

Unter Berücksichtigung der Elektronenbilanz dürfte die Nb—H—Nb-Einheit in Einklang mit heutigen Anschauungen über metallverbrückende Hydrido-Funktionen am treffendsten als Dreizentren-Bindung zu charakterisieren sein^[3,4]. Die Intermetall-Distanz (373.8(3) pm) übertrifft den aufgrund der Atomradien erwarteten Wert (294 pm^[5]) sowie die bei $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_3$ gefundenen Bindungslängen (304–332 pm^[1b]) erheblich; dies ist ein weiteres Beispiel für den wohl dokumentierten bindungsaufweitenden Effekt, den eine Wasserstoffbrücke auf den zugehörigen Metall-Metall-Abstand in Organometallkomplexen ausübt^[4,6].

Die auffallend langwellige Verschiebung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_3$ -Fragments^[7] gegenüber denen in (1)^[2] läßt darauf schließen, daß die Koordination des edelgaskonfigurierten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_3$ -Bausteins an die 16-Elektronen-Spezies $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ unter Donor-Stabilisierung zum weitgehenden Ladungsausgleich beider Komponenten führt. Diese Interpretation ist in Einklang damit, daß in (3) die Nb—CO-Abstände signifikant kürzer und die C—O-Abstände jeweils 5–9 pm länger sind als in (1)^[8] (Tabelle 1). Trotz der H-Brücke wird dagegen die tetragonal-pyramidalen Stereochemie des Metallzentrums Nb(2) nicht verändert.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten müssen unter rigorosem O₂- und H₂O-Ausschluß durchgeführt werden. – In einer Tauchlampenapparatur^[9] wird bei –15 °C eine Lösung von 1.20 g (4.4 mmol) (1) und 990 mg (4.4 mmol) (2)^[10] in 230 cm³ THF ca. 5 h bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner 150 Watt), wobei insgesamt ca. 170 cm³ Gas (CO und H₂) abgespalten werden. Die resultierende Suspension wird im Vakuum eingedampft (+20 °C) und an Silicagel (Merck 7734, 0.063–0.200 mm, Akt. II–III; +15 °C; Säule: l=80 cm, Ø=1.4 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Benzol (5:1) wird unverbrauchtes (1) als orangefarbene Zone eluiert (95–120 mg; 8–10%); mit Diethylether wandert daraufhin das Nebenprodukt $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ (rotviolette Zone; ca. 110 mg), und mit Diethylether/Aceton gewinnt man zuletzt den Zweikern-Komplex (3) (dunkelgrüne Zone). (3) ist nach Kristallisierung aus möglichst wenig CH₂Cl₂/Diethylether (~3:1; –20 °C) und Hochvakuum-Trocknung analysenrein; Ausbeute 380–420 mg [20–22% bezogen auf umgesetztes (1)]. – Das isomorphe Vanadium-Derivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V—H—Nb}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ^[6] wird analog synthetisiert und hat ähnliche physikalische und spektroskopische Eigenschaften.

Eingegangen am 30. Juni 1980

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 730]

- [1] a) M. Schneider, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 121, 365 (1976); b) W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, Angew. Chem. 91, 1026 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 960 (1979); J. Am. Chem. Soc., im Druck, zit. Lit.
- [2] a) W. A. Herrmann, H. Biersack, Chem. Ber. 112, 3942 (1979); b) J. Organomet. Chem. 191, 397 (1980).
- [3] Vgl. z. B. H. D. Kaesz, R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972); M. A. Andrews, S. W. Kirkley, H. D. Kaesz, Adv. Chem. Ser. 167, 215 (1978).
- [4] J. P. Olsen, T. F. Koetze, S. W. Kirkley, M. Andrews, D. L. Tipton, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 6621 (1974); vgl. J. L. Petersen, L. F. Dahl, J. M. Williams, Adv. Chem. Ser. 167, 11 (1978).
- [5] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. 3. Aufl. Clarendon Press, Oxford 1962.
- [6] Vgl. [3]; neuere Beispiele: K. S. Wong, W. R. Scheidt, J. A. Labinger, Inorg. Chem. 18, 136 (1979), zit. Lit. – Dieselben Effekte konnten wir durch Röntgen-Strukturanalysen für die analog zu (3) synthetisierten Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V—H—Nb}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ und $(\text{CO})_2\text{Cr—H—Nb}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ nachweisen [$d(\text{Nb—V}) = 372.5(4)$ pm, $\alpha(\text{Nb}, \text{H}, \text{V}) = 172.7(80)^\circ$ bzw. $d(\text{Cr—Nb}) = 345.3(2)$ pm, $\alpha(\text{Cr}, \text{H}, \text{Nb}) = 137.4(53)^\circ$]; M. L. Ziegler, B. Balbach, H. Biersack, W. A. Herrmann, J. A. Labinger, unveröffentlichte Ergebnisse 1979.

