

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen **11d<sup>•-</sup>**, **11e<sup>•-</sup>** und **11f<sup>•-</sup>** (jeweils K<sup>+</sup> als Gegenion) [a, b].

<b>11d<sup>•-</sup></b> alle Lösungs- mittel	<b>11e<sup>•-</sup></b> [c] alle Lösungs- mittel	<b>11f<sup>•-</sup></b> [c] DME/ HMPT	<b>11f<sup>•-</sup></b> DME
0.480(2H)*	0.471*	0.200● [d]	0.208● [d]
0.156(4H)*	0.156*	0.072●	0.069●
0.091(4H)*	0.146*	0.042●	0.042●
0.010*	0.105*	0.010●	0.010●
		0.084	

[a] Lösungsmittel: 2-Methyltetrahydrofuran, THF, DME, HMPT sowie Gemische von DME und THF bzw. HMPT; Temperatur: -80°C. [b] Für eine lokalisierte oder delokalisierte Form des Radikalmonoanions typische Kopplungskonstanten sind mit (\*) bzw. (●) gekennzeichnet. [c] Die ESR-Spektren sind nicht aufgelöst; deshalb konnte die Multiplizität der Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden. [d] Breites ENDOR-Signal (ca. 0.03 mT), entspricht vermutlich mehreren nicht-äquivalenten Kopplungskonstanten.

Für das Radikal anion **11d<sup>•-</sup>** mit dem größten Schichtabstand ist das ungepaarte Elektron unter allen experimentellen Bedingungen in einer Redoxeinheit lokalisiert. Die Anzahl der Kopplungskonstanten lässt vermuten, dass es sich dabei um die innere Annulenschicht handelt.

Das Radikal anion **11f<sup>•-</sup>** mit kürzerem Schichtabstand zeigt in Dimethoxyethan (DME) den gleichen Befund. Geht man zu Gemischen von DME und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) über, welche solvensseparierte Ionenpaare begünstigen, so sind die vier ENDOR-spektroskopisch beobachtbaren Kopplungskonstanten deutlich kleiner als diejenigen in DME. Die größte Kopplungskonstante ist zudem deutlich kleiner als bei einer Spindelokalisation über zwei Annulenschichten wie in **3a<sup>•-</sup>**<sup>[5a]</sup>. Bei ausreichender Annäherung der Redoxzentren sowie schwacher Wechselwirkung zwischen Anion und Gegenion kommt es folglich durch raschen Elektronentransfer zu einer effektiven Spindelokalisation über alle Annulenschichten.

Die Situation in **11e<sup>•-</sup>** ist noch komplexer, denn unter allen experimentellen Bedingungen werden Spektren erhalten, welche auf die Anwesenheit von spinlokalisierten und spindelokalisierten Formen hinweisen.

Weiterreduktion der Radikalmonoanionen führt bei allen Verbindungen zu Triplettzuständen. Die aus Nullfeldparametern [ $D = 8.85$  (**11e<sup>2•</sup>/2K<sup>+</sup>**),  $5.05$  mT (**11d<sup>2•</sup>/2K<sup>+</sup>**)] abgeschätzten mittleren Abstände der ungepaarten Elektronen betragen ca. 650 bzw. 820 pm und deuten, in Übereinstimmung mit den cyclovoltammetrischen Befunden, auf die Lokalisation der Überschussladungen in den äußeren  $\pi$ -Einheiten hin. Zusätzliche Elektronenübertragungen erzeugen dann höher geladene Radikalionen, deren Kopplungskonstanten jeweils für eine Lokalisation des ungepaarten Elektrons auf einzelne Redoxzentren sprechen.

Eingegangen am 22. März,  
ergänzte Fassung am 11. August 1989 [Z 3247]

- [1] S. Misumi in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. II, Academic Press, New York 1983, S. 573ff.
- [2] S. El-Tamany, F.-W. Raufus, H. Hopf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 633.
- [3] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* 66 (1982) 303.
- [4] J. B. Torrance in D. Jerome, L. G. Caron (Hrsg.): *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, Plenum Press, New York 1987, S. 113ff.
- [5] a) W. Irmens, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 818; b) K. Müllen, *ibid.* 99 (1987) 192 bzw. 26 (1987) 204; c) W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *ibid.* 95 (1983) 239 bzw. 22 (1983) 242; d) J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *ibid.* 98 (1986) 444 bzw. 25 (1986) 443; e) W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *ibid.* 93 (1981) 401 bzw. 20 (1981) 391.
- [6] W. Huber, W. Irmens, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3889.

