

Strukturbestimmung von 3-Phenyl-1-(spiro[indazolium-3,1'-inden]-2-yl)indenid

VON PETER LUGER

Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland (BRD)

UND CHRISTIAN TUCHSCHERER UND DIETER REWICKI

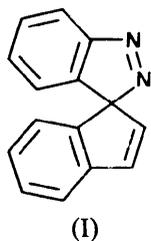
Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 8. Juli 1976; angenommen am 24. September 1976)

The title compound, $C_{30}H_{20}N_2$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 11.370(4)$, $b = 9.371(5)$, $c = 21.149(5)$ Å, $\beta = 108.33(3)^\circ$, $Z = 4$, $D_x = 1.26$ g cm $^{-3}$. It is produced during the chromatographic treatment of the photolysate obtained by photolysis of spiro[indazole-3,1'-indene]. The chemical structure was determined by this X-ray analysis. The results show that the betaine is to be regarded as a typical resonance-stabilized azomethineimine, the precise three-dimensional structure of which has hitherto been determined in only one very different case.

Einleitung

Bei der Photolyse von Spiro[inden-1,3'-indazol] (I) in Tetrahydrofuran wird neben 1(3)-Phenylindenyl-Dimeren in ca 5% Ausbeute eine weitere Verbindung gebildet, welche bei der Chromatographie an Kieselgel in einen tiefvioletten, stabilen Farbstoff ($\lambda_{\max} = 542$ nm, $\log \epsilon = 4,52$) übergeht (Luger, Tuschcherer, Grosse & Rewicki, 1976). Eine Strukturklärung dieser Ver-



bindung mit der Bruttoformel $C_{30}H_{20}N_2$ auf chemischem Wege unter Einsatz der üblichen spektroskopischen Methoden gelang nicht. Aus diesem Grunde haben wir das Photolyseprodukt röntgenographisch untersucht.

Strukturbestimmung

An einem aus Petroläther erhaltenen Kristall der Grösse $0,1 \times 0,2 \times 0,35$ mm wurden die Röntgenintensitäten mit Ni-gilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5418$ Å) an einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer (AED) nach der Fünfwertmethode gemessen. Im θ -Bereich $4,5^\circ < \theta < 65^\circ$ wurden 3452 symmetrieunabhängige Reflexe registriert, von denen 917 als unbeobachtet eingestuft wurden, da ihre Intensitäten kleiner als die doppelten statistischen Fehler waren. Die Strukturbestimmung erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung der Programme *NORMSF*, *SINGEN* und

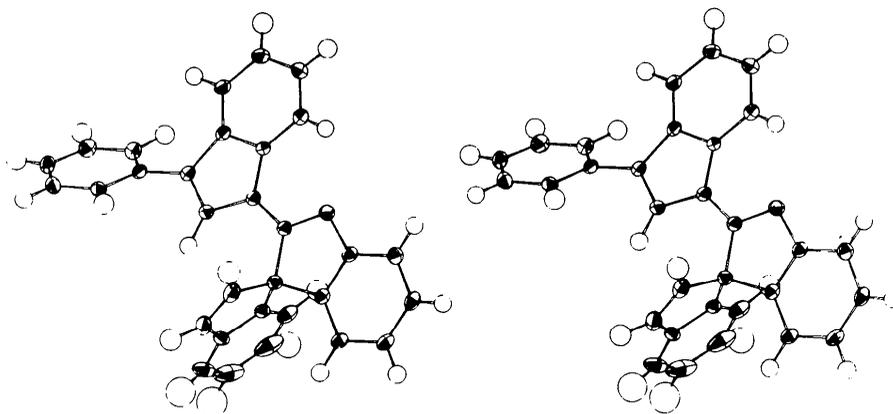


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls (Plotterprogramm *MOLPLOT*, Huttner & Schelle, 1971).

Tabelle 1. Orts- und thermische Parameter der Atome mit ihren Standardabweichungen (in Klammern)

