

- [M - H][±], 100%]. - **2c:** ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.32 (s, 36 H, *t*Bu), 5.02 (s, 4 H, OCH₂), 7.13 (d, 4 H, 7.44 (t, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 31.4, 34.9, 76.7, 123.5, 123.6, 133.6, 134.6, 139.2, 151.7, 209.7. **5c:** ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.38 (s, 36 H, *t*Bu), 2.50 (s, 6 H, SCH₃), 2.56 (s, 6 H, SCH₃), 4.62 (s, 4 H, OCH₂), 6.98-7.42 (m, 14 H, AA'BB' und AB₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 18.0, 18.2, 31.5, 34.9, 74.1, 95.1, 96.6, 120.3, 122.4, 123.2, 125.2, 129.8, 135.1, 138.2, 140.5, 150.8; FD-MS (CHCl₃): *m/z* 1061.8 (M[±] - CH₂SSCH₃, 17%), 967.5 (M[±] - 2 \times CH₂SSCH₃, 100%). **6c:** ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.33 (s, 36 H, *t*Bu), 5.00 (s, 4 H, OCH₂), 7.15-7.44 (m, 10 H, AA'BB' und AB₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 31.5, 34.9, 75.8, 109.0, 114.1, 121.9, 123.2, 123.5, 126.1, 131.8, 133.3, 134.2, 136.4, 140.5, 151.4, 210.7. [10] C. A. Brown, R. D. Miller, C. M. Lindsay, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 991. [11] C. M. Lindsay, K. Smith, C. A. Brown, K. Betterton-Cruz, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 995. [12] a) P. Wolf, H. Naarmann, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse; b) S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 310. [13] L. Cavarra, F. Gerson, D. O. Cowan, K. Lerstrup, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 141. [14] S. Matsuzaki, T. Moriyama, M. Onomichi, K. Toyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 369.

Die Strukturen von 1H-Cyclopropabenzol und seinem 1,1-Bis(triisopropylsilyl)-Derivat

Von Richard Neidlein*, Detlev Christen, Volker Poignée, Roland Boese*, Dieter Bläser, Alfred Gieren*.

Catalina Ruiz-Pérez und Thomas Hübner

Professor Helmut Dörfler zum 60. Geburtstag gewidmet

1H-Cyclopropabenzol **1a**^[1], das wegen seiner Reaktivität und Regioselektivität in jüngster Zeit großes Interesse als Reagens gefunden hat^[2], war auch Gegenstand intensiver spektroskopischer^[1c, 3] und theoretischer^[4] Untersuchungen. Bis jetzt waren nur von den Derivaten **1b** und **1c** Röntgenstrukturanalysen bekannt^[4c, 5]. Wir haben den Grundkörper **1a** (aus 3-Bromocyclohexen **2**) und das mit dem sehr sperrigen Triisopropylsilyl-Rest 1,1-disubstituierte Derivat **1d** hergestellt^[2c, 1d] und von beiden Verbindungen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[6] durchgeführt (**1a** bei 120 K, **1d** bei Raumtemperatur).

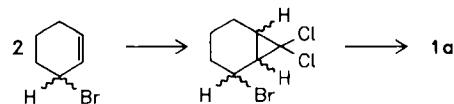
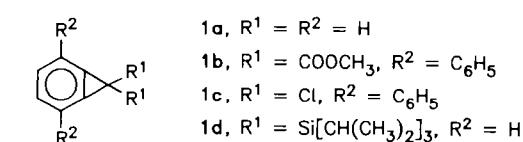


Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **1a** und **1d**; in Tabelle 1 werden die Bindungslängen und -winkel für das 1H-Cyclopropabenzolgerüst von **1a** und **1d** einander gegenübergestellt. Ein signifikanter Unterschied (0.043 Å) tritt nur bei den C-C-Bindungslängen im Cyclopropenring auf (C6-C7). Bedingt hierdurch unterscheiden sich

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. D. Christen, Dr. V. Poignée
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser
Institut für Anorganische Chemie der Universität - Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