[7] Außer durch Kupplung von zwei Molekülen **7** können mehrlagige Verbindungen auch durch Angriff des Dianions **2** oder der bifunktionellen Elektrophile **6** auf **7** entstehen.

[8] NMR-spektroskopische Daten einiger neuer Verbindungen: **3c**: tiefrote Nadeln ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.64$  (4H; H-2,3), 8.59 (4H; H-5,14), 8.53 (4H; H-7,12), 8.52 (4H; H-9,10), 7.87 (4H; H-6,13), -1.63 (4H; H-2'), -4.72 (6H;  $\text{CH}_3$ ), -4.93 (4H; H-1');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.4$ , 149.2 (C-1,4,8,11), 136.6, 135.7 (C-2,3,9,10), 119.8, 119.4, 119.1 (C-5,6,7,12,13,14), 77.7 (C-3'), 46.3 (C-15,16), 24.9 (C-2'). **11c** (Bezifferung der zentralen Annuleneinheit 1'-16, der terminalen Annuleneinheiten 1'-16' und der Brückengruppen 1"-6" vom Zentrum aus): hellgrüne Mikrokristalle,  $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.61$  (4H; H-2',3'), 8.56 (4H; H-5',14), 8.54 (4H; H-7',12'), 8.49 (4H; H-9',10'), 8.40 (4H; H-2,3,9,10), 8.32 (4H; H-5,7,12,14), 7.84 (4H; H-6',13'), 7.66 (2H; H-6,13), -1.68 (4H; H-5"). -1.76 (4H; H-2"), -4.75 (6H;  $\text{CH}_3$ ), -4.98 (4H; H-6"), -5.13 (4H; H-1").  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151.9$ , 148.9, 148.6 (C-1,4,8,11,1',4',8',11'), 136.4, 136.0, 135.2 (C-2,3,9,10,2',3',9'10'), 119.4, 119.2, 119.0, 118.7 (C-5,6,7,12,13,14,5',6',7',12',13',14'), 77.5 (C-3',4"), 46.1, 46.0, 42.6 (C-15,16,15',16'), 24.4 (C-5"), 23.9 (C-2"). **11e**: hellgrüne Mikrokristalle,  $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 20°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.34 - 8.21$  (16H; H-2',3',9',10' und H-5',7',12',14'), 8.06 (4H; H-2,3,9,10), 7.94 (4H; H-5,7,12,14), 7.58 (4H; H-6',13'), 7.36 (2H; H-6,13), -0.91 (12H;  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), -2.33, -2.60 (8H;  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), -4.94 (2H;  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), -5.59 (4H; H-2"), -7.11 (4H; H-3"), -7.17 (4H; H-1").

[9] T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 42 (1988) 269.

[10] Das monoanionische Zwischenprodukt **4** kann aus **2** und einem Äquivalent des Alkylierungsmittels hergestellt werden, weil das Dianion **2** wesentlich reaktiver ist als **4**. Allerdings hängt die Ausbeute an **4** empfindlich von der Art des Elektrophils ab. Mit vergleichsweise reaktiven Agentien wie primären Alkyhalogeniden und sekundären Alkylosylaten werden überwiegend die Dialkyladdukte erhalten. **4b** wurde deshalb unter Verwendung des weniger reaktiven 3-Brompentans gewonnen.

[11] A. J. Fry, T. A. Powers, K. Müllen, W. Irmens, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4879.

[12] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4248; F. Ammarand, J.-M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* 47 (1973) 215.

## Indigo-Metallkomplexe: Synthese und Struktur von Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen mit den Anionen von Indigo und Octahydroindigo als Mono- und Bis-chelat-Liganden \*\*

Von Wolfgang Beck\*, Christoph Schmidt, Rolf Wienold,  
Manfred Steimann und Barbara Wagner

Professor Wolfgang Lüttke zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Jahre 1883 stellte Adolf von Baeyer<sup>[1a]</sup> in München die Struktur des Indigos als Ergebnis „der bis dahin wohl schwierigsten Konstitutionsermittlung“ sicher<sup>[1b]</sup>. Die Existenz von Chelat-Komplexen  $\text{ML}_2$  **1** ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{L}$  = Mono-Anion von Indigo und einigen Derivaten) wurde von Kunz<sup>[2]</sup> sowie von Kuhn und Machemer<sup>[3]</sup> nachgewiesen. Seit 1930 fanden diese Komplexe unseres Wissens kaum Beachtung<sup>[4]</sup>.

