

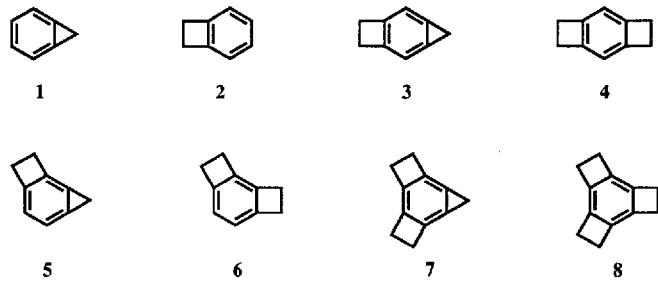
**Der Effekt angular anellierter, gespannter Ringe auf Benzol: Strukturen von 1,2-Dihydrocyclobuta[*a*]cyclopropa[*c*]-, 1,2,3,4-Tetrahydrodicyclobuta[*a*,*c*]-, 1,2,3,4-Tetrahydromicyclobuta[*a*,*c*]cyclopropa[*e*]- und 1,2,3,4,5,6-Hexahydrotricyclobuta[*a*,*c*,*e*]benzol im Kristall\*\***

Roland Boese\*, Dieter Bläser, W. Edward Billups\*, Michael M. Haley, Andreas H. Maulitz, Debra L. Mohler und K. Peter C. Vollhardt\*

Kristallographische Untersuchungen an Arenen, die mit gespannten Ringen anelliert sind, erbrachten deutliche Differenzen in den Strukturen von Cyclopropabenzol („Benzocyclopropen“) **1**<sup>[1]</sup> und 1,2-Dihydrocyclobutabenzol („Benzocyclobuten“) **2**<sup>[2]</sup>. Sowohl die „anellierte“ als auch die benachbarten Bindungen sind durch die Ringspannung beeinflußt, allerdings ist der Übergang von **1** nach **2** nicht graduell: In Benzocyclopropen ist immer die anellierte Bindung am kürzesten, in Benzocyclobutenen sind es die beiden benachbarten Bindungen<sup>[3]</sup>. Der Einbau von zwei gespannten Ringen in eine Verbindung ergab, so wie in **3** und **4**, Strukturen, in denen sich die Verzerrungen aus jedem einzelnen Stammsystem summieren<sup>[2, 4]</sup>. Die lineare [*a*,*d*]-Anellierung läßt keinen wesentlichen gegenseitigen Einfluß der beiden Effekte zu, lediglich der Bindungswinkel an C2 war merklich beeinflußt. Bei einer nichtlinearen [*a*,*c*]-Anordnung, wie in **5** und **6**, oder [*a*,*c*,*e*]-Anordnung, wie in **7** und **8**, sollten jedoch die Effekte der Spannung überlappen und dadurch die Struktur stärker verzerrten. Um das Ausmaß der Strukturdeformation in **5–8** zu ermitteln, wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Während nur wenige Berechnungen für **5**<sup>[5]</sup> und **6**<sup>[6]</sup> und keine für **7** durchgeführt wurden, war **8** in den letzten Jahren Gegenstand vieler theoretischer Studien<sup>[6, 7]</sup>. Dieses Molekül wurde zum Testfall schlechthin für Theoretiker in der andauernden Debatte über spannungsinduzierte Bindungsalternanz in benzoiden Verbindungen, heute als Mills-Nixon-Effekt<sup>[8]</sup> bekannt. In sich widersprechenden theoretischen Abhandlungen konzen-

triert sich inzwischen die Argumentation auf die Frage, ob die Bindungsalternanz durch das  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Elektronensystem bestimmt wird<sup>[6c, 7c–d]</sup>. Die Differenz zwischen den berechneten interatomaren Abständen im Benzolring von **8** hat eine große Variationsbreite von immerhin 0.132 Å (semiempirische AM1-Rechnungen) bis zu einer minimalen Differenz von 0.013 Å (ab-initio-Rechnungen, 6-31G\*-Niveau<sup>[7e]</sup>). Obwohl Synthesen für **8** seit einiger Zeit bekannt sind<sup>[9]</sup>, gibt es bislang nur eine einzige Strukturbestimmung, nämlich die des Perfluoroderivates **8-F<sub>12</sub>**<sup>[10]</sup>. Die Fluorsubstitution an kleinen Ringen ändert aber bekanntlich deren Struktur beträchtlich<sup>[11]</sup>, weshalb eine Extrapolation der Daten von **8-F<sub>12</sub>** auf **8** mit Skepsis betrachtet werden muß<sup>[6a]</sup>. Am Ende dieser Arbeit wird gezeigt, daß nur Rechnungen auf höchstem theoretischen Niveau die experimentellen Ergebnisse korrekt reproduzieren.



Die Arene wurden nach publizierten Verfahren synthetisiert<sup>[9, 12–14]</sup>. Für die Analysen von **5** (Schmp. –12 °C) und **6** (Schmp. 35 °C) wurden Einkristalle nach beschriebenen Methoden<sup>[15]</sup> auf dem Diffraktometer gezüchtet. Geeignete Kristalle von **7** wurden durch Sublimation direkt aus dem Reaktionsgefäß erhalten. Die Strukturbestimmungen von **5–7** erfolgten bei 255, 120 bzw. 105 K, die Molekülstrukturen sind in Abbildung 1 dargestellt<sup>[16–18]</sup>. Die Strukturbestimmung von **8** war überraschend kompliziert. Die Kristalle wurden aus Pentan in einer rechnergesteuerten Kühlungskristallisierungsanlage erhalten, bei der optimale Kristallisationsbedingungen eingestellt wurden. Bei der Abkühlung auf dem Diffraktometer zersprangen die meisten Kristalle, was auf eine fest-fest-Phasenumwandlung bei 205 K hinwies<sup>[20]</sup>. Daher wurde zunächst die Struktur von **8** in der „Hochtemperaturphase“ (**8-HT**) bei Raumtemperatur bestimmt<sup>[21]</sup>. Der Kristall wurde dann sehr langsam (1 °C h<sup>–1</sup>) durch die Phasenumwandlung hindurch bis auf 125 K abgekühlt, wo die Struktur der Tieftemperaturphase (**8-LT**)<sup>[22]</sup> bestimmt wurde. Es gibt ein unabhängiges Molekül in der HT- und zwei unabhängige Moleküle in der LT-Elementarzelle; ein Paar von Molekülen von **8-HT**, das über ein Inversionszentrum verknüpft ist, ist in Abbildung 2 oben dargestellt und die beiden unabhängigen Moleküle von **8-LT** in Abbildung 2 unten.