Die Temperaturfaktoren werden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$T_{\text{aniso}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl) \times 10^{-2}]$$

$$T_{\text{iso}} = \exp[-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2]. U_{ij} \text{ und } U \text{ sind in } \text{Å}^2.$$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	0,2502 (2)	0,7317 (3)	0,3457 (1)	4,7 (1)	3,8 (2)	7,1 (2)	-0,1 (1)	2,9 (1)	0,7 (1)
N(2)	0,1981 (2)	0,6046 (3)	0,3474 (1)	3,9 (1)	4,0 (2)	5,1 (1)	0,1 (1)	1,8 (1)	0,3 (1)
C(3)	0,2697 (3)	0,4791 (3)	0,3324 (1)	4,1 (2)	4,1 (2)	4,3 (2)	0,2 (1)	1,8 (1)	-0,2 (1)
C(4)	0,3805 (3)	0,5584 (3)	0,3259 (1)	3,9 (2)	4,5 (2)	3,9 (2)	-0,1 (1)	1,5 (1)	0,9 (1)
C(5)	0,3613 (3)	0,7033 (3)	0,3328 (1)	3,8 (2)	4,6 (2)	4,8 (2)	0,0 (1)	1,6 (1)	0,8 (1)
C(6)	0,4479 (3)	0,8031 (4)	0,3275 (2)	5,1 (2)	4,6 (2)	6,1 (2)	-0,4 (2)	2,3 (2)	0,9 (2)
C(7)	0,5536 (3)	0,7522 (4)	0,3158 (2)	4,1 (2)	6,5 (3)	5,5 (2)	-1,0 (2)	1,8 (2)	1,3 (2)
C(8)	0,5733 (3)	0,6092 (4)	0,3100 (2)	3,9 (2)	6,7 (3)	5,5 (2)	0,6 (2)	2,0 (1)	1,3 (2)
C(9)	0,4865 (3)	0,5089 (4)	0,3149 (1)	4,2 (2)	5,5 (2)	4,8 (2)	0,6 (1)	1,7 (1)	1,0 (2)
C(10)	0,1997 (3)	0,3971 (5)	0,2699 (2)	4,6 (2)	8,9 (3)	4,8 (2)	-1,0 (2)	1,8 (2)	-2,3 (2)
C(11)	0,2051 (3)	0,2609 (5)	0,2817 (2)	5,7 (2)	9,0 (3)	9,0 (3)	-2,2 (2)	4,0 (2)	-5,1 (3)
C(12)	0,2696 (3)	0,2329 (4)	0,3535 (2)	5,6 (2)	3,3 (2)	12,1 (3)	-0,5 (2)	5,8 (2)	-0,9 (2)
C(13)	0,2951 (6)	0,1096 (5)	0,3890 (5)	10,1 (4)	3,8 (3)	23,2 (8)	1,0 (3)	12,2 (5)	2,0 (4)
C(14)	0,3560 (6)	0,1187 (8)	0,4580 (5)	10,8 (5)	9,6 (5)	22,6 (9)	5,0 (4)	11,7 (6)	9,9 (6)
C(15)	0,3872 (5)	0,2475 (9)	0,4882 (3)	6,7 (3)	15,1 (6)	9,8 (4)	3,8 (4)	4,8 (3)	7,0 (5)
C(16)	0,3625 (3)	0,3752 (4)	0,4521 (2)	4,5 (2)	8,9 (3)	5,1 (2)	1,0 (2)	2,3 (2)	2,0 (2)
C(17)	0,3023 (3)	0,3634 (3)	0,3845 (2)	3,9 (2)	3,8 (2)	5,9 (2)	0,2 (1)	2,7 (1)	0,6 (1)
C(18)	0,0923 (3)	0,5903 (3)	0,3629 (1)	3,5 (1)	4,3 (2)	5,1 (2)	-0,1 (1)	1,7 (1)	0,2 (1)
C(19)	0,0292 (3)	0,4579 (3)	0,3647 (2)	4,1 (2)	4,0 (2)	5,7 (2)	0,0 (1)	1,9 (1)	-0,3 (2)
C(20)	-0,0680 (2)	0,4849 (3)	0,3885 (1)	3,3 (1)	4,6 (2)	4,4 (2)	-0,1 (1)	1,2 (1)	0,0 (1)
C(21)	-0,1590 (2)	0,3794 (3)	0,3956 (1)	3,1 (1)	4,3 (2)	4,6 (2)	0,2 (1)	1,1 (1)	0,3 (1)
C(22)	-0,1980 (3)	0,3774 (3)	0,4522 (2)	4,8 (2)	5,9 (2)	4,2 (2)	-0,2 (2)	1,5 (1)	0,1 (2)
C(23)	-0,2863 (3)	0,2804 (4)	0,4569 (2)	5,7 (2)	6,4 (2)	5,4 (2)	-0,4 (2)	2,7 (2)	0,9 (2)
C(24)	-0,3379 (3)	0,1862 (4)	0,4063 (2)	4,7 (2)	4,8 (2)	7,1 (2)	-0,8 (2)	2,3 (2)	0,8 (2)
C(25)	-0,3001 (3)	0,1862 (4)	0,3501 (2)	5,7 (2)	4,9 (2)	5,8 (2)	-0,8 (2)	1,6 (2)	-0,9 (2)
C(26)	-0,2106 (3)	0,2807 (4)	0,3453 (2)	5,0 (2)	4,8 (2)	5,1 (2)	0,0 (2)	2,2 (2)	-0,7 (2)
C(27)	-0,0688 (2)	0,6382 (2)	0,4029 (1)	3,1 (1)	5,1 (2)	4,1 (2)	0,2 (1)	0,9 (1)	-0,3 (1)
C(28)	-0,1445 (3)	0,7194 (4)	0,4283 (2)	3,8 (2)	5,6 (2)	5,5 (2)	0,4 (2)	1,6 (1)	-0,7 (2)
C(29)	-0,1250 (3)	0,8645 (4)	0,4352 (2)	5,3 (2)	5,8 (2)	6,9 (2)	0,7 (2)	2,3 (2)	-1,4 (2)
C(30)	-0,0310 (3)	0,9293 (4)	0,4175 (2)	5,6 (2)	4,7 (2)	7,0 (2)	0,3 (2)	1,5 (2)	-0,9 (2)
C(31)	0,0464 (3)	0,8491 (4)	0,3921 (2)	4,1 (2)	4,9 (2)	5,7 (2)	0,0 (2)	1,3 (2)	0,0 (2)
C(32)	0,0288 (2)	0,7040 (3)	0,3854 (1)	3,4 (1)	3,7 (2)	4,7 (2)	0,2 (1)	1,1 (1)	-0,0 (1)

