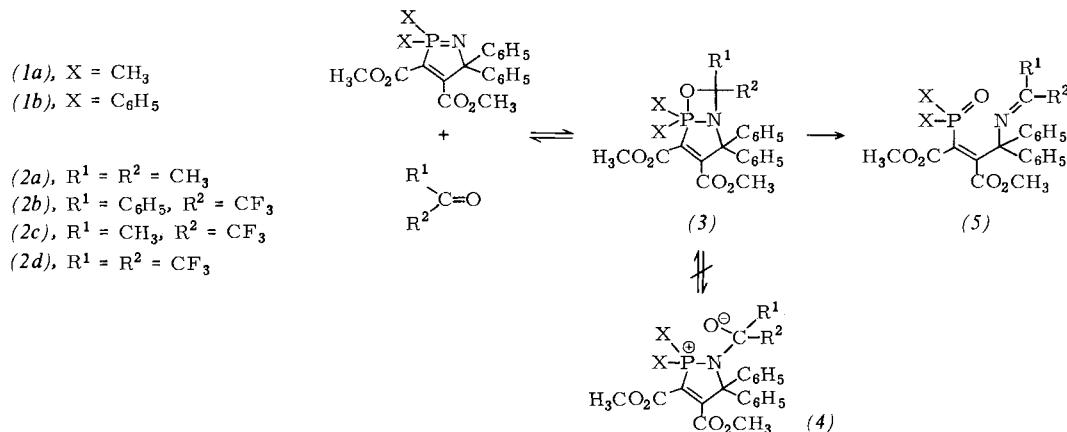


Bei der Umsetzung von Fünfringphosphazenen, z. B. der 1,2,5-Azaphosphole (1)^[4], mit Ketonen (2) haben wir nun kristalline [2+2]-Cycloaddukte (3) isoliert^[5].



Ihre bicyclische Struktur wird durch die für pentakoordinierten Phosphor im ³¹P-NMR-Spektrum kennzeichnende Hochfeldverschiebung (Tabelle 1) und durch die an (3b) sowie (3c) (R¹ ≠ R²) im ¹H-NMR-Spektrum beobachtete Diastereotropie von X=CH₃ bestätigt. $\delta(^{31}\text{P})$ rückt mit jeder CF₃-Gruppe deutlich und gleichmäßig zu tieferem Feld und weist damit auf eine von (3a) zu (3d) und von (3e) zu (3h) zunehmende Polarität der PO-Bindung hin. Eine Gleichgewichtsbeteiligung der Betainform (4) [$\delta(^{31}\text{P})$ -Erwartungswert $\approx +70$] ist jedoch auszuschließen, da sich die ³¹P-Verschiebung des Addukts mit der Lösungsmittelpolarität kaum ändert (Tabelle 1).

Tabelle 1. ³¹P-NMR-Verschiebung in CDCl₃ (bzw. Me₂SO) und dissoziierter Anteil Q (0.7 M CDCl₃-Lösung) der Cycloaddukte (3).

X	R ¹	R ²	$\delta(^{31}\text{P})$	Q [%] bei T [°C] =				
				-20	0	20	40	60
(3a)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-55.4	34	53	65	80
(3b)	CH ₃	C ₆ H ₅	CF ₃	-46.6		10	18	
(3c)	CH ₃	CH ₃	CF ₃	-46.6 (-44.6)		—		
(3d)	CH ₃	CF ₃	CF ₃	-35.1 (-34.0)		—		
(3e)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	-49.3	76	92		
(3f)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CF ₃	-43.2	42	59	67	74
(3g)	C ₆ H ₅	CH ₃	CF ₃	-41.2			11	19
(3h)	C ₆ H ₅	CF ₃	CF ₃	-34.9		—		

Einige Cycloaddukte zerfallen in Lösung wieder in die Komponenten; ihre ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen neben den Signalen von (3) auch die von (1) und (2). Verdünnung und Temperaturerhöhung verstärken die Dissoziation (Tabelle 1). Die Gleichgewichtslagen lassen erkennen, daß die Reversionsstabilität der Cycloaddukte (3) überwiegend von der Acceptorqualität des Ketons (2a) < (2b) < (2c) < (2d) und der Donorqualität des Phosphazens (1a) > (1b) bestimmt wird. Das Addukt geringster Stabilität (3e) ist in 0.7 M CDCl₃-Lösung bei Raumtemperatur vollständig dissoziiert. Es kann auch durch trockenes Erwärmen im Vakuum quantitativ in (1b) zurückverwandelt werden – ebenso (3a) in (1a).