- [7] (3): IR (C₆H₆): ν_{CO}=2024 m, 1939 sst, 1872 st, 1856 st cm^{−1}; (KBr): ν_{CO}=1935 sst, 1923 sst, 1822 sst, 1800 sst cm^{−1}; ¹³C-NMR (90 MHz, [D₆]Aceton, 29 °C, int. TMS): δ=5.46 (s, 5H), 5.34 (2×s, 10H; Δν=0.4 Hz), –19.8 (br, 1H); ¹³C-NMR (22.63 MHz, [D₆]THF, 31 °C, int. TMS): δ=85.6, 91.5, 94.2 (alle C₅H₅). Zum Vergleich: (1): IR (C₆H₆): ν_{CO}=2028 s, 1921 vs cm^{−1}.

- [8] W. A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, M. Creswick, I. Bernal, Chem. Ber., im Druck; (1): Raumgruppe Pnma; $a=780.0(3)$, $b=1223.0(6)$, $c=1061.9(5)$ pm; $Z=4$; $d(\text{Nb—C}, \text{CO})=208.1(7)$, 210.3(8) pm; $d(\text{C—O})=111.8(11)$, 114.0(9) pm; $\alpha(\text{cis-CO}, \text{Nb}, \text{CO})=74.2(3)$ –75.0(4)°; $\alpha(\text{trans-CO}, \text{Nb}, \text{CO})=117.8(3)$ °.

- [9] W. A. Herrmann, I. Schweizer, Z. Naturforsch. B 33, 1128 (1978).

- [10] J. A. Labinger, Adv. Chem. Ser. 167, 149 (1978).

„Spinstabilisierung“ durch Komplexierung; ESR-Untersuchung einiger Catecholamin-Semicchinone^[**]

Von Hartmut B. Stegmann, H. Ulrich Bergler und Klaus Scheffler^[+]

Die Lebensdauer von 1,2-Benzosemicchinon-Radikalen wird vorwiegend durch zwei Reaktionen bestimmt. Die erste ist eine nucleophile Substitution des Radikals oder des durch Oxidation entstandenen 1,2-Benzochinons in 4- und 5-Stellung^[1]. Die zweite, wesentlich langsamere Reaktion, die zur Veränderung der primären Oxidationsprodukte führen kann, ist die Umsetzung mit Elektrophilen unter Substitution in 3- oder 6-Stellung^[2]. Das angreifende Agens ist meistens das Lösungsmittel, da das Benzosemicchinon vorwiegend in reaktiven Solventien^[3a] erzeugt wird. In inertnen Lösungsmitteln, die diese Reaktionen nicht oder nur sehr langsam eingehen, können diese Radikalionen durch Autoxidation hergestellt werden, wenn Organometall-Kationen wie Triorganozinn^[3b] oder Diorganothallium-Kationen^[4a] zugegen sind. Darüber hinaus wird der paramagnetische Zustand durch die Komplexbildung stabilisiert. Diese Arbeitsweise kann auf empfindliche Hydrochinone oder Endiole wie Ascorbinsäure^[4b] übertragen werden, so daß Verbindungen dieses Typs als paramagnetische Zwischenprodukte auch in kleinen Konzentrationen nachgewiesen und untersucht werden können.

