

We wish to thank Prof. *A. Jacot-Guillarmod* for suggesting the problem and Mr. *D. Roulet* for supplying the crystals; Prof. *M. Truter* (Rothampsted Experimental Station, London) for supplying the set of crystallographic programs XRAC (IBM 1130); the *Centre de Calcul Electronique*, Neuchâtel, for computing facilities, and finally the *Fonds national suisse de la recherche scientifique* for financial support.

REFERENCES

- [1] *U. Giannini & U. Zucchini*, Chem. Commun. 1968, 940.
- [2] *U. Zucchini, E. Albizzati & U. Giannini*, J. organometal. Chemistry 26, 357 (1971).
- [3] *D. C. Phillips*, Acta. crystallogr. 9, 819 (1956).
- [4] *K. Watenpaugh & C. N. Caughlan*, Inorg. Chemistry 5, 1782 (1966).
- [5] *G. W. Suetich & A. A. Voge*, Chem. Commun. 1971, 676.
- [6] *J. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia & G. Chioccola*, J. Amer. chem. Soc. 93, 3787 (1971); *G. R. Davies, J. A. Jarvis & B. T. Kilbourn*, Chem. Commun. 1971, 1511.
- [7] *W. H. Baur*, Acta. crystallogr. 9, 515 (1956).
- [8] *H. Stoeckli-Evans*, Helv. 57, 684 (1974).
- [9] *V. W. Hasse & H. Hoppe*, Acta. crystallogr. B24, 281 (1968).

46. Zur Frage der Existenz isomerer, äquatorial koordinierter 1:2-Co(III)-Komplexe aus symmetrischen o, o'-Dihydroxyazofarbstoffen

von Guido Schetty

Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, 4000-Basel

(20. I. 75)

Summary. 2,2'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-5,5'-di-*t*-butyl-1,1'-azobenzene has been metallized to the 1:2-Co(III)-complex. In addition to the main product a further complex was isolated by chromatography in a yield of about 2% and proved to be an isomer of the main complex. The cause of the isomerism could not be elucidated.

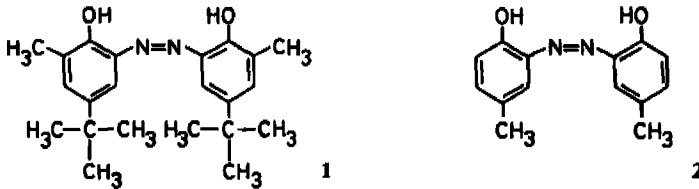
In [1] wurden erstmals isomere, äquatorial koordinierte Cr(III)- und Co(III)-1:2-Komplexe aus symmetrischen o, o'-Dihydroxydiarylazofarbstoffen beschrieben. Nachdem für eine grosse Zahl isomerer 1:2-Co(III)-Komplexe aus unsymmetrischen o, o'-Dihydroxydiarylazofarbstoffen die «N_α/N_β-Isomerie» bewiesen werden konnte [2], besteht noch Unklarheit über die Struktur der aus symmetrischen Liganden entstehenden Isomeren.

Im Gegensatz zu den «N_α/N_β-Isomeren», welche im Falle von unsymmetrischen o, o'-Dihydroxyazobenzolen oder von 2-Hydroxy-1,2'-azonaphtholen(1') als Liganden meistens in günstigen Mengenverhältnissen entstehen [1] [2], daher auch leicht erkannt und in präparativem Maßstabe isoliert werden können, treten die Isomeren aus den symmetrischen o, o'-Dihydroxydiarylazoliganden nur in sehr untergeordneter Menge (~1%) auf, weshalb sie leicht der Beobachtung (z.B. bei dünnschichtchromatographischen Untersuchungen) entgehen und daher als nicht existierend oder allenfalls als Nebenprodukte (z.B. durch Oxydation zustande gekommene «Dimere») betrachtet und sogar angezweifelt werden können¹⁾.