	x	y	z	U		x	y	z	U
H(6)	0,432 (3)	0,906 (3)	0,320 (1)	5,5 (9)	H(19)	0,052 (3)	0,355 (3)	0,352 (1)	5,7 (9)
H(7)	0,615 (3)	0,814 (3)	0,315 (2)	5,6 (9)	H(22)	-0,162 (3)	0,460 (4)	0,491 (2)	6, (1)
H(8)	0,649 (3)	0,571 (3)	0,303 (1)	6, (1)	H(23)	-0,317 (3)	0,279 (4)	0,495 (2)	7, (1)
H(9)	0,504 (3)	0,400 (3)	0,312 (1)	6,0 (9)	H(24)	-0,403 (2)	0,128 (3)	0,408 (1)	5,2 (8)
H(10)	0,154 (3)	0,459 (4)	0,224 (2)	9, (1)	H(25)	-0,334 (3)	0,112 (3)	0,316 (2)	5,7 (9)
H(11)	0,165 (3)	0,176 (4)	0,250 (2)	8, (1)	H(26)	-0,181 (3)	0,282 (4)	0,308 (2)	7, (1)
H(13)	0,288 (5)	0,021 (7)	0,373 (3)	15,8 (2)	H(28)	-0,213 (3)	0,673 (3)	0,441 (1)	5,9 (9)
H(14)	0,376 (5)	0,013 (7)	0,472 (3)	17, (2)	H(29)	-0,174 (3)	0,927 (4)	0,456 (3)	8, (1)
H(15)	0,426 (4)	0,268 (6)	0,530 (2)	12, (2)	H(30)	-0,016 (3)	1,034 (4)	0,425 (2)	7, (1)
H(16)	0,380 (3)	0,481 (4)	0,470 (2)	8, (1)	H(31)	0,110 (3)	0,886 (3)	0,381 (1)	5,2 (9)

PHASE des Programmsystems X-RAY72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Dabei genügten die drei Reflexe zur Nullpunktsdefinition im Startsatz zur Lösung der Struktur. Nach Verfeinerung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren wurden die Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fouriersynthese ermittelt und in die weiteren Rechnungen mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen. Mit dem Programmteil CRYLSQ des X-RAY72-Systems wurden die Verfeinerungen unter

Einbeziehung aller beobachteten Reflexe und aller unbeobachteten mit $F_c > F_o$ gerechnet. Die Reflexe wurden mit Einheitsgewichten versehen. Nach Konvergenz aller Parameter betrug der R-Wert $[R = \sum_h |F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|] / \sum_h |F_o(\mathbf{h})|$ 5,1% für die beobachteten, 5,5% für alle Reflexe. Die Atomformfaktoren wurden der Standardroutine im DATRDN-Link entnommen. Alle Berechnungen wurden an einer Anlage CDC Cyber 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der FU Berlin durchgeführt. Die

