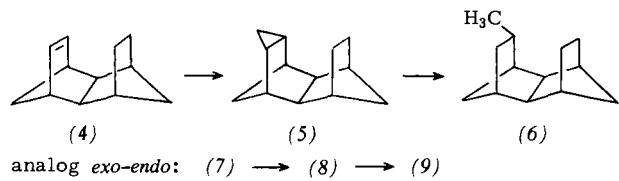


Der Austausch des innenständigen Wasserstoffatoms R (R' = H) durch eine Alkylgruppe lässt aufgrund von Modellbetrachtungen eine starke Zunahme der Spannungsenergie erwarten; in Tabelle 1 sind die mit dem Kraftfeld^[2] (Bigstrin^[4]) berechneten Bildungsenthalpien und Spannungsenergien für (1) und (2), R = CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, R' = H, sowie (1) und (2), R' = CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, R = H angegeben. Für die „inside“-Verbindungen (R = Alkyl) ist die berechnete Spannungsenergie größer als für die „outside“-Verbindungen (R' = Alkyl); der Energieunterschied ist wesentlich größer als zwischen 2-exo- und 2-endo-Methylnorbornan^[2] (siehe Tabelle 1).

Wir haben die epimeren 4-Methyl-Derivate der endo-endo- (1) und exo-endo-Reihe (2) synthetisiert. Ausgehend von endo-endo-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en (4)^[5] sowie dem exo-endo-Isomer (7)^[5] erhielten wir durch wiederholte Behandlung mit CH₂N₂ in Ether in Gegenwart von CuCl die Cyclopropylverbindungen (5) bzw. (8) (jeweils ca.



70% Ausbeute), die durch Destillation gereinigt werden ($K_p = 119\text{--}120^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$). (5) bzw. (8) lassen sich mit Wasserstoff (60 atm) in Eisessig in Gegenwart von Pt-Katalysator in die „outside“-Methylverbindungen (6) bzw. (9) umwandeln (85%), die destilliert werden ($K_p = 110\text{--}111^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$).

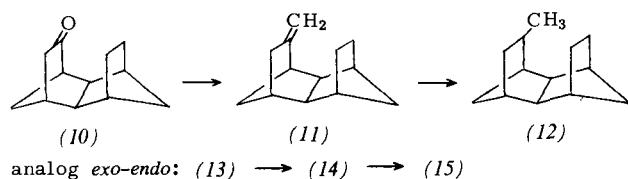


Tabelle 2. Charakteristische IR- und ¹H-NMR-Daten der isomeren Methyl-Derivate (6), (9), (12) und (15).

Verb.	IR [cm ⁻¹] [a]		¹ H-NMR [b]	
	ν_{CH} (kompr.)	$\delta_{(\text{CH}_3)}$	δ -Werte für CH ₃ (J [Hz])	
(6) endo-endo-„outside“	3060, 3012	1373	0.86 (6.8)	
(9) exo-endo-„outside“	3041	1373	0.88 (6.7)	
(12) endo-endo-„inside“	3043, 3000	1377	1.21 (6.5)	
(15) exo-endo-„inside“	3056, 3040	1377	1.21 (7.3)	

[a] Konz. ca. 0.17 M in CCl₄; zum Vergleich: endo-endo-Kohlenwasserstoff 3031 cm⁻¹; exo-endo-Kohlenwasserstoff 3040 cm⁻¹. [b] In CDCl₃, TMS int.

Die „inside“-Methylverbindungen (12) und (15) werden aus den isomeren Ketonen endo-endo- (10)^[6] und exo-endo-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-on (13)^[6] hergestellt. Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid/n-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 175 °C während 7 d ergibt die Methylenverbindung (11) (10%) bzw. (14) (51%), die nach Destillation ($K_p = 60\text{--}62^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$) analytisch rein waren. Die katalytische Hydrierung über Pd/C in Ethanol (60 atm H₂-Druck, 50 °C, 17 h) ergibt das Methylisomer (12) (86%) bzw. (15) (88%). (12) wurde durch Vakuumsublimation gereinigt (Fp = 57–60 °C), (15) destilliert ($K_p = 59\text{--}60^\circ\text{C}/0.6\text{ Torr}$).