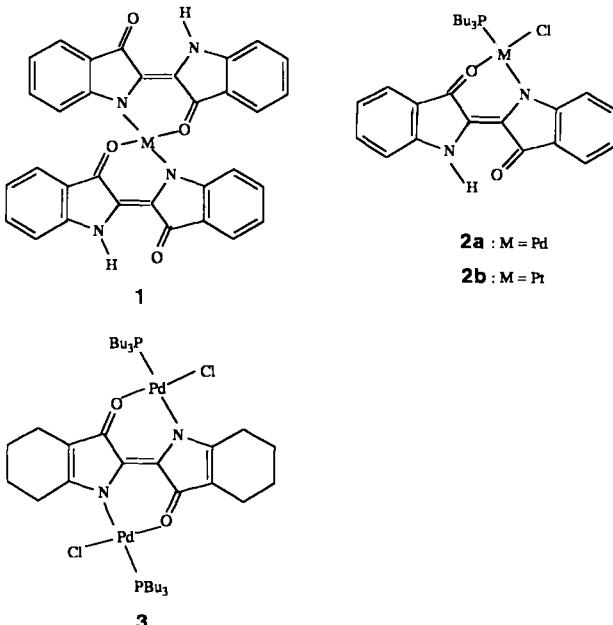
Die Komplexe **1** sind in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Trotz zahlreicher Versuche konnten wir keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten.

[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann [+], Dipl.-Chem. B. Wagner [+]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Professor W. Lüttke, Göttingen, danken wir für wertvolle Hinweise und für Ermutigung. Frau Dr. H. Schömann, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München, für „Computer Molecular Modeling“ und der BASF AG für Chemikalien.

Die Synthese von löslichen, kristallinen Indigo-Komplexen gelang durch Einführung des Tri(*n*-butyl)phosphan-Liganden. Die grünen Chelat-Komplexe **2** und **3** entstehen durch Umsetzung der Chloro-verbrückten Palladium- und Platin(II)-Verbindungen  $[(n\text{Bu}_3\text{P})(\text{Cl})\text{M}(\mu\text{-Cl})]_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) mit Indigo bzw. Octahydroindigo in THF in Gegenwart von Natriumhydrid bzw. Silberacetat.



Die Absorptionsbande der Komplexe **2a** und **3** im Sichtbaren ist gegenüber dem Indigo bathochrom verschoben<sup>[5]</sup>. Nach den Röntgenstrukturanalysen bildet in **2a** (Abb. 1) und **3** (Abb. 2) das Palladium-Atom mit dem Imid-

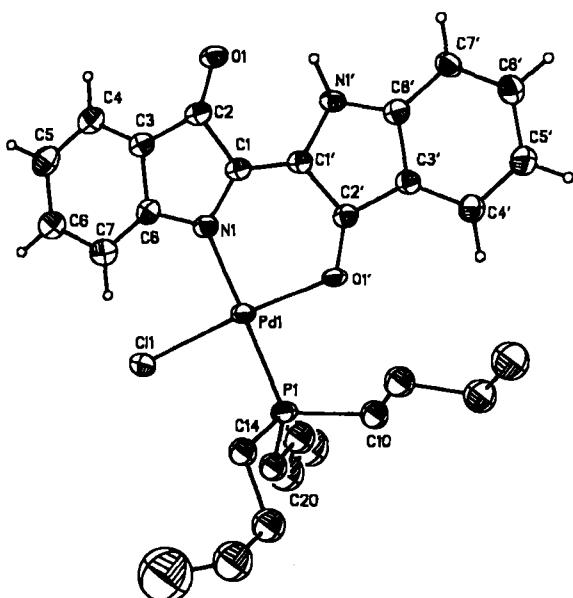


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall bei 21 °C, 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.  $P_{21}/n$ ,  $a = 1248.5(4)$ ,  $b = 1372.1(3)$ ,  $c = 1691.7(3)$  pm,  $\beta = 98.87(2)^\circ$ ,  $V = 2.863(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.81$  mm<sup>-1</sup>, Wyckoff-Scan,  $\Delta w = 1.2^\circ$ ,  $4 \leq \omega \leq 30^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 9918 gemessene, 5029 unabhängige, davon 4141 beobachtete [ $I > 2\sigma(I)$ ] Reflexe, 257 Parameter. Die Absorption wurde korrigiert (Ellipsoid, 360 Meßwerte).  $R = 0.075$ ,  $R_w = 0.079$ ,  $w = [c^2(F_o) + 0.0007 F_o^2]^{-1}$ . Maximale Restelektronendichte  $1.33 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>. Die Wasserstoffatome sind in berechnete Lagen eingesetzt. Verwendete Programme: SHELX 86, SHELX 76 und SHELXTL-Plus [10].

