

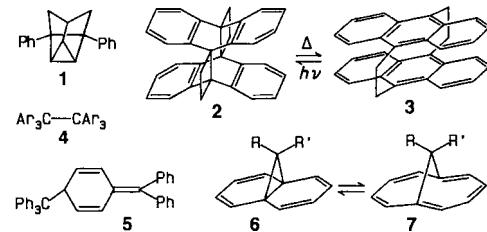
- [8] W. Hoppe, R. Hegerl in *Top. Curr. Phys.* **1980**, *13*, 127–185.
 [9] J. C. H. Spence, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, 2. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, 1988.
 [10] S. Hovmöller, *Ultramicroscopy* **1992**, *41*, 121–135.
 [11] T. E. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, S. Hovmöller, X. Zou, *Nature* **1996**, *382*, 144–146.
 [12] X. Zou, M. Sundberg, M. Larine, S. Hovmöller, *Ultramicroscopy* **1996**, *62*, 103–121.
 [13] W. Hoppe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1970**, *26*, 414–426.
 [14] F. Krumeich, A. Hussain, C. Bartsch, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 799–806.
 [15] A. W. Sleight, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1102–1112.
 [16] I. G. Voigt-Martin, D. H. Yan, C. J. Gilmore, K. Shankland, G. Bricogne, *Ultramicroscopy* **1994**, *56*, 271–288.
 [17] B. Grill, R. Hegerl, W. Martin, R. Gruehn, *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl.* **1989**, *22*, 325–332.

Überlange C-C-Einfachbindungen

Gerd Kaupp* und Jürgen Boy

Kovalente C-C-Einfachbindungen sind typischerweise 1.54 Å lang. Dies wird insbesondere durch Röntgenstrukturanalysen (Cambridge Database, Ian Castleden) immer wieder bestätigt. Nur bei außergewöhnlicher Ringspannung, sterischer Hindernis und elektronischen Besonderheiten treten größere Abweichungen vom Standardwert auf. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, möglichst lange C-C-Einfachbindungen aufzufinden. So legen semiempirische Rechnungen für den Polycyclus **1**^[1] eine besonders lange diphenylsubstituierte Bindung nahe (nach PM3- und MNDO-Rechnungen 1.642 bzw. 1.652 Å); allerdings lohnte sich hier nicht der Aufwand einer Röntgenstrukturanalyse, da sehr viel längere C-C-Einfachbindungen publiziert waren. Als Weltrekord galt zunächst die röntgenographisch abgeleitete Länge der zentralen Bindungen von **2**, dem Photoisomer von [2.2]Tetrazenoparacyclophan **3**, die von Ehrenberg^[2] mit 1.77 Å angegeben wurde. Da aber bei dieser Messung keine erkennbaren Vorkehrungen getroffen wurden, um die thermische Reaktion zu goldgelbem **3**^[1b, 3] zu vermeiden, und da nach semiempirischen Rechnungen wesentlich kürzere zentrale Bindungen für **2** vorlagen,^[4] wurde geschlossen, daß Ehrenberg ein in topotaktischer Reaktion entstandenes^[1b, 3] Gemisch aus **2** und **3** vermessen hatte. Die mit einem sehr großen Einkristall von **2** durchgeführte Neutronenbeugung (der Kristall blieb auch bei kontinuierlicher Einwirkung gefilterten Laborlichts nicht völlig farblos),^[4] ergab einen Wert von 1.64(1) Å für die zentralen C-C-Bindungen ($R_w = 0.072$; $R = 0.095$) in vorzüglicher Übereinstimmung mit der semiempirischen MNDO-Rechnung ($d = 1.63$ Å).^[4] Auf diesen Erfahrungen aufbauend, stellten die Arbeitsgruppen von Ogawa^[5] und Siegel^[6] durch Röntgenbeugung an viel kleineren Kristallen von **2** Bindungslängen von 1.663(4) bzw. 1.648(3) Å fest ($R_w = 0.069$, $R = 0.055$ bzw. $R = 0.053$, $wR = 0.0725$). Diese Arbeiten enthalten auch die Kristalldaten von **3**^[5] sowie ab-initio-Rechnungen für **2**, dessen zentrale Bindungslängen zu 1.635 bis 1.673 Å errechnet wurden.^[6]

