

Strukturbestimmungen von Cyclobutadien-Derivaten

Hermann Irngartinger^{*a}, Matthias Nixdorf^a, Norbert Hermann Riegler^a, Adolf Krebs^b, Horst Kimling^b, Jürgen Pocklington^b, Günther Maier^c, Klaus-Dieter Malsch^c und Klaus-Albert Schneider^c

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg^b,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^c,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

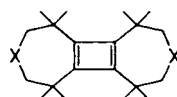
Eingegangen am 1. Oktober 1987

Die Molekülstruktur der Cyclobutadien-Derivate **1**–**3** wird mit Röntgenbeugung bestimmt. Das Derivat **2** kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen mit unterschiedlichen molekularen Konformationen. Die Form **2a** enthält sesselförmige Siebenringe wie **1**, die Form **2b** twistförmige Siebenringe. Die Vierringe von **1** und **2a** sind planar, von **2b** und **3** gefaltet (176.9° und 170.2°). Sie sind deutlich nicht-quadratisch. Ihre Bindungslängen sind für **1** und **2** stark alternierend: 1.34 und 1.59–1.60 Å. Eine Tieftemperaturmessung (123 K) für **3** ergab 1.44 und 1.53 Å. Bei Raumtemperatur führen Fehlordnungseffekte zur Äquilibration der Vierringbindungen von **3**.

Structure Determinations of Cyclobutadiene Derivatives

The molecular structures of the cyclobutadiene derivatives **1**–**3** have been determined by X-ray structure analyses. Compound **2** crystallizes in two different modifications with different molecular conformations. Form **2a** has chair like seven-membered rings as has **1**, in form **2b** the seven-membered rings are twisted. The four-membered rings of **1** and **2a** are plane, of **2b** and **3** they are folded (176.9° and 170.2°). All of them are significantly non-square. The bond lengths alternate strongly for **1** and **2**: 1.34 and 1.59–1.60 Å. From a low temperature measurement (123 K) we obtained for **3** 1.44 and 1.53 Å. At room temperature disorder effects equilibrated the bond lengths of the four-membered ring of **3**.

Cyclobutadien fasziniert Synthetiker, Analytiker und Theoretiker seit Jahrzehnten¹⁾. Insbesondere die Struktur des Vierrings war Gegenstand kontroverser Diskussionen. Nachdem es Krebs et al.²⁾ gelungen war, das elektronisch nicht beeinflusste, stabile und kristalline Tetraalkylcyclobutadien **1** zu synthetisieren, konnte zum ersten Mal eine Röntgenstrukturanalyse³⁾ eines Cyclobutadienderivates durchgeführt werden. Die Synthese der analogen Verbindung **2** erlaubte die Strukturuntersuchung eines Derivates frei von Schweratomen. Schließlich erhielten Maier et al.⁴⁾ kristallines Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (**3**), so daß eine Strukturuntersuchung⁵⁾ durchgeführt werden konnte. Die Derivate **1** und **2** lassen sich als zweifach verbrückte Tetra-*tert*-butylcyclobutadiene auffassen. Die Struktur eines weiteren tetrasubstituierten Derivates **4** ist ebenfalls bekannt⁶⁾. Im folgenden werden die Strukturparameter von **1**–**3**, die aus Röntgenstrukturanalysen gewonnen wurden, im Detail angegeben und diskutiert.

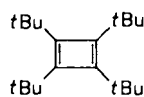


1: X = S

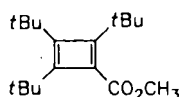
2: X = CH₂

2a: C_{2h}-Konformation

2b: D₂-Konformation



3



4

lichen Konformationen enthalten. In der monoklinen Modifikation **2a** ($P2_1/n$; $Z = 2$; Tab. 1) liegt das Molekül auf einem kristallographischen Symmetriezentrum. Die Siebenringe nehmen eine Sesselkonformation (Abb. 1) ein, wie wir sie auch für **1** gefunden haben, in dem eine CH₂-Gruppe des Siebenrings gegen ein Schwefelatom ausgetauscht ist. Dort liegen jeweils zwei unabhängige Moleküle auf zwei verschiedenen kristallographischen Symmetriezentren ($P\bar{1}$; $Z = 2$; Tab. 1). Die Torsionswinkel innerhalb der Siebenringe betragen im Mittel (C_{2h}) beginnend mit der Vierringbindung: **2a** 0.4, 21.5, –51.0, 82.4°; **1** 1.5, 23.8, –59.8, 83.0°. Die Verbindungen **2a** und **1** zeigen im Kristall nur geringe Abweichungen von der Molekularsymmetrie C_{2h} ($2/m$). Die Vierringe sind wegen der Zentrosymmetrie exakt eben.