Die neuen Verbindungen (5), (6), (9), (11), (12), (14) und (15) sind durch Elementaranalyse und spektrale Daten (Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren) voll charakterisiert^[7] (siehe Tabelle 2). Die Methyl-Derivate (6) und (12) sowie (9) und (15), die sich in ihrer gaschromatographischen Retentionszeit unterscheiden, sind innerhalb der Nachweisgrenze von ca. 0.1% stereochemisch einheitlich. Dies zeigt, daß Cyclopropanierung und Hydrierung ausschließlich von der „outside“-Richtung stattfinden. Im Gegensatz zu 2-endo-Methylnorbornan lassen sich die „inside“-Isomere (12) und (15) mit Lewis-Säuren nicht zu den „outside“-Epimeren äquilibrieren, da die Umlagerung zu thermodynamisch stabielen Adamantan-Derivaten wesentlich schneller abläuft^[7].

Die NMR-Signale der Methylprotonen der „inside“- und „outside“-Isomere unterscheiden sich um $\Delta\delta \approx 0.35$. Charakteristisch sind die IR-Banden oberhalb von 3000 cm⁻¹ (ν_{CH}); die Verschiebung von der Normallage bei 2950 cm⁻¹ kann als Maß für die intramolekularen H...H-Kontaktabstände angesehen werden, die aufgrund quantenmechanischer Vorstellungen durch Vergrößerung der CH-Kraftkonstanten infolge Kompression gedeutet werden können^[8]. Qualitativ lassen sich diese Bandenlagen mit den berechneten H...H-Kontaktabständen korrelieren; danach ist die Ethanobrücke im endo-endo-Gerüst stärker verdrillt, um der sterischen Hinderung durch die innenständige Methylgruppe auszuweichen.

Verbindungen mit innenständigen Alkylgruppen wie (12) und (15) eignen sich als Modelle für die Güte der nichtbindenden Wechselwirkungsterme bei Kraftfeldrechnungen; durch Röntgen-Strukturanalyse geeigneter Derivate sollen die Berechnungen getestet werden.

Eingegangen am 12. Oktober 1979 [Z 427]

[1] a) D. Kivelson, S. Winstein, P. Bruck, R. L. Hansen, J. Am. Chem. Soc. 83, 2938 (1961); b) S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, ibid. 87, 5247 (1965).

[2] E. M. Engler, J. P. Andose, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).

[3] O. Ermer, Angew. Chem. 89, 833 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 798 (1977).

[4] Bigstrin, QCPE Nr. 348.

[5] J. K. Stille, D. R. Witherell, J. Am. Chem. Soc. 86, 2188 (1964).

[6] P. Bruck, D. Thompson, S. Winstein, Chem. Ind. (London) 1960, 405.

[7] R. M. Frank, Dissertation, Technische Universität München 1979.

[8] A. T. Hagler, P. S. Stern, S. Lifson, S. Ariel, J. Am. Chem. Soc. 101, 813 (1979).

9,10-Benzo-tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen, ein Diels-Alder-Addukt aus Benzol und Naphthalin^[**]

Von Wolfram Grimme und Hans Günter Köser^[*]

Benzol reagiert in Diels-Alder-Reaktionen weder als Dien^[1] noch als Dienophil; seine indirekt zugänglichen [2+4]-Cycloaddukte sind jedoch bezüglich ihrer Rückspaltung interessant. Der Zerfall ist irreversibel und exotherm, tritt bereits bei niedriger Temperatur ein und lässt sich kinetisch sowie kalorimetrisch einfach messen. Beim Diels-Alder-Dimer des Benzols, dem „o,p‘-Dibenzol“, dessen Tricarbonyleisen-Komplex stabil ist^[2], tritt die Rückspaltung so

[*] Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. H. G. Köser
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Verein der Freunde und Förderer der Universität Köln und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

leicht ein, daß das freie Cycloaddukt selbst bei -20°C nicht zu fassen ist. Das Diels-Alder-Addukt aus Benzol und Naphthalin, die Titelverbindung (6), ist stabiler. Ihre Synthese gelingt durch Freisetzung aus dem Tricarbonyleisen-Komplex (5), der in Anlehnung an „*o,p'*-Dibenzol“-tricarbonyleisen^[2] erhalten wird.

