

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).

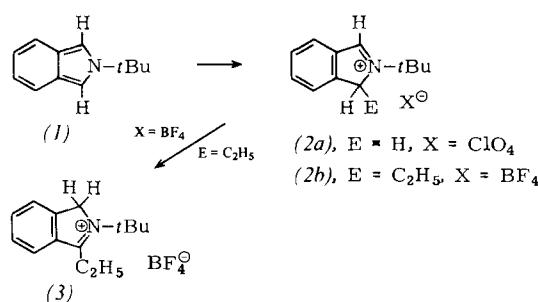


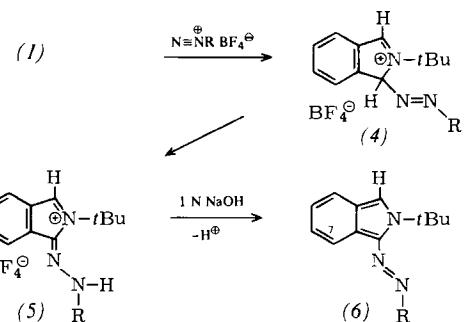
Tabelle 1. Analytische Daten der Verbindungen (1), (2a) und (3).

(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 *peri*-ständigen 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

- 1972, S. 86; A. R. Butler, P. T. Shepherd, J. Chem. Res. (S) 1978, 339; A. H. Jackson, P. V. R. Shannon, A. C. Tinker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 796; B. C. Challis, H. S. Rzepa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1975, 1209.
[5] R. Kreher, G. Use, Tetrahedron Lett. 1978, 4671.

Neuartige Selenoantimonat(III)-Anionen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ ^[**]

Von Gerhard Cordier, Ralph Cook und Herbert Schäfer^[*]

Präparative und strukturelle Untersuchungen an Alkali-metallthioantimoniten haben gezeigt, daß die variationsreichen Bauprinzipien ihrer hochkondensierten anionischen Teilverbände sich auf drei Grundelemente – ψ - SbS_3 -Tetraeder, ψ -trigonale SbS_4 -Bipyramiden, ψ - SbS_5 -Oktaeder – zurückführen lassen^[1]. Hingegen gibt es bisher noch keine auf ähnlich breiter Basis gesicherten Kenntnisse über den Bau entsprechender Verbindungen mit den höheren Homologen des Schwefels. In $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$, einer nach Stöchiometrie und Struktur ungewöhnlichen Verbindung, treten – ausgewiesen durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse an Einkristallen^[2] – neben Se_2^{2-} -Ionen (Se–Se-Abstand: 236.7 pm) drei unterschiedliche, isolierte anionische SbSe_3 -Gruppen auf. Sie sind in Abbildung 1 mit Atomabständen und Bindungswinkel dargestellt. Neben verzerrten trigonalen SbSe_3 -Pyramiden – ψ -Tetraedern – werden zwei unterschiedliche zweierkernige Sb_2Se_4 -Einheiten beobachtet, die die *cis*- und *trans*-Konfiguration zweier jeweils über eine gemeinsame Kante verbundener SbSe_3 -Pyramiden repräsentieren. Diese einfache Verknüpfung zu überraschend kleinen isolierten Einheiten ist in der Strukturchemie der Verbindungen des dreiwertigen Antimons bisher singulär.

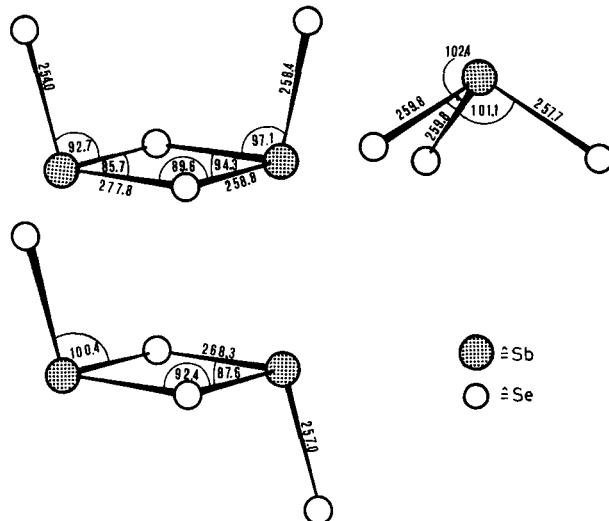


Abb. 1. Die Selenoantimonat(III)-Anionen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$. In der Elementarzelle befinden sich ein *trans*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, zwei *cis*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, zwei SbSe_3^{3-} und zwei Se_2^{2-} -Ionen, denen acht Ba^{2+} -Ionen gegenüberstehen.