Beim Erwärmen der Lösungen der übrigen Cycloaddukte (3) auf >60°C überlagert sich der reversiblen Dissoziation eine langsame irreversible Zersetzung. Mehr oder weniger einheitlich entstehen dabei durch die [2+2]-Spaltung des Oxazaphosphethrings im anderen Sinn die Ketimin-phosphonoxide (5), die dem Staudingerschen Reaktionsergebnis^[2] entsprechen. Im Gegensatz zu den Ketonen, reagieren Aldehyde wie

(2), R¹ = H, R² = CCl₃, pC₆H₄NO₂, C₆F₅ mit (1) sofort zum ringgeöffneten Produkt (5), ohne daß dabei eine Zwischenstufe (3) nachgewiesen werden kann.

Nach unseren Befunden erscheint für die Carbonyl/Iminophosphoran-Reaktion – ähnlich wie für die Wittig-Reaktion^[6] – allgemein eine Vierring- und nicht eine Betain-Zwischenstufe wahrscheinlich. Durch den begünstigenden Einbau^[7] des σ^5 -Phosphors als Brückenkopf in (3) wird sie ausnahmsweise isolierbar.

7-Oxa-5-aza-1-phosphabicyclo[3.2.0]hept-2-ene (3)

Zur gelben, konzentrierten Lösung von (1) in CHCl₃ gibt man das Keton (2) im Überschuß, wobei sie sich in den meisten Fällen entfärbt. Nach Zugabe von n-Pentan kristallisiert das farblose Cycloaddukt (3) aus und kann aus CHCl₃/n-Pentan umgesetzt werden.

Eingegangen am 14. Oktober 1977 [Z 872]

- [1] 28. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, zu gleich 60. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 27. bzw. 59. Mitteilung: R. Mathis, T. Bouisson, M. Bon, A. Schmidpeter, J. Luber, M. Volz, Spectrochim. Acta, im Druck; bzw. A. Schmidpeter, J. Luber, H. Tautz, Angew. Chem. 89, 554 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 546 (1977).
- [2] H. Staudinger, E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921).
- [3] P. Frøyen, Acta Chem. Scand. 26, 1777 (1972); zit. Lit.
- [4] A. Schmidpeter, W. Zeiß, Angew. Chem. 83, 398 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 396 (1971).
- [5] Auch die bei der 2:1-Addition von Hexafluoracetone an Amino- und Isocyanatophosphane erhaltenen Phosphorane werden als Cycloaddukte von Phosphazin-Zwischenstufen aufgefaßt: E. Duff, S. Trippett, P. J. Whittle, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 972.
- [6] Vgl. M. Schlosser, A. Piskala, C. Tarchini, H. B. Tuong, Chimia 29, 341 (1975).
- [7] Vgl. A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier, E. Glaser, Angew. Chem. 89, 558 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 549 (1977).

Tricyclische Isoindole^[1]

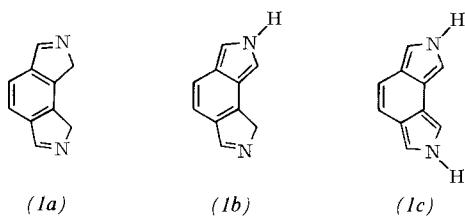
Von Richard Kreher und Karl Josef Herd^[*]

Die Synthese der tricyclischen Hetarene (1) wurde angestrebt, um den Einfluß der Anellierung auf die thermische Stabilität und die chemische Reaktivität des 1H- und 2H-Isoindols^[3] zu studieren. Im Falle der angularen Anellierung sollte

[*] Prof. Dr. R. Kreher, Dipl.-Ing. K. J. Herd

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

geprüft werden, welche der tautomeren Formen (1a), (1b) und (1c) mit benzoider oder chinoider Struktur thermisch stabiler ist^[4].