Die quartären C-Atome, die direkt an den Vierring gebunden sind, weichen jedoch um 0.15 Å (**2a**) bzw. 0.19 Å (**1**) innerhalb desselben Siebenrings in die gleiche Richtung, im gegenüberliegenden Siebenring in die Gegenrichtung von der Vierringebene ab, so daß sich eine stufenförmige Konformation ergibt (Abb. 1). Die Ebene durch die quartären C-Atome und die benachbarten Vierringatome (C₂, C₁, C₇, C₆) ist gegen die Vierringebene um 8.6 (**2a**) bzw. 10.6° (**1**) geneigt. Der Torsionswinkel C₂–C₁–C₇–C₆ um die Vierringbindung, welche die beiden Siebenringe verknüpft, beträgt –16.1 (**2a**) bzw. –19.8° (**1**). Im Fe(CO)₃-⁷⁾ bzw. NiBr₂-⁸⁾ Komplex von **1** sind dagegen beide Siebenringe in der gleichen Richtung vom Vierring weggebogen, damit das Metallatom mit seinen Liganden sich an den Vierring komplexieren kann.

Molekülkonformationen

Die Verbindung **2** kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen (Tab. 1), die das Molekül jeweils in unterschied-

Tab. 1. Kristallographische Daten von 1–3

	1	2a	2b	3	3
Chemische Formel	C ₂₀ H ₃₂ S ₂	C ₂₂ H ₃₆	C ₂₂ H ₃₆	C ₂₀ H ₃₆	C ₂₀ H ₃₆
Molmasse	336,6	300,5	300,5	276,5	276,5
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	C2/c	C2/c
Z	2	2	2	4	4
Dichte (ber.)(Mg./m ³)	1,18	1,08	1,10	0,98	1,02
Diffraktometer	Siemens AED	Siemens AED	Siemens AED	Nonius CAD4	Nonius CAD4
Gitterkonstanten (Å)					
a	14,925(4)	10,549(2)	11,619(1)	17,788(3)	17,530(3)
b	10,457(1)	9,043(2)	9,211(1)	9,295(1)	9,150(1)
c	6,397(4)	10,984(2)	10,575(1)	11,902(2)	11,769(2)
α°	101,11(2)	---	115,496(7)	---	---
β°	103,77(4)	114,89(1)	69,547(8)	106,93(1)	106,56(2)
γ°	90,86(2)	---	88,420(7)	---	---
Meßtemperatur	RT	RT	RT	RT	123 K
Meßbereich (sin Θ/λ Å ⁻¹)	0,66	0,66	0,66	0,66	1,15
unabhängige Reflexe	4615	2319	4535	2241	4813
beobachtete Reflexe	3111	1710	3015	1506	3184
R-Faktor	0,044	0,048	0,055	0,046	0,048