Experimentelles

Ein Gemenge von wasserfreiem Bariumacetat, Antimon und Selen (Molverhältnis $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{Sb} : \text{Se} = 1 : 1 : 10$) wird im Korundiegel unter Argon bei 600°C geschmolzen; nach Abkühlen wird fein zermörtelt und erneut auf

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. G. Cordier, cand. ing. R. Cook

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. Keulen, Application Laboratory for X-Ray Diffraction N. V. Philips' Glielampenfabrieken, Almelo, danken wir für die Vermessung des Einkristalls.

650°C erhitzt, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam während 12 h abgekühlt. Der Regulus wird grob gebrochen und das überschüssige Selen im Vakuum bei 320°C absublimiert. Es bleiben leistenförmige, dunkelgraue Kristalle zurück.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 437]

[1] H. A. Graf, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 27, 735 (1972); Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 211 (1975); G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 183 (1977); 441, 93, 98 (1978); K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 34, 380 (1979); B. Eisenmann, H. Schäfer, ibid. B 34, 383 (1979); K. Volk, H. Schäfer, ibid. B 33, 827 (1978); B 34, 172 (1979); B 35, im Druck.

[2] Orthorhombisch, Raumgruppe Pnnm, $a=891.7(3)$, $b=2797.6(7)$, $c=927.6(3)$ pm, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=5.47$, $\rho_{\text{exp}}=5.45$ g/cm³; Vierkreisdiffraktometer PW 1100, ω -Scan, $\mu=233.4$ cm⁻¹, keine Absorptionskorrektur, 3559 symmetriee-unabhängige Reflexe; Lösung mit direkten Methoden (Programm SHELX-76, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England), Verfeinerung bis $R=0.0936$ für alle beobachteten Reflexe.

Matrixisolierung von OSiS: IR-spektroskopischer Nachweis einer Si=S-Doppelbindung^[**]

Von Hansgeorg Schnöckel^[*]

Während für monomeres SiO_2 in einer Argonmatrix^[1] die Bindungskraftkonstante $f(\text{SiO})$ allein aus der Lage der asymmetrischen Valenzschwingung nicht eindeutig bestimmt werden konnte, sollte sie sich für ein substituiertes Molekül OSiX anhand zusätzlicher Isotopenverschiebungen genau berechnen lassen. Es ist jetzt gelungen, das Molekül OSiS in einer Argonmatrix herzustellen und IR-spektroskopisch zu untersuchen.

Neben der SiO - ist die SiS -Bindung in diesem dreiatomigen Molekül von besonderem Interesse. Eine echte $\text{Si}=\text{S}$ -Doppelbindung kennt man bisher nur beim SiS ($f(\text{SiS})=4.94 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$)^[2], das als monomere Spezies jedoch nur bei hoher Temperatur stabil ist. OSiS, das erste Beispiel für eine Verbindung des vierwertigen Siliciums mit einer $\text{Si}=\text{S}$ -Doppelbindung entsteht in der Argonmatrix durch Reaktion von SiS ^[3] mit durch Mikrowellenanregung erzeugtem atomarem Sauerstoff^[1]. Für ein gestrecktes OSiS-Molekül sind zwei symmetriegleiche Valenz- und eine dazu orthogonale Deformationsschwingung zu erwarten^[4]. Das Matrixspektrum von $^{16}\text{OSiS}$ zeigt – neben starken Absorbtionen von nicht umgesetztem SiS – zwei mittelstarke Banden^[5] zwischen 1200 und 1300 cm⁻¹, die der Grundschatzung $\nu(\text{SiO})$ und der Oberschwingung $2\nu(\text{SiS})$ zugeordnet werden können. Aufgrund einer Wechselwirkung (Fermi-Resonanz) wird die wahre Bandenlage dieser Schwingungen verfälscht und die Intensität der Grundschatzung zugunsten der Oberschwingung verringert. Nach Isotopensubstitution zu $^{18}\text{OSiS}$ entfällt ein derartiger Intensitätsausgleich^[6], die Oberschwingung $2\nu(\text{SiS})$ wird nicht mehr beobachtet^[7]. Da also die genau meßbare $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung von $\nu(\text{SiO})$ infolge Fermi-Resonanz verfälscht ist, läßt sich die Potentialfunktion nur durch die $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Aufspaltung der $\text{Si}=\text{S}$ -Schwingung zuverlässig eingrenzen. Diese Schwingung ist jedoch um fast eine Größenordnung intensitätsschwächer als die $\text{Si}=\text{O}$ -Schwingung, daher hat auch die $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebung von $\nu(\text{SiS})$ mit 10.4 ± 0.4 cm⁻¹ eine verhältnismäßig große Fehlerbreite. Mit dieser Aufspaltung und den Schwingungsfrequenzen von $^{18}\text{OSiS}$ (Tabelle 1) ergeben sich folgende Kraftkonstanten:

[*] Dr. H. Schnöckel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Prof. Dr. H. J. Becker danke ich für Diskussionsbeiträge, Herrn H. J. Göke für experimentelle Hilfe.