

form die *exo*-2-Brom- und *exo,exo*-2,6-Dibromderivate **2** bzw. **3** in 60 bzw. 70% Ausbeute. Die transanulare 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 Ionisierungsenergien ( $I_{v,j}$ ) und der entsprechenden, nach MINDO/3 berechneten Orbitalenergien ( $\epsilon_j$ ) für **1**, **5** und **6**.  $\Delta n$ : Energiedifferenzen. Alle Werte in eV.

Verb.	Band	$I_{v,j}$	$\Delta n$	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 σ/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 ausschließen.

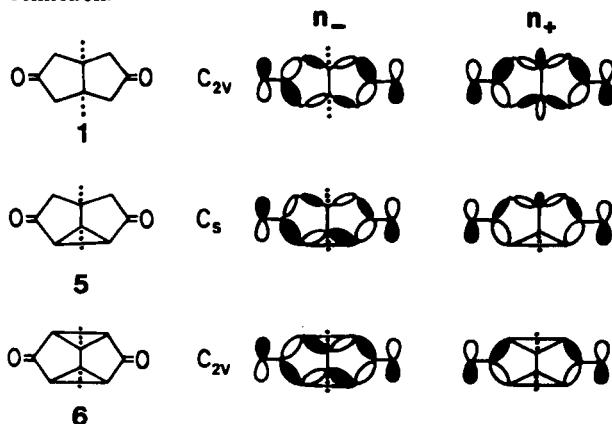


Fig. 2. Schematische Darstellung der MOs n<sub>-</sub> und n<sub>+</sub> von **1**, **5** und **6** nach MINDO/3-Berechnungen.

Eingegangen am 7. Februar 1983 [Z 273]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1983, 661–667

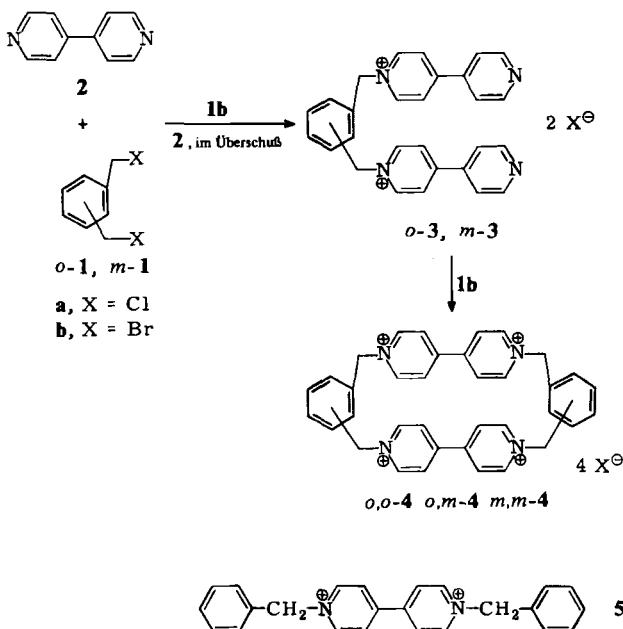
- [1] R. Gleiter, M. Eckert-Maksić, W. Schäfer, E. A. Truesdale, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2009.
- [2] U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4885.
- [3] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Angew. Chem.* 83 (1971) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 401.
- [4] D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5597.
- [5] 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 Röhren 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>[11]</sup>. Selbst aus **2** und *o*-1b entstehen nach dieser Methode noch 25% *o,o*-4b.



Die Vorstufen *o*-3 und *m*-3<sup>[11]</sup> sowie das Salz des Ions **5**<sup>[11]</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 Bisbenzylbipyridinium **5**) bestimmt. In den Phanen **4** ist mit Rotation (R) der Pyridinumringe und mit Flippen (F) der Phenylringe (*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.