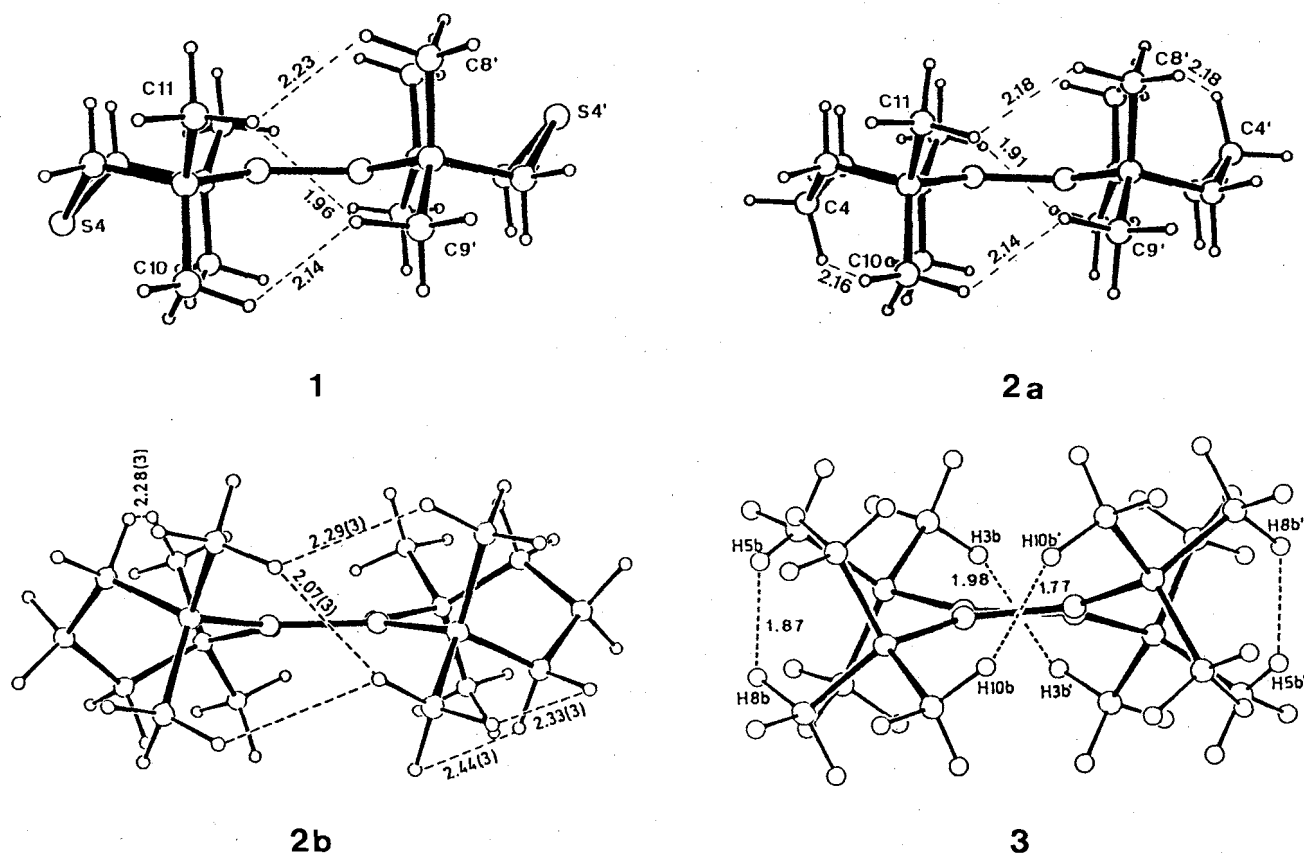


Abb. 1. Konformationen von 1–3 in seitlichen Projektionen. Einige kurze, intramolekulare H···H-Abstände (Å; teilweise gemittelt; Standardabweichungen 0,02–0,03 Å)

In der triklinen Modifikation **2b** ($P\bar{1}$; $Z = 2$; Tab. 1) liegt das Molekül auf einer unabhängigen Lage. Die Siebenringe nehmen jetzt eine Twistkonformation (Abb. 1) ein. Die Torsionswinkel haben im Mittel (D_2) die Werte $-16,0$, $-19,1$, $69,5$, $-43,6^\circ$. Die Molekularsymmetrie entspricht in guter Näherung D_2 (222). Das Molekül **2b** ist somit chiral. Der Cyclobutadienvierring ist nicht mehr planar, sondern ge-

ringförmig gefaltet mit einem Faltungswinkel von $176,9^\circ$. Die Torsionswinkel innerhalb des Vierrings belaufen sich auf $-2,0$ und $2,4^\circ$. Die bezüglich des Vierrings exocyclischen Torsionswinkel sind erheblich größer: zum Siebenring $-16,1^\circ$, zwischen den beiden Siebenringen $17,2^\circ$. Zusätzlich sind die Bindungen von den quartären C-Atomen zu den jeweiligen C-Atomen des Vierrings um durchschnittlich $5,1^\circ$

gegen die Ebene der drei benachbarten Vierringatome geneigt. Die quartären C-Atome weichen daher alternierend um 0.19 Å nach oben bzw. unten von der besten Ebene durch den Vierring ab.

Beide Konformationen **2a** und **2b** kommen offenbar in Lösung vor. Schließlich haben wir hier den sehr seltenen Fall gefunden, daß beide Konformationen aus der selben Lösung nebeneinander in zwei verschiedenen Modifikationen auskristallisieren.

Im Vergleich zu **2b** ist in **3** der Vierring noch stärker gefaltet: Faltungswinkel 170.2° ⁹⁾. Die quartären C-Atome der *tert*-Butylsubstituenten weichen alternierend um 0.37 Å nach oben und unten von der Ebene durch die Ringatome ab. Die Bindung vom Substituenten zum Ring ist um 7.5° gegen die Ebene der benachbarten Ringatome geneigt. Die endo- und exocyclischen Torsionswinkel des Vierrings betragen 6.9° , -7.0° und 28.1° , -28.1° . Die gemessene Torsion ist wesentlich geringer als sie berechnet wurde (17.9°

endocyclisch für die lange Vierringbindung)⁹⁾. Da die *tert*-Butylgruppen nicht mehr wie in **2b** durch CH_2 -Gruppen verbrückt sind, ist die chirale Vertwistung von **3**, bedingt durch die Abstoßung zwischen den *tert*-Butylsubstituenten, stärker ausgeprägt. Diese Geometrie bietet optimale Voraussetzungen für den Ringschluß zum Tetra-*tert*-butyltetrahedran^{4,10)}. Im Kristall (Tab. 1) liegt das Molekül **3** auf einer zweizähligen Achse (senkrecht zur langen Vierringbindung). Die Abweichungen von der molekularen D_2 -Symmetrie, wie sie auch einer theoretischen Berechnung zugrundeliegt⁹⁾, sind gering. Die *tert*-Butylgruppen von **3** ebenso wie die Methylgruppen bei **2** und **1** greifen wie Zahnräder ineinander (Abb. 1).

