

Das bisher unbekannte „6-Azaindolizin“, das Pyrrolo[1,2-*c*]pyrimidin-4-carbonitril (17), wurde analog durch Kondensation und Cyclisierung des Pyrrol-2-acetonitrils mit *N,N*-Dimethyl-(3-dimethylamino-2-aza-allyliden)ammoniumperchlorat^[5] in 55proz. Ausbeute (gelbe Nadeln vom Fp=124°C) gewonnen.

5-Dimethylamino-2-(2-pyrrolyl)-2,4-pentadiennitril (13a)

2.65 (25 mmol) Pyrrol-2-acetonitril^[6] und 5.70 g (25 mmol) (4a) in 20 ml wasserfreiem Pyridin werden mit der äquivalenten Menge NaOCH₃ in Methanol versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Nach Abdestillieren des Pyridins im Vakuum wird das kristalline (13a) mit Wasser verrieben, abgesaugt und an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, basisch) in CH₂Cl₂ chromatographiert; aus CH₂Cl₂/Hexan 4.25 g (91 %) gelbe Nadeln vom Fp=147–148°C.

Indolizin-8-carbonitril (16a)

1.87 g (10 mmol) (13a) werden in 3 ml Chinolin unter einem schwachen N₂-Strom 3 h auf 200–220°C erhitzt (Beendigung der Dimethylamin-Entwicklung); dann wird der Kolbeninhalt mit 50 ml 1 N HCl verrieben, das abgeschiedene (16a) in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung noch einmal mit HCl und Wasser gewaschen. Nach Sublimation des Verdampfungsrückstandes und Chromatographie an wenig Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, neutral) erhält man 1.13 g (80%) feine, zitronengelbe Nadeln von intensivem Geruch, Fp=74 bis 75°C. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): τ=1.92 (dd, 1H⁵, J_{5,6}=7.0 Hz, J_{5,7}=1.0 Hz); 2.56 (dd, 1H¹, J_{1,2}=2.8 Hz, J_{1,3}=1.2 Hz); 2.88 (dd, 1H⁷, J_{6,7}=7.0 Hz); 3.05 (dd, 1H², J_{2,3}=4.0 Hz); 3.28 (dd, 1H³); 3.50 (t, 1H⁶). UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε)=251 nm (4.51), 282 (Sch, 3.32), 289 (3.49), 311 (3.46), 390 (3.32).

Eingegangen am 15. Juli 1974,
in gekürzter Form am 31. Juli 1974 [Z 84]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2745-25-7 / (2): 20893-30-5 / (3): 24437-41-0 / (4a): 52950-92-2 / (4b): 53011-04-4 / (4c): 52950-94-4 / (4d): 52950-96-6 / (4e): 52950-98-8 / (5a): 52950-99-9 / (5c): 52950-00-5 / (5d): 52951-01-6 / (6): 52951-02-7 / (6c): 52951-03-8 / (6d): 52951-04-9 / (7a): 52951-05-0 / (7b): 52951-06-1 / (7c): 52951-07-2 / (7e): 52951-08-3 / (8a): 52951-09-4 / (8c): 52951-10-7 / (8d): 52951-11-8 / (9a): 22780-71-8 / (9c): 52951-12-9 / (9d): 52951-13-0 / (10a): 52951-14-1 / (10b): 52951-15-2 / (10c): 52951-16-3 / (10e): 52951-17-4 / (11): 50781-59-4 / (12): 50781-54-9 / (13a): 52951-18-5 / (13c): 52951-19-6 / (13e): 52951-20-9 / (16a): 52951-21-0 / (16b): 52951-22-1 / (16e): 52951-23-2 / (17): 52951-24-3 / 2-(4-Chlorphenyl)thiazol-4-acetonitril: 18832-93-4 / 1,3-Diphenylpyrazol-4-acetonitril: 50781-53-8 / Pyrrol-2-acetonitril: 50551-29-6 / *N,N*-Dimethyl-(3-dimethyl-amino-2-azaallyliden)ammonium-perchlorat: 50781-48-1.

