

**Die Struktur eines Reaktionsproduktes von
1-Methoxy-isoindolenin
mit Acetylendicarbonsäuredimethylester**

The Structure of a Compound Formed by Reaction of 1-Methoxyisoindolenin with Dimethylacetylenedicarboxylate

HANS JÖRG LINDNER und BRIGITTE VON GROSS

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **28b**, 545-548 [1973];
eingegangen am 16. Mai 1973)

X-ray structure analysis, 1-methoxy-isoindolenin, dimethylacetylenedicarboxylate

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Verhalten von tautomeren Isoindolen und Isoindoleninen wurde von KREHER und HENNIGE¹ die Reaktion von 1-Methoxy-isoindolenin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester studiert. Nach einer bislang unbekanntenen Reaktionsfolge setzt sich der cyclische Imidsäureester mit dem aktivierten Dienophil im Molverhältnis 1:3 unter Abspaltung von Methanol um. Da die Struktur des Reaktionsproduktes aufgrund der Bildungsweise und der spektroskopischen Befunde nicht eindeutig zu bestimmen war, wurde von uns eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Kristalldaten: Rote trikline Kristallnadeln, Schmp. 225 °C, kristallisiert aus Dimethylformamid/Äthanol (1:1); C₂₆N₂O₁₂H₂₃; Mol.-Gew. = 541,5². Gitterkonstanten: $a = 11,41(1)$ Å, $b = 12,67(1)$ Å, $c = 8,97(1)$ Å, $\alpha = 96,05(5)^\circ$, $\beta = 81,91(5)^\circ$, $\gamma = 106,88(5)^\circ$; $V_{EZ} = 1296,5$ Å³, $Z = 2$, $D_{ber} = 1,387$ g.cm⁻³, $D_{exp} = 1,45(1)$ g.cm⁻³.
Raumgruppe: P1.

Intensitätsmessung: Die Intensitäten von 3400 Reflexen wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer mit monochromatisierter CuK α -Strahlung ($\lambda = 1,5418$ Å) gemessen. 3129 Reflexe mit beobachteten Intensitäten ($F_{hkl} < 2 \sigma_F$) verwendeten wir zur Strukturbestimmung.

Strukturbestimmung: Nach der symbolischen Additionsmethode von KARLE und KARLE³ mit Hilfe des von GERMAIN und WOOLFSON⁴ angegebenen Verfahrens bestimmten wir die Phasen von 325 E-Werten, mit denen eine Fourier-Synthese berechnet wurde. Das daraus erhaltene vollständige Molekülmodell wurde durch LSQ-Rechnungen⁵

und Differenz-Fourier-Synthesen bis zu einem konventionellen R-Faktor von 0,095 ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert.

Die gefundenen Atomparameter sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tab. I. Atomparameter. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Tab. Ia. Atomkoordinaten.