Im Derivat **4** werden die beiden äußeren *tert*-Butylgruppen innerhalb der Vierringebene von der mittleren *tert*-Butylgruppe weg in Richtung auf die sterisch anspruchslose Estergruppe um $4-6^\circ$ gebogen, so daß die ebene Anordnung des Vierrings nicht deformiert wird.

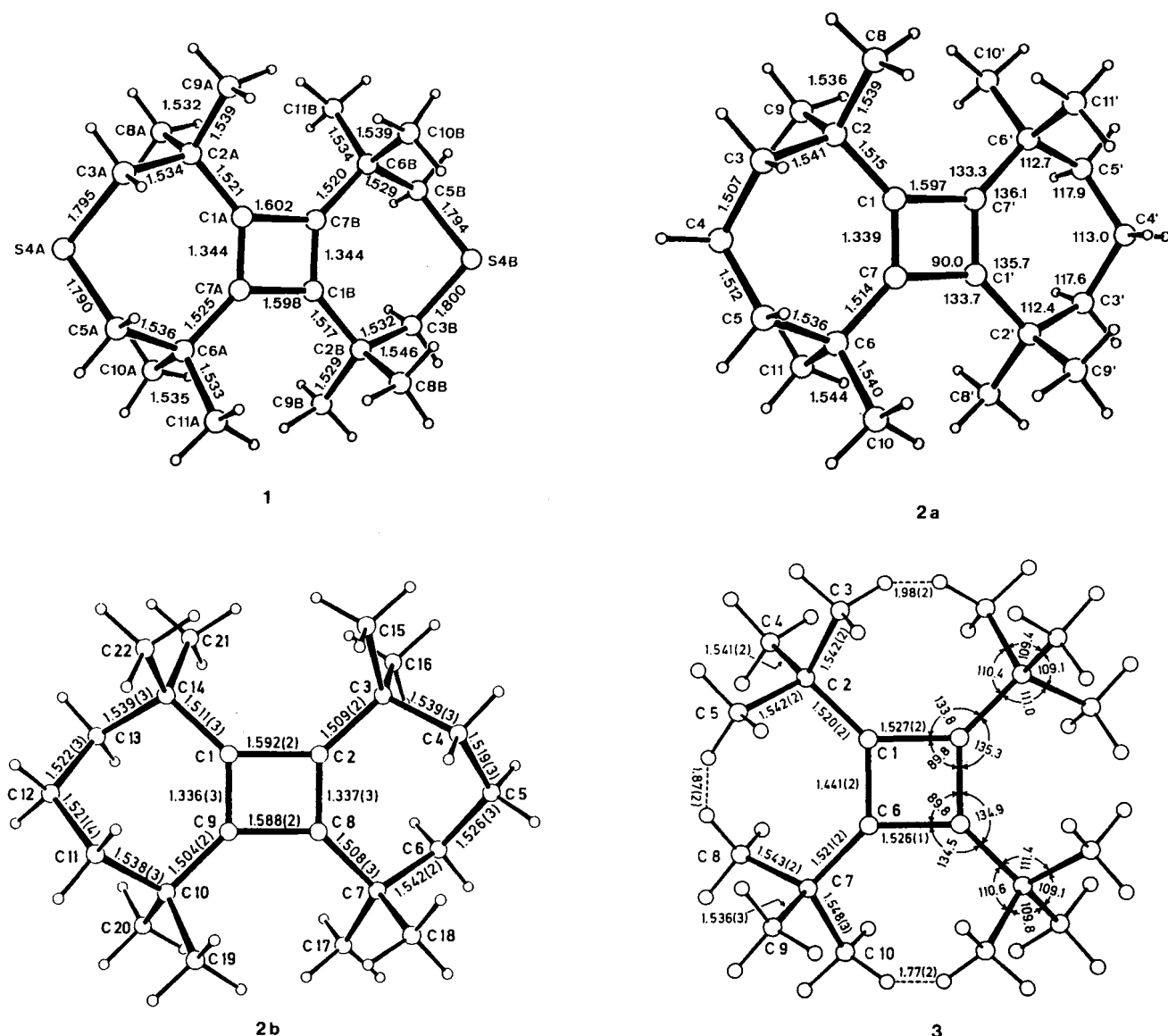


Abb. 2. Bindungslängen (Å) von **1**–**3** und Bindungswinkel von **2a** und **3**. Standardabweichungen 0.002–0.003 Å bzw. 0.01–0.02°. Werte für **3** bei 123 K

