

Tabelle 1. Eigenschaften von (3) und (4).

Verb.	X	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ] [d]
(3a)	H	45[a] 90[b]	157	1628, 1600
(3b)	CH <sub>3</sub>	36[a] 93[b]	227	1630, 1600
(3c)	OCH <sub>3</sub>	30[a] 80[b]	212–213	1620, 1600
(4a)	H	90[c]	176	1600, 1538
(4b)	CH <sub>3</sub>	95[c]	207	1610, 1535

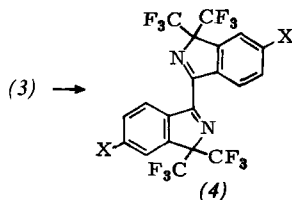
[a] Ausbeute bezogen auf (1).

[b] Ausbeute bezogen auf (2).

[c] Ausbeute bezogen auf (3).

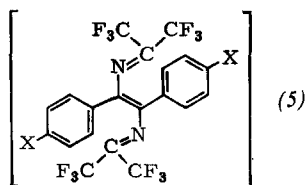
[d] Aufnahmen in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

(3) kann in sehr guten Ausbeuten durch Erhitzen in methanolischer KOH im Einschlußrohr auf 120–130°C in 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1*H*-isindole) (4) übergeführt werden. Die Zerfallsmuster von (3a) und (4a) sowie (3b) und (4b) im Massenspektrum unterscheiden sich kaum; die längstwellige Elektronenbande erscheint praktisch an derselben Stelle (IR-Spektren s. Tabelle 1). Eine Röntgen-Strukturanalyse von (4) führte zur Aufklärung der Struktur<sup>[4]</sup>.



Bisher sind als Dimerisierungsprodukte von Nitril-yliden Dihydropyrazine, die leicht in Pyrazine übergeführt werden können<sup>[5,6]</sup>, 1,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-3-ene<sup>[6,7]</sup>, Imidazole<sup>[6–8]</sup> und Pyrimidine<sup>[7]</sup> beschrieben worden.

Da Benzoylphenylcarben, das aus 4,5-Diphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphosphol durch Thermolyse erhalten wird, zu Dibenzoyl-stilben dimerisiert<sup>[9]</sup>, postulieren wir eine analoge Startreaktion zu (5). Das 2-Aza-hexatriensystem in (5) erfährt den thermisch erlaubten disrotatorischen Ring-schluß mit anschließender [1.5]-sigmatroper H-Verschiebung<sup>[10]</sup>.



Die Reaktionssequenz wiederholt sich in der anderen Molekülhälfte. Das entstandene Endiamin (2) ist äußerst leicht oxidierbar, so daß (2) stets geringe Mengen an (3) enthält.

Die Umwandlung (3) → (4) ist lediglich eine Öffnung des Sechsrings- und Bildung des Fünfringsystems; sie beweist die Struktur von (3).

#### Arbeitsvorschrift:

9.85 g (25 mmol) (1a) werden in 50 ml wasserfreiem Xylol 16 Std. auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und der entstandene Phosphorsäure-trimethylester im Vakuum abdestilliert. Die zurückbleibende gelbe Festsubstanz wird mit wenig kaltem Methanol dige-

riert, abfiltriert und in Methanol mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Es wird zur Trockne eingedampft und in wenig Chloroform aufgenommen; dabei bleibt der größte Teil des Quecksilber(II)-acetats ungelöst. Umkristallisation aus Methanol gibt 2.9 g (45%) (3a).

2.54 g (5 mmol) (3a) werden im Einschlußrohr in 200 ml Methanol und 5 ml konz. KOH 48 Std. auf 120–130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen beginnt die Kristallisation, die durch Wasserzusatz vervollständigt wird. Ausbeute 2.3 g (90%) vom Fp = 176°C (Methanol).

Eingegangen am 11. Oktober 1972 [Z 751a]

[1] Reaktionen mit 4,5-Dihydro-1,3,5λ<sup>5</sup>-oxazaphospholen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [2e].

[2] a) K. Burger u. J. Fehn, *Angew. Chem.* 83, 761, 762 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 728, 729 (1971); b) *Tetrahedron Lett.* 1972, 1263; c) *Chem. Ber.* 105, 3814 (1972); d) *Angew. Chem.* 84, 35 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 47 (1972); e) K. Burger, J. Fehn u. E. Müller, *Chem. Ber.*, im Druck.

[3] A. Gieren, K. Burger u. K. Einhellig, *Angew. Chem.* 85, 171 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 2 (1973).

[4] A. Gieren, K. Burger u. K. Einhellig, *Angew. Chem.* 85, 170 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 2 (1973).

