

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

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

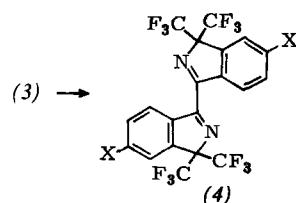
[a] Ausbeute bezogen auf (1).

[b] Ausbeute bezogen auf (2).

[c] Ausbeute bezogen auf (3).

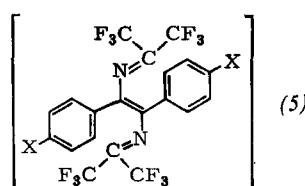
[d] Aufnahmen in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

(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(1H-isoindole) (4) übergeführt werden. Die Zerfalls muster 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^[4].



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

Da Benzoylphenylcarben, das aus 4,5-Diphenyl-1,3,2λ⁵-dioxaphosphol durch Thermolyse erhalten wird, zu Dibenzoyl-stilben dimerisiert^[9], postulieren wir eine analoge Startreaktion zu (5). Das 2-Aza-hexatriensystem in (5) erfährt den thermisch erlaubten disrotatorischen Ringschluß mit anschließender [1.5]-sigmatroper H-Verschiebung^[10].



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 Sechsring- 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(I)-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 751 a]

[1] Reaktionen mit 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-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(1H-isoindol)

Von Alfred Gieren^[1] sowie Klaus Burger und Kurt Einhellig^[**]

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1H-isoindol) (1) durchgeführt, um seine Struktur und seine Bildung aufzuklären. Die Analyse führte zur Auffindung einer neuartigen Dimerisierung von Nitril-yliden^[11].

Brauchbare Einkristalle wurden aus Methanol gewonnen. Raumgruppe Pbc_a; a = 16.55₀, b = 21.76₉, c = 10.64, Å; d_{exp} = 1.73, g · cm⁻³; 1 Molekül/asymm. Einheit (d_{ber} = 1.74₆ g · cm⁻³). Auf einem Siemens-Diffraktometer wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung 3631 unabhängige Reflexe (695 nicht beobachtet, I ≤ 2σ_I; 9 ≤ 70°, 9/29-Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen.

Mit direkten Methoden^[2] wurden die Vorzeichen von 290 Strukturfaktoren bestimmt. In einer E-Fourier-Synthese waren alle Atomlagen (außer H) sichtbar. Die Feinierung nach der Methode der kleinsten Quadrate, zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperatursfaktoren, 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^[3] 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%).

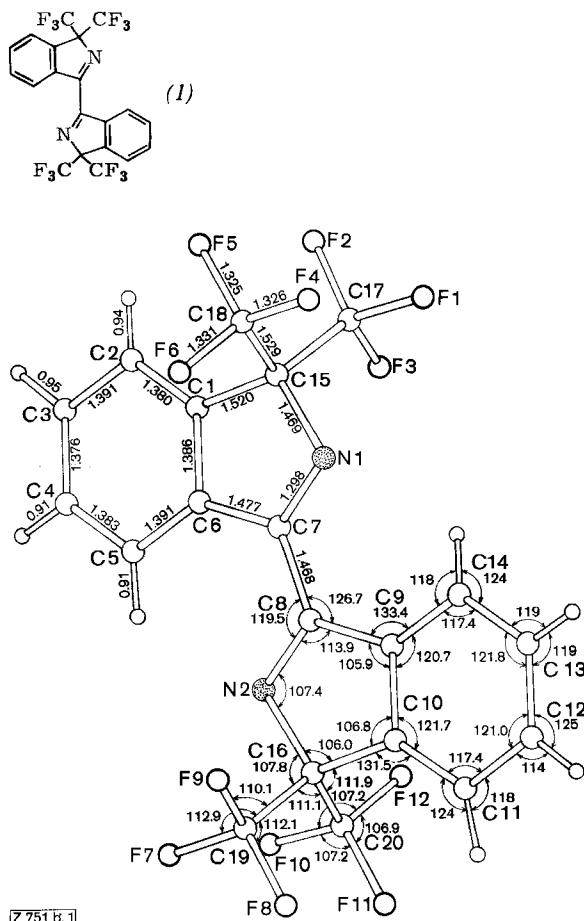


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1H-isindol) (1). Die Abstände und Winkel wurden gemäß einer 2/m-Symmetrie gemittelt. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (ohne Mittelbildung gemäß 2/m) betragen im Mittel 0.014 Å bzw. 0.9° (ohne C—H: 0.12 Å bzw. 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 cm⁻¹ ($\nu_{C=N}$)^[11].

Ein 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. Gaßmann 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).

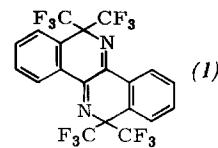
Röntgen-Strukturanalyse von 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo [c,h] [1,5]-naphthyridin

Von Alfred Gieren^[*] sowie Klaus Burger und Kurt Einhellig^[**]

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-ylen zu sichern^[1].

Die aus Methanol erhaltenen Einkristalle sind monoklin. Raumgruppe P2₁/b; $a=13.42$ Å, $b=13.03$ Å, $c=11.10$ Å, $\gamma=103.29^\circ$; $d_{\text{exp}}=1.75$ g·cm⁻³; 1 Molekül/asymm. Einheit ($d_{\text{ber}}=1.77$ g·cm⁻³). Auf einem Siemens-Diffraktometer wurden mit CuK α -Strahlung 3586 unabhängige Reflexe (400 nicht beobachtet, $I \leq 2\sigma$; $9 \leq 70^\circ$, 9/29-Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen.

In einer mit 298 – über direkte Methoden phasierten^[2] – Strukturfaktoren berechneten E-Fourier-Synthese konn-



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

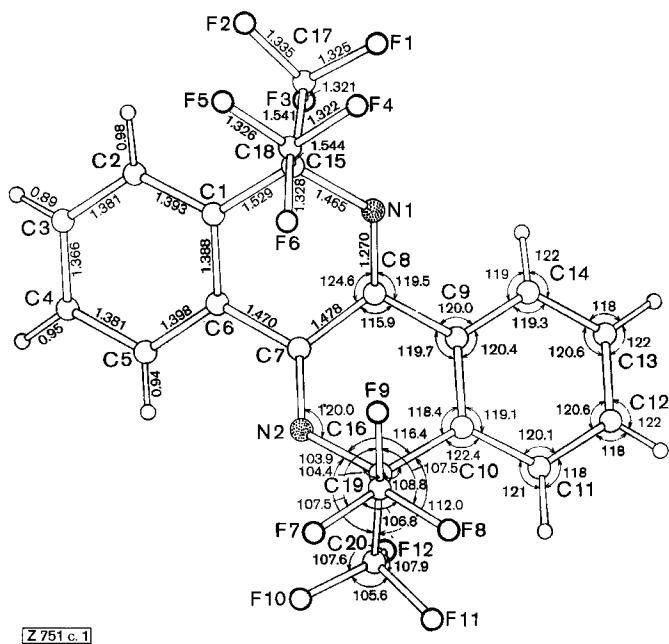


Abb. 1. Molekülstruktur von 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo [c,h] [1,5]-naphthyridin (1). Die Abstände und Winkel wurden gemäß einer zweizähligen Molekülssymmetrie gemittelt. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (ohne Mittelbildung aufgrund der zweizähligen 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