Die Synthesestrategie zielte auf die Darstellung des benzoiden Hetarens (*1a*) mit zwei CN-Doppelbindungen. Dazu wurde 1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)benzol^[5] mit Methansulfonamid umgesetzt. Die zweifache Cyclisierung gelingt unter basischen Bedingungen bei homogener Reaktionsführung^[2] (Aceton/Ethanol/Wasser; 5 h/Rückflußerhitzen) präparativ einstufig mit 30 % Ausbeute.

Zur Einführung der CN-Doppelbindung^[6] wird das tricyclische Zwischenprodukt (2), $X = \text{SO}_2\text{CH}_3$, $\text{Fp} > 260^\circ\text{C}$, mit Kalium-*tert*-butanolat in wasserfreiem Dimethylsulfoxid ($2.5\text{ h}/65^\circ\text{C}$) umgesetzt. Die 1,2-Eliminierung von Methansulfinsäure sollte unmittelbar zum *1H*-Isoindol (3a) führen, das sich unter den basischen Reaktionsbedingungen offensichtlich in das tautomere *2H*-Isoindol (3c) umlagert. Die NH-Gruppe ist durch eine intensive IR-Absorptionsbande ($\nu = 3395\text{ cm}^{-1}$) sowie durch ein breites $^1\text{H-NMR}$ -Signal ($\tau = -0.5$ bis -2.5) deutlich erkennbar, das bei Zugabe von Deuteriumoxid durch H/D-Austausch verschwindet. Aus dem NMR-Spektrum folgt ebenso wie aus dem Massenspektrum, daß nur eine Methylsulfonylgruppe abgespalten wurde.

Nach den spektroskopischen Befunden bewirkt die angulare Anellierung eines heterocyclischen Fünfrings keine Veränderung der Stabilitätsverhältnisse^[3]. Die *o*-chinoide Struktur (3c) wird durch chemische Umsetzungen mit Dienophilen (N-Phenylmaleinimid, Acetylendicarbonsäure- und Azodicarbonylsäure-dimethylester) bestätigt^[7].

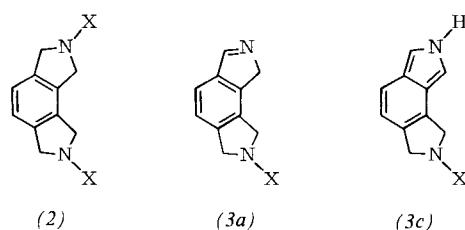


Tabelle 1. 2-Methylsulfonyl-7*H*-1,3-dihydropyrrolo[3,4-*e*]isoindol (3c).

C₁₀H₉N₂X, X = SO₂CH₃, Ausb. 45–52%, Fp = 145–146°C (Zers.) (Essig-ester/n-Heptan); ¹H-NMR (D₆-Aceton + D₂O): τ = 2.46 (dd, J₄₅ = 9 Hz, J₅₆ = 0.5 Hz, 1 H, CH-5), 2.64 (d, J₆₈ = 1.5 Hz, 1 H, CH-8), 2.79 (mc, 1 H, CH-6), 3.24 (d, J₄₅ = 9 Hz, 1 H, CH-4), 5.28 (s, s, breit, 2 H, CH₂), 5.33 (s, breit, 2 H, CH₂), 7.07 (s, 3 H, SO₂CH₃); UV (CH₂Cl₂, -20°C): λ_{max} (log e) = 265 (3.11), 281 (3.08), 291 (3.21), 313 (sh, 3.63), 325 (3.72), 337 (sh, 3.60) nm; MS (70 eV/160°C): m/z = 236 (16 %, M⁺), 157 (28 %, M⁺ - SO₂CH₃), 156 (100 %, M⁺ - HO₂SCH₃).

Tabelle 2. 7*H*-Pyrrolo[3,4-*e*]isoindol (1c).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, Ausb. 34 %, $\text{Fp} > 120^\circ\text{C}$ (Zers.), Sublimation bei $112\text{--}117^\circ\text{C}/0.01$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-Aceton} + \text{D}_2\text{O}$): $\tau = 2.80$ (d, $\text{J}_{1,3} = 2\text{ Hz}$, 2 H, CH-1 und CH-8), 2.95 (d, $\text{J}_{1,3} = 2\text{ Hz}$, 2 H, CH-3 und CH-6), 3.07 (s, 2 H, CH-4 und CH-5); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 120.0$ (Int. 79, q), 115.7 (54, q), 115.1 (204), 110.6 (144), 107.2 (168); $\text{UV} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: λ_{max} (log ϵ) = 257 (4.17), 261 (4.18), 273 (4.10), 290 (4.07), 300 (4.03), 327 (sh, 2.67) nm; MS (70 eV/110°C): $\text{m/e} = 156$ (100 %, M^+), 152 (3 %, $\text{M}^+ - 2\text{H}_2$).