Eine wahre Odyssee ist die Geschichte der Bindungslängen in Hexaarylethanen. Die Konstitution des Grundkörpers **4** ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) mußte in die von **5** geändert werden,^[7] was noch bis 1987 nicht immer berücksichtigt wurde.^[8] Laut Kraftfeld- und MNDO-Rechnungen lagen lange zentrale Bindungen für **4** vor ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$: 1.60 bis 1.64 bzw. 1.68 Å),^[9] die ähnlich der für **5** gemessenen waren (1.589 Å).^[10] Dennoch berichteten Rieker und Mitarbeiter über eine ganz besonders kurze, röntgenographisch ermittelte Bindung (1.47(2) Å) für ein echtes substituiertes Hexaarylethan **4**,^[11] deren Länge nach eingehender Diskussion von Mislow und Mitarbeitern auf 1.67 Å korrigiert wurde (**4**, $\text{Ar} = 3,5\text{-Di-}t\text{-butylphenyl}$).^[12]

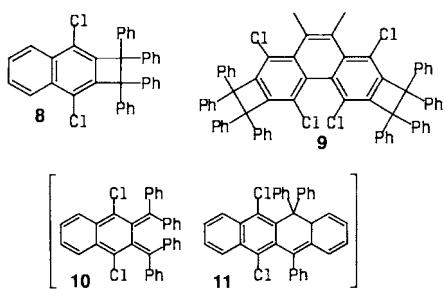


Nicht zuverlässig interpretiert sind die sehr langen zentralen C-C-Abstände aus Röntgenstrukturanalysen von **6** ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$: 1.826 und 1.770 Å; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CN}$: 1.850 und 1.783 sowie 1.712 und 1.636 Å).^[13] Dem frühen Einwand eines Gutachters, daß **6** und **7** gleichzeitig vorliegen könnten, wurde zunächst^[14] mit Hinweis auf die „normalen“ thermischen Parameter widersprochen. Später^[15] wurde eine größere Beweglichkeit der Dreiringatome festgestellt, allerdings wurden wegen der als gering erachteten Irregularitäten in den U_{ij} -Werten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Man sprach von fließenden („fluxional“) Systemen^[16] und untersuchte das Problem mit ab-initio-Rechnungen, ohne zu einer wirklich überzeugenden Lösung zu kommen.^[13] So sollte das Gleichgewicht mehrerer Verbindungen auf der Annulenseite von **6** und **7** liegen und die langen zentralen C-C-Bindungen, falls sie tatsächlich vorhanden wären, schwach und labil sein.^[13] Da das verfeinerte Strukturmodell auch bei -100°C nicht perfekt ist,^[16] muß geschlossen werden, daß die Temperaturfaktoren nicht normal

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. J. Boy
 FB9, Organische Chemie I der Universität
 Postfach 2503, D-26111 Oldenburg
 Telefax: Int. + 441/798-3409
 E-mail: kaupp@kaupp.chemie.uni-oldenburg.de

sind und eine nicht erkannte strukturelle Fehlordnung dazu führte, daß die Anteile der gleichzeitig vorliegenden Verbindungen **6** und **7** gemittelt wurden. Die Gleichgewichtslagen können inzwischen aus ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren ermittelt werden.^[17]

Überlange C-C-Einfachbindungen ($d > 1.7 \text{ \AA}$) können bei stabilen Molekülen eindeutig ermittelt werden, und kürzlich berichteten Toda, Goldberg und Mitarbeiter über $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindungslängen von $1.720(4) \text{ \AA}$ für **8** und $1.710(5) \text{ \AA}$ sowie $1.724(5) \text{ \AA}$ für **9**.^[18] Die Verbindungen **8** und **9** sind leicht zu synthetisieren.^[19] Anders als der offenbar labile Grundkörper Tetraphenylbenzocyclobuten^[20] isomerisieren sie nicht spontan zum *o*-Chinodimethan (zu **10** im Falle von **8**) und dessen Cyclisierungsprodukt (zu **11** im Falle von **8**), sondern sind bemerkenswert stabil. Die Länge der mit vier Phenylgruppen sterisch stark beanspruchten Benzocyclobuten-Bindungen wurde mit Standardtechniken röntgenographisch bei Raumtemperatur ermittelt und die Strukturen bis zu *R*-Werten von 0.0480 bzw. 0.0610 verfeinert. Die Verbindung **8** kristallisiert lösungsmittelfrei. Die Kristalle von **9** enthielten 1.5 Äquivalente fehlgeordnetes Toluol. Dennoch konvergierte die Verfeinerung ziemlich gut bei 6.1 %. Die Struktur von **9** scheint daher trotz der bemerkenswerten Unsymmetrie zuverlässig, auch wenn verlässliche Kri stallfeldanalysen wegen der Fehlordnung nicht durchgeführt werden können. Der Mittelwert der Bindungslängen von 1.717 \AA dürfte den beiden überlangen Bindungen von **9** vollständig gerecht werden. Damit liegen sowohl bei **8** als auch bei **9** eindeutig besonders lange Tetraphenyldihydrocyclobutaaren Bindungen vor ($d > 1.7 \text{ \AA}$). Beide Verbindungen sind im Kristall (und in Lösung) farblos.