Wie in allen Benzocyclopropenen<sup>[1, 3]</sup> ist in **5** (Abb. 1 links) die anellierte Bindung (1.351 Å)<sup>[23]</sup> die kürzeste; die Bindungslänge stimmt gut mit der in **3** gefundenen (1.349 Å) überein. Die Bindung zwischen Cyclopropen- und Cyclobutenering (C1-C2) ist jedoch aufgrund der additiven Spannung in der nichtlinearen Anellierung signifikant verkürzt (1.363 Å). Die zusätzliche

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. M. M. Haley<sup>[1+]</sup>, D. L. Mohler  
Department of Chemistry, University of California at Berkeley  
und  
Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)

Telesfax: Int. + 510/643-5208

Prof. Dr. W. E. Billups  
Department of Chemistry, Rice University  
PO Box 1892, Houston, TX 77251 (USA)

Priv.-Doz. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser, Dipl.-Chem. A. H. Maulitz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

[+] Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Oregon  
Eugene, OR 97403 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy (DE-AC03-76SF00098), der National Science Foundation (NSF) (INT-8822541, CHE-9102239, CHE-9202152), der Robert A. Welch Foundation und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. M. H. dankt für ein Postdoc-Stipendium der NSF (1991–1993).

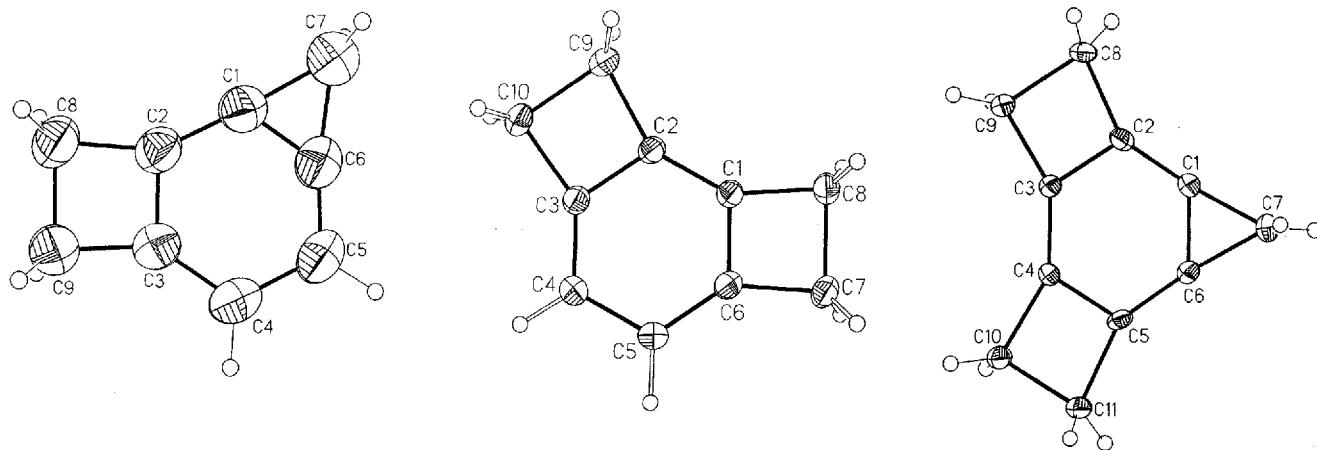


Abb. 1. Molekülstrukturen von **5–7** im Kristall in Thermalellipsoiddarstellungen von 50%. Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen), Werte nach Librationskorrekturen [19] in Klammern (Mittelwerte für die Moleküle): Links: **5**: C1-C2 1.363(2) (1.368), C2-C3 1.393(1) (1.401), C3-C4 1.384(2) (1.390), C4-C5 1.401(4) (1.405), C5-C6 1.368(2) (1.376), C1-C6 1.351(3) (1.357), C1-C7 1.507(2) (1.512), C6-C7 1.499(2) (1.508), C2-C8 1.510(3) (1.516), C3-C9 1.516(2) (1.521), C8-C9 1.565(2) (1.574); C1-C2-C3 116.3(2), C1-C2-C8 150.1(1), C1-C6-C5 125.7(2), C1-C7-C6 53.4(1), C2-C1-C6 120.0(1), C2-C1-C7 176.9(1), C2-C3-C4 123.7(2), C2-C8-C9 86.7(1), C3-C4-C5 118.8(1), C3-C9-C8 86.9(1), C4-C3-C9 143.5(2), C4-C5-C6 115.6(2), C5-C6-C7 170.7(2); Mitte: **6**: C1-C2 1.385(1) (1.387), C2-C3 1.402(1) (1.405), C3-C4 1.392(1) (1.395), C4-C5 1.413(1) (1.414), C6-C7 1.522(1) (1.524), C7-C8 1.582(1) (1.585), C1-C8 1.518(1) (1.520); C1-C2-C3 118.1(1), C1-C2-C9 148.4(1), C2-C3-C4 124.3(1), C2-C3-C10 93.2(1), C2-C9-C10 86.5(1), C3-C2-C9 93.8(1), C3-C10-C9 86.8(1), C3-C4-C5 117.7(1), C4-C3-C10 142.5(1); rechts: **7**: C1-C2 1.372(4) (1.373), C2-C3 1.411(3) (1.412), C3-C4 1.385(4) (1.386), C1-C6 1.363(4) (1.364), C1-C7 1.506(4) (1.507), C2-C8 1.517(3) (1.518), C3-C9 1.521(4) (1.522), C8-C9 1.580(3) (1.581); C1-C2-C3 117.7(2), C1-C2-C8 149.0(3), C1-C6-C5 121.9(3), C1-C7-C6 53.8(2), C2-C1-C7 174.9(3), C2-C3-C4 120.4(2), C2-C8-C9 86.8(2), C3-C9-C8 86.9(2), C4-C3-C9 146.6(3).