ATOM	X	Y	Z
C(1)	0,6143(5)	0,3233(4)	0,1088(7)
C(2)	0,5354(6)	0,2358(5)	0,1892(7)
C(3)	0,4419(6)	0,2522(5)	0,3011(7)
C(4)	0,4233(5)	0,3573(4)	0,3360(6)
C(5)	0,5018(5)	0,4459(4)	0,2599(6)
C(6)	0,5085(5)	0,5646(4)	0,2698(6)
C(7)	0,4366(5)	0,6338(4)	0,3365(5)
C(8)	0,4722(5)	0,7438(4)	0,2754(5)
C(9)	0,5765(5)	0,7864(4)	0,1808(6)
C(10)	0,6760(5)	0,7252(5)	0,1549(4)
C(11)	0,7474(5)	0,7123(4)	-0,0012(6)
C(12)	0,7559(5)	0,5922(4)	-0,0062(6)
C(13)	0,6667(5)	0,5371(4)	0,0887(5)
C(14)	0,5983(5)	0,4287(4)	0,1494(6)
N(15)	0,6093(4)	0,6100(3)	0,1759(4)
C(16)	0,3281(5)	0,5934(5)	0,4359(7)
O(17)	0,2945(7)	0,5053(5)	0,4906(9)
O(18)	0,2736(5)	0,6671(4)	0,4993(6)
C(19)	0,1642(7)	0,6335(7)	0,6044(8)
C(20)	0,3800(5)	0,8110(4)	0,3161(6)
O(21)	0,2941(4)	0,8002(3)	0,2459(4)
O(22)	0,4070(4)	0,8795(3)	0,4341(4)
C(23)	0,3214(7)	0,9455(6)	0,4850(8)
C(24)	0,6029(5)	0,8968(4)	0,1230(6)
O(25)	0,5371(4)	0,9573(3)	0,1545(5)
O(26)	0,7077(4)	0,9224(3)	0,0304(4)
C(27)	0,7357(6)	1,0250(6)	-0,0402(8)
C(28)	0,7633(5)	0,7719(4)	0,2795(6)
O(29)	0,7846(4)	0,8672(3)	0,3332(5)
O(30)	0,8077(4)	0,6975(3)	0,3272(4)
C(31)	0,8932(6)	0,7362(6)	0,4407(7)
C(32)	0,8740(5)	0,7950(4)	-0,0346(6)
O(33)	0,9526(4)	0,8178(4)	0,0498(4)
O(34)	0,8858(4)	0,8362(3)	-0,1664(4)
C(35)	1,0083(7)	0,9084(6)	-0,2152(8)
C(36)	0,8456(5)	0,5521(5)	-0,1131(6)
O(37)	0,9168(5)	0,6050(4)	-0,2041(6)
O(38)	0,8449(4)	0,4506(3)	-0,0832(6)
C(39)	0,9354(6)	0,4023(6)	-0,1728(7)

Diskussion der gefundenen Struktur

Die gefundene Molekülstruktur ist in Abb. 1 stereoskopisch dargestellt⁶; danach handelt es sich bei der Verbindung 1 um das 1.2.3.3a.4.5-Hexacarbomethoxy-3a.4-dihydro-isoindolo[3.2.1-cd]-indolizin.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-J. LINDNER, Institut für Organische Chemie d. Techn. Hochschule, D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstr. 2.

Tab. Ib Temperaturfaktoren in der Form $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