Die normalerweise verlässlichen semiempirischen Methoden können an den überlangen Tetraphenyldihydrocyclobutaaren Bindungen getestet werden. Die Bindungslänge für **8** beträgt mit PM3 (SPARTAN 4.1) 1.671 \AA , mit MNDO dagegen 1.676 \AA (in Lit.^[18] sind Werte von 1.670 bis 1.684 \AA zitiert), d. h. mit der PM3-Methode wird die Bindungslänge für **8** um beachtliche 0.050 \AA unterschätzt. Die Abweichung beruht nicht überwiegend auf den Chloratomen in **8**; bei deren Ersatz durch H-Atome wird mit PM3 der größere, aber immer noch zu kleine Wert von 1.684 \AA errechnet. Offensichtlich sind hier besondere Bindungseffekte im Spiel, die durch die empirischen PM3-Parameter noch nicht angemessen berücksichtigt werden. Gleichwohl werden durch diese Rechenergebnisse die Strukturen von **8** und **9** mit den überlangen C-C-Einfachbindungen ($d = 1.720$ bzw. 1.717 \AA) gestützt. Es wäre sicher interessant zu prüfen, ob auch eine erhöhte Fähigkeit zu Additionsreaktionen vorliegt.

Die Tetraphenyldihydrocyclobutaarene **8** und **9** enthalten zweifellos die bisher längsten zuverlässig ermittelten C-C-Einfachbindungen. Ihre Kenntnis ist von höchster Bedeutung für unser Verständnis der chemischen Bindung. Alle denkbaren theoretischen Konzepte der sterischen (z. B. Überbeladung mit voluminösen Gruppen, Winkelspannung, Ringspannung, gebogene Bindungen) und elektronischen Effekte (z. B. C-C-Hyperkonjugation, $\sigma-\pi$ -Wechselwirkung, σ -Überlappung von p -Orbitalen, Homokonjugation, Wechselwirkung durch den Raum oder durch Bindungen, Ladungsdichte, Hybridisierung) sind daran zu erproben und weiterführende Messungen (vordringlich Bestimmung von Elektronendichthearten, Messung von Photoelektronenspektren sowie Laserphotolysen usw.) durchzuführen. Die Bedeutung der für das theoretische Verständnis so wichtigen Bindungseffekte (sterische und elektronische Einzel effekte) sind zu überprüfen. Leicht und schnell durchführbare „allumfassende“ semiempirische Rechnungen scheinen hilfreich für das gezielte Aufspüren struktureller Gegebenheiten für überlange Bindungen, obwohl kaum Parameter vorliegen, die an Extremfälle angepaßt sind. Man erhält gute Hinweise, welche Verbindungen synthetisiert und vermessen werden sollten. So errechnet sich (PM3) die lange Bindung von 1,1,2,2-Tetraphenylcyclobutan^[21] zu 1.610 \AA , die von 3,3,4,4-Tetraphenylcyclobuten zu 1.651 \AA und die von Tetraphenylbenzocyclobuten^[20] zu 1.678 \AA (vgl. mit 1.642 \AA für **1**). Vermutlich sind diese Bindungen in Wirklichkeit deutlich länger. Weitere Aktivitäten werden mit Sicherheit zu einem Wettlauf um die längste C-C-Einfachbindung führen und sich hoffentlich nicht in Definitionsfragen verlieren, wie sie für zwei wechselwirkende Tri-*tert*-butylmethylradikale (mit einem minimalen PM3-Abstand der Radikalzentren von 4.66 \AA) auftreten könnten. Hier liegt auch dann kein Hexa-*tert*-butylethan vor, wenn die Radikale beim rechnerischen Minimalabstand in einer Matrix dauerhaft fixiert werden, sondern es handelt sich um eine intermolekulare Wechselwirkung zweier Radikale. Von den C-C-Einfachbindungen sind darüber hinaus Elektronenmangel- und Elektronenüberschuß-Mehrzentrenbindungen abzugrenzen. Beispiele hierfür sind überbrückte nichtklassische Carbokationen (Berechnungen auf hohem Niveau)^[22] und $\pi^- - \pi^-$ -Komplexe (Röntgenstrukturdaten).^[23] Zudem interessiert natürlich auch der kleinste „nicht bindende“ C-C-Abstand, der bei 1-Iodbicyclo[1.1.1]pentan-3-(1-pyridinium)iodid zu 1.80 \AA ermittelt wurde.^[24]

