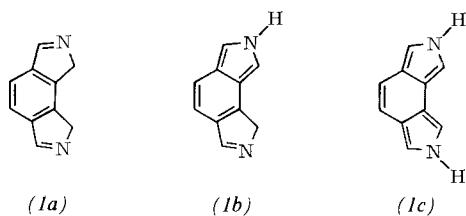


geprüft werden, welche der tautomeren Formen (1a), (1b) und (1c) mit benzoider oder chinoider Struktur thermisch stabiler ist<sup>[4]</sup>.



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

Zur Einführung der CN-Doppelbindung<sup>[61]</sup> 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<sup>[3]</sup>. Die *o*-chinoide Struktur (3c) wird durch chemische Umsetzungen mit Dienophilen (N-Phenylmaleinimid, Acetylendicarbonsäure- und Azodicarbonylsäure-dimethylester) bestätigt<sup>[7]</sup>.

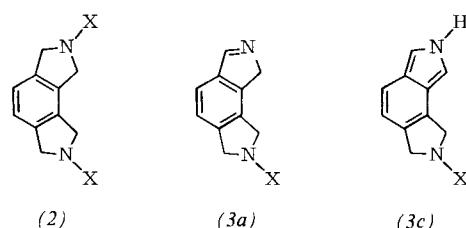


Tabelle 1. 2-Methylsulfonyl-7*H*-1,3-dihydropyrrolo[3,4-*e*]isoindol (3c).

**C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>X**, X = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Ausb. 45–52 %. Fp = 145–146°C (Zers.) (Eissig-ester/n-Heptan); <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton + D<sub>2</sub>O):  $\tau$  = 2.46 (dd, J<sub>45</sub> = 9 Hz, J<sub>56</sub> = 0.5 Hz, 1 H, CH-5), 2.64 (d, J<sub>68</sub> = 1.5 Hz, 1 H, CH-8), 2.79 (mc, 1 H, CH-6), 3.24 (d, J<sub>45</sub> = 9 Hz, 1 H, CH-4), 5.28 (s, breit, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.33 (s, breit, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.07 (s, 3 H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20°C):  $\lambda_{\text{max}}$  (log<sub>ε</sub>) = 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/e = 236 (16 %, M<sup>+</sup>), 157 (28 %, M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 156 (100 %, M<sup>+</sup> - HO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>).

Tabelle 2. *7H-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,  $J_{1,3} = 2\text{ Hz}$ , 2H, CH-1 und CH-8), 2.95 (d,  $J_{1,3} = 2\text{ Hz}$ , 2H, CH-3 und CH-6), 3.07 (s, 2H, 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); UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ) = 257 (4.17), 261 (4.18), 273 (4.10), 290 (4.07), 300 (4.03), 327 (sh, 2.67) nm; MS ( $70\text{ eV}/110^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 156$  (100 %,  $\text{M}^+$ ), 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das keine Hinweise auf tautomere Formen mit einer cyclischen Methylengruppe gibt. Im IR-Spektrum ist die intensive Bande bei 3380 cm<sup>-1</sup> für die NH-Gruppe typisch, die im <sup>1</sup>H-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 Ringsystems<sup>18</sup>. 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. IV, 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 $\text{F}_5\text{SOSF}_5$ , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ : d-Orbitalbeteiligung an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen<sup>[\*\*]</sup>

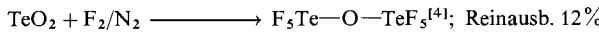
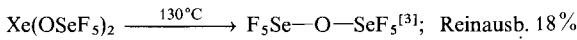
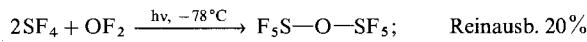
Von Heinz Oberhammer und Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Haben bei Verbindungen aus Hauptgruppenelementen bindende Molekülorbitale signifikante Anteile von d-Atomorbitalen? Insbesondere sollten Anzahl und Elektronegativität der Fluoratome in  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$  und  $\text{TeF}_6$  eine solche d-Orbitalbeteiligung begünstigen<sup>[11]</sup>. Neuere SCF-Berechnungen (X $\alpha$ -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