Bindungslängen und -winkel

Keiner der Vierringe von **1–4** zeigt eine quadratische Gestalt. In den Vierringen von **1** und **2** treten starke Unterschiede in den Bindungslängen auf. Die Bindungsabstände der Doppelbindungen sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang: **1**: 1.344 und 1.344, **2a**: 1.339; **2b**: 1.336 und 1.337 Å (Abb. 2). Sie entsprechen der üblichen Länge für eine C=C-Doppelbindung. Die C–C-Einfachbindungen sind jedoch mit Längen von **1**: 1.598 und 1.602, **2a**: 1.597, **2b**: 1.588 und 1.592 Å deutlich länger als der Standardwert (1.47–1.48 Å¹¹⁾ für C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindungen. Dies ist wohl in erster Linie auf die kurzen, abstoßenden H···H-Kontakte parallel zu diesen Bindungen zurückzuführen. Andererseits führen die meisten theoretischen Berechnungen am Cyclobutadien zu einer sehr langen Einfachbindung¹⁰⁾. Die kürzeren Werte in **3** (Abb. 2) sind durch Fehlordnungseffekte beeinträchtigt, die auch bei **4**⁶⁾ nicht auszuschließen sind. Vermutlich wird eine an sich lange Einfachbindung durch die intramolekularen Abstoßungseffekte in **1** und **2** noch zusätzlich gedehnt. In Richtung der Doppelbindung fehlen solche sterischen Abstoßungen völlig. Einige kurze H···H-Kontakte sind in Abb. 1 eingetragen. Die C–C-Einfachbindungen im Vierring sind in der Twistform **2b** geringfügig kürzer als in den Sesselformen **1** und **2a**, da die H···H-Abstände in der Twistform **2b** etwas länger und damit die abstoßenden Wechselwirkungen weniger ausgeprägt sind. Aufgrund der Werte für die Bindungslängen kann die Festlegung der C–C-Einfach- und der C=C-Doppelbindungen in den Vierringen von **1** und **2** eindeutig vorgenommen und eine valenzisomere Form ausgeschlossen werden. Die Mittelwerte der Bindungslängen vom Cyclobutadiensystem zu den quartären Kohlenstoffatomen (**1**: 1.521; **2a**: 1.514; **2b**: 1.508 Å) entsprechen dem Standardwert (1.50 bis 1.51 Å¹²⁾ für C(sp²)–C(sp³)-Einfachbindungen. Die Bindungen zwischen den Methylgruppen in den Siebenringen von **2** fallen wegen thermischer Schwingungseffekte zu kurz aus.

Die deutlichen Unterschiede 0.25–0.26 Å in den Längen der Vierringbindungen von **1** und **2** sind in der Raumtemperaturstruktur von **3** nicht mehr vorhanden. Die Bindungslängen von 1.467 und 1.484 Å¹³⁾ sind fast gleich lang, wenn gleich die Differenz signifikant ist (zehnfacher Wert der Standardabweichung). Zur Klärung dieser Diskrepanz haben wir Tieftemperaturmessungen bei 243 und 123 K vorgenommen^{5b)}. Während die Messung bei 243 K keine gravierende Änderung brachte, unterscheiden sich die Bindungslängen von 1.441 und 1.526 sowie 1.527 Å (Abb. 2) bei 123 K deutlich. Kraftfeldrechnungen und spektroskopische Befunde sprechen ebenfalls für eine deutlich nicht quadratische Struktur des Vierrings von **3**¹⁴⁾. Offenbar üben bei Raumtemperatur statische oder dynamische Fehlorderungserscheinungen von zwei um 90° innerhalb der molekularen Ebene verdrehten Molekülen^{5b,14)} äquilibrierende Effekte auf den Vierring von **3** aus, die auch bei 123 K nicht ganz ausgeschlossen werden können, da die Bindungsalternanz auch in diesem Fall noch deutlich geringer ist als bei **1** und **2** sowie insbesondere beim vergleichbaren **4** (1.376, 1.406, 1.506 und 1.547 Å)⁶⁾, wenn auch bei dieser Verbindung die Absto-

ßungseffekte geringer sind. Nach einer neuesten, detaillierten Untersuchung der thermischen Schwingung der Atome und der Fehlordnung von **3** bei 110 K beträgt ihr Anteil bei dieser Temperatur 15–30%¹⁵⁾. Die theoretisch berechnete⁹⁾ starke Alternanz der Bindungslängen in **3** ist auf eine Überbewertung der Konformationsänderung (siehe oben) zurückzuführen.