ATOM	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	0,0066(6)	0,0027(4)	0,0119(10)	0,0017(4)	-0,0033(6)	-0,0011(5)
C(2)	0,0094(7)	0,0038(4)	0,0071(9)	0,0021(4)	-0,0030(6)	-0,0006(5)
C(3)	0,0087(7)	0,0037(4)	0,0092(10)	0,0014(4)	-0,0016(7)	0,0004(5)
C(4)	0,0069(6)	0,0032(4)	0,0051(8)	0,0005(4)	-0,0011(5)	0,0013(5)
C(5)	0,0046(5)	0,0028(3)	0,0052(8)	0,0011(3)	-0,0012(5)	-0,0003(4)
C(6)	0,0039(4)	0,0027(3)	0,0048(8)	0,0007(3)	-0,0004(5)	-0,0005(4)
C(7)	0,0046(5)	0,0032(4)	0,0034(8)	0,0015(3)	-0,0000(5)	-0,0005(4)
C(8)	0,0042(4)	0,0035(4)	0,0021(7)	0,0014(3)	-0,0008(4)	-0,0001(4)
C(9)	0,0045(5)	0,0028(4)	0,0052(8)	0,0017(3)	-0,0001(5)	-0,0001(4)
C(10)	0,0040(5)	0,0021(3)	0,0081(9)	0,0010(3)	0,0010(5)	0,0002(4)
C(11)	0,0039(5)	0,0030(4)	0,0075(8)	0,0011(3)	-0,0009(4)	-0,0009(4)
C(12)	0,0046(5)	0,0029(4)	0,0059(9)	0,0011(3)	0,0003(5)	-0,0009(4)
C(13)	0,0048(5)	0,0033(4)	0,0023(8)	0,0016(3)	-0,0011(5)	-0,0014(4)
C(14)	0,0051(5)	0,0024(3)	0,0048(8)	0,0010(3)	-0,0007(5)	-0,0005(4)
N(15)	0,0049(4)	0,0020(3)	0,0044(6)	0,0012(3)	-0,0007(5)	-0,0004(3)
C(16)	0,0053(5)	0,0035(4)	0,0107(10)	0,0014(4)	0,0010(6)	-0,0009(5)
O(17)	0,0227(9)	0,0059(5)	0,0491(16)	0,0053(5)	0,0273(10)	0,0076(7)
O(18)	0,0123(6)	0,0075(4)	0,0259(11)	0,0057(4)	0,0144(7)	0,0068(6)
C(19)	0,0087(7)	0,0111(7)	0,0128(11)	0,0040(6)	0,0092(5)	0,0033(8)
C(20)	0,0052(5)	0,0033(4)	0,0113(7)	0,0015(3)	-0,0002(5)	0,0001(4)
O(21)	0,0063(4)	0,0055(3)	0,0113(7)	0,0029(3)	-0,0027(4)	-0,0006(4)
O(22)	0,0069(4)	0,0061(3)	0,0066(6)	0,0031(3)	0,0001(4)	-0,0037(4)
C(23)	0,0099(7)	0,0069(6)	0,0208(13)	0,0052(5)	0,0031(8)	-0,0046(7)
C(24)	0,0051(5)	0,0036(4)	0,0040(8)	0,0013(4)	-0,0003(5)	0,0002(4)
O(25)	0,0076(4)	0,0040(3)	0,0147(7)	0,0032(3)	0,0034(5)	0,0025(4)
O(26)	0,0056(4)	0,0041(3)	0,0138(7)	0,0021(3)	0,0024(4)	0,0036(4)
C(27)	0,0078(6)	0,0064(5)	0,0157(11)	0,0020(5)	0,0028(7)	0,0065(7)
C(28)	0,0041(5)	0,0034(4)	0,0075(8)	0,0011(3)	0,0004(5)	-0,0004(5)
O(29)	0,0083(4)	0,0042(3)	0,0142(7)	0,0022(3)	-0,0038(5)	-0,0003(4)
O(30)	0,0071(4)	0,0042(3)	0,0071(6)	0,0022(3)	-0,0021(4)	0,0002(3)
C(31)	0,0081(7)	0,0084(6)	0,0079(10)	0,0038(5)	-0,0052(7)	-0,0008(6)
C(32)	0,0065(5)	0,0034(4)	0,0028(8)	0,0010(4)	0,0020(5)	0,0004(4)
O(33)	0,0053(4)	0,0082(4)	0,0083(7)	0,0002(3)	-0,0010(4)	0,0002(4)
O(34)	0,0067(4)	0,0051(3)	0,0073(6)	0,0004(3)	0,0023(4)	0,0013(4)
C(35)	0,0088(7)	0,0067(6)	0,0083(7)	-0,0017(5)	0,0052(7)	0,0021(7)
C(36)	0,0061(5)	0,0053(4)	0,0028(8)	0,0019(4)	0,0017(5)	-0,0005(5)
O(37)	0,0148(7)	0,0090(5)	0,0208(9)	0,0070(5)	0,0121(7)	0,0043(6)
O(38)	0,0069(4)	0,0038(3)	0,0135(7)	0,0024(3)	0,0038(4)	-0,0010(4)
C(39)	0,0072(6)	0,0069(5)	0,0139(11)	0,0041(5)	0,0027(7)	-0,0030(6)