[1] Ch. Jutz, R. Kirchlechner u. H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).

[2] Ch. Jutz u. R. M. Wagner, Angew. Chem. 84, 299 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 315 (1972).

[3] Ch. Jutz u. E. Schweiger, Chem. Ber. 107, 2383 (1974).

[4] P. Faller, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 934.

[5] H. Gold, Angew. Chem. 72, 956 (1960).

[6] W. Herz, K. Dittmer u. S. J. Cristol, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1699 (1947); W. Herz, ibid. 75, 483 (1953); W. Herz u. S. Tocker, ibid. 77, 6354 (1955).

Stabile Di- und Tetrabrom-2*H*-isoindole^[1]

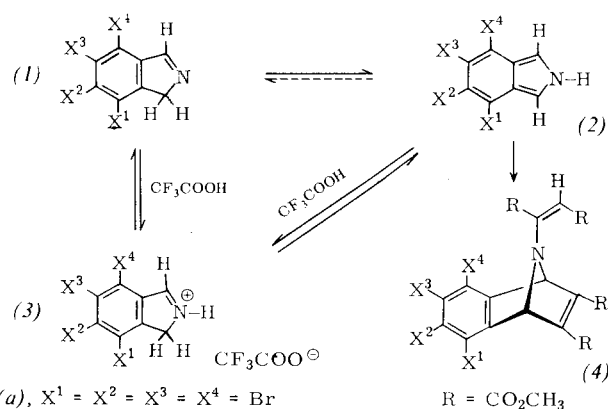
Von Richard Kreher und Karl Josef Herd^[*]

Durch unabhängige Synthese ist die intermediäre Bildung des 1*H*-Isoindols („Isoindolenin“) (1), X=H, gesichert und

[*] Prof. Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. K. J. Herd
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

durch chemische Umwandlungen die Existenz des tautomeren 2*H*-Isoindols^[3] (2), X=H, bewiesen worden^[4]. Die eigenen Untersuchungen konzentrierten sich danach sowohl auf die Fixierung der 1*H*- und 2*H*-Isoindol-Struktur durch Substituenten am heterocyclischen als auch auf die Stabilisierung durch Halogen-Substituenten am carbocyclischen System^[2].

Zur Synthese der symmetrisch substituierten Di- und Tetrabrom-2*H*-isoindole (2a) bis (2c) werden die betreffenden 1,2-Bis(brommethyl)benzole mit Methansulfonsäureamid in basischer Lösung zu den einfach isolierbaren *N*-Methansulfonylisoindolenin umgesetzt. Die Eliminierung von Methansulfonsäure gelingt mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid (1 h bei Raumtemperatur) und führt über die intermediär entstehenden 1*H*-Isoindole (1) zu den thermisch erstaunlich stabilen 2*H*-Isoindolen (2), die in kristalliner Form isolierbar und durch spektroskopische Methoden charakterisierbar sind. Nach den IR-Spektren (ν_{NH}≈3380–3420 cm⁻¹) und den ¹H-NMR-Spektren (τ_{CH}≈2.2–2.9) liegt das tautomere Gleichgewicht in Substanz und in Lösung praktisch ausschließlich auf der Seite der 2*H*-Isoindol-Form (2).



Mit Trifluoressigsäure werden die 2*H*-Isoindole (2a) bis (2d) in α-Stellung zu 1*H*-Isoindolium-Ionen (3) protoniert, deren Bildung offensichtlich von der Resonanzstabilisierung des benzenoiden Systems profitiert und daher gegenüber der *N*-Protonierung energetisch begünstigt ist. Die Reversibilität der C-Protonierung ist im sauren Medium (Deuteriotrifluoressigsäure) durch vollständigen H/D-Austausch im pyrroloiden System nachweisbar, während die NH-Deprotonierung in Deuteriumoxid/Pentadeuteriopyridin eintritt. Eine Ausnahme ist 5,6-Di-

Tabelle 1. 2*H*-Isoindole (2) und 1*H*-Isoindolium-trifluoacetate (3) [a].

