

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,  $\beta = 90.77(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.06$  (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,  $\beta = 99.52(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.032$  (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).

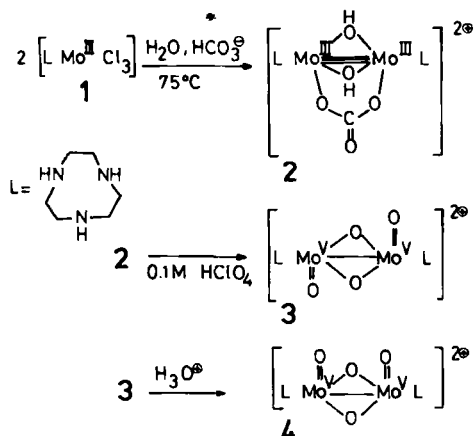


Tabelle 1. UV-VIS ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm];  $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) und ausgewählte IR-Daten [cm<sup>-1</sup>] der Komplexe 2–4 in wässriger Lösung (pH = 7).

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

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

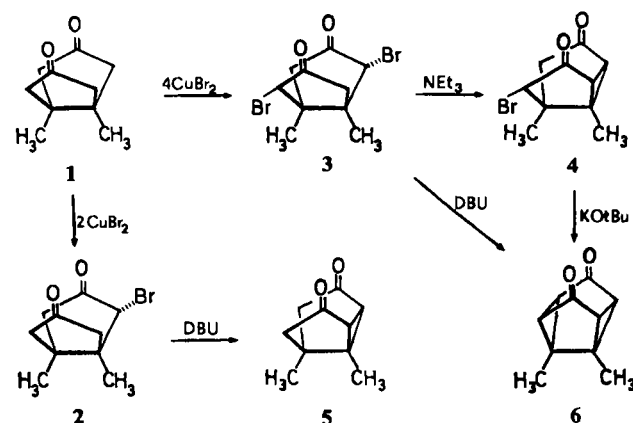
- [1] a) E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* 22 (1977) 1; b) F. A. Cotton, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1377; c) A. Kojima, S. Ooi, Y. Sasaki, K. Suzuki, K. Saito, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2457; d) F. A. Cotton, W. H. Ilsey, *Inorg. Chim. Acta* 59 (1982) 213; e) I. Shibahara,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

form die *exo*-2-Brom- und *exo,exo*-2,6-Dibromderivate **2** bzw. **3** in 60 bzw. 70% Ausbeute. Die transanuläre Eliminierung von HBr aus **2** zu **5** gelingt mit Diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU) in wasserfreiem Acetonitril bei 50 °C unter N<sub>2</sub> (70%, Fp=140–142 °C). **3** läßt sich in einem Schritt mit DBU in **6** umwandeln (80%, Fp=145–147 °C) oder in zwei Schritten über **4**.

In Tabelle 1 sind die Ionisationsenergien zusammengestellt, die den beiden ersten Banden in den PE-Spektren von **1**, **5** und **6** entsprechen. Zum Vergleich: Die gemessene Aufspaltung ( $\Delta n$ ) zwischen den beiden ersten Banden beträgt bei 1,4-Cyclohexandion 0.1 eV<sup>[4]</sup> und bei Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion 0.33 eV<sup>[5]</sup>.

Tabelle 1. Vergleich der beiden ersten gemessenen vertikalen Ionisationsenergien ( $I_{v,j}$ ) und der entsprechenden, nach MINDO/3 berechneten Orbitalenergien ( $\epsilon_j$ ) für **1**, **5** und **6**.  $\Delta n$ : Energiedifferenzen. Alle Werte in eV.

Verb.	Bande	$I_{v,j}$	$\Delta n$	Zuordnung	$\epsilon_j$	$\Delta n$
<b>1</b>	①	9.31	0.27	6 a <sub>2</sub> (n <sub>-</sub> )	- 9.63	0.29
	②	9.58		8 b <sub>2</sub> (n <sub>+</sub> )	- 9.92	
<b>5</b>	①	9.08	0.50	13 a''(n <sub>-</sub> )	- 9.41	0.49
	②	9.58		19 a'(n <sub>+</sub> )	- 9.90	
<b>6</b>	①	8.86	0.94	5 a <sub>2</sub> (n <sub>-</sub> )	- 9.05	1.03
	②	9.80		8 b <sub>2</sub> (n <sub>+</sub> )	- 10.08	

Wir ordnen jeweils die erste Bande der Ionisierung aus n<sub>-</sub> und die zweite der aus n<sub>+</sub> zu. Diese Zuordnung wird durch die Bandenform und durch MINDO/3-Berechnungen gestützt<sup>[6]</sup>. Figur 2 zeigt eine stetige Zunahme (Abnahme) der  $\sigma/n$ -Wechselwirkung für n<sub>-</sub> (n<sub>+</sub>) und erklärt somit die Zunahme der Energiedifferenz zwischen den beiden ersten Banden im PE-Spektrum von **1**, **5** und **6**. Aufgrund der berechneten Abstände zwischen den Sauerstoffatomen in **1** (6.2 Å), **5** (5.0 Å) und **6** (4.8 Å) können wir signifikante „through space“-Wechselwirkungen zwischen den einsamen 2p-Elektronenpaaren des Sauerstoffs abschließen.