Wir haben einige Catecholamine mit Diorganothallium-hydroxiden in Pyridin in Gegenwart von Luftsauerstoff umgesetzt. Die ESR-Spektren zeigen im Vergleich zu den Spektren von Radikalionen, die unter Anwendung eines Durchflußsystems erzeugt wurden^[5], ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis und bei Linienbreiten von ca. 300 mG gute Auflösung, so daß die Signale, die außer der Protonen-HFS eine Thallium-Aufspaltung (vgl. z. B. Abb. 1, größte Kopplung) zeigen, leicht interpretiert werden können. Die

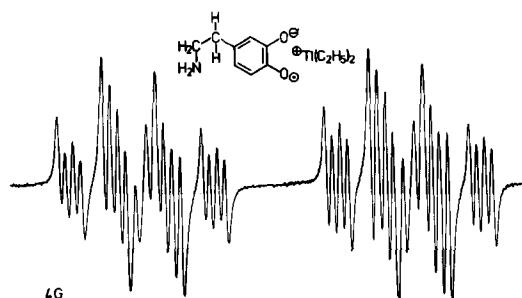


Abb. 1. ESR-Spektrum des Dopaminsemicchinon-Diethylthallium-Ionenpaars in Pyridin bei Raumtemperatur. HFS = Hyperfeinaufspaltung.

[+] Prof. Dr. H. B. Stegmann [+], Prof. Dr. K. Scheffler,

Dipl.-Chem. H. U. Bergler

Institut für Organische Chemie der Universität

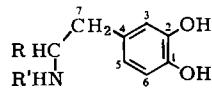
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Korrespondenzautor.

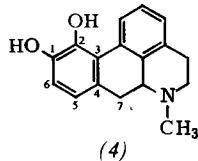
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Halbwertszeit der Radikal-anionen hat bei Raumtemperatur die Größenordnung von Tagen, und selbst bei Probentemperaturen von +100 °C können innerhalb von Stunden keine irreversiblen Änderungen der Spektren beobachtet werden.

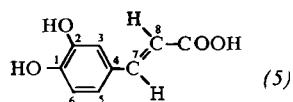
Die Zuordnung der Protonenkopplungen gelang einerseits durch Vergleich mit verschiedenen substituierten 1,2-Semichinonen und andererseits durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Protonenkopplungen. Tabelle 1 zeigt Beispiele für die erhaltenen ESR-Parameter^[6].



(1), R = R' = H
(2), R = COOH, R' = CH₃
(3), R = COOCH₃, R' = H



(4)



(5)

Tabelle 1. Kopplungskonstanten [G], Linienbreiten [G] und g-Faktoren einiger Catecholamin- und Semichinon-Diorganothallium-Ionenpaare und analoger Systeme in Pyridin bei Raumtemperatur.

Radikal-anion aus	Kation R ₂ Tl ⁺	a_{II} [a]	$a_{3\text{-H}}$	$a_{5\text{-H}}$	$a_{6\text{-H}}$	$a_{7\text{-H}}$	$a_{7\text{-H}}$	ΔH [b]	g
Dopamin (1)	C ₆ H ₅	11.55	0.40	3.72	0.95	3.05	3.05	0.2	2.00370
	Mesityl	21.50	0.30	3.80	0.85	3.10	3.10	0.2	2.00328
	C ₂ H ₅	18.10	0.50	3.70	1.00	3.00	3.00	0.3	2.00397
Methyl-L-dopa (2)	C ₂ H ₅	18.40	0.59	3.45	0.97	2.90	2.05	0.3	2.00388
	C ₆ H ₅	11.90	0.50	3.65	1.00	2.95	2.45	0.3	2.00362
Apomorphin (4)	C ₆ H ₅	13.55	—	3.65	1.05	8.60	1.8	0.5	2.00357
	Mesityl	24.25	—	3.60	0.98	8.70	1.8	0.5	—
	C ₂ H ₅	19.60	—	3.60	1.13	8.50	1.65	0.4	2.00397
	n-C ₄ H ₉	22.60	—	3.60	1.12	8.45	1.65	0.4	2.00384
Kaffeesäure (5)	C ₆ H ₅	11.25	0.35	3.00	1.13	2.31	1.24 [c]	0.3	2.00372
	CH ₃	20.8	0.43	2.90	1.21	2.30	1.21 [c]	0.3	—

[a] Die Aufspaltungen der beiden Isotope ²⁰³Tl und ²⁰⁵Tl konnten nicht getrennt beobachtet werden; die angegebenen Kopplungen sind Mittelwerte. [b] Die angegebenen Werte beziehen sich auf den Low-Field-Thallium-Term, die Linien des High-Field-Terms sind etwa 50 mG schmäler. [c] Angegeben ist $a_{8\text{-H}}$.

