehten rechteckigen  $D_2$ -Enantiomeren. Die gemittelte Struktur hat  $D_{2d}$ -Symmetrie. Der Abstand zwischen sich überlagernden C-Atomen der Vierringe entspricht einer Temperaturfaktor erhöhung  $\Delta U$  von nur ca. 80 pm<sup>2</sup>. Die übrigen Atomlagen decken sich noch stärker.

Wir folgern aus den genannten Gründen, daß auch in **2** ein rechteckiger Vierring mit ähnlichen Dimensionen wie in **1** vorliegen kann und die Quadratisierungsbarrieren sich nur wenig unterscheiden dürften. Die bisher zugun-

\* Priv.-Doz. Dr. O. Ermer

Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. E. Heilbronner  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sten einer quadratischen Struktur von 2 vorgebrachten Argumente sind keineswegs zwingend.

Eingegangen am 16. Dezember 1982,  
in veränderter Fassung am 7. Februar 1983 [Z 225]

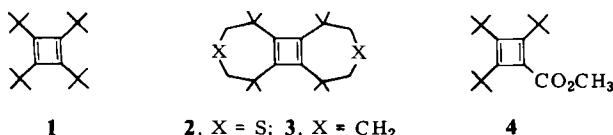
CAS-Registry-Nummern:  
2: 66809-05-0.

- [1] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343 und zit. Lit.
- [2] Röntgen-Strukturanalysen von a) 2 (Raumtemperatur), 3: H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211; b) 2 (Tieftemperatur): H. Irngartinger, M. Nixdorf, *ibid.* 95 (1983) 415 bzw. 22 (1983) Nr. 5; c) 5: H. Irngartinger, H. Rodewald, *ibid.* 86 (1974) 783 bzw. 13 (1974) 740; d) 6: L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1973.
- [3] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7958.
- [4] PE-Spektren von a) 2, 3: E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington, A. Schmelzer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 564; b) 4: G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier, A. Alzérec, *Angew. Chem.* 87 (1975) 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 172; c) 5: G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, A. Krebs, *ibid.* 86 (1974) 597 bzw. 13 (1974) 544; d) 6: R. S. Brown, S. Masamune, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 972; e) E. Heilbronner, J. P. Maier in C. R. Brundle, A. D. Baker: *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*, Vol. I, Academic Press, London 1977.
- [5] O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121.

## Bindungselektronendichtheiteverteilung im deutlich nicht quadratischen Tetra-*tert*-butylcyclobutadien\*\*

Von Hermann Irngartinger\* und Matthias Nixdorf

Durch Röntgen-Strukturanalyse bei Raumtemperatur fanden wir für den nicht planaren Vierring in Tetra-*tert*-butylcyclobutadien 1 fast gleich lange Seiten (1.464 und 1.483 Å)<sup>[1a]</sup>. Zwar sind deren Unterschiede in der Größenordnung vom zehnfachen Wert der Standardabweichung noch signifikant, aber die Cyclobutadienderivate 2 bis 4 zeigten deutlich größere Unterschiede von 0.14–0.26 Å<sup>[1]</sup>. Um diese Diskrepanz aufzuklären, haben wir an 1 Tieftemperaturmessungen bei –30 und –150 °C durchgeführt und die Raumtemperaturmessung mit einem zweiten Kristall auf einem anderen Diffraktometer wiederholt. Die Wiederholungsmessung ergab in den Fehlergrenzen die gleichen Resultate wie früher. Die Werte bei –30 °C (1.466(2) und 1.491(2) sowie 1.493(2) Å) unterscheiden sich noch nicht gravierend von den Raumtemperaturdaten. Jedoch resultieren aus den Messungen bei –150 °C für die Bindungslängen im Vierring die Werte 1.441(2) und 1.526(1) bzw. 1.527(2) Å mit einer im Vergleich zu den Raumtemperaturdaten größeren Differenz von 0.086 Å (Fig. 1). Kraftfeld-Berechnungen und spektroskopische Befunde sprechen ebenfalls für eine deutlich nicht quadratische Struktur des Vierrings<sup>[2]</sup>. Die Konformation von 1 im Kristall ändert sich bei tiefen Temperaturen praktisch nicht; der Faltungswinkel des Vierrings bleibt innerhalb des Meßfehlers gleich (169.9°).



[\*] Prof. Dr. H. Irngartinger, M. Nixdorf  
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. Prof. G. Maier, Dr. K.-D. Malsch und Dr. K. A. Schneider (Universität Gießen) danken wir für Substanzproben.