Spannung wird an dem Winkel am Brückenkopfatom C1 deutlich: nach unserer Kenntnis handelt es sich dabei um den größten bisher gefundenen Winkel an einem  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffzentrum.

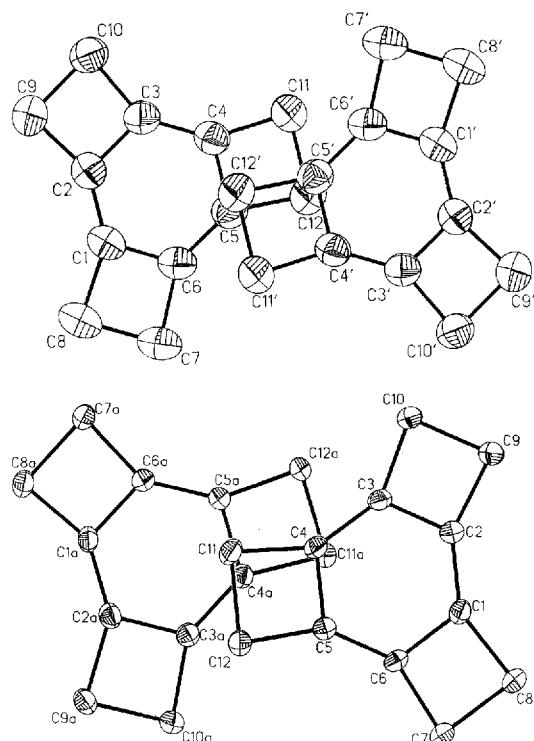


Abb. 2. Molekülstrukturen eines Paares von Molekülen von **8-HT** (oben) und den beiden unabhängigen Molekülen von **8-LT** (unten) im Kristall in Thermalellipsoiddarstellungen von 50%. Abstände [Å] und Winkel [°] (maximale Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.2° für **8-HT** und 0.001 Å bzw. 0.1° für **8-LT**), Werte nach Librationskorrektur [19] in Klammern (Mittelwerte): Oben: **8-HT**: C1-C2 1.383 (1.387), C2-C3 1.401 (1.405), C6-C7 1.519 (1.523), C7-C8 1.566 (1.570); C1-C2-C3 120.0, C1-C2-C9 147.0, C2-C9-C10 87.0, C3-C2-C9 93.0; unten: **8-LT**: C1-C2 1.390 (1.391), C2-C3 1.413 (1.414), C6-C7 1.527 (1.528), C7-C8 1.579 (1.580); C1-C2-C3 120.0, C1-C2-C9 147.0, C2-C9-C10 87.0, C3-C2-C9 93.0.

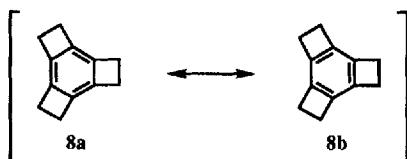
Die übrigen Bindungslängen und -winkel in **5** sind konsistent mit den zuvor bestimmten Strukturen.

Wie bei anderen Benzocyclobutenen<sup>[2, 3]</sup> haben in **6** (Abb. 1 Mitte) die anellierten Bindungen (C1-C6, C2-C3) die übliche Länge aromatischer Bindungen (1.402 und 1.402 Å). Die Bindungen im Benzolring in Nachbarschaft zu den anellierten Bindungen (C1-C2, C3-C4, C5-C6) sind verkürzt (1.385, 1.392 und 1.392 Å), hingegen ist die Bindung C4-C5 signifikant verlängert (1.413 Å). Diese Aufweitung kann der Spannung der nicht-linearen  $[\alpha,\beta]$ -Anellierung zweier Ringe zugeschrieben werden. Als einzige aromatische Bindung, die nicht mit einem Cyclobutengring verknüpft ist, nimmt C4-C5 die Spannung aus den anderen Bindungen auf, was eine Verlängerung von 0.010–0.015 Å zur Folge hat.

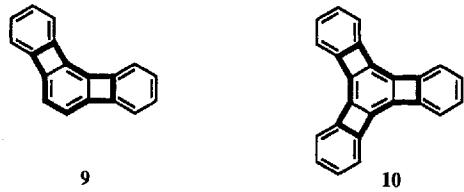
Mit 1.363 Å ist die Dreiring-anellierte Bindung in **7** (Abb. 1 rechts) die längste aller Benzocyclopropene<sup>[3]</sup>. Das Hinzufügen eines dritten gespannten Ringes in das System verursacht eine signifikante Verlängerung (um 0.010–0.020 Å) der ansonsten kurzen Bindung. Gleichermassen sind die Vierring-anellierten Bindungen im Vergleich zu Benzocyclobuten<sup>[3]</sup> um 0.010–0.022 Å verlängert. An den Brückenkopfatomen C1 und C6 von **7** finden sich ebenfalls ungewöhnlich große Winkel (174.9°) für  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome.