[2+2]-Cycloaddition von Dichlorketen, aus Dichloracetylechlorid mit Triethylamin erzeugt, an das Benzo-Analogon (1)^[3] von *Nenitzescus* Kohlenwasserstoff führt zum Dichlorcyclobutanon (2a) (37% Ausbeute, physikalische Daten siehe Tabelle 1), das mit Tri-*n*-butylstannan in siedendem Cyclohexan partiell zu (2b) entchlort wird (81%). Nach Reduktion mit NaBH_4 in 80proz. Dioxan zum Alkohol (2c) wird mit Methansulfonylchlorid/Triethylamin in Ether der Ester (2d) hergestellt, der bei der Eliminierung mit Natrium in flüssigem Ammoniak/Ether das Valenzisomer (3) der Titelverbindung ergibt [57% aus (2b)].

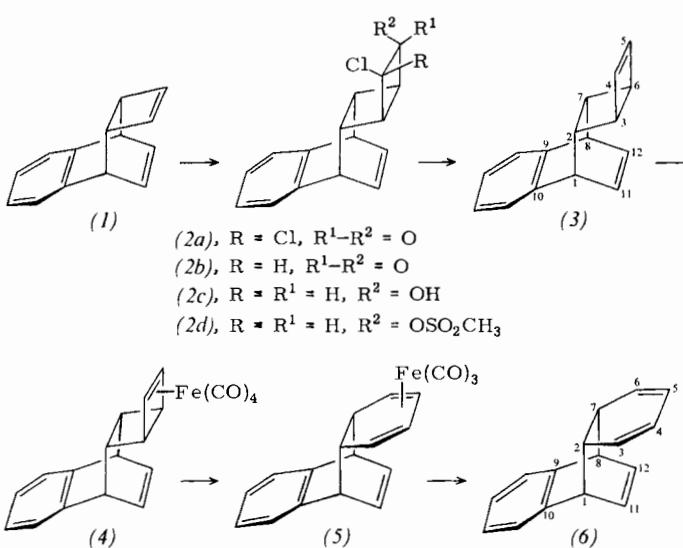


Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2a), (2b), (3), (4), (5), (6) und (7). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 90 MHz in CDCl_3 [(4) und (5) in C_6D_6] aufgenommen, die UV-Spektren in *n*-Hexan.

(2a), $\text{Fp} = 132^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.07$ (m, 4H), 6.62 (m, 2H), 4.12 (quint., H-1, 8), 3.12 (dublettiertes AX, $\Delta\nu = 54$ Hz, $J = 4.5$ Hz, H-3, 6), 2.50 (AB, $\Delta\nu = 32$ Hz, $J = 7.5$ Hz, H-2, 7); IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1795 \text{ cm}^{-1}$; UV: $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ ($\epsilon = 540$) sh, 263 (680), 272 (620), 316 (104), 328 (96) sh

(2b), $\text{Fp} = 112^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.2$ (m, 4H), 6.63 (quint., J=3 Hz, 2H), 5.03 (dublettiertes d, $J = 9$ Hz, H-4), 4.1 (m, H-1, 8), 3.2 (m, H-6), 2.8 (m, H-3, 7), 2.3 (m, H-2); IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1790 \text{ cm}^{-1}$; UV: $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$ ($\epsilon = 375$) sh, 263 (480), 270 (450), 309 (165)

(3), $\text{Fp} = 42^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.00$ (m, 4H), 6.47 (t, $J = 3.5$ Hz, H-11, 12), 6.07 (s, H-4, 5), 3.80 (m, H-1, 8), 2.83 (s, H-3, 6), 2.27 (m, H-2, 7); MS: $m/e = 206$ (M^+), 128 (C_{10}H_8 , 100%), 78 (C_6H_6); UV: $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$ ($\epsilon = 205$) sh, 256 (297), 263 (400), 270 (375)