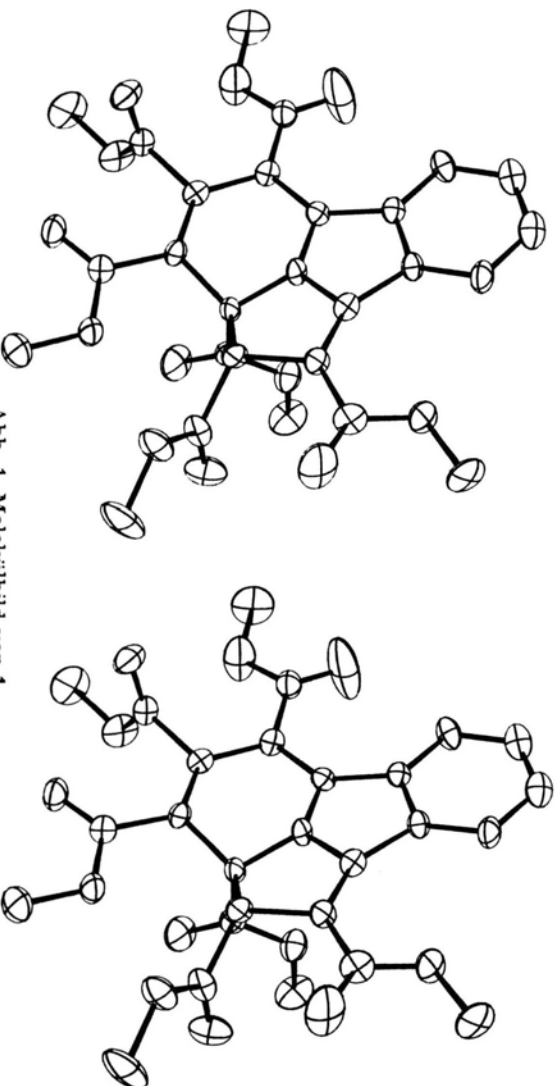
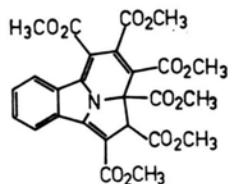


Abb. 1. Molekülbild von 1.



Die aus den Atomlagen berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 2 angegeben.

Das im Molekül enthaltene Isoindolgerüst ist planar. In der gleichen Weise liegen die Bindungen des zentralen Stickstoffatoms nahezu in einer Ebene; die Abweichungen der Stickstoffposition von der Ebene der drei Nachbaratome ist mit 0,029 Å sehr gering.

Durch das sp^3 -hybridisierte Brückenkopfatom weichen die restlichen Strukturelemente stark von der planaren Form ab. Die Estergruppen sind vor allem aus sterischen Gründen unterschiedlich gegenüber dem Ringsystem angeordnet. Nach Abb. 2b sind zwei verschiedene Orientierungen erkennbar: die nahezu parallel zur Ringebene liegenden Estergruppen werden von senkrecht zur Ringebene stehenden Gruppen flankiert.

Neben der dadurch erreichten minimalen sterischen Hinderung ergeben sich aus dieser Anordnung der Estergruppen unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem π -System des Tetracyclus, die sich auch in den Bindungslängen manifestieren. Aus den deutlich verkürzten Bindungslängen C(7)-C(16) (1,409 Å) C(9)-C(24) (1,461 Å) und C(12)-

C(36) (1,474 Å) folgt, daß die π -Elektronen der drei geringfügig gegenüber dem Ringsystem verdrillten Estergruppen stark in das π -System des Tetracyclus einbezogen sind. Die Bindungen zwischen dem Ringsystem und den übrigen Estergruppen sind mit 1,522, 1,532 und 1,576 Å wesentlich länger und liegen im üblichen Bereich für C-C-Einfachbindungen.

Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle läßt keine Rückschlüsse auf besondere intermolekulare Wechselwirkungen zu.

Die Rechnungen zu dieser Arbeit wurden im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt und im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt durchgeführt.

¹ R. KREHER u. H. HENNIGE, Z. Naturforsch. **28 b**, * [1973].

² Wir danken Herrn Prof. Dr. R. KREHER u. Herrn Dr. H. HENNIGE für die Überlassung der Kristalle.

³ J. KARLE u. I. L. KARLE, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 [1966].

⁴ G. GERMAIN u. M. M. WOLFSON, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B24**, 21 [1968].

⁵ W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNTL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee 1962.

⁶ C. K. JOHNSON, ORTEP, a Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794 (revised), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.