

- [1] J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc.* 1962, 837.  
 [2] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 551.  
 [3] E. U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 553.  
 [4] J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1034.  
 [5] G. Nagorsen, H. Meyer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1034.  
 [8] Die kürzlich mitgeteilte Kristallstruktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan ist ähnlich enttäuschend (Mittelwert  $\angle \text{O-Si-O}$  106.9°, Bereich 98.3–116.3°) [9].  
 [9] D. Schomburg, *Angew. Chem.* 95 (1983) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 65.

## **$(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2$ , eine polymere Organolithiumverbindung mit kubischen $\text{Li}_4\text{C}_4$ -Struktureinheiten\*\***

Von Bernd Schubert und Erwin Weiss\*

Für systematische Untersuchungen zur Struktur von Organolithiumverbindungen stellten wir einige Phenylethynyllithium-Verbindungen mit zusätzlichen Diaminliganden her:  $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_2\text{tmhda}]$ ,  $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_2\text{tmpda}]$  1 und  $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2]$  2 (tmhda: *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin,  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ; tmpda: *N,N,N',N'*-Tetramethylpropandiamin,  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ ; tmhda: *N,N,N',N'*-Tetramethylhexandiamin,  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_2$ ).

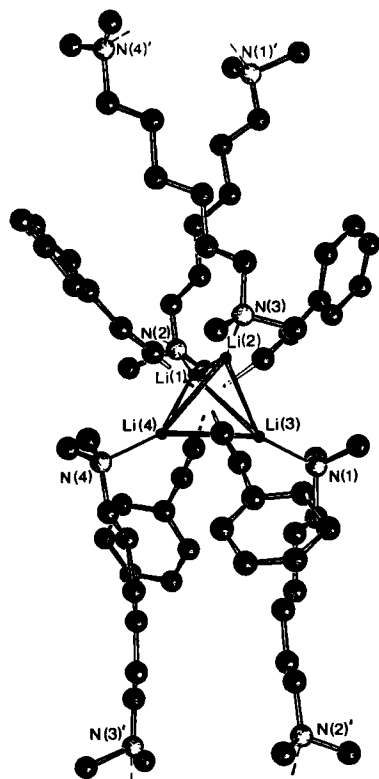


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von 2 im Kristall. Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 1574.7(9)$ ,  $b = 1563.9(9)$ ,  $c = 2140.3(8)$  pm,  $\beta = 102.87(4)^\circ$ ,  $\rho = 1.004$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Lösung mit Direktmethoden (MULTAN 78), Verfeinerung (SHEL X) bis  $R = 0.092$  mit 1515 Reflexen (anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt). Wichtigste Abstände (pm, Mittelwerte): Li–Li 272(2), Li–C 220(1), Li–N 211(2), C=C 124(2) [6].

[\*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. B. Schubert  
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 30. Mitteilung: [1].

Die Länge des Diaminliganden hat offensichtlich großen Einfluß auf Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen. So ist 1 ein Dimer mit zwei Phenylethynyl-Brücken<sup>[1]</sup>, isostrukturell der Phenylverbindung  $[(\text{PhLi})\text{-tmhda}]_2$ <sup>[2]</sup>.

Das längerkettige Diamin tmhda lagert sich an  $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$  unter Bildung der 1:2-Verbindung 2 an. Überraschenderweise ergab die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1), daß 2 verzerrte kubische  $\text{Li}_4\text{C}_4$ -Einheiten ähnlich wie in  $[(\text{CH}_3\text{Li})_4]$  und  $[(\text{CH}_3\text{Li})_4(\text{tmhda})_2]$  3<sup>[4]</sup> enthält. Strukturell analog sind die  $\text{Li}_4\text{O}_4$ -Einheiten in Li-Enolaten<sup>[5]</sup>. Benachbarte  $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4$ -Einheiten in 2 sind jeweils durch Paare von tmhda-Liganden verbunden, wodurch hochpolymere Stränge mit helixartigem Aufbau entstehen. In 3 verknüpft tmhda die  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten in anderer Weise unter Bildung einer Raumnetzstruktur.

Eingegangen am 1. Februar,  
 in veränderter Fassung am 24. März 1983 [Z 262]  
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 703–709

- [1] B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.*, im Druck.  
 [2] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.  
 [4] H. Köster, D. Thönnies, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 1.  
 [5] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.  
 [6] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50359, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## **Das Kation Di- $\mu$ -oxo-*trans*-dioxo-bis(1,4,7-triazacyclononan)molybdän(v)(Mo–Mo) und seine säurekatalysierte *cis*-Isomerisierung\*\***

Von Karl Wiegardt\*, Manfred Hahn, Wolfgang Swiridoff und Johannes Weiss

Zweikernige Molybdän(v)-Komplexe mit dem zentralen Strukturelement Di- $\mu$ -oxo-dioxo-bis(molybdän(v)),  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ , sind diamagnetisch; ihr kurzer MoMo-Abstand (254–258 pm) wird als Metall-Metall-Einfachbindung interpretiert<sup>[1a–d, f]</sup>. Der  $\text{Mo}_2\text{O}_2$ -Vierring ist immer gewellt, und die beiden terminalen Oxogruppen befinden sich immer in *cis*-Stellung<sup>[1a–d, f]</sup>. Diese Anordnung ist offenbar thermodynamisch am stabilsten; eine Struktur mit *trans*-Oxogruppen wurde bisher nicht beobachtet.

