

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-allylidene)ammoniumperchlorat^[51] 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 Aluminium-oxid (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-Chlorophenyl)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-azallylidien)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^[*]

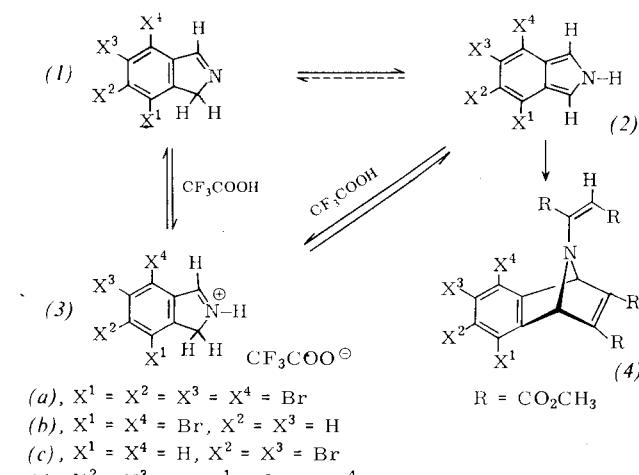
Durch unabhängige Synthese ist die intermediäre Bildung des 1*H*-Isoindols (Isoindolenin") (1), X=H, gesichert und

[*] Prof. Dr. R. Kreber und Dipl.-Ing. K. J. Herd

Prof. Dr. R. Kreiser und Dipl.-Ing. K. J. Heid
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

durch chemische Umwandlungen die Existenz des tautomeren $2H$ -Isoindols^[3] (2), $X = H$, bewiesen worden^[4]. Die eigenen Untersuchungen konzentrierten sich danach sowohl auf die Fixierung der $1H$ - und $2H$ -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 Tetra-brom-2*H*-isoindole (2a) bis (2c) werden die betreffenden 1,2-Bis(brommethyl)benzole mit Methansulfonsäureamid in basischer Lösung zu den einfach isolierbaren *N*-Methansulfonylisoindolinen umgesetzt. Die Eliminierung von Methansulfinsäure gelingt mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid (1 h bei Raumtemperatur) und führt über die intermediar 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 ($\nu_{\text{NH}} \approx 3380$ –3420 cm^{-1}) und den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\tau_{\text{CH}} \approx 2.2$ –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 (2*a*) bis (2*d*) in α -Stellung zu 1*H*-Isoindolium-Ionen (3) protoniert, deren Bildung offensichtlich von der Resonanzstabilisierung des benzoïden 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 Deuterium-oxid/Pentadeuteriopyridin eintritt. Eine Ausnahme ist 5,6-Di-

Tabelle 1. $2H$ -Isoindole (2) und $1H$ -Isoindolium-trifluoracetate (3) [a].

(2a), Ausb. 72%, $F_p > 130^\circ\text{C}$ (Zers.) (Essigester); $^1\text{H-NMR}$ (Hexadeutero- α -acetone): $\tau = -3.0$ bis -2.0 (s, breit, NH); 2.58 (d, $J = 3\text{ Hz}$, H¹, H³); (3a), $^1\text{H-NMR}$ (Trifluoressigsäure): $\tau = 0.72$ (t, $J = 2.5\text{ Hz}$, H³); 4.70 (d, $J = 2.5\text{ Hz}$, H¹).

(2b), Ausb. 86 %, Fp = 55–56 °C (Äther/Petroläther, Ausb. \approx 40 %); $^1\text{H-NMR}$ (Hexadeuterioaceton): τ = 2.7 bis –1.1 (s, breit, NH); 2.58 (d, J = 3 Hz, H^1, H^3); 3.00 (s, H^5, H^6); (3b), $^1\text{H-NMR}$ (Trifluoressigsäure): τ = 0.38 (t, J = 2.5 Hz, H^3); 1.98 (d, J = 8.5 Hz, H^5 oder H^6); 2.17 (d, J = 8.5 Hz, H^5 oder H^6), 4.55 (d, J = 2.5 Hz, H^1)

(2c), Ausb. 82%, Fp > 120°C (Zers.) (adsorptive Filtration, Ausb. 65%); $^1\text{H-NMR}$ (Hexadecuterioacetone): $\tau = -3.0$ bis -2.0 (s, breit, NH); 2.23 (s, H⁴, H⁷); 2.85 (d, $J = 3$ Hz, H¹, H³); (3c), $^1\text{H-NMR}$ (Trifluoressigsäure): $\tau = 0.47$ (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 aktivierter 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 aromat. 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 aromat. H); 3.43 (d, $J=9\text{ Hz}$, 1 aromat. 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 / Methansulfonsäureamid: 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, Habilitationschrift, 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. Bonstein, 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).

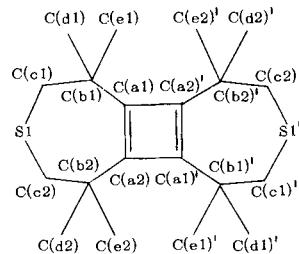
[7] C. O. Bender, R. Bonnett u. R. G. Smith, J. Chem. Soc. C 1970, 1251; L. J. Kricka u. J. M. Vernon, J. C. S. Perkin I 1972, 904; Chem. Commun. 1971, 942.

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

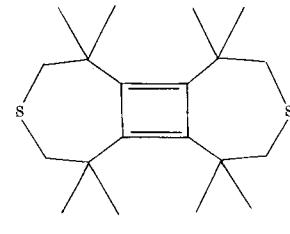
Die Struktur eines rechteckigen Cyclobutadiens^[**]

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.



(*1*)



(*2*)

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: PT; $Z=2$; $D_{\text{ber.}}=1.18\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Auf einem computergesteuerten Diffraktometer wurden mit $\text{Mo K}\alpha$ -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 Kleinstes-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 Sechsringssystemen, 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.