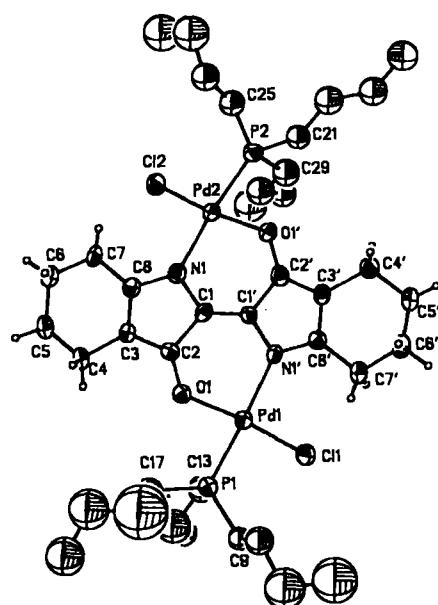


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall bei 21 °C, 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.  $P\bar{1}$ ,  $a = 1274(1)$ ,  $b = 1384(1)$ ,  $c = 1489(1)$  pm,  $\alpha = 63.85(7)$ ,  $\beta = 77.42(7)$ ,  $\gamma = 82.07(8)^\circ$ ,  $V = 2.297(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.99$  mm<sup>-1</sup>,  $\omega$ -Scan,  $\Delta w = 1.4^\circ$ ,  $6 \leq \omega \leq 30^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 12359 gemessene, 7228 unabhängige, davon 3696 beobachtete [ $I > 2\sigma(I)$ ] Reflexe, 338 Parameter. Die Absorption wurde korrigiert (Ellipsoid, 396 Meßwerte).  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.081$ ,  $w = [c^2(F_o) + 0.0007 F_o^2]^{-1}$ . Maximale Restelektronendichte  $1.30 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>. Die Wasserstoffatome sind in berechnete Lagen eingesetzt. Verwendete Programme: SHELX 86, SHELX 76 und SHELXTL-Plus. In einem *n*Bu<sub>3</sub>P-Liganden (hohe U-Werte) wurden die Bindungswinkel an den C-Atomen und die C-C-Abstände fixiert [10].

N- und dem Keto-O-Atom einen praktisch ebenen sechs-gliedrigen Ring [mittlere Abweichung von einer Ebene: 11 (2a) bzw. 13 pm (3)]. In **2a** fungiert das Monoanion des Indigos als Monochelat-Ligand, in **3** das Dianion des Octahydroindigos als Bischelat-Ligand. Die vier Ligand-Atome mit dem Pd-Atom im Zentrum weichen bis zu 6 pm (2a) bzw. 30 pm (3) von einer Ebene ab. Die Verdrehung der beiden planaren Fünfringe der Chelat-Liganden um die zentrale C=C-Bindung beträgt 9.6 (2a) bzw. 15° (3). Der Ersatz des Brücken-H-Atoms im Indigo<sup>[6]</sup> durch Pd hat praktisch keine Änderung der Bindungsabstände in den Fünfringen und in der koordinierten Carbonylgruppe zur Folge (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Indigo, **2a** und **3**.

	Indigo [6c]	<b>2a</b>	<b>3</b>
Pd-Cl	—	230.9(2)	229.5(6)
Pd-P	—	225.2(2)	224.9(3)
Pd-N	—	211.8(5)	213.8(9)
Pd-O	—	203.8(5)	202.2(12)
C1-C1'	134.2(5)	137.0(10)	134.4(22)
C1-N1	138.2(6)	135.4(9)	141.8(22)
C1'-N1'	138.2(6)	139.5(9)	137.8(21)
C1'-C2'	145.9(5)	144.8(9)	147.8(21)
C1-C2	145.9(5)	151.3(9)	151.4(16)
C2'-O1'	124.0(5)	127.6(8)	132.2(21)
C2-O1	124.0(5)	122.4(9)	128.6(20)