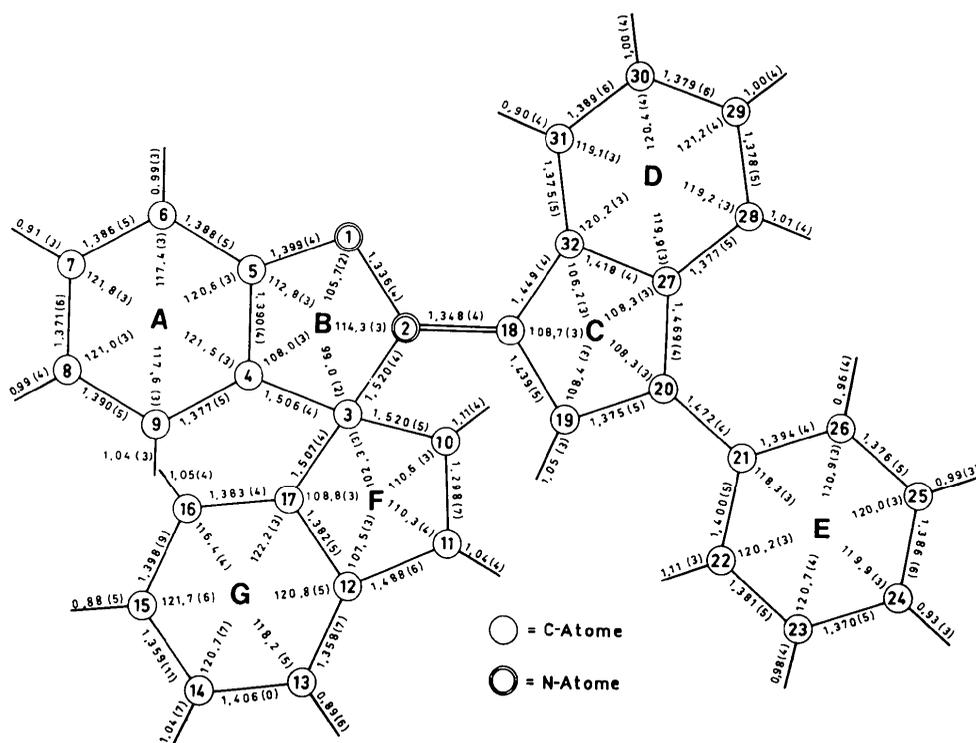
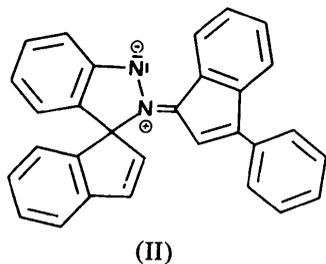


Fig. 2. Bindungslängen und -winkel von 3-Phenyl-1-(spiro[indazolium-3,1'-inden]-2-yl)indenid. Standardabweichungen sind in Klammern.

endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 1 angegeben.* In Fig. 1 ist das Molekülmodell, in Fig. 2 sind die Bindungslängen und -winkel wiedergegeben.

Diskussion

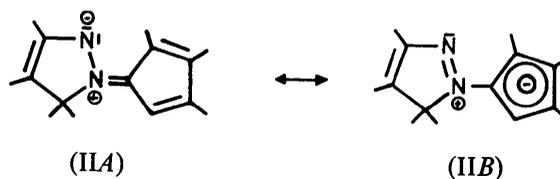
Bei der untersuchten Verbindung handelt es sich um ein Betain, nämlich um 3-Phenyl-1-(spiro-[indazolium-3,1'-inden]-2-yl)indenid (II).



Offenbar hat sich ein aus (I) gebildetes radikalisches Photolyseprodukt an überschüssiges (I) addiert, und das Additionsprodukt ist bei der nachfolgenden Chromatographie zu (II) oxydiert worden.

* Eine Liste der Strukturdaten ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32140: 16 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Das Betain (II) lässt sich aufgrund des in ihm enthaltenen typischen Strukturelements sowohl als Azomethinimin (IIA) als auch als ein heterocyclisches N-Ylid (IIB) auffassen.



Unter den Azomethiniminien gibt es bisher nur wenige stabile Vertreter (Dimroth, Arnoldy, von Eicken & Schriffler, 1957; Huisgen, Fleischmann & Eckell, 1960; Dorn & Otto, 1968; Burger, Thenn & Gieren, 1974). Davon ist lediglich das Zwischenprodukt der 'criss-cross'-Cycloaddition von Isobutylen an Hexafluoracetonazin röntgenographisch untersucht worden (Gieren, Narayanan, Burger & Thenn, 1974). Vergleichbare Strukturelemente sind in den Sydnonen enthalten, von denen einige Röntgenstrukturdaten vorliegen (z.B. Bärnighausen, Jellinek, Munnik & Vos, 1963; Hope & Thiessen, 1969).