Wir berichten nun über Herstellung und Struktur des ersten  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ -Komplexes mit *trans*-Oxogruppen sowie dessen irreversible, säurekatalysierte Umwandlung in die stabile *cis*-Form.

Die Hydrolyse des monomeren, paramagnetischen Komplexes 1 in wäßriger,  $\text{NaHCO}_3$ -haltiger Lösung führt zum grünen, diamagnetischen, zweikernigen Kation 2. Nach Zugabe von NaI wird das kristalline Iodid 2·2I erhalten. Die Umsetzung wäßriger Lösungen von 2 mit verdünnter Perchlorsäure unter Argon ergibt kirschrote Lösungen, aus denen mit NaI rotes, diamagnetisches 3·2I gefällt werden kann. In wäßriger Lösung reagiert 3 säurekatalysiert zu 4, einem gelben, diamagnetischen, zweikernigen  $\mu$ -Oxokomplex von Molybdän(v) (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. K. Wiegardt, M. Hahn  
 Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität  
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1  
 Prof. Dr. J. Weiss, W. Swiridoff  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

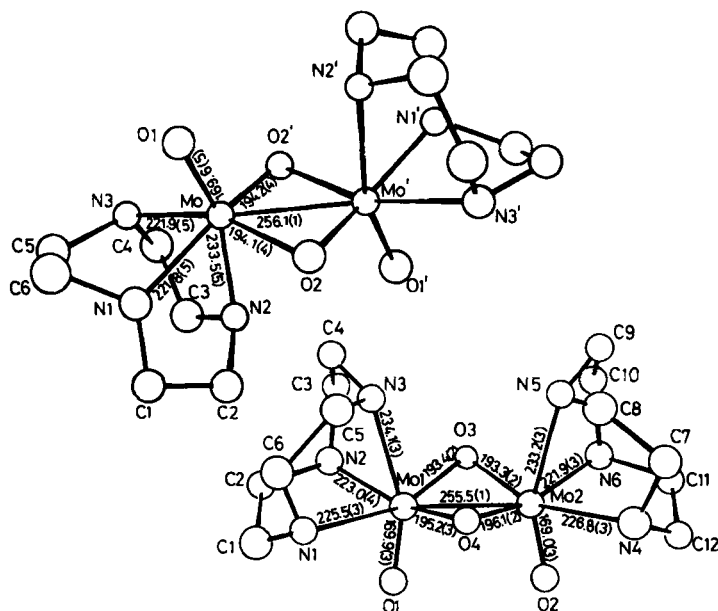


Fig. 1. oben: Struktur des Kations in 3·2H<sub>2</sub>O. P2<sub>1</sub>/c; *a* = 687.7(3), *b* = 1152.8(4), *c* = 1470.9(7) pm,  $\beta$  = 90.77(3)°, *Z* = 2, *R* = 0.06 (3686 beobachtete Reflexe). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo–O2–Mo' 82.6(2), O2–Mo–O2' 97.5(2), O1–Mo–O2 103.2(2), O1–Mo–O2' 104.1(2), O1–Mo–N2 163.3(2). unten: Struktur des Kations in 4·2SCN·KSCN. P2<sub>1</sub>/n; *a* = 1045.8(2), *b* = 1220.0(2), *c* = 2077.3(3) pm,  $\beta$  = 99.52(2)°, *Z* = 4, *R* = 0.032 (2614 beobachtete Reflexe). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mo1–O3–Mo2 82.7(1), Mo1–O4–Mo2 81.5(1), O3–Mo1–O4 92.9(1), O3–Mo2–O4 92.6(1), O1–Mo1–O3 108.3(1), O1–Mo1–O4 110.3(1), O2–Mo2–O3 108.9(1), O2–Mo2–O4 108.5(1).

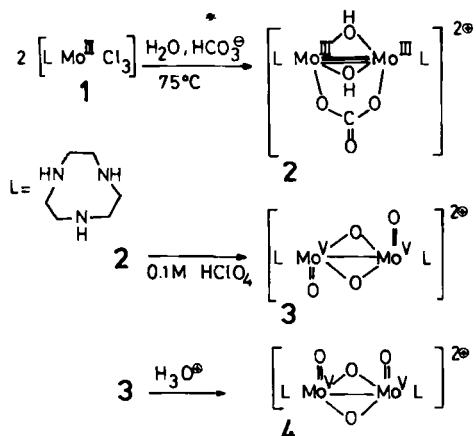


Tabelle 1. UV-VIS ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm];  $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) und ausgewählte IR-Daten [cm<sup>-1</sup>] der Komplexe 2–4 in wässriger Lösung (pH = 7).