Chalkogen-d-Orbitalen<sup>[2]</sup>, hauptsächlich als (pd) $\sigma$ -Bindung (2e<sub>g</sub>-Orbital in SF<sub>6</sub>) und schwächer als (pd) $\pi$ -Bindung (1t<sub>2g</sub>-Orbital). Der ältere Begriff „back donation“ ist insofern zutreffend, als die Benutzung von Schwefel-d-Orbitalen rechnerisch zu einer Verminderung der Bindungspolarität führt. Um eine d-Orbitalbeteiligung experimentell nachzuweisen, haben wir jetzt die homologen Chalkogenoxyfluoride F<sub>5</sub>SOSF<sub>5</sub>, F<sub>5</sub>SeOSeF<sub>5</sub> und F<sub>5</sub>TeOTeF<sub>5</sub> nach modifizierten bekannten oder neuen Methoden hergestellt, sorgfältig gereinigt und strukturell durch Elektronenbeugung untersucht.



Alle drei Verbindungen sind außerordentlich stabil und haben bei Raumtemperatur einen relativ hohen Dampfdruck. Ergebnisse der Strukturuntersuchung zeigen Abbildung 1 und Tabelle 1.

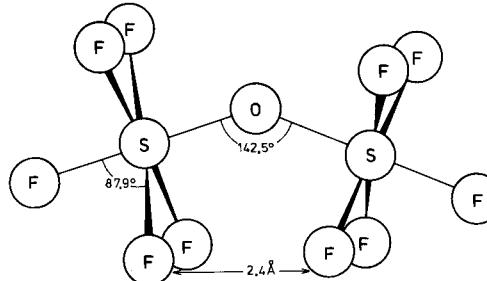


Abb. 1. Molekülstruktur von F<sub>5</sub>SOSF<sub>5</sub>.

Tabelle 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen F<sub>5</sub>X—O—XF<sub>5</sub> [a].

	F <sub>5</sub> SOSF <sub>5</sub>	F <sub>5</sub> SeOSeF <sub>5</sub>	F <sub>5</sub> TeOTeF <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub> [6]	SeF <sub>6</sub> [6]	TeF <sub>6</sub> [7]
X—O	1.586(11)	1.697(13)	1.832(12)			
X—F <sub>m</sub>	1.560(4)	1.681(3)	1.816(4)	1.565	1.689	1.815(4)
X—F <sub>e</sub>	1.558(8)	1.683(9)	1.820(10)			
X—F <sub>a</sub>	1.572(34)	1.665(31)	1.799(47)			
✗ XOX	142.5(1.6)	142.4(1.9)	145.5(2.1)			
✗ F <sub>a</sub> XF <sub>e</sub>	87.9(0.9)	88.9(0.8)	89.8(0.9)			

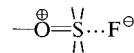
[a] m: im Mittel, e: äquatorial, a: axial.

Die Molekülgestalten weisen zwei Besonderheiten auf:  
a) Die Bindungswinkel am Sauerstoffatom sind mit 142,5, 142,4 sowie 145,5° auffallend konstant und groß. Nach allein sterischen Überlegungen sollte wegen der Behinderung von vier äquatorialen Fluoratomen der Winkel in der Schwefelverbindung am größten sein und zur Tellurverbindung hin abnehmen; tatsächlich nimmt er jedoch noch geringfügig zu.  
b) Die beiden sich behindernden äquatorialen Fluoratompaare sind auf Deckung (eclipsed) angeordnet, obwohl schon geringfügige Verdrillung der XF<sub>5</sub>-Gruppen eine große sterische Entlastung bewirken würde. (Wegen der Bedeutsamkeit dieses Arguments wurden alle drei Moleküle genauestens auf mögliche Verdrillungswinkel untersucht.) Die sterische Belastung durch diese Konformation wird besonders daran deutlich, daß im Falle der Schwefelverbindung die betroffenen Fluoratome um 2,1° aus der perfekten oktaedrischen Anordnung weggedrängt werden (bei F<sub>5</sub>SeOSeF<sub>5</sub> nur noch um 1,1°, bei F<sub>5</sub>TeOTeF<sub>5</sub> um 0,2°).