(2a), Ausb. 72%, Fp > 130°C (Zers.) (Essigester); ¹H-NMR (Hexadeuterioacetone): τ = -3.0 bis -2.0 (s, breit, NH); 2.58 (d, J=3 Hz, H¹, H³); (3a), ¹H-NMR (Trifluoressigsäure): τ = 0.72 (t, J=2.5 Hz, H³); 4.70 (d, J=2.5 Hz, 2H¹)

(2b), Ausb. 86%, Fp=55–56°C (Äther/Petroläther, Ausb. ≈40 %); ¹H-NMR (Hexadeuterioacetone): τ = -2.7 bis -1.1 (s, breit, NH); 2.58 (d, J=3 Hz, H¹, H³); 3.00 (s, H⁵, H⁶); (3b), ¹H-NMR (Trifluoressigsäure): τ = 0.38 (t, J=2.5 Hz, H³); 1.98 (d, J=8.5 Hz, H⁵ oder H⁶); 2.17 (d, J=8.5 Hz, H⁵ oder H⁶); 4.55 (d, J=2.5 Hz, 2 H¹)

(2c), Ausb. 82%, Fp > 120°C (Zers.) (adsorptive Filtration, Ausb. 65 %); ¹H-NMR (Hexadeuterioacetone): τ = -3.0 bis -2.0 (s, breit, NH); 2.23 (s, H⁴, H⁷); 2.85 (d, J=3 Hz, H¹, H³); (3c), ¹H-NMR (Trifluoressigsäure): τ = 0.47 (t, J=2.5 Hz, H³); 1.3 bis 2.5 (m, xH); 4.62 (d, J=2.5 Hz, 2H¹); 4.80 (m, xH); 5.2 bis 5.6 (m, xH).

[a] Die isolierten Isoindole (2a) bis (2d) liefern korrekte Analysenwerte und die zu erwartenden Molekülionen im Massenspektrum.

brom-2*H*-isoindol (*2c*), dessen protonierte Form (*3c*) irreversible Folgereaktionen eingeht. Im Gegensatz zum Grundkörper (*2*), $X=H$, der im sauren Medium spontan polymerisiert oder polykondensiert^[5], haben demnach die brom-substituierten 1*H*-Isoindolium-Salze (*3*) im allgemeinen eine spektroskopisch nachweisbare Lebensdauer.

Die Desaktivierung des *o*-chinoiden 10 π -Elektronensystems von (*2*) wird auch im chemischen Verhalten gegenüber Dienophilen deutlich. Mit Maleinsäureanhydrid ist unter den üblichen Bedingungen^[5] keine Diels-Alder-Reaktion nachweisbar. Im Gegensatz dazu entstehen mit dem reaktiveren Acetylendicarbonsäure-dimethylester 1:2-Addukte (*4*), deren Bildung durch Cycloaddition der 2*H*-Isoindole (*2*) in 1,3-Stellung sowie durch Michael-Addition der NH-Gruppe an die aktivierte Dreifachbindung des Dienophils erklärt wird.

Tabelle 2. 1:2-Addukte (*4*) der 2*H*-Isoindole (*2*).

(*4a*), Ausb. 30%, $F_p = 222^\circ\text{C}$ (Methanol); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.47$ (s, 2 Brückenkopf-H); 5.07 (s, 1 Vinyl-H); 6.18 (s, OCH_3); 6.22 (s, 2 OCH_3); 6.43 (s, OCH_3)

(*4b*), Ausb. 40%, $F_p = 196-198^\circ\text{C}$ (Methanol); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.92$ (s, 2 arom. H); 4.35 (s, 2 Brückenkopf-H); 4.94 (s, 1 Vinyl-H); 6.09 (s, OCH_3); 6.13 (s, 2 OCH_3); 6.35 (s, OCH_3)

(*4d*), Ausb. 49%, $F_p = 191^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.87$ (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1 arom. H); 3.43 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1 arom. H); 4.27 (d, $J = 2.5\text{ Hz}$, 1 Brückenkopf-H); 4.46 (d, $J = 2.5\text{ Hz}$, 1 Brückenkopf-H); 4.98 (s, 1 Vinyl-H); 6.15 (s, OCH_3); 6.10 (s, OCH_3); 6.17 (s, 2 OCH_3); 6.37 (s, OCH_3).