Prof. Dr. A. Gieren, Dr. C. Ruiz-Pérez, Dr. T. Hübner
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

die Bindungswinkel in den Cyclopropenringen geringfügig. Die übrigen Bindungslängen- und Bindungswinkeldifferenzen sind bei Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht signifikant. Sowohl in **1a** als auch in **1d** weicht das 1H-Cyclopropabenzolgerüst, allerdings mit unterschiedlicher Symmetriebrechung, von einer streng planaren Konformation ab. Bei **1a** ist die mm2-Symmetrie auf *m* reduziert; der Sechsring und der Dreiring sind um 2.4° gegeneinander gekippt. Bei **1d** erfolgt eine Symmetriebrechung von mm2 nach 2. Diese wird induziert durch die sperrigen Triisopropylsilylgruppen, die aus sterischen Gründen so angeordnet sind, daß sie nicht durch eine Spiegelebene, sondern durch eine zweizählige molekulare Symmetriechse (Abb. 1) ineinander übergeführt werden. Diese Symmetriechse setzt sich im 1H-Cyclopropabenzolgerüst fort. Die maximale Abweichung von einer mm2-Symmetrie entspricht hier aber nur einem Torsionswinkel von 1.9°. Auch bei **1b** wurde eine leichte Nichtplanarität des 1H-Cyclopropabenzolgerüsts festgestellt^[4c].

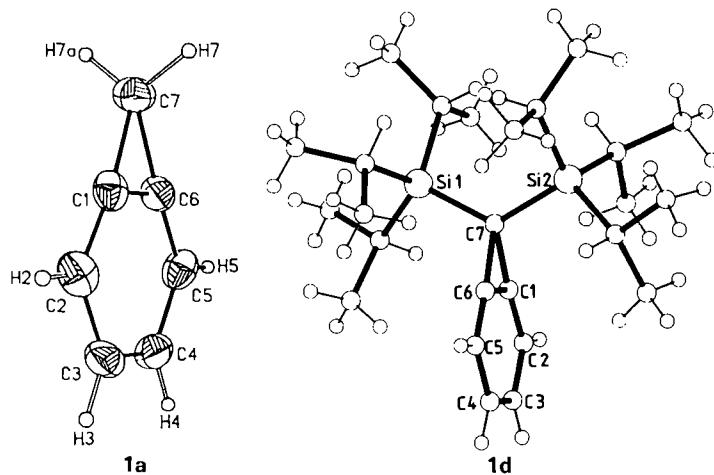


Abb. 1. Strukturen von 1H-Cyclopropabenzol **1a** und seinem Derivat **1d** im Kristall.

Die Struktur des Benzolrings ist bei **1a** und **1d** grundsätzlich vergleichbar mit der bei **1b** und **1c**, d.h. die Winkel im Benzolring sind durch die Anellierung des Dreirings gleichartig deformiert, und in allen Fällen weisen die C-C-Bindungslängen auf keine Bindungslokalisierung, sondern auf eine aromatische Delokalisierung hin. Die C1-C6-Bindung ist in allen Verbindungen **1** gleich kurz: **a**, 1.334(4); **b**, 1.333(max. 8)^[4c]; **c**, 1.35(2)^[5]; **d**, 1.336(3) Å. Auch die mittlere Länge der fünf längeren Bindungen im Benzolring ist bei **1a** (1.378) und **1d** (1.381 Å) gleich und 0.04 Å größer als die Länge einer C=C-Bindung. Ähnlich stark ist auch die C1-C6-Bindung in **1a** und **1d** verglichen mit der C=C-Bindung in Cyclopropen^[7, 8] aufgeweitet. Die aromatische π -Elektronendelokalisierung im Benzolring bleibt also erhalten.

Wie der Vergleich von **1a** und **1d** zeigt, sind die C-C-Bindungslängen im Cyclopropenring stark von den Substituenten am sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom abhängig. Dafür, daß es sich hierbei vorwiegend um einen sterischen Effekt handelt, spricht ein Vergleich mit der Struktur von **1b**. In **1d**, dessen Triisopropylsilyl-Gruppen sperriger sind als die Carboxygruppen in **1b**, sind die C-C-Bindungen verglichen mit denen in **1a** um 0.04 Å aufgeweitet, in **1b**^[4c] dagegen nur um 0.02 Å.

