

Diin-Reaktion, XXXII<sup>1)</sup>

## Polarographische und IR-spektroskopische Untersuchungen von 2*H*-Benz[*f*]isoindol-4,9-chinonen

Eugen Müller\* und Willy Dilger

Chemisches Institut der Universität Tübingen,  
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 7. Juni 1974

---

Polarographisch wird der Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential der ersten Stufe an mehrfach substituierten 2*H*-Benz[*f*]isoindol-4,9-chinonen untersucht. Man findet eine lineare Beziehung zwischen der Summe der Substituentenkonstanten und den Halbstufenpotentialen, wenn man für die CHO- und CN-Gruppen an Stelle der Hammettschen  $\sigma_p$ -Konstanten die  $\sigma^-$ -Werte verwendet. Die Abhängigkeit der IR-spektroskopisch ermittelten Bindungsordnung der Carbonylgruppen von den Substituenteneffekten kann durch eine recht befriedigende Korrelation zwischen den Carbonylwellenzahlen und den Hammettschen Substituentenkonstanten ausgedrückt werden.

Diyne Reaction, XXXII<sup>1)</sup>

### Polarographic and I.R. Spectroscopic Investigations of 2*H*-Benz[*f*]isoindole-4,9-quinones

The influence of the substituents of multiply substituted 2*H*-benz[*f*]isoindole-4,9-quinone<sup>s</sup> on the half wave potential of the first step is polarographically examined. A linear relationship between the sum of the constants of the substituents and the half wave potentials is found, if, instead of the Hammett's  $\sigma_p$ -constants, the  $\sigma^-$ -values for the CHO- and CN-groups are used. The dependence of the i. r. spectroscopically determined bond order of the carbonyl groups on the effects of the substituents can be expressed with a quite satisfactory correlation between the carbonyl wave numbers and the Hammett's constants of the substituents.

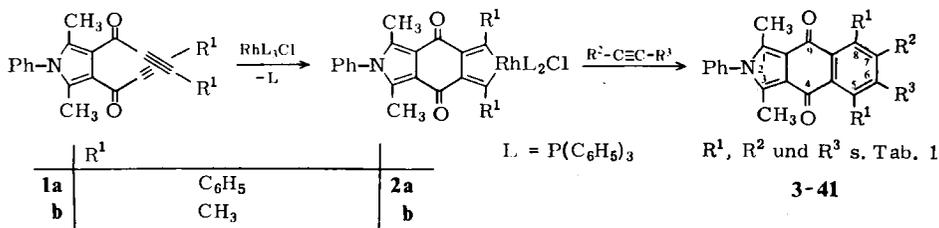
---

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> hatten wir über polarographische Untersuchungen von Acenchinonen und Heteroacenchinonen berichtet. Wir fanden bei substituierten Anthrachinonen eine lineare Beziehung zwischen den Halbstufenpotentialen der ersten Stufe und der Summe der Hammettschen Substituentenkonstanten. Es stellte sich die Frage, ob diese Hammettsche Beziehung auch für die — bisher wenig untersuchten — mehrfach substituierten Heteroacenchinone Gültigkeit besitzt. Der Grund dürfte in den Schwierigkeiten bei der Synthese von substituierten heterocyclischen Chinonen zu suchen sein. Mit der Diin-Reaktion<sup>3)</sup> sind solche Systeme nun aber leicht zugänglich:

<sup>1)</sup> XXXI. Mittel.: E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> E. Müller und W. Dilger, Chem. Ber. 106, 1643 (1973).

<sup>3)</sup> E. Müller, Synthesis, im Druck, und dort angegebene Literatur.



Wir berichten im folgenden über den Einfluß der Substituenten auf die Halbstufenpotentiale und IR-Carbonylfrequenzen der mehrfach substituierten 2H-Benz[f]isoindol-4,9-quinone 3-41.

### Meßergebnisse

Die Wechselstrompolarogramme wurden in wasserfreiem Acetonitril aufgenommen. Der Einfluß der Substituenten wird nicht durch das Halbstufenpotential der ersten Stufe, sondern als relative Verschiebung  $\Delta E_1$  gegen das Halbstufenpotential des Anthrachinons ausgedrückt. Somit ergeben sich Werte, die vom Diffusionspotential und der verwendeten Bezugs elektrode unabhängig sind (Tab. 1).

In KBr aufgenommene Spektren eignen sich schlecht zur Bestimmung der Substituenteneffekte<sup>4)</sup>. Man muß in unpolaren Lösungsmitteln messen, da sonst die IR-Spektren durch Solvatationseffekte beeinflusst werden. Wegen der zu geringen Löslichkeit der untersuchten Benz-isoindolchinone in unpolaren Lösungsmitteln (z. B.  $CCl_4$ ) ist zur Messung jedoch Chloroform erforderlich. Die Löslichkeit einiger Chinone ist selbst in Chloroform recht gering.