Man darf gespannt sein auf die neuen bindungstheoretischen Erkenntnisse, die sich aus dem Bemühen um überlange C-C-Einfachbindungen ergeben werden.

Stichworte: Arene · Bindungstheorien · C-C-Verknüpfungen · Semiempirische Rechnungen · Strukturaufklärung

[1] a) G. Kaupp, K. Krieger, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 719; b) G. Kaupp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844; c) der PM3-Wert von 1.642 \AA für **1** ist deutlich größer als der für Stellatrien (1.616 \AA); MNDO/3 ergab einen Wert von 1.61 \AA für Stellatrien, eine Röntgenstrukturanalyse 1.614 bis 1.621 \AA für ein Hydroxystellatrien: R. Gleiter, C. Sigwart, B. Kissler, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1525; V. Siemund, H. Irlgartinger, C. Sigwart, B. Kissler, R. Gleiter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 57.

[2] M. Ehrenberg, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 183.

[3] G. Kaupp, *Adv. Photochem.* **1995**, *19*, 119.

[4] D. A. Dougherty, C. S. Choi, G. Kaupp, A. B. Buda, J. M. Rudzinski, E. Osawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1063.

[5] J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Chem. Lett.* **1995**, 751.

- [6] T. R. Battersby, P. Gantzel, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 845.
- [7] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. McLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *249*; R. D. Guthrie, G. R. Weisman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1316.
- [8] F. Calderazzo, G. Pampaloni, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 47.
- [9] W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1916.
- [10] J. Allemand, R. Gerdil, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2214.
- [11] M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 692.
- [12] B. Kahr, D. Van Engen, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8305; mit Literatursammlung zahlreicher C-C-Bindungslängen > 1.6 Å und Hinweisen auf frühere Arbeiten.
- [13] C. Gatti, M. Barzaghi, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 878.
- [14] R. Bianchi, G. Morosi, A. Mugnoli, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 1196.
- [15] R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2157.
- [16] R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6426.
- [17] L. Frydman, B. Frydman, I. Kustanovich, S. Vega, E. Vogel, C. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6472.
- [18] F. Toda, K. Tanaka, Z. Stein, I. Goldberg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 177.
- [19] F. Toda, K. Tanaka, I. Sano, T. Isozaki, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1757.
- [20] G. Quinkert, W. W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz, F. G. von der Haar, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2302.
- [21] K. Gollnik, A. Schnatterer, G. Utschick, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6049.
- [22] S. Sieber, P. von R. Schleyer, H. Vancik, M. Mesic, D. E. Sunko, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1604.
- [23] K.-D. Plitzko, B. Rapko, B. Gollas, G. Wehrle, T. Weakley, D. T. Pierce, W. E. Geiger, R. C. Haddon, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6545; die fehlgeordnete Struktur wurde bis zu $R = 0.084$ verfeinert; leider widersprechen sich die Zahlenwerte im Text, in Tabellen und in Abbildungen, so daß eine genauere Analyse erschwert ist; die C-C-Abstände wurden zu 1.96 Å ermittelt und als Bindungsstriche gezeichnet, allerdings bleiben die wechselwirkenden Elektronen in die Ru^{II}-komplexierten π⁻-Systeme eingebunden, bilden also sicherlich keine Einfachbindung (POAV/3D-HMO-Theorie).
- [24] J. L. Adcock, A. A. Gakh, J. L. Pollitte, C. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3980.