

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 Gasphase.

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:

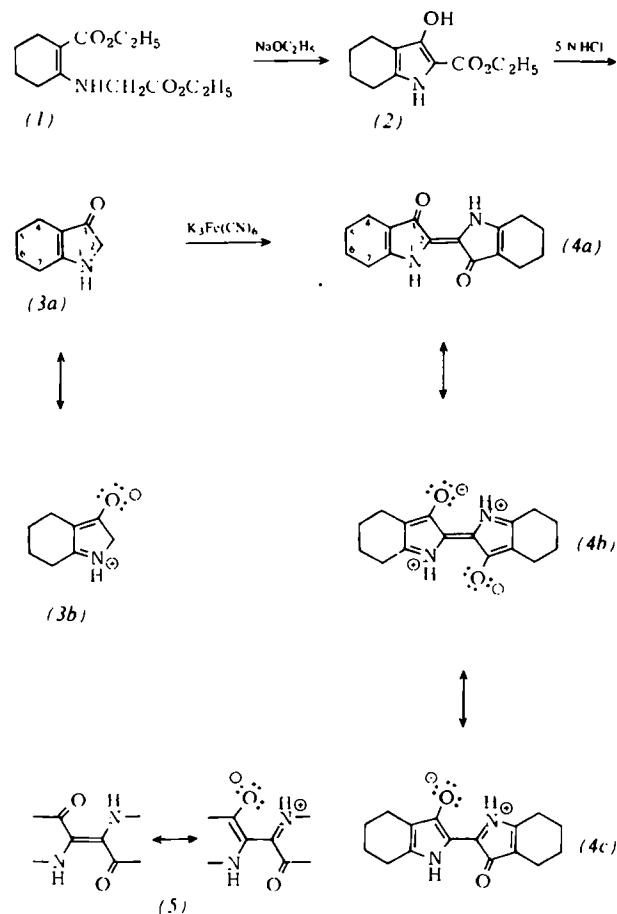
Das Kondensationsprodukt (1) aus 2-Oxo-1-cyclohexan-carbonsäureethylester und Glycinethylester wird nach Dieckmann zu (2) cyclisiert. Saure Hydrolyse von (2) durch Erhitzen in 5 N HCl führt unter gleichzeitiger Decarboxylierung zum 4,5,6,7-Tetrahydroindoxyl (3). Diese Methode ist ein verbessertes und allgemeines Darstellungsverfahren von 4-Oxo-2-pyrrolinen^[3, 4]. (3) zeigt ein für Aminoenone^[5] typisches UV-[λ_{max} (CHCl₃) = 314 nm (log ε = 4.28)] und IR-Spektrum [in CHCl₃: 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 K₃Fe(CN)₆ bei 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 Na₂S₂O₄ 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) [λ_{max} (CHCl₃) = 315 nm (log ε = 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 [λ_{max} (CHCl₃) = 607 nm] hat demnach eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um 87 nm zur Folge. Das längstwellige Absorptionsmaximum des durch Methylierung von (4) erhaltenen N,N'-Dimethyl-

octahydroindigos [λ_{max} (CHCl₃) = 582 nm] ist gegenüber dem von N,N'-Dimethylindigo [λ_{max} (CHCl₃) = 650 nm] um 68 nm hypsochrom verschoben.

Im IR-Spektrum von (4) [in CHCl₃: 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) analogen 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. Lütke, 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.

[*] Dipl.-Chem. G. Pfeiffer (FGG-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.