Die Meßwerte sind zusammen mit den entsprechenden Summen der Substituentenkonstanten in Tab. 1 zusammengefaßt ( $\sigma_p$ -Werte von *McDaniel* und *Brown*<sup>5)</sup>; dort nicht angegebene Werte sind der Arbeit von *Jaffé*<sup>6)</sup> entnommen;  $\sigma_p$  von  $CH_2OH$  siehe Lit. <sup>7)</sup>).

### Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential

Der Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential ist aus Tab. 1 abzulesen. Es ist deutlich zu erkennen, daß elektronenanziehende Substituenten das Halbstufenpotential zu höheren Werten hin verschieben, während elektronenabgebende Substituenten es erniedrigen. Durch elektronenziehende Substituenten werden die Elektronen in der CO-Gruppe vom Sauerstoff zum Kohlenstoff hin verschoben. Die Elektronenaufnahme am Sauerstoff wird dadurch erleichtert, die Halbstufenpotentiale werden zu positiveren Werten verschoben<sup>8-10)</sup>. Elektronenabgebende Substituenten dagegen erhöhen die  $\pi$ -Elektronendichte im aromatischen Ring, wodurch die Elektronen mehr zum Sauerstoff hin verschoben werden können und somit die Reduktion erschwert wird.

<sup>4)</sup> N. Fuson, M. L. Josien und E. M. Shelton, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2526 (1954).

<sup>5)</sup> D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. Org. Chem. **23**, 420 (1958).

<sup>6)</sup> H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

<sup>7)</sup> G. B. Barlin und D. D. Perrin, Quart. Rev. (London) **20**, 75 (1966).

<sup>8)</sup> S. Berger und A. Rieker, Tetrahedron **28**, 3123 (1972), und dort angegebene Lit.

<sup>9)</sup> M. E. Peover, J. Chem. Soc. **1962**, 4540.

<sup>10)</sup> P. Zuman, Collect. Czech. Chem. Commun. **27**, 1029 (1962); P. Zuman, Substituent Effects in Organic Polarography, S. 273-308, Plenum Press, New York 1967.

Tab. 1. Halbstufenpotentialverschiebung gegenüber Anthrachinon ( $\Delta E_1$ ) und IR-Carbonylfrequenzen ( $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ) von 2*H*-Benz[*f*]isoindol-4,9-chinonen

Chinon	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$\Sigma(\sigma_p$ und/ oder $\sigma^-)$	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E_1$ (mV)
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.88	1664	-210
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.26	1658	-400
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.42	1661	-350
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.43	1662	-340
7	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.56	1660	-315
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.06	1656	-480
9	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.10	1655	-420
10	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.11	1656	-440
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	J	J	0.34	1662	-380
12	CH <sub>3</sub>	J	J	0.02	1655	-430
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	0.20	1661	-450
14	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	-0.12	1655	-490
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	0.49	1660	-295
16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	0.81	1665	-240
17	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	CN	1.98	1670	+140
18	CH <sub>3</sub>	CN	CN	1.66	1665	+85
19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CHO	1.10	1667	-215
20	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CHO	0.78	1660	-270
21	CH <sub>3</sub>	H	CHO	0.79	1660	-250
22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.04 <sup>a)</sup>	1661	-455
23	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	0.14	1662	-410
24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	-0.11	1658	-490
25	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.36	1654	-540
26	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.64	1650	-650
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.52	1653	-600
28	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-0.20	1655	-500
29	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.30 <sup>a)</sup>	1654	-540
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.68 <sup>a)</sup>	1650	-640
31	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-0.03	1654	-425
32	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.32	1653	-550
33	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-0.19	1655	-510
34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-0.51	1651	-610
35	CH <sub>3</sub>	H	H	-0.34	1655	-560
36	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-0.02	1656	-455
37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-0.36	1655	-540
38	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-0.68	1650	-640
39	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-0.32	1654	-550
40	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-0.64	1649	-655
41	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.04	1660	-420

a) Werte sind der Abb. 1 entnommen; sie werden für den Graphen der Abb. 2 verwendet.

Nach Zuman<sup>10)</sup> kann man den Substituenteneinfluß auf das Halbstufenpotential mit der modifizierten Hammett-Gleichung

$$\Delta E_1 = \rho_{\pi} \sigma_p$$

ausdrücken. Die Substituentenkonstante  $\sigma_p$  drückt den Einfluß der Substituenten auf die Elektronendichte am Reaktionszentrum aus. Wenn eine direkte Konjugationswechselwirkung zwischen dem Substituenten und dem Reaktionszentrum besteht, müssen für die  $-M$ -Substituenten andere Substituentenkonstanten, die  $\sigma^-$ -Werte<sup>11, 12)</sup> eingesetzt werden.

