

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-acetylenicarboxylat: 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).

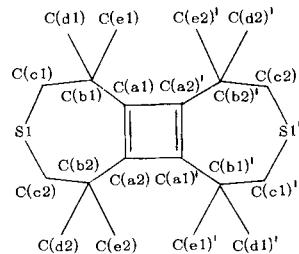
[7] C. O. Bender, R. Bonnett u. R. G. Smith, J. Chem. Soc. C 1970, 1251; L. J. Kricka u. J. M. Vernon, J. C. S. Perkin I 1972, 904; Chem. Commun. 1971, 942.

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

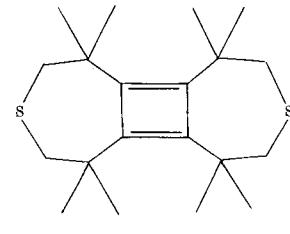
Die Struktur eines rechteckigen Cyclobutadiens^[**]

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.

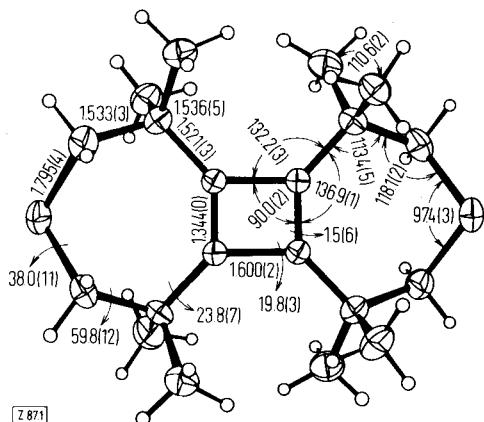


Abb. 1. Gemittelte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von (1) mit den Streuwerten der letzten Dezimalstelle in Klammern (Standardabweichungen: 0.002 Å bzw. 0.1°). An den Pfeilspitzen stehen jeweils die gemittelten Absolutwerte der Torsionswinkel [°] [4].

0.02–0.06 Å an den entsprechenden Bindungen gefunden^[7]. Die Entscheidung zwischen der Formelschreibweise (1) und (2) fällt somit eindeutig zugunsten der ersteren aus. Die Ergebnisse einer Differenzelektronendichte-Berechnung mit $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ deuten auf das Vorliegen von gebogenen Bindungen im Vierring hin.

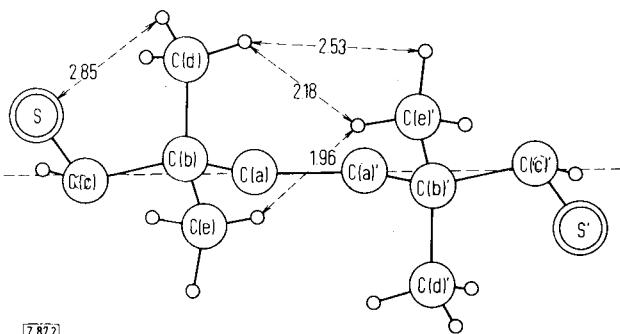


Abb. 2. Konformation von (1) mit Blick auf die lange Kante des Cyclobutadiens. Die H...H-Kontakte (Å) sind gestrichelt eingetragen.

Die direkt am Cyclobutadienring gebundenen C(b)-Atome weichen um 0.19 Å von dessen Ebene ab, und zwar C(b1) und C(b2) nach der einen und C(b1)' und C(b2)' nach der anderen Richtung, so daß sich eine stufensförmige Konformation ergibt (siehe Abb. 2). Die Atome C(b)—C(a)—C(a)—C(b) innerhalb eines Siebenringes liegen praktisch in einer Ebene, welche zur Cyclobutadienebene um 10.6° geneigt ist. Eine transanulare Wechselwirkung zwischen den MOs der einsamen Elektronenpaare am Schwefel und den π-Elektronen der C(a)=C(a)-Bindung im Thiacycloheptenring von (1) ist nicht anzunehmen ($S\cdots C(a) = 3.34 \text{ Å}$), da auch im 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cyclohepten mit analoger Konformation^[8], aber kürzeren Kontaktten ($S\cdots C_{\text{sp}} = 2.94 \text{ Å}$) kein entsprechender Einfluß festgestellt werden konnte^[9].

Eingegangen am 19. Juli 1974,
in gekürzter Form am 19. August 1974 [Z 87]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 40219-42-9.

[1] Übersicht: G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 425 (1974).