Ebenso wie in **7** versucht sich der Benzolring in **8** (Abb. 2) unter der „Last“ der dreifachen Kleinringanellierung „aufzublähen“, d. h. der Ring expandiert, da sich keine Bindung verkürzen kann. Die Länge der aromatischen Bindung zwischen den Cyclobutengringen (C1-C2) variiert zwischen 1.383 (HT) und 1.390 Å (LT), die der anellierten Bindung (C2-C3) zwischen 1.401 (HT) und 1.413 Å (LT). Die Differenz der Bindungslängen 0.018 bzw. 0.023 Å, ergibt eine ungefähre Differenz von 0.026 Å, wenn die Daten auf 0 K extrapoliert werden. Aus den experimentellen Abständen folgt daher, daß der Kekulé-Struktur **8a** nur eine geringfügig größere Bedeutung zukommt als **8b**.

Die Anellierung äquivalenter Cyclobutengriffe verursacht nur eine geringe Bindungsalternanz, wie für **6** und **8** beobachtet. Ebenfalls durch Röntgenstrukturbestimmungen belegt, zeigen die  $[N]\text{Phenylene}$  **9** und **10**, die die Strukturelemente von **6** bzw. **8** enthalten, allerdings eine ausgeprägte Bindungsalternanz im



zentralen Sechsring<sup>[24]</sup>. Die Differenzen von 0.098–0.159 Å in den Bindungslängen von **9** und **10** äußern sich in einer erhöhten olefinischen Reaktivität des zentralen Ringes, der in **10** leicht hydriert, epoxidiert und cyclopropaniert werden kann<sup>[25]</sup>. Die



Differenz von 0.010–0.023 Å, die für **6** und **8** beobachtet wurde (d. h. eine leichte Bevorzugung von **8a** gegenüber **8b**), ist jedoch chemisch unbedeutend, da der zentrale Ring in **8** weit weniger reaktiv ist als der von **10**: Die Hydrierung bedurfte viel drastischer Bedingungen als die für **10** und ergab ein komplexes Gemisch an Reaktionsprodukten, und die Versuche einer Cyclopropanierung von **8** scheiterten bislang. Obwohl die Anellierung eines zusätzlichen Benzolringes an jeden Cyclobutenring die Struktur des Vierringes ändert und mehr Spannung im Molekül erzeugt, scheint jedoch das Vermeiden des antiaromatischen Cyclobutadienrings ( $\pi$ -Effekt) einen weit größeren Einfluß zu haben (stärkere Bindungsalternanz in **9** und **10**).

Aus Abbildung 3 wird die Ringspannung des Cyclobutengerüstes von **6** und **8-LT** klar ersichtlich: Die Elektronendichtemä-

xima in der Molekülebene, d. h. im  $\sigma$ -Gerüst, sind exocyclisch verschoben und als Konsequenz die der anellierten Bindungen in Richtung der Zentren der Benzolringe. Dies verursacht eine exocyclische Verschiebung der Elektronendichtemaxima der benachbarten Bindungen im Benzolring. Diese Verschiebung ist besonders deutlich in C1-C2, da diese Bindung die beiden Cyclobutenringe verbindet, was eine Verkürzung zur Folge hat. Die Genauigkeit der Daten läßt eine exakte Bestimmung der Größe dieser Verschiebungen nicht zu; qualitativ sind sie jedoch wie in Abbildung 4 wiedergegeben. Diese Befunde sind im gan-

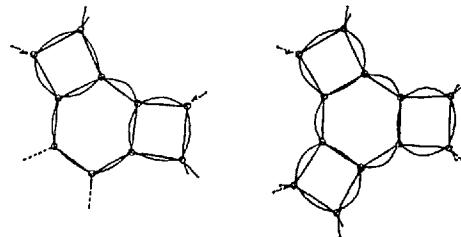


Abb. 4. Verschiebungen der Elektronendichtemaxima bei **6** (links) und **8-LT** (rechts); die gebogenen Linien führen von Kern zu Kern über das Elektronendichtemaximum.

zen konsistent mit dem Konzept gebogener Bindungen („Bananenbindungen“), in denen das  $\sigma$ -Gerüst die Struktur kleinringanellierter Benzolringe dominiert, wie von Stanger auf der Basis theoretischer Betrachtungen gezeigt wurde<sup>[7e]</sup>. Eine Auswahl berechneter Strukturen von **5–8** sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt. Obwohl die Daten auch keine Abschätzung des  $\pi$ -Anteils zur Molekülstruktur zulassen, seien

Tabelle 1. Berechnete und experimentell ermittelte Bindungslängen [Å] im Arenteil von **5** ( $C_s$ -Symmetrie).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C1-C6
STO-3G [a]	1.357	1.405	1.379	1.418	1.365	1.352
3-21G [b]	1.354	1.404	1.374	1.419	1.362	1.348
6-31G [a]	1.361	1.403	1.380	1.418	1.369	1.350
6-31G* [a]	1.367	1.390	1.385	1.407	1.374	1.339
6-311G* [a]	1.366	1.389	1.384	1.407	1.373	1.338
MP2(full)/6-31G* [a, c]	1.378	1.403	1.397	1.414	1.368	1.357
exp. [a, d]	1.363(2)	1.393(1)	1.384(2)	1.400(4)	1.368(2)	1.351(3)

[a] Diese Arbeit. [b] Lit. [5]. [c] Die Rechnungen wurden auf einem NEC-SX-3-Supercomputer mit dem Programm GAUSSIAN 90 durchgeführt. [d] Mittelwert zwischen den beiden unabhängigen Molekülen.