Bei Mehrfachsubstitution addieren sich die Substituenteneinflüsse<sup>2, 10, 13-15)</sup>; somit geht die Summe der Substituentenkonstanten in die modifizierte Hammett-Gleichung ein:

$$\Delta E_1 = \rho_{\pi} \Sigma(\sigma_p^f \text{ und/oder } \sigma^-)$$

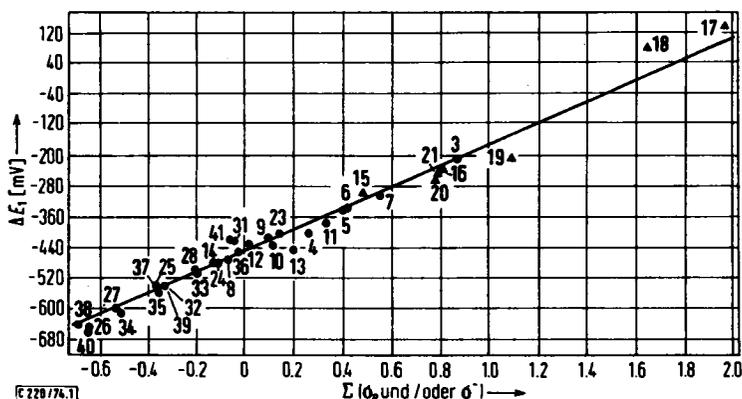


Abb. 1. Halbstufenpotentialverschiebung in Abhängigkeit von der Summe der Hammettschen Substituentenkonstanten (Korrelationskoeffizient  $r = 0.99$ )

Abb. 1 zeigt die Verschiebung des Halbstufenpotentials in Abhängigkeit von der Summe der Substituentenkonstanten. Wir finden für die erstmals untersuchten mehrfach substituierten Benz-isoindolchinone eine ausgezeichnete Korrelation<sup>16)</sup> zwischen der Summe der Substituentenkonstanten und der Halbstufenpotentialverschiebung, wenn für die CHO- und CN-Gruppen an Stelle der  $\sigma_p$ -Konstanten die  $\sigma^-$ -Werte verwendet werden<sup>17)</sup>. Diese lineare Beziehung unter Verwendung der  $\sigma^-$ -Werte legt nahe, daß eine direkte Konjugationswechselwirkung zwischen den CN- und CHO-Gruppen und dem Reaktionszentrum besteht. Dasselbe sollte man auch von der  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -

11) Bei Jaffé<sup>6)</sup> wird für  $\sigma^-$  das Symbol  $\sigma^*$  verwendet.

12) L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, S. 360, McGraw-Hill-Book Company, New York 1970, und Lit.<sup>6)</sup>, S. 225.

13) W. Flaig, H. Beutelspacher, H. Riemer und E. Kälke, Liebigs Ann. Chem. 719, 96 (1968).

14) H. Berg und K. Kramarczyk, Talanta 12, 1127 (1965).

15) O. Ryba, J. Pilar und J. Petranek, Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 2581 (1969).

16) Siehe Lit.<sup>6)</sup>, S. 236.

17) Bei Verwendung der  $\sigma^-$ -Werte für CN und CHO sind die Meßpunkte in Abb. 1 durch ▲ markiert.

Gruppe erwarten. Aus Abb. 1 folgt jedoch, daß bei den Chinonen 3–10 — mit ein oder zwei Estergruppen in 6- bzw. 7-Stellung — der Einfluß der Estergruppe auf das Halbstufenpotential durch die  $\sigma_p$ -Werte ausgedrückt werden kann. Bei der im Vergleich zu den CN- und CHO-Gruppen größeren Raumerfüllung der Estergruppe dürfte hier eine sterische Behinderung des mesomeren Effektes vorliegen, da durch die der Estergruppe benachbarten Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> eine koplanare Anordnung zum chinoiden Ringsystem nicht möglich ist.

## IR-Spektren

Nicht nur das Halbstufenpotential, sondern auch die Lage der Carbonylfrequenzen im IR-Spektrum hängt von der Elektronenverteilung ab<sup>18)</sup>. Die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen der gemessenen Benz-isoindolchinone liegen zwischen 1649 und 1670  $\text{cm}^{-1}$ . In einigen Fällen ist die Zuordnung der CO-Frequenzen wegen der Aufspaltung der Banden nicht ohne weiteres möglich. Auch sind mehr oder weniger ausgeprägte Schultern auf beiden Seiten der Hauptbande vorhanden. Diese Schwierigkeiten bei der Zuordnung sind mehrfach in der Literatur beschrieben (vgl. z. B. Lit. 13, 19, 20).

