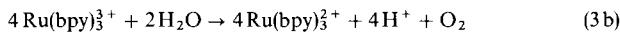


Auch die Reduktion von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(III) durch Wasser nach



kann von Redoxkatalysatoren wie PtO_2 oder IrO_2 gefördert werden. Reaktion (3b) läuft in verdünnter Schwefelsäure bei $\text{pH} = 1$ in Gegenwart von PtO_2 innerhalb von 3 h quantitativ ab, während Ru(bpy)_3^{3+} unter diesen Bedingungen in katalysatorfreier Lösung^[9] praktisch stabil ist.

Das letzgenannte Resultat ist besonders wichtig, weil Ru(bpy)_3^{2+} in einer photoinduzierten Redoxreaktion unter Wasserstoffentwicklung zu Ru(bpy)_3^{3+} oxidiert werden kann^[4, 5]. In einem solchen System erscheint die periodische Produktion von H_2 und O_2 aus Wasser durch Belichtung durchführbar.

Eingegangen am 14. September 1978 [Z 77]

CAS-Registry-Nummern:
 O_2 : 7782-44-7 / H_2O : 7732-19-5 / $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$: 13590-82-4.

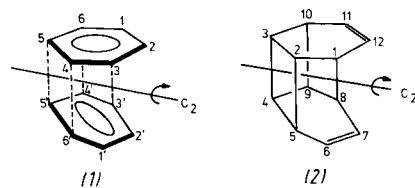
- [1] G. Porter, M. D. Archer, *Interdiscip. Sci. Rev.* 1, 119 (1976); M. Calvin, *Photochem. Photobiol.* 23, 425 (1976).
- [2] M. Grätzel in K. L. Mittal: *Micellization, Solubilization and Microemulsions*. Plenum Press, New York 1977, Vol. 2, S. 531.
- [3] B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 238, 620 (1977).
- [4] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Nouveau J. Chim.* 1, 449 (1977).
- [5] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [6] L. J. Heidt, A. F. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2135 (1954).
- [7] L. A. Blatz, *Anal. Chem.* 33, 249 (1961).
- [8] F. Dee, L. Eltre: *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. Wiley-Interscience, New York 1969, Vol. 9, S. 273.
- [9] C. Creutz, N. Sutin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 72, 2858 (1975).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,5}.0^{3,10}.0^{4,9}]dodeca-6,11-dien, ein o,o':o,p'-dimeres Benzol^[**]

Von Hans-Dieter Martin und Peter Pföhler^[*]

Benzol-Dimere interessieren, weil ihr thermischer Zerfall in Benzol bereits in den Übergangszuständen die aromatische Resonanz teilweise wirksam werden läßt. Außerdem bieten sich diese $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer vergleichsweise starren Gerüste für das Studium intramolekularer π, π - und π, σ -Wechselwirkungen an. Wir berichten hier über Synthese, Thermolysekinetik und intramolekulare Wechselwirkungen des vierfach überbrückten Benzol-Dimers (2)^[1], von dem a priori erwartet werden konnte, daß es thermisch stabiler als o,o'- und o,p'-Dibenzol^[2] ist.

Die Beziehung von (2) zu Benzol wird schematisch durch (1) ausgedrückt, das auch die C_2 -Symmetrie verdeutlicht.

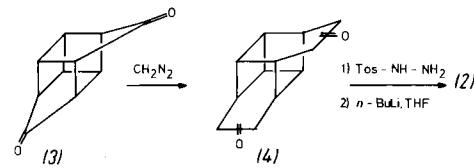


Aus Bishomocubandion (3) wird mit Diazomethan ein Gemisch der homologisierten Diketone (4) erhalten^[3]. Umset-

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. P. Pföhler
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Kleine Ringe, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter für die Aufnahme des PE-Spektrums von (2). – 28. Mitteilung: H.-D. Martin, B. Heiser, M. Kunze, *Angew. Chem.* 90, 735 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 693 (1978).

zung mit Tosylhydrazin in Tetrahydrofuran führt zu den isomeren Hydrazonen. Aus diesem Gemisch entsteht mit *n*-Butyllithium in THF bei Raumtemperatur in 22 % Ausbeute das Dien (2), das durch Destillation und anschließende gaschromatographische Trennung rein erhalten wurde. (2) ist eine farblose, etwas lufempfindliche Flüssigkeit von wenig charakteristischem Geruch^[4].