(4), $\text{Fp} = 82^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.10$ (m, 4H), 6.20 (t, $J = 3.5$ Hz, H-11, 12), 3.63 (m, H-1, 8), 3.33 (s, H-4, 5), 2.27 (s, H-3, 6), 2.03 (m, H-2, 7); MS: $m/e = 374$ (M^+), 290 (-3 CO), 262 (-CO), 184 (- C_6H_6), 128 (-Fe, 100%), 56 (Fe^+); IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 2081 \text{ cm}^{-1}$, 1996, 1968, 1958; UV: $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$ ($\epsilon = 27300$) sh, 275 (6500), 400 (80) Endabsorption

(5), $\text{Zp} = 193^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.00$ (s, 4H), 6.40 (t, $J = 3.5$ Hz, H-11, 12), 4.32 (AA'XX'-Halbspektrum, H-4, 5), 3.37 (m, H-1, 8), 2.75 (AA'XX'-Halbspektrum, H-3, 6), 1.53 (s, H-2, 7); MS: $m/e = 318$ ($M^+ - \text{CO}$), 290 (-CO), 262 (-CO), 184 (- C_6H_6), 128 (-Fe), 78 (C_6H_6), 56 (Fe^+ , 100%); IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 2041 \text{ cm}^{-1}$, 1960, 1934; UV: $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2600$) sh, 400 (50) Endabsorption

(6), $^1\text{H-NMR}$ (-30°C): $\delta = 7.17$ (AA'BB', 4H), 6.63 (A₂X₂-Halbspektrum, H-1, 8), $J = J' = 4$ Hz, H-11, 12), 5.63 (s, H-3, 4, 5, 6), 4.00 (A₂X₂-Halbspektrum, H-1, 8), 2.83 (s, H-2, 7); UV (-30°C): $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3400$), 271 (4000), 281.5 (3250), 293 (1550)

(7), $\text{Fp} = 205^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.17$ (AA'BB', 4H), 6.10 (t, 2 Olefin-H), 6.07 (t, 2 Olefin-H), 4.8 (m, 2H), 3.87 (t, 2H), 3.48 (quart., CH₂), 2.57 (m, 2H), 1.13 (t, CH₃); MS: $m/e = 333$ (M^+), 205 (- C_{10}H_8), 128 (C_{10}H_8 , 100%), 78 (C_6H_6)

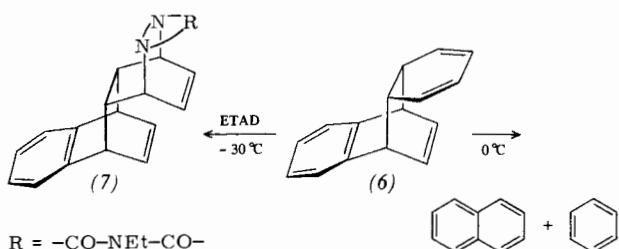
Zur Öffnung der Bicyclohexen-Einheit wird (3) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Hexan erwärmt (20 min, 50°C); anschließende Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität 2–3) ergibt mit Pentan als Eluens den Tetracarbonyleisen-Komplex (4) (25%), dann mit Ether den Tricarbonyleisen-Komplex (5) der Titelverbindung (25%). Durch Thermolyse in siedendem Toluol wird (4) in (5) umgewandelt. Die höhere Temperatur ebenso wie das Überwechseln des Eisens auf die *exo*-Seite der Cyclohexadien-Einheit in (5) zeigen an, daß (4) nicht direkt isomerisiert, sondern vermutlich erst dissoziert und durch den Angriff eines Eisencarbonyls auf die konkave Seite der Bicyclohexen-Einheit geöffnet wird. Zur Freisetzung des Benzol-Naphthalin-Adduktes (6) wird (5) bei -20°C in Aceton mit Cerammoniumnitrat oxidiert; nach 20 min wird die Reaktionslösung zwischen Pentan und gesättigter wäßriger CaCl_2 -Lösung verteilt. Nach Trocknen und Einengen der Pentanlösung bei -20°C erhält man 9,10-Benzo-tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen (6) als farblose Kristalle (92%), die zur weiteren Reinigung chromatographiert werden (Silicagel, Pentan, -20°C).