Aufgrund dieser Ergebnisse nehmen wir an, daß bei Raumtemperatur im Kristall äquilibrierende Effekte am Vierring von 1 wirken, die durch statische oder dynamische Fehlordnung hervorgerufen werden. Da sich die Bindungslängen im Ring bei Raumtemperatur signifikant unterscheiden, muß die Molekulanordnung, bei der die Doppelbindung nahezu parallel zur zweizähligen Drehachse ist, stärker belegt sein als die dazu senkrechte Anordnung mit sonst gleicher Orientierung der Moleküle. Bei –150 °C ist diese Ungleichverteilung der fehlgeordneten Moleküle noch stärker ausgeprägt. Ob ein vollständig geordneter Zustand erreicht wird, ist noch ungeklärt.

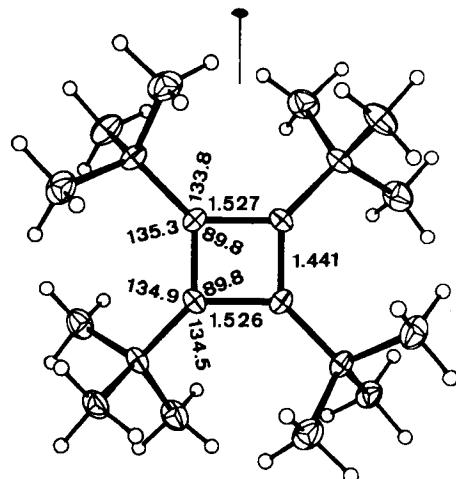


Fig. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Vierrings von 1 bei –150 °C; Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1°; Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit. Kristallographische Daten (–150 °C):  $a = 17.530(3)$ ,  $b = 9.150(1)$ ,  $c = 11.769(2)$  Å,  $\beta = 106.56(2)$ °, monokline Raumgruppe C2/c,  $Z = 4$ . Die zentrische Raumgruppe ergab sich aus statistischen Tests. Versuchsweise Verfeinerung mit Raumtemperaturdaten in der Raumgruppe Cc führte zu einer trapezförmigen Verzerrung des Vierrings. Bis zu  $\sin\theta/\lambda = 1.15$  Å<sup>–1</sup> ( $\text{Mo}_\alpha$ -Strahlung) 4813 unabhängige Reflexe (davon 3184 beobachtet,  $I > 3\sigma(I)$ ); Verfeinerung der C-Atome mit 953 Reflexen hoher Ordnung ( $0.75 < \sin\theta/\lambda < 1.15$  Å<sup>–1</sup>), 11 Reflexe pro Variable;  $R = 0.048$  [5].

Wird die Tieftemperaturgeometrie des Vierrings auf die Struktur bei Raumtemperatur übertragen und gleiche Verteilung der beiden Fehlordnungsorientierungen vorausgesetzt, so enthält der thermische Schwingungsanteil von 0.0511(5) Å<sup>2</sup> senkrecht zur Halbierenden des Vierringwinkels und innerhalb der Ringebene einen Beitrag  $\Delta U$  von nur 0.0009 Å<sup>2</sup> (1.8%), was erklärt, weshalb bei Raumtemperatur praktisch keine Auswirkungen der Äquilibrierung auf die thermischen Parameter der Vierringatome zu beobachten waren. Dieser Wert ist kleiner, als anhand der Daten von 3<sup>[1a]</sup> berechnet wird (0.0083 Å<sup>2</sup>). Der Wert für 1 müßte höher angesetzt werden, wenn bei tiefen Temperaturen ein nicht vollständig geordneter Zustand vorliegt.

Nach der „X–X“-Methode<sup>[3]</sup> haben wir mit den Tieftemperaturdaten (–150 °C) die Bindungselektronendichtheiteverteilung in 1 experimentell bestimmt (Fig. 2). Die Dichtemaxima der Vierringbindungen sind von den Bindungssachsen nach außen verschoben, so daß ähnlich wie bei 2<sup>[4]</sup> gebogene Bindungen vorliegen. Die Einfachbindung (Verschiebung 0.20 Å) ist stärker gebogen als die Doppelbindung (0.10 Å). Anders als der Bindungswinkel von 89.8° (Fig. 1) beträgt der Winkel zwischen den Dichtemaxima 111° (Fig. 2). Einfach- und Doppelbindung unterscheiden sich auch in den Höhen der Elektronendichte (0.37 und 0.57 e/Å<sup>3</sup>).

Obwohl wir nicht ausschließen können, daß auch bei tiefen Temperaturen noch Äquilibrierungseffekte wirken, treten doch die Unterschiede der beiden Bindungstypen