

Struktur eines Bimetall-Ethylen-Komplexes:



Von David J. Brauer, Carl Krüger, Paul J. Roberts und Yi-Hung Tsay^[*]

Vor kurzem berichtete Jonas^[1] über die Darstellung von „side-on“- π -Komplexen des molekularen Stickstoffs mit Alkalimetall-Verbindungen des Nickels. Bei unseren Strukturuntersuchungen derartiger Bimetall-Systeme^[2, 3] führten wir auch die Röntgen-Strukturanalyse eines Komplexes der Zusammensetzung $C_{48}H_{68}Na_4Ni_2O_5$ durch, welcher aus einem Stickstoff enthaltenden Zwischenprodukt durch Kristallisation aus einer Diethylether/Tetrahydrofuran(THF)-Mischung sowie auch durch gezielte Synthese^[1] erhalten werden konnte. Die rote Substanz kristallisiert triklin (Zelldaten: $a=9.779(2)$, $b=12.884(3)$, $c=20.811(6)$ Å; $\alpha=94.29(2)$, $\beta=93.05(2)$, $\gamma=104.25(2)$ °; Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z=2$). Die Struktur (Abb. 1) wurde aus 4024 (davon 1488 unbeobachtet) Diffraktometerdaten nach der Schweratommethode mit einem Phasenverfeinerungs-Verfahren gelöst und bis zum R -Wert 0.0742 ($R_w=0.0909$) verfeinert.

Das Molekül setzt sich formal aus zwei $(Ph_2NiC_2H_4)$ -Einheiten und vier $Na(\text{THF})_x$ -Gruppen ($x=1$ oder 2) zusammen. Charakteristisch für Ni^0 ist die trigonale Anordnung der organischen Liganden (zwei σ -gebundene^[4] Phenylgruppen und ein π -gebundenes Ethylenmolekül). Die Diederwinkel zwischen der σ -Bindungsebene ($NiPh_2$) und der π -Bindungsebene (NiC_2H_4) in beiden Molekülteilen betragen gleichsinnig 6.4 und 7.7°. Nahezu senkrecht zur trigonalen Ebene am Nickel befinden sich zwei brückenzahlende Natriumatome, wodurch sich ein $NiNaNiNa$ -Vierring ergibt. Die beiden Nickelatome sind mit je einem weiteren Natriumatom außerhalb dieses Rings verbunden. Zusätzliche Ionenpaar-Bindungsbeziehungen

lassen sich zwischen diesen Na-Atomen und den α -C-Atomen der Phenylgruppen erkennen^[5] ($Na-C$ 2.56–2.68 Å). Freie Koordinationsstellen an allen Na-Atomen sind mit THF besetzt, wobei die Na-Atome im Ring lediglich ein THF-Molekül fixieren, die außenständigen hingegen befähigt sind, zwei

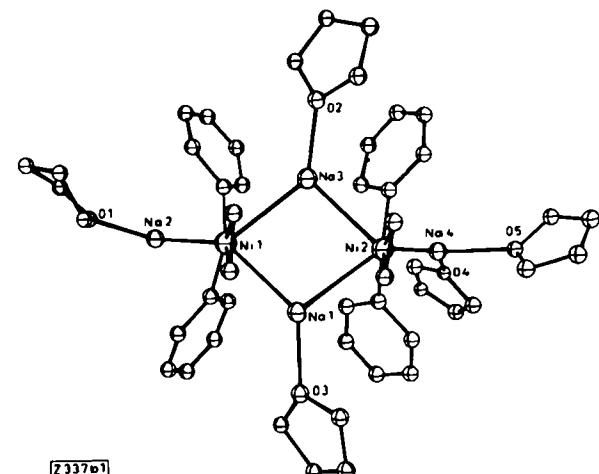
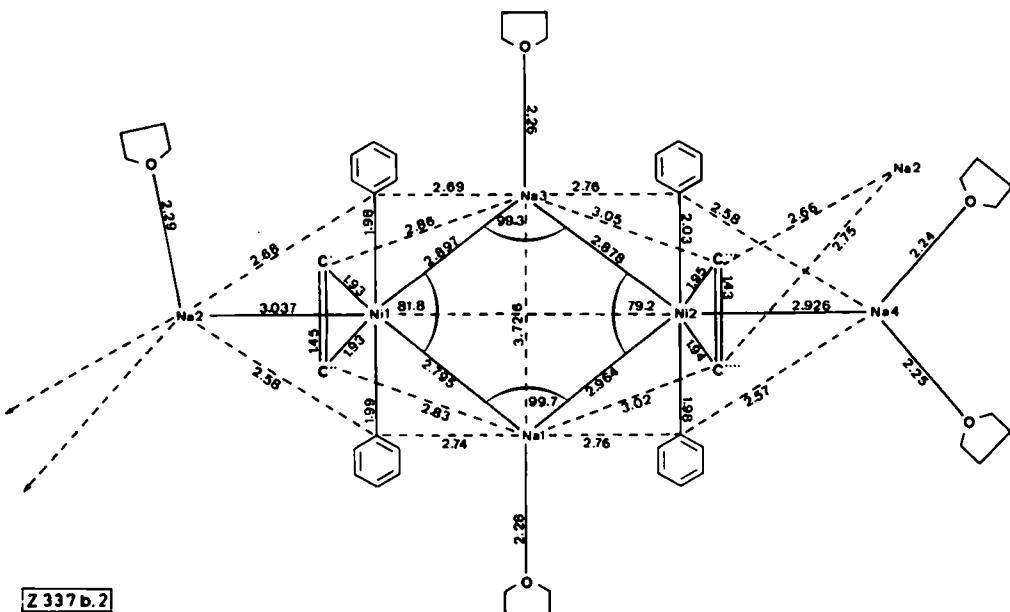