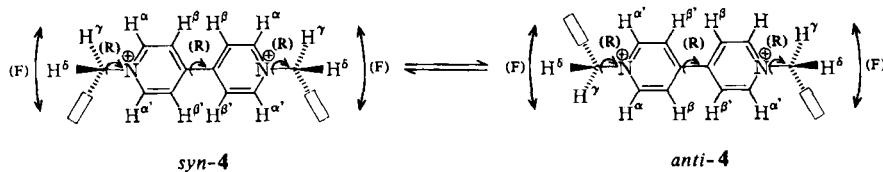


Tabelle 1. 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) von 4 und 5 als PF<sub>6</sub>-Salze in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid bei 25 °C. Die Pyridiniumprotonen erscheinen als Doublets ( $J = 6.5$  Hz); geminale Kopplung der Benzylprotonen:  $J = 15$  Hz.

Verbindung	H <sup>α</sup>	H <sup>α'</sup>	H <sup>β</sup>	H <sup>β'</sup>	H <sup>γ</sup>	H <sup>δ</sup>	Phenylen
syn- <i>o,o</i> -4	9.43		8.27	8.52	7.97	6.49 (d)	
anti- <i>o,o</i> -4	9.33		8.33	8.40	8.21	6.47 (d)	
<i>o,m</i> -4		<i>o</i> : 8.90 <i>m</i> : 9.26		<i>o</i> : 8.36 <i>m</i> : 8.57		<i>o</i> : 6.52 (d; H <sup>γ</sup> ), 6.09 (d; H <sup>δ</sup> ), <i>m</i> : 6.06 (s)	<i>o</i> : 8.09 (mc), 7.95 (mc), <i>m</i> : 7.71 (mc), 6.26 (s)
<i>m,m</i> -4	9.37			8.51		6.05 (s)	7.86 (d), 7.62 (t), 7.31 (s) (2:1:1)
5	9.50			8.76		6.01 (s)	7.62 (s)

4 über *o,m*-4 nach *m,m*-4. Die Abstände der Bipyridiniumgruppen wachsen dabei von 290 pm über 290 pm/510 pm auf 510 pm<sup>[3]</sup>.

*o,o*-4: Rotation (R) und Flippen (F) sind eingefroren. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Sätze von Signalen für syn-*o,o*-4 und anti-*o,o*-4 (2.5:1). Die Zuordnung entspricht der Erwartung, daß sich die para- und diatropen Effekte der beiden Phenylenbrücken in syn-4 verstärken, nicht aber in anti-4. Im Vergleich zu 5 (H<sup>α</sup>,  $\delta = 9.50$ ) macht sich vor allem die starke Hochfeldverschiebung der Signale von H<sup>α</sup>, welches gegen die Fläche des *o*-Phenylenrings zeigt, bemerkbar [ $\delta = 8.27$  (syn-*o,o*-4), 8.33 (anti-*o,o*-4)], so daß der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von H<sup>α</sup> und H<sup>α'</sup> in syn-*o,o*-4 auf 1.16 ppm steigt. Umgekehrt verschiebt der Ringstrom der rotationsgehemmten Pyridiniumgruppen das benzylische H<sup>γ</sup>-Signal im Vergleich zum Modell 5 um  $\approx 0.5$  ppm nach tiefem Feld, während sich das über der Moleküllängsachse liegende und nach außen zeigende Proton H<sup>δ</sup> „normal“ verhält. Dieser Zuordnung entspricht, daß H<sup>δ</sup> in syn- und anti-*o,o*-4 die gleiche chemische Verschiebung zeigt, während sich die H<sup>γ</sup>-Signale um 0.02 ppm unterscheiden.

*o,m*-4: Schon die einseitige Ringaufweitung um 220 pm genügt, um die Rotation aller vier Pyridiniumringe freizugeben. Die 2 × 2 Doublets (H<sup>α</sup>, H<sup>β</sup>) sind durch die unterschiedlichen Brückenglieder bestimmt. Dagegen wird das Flippen der Phenylenbrücken nur auf der *m*-Seite möglich.

*m,m*-4: Durch Einführung der zweiten *m*-Phenylenbrücke ist das Molekül bezüglich (R) und (F) vollständig beweglich geworden, so daß die Signale weitgehend denen der offenkettigen Modelle entsprechen. Eine die Ringstruktur bestätigende Abweichung zeigt die Hochfeldverschiebung der beiden isolierten *m*-Phenylenprotonen: Deren Signal wird in *m,m*-4 nach  $\delta = 7.31$  verschoben [*m*-3:  $\delta = 7.55$ ]; im etwas engeren *o,m*-4 taucht das Signal des entsprechenden Protons bei  $\delta = 6.26$  auf.