¹⁾ Private Korrespondenzen mit Fachkollegen.

Da unseres Erachtens hinter dem Ganzen eine prinzipielle Frage steckt, und wir zudem die Untersuchungsmethoden [2] seit der Bekanntgabe unserer ersten Ergebnisse [1] wesentlich verbessert haben, erachteten wir es als notwendig, die Bearbeitung der angezogenen Problemstellung neu aufzunehmen.

Für unsere Untersuchungen haben wir den symmetrischen Liganden **1** ausgewählt:



Er enthält die als NMR.-Sonden in den 1:2-Co(III)-Komplex eingeführten Methylgruppen in geeigneter Stellung [2] und zudem darf erwartet werden, dass die *t*-Butylgruppen eine oxydative Dimerisierung behindern und überdies die für die NMR.-Spektroskopie erforderliche Löslichkeit bringen. Mit der in [1] für die Isolierung der Komplexe aus **2** beschriebenen Methode haben wir aus **1** einen «Hauptkomplex» **A**²⁾ und einen an Alox nachwandernden «Nebenzkomplex» **B** (ca. 2% Ausbeute) in Substanz isoliert. Ein dritter, noch langsamer wandernder, nur in Spuren vorhandener Komplex konnte präparativ nicht gefasst werden.

Aufgrund der Elementaranalyse hat Komplex **B** die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie Komplex **A** (1:2-Co-Komplex). Beide Komplexe wandern

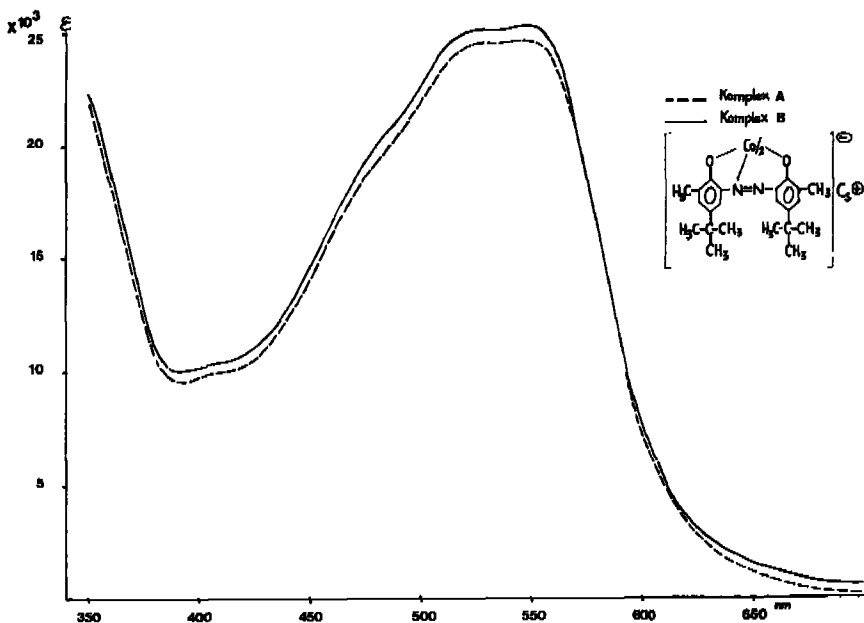


Fig. Elektronenspektren von **1A** und **1B** in Methylcellosolve

²⁾ Bereits in [2] beschrieben.

als Anionen gleich schnell in der Elektrophorese (Co(III)-Oxydationsstufe). Ihre Elektronenspektren (Fig.) sind praktisch gleich und belegen die äquatoriale Koordination [3].