Die Protonen-Kopplungsparameter sind gegenüber der Variation des Organometall-Kations weitgehend unempfindlich und recht ähnlich wie bekannte Werte (z. B. für Dopamin (1)^[5] und Kaffeesäure (5)^[17]); offenbar beeinflußt das Schwermetallatom die SpindichteVerteilung und die Radikalgeometrie nicht. Aussagen über die Konformation der Substituenten an C-7 in Lösung sind aufgrund der Protonenkopplungen und ihrer Temperaturabhängigkeit möglich^[8]. Im Radikal-anion aus Dopamin (1) (siehe Abb. 1) sind bei Raumtemperatur beide Protonen an C-7 äquivalent (vgl. Tabelle 1), der mittlere Hyperkonjugationswinkel beträgt 60°. Das bedeutet, daß um die C-4—C-7-Bindung keine freie Rotation stattfindet. Wenn beide C-7-Protonen unter der Ebene des Benzolrings angeordnet sind, liegt die Aminomethylgruppe über dieser Ebene. Das Molekül ist jedoch nicht starr, sondern es findet eine Torsionsschwingung um die C-4—C-7-Bindung statt. Bei den Radikal-anionen aus Methyl-L-dopa (2) und L-Dopamethylester (3) sind die Protonen an C-7 diastereotop, und die mittleren Winkel der Protonen weichen von der symmetrischen Position um 2–3° ab.

Die Kopplungsparameter der C-7-Protonen im Radikal-anion aus Apomorphin (4) zeigen keine Temperaturabhängigkeit, so daß die ESR-Befunde in Einklang mit der Struktur für ein relativ starres Molekül sprechen. Röntgen-Struktur-Untersuchungen am Apomorphinhydrochlorid^[9a] haben ergeben, daß die asymmetrische Einheit der Elementarzelle

zwei Moleküle mit unterschiedlicher Konformation enthält. Aus den angegebenen Atomkoordinaten errechnen sich die Hyperkonjugationswinkel^[19b] für das Konformer A zu 4 und 64° und für B zu 17 und 77°. In den Lösungen des Apomorphinsemichinons ist jedoch durch Protonen-HFS nur ein Konformer nachweisbar. Die aus den entsprechenden Protonenkopplungen ermittelten Hyperkonjugationswinkel betragen 3.7 und 63.7°, so daß in Lösung die Geometrie des Apomorphins der im Festkörper bestimmten Struktur A zugeordnet werden kann.

Eingegangen am 25. Juli 1980 [Z 731]

[1] K. B. Ulmschneider, Dissertation, Universität Tübingen 1977.

[2] L. H. Piette, J. Phys. Chem. 71, 29 (1967).

[3] a) K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970; b) H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Scheffler, J. Organomet. Chem. 101, 145 (1975); H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke, K. Scheffler, ibid. 118, 259 (1976).

[4] a) H. B. Stegmann, W. Über, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1977, 2697; b) H. B. Stegmann, K. Scheffler, P. Schuler, Angew. Chem. 90, 392 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 365 (1978).

[5] M. Yoshioka, Y. Kirino, Z. Tamura, T. Kwan, Chem. Pharm. Bull. 25, 75 (1977).

[6] H. U. Bergler, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1979; Untersuchungen an Adrenalin, L-Dopa und deren Derivaten: H. B. Stegmann et al., noch unveröffentlicht.

[7] P. Ashworth, J. Org. Chem. 41, 2920 (1976).

[8] K. Scheffler, K. Hieke, P. Schuler, H. B. Stegmann, Z. Naturforsch. A 31, 1620 (1976).

[9] a) J. Giesecke, Acta Crystallogr. B 29, 1785 (1973); b) für die Auswertung der in [9a] angegebenen Koordinaten danken wir Dr. W. Winter, Tübingen.

Photochemische Bildung und Ligandenaustausch eines kationischen Dithiolatnickelkomplexes^[**]

Von Arnd Vogler und Horst Kunkely^[†]

Zahlreiche anionische und neutrale Übergangsmetallkomplexe mit 1,2-Dithiolatliganden wurden bisher synthetisiert und charakterisiert^[11]. Sie können reversibel reduziert und oxidiert werden. In vielen Fällen nehmen nur die Dithiolatliganden und nicht das Zentralmetall an den Redoxreaktionen teil. Elektrochemische Untersuchungen zeigten, daß kationische Komplexe kurzzeitig reversibel erhalten werden können^[2]. Wir berichten nun über die photochemische Bildung

[†] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach, D-8400 Regensburg

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