Die beim Elektronenbeschuß dominierende Fragmentierung zu Benzol^[4] wird auch bei der Thermolyse beobachtet. Nach 2 h Erhitzen in Hexachlorbutadien auf 190°C ist (2) quantitativ in Benzol zerfallen. Die Kinetik der unimolekularen Reaktion wurde in Mesitylen gemessen (Tabelle 1).

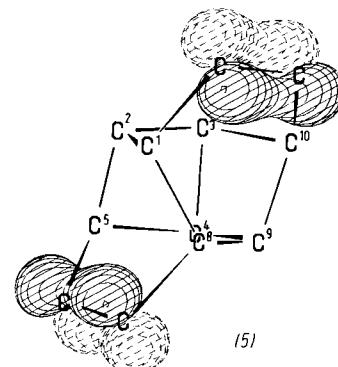
Tabelle 1. Zerfall von (2) in Mesitylen.

T [°C]	$10^5 \cdot k [\text{s}^{-1}]$	E_a	log A
160.1	2.8	$36.9 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ $154.2 \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$	14.1 ± 0.2
166.7	5.4		
169.5	6.9		
172.2	8.9		
179.7	18.4		
185.3	29.2		

Die Aktivierungsenergie von 36.9 kcal/mol liegt etwa in der Größenordnung wie die Werte für Basketen (29.7 kcal/mol)^[5a] und Homobasketen (35.3 kcal/mol)^[5b]. Die Thermoreaktion könnte über eine [4+2]-Cycloreversion zum o,o'-Dibenzol und dessen [2+2]-Fragmentierung zu Benzol verlaufen.

Die formal nicht-konjugierten Doppelbindungen in (2) können zu dem Schluß verleiten, daß zwischen ihnen keine Wechselwirkung besteht. Dies ist jedoch nicht richtig. Zwar läßt die Topologie eine direkte π -Überlappung (Homokonjugation) nicht zu, doch sind beträchtliche hyperkonjugative Effekte zu erwarten. Als Transmittoren können prinzipiell die 1,8- σ -Bindung oder der Bicyclo[2.2.0]hexan-Teil (C-Atome 2,4,5,9,10,3) dienen, wobei die letztere Möglichkeit ohne Präzedenz wäre. CNDO/S-Rechnungen^[6] sagen eine Sequenz $\pi_s(\text{HOMO}, \varepsilon = -9.09 \text{ eV}) > \pi_A$ (dritthöchstes besetztes MO, $\varepsilon = -9.76 \text{ eV}$) voraus. Die Aufspaltung von 0.7 eV wird durch σ, π -Wechselwirkung von π_s mit $\sigma(1,8)$ und mit der Bicyclo[2.2.0]hexan-Einheit verursacht.

An der perspektivisch korrekten Konstitutionsformel (5)^[7], die auch die π -Elektronendichten des π_s -HOMOs enthält, läßt sich erkennen, daß sowohl die 1,8- σ -Bindung als auch die Vierringbindungen 5,4 und 10,3 für eine σ, π -Wechselwirkung in Frage kommen. Diese Modellbetrachtungen werden durch das Experiment bestätigt. Im Photoelektronenspektrum



von (2) wird $IP_{1,v} = 8.30 \text{ eV}$ und $IP_{2,v} = 9.35 \text{ eV}$ gemessen; die zweite Bande ist mehr als dreimal so intensiv wie die erste. Da Basketen^[8] $IP_{1,v} = 8.97 \text{ eV}$ aufweist und der induktive Einfluß einer zusätzlichen Vinylengruppe auf $IP_{1,v}$ [(2) ist als vinyloges Basketen aufzufassen] vernachlässigbar ist^[9], kann man eine „through bond“-Wechselwirkung vom oben erwähnten Typ für die Erniedrigung des $IP_{1,v}$ um $\Delta IP \approx 0.7 \text{ eV}$ verantwortlich machen.