Temperatureffekte: Im 90 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kohäresieren die Pyridiniumsignale von *o,o*-4 bei 50 °C (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D) ( $\Delta G^+ \approx 65$  kJ/mol). In *o,m*-4 verlangsamt sich bei -40 °C (CD<sub>3</sub>CN) die Rotation der Pyridiniumringe, die der *o*-Brücke benachbart sind (breite H<sup>α</sup>- und H<sup>β</sup>-Signale). Bei +70 °C beschleunigt sich das Flippen der *o*-Brücke (sehr breite H<sup>γ</sup>- und H<sup>δ</sup>-Signale). Nach Molekülmodellen nach *Stuart-Briegleb* und nach *Dreiding* sollte *o,o*-4 viel höhere Rotationsbarrieren haben.

Die Ringsysteme sind zusätzlich als mehrstufige Redoxsysteme (mögliche  $\pi$ -merisierung der zweifachen Radikal-Kationen<sup>[4]</sup>) und als Wirtmoleküle für Einschlußverbindungen interessant. Verwandte Phane mit anderen Ringgliedern werden zur Zeit nach dem gleichen Prinzip synthetisiert.

Eingegangen am 21. Februar 1983 [Z 280]

[1] Korrekte Elementaranalysen liegen für alle Verbindungen vor.

[2] Fast-Atom-Bombardment-MS. Wir danken der Firma Finnigan-MAT für die Messungen.

[3] Abstände der benzylischen C-Atome, gemessen am Dreiding-Modell.

[4] Zum Begriff „ $\pi$ -merisierung“ vgl. E. M. Kosower in W. A. Pryor: *Free Radicals in Biology*, Vol. II, Academic Press, New York 1976, S. 1.

## Reaktionen an der Gegenelektrode bei Elektroreduktionen unter aprotonischen Bedingungen in ungeteilten Zellen

Von Rainer Engels\*, Cornelis J. Smit und Wim J. M. van Tilborg

Kathodische Synthesen in aprotonischen Medien werden üblicherweise in geteilten Zellen durchgeführt, um eine anodische Reoxidation der (primären) Reduktionsprodukte zu verhindern. Derartige Synthesen sind jedoch wegen der aufwendigen Zellkonstruktionen, des hohen Ohmschen Widerstands und besonders der kurzen Lebensdauer der Ionen austauschermembranen meistens auf den Laboratoriumsmaßstab beschränkt<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über eine weitgehend allgemein anwendbare Lösung dieses Problems.

Tabelle 1 (Auszug). Reaktionen an der Gegenelektrode bei Elektroreduktionen in ungeteilten Zellen.

Nr.	Leitsalz/Substrat	Fußpotential [a] (V vs. SCE)	(primäre) Oxidationsprodukte
1	Bis(tetraethylammonium)-oxalat (DTEAOx) [b]	+0.2	CO <sub>2</sub>
5	Tetraethylammonium-formiat (TEAForm) [b]	+0.7	CO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>

[a] 0.1 M in Acetonitril, Platinanode. [b] Hergestellt durch Neutralisation von Tetraethylammoniumhydroxid mit der entsprechenden Säure.

Die anodischen Oxidationen der in Tabelle 1 aufgeführten Oxal-<sup>[3]</sup> und Ameisensäuresalze verlaufen fast unabhängig vom Anodenmaterial bei relativ niedrigen Potentialen. Sie eignen sich daher gut zur Begrenzung des Gegen-

[\*] Dr. R. Engels [+], Ing. C. J. Smit [+], Dr. W. J. M. van Tilborg [+]  
Koninklijke/Shell-Laboratorium  
Amsterdam (Shell Research B.V.) (Niederlande)

[+] Neue Adresse: Billiton Research B.V.  
P.O. Box 38, NL-6800 LH Arnhem (Niederlande)