Der große und praktisch konstante Bindungswinkel sowie die Konformation lassen bereits auf  $\pi$ -Doppelbindungsanteile zwischen Sauerstoff und den höheren Chalkogenen schließen. Die X—O-Bindungen sind kürzer als bekannte Einfachbin-

dungslängen und gleichen sich im Falle von F<sub>5</sub>TeOTeF<sub>5</sub> der formalen Doppelbindung im gasförmigen TeO<sub>2</sub> (1.83 Å) an<sup>[5]</sup>. Die XO-Doppelbindungsanteile werden am besten als (pd) $\pi$ -Verstärkung charakterisiert, an der aus Symmetriegründen d-Orbitale des Typs d<sub>xy</sub> etc. teilnehmen – wie für SF<sub>6</sub> durch das 1t<sub>2g</sub>-Orbital beschrieben. Man kann annehmen, daß eine solche (pd) $\pi$ -Komponente auch in der Chalkogen-Fluor-Bindung von F<sub>5</sub>XOF<sub>5</sub> und XF<sub>6</sub> enthalten, dort aber experimentell nicht erfaßbar ist.

Wie der leicht erhöhte Bindungswinkel sowie die stärkste Bindungsverkürzung nahelegen, ist der (pd) $\pi$ -Bindungsanteil bei der Tellurverbindung am größten. Der Beschreibung als (pd) $\pi$ -Bindung kann man nur ausweichen, wenn man partielle Chalkogen-Sauerstoff-Doppelbindungen auf Kosten der Chalkogen-Fluor-Bindungen nach Art einer Hyperkonjugation einbezieht:



Da aber die hierfür erforderliche Schwächung der Chalkogen-Fluor-Bindungen gegenüber den entsprechenden Hexafluoriden *nicht* beobachtet wird (vgl. Tabelle 1), scheidet diese Alternative aus. Ionische Bindungsanteile des Typs  $\text{O}^\ominus-\text{S}^\oplus$  (Schoemaker-Stevenson-Beziehung) ermöglichen ebenfalls keine befriedigende Erklärung der Bindungseigenschaften, da der Elektronegativitätsunterschied nicht sehr groß ist.

Eingegangen am 3. Oktober,  
in veränderter Form am 20. Oktober 1977 [Z 873]

[1] D. P. Craig, E. A. Magnussen, Discuss. Faraday Soc. 26, 116 (1958);  
D. W. J. Cruickshank, B. C. Webster, D. F. Mayers, J. Chem. Phys. 40, 3733 (1964).

[2] N. Rösch, V. H. Smith Jr., M. H. Whangbo, J. Am. Chem. Soc. 96, 5984 (1974).  
[3] K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 157 (1973).  
[4] R. Campbell, P. L. Robinson, J. Chem. Soc. 1956, 3454.  
[5] E. Z. Zasorin, J. M. Zharskii, G. F. Pinaev, V. N. Kupreev, V. P. Spiridonov, Zh. Strukt. Khim. 15, 699 (1974).  
[6] V. C. Ewing, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 59, 1241 (1963).  
[7] G. Gunderson, K. Hedberg in Landolt-Börnstein II, 7, S. 77. Springer-Verlag, Berlin 1976.

### L,L-3,6-[Methanothio(2,3-indolo)methano]piperazin-2,5-dion, das kleinste Phallotoxin-Modellpeptid

Von Theodor Wieland, Christian Birr und Giancarlo Zanotti<sup>[\*]</sup>

Die Phallotoxine [z. B. Phalloin (1)], bicyclische Heptapeptide aus dem grünen Knollenblätterpilz (*Amanita phalloides*)<sup>[1]</sup>, enthalten als charakteristisches Strukturelement eine

[\*] Prof. Dr. Th. Wieland, Priv.-Doz. Dr. Ch. Birr, Dr. G. Zanotti  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Naturstoff-Chemie  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1