Eingegangen am 1. August 1978 [Z 78]

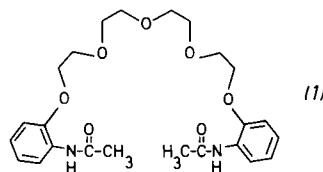
- [1] Für diese bisvinylogen Cubane wird die Bezeichnung Ansaradiene (ansa, lat. = Henkel; sari, neogr. = Würfel) vorgeschlagen. (2) (Punktgruppe C_2) ist somit das C_2 -Ansaradien, im Unterschied zu den C_{2v} - und D_{2h} -Isomeren.
- [2] W. Grimme, E. Schneider, Angew. Chem. 89, 754 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 717 (1977), zit. Lit.
- [3] K. Hirao, E. Abe, O. Yonemitsu, Tetrahedron Lett. 1975, 4131.
- [4] $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): $\delta = 2.11$ (mc; 4H; 1-H, 3-H, 4-H, 8-H), 2.53 (m; 2H; 2-H, 9-H), 3.40 (m; 2H; 5-H, 10-H), 5.94 (,t'; 2H; 6-H, 11-H), 6.34 (,,t''; 2H; 7-H, 12-H). – MS (70 eV): $m/e = 156$ (1 %, M^+), 78 (100 %, $M - \text{C}_6\text{H}_6$). – IR: 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).
- [5] a) H. H. Westberg, E. N. Cain, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 91, 7512 (1969); b) W. Mauer, W. Grimme, Tetrahedron Lett. 1976, 1835.
- [6] H. H. Jaffé, Acc. Chem. Res. 2, 136 (1969).
- [7] W. L. Jorgensen, Quantum Chemistry Program Exchange 10, 340 (1977).
- [8] R. J. Boyd, J.-C. G. Bünzli, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 98, 2398 (1976).
- [9] Vgl. 1,3-Cycloheptadien → Bicyclo[4.2.1]nonatrien: P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).

Umwicklung von Na^+ -Ionen durch offenkettige Donormoleküle

Von Jean Grandjean, Pierre Laszlo, Fritz Vögtle und Heinz Sieger^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Donormoleküle wie der siebenzähnige „nichtcyclische Kronenether“ (1) koordinieren Alkali- und Erdalkalimetallkationen^[1]. Die Bildung von definierten kristallinen Komplexen – z. B. des 1:1-Komplexes von (1)^[2a] mit KSCN ^[2b] – sagt jedoch nicht unbedingt etwas über die Größe der Komplexbildungskonstanten (K_f)^[2b, 3] aus. Während geladene Liganden mit Metallionen des A-Typs entropie-getrieben reagieren, wechselwirken ungeladene Liganden mit den weichen Metallionen des B-Typs vorzugsweise enthalpie-getrieben^[3]. Zu klären war daher auch, auf welche Weise ungeladene offenkettige Liganden wie (1) mit unpolarisierbaren A-Typ-Metallen reagieren. Wir berichten über die Bestimmung der thermodynamischen Parameter für die Komplexbildung von (1) mit dem Natriumkation durch ^{23}Na -NMR-Spektroskopie^[4].



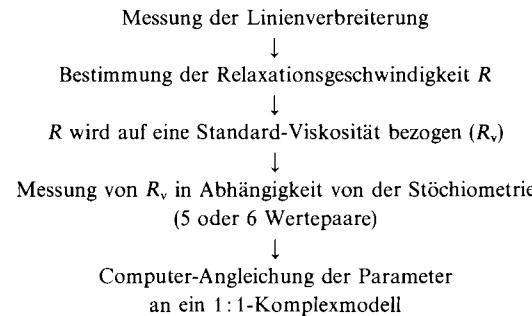
Der zwei Carbonsäureamid-Gruppen enthaltende Ligand (1) behauptet sich in Konkurrenz zu dem als Lösungsmittel gewählten, ebenfalls koordinationsfähigen Pyridin. Zur ^{23}Na -

[*] Dr. J. Grandjean, Prof. Dr. P. Laszlo [+] Institut de Chimie Organique (B6), Université de Liège Sart-Tilman par B-4000 Liège I (Belgien)

Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. H. Sieger Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[+] Korrespondenzautor.