Mit Ausnahme einer schwachen Bande bei 1700 cm^{-1} des Komplexes **A**, die dem Komplex **B** fehlt, sind die IR.-Spektren der beiden Komplexe gleich. Während selbst die NMR.-Spektren der beiden Komplexe identisch sind³⁾, unterscheiden sie sich jedoch chromatographisch und geben sich deutlich als zwei verschiedene Individuen zu erkennen (siehe exper. Teil). Komplex **B** isomerisiert sich in äthanolischer Lösung bei 22° zu Komplex **A** mit einer Halbwertszeit von ca. 20 Minuten. Somit ist der Beweis erbracht, dass symmetrische, äquatorial koordinierende *o,o'*-Dihydroxydiarylazolidanden tatsächlich isomere oktaedrische 1:2-Komplexe, wie sie in [1] beschrieben sind, ergeben können. Die beobachteten Eigenschaften lassen jedoch keine Schlüsse auf die Isomerieursache⁴⁾ zu.

Experimenteller Teil

Darstellung des isomeren 1:2-Co(III)-Komplexes von 1. Der aus 0,4 mol Ligand **1** als Na-Salz erhaltene rohe 1:2-Co(III)-Komplex (vgl. [1]) (ca. 0,2 mol) wurde in 300 ml Chloroform verrührt, der nach einigem Rühren gebildete Kristallbrei abfiltriert, bei 50° (20 Torr.) getrocknet (trocken = 186 g), in insgesamt 36 Aloxsäulen (\varnothing 7 cm, Alox Brockmann standardisiert, Aktivität II-III) nach Lösen von je 5 g in 100 ml Äthanol chromatographiert, bei RT. mit Äthanol techn. eluiert, der vorwandernde Komplex **A** (Hauptkomplex) legte nach 16 Std. eine Strecke von ca. 70 cm, der nachwandernde Komplex **B** als scharfe Zone eine Strecke von ca. 35 cm zurück. Komplex **B** wurde jeweils mechanisch isoliert, die gesammelten Adsorbate mit kaltem Äthanol eluiert, das gesamte Eluat im Rotavapor kalt auf ca. 30 ml eingengt, an einer Alox-Säule der oben beschriebenen Qualität nach Abtrennen von **A** gereinigt, das Eluat im Rotavapor bei $< 10^\circ$ auf 30 ml eingengt und als Cs-Salz mit einer Lösung von 1,0 g $(\text{Cs}_2)\text{CO}_3 + 0,1$ mol CsCl (in 100 ml Wasser) kristallin gefällt. Das noch feuchte, mit Wasser gewaschene Nutschgut wurde in 200 ml Chloroform aufgenommen, abfiltriert, kurz in Vakuum getrocknet, 2mal mit Äther digeriert und schliesslich bei 130° (0,01 Torr) getrocknet. Ausbeute = 2,4 g Komplex **B** (ca. 1,8% d. Th.).

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{CoCsN}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (914,8)

Ber. C 57,77 H 6,39 Co 6,44 N 6,12 H_2O 1,99%
Gef. C 58,06 H 6,25 Co 6,31 N 6,12 H_2O 1,80%

Ber. N:C:Co = 4:44:1; Gef. N:C:Co = 4:44,3:0,98

Die ^1H -NMR.-Spektren wurden auf einem 100 MHz-Gerät (Varian XL 100) mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen³⁾ (chemische Verschiebungen in ppm):

in CD_3OD : 1,32 (s, 9H); 1,41 (s, 9H); 1,51 (s, 3H); 1,98 (s, 3H); 6,87 (d, 1H); 7,07 (d, 1H); 7,71 (d, 1H); 8,32 (d, 1H); in $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{SO}$: 1,27 (s, 9H); 1,36 (s, 9H); 1,56 (s, 3H); 1,81 (s, 3H); 6,80 (d, 1H); 6,92 (d, 1H); 7,56 (d, 1H); 8,14 (d, 1H).

Dünnschichtchromatographie: Alox-Fertigplatte F-254 Typ E (Merck), Laufmittel: Aceton/Pyridin 8:2 (v/v). Rf-Werte: Komplex **A** = 0,03, Komplex **B** = 0,06 (Gemisch gut trennbar).