Dies trifft auch auf einen strukturverwandten Pd<sup>II</sup>-Chelat-Komplex eines  $\beta$ -Ketoiminats zu<sup>[7]</sup>. Interessanterweise ist in **2a** die Bindung der freien Carbonylgruppe [C2-O1 122.4(9) pm] kürzer als die der koordinierten Carbonylgruppen in **2a**, **3** sowie in Indigo. Dies weist darauf hin, daß die inter- und intramolekularen N-H···O-Brücken des freien In-

digos<sup>[8a]</sup> aufgehoben sind. Im Kristall von **2a** sind Paare von coplanaren Molekülen gegeneinander um 180° verdreht, daher ist eine intermolekulare N-H···O-Brücke nicht mehr möglich. Durch die Verdrillung der beiden Fünfringe um die zentrale Doppelbindung im Indigo-Anion sind offenbar auch die Bedingungen für eine intramolekulare N-H···O-Brücke nicht mehr gegeben. Die Aufhebung der N-H···O-Brücken wird in den IR-Spektren (Tabelle 2) deutlich: Die scharfen ν(NH)- sowie die ν(CO)-Banden der nicht koordinierten Carbonylgruppen von **1** und **2a** sind gegenüber denen von Indigo<sup>[8a]</sup> nach größeren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 2. IR-Daten von Indigo, Octahydroindigo und **1–3** in Nujol ( $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]).

	ν(NH)	ν(CO), ν(C=C)
Indigo	3270 (br)	1625, 1610, 1580
<b>1, M = Cu</b>	3398	1680 [a], 1635, 1610, 1595, 1575
<b>2a</b>	3350	1675 [a], 1625, 1610, 1595, 1575
Octahydroindigo	3210 (br)	1630, 1550, 1460, 1440, 1415
<b>3</b>	-	1635, 1570, 1455, 1415, 1395

[a] Nicht koordiniertes C=O.

In Fortführung der hier vorgestellten Untersuchungen sollen weitere Komplexe mit Indigo sowie verwandte Systeme hergestellt und auf Verwendbarkeit als Energieüberträger<sup>[8b]</sup> oder Katalysatoren geprüft werden.

### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

- 2a:** Eine Suspension von 24 mg (1 mmol) NaH und 350 mg (1.33 mmol) Indigo (Fluka) in 10 mL THF wird 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung der grünen Suspension werden 380 mg (0.5 mmol) [Cl<sub>2</sub>PdPnBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> zugesetzt. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert (Glasfritte G 4). Anschließend entfernt man das THF im Vakuum. Der dunkle Rückstand wird in 5 mL Dichlormethan aufgenommen; nach Filtrieren der Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält **2a** als dunkles, körniges Produkt; Ausbeute 300 mg (50%). Kristallzüchtung aus Dichlormethan/Pentan. VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 748 \text{ nm}$ , log ε = 4.0. <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 23.47. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.99 (t, 9 H), 1.52–1.93 (m, 18 H), 6.9 (q, 2 H), 7.18 (d, 1 H), 7.37 (q, 2 H), 7.47 (d, 1 H), 7.58 (d, 1 H), 8.46 (d, 1 H), 9.07 (s, NH).
- 3:** Eine Suspension von 140 mg (0.5 mmol) Octahydroindigo<sup>[9]</sup> und 168 mg (1 mmol) Silberacetat in 10 mL THF wird unter Rühren mit 500 mg (0.66 mmol) [Cl<sub>2</sub>PdPnBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt und durch eine Glasfritte (G 4) filtriert, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 15 mL Ether aufgenommen und erneut filtriert. Nach Zusatz von 15 mL Pentan wird nicht umgesetzter Ausgangskomplex bei –15 °C ausgefällt (3 d). Die noch kalte Lösung wird dekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **3** als dunkelgrünes Pulver; Ausbeute 360 mg (75%).
- VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$ , log ε = 3.5. <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 21.6. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.9 (t, 18 H), 1.4–1.8 (m, 44 H), 2.1 (t, 4 H); 3.0 (t, 4 H).

Eingegangen am 29. März 1989 [Z 3251]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] a) A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33(3) (1900) Anlage IV. S. LI;  
b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 297.

[2] K. Kunz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 3688.

[3] R. Kuhn, H. Machemer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61 (1928) 118; H. Machemer, *J. prakt. Chem.* 127 (1930) 109.