Abweichend verhält sich auch in diesem Fall das 5,6-Dibrom-2*H*-isoindol (*2c*); durch 1,3-Cycloaddition wird intermediär gleichfalls ein 1:2-Addukt gebildet, das jedoch zum 7,8-Dibrom-3*a*,9*b*-dihydrobenz[*g*]indol-2,3,3*a*,4-tetracarbonsäure-tetramethylester isomerisiert. Struktur-analoge 1:2-Addukte sind aus Umsetzungen von *N*-Alkylisoindolen mit dem gleichen Dienophil bekannt^[6,7].

Nach den vorliegenden Ergebnissen bewirken Halogenatome am Benzolring eine signifikante thermische Stabilisierung des heterocyclischen 10 π -Elektronensystems und eine chemische Desaktivierung gegenüber elektrophilen und dienophilen Komponenten. Durch Reaktivitätsstudien^[8] soll geklärt werden, ob für beide Phänomene vorwiegend elektronische Effekte oder sterische Faktoren verantwortlich sind.

Eingegangen am 12. Juli 1974,
in gekürzter Form am 16. August 1974 [Z 85]

CAS-Registry-Nummern:

(*1a*): 52964-16-6 / (*1b*): 52964-17-7 / (*1c*): 52964-18-8 /
(*1d*): 52964-19-9 / (*2a*): 52964-20-2 / (*2b*): 52964-21-3 /
(*2c*): 52964-22-4 / (*2d*): 52964-23-5 / (*3a*): 52964-24-6 /
(*3b*): 52964-25-7 / (*3c*): 52964-26-8 / (*4a*): 53042-27-6 /
(*4b*): 52964-27-9 / (*4d*): 52964-28-0 / 1,2-Bis(brommethyl)-3,4,5,6-tetra-
brombenzol: 53042-28-7 / 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-dibrombenzol:
52964-29-1 / 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dibrombenzol: 6425-67-8 /
1,2-Bis(brommethyl)-3-brom-6-methoxybenzol: 52964-30-4 / Methan-
sulfonsäureamid: 3144-09-0 / 4,5,6,7-Tetrabrom-*N*-methansulfonyl-
isoindolin: 52964-31-5 / 4,7-Dibrom-*N*-methansulfonylisoindolin:
52964-32-6 / 5,6-Dibrom-*N*-methansulfonylisoindolin: 52964-33-7 /
4-Brom-7-methoxy-*N*-methansulfonylisoindolin: 52964-34-8 /
Trifluoressigsäure: 76-05-1 / Dimethyl-acetylendicarboxylat: 762-42-5.

[1] Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen. 10. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 9. Mitteilung: [2].

[2] R. Kreher u. K. J. Herd, Z. Naturforsch. 29b (1974), im Druck.

[3] R. Kreher u. J. Seubert, Z. Naturforsch. 20b, 75 (1965); R. Kreher, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt 1967.

[4] Zur Isolierung des Isoindols vgl. R. Bonnett u. R. F. C. Brown, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 393; R. Bonnett, R. F. C. Brown u. R. G. Smith, J. C. S. Perkin I 1973, 1432; J. Bornstein, D. E. Remy u. J. E. Shields, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1149; G. M. Priestley u. R. N. Warriner, Tetrahedron Lett. 1972, 4295.

[5] Übersicht: R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: Heterocyclic Compounds. 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1973, Bd. IV A, S. 470ff.; J. D. White u. M. E. Mann, Advan. Heterocycl. Chem. 10, 113 (1969).