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes $[(C_6H_5)_2NiC_2H_4]_2Na_4(\text{THF})_5$.

THF-Moleküle zu binden. Von dieser Möglichkeit wird jedoch nur in einem Falle Gebrauch gemacht. Na_2 nimmt nur einen THF-Liganden auf (vgl. Abb. 1) und bildet zusätzlich eine neuartige *intermolekulare Brücke* zu einer Ethylen-Einheit eines benachbarten Komplexmoleküls. Daraus folgt eine kettenförmige Polymerstruktur im Gitter (vgl. Abb. 2). Na_2 ist hierbei rückseitig zur $Ni-\text{Olefin-}\pi$ -Bindung angeordnet



Die Bildung des planaren Metall-Metall-Vierrings interpretieren wir als Ausbildung von zwei Dreizentren-Elektronenmangel-Bindungen zwischen Ni und Na^+ , wobei am Nickel spitze Winkel (79.2 und 81.8°) beobachtet werden. Eine schwache transannulare Na—Na-Wechselwirkung (3.726 Å) ist nicht auszuschließen^[6]. Zwischen den beiden Ni-Atomen bestehen jedoch keine Bindungsbeziehungen (Ni—Ni 4.303 Å).

Eingegangen am 16. Oktober 1975 [Z 337b]

- [1] K. Jonas, Angew. Chem. 88, 51 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 1 (1976); ibid. 85, 1050 (1973) bzw. 12, 997 (1973).
- [2] C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 85, 1051 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 998 (1973).
- [3] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [4] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabha u. G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1002 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 943 (1973).
- [5] E. Müller, J. Krausse u. K. Schmiedeknecht, J. Organometal. Chem. 44, 127 (1972).
- [6] Na—Na: 3.7157 Å im Metall, 3.079 Å in der Gashypothese.

Octahydroindigo^{[**][1]}

Von Georg Pfeiffer, Walter Otting und Helmut Bauer^[*]

Der durch Reduktion^[2] aus Indigo nicht synthetisierbare 4,4',5,5',6,6',7,7'-Octahydroindigo (4) lässt sich auf folgende Weise darstellen:

Das Kondensationsprodukt (1) aus 2-Oxo-1-cyclohexan-carbonsäureethylester und Glycinethylester wird nach Dieckmann zu (2) cyclisiert. Saure Hydrolyse von (2) durch Erhitzen in 5 N HCl führt unter gleichzeitiger Decarboxylierung zum 4,5,6,7-Tetrahydroindoxyl (3). Diese Methode ist ein verbessertes und allgemeines Darstellungsverfahren von 4-Oxo-2-pyrrolinen^[3, 4]. (3) zeigt ein für Aminoenone^[5] typisches UV- $[\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)=314 \text{ nm} (\log \epsilon=4.28)]$ und IR-Spektrum [in CHCl_3 : 3445 st, 1655 st, 1575 st cm^{-1}] und liegt nach dem NMR-Spektrum in der Oxopyrrolin-Form (3a) vor. Am Grundzustand sind die beiden mesomeren Formen (3a) und (3b) beteiligt.

Oxidation von (3) mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ bei $\text{pH}=7$ liefert den dunkelvioletten Octahydroindigo (4), bei dem es sich um einen in organischen Solventien löslichen Pyrrolindigo handelt. In methanolisch-wässriger Lösung lässt sich (4) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ verküpfen und mit Luft reoxidieren. Da hierbei sowie auch beim Arbeiten nach den allgemeinen Verküpfungsverfahren zum Färben von Baumwolle ein beträchtlicher Teil oxidativ zerstört wird, ist (4) als Küpensfarbstoff kaum geeignet. In alkalischer und saurer methanolischer Lösung wird Octahydroindigo (4) im Gegensatz zu Indigo sehr leicht unter Farbumschlag nach Gelb deprotoniert bzw. protoniert. Nach der Deprotonierung erfolgt rasche Autoxidation.