Die für (II) erhaltenen Bindungslängen und -winkel bewegen sich – sehen wir vorerst von der Azomethinimin-Gruppierung ab – im Rahmen der Erwartungswerte und bedürfen keiner weiteren Diskus-

sion. Die sieben Ringe *A* bis *G*, aus denen (II) aufgebaut ist, sind jeweils im wesentlichen planar mit mittleren Abweichungen $\leq 0,01 \text{ \AA}$ (*A*, *C* bis *F*) bzw. $\leq 0,03 \text{ \AA}$ (*B*, *G*). Die Ausgleichsebene durch die Ringe *F* und *G* steht senkrecht ($89,9^\circ$) auf der Ausgleichsebene durch die Ringe *A* und *B*, der Ring *E* ist $45,0^\circ$ gegen die Ausgleichsebene durch die Ringe *C* und *D* geneigt. Die über die Bindung N(2)–C(18) verknüpften Ringsysteme liegen ungefähr in einer Ebene, wie der niedrige Winkel von $11,5^\circ$ zwischen den Ausgleichsebenen durch die Ringe *A* und *B* einerseits und durch die Ringe *C* und *D* andererseits sowie die folgenden Torsionswinkel um die Bindung N(2)–C(18) anzeigen: C(32)–C(18)···N(2)–N(1) = $-6,2(4)$, C(32)–C(18)···N(2)–C(3) = $172,2(2)$, C(19)–C(18)···N(2)–N(1) = $178,8(3)$, C(19)–C(18)···N(2)–C(3) = $-2,9(4)^\circ$.

Die Betain-Gruppierung in (II) ist somit in ein weitgehend ebenes, mesomeriefähiges System eingefügt und dadurch – wie in den meisten anderen stabilen Azomethinimin und Sydnonen – stabilisiert. Vergleicht man die Bindungslängen N(1)–N(2) und N(2)–C(18) mit entsprechenden Standardwerten, so folgt für beide Bindungen ein hoher Doppelbindungsanteil, der den Grenzstrukturen (IIA) ↔ (IIB) etwa das gleiche Gewicht gibt. Die beobachteten Bindungslängen innerhalb des Ringes *C*, vergleicht man sie mit denen des Indenyl-Anions (Rhine & Stucky, 1975), schliessen ebenfalls ein höheres Gewicht der Grenzstruktur (IIB) aus. Gegenüber einem nicht mesomeriestabilisierten Azomethinimin (Gieren, Narayanan, Burger & Thenn, 1974) ist die N(1)–N(2)-Bindung um $0,03 \text{ \AA}$ verlängert. Die Bindungslänge N(1)–C(5) entspricht der C(sp^2)–N(sp^2)-Bindung in einem 2-Fluorenyliden-1,2-dihydropyridin (Ammon, 1969). Alle

diese Beobachtungen stehen mit der Vorstellung in Einklang, dass der Ring *A* mit dem 3-Phenyl-indenyliden-System (Ringe *C* bis *E*) über die Betain-Gruppierung der sp^2 -hybridisierten N-Atome N(1) und N(2) zu einem ausgedehnten π -Elektronen-System verknüpft ist.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- AMMON, H. L. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 3305–3307.
 BÄRNIGHAUSEN, H., JELLINEK, F., MUNNIK, J. & VOS, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 471–475.
 BURGER, K., THENN, W. & GIEREN, A. (1974). *Angew. Chem.* **85**, 481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 474.
 DIMROTH, K., ARNOLDY, G., VON EICKEN, S. & SCHRIFFLER, G. (1957). *Liebigs. Ann.* **604**, 221–251.
 DORN, H. & OTTO, A. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 3287–3301.
 GIEREN, A., NARAYANAN, P., BURGER, K. & THENN, W. (1974). *Angew. Chem.* **86**, 482–483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 475–476.
 HOPE, H. & THIESSEN, W. E. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1237–1247.
 HUISGEN, R., FLEISCHMANN, R. & ECKELL, A. (1960). *Tetrahedron Lett.* **12**, 1–4.
 HUTTNER, G. & SCHELLE, S. (1971). *MOLPLOT*-Program. Technische Univ., München.
 LUGER, P., TUCHSCHERER, C., GROSSE, M. & REWICKI, D. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 2596–2614.
 RHINE, W. E. & STUCKY, G. D. (1975). *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 737–743.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). X-RAY 72. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.