Die Vierringe sämtlicher Cyclobutadienderivate **1–4**, deren Bindungssystem elektronisch nicht beeinflusst wird, besitzen demnach eindeutig eine nicht-quadratische Struktur. Auch für das unsubstituierte Cyclobutadien gibt es gegenwärtig keine Hinweise gegen eine solche Form¹⁰⁾. Die nicht-quadratische Ringgeometrie kann deshalb als eine Eigenschaft des Bindungssystems in diesem [4n]Annulen angesehen werden.

Tab. 2. Bindungswinkel von **1** und **2b** (°)

Bindungswinkel von 1			
C1A - C2A - C3A	113.2(1)	C1B - C2B - C3B	113.9(2)
C1A - C7A - C6A	137.1(2)	C1B - C7B - C6B	136.8(2)
C1A - C2A - C8A	109.1(2)	C1B - C2B - C8B	112.0(2)
C1A - C2A - C9A	112.0(2)	C1B - C2B - C9B	108.6(2)
C1A - C7A - C1'A	89.8(1)	C1B - C7B - C1'B	89.8(1)
C1A - C7'A - C1'A	89.8(1)	C1B - C7'B - C1'B	89.8(1)
C1A - C7'A - C6'A	132.1(1)	C1B - C7'B - C6'B	132.6(1)
C2A - C3A - S4A	118.0(2)	C2B - C3B - S4B	118.4(2)
C2A - C1A - C7A	136.8(2)	C2B - C1B - C7B	137.0(2)
C2A - C1A - C7'A	132.2(1)	C2B - C1B - C7'B	131.7(1)
C3A - S4A - C5A	97.7(1)	C3B - S4B - C5B	97.1(1)
C3A - C2A - C8A	108.9(2)	C3B - C2B - C8B	102.5(2)
C3A - C2A - C9A	103.0(2)	C3B - C2B - C9B	108.8(2)
S4A - C5A - C6A	117.9(1)	S4B - C5B - C6B	118.2(2)
C5A - C6A - C7A	113.8(1)	C5B - C6B - C7B	112.7(1)
C5A - C6A - C10A	108.6(2)	C5B - C6B - C10B	103.5(2)
C5A - C6A - C11A	103.0(2)	C5B - C6B - C11B	108.3(2)
C6A - C7A - C1'A	132.1(1)	C6B - C7B - C1'B	132.6(1)
C7A - C6A - C10A	108.5(2)	C7B - C6B - C10B	112.4(2)
C7A - C6A - C11A	112.3(2)	C7B - C6B - C11B	109.5(2)
C7A - C1'A - C2'A	132.2(1)	C7B - C1'B - C2'B	131.7(1)
C7A - C1A - C7'A	90.2(1)	C7B - C1B - C7'B	90.2(1)
C7A - C1'A - C7'A	90.2(1)	C7B - C1'B - C7'B	90.2(1)
C8A - C2A - C9A	110.5(2)	C8B - C2B - C9B	111.0(2)
C10A - C6A - C11A	110.5(2)	C10B - C6B - C11B	110.4(2)
Bindungswinkel von 2b			
C2 - C1 - C9	89.8 (1)	C9 - C10 - C19	109.5 (2)
C2 - C1 - C14	136.7 (1)	C9 - C10 - C20	112.7 (1)
C9 - C1 - C14	133.0 (1)	C11 - C10 - C19	106.2 (1)
C1 - C2 - C3	136.4 (2)	C11 - C10 - C20	111.0 (2)
C1 - C2 - C8	90.0 (1)	C19 - C10 - C20	108.9 (2)
C3 - C2 - C8	133.1 (2)	C10 - C11 - C12	118.5 (2)
C2 - C3 - C4	108.4 (2)	C12 - C13 - C14	118.9 (2)
C2 - C3 - C15	109.8 (1)	C12 - C13 - C14	118.9 (2)
C2 - C3 - C16	112.6 (2)	C1 - C14 - C13	108.3 (2)
C4 - C3 - C15	106.0 (2)	C1 - C14 - C21	109.5 (1)
C4 - C3 - C16	110.7 (1)	C1 - C14 - C22	112.7 (2)
C15 - C3 - C16	109.0 (2)	C13 - C14 - C21	106.3 (2)
C3 - C4 - C5	118.3 (2)	C13 - C14 - C22	110.6 (1)
C4 - C5 - C6	118.0 (2)	C21 - C14 - C22	109.2 (2)
C5 - C6 - C7	118.7 (1)	C2 - C8 - C7	133.2 (1)
C6 - C7 - C8	108.3 (2)	C2 - C8 - C9	90.0 (1)
C6 - C7 - C17	106.2 (1)	C7 - C8 - C9	136.4 (1)
C6 - C7 - C18	110.5 (2)	C1 - C9 - C8	90.2 (1)
C8 - C7 - C17	109.8 (2)	C1 - C9 - C10	133.3 (2)
C8 - C7 - C18	112.8 (1)	C8 - C9 - C10	136.2 (2)
C17 - C7 - C18	109.1 (2)	C9 - C10 - C11	108.3 (2)