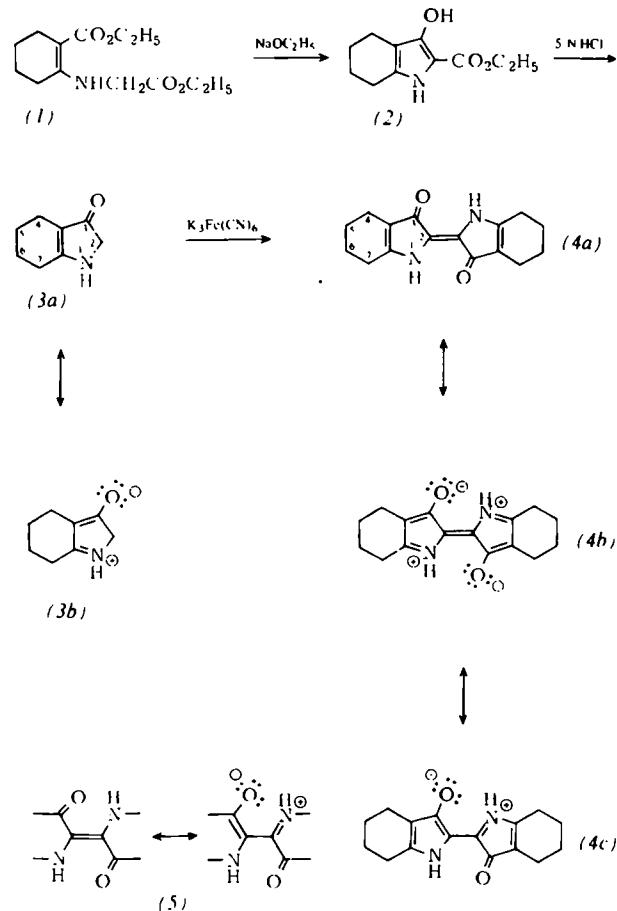
Das Elektronenspektrum von (4) [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)=315 \text{ nm} (\log \epsilon=4.38)$; 520 (4.11)] ist analog dem von Tetramethylpyrrolindigo^[3, 6], der aber weit weniger löslich als (4) ist. Die partielle „Hydrierung“ der beiden anellierten Benzolringe des Indigos [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)=607 \text{ nm}$] hat demnach eine hypsochromie Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um 87 nm zur Folge. Das längstwellige Absorptionsmaximum des durch Methylierung von (4) erhaltenen N,N' -Dimethyl-

[*] Dipl.-Chem. G. Pfeiffer (GGG-Stipendiat), Dr. W. Otting und Priv.-Doz. Dr. H. Bauer
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

octahydroindigos [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)=582 \text{ nm}$] ist gegenüber dem von N,N' -Dimethylindigo [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)=650 \text{ nm}$] um 68 nm hypsochrom verschoben.

Im IR-Spektrum von (4) [in CHCl_3 : 3410 m, 1630 m, 1560 sst cm^{-1}] fällt besonders die im Gegensatz zu Indigo sehr intensive Bande bei 1560 cm^{-1} auf. (4) gleicht darin den Aminoenonen, die alle eine ähnlich starke Bande in diesem Bereich zeigen. Am Grundzustand von (4) dürfte daher außer der mesomeren Form (4c) noch die zu (3b) analoge Form (4b) beteiligt sein. Die mesomere Form (4c) resultiert aus dem Vorliegen des Indigogrundchromophor-Systems (5)^[7],



das keine Aminoenonmerkmale mehr besitzt. Octahydroindigo (4) hat demnach durch die Strukturelemente (5) und (3) sowohl Indigo- als auch Aminoenon-Charakter. Diese Überlagerung geht auch aus den nach der PPP^[7] und MINDO/2-Methode^[8] berechneten Daten hervor, die z. B. für (4) eine stärkere Positivierung der Stickstoffatome und eine geringere C=O-Bindungsordnung als in (3) und (5) fordern.

Eingegangen am 3. Oktober 1975.
in veränderter Form am 18. November 1975 [Z 340]

- [1] G. Pfeiffer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1974.
- [2] B. Robinson, Chem. Rev. 69, 789 (1969), siehe dort S. 795.
- [3] H. Bauer, Justus Liebigs Ann. Chem. 736, 1 (1970).
- [4] Die saure Ketonspaltung, die R. Chong und P. S. Clezy, Aust. J. Chem. 20, 935 (1967), als erfolglos beschrieben, ist auch an weiteren 3-Hydroxy-2-pyrrolcarbonsäureestern mit hohen Ausbeuten verifizierbar.
- [5] C. Kashima, M. Yamamoto u. N. Sugiyama, J. Chem. Soc. C 1970, 111; J. Dabrowski u. U. Dabrowska, Chem. Ber. 101, 2365, 3392 (1968).
- [6] H. Bauer, Angew. Chem. 80, 758 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 734 (1968).
- [7] E. Wille u. W. Lüttke, Angew. Chem. 83, 853 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 803 (1971); Chem. Ber. 106, 3240 (1973).
- [8] H. Vogler, G. Pfeiffer u. H. Bauer, unveröffentlicht.