[6] R. Kreher u. J. Seubert, Angew. Chem. 77, 1029 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 982 (1965).

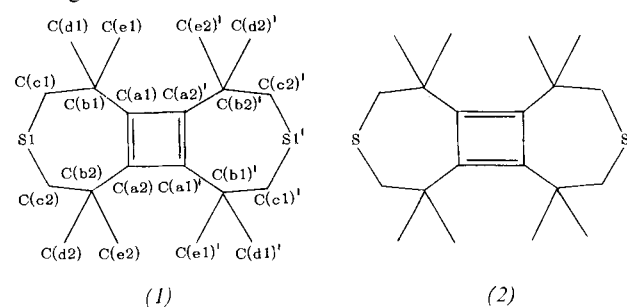
[7] C. O. Bender, R. Bonnett u. R. G. Smith, J. Chem. Soc. C 1970, 1251; L. J. Kricka u. J. M. Vernon, J. C. S. Perkin I 1972, 904; Chem. Commun. 1971, 942.

[8] R. Kreher, Angew. Chem. 85, 1061 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1022 (1973).

Die Struktur eines rechteckigen Cyclobutadiens^[**]

Von Hermann Irngartinger und Hans Rodewald^[*]

Zur Ermittlung der Geometrie des Cyclobutadien-Derivats 3,3,7,7,10,10,14,14-Octamethyl-5,12-dithiatricyclo[7.5.0.0^{2,8}]-tetradeca-1(9),2(8)-dien (*1*)^[1], dessen Isolierung Kimling und Krebs^[2] gelang, haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.



Für die Intensitätsmessungen diente ein Einkristall^[3] von (*1*), der in einer Glaskapillare unter Stickstoff eingeschmolzen war. Die gelben Kristalle zersetzen sich bei 240°C . Die kristallographischen Daten lauten: $a = 14.925(4)$, $b = 10.457(1)$, $c = 6.397(4)\text{ \AA}$; $\alpha = 101.11(2)^\circ$, $\beta = 103.77(4)^\circ$, $\gamma = 90.86(2)^\circ$; Raumgruppe: $P\bar{1}$; $Z = 2$; $D_{\text{ber.}} = 1.18\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Auf einem computer-gesteuerten Diffraktometer wurden mit MoK_α -Strahlung nach dem Differenzfilterverfahren 4615 Reflexe vermessen, von denen 1504 als unbeobachtet angesehen wurden. Die Struktur konnte nach der Schweratom-Methode gelöst werden. Die Verfeinerung nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und S-Atome und mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome führte zu einem R-Wert von 0.044.

Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle, deren Schwerpunkte kristallographische Symmetriezentren besetzen. Die beiden unabhängigen Molekülhälften stimmen in Konformation und molekularen Parametern überein. Bindungslängen und -winkel chemisch äquivalenter Atome wurden gemittelt (Abb. 1).

Der viergliedrige Ring von (*1*) besitzt im Kristall eindeutig eine völlig ebene, rechteckige Gestalt mit den Seitenlängen von 1.344 \AA und 1.600 \AA sowie einem Rechteckwinkel von 90.0° (Abb. 1). Die kurze Bindung ist etwa so lang wie eine Cyclobuten-Doppelbindung ($1.32-1.36\text{ \AA}$ ^[5]). Die Vierringbindungen, welche die Siebenringe miteinander verknüpfen, sind außerordentlich viel länger als die $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungen in 3,4-Bis(methylen)cyclobuten (1.488 und 1.516 \AA ^[6]). Die Dehnung dieser Bindungen von (*1*) (Abb. 2) dürfte zum Teil auf die abstoßenden Wechselwirkungen der Methylgruppen parallel zu $\text{C(a)}-\text{C(a)'}$ zurückzuführen sein; in aromatischen Fünf- und Sechsringsystemen, die in *ortho*-Stellung mit zwei tert.-Butylgruppen substituiert sind, wurden Dehnungen von

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Irngartinger und H. Rodewald
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.