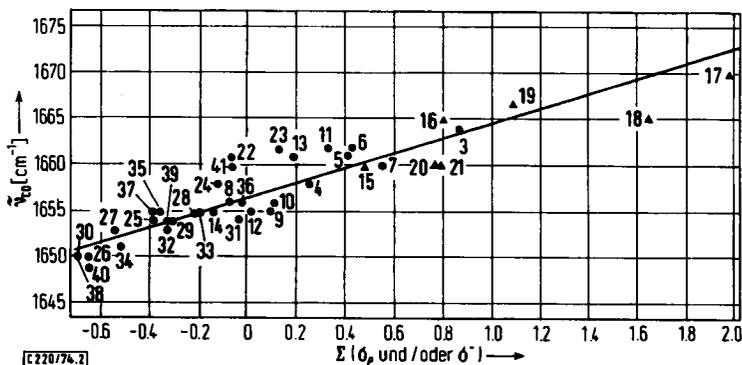


Abb. 2. Carbonylwellenzahlen in Abhängigkeit von der Summe der Hammettschen Substituentenkonstanten (Korrelationskoeffizient  $r = 0.91$ )

Abb. 2 zeigt für die Korrelation der Wellenzahlen mit der Summe der Hammettschen Substituentenkonstanten den erwarteten Gang. Substituenten, die durch ihren induktiven oder mesomeren Effekt Elektronen abziehen, erhöhen die CO-Frequenz, während elektronenabgebende Substituenten die Carbonylabsorption zu kleineren Wellenzahlen hin verschieben. Werden durch strukturelle Einflüsse (z. B. elektronenziehende Substituenten) die Elektronen in der CO-Gruppe zum Kohlenstoff hin gezogen, so führt die damit verbundene Erhöhung der Bindungsordnung zu einer größeren Kraftkonstanten<sup>21)</sup>. Der größeren Kraftkonstanten entspricht aber eine größere Frequenz

<sup>18)</sup> J. Lecomte, Bull. Soc. Chim. France **22**, 717 (1955).

<sup>19)</sup> A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler, Z. Naturforsch. **24B**, 547 (1969).

<sup>20)</sup> M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas und T. M. Gregory, J. Chem. Phys. **21**, 331 (1953).

<sup>21)</sup> S. Bratoz und S. Besnainou, J. Chem. Phys. **34**, 1142 (1961).

der CO-Valenzschwingung. Es ist daher eine lineare Beziehung zwischen den Wellenzahlen und den Substituentenkonstanten zu erwarten.

Man muß allerdings berücksichtigen, daß die Carbonylfrequenz nicht nur von der Größe der Kraftkonstanten, sondern auch von der Kopplung der Carbonylschwingung mit den Schwingungen innerhalb des restlichen Moleküls abhängt<sup>21)</sup>. Auch liegt die relativ kleine Verschiebung der Wellenzahl in Abhängigkeit von den Substituenteneffekten an der Grenze der Meßgenauigkeit.

Unter Berücksichtigung aller Faktoren (viele verschiedenartige Substituenten,  $\text{CHCl}_3$  als schwach polares Lösungsmittel, Schwingungskopplung, Schwierigkeiten bei der Zuordnung, Fehler der Substituentenkonstanten und Meßfehler) kann man die erhaltene Korrelation als recht befriedigend bezeichnen. Für die CN- und CHO-Gruppen werden wieder die  $\sigma^-$ -Werte eingesetzt.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen, danken wir für die Meßerlaubnis an seinem IR 12 Beckman-Gerät. — Ferner haben wir für die Unterstützung unserer Arbeiten der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der BASF AG*, zu danken.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden am hiesigen Institut ausgeführt. Die IR-Spektren (in KBr) sind mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 221, die NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) mit dem Varian-Gerät A 60 aufgenommen worden. Für die Massenspektren stand ein Massenspektrometer MS 9 der Fa. AEI zur Verfügung. Zur Säulenchromatographie diente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktivität III, neutral).

### Darstellung der 2-H-Benz[*f*]isoindol-4,9-chinone

Von den Ausgangsacetylenen wurde Propin von Baker Chemical geliefert. Die übrigen Acetylene stammen zum größten Teil von der EGA-Chemie bzw. von Merck-Schuchardt. Propinaldehyd und die Alkinole wurden von der BASF zur Verfügung gestellt. Einige ausgefallene Derivate wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Versuchsbedingungen sind nicht optimiert.

2,5-Dimethyl-3,4-bis(phenylpropioyl)-1-phenylpyrrol (**1a**) wird nach E. Müller und Winter<sup>22)</sup> durch Umsetzung von 2,5-Dimethyl-1-phenyl-3,4-pyrroldicarbaldehyd mit Phenyläthylmagnesiumbromid (Molverhältnis 1 : 4) und anschließende Oxidation mit aktivem Mangan(IV)-oxid (Merck) in absol. Äther erhalten. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Zu langes Erhitzen der äthanolischen Lösung ist zu vermeiden, da sonst ein Isomerisierungsprodukt entstehen kann. Ausb. 78%, Schmp. 160°C (Lit.<sup>22)</sup> 159–160°C).

2,5-Dimethyl-3,4-bis(2'-butinoyl)-1-phenylpyrrol (**1b**): Man leitet in die aus 4,8 g (0,2 mol) Magnesiumspänen, 100 ml absol. THF und 21,8 g (0,2 mol) Äthylbromid hergestellte Äthylmagnesiumbromidlösung bei Raumtemp. 2 h Propin ein. Dann werden 11,4 g (0,05 mol) 2,5-Dimethyl-1-phenyl-3,4-pyrroldicarbaldehyd in 500 ml absol. THF langsam zugetropft. Nach Zugabe des Dialdehyds kocht man 3 h unter Rückfluß. Anschließend wird unter Eiskühlung mit 1000 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und fünfmal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und mit wasser-

<sup>22)</sup> E. Müller und W. Winter, Chem. Ber. **105**, 2523 (1972).