Tabelle 2. Berechnete und experimentell ermittelte Bindungslängen [Å] im Arenteil von **6** ( $C_{2v}$ -Symmetrie) und – zum Vergleich – experimentelle Werte von **9**.

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
STO-3G [a]	1.365	1.399	1.375	1.410
3-21G [a, b]	1.361	1.397	1.372	1.408
3-21G(SC) [c]	1.377	1.410	1.387	1.420
6-31G [a]	1.367	1.397	1.378	1.408
6-31G* [d]	1.373	1.386	1.383	1.400
6-311G** [d]	1.373	1.385	1.383	1.399
MP2(fc)/6-31G* [d, e]	1.386	1.402	1.396	1.408
exp. [d, f]	1.385(1)	1.402(1)	1.392(1)	1.413(1)
<b>9</b> [g]	1.345(2)	1.449(2)	1.348(3)	1.446(3)

[a] Lit. [6a]. [b] Lit. [6c]. [c] Lit. [6d]. [d] Diese Arbeit. [e] Die Berechnungen wurden auf einer HP-730 mit dem Programm GAUSSIAN 92 durchgeführt. [f] Mittelwerte für  $C_{2v}$ -Symmetrie. [g] Lit. [24a].

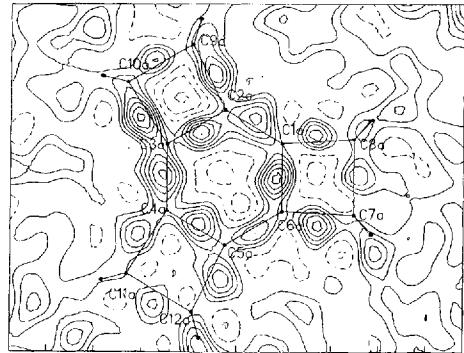
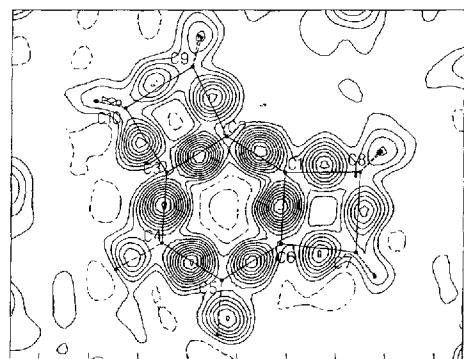


Abb. 3. X-X-Differenzelektronendichten von **6** (oben) und **8-LT** (unten) in der Ebene des Molekülerüsts. Abstände von 0.05 eÅ<sup>-3</sup> (positiv und Null: durchgezogene Linien) und 0.1 eÅ<sup>-3</sup> (negativ: gestrichelte Linien).

Tabelle 3. Berechnete und experimentell ermittelte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] im Arenteil von 7 ( $C_{2v}$ -Symmetrie).

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C1-C6
STO-3G [a]	1.356	1.416	1.367	1.363
3-21G [a]	1.352	1.417	1.361	1.358
6-31G [a]	1.360	1.414	1.369	1.360
6-31G* [a]	1.369	1.397	1.378	1.345
MP2(full)/6-31G* [a, b]	1.380	1.411	1.390	1.364
exp. [a, c]	1.372(4)	1.411(3)	1.385(4)	1.363(4)

[a] Diese Arbeit. [b] Die Berechnungen wurden auf einem NEC-SX-3-Supercomputer mit dem Programm GAUSSIAN 90 durchgeführt. [c] Mittelwerte für  $C_{2v}$ -Symmetrie.

Tabelle 4. Berechnete und experimentell ermittelte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] im Arenteil von 8 ( $D_{3h}$ -Symmetrie) sowie – zum Vergleich – die experimentellen Werte von  $8\text{-F}_{12}$  und **10**.

	C1-C2	C2-C3	$\Delta d^{[a]}$
STO-3G [b]	1.388	1.454	0.066
STO-3G [c]	1.365	1.409	0.044
3-21G [b, d, e]	1.361	1.408	0.047
(3-21G) <sub>sc</sub> [f]	1.377	1.420	0.043
6-31G [b]	1.368	1.406	0.038
6-31G* [g]	1.378	1.391	0.013
6-311G** [c]	1.377	1.391	0.014
MP2(full)/6-31G* [c, h]	1.389	1.406	0.017
LDF [g]	1.382	1.406	0.024
exp. (8-HT) [c, i]	1.383(1)	1.401(1)	0.018
exp. (8-LT) [c, i]	1.390(1)	1.413(1)	0.023
$8\text{-F}_{12}$ [j]	1.392	1.386	-0.006
<b>10</b> [k]	1.335	1.494	0.159

[a]  $\Delta d$  ist definiert als  $d(\text{C2-C3}) - d(\text{C1-C2})$ . [b] Lit. [6a]. [c] Diese Arbeit. [d] Lit. [7c]. [e] Lit. [6c]. [f] Lit. [7b]. [g] Lit. [7d]. [h] Die Berechnungen wurden auf einem NEC-SX-3-Supercomputer mit dem Programm GAUSSIAN 90 durchgeführt. [i] Mittelwerte für  $D_{3h}$ -Symmetrie. [j] Lit. [10]. [k] Lit. [24b].