Verbindung (6), unseres Wissens das erste Diels-Alder-Addukt aus zwei Standardarenen, reagiert in Chloroform bei -30°C mit 4-Ethyl-1,2,4-triazolindin (ETAD) zu (7) und zerfällt bereits bei 0°C rasch in ihre Komponenten Benzol und Naphthalin. Die Geschwindigkeit der Rückspaltung wurde in *n*-Hexan bei neun Temperaturen zwischen 0 und 14.1°C anhand der anwachsenden Naphthalin-Absorption bei 311 nm bestimmt.

Die Reaktion gehorcht der 1. Ordnung und erfüllt die folgende Arrhenius-Gleichung^[4]:

$$\lg k = (12.07 \pm 0.60) - (19550 \pm 770)/2.303 RT$$

Die gegenüber „*o,p'*-Dibenzol“ erhöhte Stabilität des Benzol-Naphthalin-Adduktes (6) deuten wir damit, daß bei beiden Cycloreversionen bereits im Übergangszustand der Gewinn an aromatischer Resonanzenergie einsetzt; für (6) ist er



um 3.2 ± 1.0 kcal/mol kleiner als für „*o,p'*-Dibenzol“^[5]. Trotz der stark negativen Reaktionswärme von ca. -35 kcal/mol tritt also der Übergangszustand spät ein, d. h. er liegt auf Seiten der Edukte. Die schwach negative Aktivierungsentropie zeigt andererseits an, daß sich die Arene in einem hochgeordneten Übergangszustand bilden, der noch keine neuen Freiheitsgrade besitzt. Damit durchläuft das Addukt (6) bei der Rückspaltung ein für Diels-Alder-Reaktionen typisches Reaktionsprofil in umgekehrter Richtung, und das für die Hinreaktion entwickelte Grenzorbital-Modell^[8] des Übergangszustandes sollte auch hier gelten.

Eingegangen am 29. Oktober 1979 [Z 428]

[1] Ausnahmen sind die Reaktion von Benzol mit Dehydrobenzol [R. G. Miller, M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. 85, 1798 (1963)] und mit Dicyanacetylen [E. Ciganek, Tetrahedron Lett. 1967, 3321].

[2] W. Grimmel, E. Schneider, Angew. Chem. 89, 754 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 717 (1977).

[3] L. A. Paquette, J. C. Howell, Tetrahedron Lett. 1970, 2259.

[4] Die Fehler sind die doppelten Standardabweichungen der zur kinetischen Analyse benutzten linearen Regression; $R = 1.986 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

[5] Bei gleicher Spannungsenergie in „*o,p'*-Dibenzol“ und in (6) ist die Differenz ihrer Zerfallswärmen gleich der negativen Differenz der Hydrierungswärmen

von Benzol ($\Delta H_{\text{HydR}(1)} = 4.8 \pm 0.5$ kcal/mol) und Naphthalin ($\Delta H_{\text{HydR}(1)} = 1.7 \pm 0.5$ kcal/mol) zu ihren 1,4-Dihydroverbindungen. Zur Be-rechnung dienten Daten in J. D. Cox, G. Pilcher: Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. Academic Press, London 1970, und die Standardbildungswärmen der Cyclohexadiene [6] und des Tetralins [7].

- [6] R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973).
 [7] W. D. Good, S. H. Lee, J. Chem. Thermodyn. 1976, 643.
 [8] a) R. Sustrmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974); b) K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).

2-tert-Butyl-2H-isoindol, ein Partner für Reaktionen mit Elektrophilen^[**]

Von Richard Kreher und Götz Use^[*]

Das *o*-chinoide Heteroaren (1) ist aus *N*-tert-Butyl-isoindolin-N-oxid durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid/Triethylamin (6 h/0 °C) leicht zugänglich^[1]. Es ist thermisch bemerkenswert stabil und gehört zu den wenigen Verbindungen dieser Reihe^[2], die protonierbar, alkylierbar und elektrophil substituierbar sind.

(1) bildet mit 70proz. Perchlorsäure das kristalline Perchlorat (2a) und mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat das stabile 2-tert-Butyl-3-ethyl-1*H*-Isoindolium-tetrafluoroborat (3). Dabei wandelt sich das in einer vorgelagerten kinetisch kontrollierten Reaktion entstandene 1*H*-Isoindolium-Salz (2b) durch 1,3-Protonen-Verschiebung in das stabileren Salz (3) um (Tabelle 1).