Die Bindungswinkel (Tab. 2; Abb. 2) innerhalb der Vierringe **1–4** betragen 90°. In Abhängigkeit von der Konformation des Siebenringes sind die Winkel der Bindungen vom Vierring zum quartären C-Atom mit der Doppelbindung größer bzw. kleiner als mit der Einfachbindung (**1**: 136.9°/

132.2°; **2a**: 135.9°/133.5° bzw. **2b**: 133.2°/136.4°). In **3** sind diese Winkel praktisch gleich groß (135.1°/134.2° bei 123 K). Die Methylgruppen in **1** und **2** sind auf Grund der abstoßenden Wechselwirkungen zurückgebogen, so daß die Winkel zum Vierring hin größer sind als auf der Gegenseite (Tab. 2; Abb. 2).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn H. Rodewald für seine Mitarbeit bei den Röntgenmessungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche gelb bis orangerot gefärbten Einkristalle **1–3** mußten zur Vermessung in Glaskapillaren unter Stickstoff eingeschlossen werden, da die Substanzen extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff waren. Die Intensitätsmessungen wurden auf automatischen Diffraktometern mit Mo-K_α-Strahlung (1: Differenzfilter; 2–3 Gra-

Tab. 3. Atomkoordinaten (10⁵) und thermische Parameter (× 10⁴ Å²) von **1–3**.

1–2 bei RT, **3** bei 123 K. $U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^4 [\text{Å}^2]$
1				
C1A	6315(11)	-2325(16)	9163(27)	270(7)
C2A	15143(12)	-3999(17)	25836(30)	341(8)
C3A	18952(13)	-17494(20)	20861(41)	456(10)
S4A	11731(4)	-31575(5)	19967(10)	490(3)
C5A	5120(15)	-33307(19)	-7827(35)	424(9)
C6A	-3139(12)	-24786(16)	-12370(29)	317(7)
C7A	-541(11)	-10163(16)	-5284(26)	268(7)
C8A	13257(18)	-1825(25)	48731(36)	503(11)
C9A	23165(14)	5365(23)	25664(45)	480(11)
C10A	-10200(15)	-28286(22)	-75(40)	431(10)
C11A	-7047(19)	-28988(23)	-37269(37)	448(11)
C1B	55175(11)	48080(16)	12950(27)	271(7)
C2B	63953(12)	46627(18)	29835(30)	366(8)
C3B	63687(19)	34370(21)	39553(39)	547(11)
S4B	61813(4)	18685(5)	21136(11)	604(3)
C5B	49469(16)	18731(19)	12265(36)	446(10)
C6B	45390(12)	25638(16)	-6525(28)	322(8)
C7B	48214(11)	40161(15)	-955(27)	268(7)
C8B	65650(17)	57731(23)	50433(36)	478(10)
C9B	72068(16)	46226(27)	19004(48)	584(13)
C10B	34894(15)	22936(23)	-10420(41)	478(10)
C11B	48662(19)	19161(23)	-26816(39)	486(11)
2a				
C1	8995(12)	6498(13)	3461(11)	340(5)
C2	20588(14)	17900(14)	7999(13)	536(6)
C3	33533(16)	12562(20)	6143(17)	582(8)
C4	31296(17)	6725(20)	-7467(17)	611(9)
C5	26772(17)	-9293(19)	-9517(18)	593(9)
C6	11239(12)	-12713(15)	-13702(13)	453(7)
C7	5438(12)	-5146(13)	-4840(11)	341(5)
C8	15134(20)	32161(18)	-202(20)	623(9)
C9	25903(20)	21318(22)	23042(16)	647(10)
C10	2914(22)	-7595(24)	-28305(15)	635(10)
C11	10379(22)	-29700(17)	-12892(19)	612(9)
2b				
C1	24594(14)	59382(18)	58564(16)	315(10)
C2	24920(14)	49290(17)	41817(16)	314(10)
C3	23487(15)	32272(18)	32211(18)	371(11)
C4	17827(18)	33186(24)	21346(20)	446(13)
C5	25928(21)	36371(26)	8398(21)	544(12)
C6	33684(19)	49536(24)	11943(20)	481(13)
C7	27491(15)	66027(20)	26733(17)	369(11)
C8	25339(14)	62887(18)	40170(16)	311(10)
C9	24490(14)	73086(18)	57102(16)	306(10)
C10	22744(15)	90943(18)	68033(17)	359(11)
C11	16270(19)	93387(23)	84430(19)	473(13)
C12	23706(22)	86149(25)	90445(21)	561(16)
C13	31534(19)	68719(23)	79890(21)	479(14)
C14	25818(16)	55457(19)	70578(18)	383(12)
C15	13923(21)	26610(26)	42458(26)	534(16)
C16	35981(20)	19542(24)	23160(25)	544(16)
C17	36946(20)	77241(26)	26045(24)	509(15)
C18	15332(20)	73897(27)	27367(24)	512(15)
C19	13664(21)	101505(24)	66106(25)	519(15)
C20	35162(20)	96949(25)	65651(25)	500(15)
C21	35230(22)	39073(25)	62761(27)	560(17)
C22	13201(21)	54398(31)	81180(25)	561(15)
3				
C1	4320(7)	18762(14)	28846(10)	173(2)
C2	10795(7)	30350(15)	32090(10)	186(2)
C3	9269(12)	42276(22)	22440(15)	286(4)
C4	11415(10)	37487(17)	44178(12)	233(3)
C5	18953(9)	23863(23)	32290(17)	270(3)
C6	4116(7)	3043(13)	29490(10)	167(2)
C7	9255(7)	-8502(13)	37383(10)	185(2)
C8	13677(14)	-2213(25)	49655(14)	300(5)
C9	15350(11)	-15138(22)	31730(16)	291(4)
C10	4013(14)	-20767(22)	40268(18)	306(5)