[2] H. Kimling u. A. Krebs, Angew. Chem. 84, 952 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 932 (1972).

[3] Wir danken G. Ranaldi u. Prof. A. Krebs für die Bereitstellung der Kristalle.

[4] Abb. 1 wurde mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson, Report ORNL-3798, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1965) ausgeführt. Die Schwingellsippe der C- und S-Atome wurden für 50°,

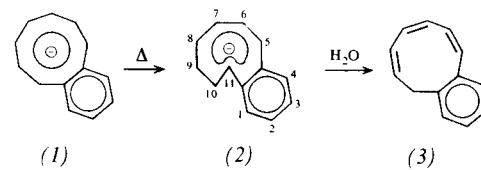
Wahrscheinlichkeit gezeichnet, der Radius der H-Atome wurde auf 0.08 Å festgelegt.

- [5] Zusammenstellung: D. Seebach in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 11, Tabelle 4.
- [6] A. Skancke, Acta Chem. Scand. 22, 3239 (1968).
- [7] G. J. Visser u. A. Vos, Acta Crystallogr. B 27, 1802 (1971).
- [8] J. Haase u. A. Krebs, Z. Naturforsch. 27a, 624 (1972).
- [9] H. Schmidt, A. Schweig u. A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1974, 1471; G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig u. A. Krebs, Angew. Chem., im Druck.

Das *trans*-Benzocyclononatetraenyl-Anion^[**]

Von A. G. Anastassiou und E. Reichmanis^[*]

Das Benzocyclononatetraenyl-Anion (1) wurde kürzlich in unserem Laboratorium dargestellt; laut NMR-Spektrum ist es stark diatrop^[11]. Trotz des offenkundig aromatischen Charakters ist das Molekül (1) aber thermisch labil; beim längeren Stehen bei Raumtemperatur isomerisiert es glatt. Wir berichten hier über unsere Erfahrungen.



Beim Erwärmen in flüssigem Ammoniak auf 56 °C isomerisiert (1) mit $k = (2.56 + 0.22) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger = 26.2 \text{ kcal/mol}$) zu einem einzigen Produkt, das durch sorgfältige Analyse seines NMR-Spektrums^[2] als das *trans*-Benzocyclononatetraenyl-Anion (2) charakterisiert werden konnte. Schlüssel-Signal ist das Dublett bei $\tau = 12.35$ ($J = 16.0 \text{ Hz}$). Es beweist die Anwesenheit eines stark abgeschirmten „inneren“ Protons, das an einer *trans*-Bindung haftet und der Verknüpfungsstelle der Ringe benachbart ist. Das restliche Spektrum steht ebenfalls im Einklang mit Struktur (2). Wir weisen besonders darauf hin, daß die Kopplungskonstanten für die mit der *trans*-Funktion direkt verknüpfte C—H-Bindung verhältnismäßig klein sind ($J_{9,10} = 5.0 \text{ Hz}$ und $J_{9,8} = 8.5 \text{ Hz}$); die Werte spiegeln die Verminderung der effektiven Ringgröße aufgrund der *trans*-Bindung wider. Im Gegensatz dazu zeigen im Spektrum der analogen all-*cis*-Verbindung (1) alle Protonen des neungliedrigen Ringes die gleiche große Kopplungskonstante ($J = 12 \text{ Hz}$)^[3], deren Größenordnung offensichtlich auf die großen Winkel hindeutet, welche man in einem planaren all-*cis*-Ring mit neun Gliedern erwartet.

Chemisch erwies sich (2) aufgrund seiner Umwandlung zu *5H*-Benzocyclononatetraen (3) in Gegenwart von feuchtem Äther als ein Benzocyclononatetraenyl-Anion. (3) entsteht als einziges Benzocyclononatetraen (>90%) aus (2), unabhängig davon, ob die Reaktion unter den Bedingungen der thermodynamischen oder der kinetischen Kontrolle abgebrochen wurde. Sehr wahrscheinlich führt die hohe Regioselektivität dieser Protonierung vor allem vom Bestreben des Moleküls her, sich von der durch die *trans*-Bindung verursachten Spannung zu befreien.

Es erhebt sich nun die Frage, aus welchen Gründen das Anion (1) überhaupt *cis*→*trans*-isomerisiert. Diese Umwandlung ist

[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou und E. Reichmanis
Department of Chemistry, Syracuse University,
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP-38553 X) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt. – Wir danken Herrn L. McCandless für die Aufnahme des 100 MHz-Spektrums.