hier vor allem die detaillierten und aufschlußreichen Studien von Baldridge und Siegel<sup>[7d]</sup> erwähnt, in denen der strittige Punkt –  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Kontrolle der Bindungsalternanz<sup>[6, 7]</sup> (Mills-Nixon-Effekt) – herausgearbeitet wird. Ihre Arbeit scheint letztlich Experiment und Theorie in Einklang zu bringen, wie die Ergebnisse von Rechnungen für **8** (Tabelle 4, Eintrag 6 und 9) verdeutlichen. Aus den Tabellen 1–4 ist ersichtlich, daß nur ab-initio-Rechnungen auf dem 6-31G-Niveau oder mit größeren Basissätzen die experimentellen Daten weitgehend reproduzieren. Interessanterweise stimmen für **6**–**8** die Resultate der Rechnungen auf höchstem Niveau (MP2/6-31G\*) nahezu genau mit denen der Experimente überein; bei **5** scheint die Rechnung zu großen Werten zu liefern. Da jedoch die Strukturbestimmung von **5** bei 255 K durchgeführt wurde, sollte der Vergleich besser mit den librationskorrigierten Werten (Abb. 1 links) angestellt werden; mit diesen Daten ergibt die MP2(full)/6-31G\*-Berechnung eine hervorragende Übereinstimmung.

Mit den Resultaten der Kristallstrukturbestimmungen für **5**–**8** ist jetzt die Serie bekannter kleinringanellierter Benzolderivate vollständig. Aus unseren Befunden lassen sich leicht drei Schlußfolgerungen ziehen: 1) Kleinringanellierungen an Benzolringen verursachen „Bananenbindungen“, weshalb die Betrachtung von Kern-Kern-Abständen als Bindungslängen letztlich irreführend sind. 2) Bindungsalternanz, sofern vorhanden, ist sehr gering ( $< 0.025 \text{ \AA}$ ) und chemisch nicht signifikant; sie sollte daher nicht als Argument für einen Mills-Nixon-Effekt verwendet werden. 3) Nur ab-initio-Rechnungen auf höchstem Niveau können die experimentellen Strukturen reproduzieren; die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen

Befunden wird mit MP2/6-31G\*-Berechnungen gefunden. Daher ist es möglich, daß Studien auf niedrigerem theoretischem Niveau zu irreführenden und/oder falschen Schlußfolgerungen führen. Letztlich schließen wir aus unseren Untersuchungen, daß Benzol, auch wenn es im  $\sigma$ -Gerüst gestört wird, immer noch „aromatisch“ bleiben will.

Eingegangen am 7. Juni 1993 [Z 6128/6129]

- [1] R. Neidlein, D. Christen, V. Poignée, R. Boese, D. Bläser, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, T. Hübner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 294.
- [2] R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 304.
- [3] Für einen Übersichtsartikel über gespannte Systeme siehe: R. Boese, *Structural Studies of Strained Molecules (Adv. Strain Org. Chem.)* **1992**, *2*, 191.
- [4] D. Bläser, R. Boese, W. A. Brett, P. Rademacher, H. Schwager, A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 206.
- [5] Y. Apeloig, M. Karni, D. Arad beim NATO Advanced Research Workshop on Strain and Its Implication in Organic Chemistry (*NATO ASI Ser. C* **1989**, *273*, 457).
- [6] a) M. Eckert-Maksic, D. Kovacek, M. Hodoscek, D. Mitic, K. Poljanec, Z. B. Maksic, *J. Mol. Struct.* **1990**, *206*, 89; b) Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic, D. Kovacek, D. Margetic, *ibid.* **1992**, *260*, 241; c) R. Faust, E. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8263.
- [7] a) Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic, M. Hodoscek, W. Koch, D. Kovacek, *Theoretical Studies of the Mills-Nixon Effect (Molecules in Natural Science and Medicine: An Encyclopaedia for Linus Pauling* (Hrsg.: Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic), Ellis Horwood, London, **1991**, S. 221); b) Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic, D. Kovacek, M. Hodoscek, K. Poljanek, J. Kudnig, *J. Mol. Struct.* **1991**, *234*, 201; c) A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8277; d) K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *ibid.* **1992**, *114*, 9583; e) J. E. Bloor, M. Eckert-Maksic, M. Hodoscek, Z. B. Maksic, K. Poljanec, *New. J. Chem.* **1993**, *17*, 157.
- [8] W. H. Mills, I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510; siehe auch: L. E. Sutton, L. Pauling, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 939; H. C. Longuet-Higgins, C. A. Coulson, *ibid.* **1946**, *42*, 756; G. M. Q. Badger, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1951**, *5*, 147.
- [9] E. Heilbronner, B. Kovac, W. Nutakul, A. D. Taggart, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5279; siehe auch: C. W. Doecke, P. J. Garrat, H. Shahriari-Zavareh, R. Zahler, *ibid.* **1984**, *49*, 1412. Nach den IUPAC-Nomenklaturempfehlungen lautet der korrekte Name für **8** Tetracyclo[8.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>6,9</sup>]dodeca-1,5,9-trien.
- [10] R. P. Thummel, J. D. Korp, I. Bernal, R. L. Harlow, R. L. Soulard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6916; R. E. Cobbley, F. W. B. Einstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1908.
- [11] D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3811, zit. Lit.; W. Koch, M. Eckert-Maksic, Z. B. Maksic, *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *48*, 319.
- [12] D. Davalian, P. J. Garrat, W. Koller, M. M. Mansuri, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4183; siehe auch: W. E. Billups, W. A. Rodin, *ibid.* **1988**, *53*, 1312; W. A. Rodin, Dissertation, Rice University, **1986**. Der IUPAC-Name für **5** ist Tricyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>]nona-1,4,8-trien.
- [13] R. P. Thummel, W. Nutakul, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 300. Der IUPAC-Name für **6** ist Tricyclo[6.2.0.0<sup>2,5</sup>]deca-1,5,7-trien.
- [14] W. E. Billups, B. E. Arney, Jr., L.-J. Lin, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3436. Der IUPAC-Name für **7** ist Tetracyclo[7.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,8</sup>]undeca-1,4,8-trien.
- [15] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Obwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316; R. Boese, M. Nussbaumer, *In Situ Crystallization Techniques (Int. Union Crystallogr. Crystallogr. Symp.)* **1993**, *6*, im Druck.
- [16] Röntgenstrukturanalyse von **5**:  $a = 7.618(2)$ ,  $b = 7.587(3)$ ,  $c = 11.190(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.85(2)$ ,  $\beta = 94.14(2)$ ,  $\gamma = 95.32(3)^\circ$ ,  $V = 640.6(3) \text{ \AA}^3$ , 255 K, triklin, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.205 \text{ g cm}^{-3}$ , Mo<sub>K</sub>-Strahlung,  $\mu = 0.06 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , 3494 unabhängige Reflexe, davon 2168 als beobachtet eingestuft ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ), Strukturverfeinerung (C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop) mit SHELLXTL-PLUS, 173 Parameter,  $R = 0.0554$ ,  $R_w = 0.0637$ ,  $w^{-1} = \sigma^2 F_0 + 0.0101 F_0^2$  [22b].
- [17] Röntgenstrukturanalyse von **6**:  $a = 5.728(1)$ ,  $b = 7.810(1)$ ,  $c = 8.603(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.89(1)$ ,  $\beta = 79.05(1)$ ,  $\gamma = 71.37(1)^\circ$ ,  $V = 352.5(1) \text{ \AA}^3$ , 120 K, triklin, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.217 \text{ g cm}^{-3}$ , Mo<sub>K</sub>-Strahlung,  $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$ , 4495 unabhängige Reflexe, davon 3630 als beobachtet eingestuft ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ), Strukturverfeinerung (C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop) mit SHELLXTL-PLUS, 131 Parameter,  $R = 0.0456$ ,  $R_w = 0.0501$ ,  $w^{-1} = \sigma^2 F_0 + 0.0032 F_0^2$  [22b].
- [18] Röntgenstrukturanalyse von **7**:  $a = 7.405(2)$ ,  $b = 13.679(4)$ ,  $c = 7.707(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.43(2)^\circ$ ,  $V = 721.6(4) \text{ \AA}^3$ , 105 K, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.309 \text{ g cm}^{-3}$ , Mo<sub>K</sub>-Strahlung,  $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , 1901 unabhängige Reflexe, davon 1154 als beobachtet eingestuft ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ), Strukturverfeinerung (C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop) mit SHELLXTL-PLUS, 105 Parameter,  $R = 0.0597$ ,  $R_w = 0.0629$ ,  $w^{-1} = \sigma^2 F_0 + 0.00216 F_0^2$  [22b].
- [19] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 63.