[4] Eine aus Pentacarbonyleisen und Indigo erhaltenen, auch nach unseren Beobachtungen extrem Sauerstoff-empfindliche Verbindung wurde als „Atmungsmodell des Indigoblau“ vorgestellt: K. Kunz, A. J. Kreß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 60 (1927) 367; W. Hieber, F. Sonnekalb, *ibid.* 61 (1928) 565. Man wiss nach, daß die O<sub>2</sub>-Aufnahme dieses Indigo-Eisenkomplexes jedoch irreversibel ist: L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.* 1961, 4025. Nicht näher charakterisierte Rhodium(III)-Verbindungen des Indigocarmins

(5,5'-Indigodisulfäure-dinatriumsalz) katalysieren die Hydroformylierung von Olefinen: V. A. Avilov, E. G. Chepaikin, M. L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1974, 2559; *Chem. Abstr.* 82, 105808. Das thermische Verhalten von Indigocarmin-Übergangsmetallverbindungen wurde untersucht: J. M. Salas-Peregrin, J. Suarez-Varela, *J. Therm. Anal.* 29 (1984) 515.

[5] MO-Rechnungen (Dr. H. U. Wagner) sind im Gange. Für MO-Rechnungen des Indigos vgl. M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron Suppl.* 2 (1963) 315; M. Klessinger, *Chem. Unserer Zeit* 12 (1978) 1.

[6] a) A. Reis, W. Schneider, *Z. Kristallogr. Mineral.* 68 (1928) 543; b) H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 106 (1955) 1426; c) für eine neue, genaue Kristallstrukturuntersuchung des Indigos (mit Lokalisierung der H-Atome) siehe P. Süss, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* 184 (1988) 269.

[7] H. Wanjek, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1021.

[8] a) W. Lüttke, M. Klessinger, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2342; M. Klessinger, W. Lüttke, *ibid.* 99 (1966) 2136; b) H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1303.

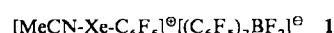
[9] G. Pfeiffer, H. Bauer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 383; *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 564.

[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53930. der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.

### Das Acetonitril(pentafluorphenyl)xenon(II)-Kation, $[\text{MeCN-Xe-C}_6\text{F}_5]^{\oplus}$ ; erster kristallstrukturanalytischer Nachweis einer Xenon-Kohlenstoff-Bindung \*\*

Von Hermann Josef Frohn\*, Stephanus Jakobs und Gerald Henkel

Seit der Synthese der ersten Edelgasverbindung im Jahre 1962<sup>[1, 2]</sup> sind Xenonverbindungen mit Xe–F-, Xe–O- und Xe–N-Bindungen eindeutig charakterisiert worden. Die von Lagow et al.<sup>[3]</sup> 1979 vorgestellte erste Xe–C-Verbindung Xe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist weder durch physikalische und spektroskopische Daten hinreichend charakterisiert noch durch chemische Reaktionen plausibel gemacht worden. 1988 konnten wir die Xe<sup>II</sup>-C-Verbindung  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^{\oplus}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^{\ominus}$  isolieren, in Lösung durch <sup>129</sup>Xe- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie charakterisieren und die Xe–C-Bindung durch gezielte Folgereaktionen verifizieren<sup>[4]</sup>. Wir beschreiben jetzt die Synthese, die Molekülstruktur, die <sup>129</sup>Xe-, <sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-Lösungs-NMR-Spektren und die Reaktivität von **1**, einer weiteren Xe–C-Verbindung, wobei erstmals die Länge einer Xe–C-Bindung und der Abstand zwischen Xe<sup>II</sup> und dem Stickstoffatom einer koordinierenden N-Base bestimmt werden konnten.



Durch Tieftemperaturumsetzung von XeF<sub>2</sub> mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in nicht koordinierenden Lösungsmitteln erhält man  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^{\oplus}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^{\ominus}$  als schwerlöslichen farblosen Feststoff, der in MeCN gut löslich ist unter Bildung von **1**. In MeCN-Lösung läßt sich die Xe–C-Bindung durch <sup>129</sup>Xe-, <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachweisen. Das <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektrum enthält ein Triplet bei δ = –1956 (Standard: XeF<sub>2</sub>; Kopplung mit den ortho-Fluoratomen des Arylrestes,  $^3J_{\text{Xe},\text{F}} = 68.8 \text{ Hz}$ ). Weitere Kopplungen sind im <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektrum nicht sicher nachzuweisen, da die Signalhalbwertsbreite 25.1 Hz beträgt. Die  $^3J_{\text{F},\text{Xe}}$ -Kopplung im korrespondierenden Signal des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums beträgt 68.6 Hz. Als weitere Fluor-Xenon-Kopplung kann  $^4J_{\text{F},\text{Xe}} = 18.7 \text{ Hz}$  ermittelt werden. Ein zusätzliches Indiz für

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. J. Frohn, Dipl.-Chem. S. Jakobs, Prof. Dr. G. Henkel  
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität  
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg

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