Tab. 2. Daten der 2*H*-Benz[*f*]isoindol-4,9-chinon-Derivate

-2 <i>H</i> -benz[ <i>f</i> ]isoindol-4,9-chinon	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H N I,Br	Mol.-Masse (MS)	Umkrist. aus a)	% Ausb.	<sup>1</sup> H-NMR-Absorption <sup>b)</sup> τ (ppm)
3	334	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (597.7)	Ber. 76.37 5.23 2.34 Gef. 76.26 5.08 2.32	597	B/P	78	6.10 (q; 4), 7.75 (s; 6), 9.06 (t; 6)
4	258—259	C <sub>36</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (539.6)	Ber. 80.13 5.42 2.60 Gef. 80.13 5.36 2.45	539	Ä	55	6.11 (q; 2), 7.77 (s; 6), 8.02 (s; 3), 9.03 (t; 3)
5	249	C <sub>41</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (601.7)	Ber. 81.78 5.19 2.33 Gef. 81.76 5.20 2.48	601	Ä	84	6.41 (q; 2), 7.72 (s; 3), 7.75 (s; 3), 9.30 (t; 3)
6	244	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (525.6)	Ber. 79.98 5.18 2.66 Gef. 80.09 5.18 2.63	525	B/P	93	6.03 (q; 2), 7.71 (s; 3), 7.72 (s; 3), 9.03 (t; 3)
7	117	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (473.5)	Ber. 71.02 5.75 2.96 Gef. 71.13 5.69 2.99	473	Ä	60	5.69 (q; 4), 7.28 (s; 6), 7.66 (s; 6), 8.63 (t; 6)
8	204—205	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (415.5)	Ber. 75.16 6.06 3.37 Gef. 75.27 6.01 3.57	415	Ä	50	5.60 (q; 2), 7.31 (s; 6), 7.65 (s; 6), 7.71 (s; 3), 8.59 (t; 3)
9	105—106	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (477.6)	Ber. 77.97 5.70 2.93 Gef. 78.10 5.69 3.07	477	Ä	48	6.10 (q; 2), 7.23 (s; 3), 7.50 (s; 3), 7.63 (s; 6), 9.05 (t; 3)
10	145—146	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (401.5)	Ber. 74.80 5.77 3.49 Gef. 74.94 5.70 3.58	401	P	48	5.58 (q; 2), 7.15 (s; 6), 7.60 (s; 6), 8.59 (t; 3)
11	365—367 (Zers.)	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (705.4)	Ber. 54.61 2.97 2.00 35.96 (I) Gef. 54.80 2.94 2.12 36.21	705	B	80	6.86 (s; 6), 7.63 (s; 6)
12	199—202 (Zers.)	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (581.2)	Ber. 45.56 2.97 2.41 43.60 (I) Gef. 45.75 2.95 2.43 43.43	581	B/P	66	7.75 (s; 3), 7.78 (s; 3)
13	310	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (608.6)	Ber. 75.34 4.31 2.32 13.15 (Br) Gef. 75.34 4.42 2.40 13.36	607 79Br 609 81Br	B/P	84	7.02 (s; 3), 7.51 (s; 3), 7.60 (s; 3), 7.63 (s; 3)
14	261	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (484.4)	Ber. 69.32 4.58 2.99 16.60 (Br) Gef. 69.15 4.52 3.15 16.76	483 79Br 485 81Br	B/P	66	6.98 (s; 3), 7.30 (s; 3), 7.40 (s; 3), 7.59 (s; 6)
15	323—324	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (368.4)	Ber. 78.24 5.47 7.60 Gef. 78.39 5.43 7.61	368	B	87	7.70 (s; 3), 7.75 (s; 6)
16	334	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (492.6)	Ber. 82.91 4.91 5.69 Gef. 83.03 4.91 5.62	492	B/P	88	7.70 (s; 3), 7.75 (s; 6)

Tab. 2. (Fortsetzung)