- [20] Details der Phasenumwandlung werden wir getrennt beschreiben.

[21] Röntgenstrukturanalyse von 8-HT:  $a = 7.918(1)$ ,  $b = 14.109(2)$ ,  $c = 8.193(1)$  Å,  $\beta = 111.46(1)^\circ$ ,  $V = 851.8(2)$  Å $^3$ , 298 K, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ , 2485 unabhängige Reflexe, davon 1695 als beobachtet eingestuft ( $F_0 \geq 4 \sigma(F)$ ), Strukturverfeinerung (C-Atome anisotrop, H-Atome isotrop ohne Beschränkungen) mit SHELXTL-PLUS, 157 Parameter,  $R = 0.0455$ ,  $R_w = 0.0465$ ,  $w^{-1} = \sigma^2 F_0 + 0.00039 F_0^2$  [22 b].

[22] a) Röntgenstrukturanalyse von 8-LT:  $a = 8.784(3)$ ,  $b = 14.304(6)$ ,  $c = 15.711(5)$  Å,  $\beta = 122.71(2)^\circ$ ,  $V = 1660.8(9)$  Å $^3$ , 125 K, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.249 \text{ g cm}^{-3}$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , 4216 unabhängige Reflexe, davon 2894 als beobachtet eingestuft ( $F_0 \geq 4 \sigma(F)$ ), Strukturverfeinerung (C-Atome anisotrop, H-Atome mit gemeinsamem isotropen U-Wert, „reitende Gruppen“) mit SHELXTL-PLUS, 218 Parameter,  $R = 0.0479$ ,  $R_w = 0.0544$ ,  $w^{-1} = \sigma^2 F_0 + 0.002 F_0^2$ . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer untersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57772 angefordert werden.

[23] Alle Bindungsängsten und -winkel sind als Mittelwerte angegeben, basierend auf der Molekülsymmetrie und/oder gemittelt zwischen den unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle.

[24] a) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 266; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150.

[25] a) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1151; b) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, unveröffentlichte Ergebnisse; c) D. L. Mohler, Dissertation, University of California at Berkely, **1992**.

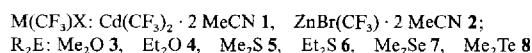
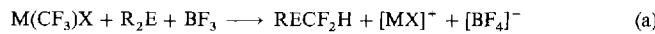
# Difluormethylchalkogenide: eine NMR-Studie der Reaktionen von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ und $\text{ZnBr}(\text{CF}_3) \cdot 2 \text{ MeCN}$ mit Dialkylchalkogeniden und Bortrifluorid \*\*

Dieter Naumann\*, Regina Möckel und Wieland Tyrra

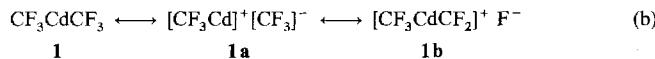
Zn(CF<sub>3</sub>)- und Cd(CF<sub>3</sub>)-Derivate haben sich als polare Reagenzien für den Transfer von CF<sub>3</sub>-Gruppen bewährt<sup>[1, 2]</sup>. Eine weitere Einsatzmöglichkeit bietet sich diesen Derivaten als Difluorcarbenquelle bei höheren Temperaturen<sup>[3]</sup>. Insbesondere bei Übertragungen von CF<sub>3</sub>-Gruppen auf stark Lewis-acide Systeme wurden jedoch selbst bei extrem milden Bedingungen Produkte nachgewiesen, die auf eine carbenoide oder eine Carbenreaktion hindeuten.