NMR-Messung wurden (1) und wasserfreies NaClO_4 zusammen in wasserfreiem Pyridin^[5] gelöst. Die Korrelationszeiten sind hinreichend klein: Die NMR-Signale haben Lorentz-Form, und ihre Halbwertsbreiten sind umgekehrt proportional zur Temperatur^[6]. K_f wurde nach folgendem Verfahren^[4, 6, 7] bestimmt:



Für den letzten Schritt wurden zwei Methoden (A und B) angewendet, die in Abbildung 1 und Tabelle 1 verdeutlicht werden.

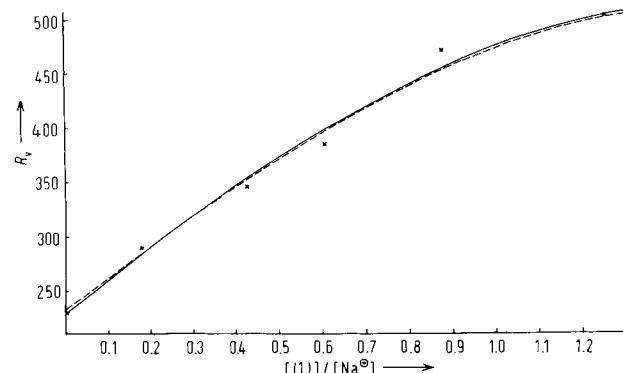


Abb. 1. R_v wird gegen $[(1)]/[\text{Na}^+]$ aufgetragen ($32^\circ\text{C} = 305.2 \text{ K}$); die durchgezogene Linie (Methode A) ist die Kurve für die Anpassung von R_v für alle fünf experimentellen Werte (x), welche sich aus der Iteration des K_f -Wertes und des Extremwertes der Relaxation im Komplex aus (1) und Na^+ ergeben [Gleichung (2) in [6a]]. Die gestrichelte Linie (Methode B) entspricht der Simplex-Orientierung [8a] mit der Gleichung von Live und Chan [8b], wobei K_f sowie R_v^B und R_v^F die Relaxationsgeschwindigkeiten für gebundenes bzw. freies Na^+ , gleichzeitig iteriert werden.

Tabelle 1. Komplexbildungskonstante K_f und Extremwerte der Relaxationsgeschwindigkeit für freies (R_v^F) und gebundenes (R_v^B) Na^+ nach Methode A und Methode B.

T [K]	R_v^F		R_v^B		K_f [1 mol^{-1}]	
	A	B	A	B	A	B
279.0	229	223	848	861	750	749
290.5	229	226	691	691	240	241
305.0	229	232.5	575	565.5	75	77.5
321.5		195		600		12.2

(1) bildet mit NaClO_4 in Pyridin einen starken Komplex mit einer Komplexbildungskonstante K_f im Bereich von 10^3 bis 10^4 mol^{-1} im Temperaturbereich von 5 bis 50°C . Aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit von K_f folgt:

$$\Delta H_f^0 = -17 \text{ kcal mol}^{-1} (-71 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta S_f^0 = -48 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (-201 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

Normalerweise findet man in Lösungsmitteln wie H_2O oder CH_3OH für die Aufnahme von Na^+ in den vorgeformten Hohlraum cyclischer natürlicher und synthetischer Ionophore nur schwach negative Entropiewerte (ca. -10 bis $-50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[10]. Es ist unwahrscheinlich, daß der beobachtete große Unterschied der Komplexbildungsentropien nur auf dem Wech-