Wir danken den Herren K. Alt, Dres. H. Sauter, T. Winkler und H. Wagner für die Instrumental- und Elementaranalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der Ciba-Geigy AG durchgeführt worden sind.

³⁾ Nach Aufnahme der Spektren wurde mit Dünnschichtchromatographie sichergestellt, dass **B** noch nicht isomerisiert hatte (siehe exper. Teil). Das NMR.-Spektrum von **A** in DMSO ist bereits in [2] teilweise beschrieben.

⁴⁾ Diskussionen darüber in [1].

Für aussergewöhnliche Sorgfalt bei der Durchführung der präparativen Arbeiten danke ich Herrn *Hanspeter Lang*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Schetty, *Helv.* 53, 1437 (1970).
 [2] G. Schetty & E. Steiner, *Helv.* 57, 2149 (1974).
 [3] G. Schetty, *Chimia* 18, 244 (1964).

47. The Synthesis of 4b, 5, 12, 12a-Tetrahydro-5, 12-ethano-13H-indeno[2, 3-b]anthracenes, 4b, 5, 10, 10a-Tetrahydro-5, 10-ethano-11H-indeno[2, 3-b]naphthalenes and 1, 2, 3, 4, 4a, 9a-Hexahydro-1, 4-(peri-naphthaleno)-fluorenes

by **Walter Amrein¹⁾** and **Kurt Schaffner**

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(15. X. 74)

Summary. The synthesis of *endo*- and *exo*-13-oxo-4b, 5, 12, 12a-tetrahydro-5, 12-ethano-indeno[2, 3-b]anthracene (**23**; *Schemes 1 and 2*), *exo*- and *endo*-11-oxo-4b, 5, 10, 10a-tetrahydro-5, 10-ethano-indeno[2, 3-b]naphthalene (**31**; *Scheme 3*), 1, 2, 3, 4, 4a, 9a-hexahydro-1, 4-(*peri*-naphthaleno)-fluoren-9-one (**36**; *Scheme 4*), and the corresponding hydrocarbons of the stereoisomeric ketone pairs **23** and **36**, is described.

In the accompanying paper [1] we report the results of an investigation into the intramolecular transfer of electronic excitation energy between indanone and naphthalene chromophores which are incorporated in conformationally relatively rigid carbon skeletons. We describe here the synthesis of the six ketones (*Schemes 1 and 2*: *endo*- and *exo*-**23**; *Scheme 3*: *endo*- and *exo*-**31**; *Scheme 4*: *endo*- and *exo*-**36**), and of some of the corresponding hydrocarbons (*endo*- and *exo*-**24**, *endo*- and *exo*-**37**) which served as the model compounds in this study.

The 4b, 5, 12, 12a-tetrahydro-5, 12-ethano-13H-indeno[2, 3-b]anthracene system (23/24) (*Schemes 1 and 2*). – 1,4-Bridged anthracenes are normally not accessible directly through cycloadditions onto the terminal aromatic ring [2]. For the construction of the carbon skeleton of compounds **23/24**, benzylation of the double bond of 1,4-dihydro-1,4-ethanoanthracene (**4**) and subsequent cyclization of the key intermediate **22** was therefore chosen as an alternative route. Compound **4** can be prepared in good yield from the known diketone **1** [3] by sodium borohydride reduction to the diol **2** and dehydration with phosphorus oxychloride in pyridine²⁾. Catalytic hydrogenation of **4** afforded 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-ethanoanthracene (**5**).

A direct electrophilic benzylation of the double bond of **4** is impeded by both the competing aromatic nucleophilicity and the proclivity for rearrangement of cationic intermediates of this system, and nucleophilic «acylation» using the anion

¹⁾ Part of the Doctoral Thesis by *W. Amrein* (ETH Zürich, 1974).

²⁾ Addition of 2,3-dihydronaphthalene, prepared *in situ* by thermolysis of **3** [4], to 1,3-cyclohexadiene as a synthetic alternative gave only a low yield of **4**, which was difficult to purify from accompanying products.