Die C-C-Bindungen im Cyclopropenring von **1a** sind ca. 0.02 Å kürzer als die in Cyclopropen^[7, 8], was wohl eine

Tabelle 1. Über die molekulare Symmetrie gemittelte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **1a** und **1d**.

Bindungslängen		Bindungswinkel			
1a	1d	1a	1d		
C1-C6	1.334(4)	1.336(3)	C3-C4-C5	122.4(2)	122.4(2)
C3-C4	1.390(5)	1.379(6)	C4-C5-C6	113.2(2)	112.9(2)
C4-C5	1.387(4)	1.401(4)	C1-C6-C5	124.5(2)	124.6(1)
C5-C6	1.363(3)	1.361(2)	C1-C6-C7	63.6(1)	64.3(1)
C6-C7	1.498(3)	1.541(1)	C5-C6-C7	171.7(2)	171.0(1)
C4-H4	0.93(3)	0.90(2)	C1-C7-C6	52.9(2)	51.4(1)
C5-H5	0.94(3)	0.92(2)	C3-C4-H4	121(2)	116(1)
			C5-C4-H4	117(2)	121(1)
			C4-C5-H5	122(2)	124(1)
			C6-C5-H5	125(2)	123(1)

Folge der durch die Anellierung hervorgerufenen Vergrößerung des Winkels C5-C6-C7 auf fast 180° ist. Eine X-X-Deformationsdichtekarte zeigt bei **1a** für jede C-C-Bindung ein ausgeprägtes Bindungselektronendichtemaximum, das von der Bindungsmitte nach außen verschoben ist, so wie man es für gebogene Bindungen erwartet.

Eingegangen am 21. April,
veränderte Fassung am 2. Juli 1987 [Z 2211]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

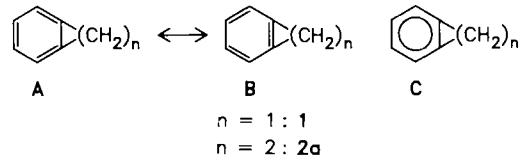
CAS-Registry-Nummern:
1a: 4646-69-9 / **1d**: 109874-78-4.

- [1] a) W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* 55 (1976) 12; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimme, H. Günther, *Angew. Chem. 80* (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 289; c) M. A. Cooper, S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1605; d) V. Poignée, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.
- [2] a) R. Neidlein, A. Rufińska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 640; b) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; c) R. Neidlein, D. Christen, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1623; d) H. Schwager, C. Krüger, R. Neidlein, G. Wilke, *Angew. Chem.* 99 (1987) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 65; e) B. Halton, C. J. Randall, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6109.
- [3] a) F. Brogli, E. Giovannini, F. Heilbronner, R. Schurter, *Chem. Ber.* 106 (1973) 961; b) J. B. Pawliczek, H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2050.
- [4] a) B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 349; b) Y. Apelöig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3241; c) W. E. Billups, W. Y. Chow, K. M. Leavell, E. S. Lewis, J. L. Margarite, R. L. Sax, J. J. Shieh, P. G. Werness, J. L. Wodd, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7878; d) B. Halton, *Chem. Rev.* 73 (1973) 113; e) E. Carstensen-Oeser, B. Müller, H. Dürr, *Angew. Chem.* 84 (1972) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 440.
- [5] B. Halton, T. J. McLennan, W. T. Robinson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1889.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **1a** bei 120 K, Kristallzucht bei 193 K mit einem rechnergesteuerten Miniatur-Zonenschmelzverfahren [9]. (R. B. und D. B.): Orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 5.772(3)$, $b = 7.505(5)$, $c = 11.565(7)$ Å, $V = 501.0$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.167$ g cm $^{-3}$, 768 beobachtete, unabhängige Reflexe; $2\theta_{\text{max.}} = 70^\circ$, $F_0 \geq 4.50$ σ(F); Nicolet R3, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, ω -Abtastung; Strukturlösung, Verfeinerung und Darstellung mit SHELXTL, $R = 0.058$, $R_w = 0.061$. Röntgenstrukturanalyse von **1d** bei Raumtemperatur (A. G., C. R.-P., T. H.): Monoklin, $P2_1/n$, $a = 15.799(3)$, $b = 9.297(2)$, $c = 17.738(3)$ Å, $\beta = 90.20(2)^\circ$, $V = 2605.3$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.025$ g cm $^{-3}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.027$ g cm $^{-3}$; 4496 beobachtete, unabhängige Reflexe; $1.5^\circ < \theta < 28.0^\circ$, $I > 2\sigma(I)$; CAD4, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Abtastung; direkte Methoden, E-Fourier- und sukzessive Fourier-Synthese, Si-, C-Atome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturparametern, $R = 0.047$, $R_w = 0.049$. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktureruntersuchungen von **1a** und **1d** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-52860 für **1a** und CSD-52409 für **1d**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] J. D. Dunitz, H. G. Feldman, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1708.
- [8] P. H. Kasai, R. J. Myers, D. F. Eggers, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 512.
- [9] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 316.