-2 <i>H</i> -benz/[isoindol-4,9-chinon	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	J,Br	Mol.-Masse (MS)	Umkrist. aus a)	% Ausb.	<sup>1</sup> H-NMR-Absorptionb) τ (ppm)
6,7-Dicyan-1,3-dimethyl- 2,5,8-triphenyl-	17 361–370 (Zers.)	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (503,6)	Ber. 81.10 Gef. 81.02	4.20 4.26	8.34 8.18	—	503	X	89	7.79 (s; 6)
6,7-Dicyan-1,3,5,8-tetramethyl- 2-phenyl-	18 370–375 (Zers.)	C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (379,4)	Ber. 76.00 Gef. 76.18	4.52 4.52	11.07 10.92	—	379	B	53	6.98 (s; 6), 7.64 (s; 6)
6-Formyl-1,3-dimethyl- 2,5,7,8-tetraphenyl-	19 306	C <sub>39</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> (557,7)	Ber. 84.00 Gef. 84.19	4.88 4.93	2.51 2.37	—	557	B/P	88	0.36 (s; 1), 7.74 (s; 3), 7.76 (s; 3)
6-Formyl-1,3,5,8-tetramethyl- 2,7-diphenyl-	20 228	C <sub>39</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub> (433,5)	Ber. 80.35 Gef. 80.49	5.35 5.35	3.23 3.03	—	433	B/P	73	0.24 (s; 1), 7.12 (s; 3), 7.51 (s; 3), 7.59 (s; 3), 7.62 (s; 3)
6-Formyl-1,3,5,8-tetra- methyl-2-phenyl-	21 239	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> (357,4)	Ber. 77.29 Gef. 77.29	5.36 5.35	3.92 4.00	—	357	B/P	79	0.40 (s; 1), 7.04 (s; 3), 7.24 (s; 3), 7.64 (s; 6)
6-(Diäthoxymethyl)-1,3- dimethyl-2,5,7,8-tetra- phenyl-	22 236	C <sub>49</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>4</sub> (631,8)	Ber. 81.70 Gef. 81.55	5.90 5.87	2.22 2.21	—	631	P	90	5.13 (s; 1), 6.97 (m; 4), 7.81 (s; 3), 7.83 (s; 3), 9.13 (t; 6)
6,7-Bis(hydroxymethyl)-1,3- dimethyl-2,5,8-triphenyl-	23 289	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> (513,6)	Ber. 79.51 Gef. 79.35	5.30 5.22	2.73 2.85	—	513	Ä	31	5.52 (s; 4), 7.26 (s; 2), 7.80 (s; 6)
6-Hydroxymethyl-1,3,7- trimethyl-2,5,8-triphenyl-	24 318	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> (497,6)	Ber. 82.07 Gef. 82.02	5.47 5.38	2.81 2.81	—	497	M	34	5.71 (s; 2), 7.82 (s; 6), 7.88 (s; 3), 8.47 (s; 1)
1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,7- triphenyl-	25 224	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> (481,6)	Ber. 84.80 Gef. 84.72	5.65 5.63	2.91 2.98	—	481	A	74	7.52 (s; 6), 7.61 (s; 6)
6,7-Diäthyl-1,3,5,8-tetra- methyl-2-phenyl-	26 149–150	C <sub>36</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> (385,5)	Ber. 81.01 Gef. 81.24	7.06 7.08	3.63 3.73	—	385	Ä	43	7.21 (q; 4), 7.31 (s; 6), 7.68 (s; 6), 8.82 (t; 6)
1,3,5,7,8-Pentamethyl- 2,6-diphenyl-	27 209–210	C <sub>39</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (419,5)	Ber. 83.03 Gef. 83.18	6.01 5.98	3.34 3.52	—	419	B/P	72	7.22 (s; 3), 7.54 (s; 3), 7.58 (s; 3), 7.61 (s; 3), 7.96 (s; 3)
1,3,6-Trimethyl-2,5,7,8- tetraphenyl-	28 335	C <sub>39</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> (543,7)	Ber. 86.16 Gef. 86.21	5.38 5.48	2.58 2.48	—	543	B/P	94	7.78 (s; 3), 7.80 (s; 3), 8.30 (s; 3)
6-Diäthylamino-1,3,7- trimethyl-2,5,8-triphenyl-	29 281	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (538,7)	Ber. 82.50 Gef. 82.69	6.36 6.39	5.20 5.25	—	538	B/P	43	7.16 (s; 3), 7.19 (q; 4), 7.54 (s; 3), 7.79 (s; 3), 9.11 (t; 6)
6-Diäthylamino-1,3,5,7,8- pentamethyl-2-phenyl-	30 132	C <sub>37</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (414,6)	Ber. 78.23 Gef. 78.39	7.29 7.24	6.76 6.62	—	414	M	63	6.83 (q; 4), 7.30 (s; 6), 7.62 (s; 6), 7.66 (s; 3), 8.98 (t; 6)

Tab. 2 (Fortsetzung)