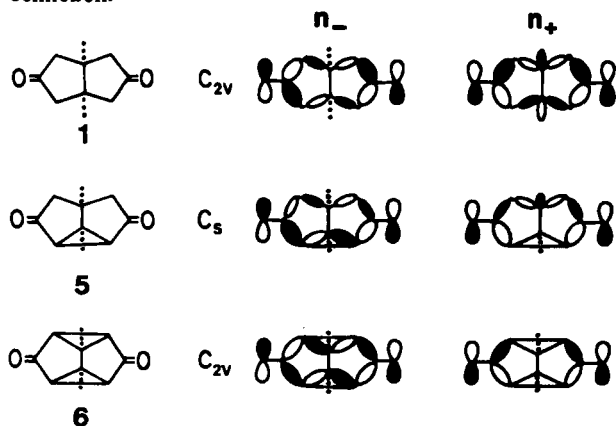


Fig. 2. Schematische Darstellung der MOs n<sub>-</sub> und n<sub>+</sub> von **1**, **5** und **6** nach MINDO/3-Berechnungen.

Eingegangen am 7. Februar 1983 [Z 273]  
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 661–667

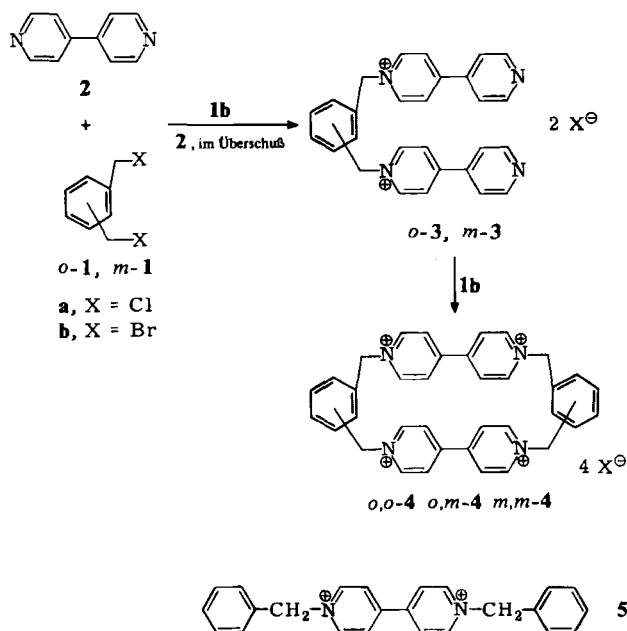
- [1] R. Gleiter, M. Eckert-Maksić, W. Schäfer, E. A. Truesdale, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2009.
- [2] U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4885.
- [4] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Horning, *Angew. Chem.* 83 (1971) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 401.
- [5] D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5597.
- [6] R. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285; P. Bischof, *ibid.* 91 (1969) 5947.

## Phane mit zwei 4,4'-Bipyridiniumeinheiten – eine neue Verbindungsklasse\*\*

Von Wolfram Geuder, Siegfried Hünig\* und Adolf Suchy

(1,4)Pyridinophane, d. h. Phane, in denen eine der Brücken mit dem Pyridinstickstoffatom verbunden ist, sind unseres Wissens nicht bekannt. Wir berichten hier erstmals über Phane mit zwei 4,4'-Bipyridiniumeinheiten, die über zwei *o*- oder zwei *m*-Xylylenbrücken (*o,o*-4; *m,m*-4) oder über eine *o*- und eine *m*-Xylylenbrücke (*o,m*-4) verknüpft sind.

Die Synthese dieser makrocyclischen Tetrakationen gelingt nach den üblichen Verdünnungsmethoden nicht. Sie können aber überraschend leicht durch Zweiphasen-Reaktion der wäßrigen Lösungen von *o*-3a oder *m*-3a (1 mmol in 10 mL H<sub>2</sub>O) mit 2 mmol kristallinem *o*-1b oder *m*-1b durch Rühren der Suspension bei 20 °C hergestellt werden. Nach drei Wochen isoliert man 60% *o,o*-4b, 50% *o,m*-4a (bei Umsetzung von *o*-1b mit *m*-3a oder *m*-1b mit *o*-3a) bzw. 30% *m,m*-4a (nach Ausfällen als PF<sub>6</sub>-Salz und Anionenaustausch mit Et<sub>4</sub>NCl in Nitromethan)<sup>[1]</sup>. Selbst aus **2** und *o*-1b entstehen nach dieser Methode noch 25% *o,o*-4b.



Die Vorstufen *o*-3 und *m*-3<sup>[1]</sup> sowie das Salz des Ions **5**<sup>[1]</sup> sind glatt zugänglich. Die Reinheit aller Produkte wird dünn-schichtchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O/50proz. wäßrige EtNH<sub>3</sub>Cl (6:2:2)) kontrolliert. Zusammensetzung und Struktur der drei Isomere von **4a** wurden massenspektroskopisch (FAB-MS<sup>[2]</sup>: *m/z* 520 (4); 555 (4 + Cl); 590 (4 + 2 Cl)) und NMR-spektroskopisch (auch anhand des Vergleichs mit dem Bisbenzylbipyridiniumion **5**) bestimmt. In den Phanen **4** ist mit Rotation (R) der Pyridiniumringe und mit Flippen (F) der Phenylenringe (*syn*- und *anti*-4) zu rechnen, wie die Aufsicht auf die obere Molekülhälfte verdeutlicht (Tabelle 1).

Tatsächlich ändert sich – wie sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen läßt – die innere Beweglichkeit der Makrocyclen drastisch mit wachsender Brückengröße von *o,o*-

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. A. Suchy, W. Geuder  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für die Förderung des Projektes.