phit Monochromator, ω-2θ-Abtastung) vorgenommen (Tab. 1). LP-Korrekturen wurden vorgenommen, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet außer bei der Tieftemperaturmessung (123 K) von **3**. Die Struktur von **1** wurde mit der Patterson-Schweratom-Methode gelöst, weil die direkten Methoden wegen der pseudozentrierten Anordnung der beiden unabhängigen Moleküle versagten, die sich in ihrer Orientierung nur wenig unterscheiden. Die übrigen Strukturen wurden mit direkten Methoden (MULTAN¹⁶) gelöst. Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte in der Vollmatrix-Technik nach F² (C und S anisotrop, H isotrop). Mit den Tieftemperaturmeßdaten von **3** haben wir eine Hochwinkelverfeinerung durchgeführt. Zunächst wurden sämtliche Parameter mit 2231 beobachteten Reflexen ($I > 3\sigma(I)$) bis $\sin\Theta/\lambda = 0.75 \text{ Å}^{-1}$ verfeinert (Verfeinerung I). Daran schloß sich eine Verfeinerung (II) der C-Atome mit 953 beobachteten Reflexen des Winkelbereichs $0.75-1.15 \text{ Å}^{-1}$ für $\sin\Theta/\lambda$ an. Abschließend (Verfeinerung III) wurde nur der Skalenfaktor mit allen 3184 beobachteten Reflexen des gesamten Datensatzes verfeinert. Weitere Details der Messung und Verfeinerung stehen in Tab. 1. Die Atomkoordinaten enthält Tab. 3¹⁷.

CAS-Registry-Nummern

1: 40219-42-9 / **2**: 72931-47-6 / **3**: 66809-05-0

- ^{1a)} Übersicht: M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967. — ^{1b)} G. Maier, *Angew. Chem.* **86** (1974) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 425. — ^{1c)} T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **36** (1980) 343. — ^{1d)} D. Lloyd, *Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* **84** (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 932; A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 431.
- H. Irngartinger, R. Rodewald, *Angew. Chem.* **86** (1974) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 740.
- G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **90** (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520; G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3965.
- ^{5a)} 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. — ^{5b)} H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **95** (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 403.
- L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1973.
- H. Irngartinger, H. Kimling, A. Krebs und R. Mäusbacher, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2571.
- H.-J. Schmitt, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2558.
- A. Schweig, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4742.
- H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* **96** (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 993.
- D. R. Lide jr., *Tetrahedron* **17** (1962) 125.
- L. E. Sutton, *Interatomic Distances*, Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965.
- Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf eine zweite Messung, durchgeführt bei Raumtemperatur mit einem anderen Diffraktometer. Die erste Messung^{5a)} ergab innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Ergebnisse: 1.464(2) und 1.483(2) Å^{5a)}.
- O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 402.
- J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, M. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.*, zur Publikation akzeptiert.
- G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52743 für **1–2**, CSD-50369 für **3**, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.