-2 <i>H</i> -benz[ <i>f</i> ]isoindol-4,9-chinon	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	J,Br	Mol.-Masse (MS)	Umkrst. aus a)	% Ausb.	<sup>1</sup> H-NMR-Absorption <sup>b)</sup> τ (ppm)
1,3-Dimethyl-2,5,7,8-tetraphenyl-	31	C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> (529.6)	Ber. 86.18 Gef. 86.17	5.14 5.15	2.64 2.65	—	529	B/P	89	7.68 (s; 3), 7.73 (s; 3)
6,7-Diäthyl-1,3-dimethyl-2,5,8-triphenyl-	32	C <sub>38</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (509.7)	Ber. 84.84 Gef. 85.07	6.13 6.13	2.75 2.75	—	509	B/P	72	7.47 (q; 4), 7.80 (s; 6), 9.06 (t; 6)
1,3,7-Trimethyl-2,5,8-triphenyl-	33	C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> (467.6)	Ber. 84.77 Gef. 84.74	5.39 5.41	3.00 3.20	—	467	B/P	90	7.72 (s; 3), 7.76 (s; 3), 7.96 (s; 3)
1,3,5,7,8-Pentamethyl-2-phenyl-	34	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> (343.4)	Ber. 80.44 Gef. 80.29	6.16 6.22	4.08 3.98	—	343	Ä	64	7.29 (s; 3), 7.36 (s; 3), 7.66 (s; 6), 7.70 (s; 3)
1,3,5,8-Tetramethyl-2-phenyl-	35	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> (329.4)	Ber. 80.22 Gef. 80.25	5.87 5.97	4.25 4.19	—	329	B/P	61	7.16 (s; 6), 7.59 (s; 6)
1,3-Dimethyl-2,5,8-triphenyl-	36	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> (453.6)	Ber. 84.74 Gef. 84.53	5.11 5.14	3.09 3.23	—	453	Ä	60	7.72 (s; 6)
1,3,6,7-Tetramethyl-2,5,8-triphenyl-	37	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> (481.6)	Ber. 84.80 Gef. 84.78	5.65 5.63	2.91 3.07	—	481	B/P	82	7.76 (s; 6), 8.02 (s 6)
1,3,5,6,7,8-Hexamethyl-2-phenyl-	38	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> (357.5)	Ber. 80.64 Gef. 80.68	6.49 6.44	3.93 3.88	—	357	B/P	82	7.28 (s; 6), 7.62 (s; 6), 7.67 (s; 6)
1,3,7-Trimethyl-2,5,8-triphenyl-6-propyl-	39	C <sub>36</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> (509.7)	Ber. 84.84 Gef. 84.75	6.13 6.07	2.75 2.85	—	509	B/P	83	7.70 (q; 2), 7.78 (s; 6), 7.97 (s; 3), 8.62 (m; 2), 9.26 (t; 3)
1,3,5,7,8-Pentamethyl-2-phenyl-6-propyl-	40	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> (385.5)	Ber. 81.01 Gef. 80.89	7.06 7.10	3.63 3.66	—	385	B/P	79	7.23 (s; 3), 7.26 (s; 3), 7.27 (q; 2), 7.61 (s; 6), 7.64 (s; 3), 8.92 (t; 3), 8.20–8.80 (m; 2)

a) Ä = Äthanol, B = Benzol, P = Petroläther, X = Xylol, M = Methanol, A = Aceton.

b) In CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard gemessen. Die Aromatenmultipletts, die zur Strukturklärung nur wenig beitragen, sind nicht aufgeführt.

freiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers (Rotationsverdampfer) bleibt ein gelbes Öl. Dieses Diol-diin wird in 1 Liter absol. Äther gelöst und mit ca. 200 g aktivem Mangan(IV)-oxid (Merck) bei Raumtemp. gerührt. Die Oxidation ist beendet, wenn auf der Dünnschichtplatte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol als Laufmittel) das bei der Reaktion entstehende Zwischenprodukt (eine OH-Gruppe ist oxidiert!) nicht mehr zu sehen ist. Die Reaktionszeit beträgt je nach der Aktivität des verwendeten Mangan(IV)-oxids 1–3 h. Das  $\text{MnO}_2$  wird dann abgenutscht, mehrmals mit Äther ausgewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei  $156^\circ\text{C}$ . Ausb. 81%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.3\text{--}2.9$  (m; 5 H), 7.82 (s; 6 H), 7.96 ppm (s; 6 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (303.4) Ber. C 79.19 H 5.65 N 4.62

Gef. C 79.37 H 5.58 N 4.82 Mol.-Masse 303 (MS)

*Rh-Chloro-Rh,Rh-bis(triphenylphosphin)-{1,3-dimethyl-2,5,7-triphenylrhodolo[3,4-f]isoindol-4,8-chinon}* (**2a**): 2.13 g (5 mmol) **1a** werden mit 4.62 g (5 mmol) Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid<sup>22</sup> in 20 ml absol. Xylol unter Stickstoff 30 min rückfließend erhitzt. Ausb. 90%, Schmp.  $294\text{--}296^\circ\text{C}$  (Zers.), Lit.<sup>22</sup>  $295\text{--}297^\circ\text{C}$  (Zers.).

*Rh-Chloro-Rh,Rh-bis(triphenylphosphin)-{1,3,5,7-tetramethyl-2-phenylrhodolo[3,4-f]isoindol-4,8-chinon}* (**2b**): 1.51 g (5 mmol) **1b** werden mit 4.62 g (5 mmol) Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid in 60 ml Xylol 30 min unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert der gelbe Komplex **2b** aus. Man saugt ab, wäscht zuerst mit etwas Xylol und dann mit Petroläther ( $30\text{--}50^\circ\text{C}$ ) aus und trocknet i. Vak. Ausb. 83%, Schmp.  $246\text{--}249^\circ\text{C}$  (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.0\text{--}3.0$  (m; 35H), 7.23 (s; 6H), 7.78 ppm (s; 6H).