[5] H. Gotthardt, R. Huisgen u. H. O. Bayer, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4340 (1970).

[6] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen u. H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55, 748 (1972).

[7] A. Padwa, J. Smolanoff u. S. I. Wetmore, jr., *JCS Chem. Commun.* 1972, 409.

[8] W. Steglich u. G. Höfle, *Chem. Ber.* 104, 3644 (1971).

[9] T. Mukaiyama u. T. Kumamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 39, 879 (1966); *Chem. Abstr.* 65, 7085h (1966).

[10] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

### Röntgen-Strukturanalyse von 1,1,1',1'-Tetrakis-(trifluormethyl)-3,3'-bi(1*H*-isindol)

Von Alfred Gieren<sup>[\*]</sup> sowie Klaus Burger und Kurt Einhellig<sup>[\*\*]</sup>

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1*H*-isindol) (1) durchgeführt, um seine Struktur und seine Bildung aufzuklären. Die Analyse führte zur Auffindung einer neuartigen Dimerisierung von Nitril-yliden<sup>[1]</sup>.

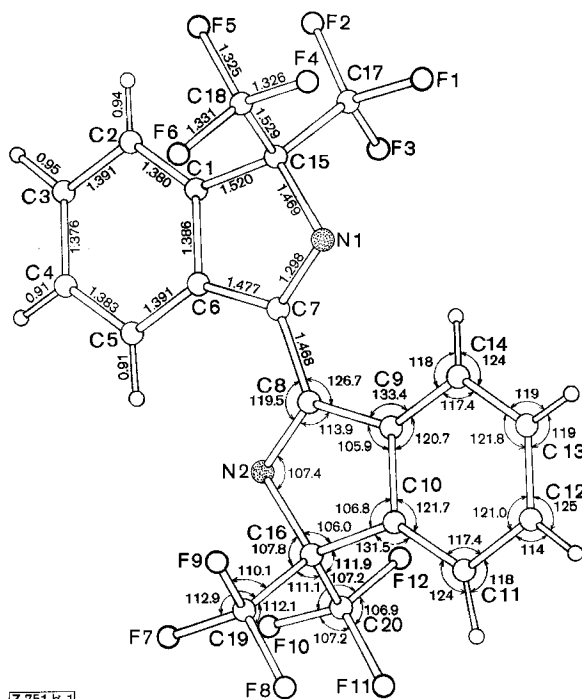
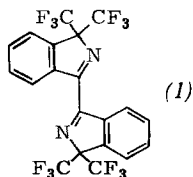
Brauchbare Einkristalle wurden aus Methanol gewonnen. Raumgruppe *Pbca*; *a* = 16.55<sub>0</sub>, *b* = 21.76<sub>9</sub>, *c* = 10.64<sub>7</sub> Å; *d*<sub>exp</sub> = 1.73<sub>7</sub> g · cm<sup>-3</sup>; 1 Molekül/asymm. Einheit (*d*<sub>ber</sub> = 1.74<sub>6</sub> g · cm<sup>-3</sup>). Auf einem Siemens-Diffraktometer wurden mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung 3631 unabhängige Reflexe (695 nicht beobachtet, *I* ≤ 2σ; θ ≤ 70°, 9/29-Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen.

Mit direkten Methoden<sup>[2]</sup> wurden die Vorzeichen von 290 Strukturfaktoren bestimmt. In einer E-Fourier-Synthese waren alle Atomlagen (außer H) sichtbar. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren, wurde bis zu einem R-Wert von 10.2% durchgeführt.

[\*] Dr. A. Gieren  
Max-Planck-Institut für Biochemie,  
Abteilung Strukturforschung I  
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[\*\*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. K. Einhellig  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

Danach wurden die in einer Differenz-Fourier-Synthese gefundenen H-Atome mit in die Verfeinerung einbezogen. Gegen Ende der Verfeinerung wurden alle Daten nach einem experimentellen Verfahren<sup>[3]</sup> absorptionskorrigiert. Strukturfaktoren mit  $|\Delta F| > 5$  (im letzten Zyklus 43) wurden nicht mehr zur Shiftberechnung herangezogen. Bei  $R=6.2\%$  trat Konvergenz ein ( $R$ -Wert ohne 28 Reflexe mit  $\Delta F < -10:4.7\%$ ).



[Z 751 b.1]

Abb. 1. Molekülstruktur von 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1H-indol) (1). Die Abstände und Winkel wurden gemäß einer 2/m-Symmetrie gemittelt. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (ohne Mittelbildung gemäß 2/m) betragen im Mittel 0.014 Å bzw. 0.9° (ohne C—H: 0.12 Å bzw. C—C—H: 8°).