Basierend auf diesen Befunden gelang es uns durch Optimierung der Versuchsbedingungen, einen einfachen Zugang zu Chalkogeniden mit Difluormethylgruppen zu eröffnen<sup>[4]</sup>. Während Difluormethylether und -sulfide bereits durch basen-initiierte Reaktionen aus Chlordifluormethan und den entsprechenden Alkoholen bzw. Thiolen<sup>[5]</sup> oder durch Umsetzung von Difluor-diazirin<sup>[6]</sup> oder Fluorsulfonyldifluoresiggäure<sup>[7]</sup> mit Alkoholen dargestellt werden konnten, ist über Difluormethylverbindungen der schwereren Elemente bisher nichts bekannt. Ausnahmen sind Aryl(difluormethyl)verbindungen<sup>[8]</sup>.

Durch  $\text{BF}_3$ -initiierte Reaktionen von **1** oder **2** mit Dialkylethern **3**, **4**, Dialkylsulfiden **5**, **6**, Dimethylselenid **7** oder Dimethyltellurid **8** bilden sich bei  $-30^\circ\text{C}$  die Alkyl(difluormethyl)chalkogenide **3a–8a** [Gl. (a)]. Sie wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Die Reaktionen verlaufen in Dichlormethan zwischen  $-78^{\circ}\text{C}$  und Raumtemperatur selektiv. Anhand der Produkte kann auf den folgenden Mechanismus geschlossen werden: Unter der Annahme, daß Trifluormethyllderivate von Cadmium<sup>[19]</sup> und Zink in Analogie zu den eingehender untersuchten Lithium-carbenoiden<sup>[10]</sup> in den mesomeren Grenzstrukturen **a** und **b** vorliegen [Gl. (b), ohne MeCN], erscheint es einleuchtend, daß die Abstraktion eines Fluorid-Ions durch eine Lewis-Säure wie

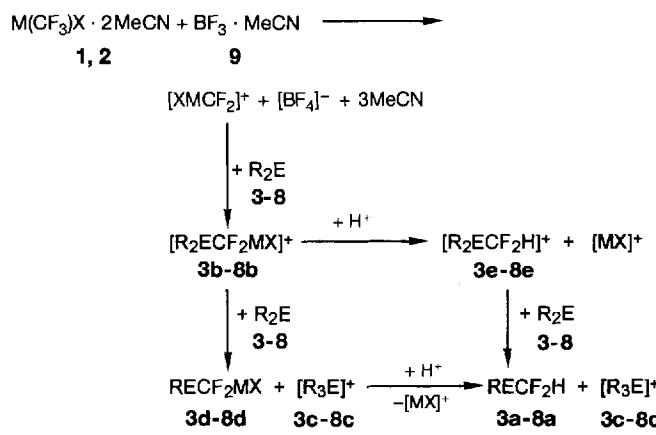


$\text{BF}_3$  möglich ist. Das so entstandene Elektronendefizit am Kohlenstoffatom wird durch eine Lewis-Base, z.B. ein Dialkylchlorid, unter Bildung einer Onium-Zwischenstufe **3b–8b** kompensiert (siehe Schema 1).

Zwischenstufen dieses Typs lassen sich bei Umsetzungen von 1 mit cyclischen Sulfanen  $^{19}\text{F-NMR}$ - und  $^{113}\text{Cd-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen<sup>[11]</sup> und sind bereits bei Umsetzungen von  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen mit  $\text{I}(\text{CF}_3)(\text{OCOCF}_3)_2$  in Gegenwart von  $\text{B}(\text{OCOCF}_3)_3$   $^{113}\text{Cd-NMR}$ -spektroskopisch detektiert worden<sup>[12]</sup>.

Für die Bildung der Alkyl(difluormethyl)chalkogenide **3a–8a** aus **3b–8b** kann eine zweistufige Reaktion aus Alkylgruppen-transfer und Protolyse angenommen werden. Die Onium-Zwi-schenstufe **3b–8b** reagiert mit Dialkylchalkogeniden **3–8** im Überschuß zu den Trialkylchalkogenium-Ionen **3c–8c**, welche bei den Reaktionen mit **5–8** NMR-spektroskopisch detektiert werden können, und den neutralen Intermediaten **3d–8d**. Die anschließende Protolyse von **3d–8d** liefert die Alkyl(difluormethyl)chalkogenide **3a–8a**.

Die Intermediate **3b**–**8b** können auch zuerst zu den Dialkyl-(disulfurmethyl)chalkogenium-Ionen **3e**–**8e** protolysiert werden. Die Sulfonium-Ionen **5e** und **6e** ließen sich nachweisen. **3e**–**8e** reagieren mit Dialkylchalkogeniden **3**–**8** im Überschub zu den Produkten **3a**–**8a** und **3c**–**8c** (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Verlauf der Titelreaktion. M, X, R, E siehe Gleichung (a).

Bei den Reaktionen mit den Dialkylethern **3** und **4** kann die Quelle des Protons nicht eindeutig bestimmt werden. Die freige-

[\*] Prof. Dr. D. Naumann, Dr. R. Möckel, Dr. W. Tyrra  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-50939 Köln  
Telefax: Int. + 221/470-5196

[\*\*] Carboinoide Reaktionen von Trifluormethyllelementverbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.