UV-VIS [a]	IR
2 735 (sh), 630 (71), 450 (sh), 366 (1.2 × 10 <sup>3</sup> )	$\nu(\text{C=O})$ 1535, $\nu(\text{C-O})$ 1300
3 525 (380), 312 (3.6 × 10 <sup>3</sup> )	$\nu(\text{Mo=O})$ 909, $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$ 720, $\nu_s(\text{Mo-O})$ 410
4 378 (390), 284 (7.0 × 10 <sup>3</sup> )	$\nu(\text{Mo=O})$ 940, $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$ 735, $\nu_s(\text{Mo-O})$ 420

[a] Die molaren Absorptionskoeffizienten sind pro dimeres Kation berechnet (nicht pro Mo-Zentrum).

Die Kristallstrukturanalyse von 3·2H<sub>2</sub>O beweist die Existenz eines zweikernigen Molybdän(v)-Kations. Jedes Mo-Atom ist verzerrt oktaedrisch umgeben (Kantenverknüpfung zweier Oktaeder; Fig. 1a). Die terminalen Oxoliganden befinden sich in *trans*-Stellung; der Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring ist planar. Das isomere 4·2SCN·KSCN enthält die terminalen Oxogruppen in *cis*-Stellung und einen gewellten Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring.

Die Umgebung der Mo<sup>V</sup>-Zentren in 3 und 4 ist nahezu gleich; alle Mo–Mo-, Mo–N-, Mo–O-, Mo=O-Bindungslängen stimmen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen überein. Lediglich die O–Mo–O-Winkel sind in 4 etwas größer als in 3.

Die Kinetik der irreversiblen *trans-cis*-Isomerisierung zeigt, daß eine protonierte Form von 3 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reagiert. Das Zeitgesetz lautet (30 °C, Ionenstärke 1.0 mol/L)

$$-\frac{d[3]}{dt} = \frac{d[4]}{dt} = k_{\text{AH}} \cdot (1 + K_{\text{AH}}[\text{H}^+])^{-1} [3]$$

wobei  $k_{\text{AH}} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $K_{\text{AH}} = 2.8 \text{ mol L}^{-1}$  ist.

Eingegangen am 21. Februar 1983 [Z 282]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 583–598

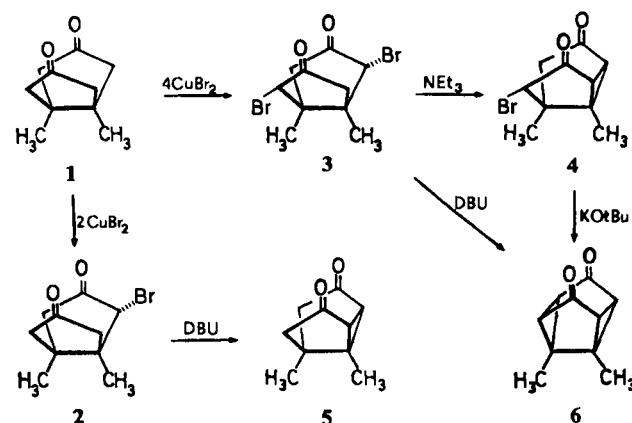
- [1] a) E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* 22 (1977) 1; b) F. A. Cotton, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1377; c) A. Kojima, S. Ooi, Y. Sasaki, K. Suzuki, K. Saito, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2457; d) F. A. Cotton, W. H. Ilsey, *Inorg. Chim. Acta* 59 (1982) 213; e) I. Shibahara, H. Kuroya, K. Matsumoto, S. Ooi, *ibid.* 54 (1981) L75.

## „Through bond“-Wechselwirkung durch gespannte $\sigma$ -Bindungen – Synthese und PE-Spektrum von 1,5-Dimethyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-3,7-dion\*\*

Von Gerhard Jähne und Rolf Gleiter\*

Die Wechselwirkung zwischen einsamen Elektronenpaaren oder  $\pi$ -Systemen über das  $\sigma$ -Gerüst eines Moleküls hängt kritisch von den relativen Energien der entsprechenden Basisorbitale ab. Um die  $\sigma/\pi$ - oder  $\sigma/\pi$ -Wechselwirkung zu vergrößern, sind hochgespannte  $\sigma$ -Bindungen sehr gut geeignet, wie durch Vergleich der PE-Spektren von [2.2]Paracyclophan und [1:2:9:10]Bismethano[2.2]paracyclophan gezeigt wurde<sup>[1]</sup>.

Wir haben dieses Konzept nun auf 1,5-Dimethyltetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-3,7-dion 6 und seine tri- bzw. bicyclische Vorstufe 5 bzw. 1 angewendet. 6 synthetisierten wir nach Schema 1. Aus 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion 1<sup>[2]</sup> entstanden mit CuBr<sub>2</sub> in Ethylacetat/Chloro-



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, G. Jähne  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und der BASF AG unterstützt. Wir danken Dr. D. Krauss, E. Wallenwein, Dr. P. Kunzelmann, G. Rissmann, G. Schwebel und W. Haseloff für Messungen und Diskussionen der Massen- und NMR-Spektren.