Die Einführung von zwei CN-Doppelbindungen ist in gleicher Weise ausgehend von (2) präparativ einstufig unter drastischeren Reaktionsbedingungen (3h/110°C) möglich. Die zweifache Eliminierung von Methansulfinsäure kann nach verschiedenen Richtungen ablaufen und zur Bildung tautomerer 1*H*-Isoindole (1a) bzw. 2*H*-Isoindole (1b) mit CN-Doppelbindung in 2,3- und/oder 6,7-Position führen. Dies muß experimentell nicht geklärt werden, da die 1,2-Eliminierung von einer spontanen tautomeren Umlagerung zum 7*H*-Pyrrolo[3,4-*e*]isoindol (1c) begleitet wird. Die symmetrische Molekülstruktur folgt vor allem aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das keine Hinweise auf tautomere Formen mit einer cyclischen Methylengruppe gibt. Im IR-Spektrum ist die intensive Bande bei 3380 cm⁻¹ für die NH-Gruppe typisch, die im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Signal ($\tau = -0.5$ bis -1.5) verursacht. Mit Deuteriumoxid findet in Aceton oder Dimethylsulfoxid ein regiospezifischer H/D-Austausch am Heteroatom statt.

Die Synthese des tricyclischen Hetarens (1c) ist ein Beweis für die thermische Stabilisierung des 2*H*-Isoindols durch Anellierung eines pyrroloiden Ringsystems¹⁸. Die chemische Reaktivität ist ähnlich der des 2*H*-Isoindols; exemplarisch dafür ist die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und die Bildung eines 1:2-Addukts mit *N*-Phenylmaleinimid. Nach dem gleichen Syntheseprinzip dürfte auch das struktur-isomere tricyclische Hetaren mit linearer Anellierung zugänglich werden.

Eingegangen am 28. Oktober 1977 [Z 875]

- [1] Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 12. Mitteilung: [2].
 - [2] R. Kreher, G. Use, Z. Naturforsch. B 31, 1635 (1976).
 - [3] Übersicht: R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: Heterocyclic Compounds, 2. Aufl. Elsevier, Amsterdam 1973, Bd. IVa, S. 470ff; J. D. White, M. E. Mann, Adv. Heterocycl. Chem. 10, 113 (1969).
 - [4] Die CN-Doppelbindung in den tricyclischen Hetarenen (1a) und (1b) sowie (3a) kann alternativ die 1,2- und/oder 7,8-Position einnehmen.
 - [5] J. T. Stapler, J. Bornstein, J. Heterocycl. Chem. 10, 983 (1973).
 - [6] R. Kreher, K. J. Herd, Angew. Chem. 86, 782 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 739 (1974); Tetrahedron Lett. 1976, 1661.
 - [7] Alle neuen Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.
 - [8] Stabilisierung des 2H-Isoindolsystems durch Anellierung benzoider Ringe: R. Kreher, W. Gerhardt, Tetrahedron Lett. 1977, 3465; J. Bornstein, D. A. McGowan, A. L. DiSalvo, J. E. Shields, J. Kopecký, Chem. Commun. 1971, 1503.

Molekülstruktur von F_5SOSF_5 , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$: d-Orbitalbeteiligung an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen^[**]

Von Heinz Oberhammer und Konrad Seppelt^[*]

Haben bei Verbindungen aus Hauptgruppenelementen bindende Molekülorbitale signifikante Anteile von d-Atomorbitalen? Insbesondere sollten Anzahl und Elektronegativität der Fluoratome in SF_6 , SeF_6 und TeF_6 eine solche d-Orbitalbeteiligung begünstigen^[1]. Neuere SCF-Berechnungen (X α -SW-Methode) sprechen für einen geringen Bindungsanteil von

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1
Prof. Dr. H. Oberhammer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und