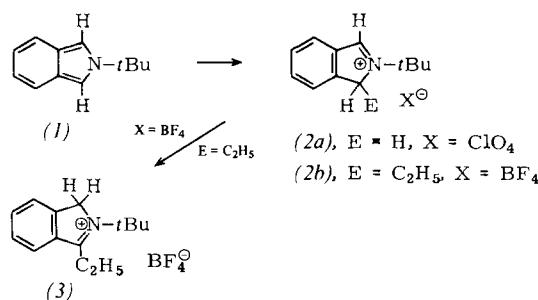


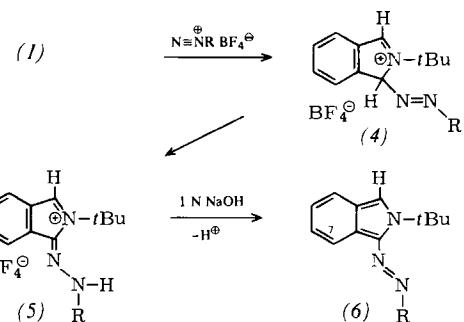
Tabelle 1. Analytische Daten der Verbindungen (1), (2a) und (3).

(1), Ausb. 90%; Zp = 97–98 °C/0.1 Torr; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.19 (s, H-1, H-3), 1.54 (s, tBu); UV (Methanol): λ _{max} = 223 (lg ε = 4.68), 266 (3.25), 270 (3.22), 277 (3.27), 289 (3.09), 329 nm (3.59)
(2a), Ausb. 99%; Zp = 241–243 °C; ¹ H-NMR (CF ₃ CO ₂ H): δ = 9.46 (t, J = 2 Hz, CH), 5.42 (d, J = 2 Hz, CH ₂); UV (CH ₃ OH/1% HClO ₄): λ _{max} = 217 (lg ε = 3.98), 224 (3.86), 275 nm (4.16)
(3), Ausb. 96%; Zp = 160 °C; ¹ H-NMR (CF ₃ CO ₂ H): δ = 5.37 (s, CH ₂), 3.58 (q, J = 8 Hz, CH ₂), 1.88 (s, tBu), 1.63 (t, J = 8 Hz, CH ₃); UV (CH ₃ OH/1% HClO ₄): λ _{max} = 216 (lg ε = 3.96), 223 (3.82), 272 nm (4.15)

Die Voraussetzungen für elektrophile Substitutionsreaktionen sind demnach günstig. In der Tat reagiert (1) mit Arendiazonium-tetrafluoroboraten unter Substitution. Dabei dürfte ein kationischer σ-Komplex (4) entstehen, der sich in das stabileren Isoindolium-Salz (5) umlagert.

Die Struktur der kristallinen Tetrafluoroborate (5) folgt vor allem aus den ¹H-NMR- und IR-Spektren (1 H-Singulett für CH=N, verbreitertes Signal bei δ = 10.2–10.4 für NH; intensive IR-Bande bei 3310 cm⁻¹) (Tabelle 2).

[*] Prof. Dr. R. Kreher, Dipl.-Ing. G. Use
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt
 [**] Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: R. Kreher, K. J. Herd, Heterocycles 11, 409 (1978).



(a), R = *p*-Cl-C₆H₄; (b), R = *p*-C₂H₅OOC-C₆H₄; (c), R = *p*-O₂N-C₆H₄

Tabelle 2. Analytische Daten der Verbindungen (5a-c) und (6a-c). ¹H-NMR von (5) in CF₃CO₂H, von (6) in CDCl₃; UV von (5) in CH₃OH/1% HClO₄, von (6) in CH₂Cl₂.