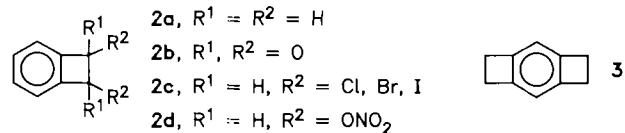
Strukturen und Deformationselektronendichten von 1,2-Dihydrocyclobutabenzol und 1,2,4,5-Tetrahydrodycyclobuta[a,d]benzol**

Von Roland Boese* und Dieter Bläser

Bei Cyclopropabenzol **1** ist röntgenographisch keine Bindungslokalisierung im Sinne der Kekulé-Grenzstrukturen **A** oder **B** zu beobachten, sondern eine Symmetriebrechung, bei der die aromatische π -Elektronendelokalisierung gemäß **C** erhalten bleibt^[1]. Ähnliches sollte für 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **2a**^[2] abgeschwächt und für 1,2,4,5-Tetrahydrodycyclobuta[a,d]benzol **3**^[3] ausgeprägter gelten^[4].



Bisher waren lediglich von Derivaten von **2a** (**2b-2d**) Röntgenstrukturanalysen bekannt^[5], und von **3** gab es nur eine Strukturbestimmung aus dem Jahr 1969^[6], deren Standardabweichungen keine Interpretation der Bindungslängen im Benzolring zuließen.



Die Substituenten in **2b-2d** bewirken Symmetriebrechungen und Elektronenverschiebungen, die in der Stammverbindung fehlen (vgl. dazu die Situation bei **1**^[1]). Daher haben wir bei -170°C eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** ($\text{Fp} \approx -75^\circ\text{C}$), von dem nach einem bereits beschriebenen Verfahren^[7] Kristalle erhalten worden waren, durchgeführt und die X-X-Deformationselektronendichte berechnet^[8]. Ebenso wurde die Struktur von **3** bei -170°C neu bestimmt und die X-X-Deformationselektronendichte berechnet^[9]. Die Resultate sind in den Abbildungen **1a** (**2a**) und **2a** (**3**) dargestellt.

Die Moleküle **2a** und **3** sind im Kristall innerhalb der Fehlertgrenzen planar. **2a** hat $mm2$ - und **3** mmm -Symmetrie, das damit vorhandene Symmetrieelement *i* ist identisch mit dem kristallographischen Inversionszentrum in $\bar{P}1$.

Bei **2a** und **3** ist die anellierte Bindung nicht signifikant verkürzt (Unterschied zu **1**), und eine Alternanz der Bindungslängen wird nicht beobachtet. In **2a** sind die der anellierten Bindung benachbarten Bindungen im Benzolring (C1-C2, C5-C6) verkürzt (1.385 Å). Die beiden Sorten von σ -Bindungen im Cyclobutengring sind in **2a** und **3** jeweils gleich lang (1.518 Å und 1.576 Å in **2a**, 1.521 Å und 1.575 Å in **3**) und vergleichbar mit denen in 1-Cyclobutene-1,2-dicarbonsäure (1.50 Å und 1.56 Å)^[10]. Dies ist in Einklang mit dem Konzept der gebogenen Bindungen; die zugehörigen Verschiebungen der Bindungselektronendichtemaxima sind in den Abbildungen **1b** und **2b** zu erkennen.

[*] Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Herrn Prof. Dr. W. Roth, Universität Bochum, danken wir für die Substanzen.