$\text{RhC}_{56}\text{H}_{47}\text{ClNO}_2\text{P}_2$  (966.3) Ber. C 69.65 H 4.90 Cl 3.67 N 1.44

Gef. C 69.59 H 4.84 Cl 3.97 N 1.51

### 2H-Benz[f]isoindol-4,9-chinone **3**–**40**<sup>23</sup>)

*Allgemeine Vorschrift:* 1 mmol des Rhodiumkomplexes **2a** bzw. **2b** wird mit ca. 5 mmol des betreffenden Alkins in 50 ml Xylol unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Bei Alkinen mit niedrigem Siedepunkt wird die Reaktion im Bombenrohr durchgeführt. Gasförmige Alkine werden in die siedende Lösung eingeleitet. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Benzol}$ ); sie ist nach spätestens 3 h beendet.

Das Lösungsmittel wird mit dem Rotationsverdampfer abgezogen und das Reaktionsgemisch über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (neutral, Akt.-St. III) chromatographiert. Um eine gute Trennung zu erreichen, wird das bei der Reaktion nicht umgesetzte Alkin zuerst mit Petroläther ( $60\text{--}80^\circ\text{C}$ ) eluiert. Mit Benzol kann man dann die gelben Chinone von den übrigen Reaktionsprodukten abtrennen. Nach dem Abziehen des Benzols wird das jeweilige Chinon aus dem in Tab. 2 in der Spalte „Umkrst.“ angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert; man erhält gelbe Kristalle.

Bei der Umsetzung der Alkinole gelingt die Abtrennung des gelben Reaktionsproduktes von den bei der Reaktion mitentstehenden Stoffen durch Säulenchromatographie nicht. Eine Isolierung ist möglich, wenn man den bei der Reaktion ausfallenden braun-schwarzen Niederschlag zunächst abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eindampft. Durch Digerieren mit kaltem Äthanol wird dann das nicht umgesetzte Alkinol entfernt und anschließend der Rückstand mit Äthanol ausgekocht. Aus der äthanolischen Lösung kann durch fraktionierte Kristallisation das gewünschte Produkt analysenrein gewonnen werden.

<sup>23</sup>) Eine Probe von **41** wurde uns von Herrn Dr. W. Winter zur Verfügung gestellt.

Die physikalischen Konstanten der so hergestellten Benz-isoindolchinone sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die IR-Carbonylfrequenzen sind der Tab. 1 zu entnehmen.

### Polarographische Messungen

Die Polarogramme wurden unter Verwendung des Polarographiestandes E 354 als Wechselstrompolarogramme mit dem Polarecord E 261 der Firma Metrohm aufgenommen. Als Wechselstromzusatz diente der AC-Modulator E 393 (Metrohm).

Meßelektrode war eine Quecksilbertropfelektrode, deren Tropfzeit bei einer Quecksilberhöhe von 40 cm 3.1 s betrug. Eine wäßr. gesättigte Kalomelektrode wurde bei allen Messungen als Bezugslektrode verwendet. Ein Zwei-Brücken-System (wäßr. gesättigte Kaliumchloridlösung und 0.1 M Tetraäthylammoniumperchlorat in Acetonitril) stellte die Verbindung zur Meßlösung her. Die Modulationsspannung wurde zur Verminderung der Zellimpedanz über eine Wolframdrahtelektrode (EA 249, Metrohm) als Hilfselektrode zugeführt.

Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Acetonitril (Uvasol Merck) benutzt. Die Lösungen waren  $0.5-5 \cdot 10^{-4}$  M an Chinon und 0.1 M an Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz. Der gelöste Sauerstoff wurde durch hochgereinigten Stickstoff entfernt. Wegen des hohen Dampfdruckes von Acetonitril wurde der Stickstoff mit Acetonitrildampf gesättigt. Alle Messungen wurden bei 25°C ausgeführt.

### Aufnahme der IR-Spektren

Die IR-Spektren zur möglichst genauen Bestimmung des Substituenteneinflusses auf die Carbonyllwellenzahlen wurden mit dem Gerät IR 12 (Beckman) im Bereich von 1600 bis  $1800 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Messungen wurden an 0.01–0.1 M Lösungen in Chloroform (Uvasol-Merck) bei 0.1 mm Schichtdicke vorgenommen. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte linear in Wellenzahlen ( $100 \text{ cm}^{-1} = 5 \text{ cm}$ ). Die Genauigkeit der gemessenen Wellenzahlen dürfte  $\pm 1$  oder in einigen Fällen auch  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  betragen.

Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten wurde mit einem ALGOL-Programm am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt.

[220/74]