Das Molekül (1) (Abb. 1) besitzt in erster Näherung 2/m-Symmetrie. Bindungsabstände und -winkel weichen nicht signifikant von dieser Symmetrie ab.

Die beiden Isoindolringe sind eben und nur geringfügig um C 7—C 8 gegeneinander vertwistet (Winkel zwischen den besten Ebenen: 2.9°). Die praktisch ebene, zentrosymmetrische Konformation des 1,4-Diaza-1,3-butadiensystems erklärt auch das Fehlen der IR-Bande bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ )<sup>[1]</sup>.

Eingegangen am 3. November 1972 [Z 751 b]

[1] K. Burger, K. Einhellig, G. Süß u. A. Gieren, Angew. Chem. 85, 169 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973).

[2] Programm von K. Zechmeister; W. Hoppe, J. Gäßmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Crystallographic Computing. Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 26.

[3] R. Huber u. G. Kopfmann, Acta Crystallogr., A 25, 143 (1969).

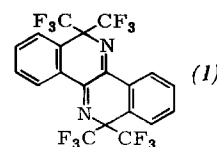
## Röntgen-Strukturanalyse von 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo[c,h][1,5]-naphthyridin

Von Alfred Gieren<sup>[\*]</sup> sowie Klaus Burger und Kurt Einhellig<sup>[\*\*]</sup>

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo[c,h][1,5]-naphthyridin (1) durchgeführt, um seine Struktur und seine Bildung über eine neuartige Dimerisierung von Nitril-yliden zu sichern<sup>[1]</sup>.

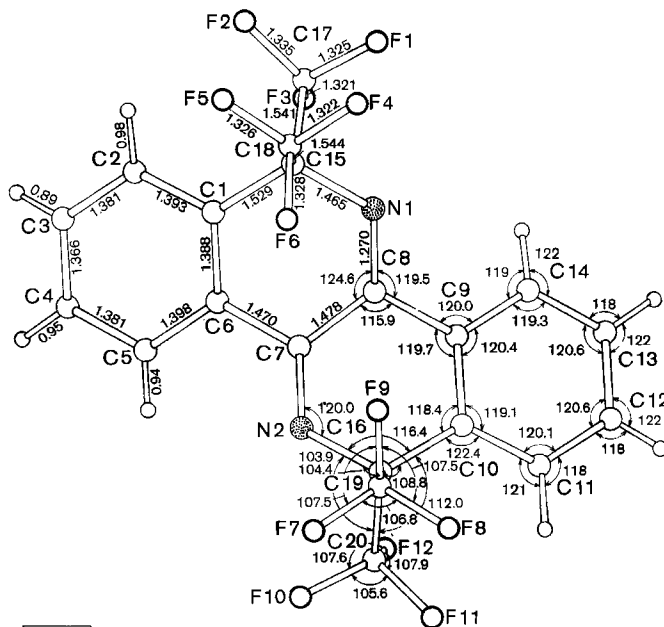
Die aus Methanol erhaltenen Einkristalle sind monoklin. Raumgruppe  $P2_1/b$ ;  $a=13.42_9$ ,  $b=13.03_8$ ,  $c=11.10_5$  Å,  $\gamma=103.2_9^\circ$ ;  $d_{\text{exp}}=1.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 1 Molekül/asymm. Einheit ( $d_{\text{ber}}=1.77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Auf einem Siemens-Diffraktometer wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 3586 unabhängige Reflexe (400 nicht beobachtet,  $I \leq 2\sigma_i$ ;  $9 \leq 70^\circ$ ,  $9/29$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen.

In einer mit 298 – über direkte Methoden phasierten<sup>[2]</sup> – Struktur Faktoren berechneten E-Fourier-Synthese konn-



Winkel [°]:

C 16 – C 19 – F 7: 112.9	C 16 – C 20 – F 10: 112.5
C 16 – C 19 – F 8: 112.1	C 16 – C 20 – F 11: 112.6
C 16 – C 19 – F 9: 109.8	C 16 – C 20 – F 12: 110.2
C 17 – C 15 – C 18: 111.1	



[Z 751 c.1]

Abb. 1. Molekülstruktur von 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo[c,h][1,5]-naphthyridin (1). Die Abstände und Winkel wurden gemäß einer zweizähligen Molekülsymmetrie gemittelt. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (ohne Mittelbildung aufgrund der zweizähligen Symmetrieachse) betragen im Mittel: 0.014 Å bzw. 0.9° (ohne C—H: 0.11 Å bzw. C—C—H: 6°).

[\*] Dr. A. Gieren  
Max-Planck-Institut für Biochemie,  
Abteilung Strukturforschung I  
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[\*\*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. K. Einhellig  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21