(5a), Ausb. 94%; Zp = 201–203 °C; ¹ H-NMR: δ = 9.13 (s, H-1), 2.08 (s, tBu); UV: λ _{max} = 243 (lg ε = 4.37), 470 nm (4.05)
(5b), Ausb. 88%; Zp = 202–203 °C; ¹ H-NMR: δ = 9.24 (s, H-1), 2.11 (s, tBu); UV: λ _{max} = 266 (lg ε = 4.39), 464 nm (3.82)
(5c), Ausb. 99%; Zp = 212 °C; ¹ H-NMR: δ = 9.32 (s, H-1), 2.10 (s, tBu); UV: λ _{max} = 233 (lg ε = 4.23), 264 (3.95), 325 (4.16), 458 nm (3.62)
(6a), Ausb. 86%; Fp = 102 °C; ¹ H-NMR: δ = 8.58 (m, <i>J</i> _{ortho} = 8 Hz, H-7), 1.87 (s, tBu); UV: λ _{max} = 264 (lg ε = 3.92), 310 (3.74), 482 nm (4.54)
(6b), Ausb. 88%; Fp = 123 °C; ¹ H-NMR: δ = 8.71 (m, <i>J</i> _{ortho} = 8 Hz, H-7), 1.88 (s, tBu); UV: λ _{max} = 260 (lg ε = 3.86), 295 (3.98), 492 nm (4.59)
(6c), Ausb. 89%; Fp = 172 °C; ¹ H-NMR: δ = 8.73 (m, <i>J</i> _{ortho} = 8 Hz, H-7), 1.94 (s, tBu); UV: λ _{max} = 256 (lg ε = 3.92), 319 (3.77), 530 nm (4.63)

Die thermisch stabilen, chemisch reaktiven Isoindolium-Salze (5) lassen sich mit 1 N NaOH in die kristallinen, intensiv farbigen Azo-Verbindungen (6) mit einer langwelligen Absorptionsbande zwischen 480 und 530 nm umwandeln. Aufgrund der Kopplungskonstanten (*J*_{ortho} = 8 Hz) ist das in den ¹H-NMR-Spektren separierte 1 H-Multiplett dem *peripherständigen* Proton H-7 zuzuordnen (Tabelle 2).

2*H*-Isoindole lassen sich demnach ähnlich substituierten Pyrrolen^[3] und Indolen^[4] mit Arendiazonium-Ionen kuppln, wenn es gelingt, die Reaktionsbedingungen der Reaktivität des heterocyclischen 10π-Systems anzupassen. – Auch 2-tert-Butyl-pyrrolo[3,4-*b*]chinoxalin^[5] bildet mit Aryldiazonium-Salzen kristallisierbare Hydrazono-Verbindungen.

Arbeitsvorschrift

(5): 1.0 g (5.77 mmol) (1) in 10 ml wasserfreiem Aceton wird in eine eisgekühlte Suspension von 5.8 mmol Arendiazonium-tetrafluoroborat in 15 ml wasserfreiem Aceton unter trockenem Reinstickstoff innerhalb 15 min eingerührt. Nach 2 h bei 0 °C saugt man den farbigen Niederschlag ab, wäscht mit wenig eiskaltem wasserfreiem Aceton sowie mit Ether nach und trocknet im Vakuum über P₂O₅.

Ein eingegangen am 1. Oktober 1979 [Z 433]

- [1] R. Kreher, J. Seubert, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 639 (1964). – Die Acetylise von *N*-Alkyl-isoindolin-N-oxiden ergibt die analytisch und spektroskopisch einheitlichen 2-Alkyl-2*H*-isoindole, wenn die Reaktionsbedingungen exakt eingehalten werden; vgl. gegensätzliche Angaben von M. H. Palmer, S. M. F. Kennedy, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1976, 81.
 [2] R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Bd. 4A. 2. Aufl. Elsevier, Amsterdam 1973, S. 470ff.; J. D. White, M. E. Mann, Adv. Heterocycl. Chem. 10, 113 (1969).
 [3] A. Gossauer: Die Chemie der Pyrrole. Springer, Berlin 1974, S. 37, 336; R. A. Jones, G. P. Bean in A. T. Blomquist, H. H. Wassermann: Organic Chemistry. Bd. 34. Academic Press, London 1977, S. 188.
 [4] W. A. Remers in A. Weissberger, E. C. Taylor: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. W. J. Houlihan: Indoles. Bd. 1. Wiley-Interscience, New York