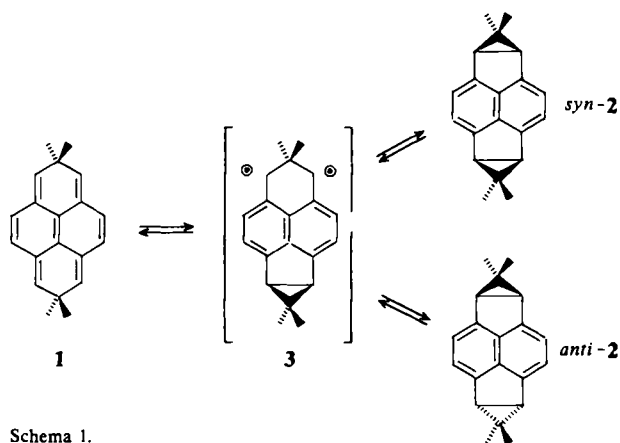
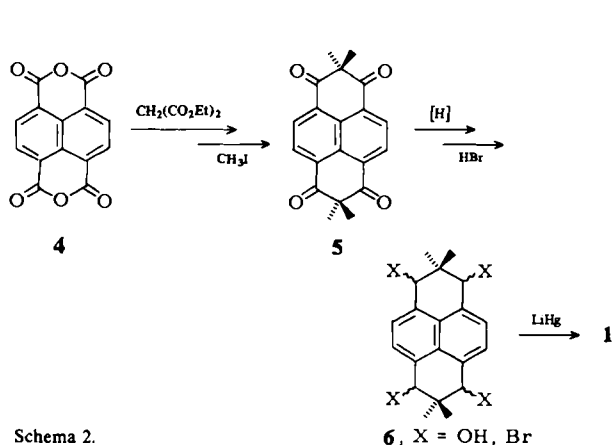


photochemisch und thermisch induzierte Valenzisomerisierung. Zum Schutz gegen unerwünschte Polymerisation, Tautomerisierung, Disproportionierung und Oxidation wurde als Modell das blockierte und sterisch abgeschirmte 2,2,7,7-Tetramethyl-Derivat **1** gewählt. Ein in *peri*-Stellung an Naphthalin gebundener Dreiring kann sich aus sterischen Gründen nur disrotatorisch öffnen; die Valenzisomerisierungen $1 \rightleftharpoons \textit{syn-2}$ bzw. $1 \rightleftharpoons \textit{anti-2}$ sind somit intramolekulare $[\pi 6_s + \pi 6_s]$ - bzw. $[\pi 6_a + \pi 6_a]$ -Cycloadditionen/Cycloreversionen. Sie sind daher im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln formal „verboten“ und verlaufen vermutlich über das Diradikal **3** (Schema 1)^[3].



Schema 1.

Die Herstellung von **1** aus 1,8:4,5-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid **4** gelang in fünf Stufen (Schema 2). **1**, ein gelber, kristalliner Festkörper (Zers. 180 °C), ist in Lösung bei strengem Lichtausschluß auch in Gegenwart von Luft stabil. Die chemischen Verschiebungen der Vinyl-H-Atome bestätigen seinen Polyencharakter und geben keinen Hinweis auf einen „aromatischen“ Ringstrom im zentralen Naphthalinteil. Hydrierung von **1** in Isooctan mit PtO_2 ergibt quantitativ 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-2,2,7,7-tetramethylpyren.



Schema 2.

Am Tageslicht oder bei Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 405 \text{ nm}$ bleichen Lösungen von **1** sehr schnell aus, wobei in einheitlicher Reaktion die Valenzisomere *syn-2* und *anti-2* ($\approx 1:1$) entstehen, die sich chromatographisch leicht trennen lassen. Unter kurzweiliger Bestrahlung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) wird **1** zurückgebildet; das photostationäre Gleichgewicht ist stark temperaturabhängig und bevorzugt

2 bei Raumtemperatur, **1** bei 77 K. Bei thermischer Äquilibrierung wird **2** praktisch vollständig in **1** umgewandelt; diese Beobachtung ist in Einklang mit einer thermochemischen Schätzung durch Addition von Gruppeninkrementen (berechnete Bildungswärmen: $\Delta_f H(1) = 246$, $\Delta_f H(2) = 295 \text{ kJ/mol}$). Die Gleichgewichtseinstellung zwischen *syn-2* und *anti-2* verläuft jedoch um mindestens zwei Größenordnungen schneller als die Umlagerung $2 \rightarrow 1$ (ca. 10^{-4} s^{-1} bei 100 °C). Wir ziehen den Schluß, daß die Recyclisierung des Diradikals ($3 \rightarrow 2$) eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als die Öffnung des zweiten Rings ($3 \rightarrow 1$) erfordert, obschon die zweite Reaktion zum stabileren Produkt führt. Fest steht, daß die Cycloreversion $2 \rightarrow 1$ nicht konzertiert verläuft, da sie eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als die Bildung von **3** durch Bruch einer Bindung in **2**.

Eingegangen am 26. März 1982 [Z 156]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1429–1439

CAS-Registry-Nummern:

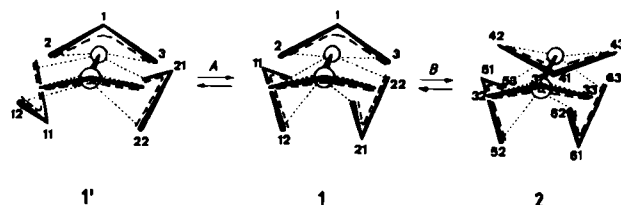
1: 82294-27-7 / *syn-2*: 82294-28-8 / *anti-2*: 82336-39-8 / **4**: 81-30-1 / **5**: 82294-29-2 / **6**, R = Br: 82294-30-2 / **6**, R = OH: 82294-31-3 / **7**, 82294-32-4.

[3] M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M. N. Burnett, R. M. Pagni, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2216; M. S. Platz, *ibid.* 101 (1979) 3398; zit. Lit.

Zweidimensionale-dynamische ^{13}C -NMR-Spektroskopie am Beispiel $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Cr}_2$

Von Reinhard Benn*

Bisher wurden chemische Austauschprozesse NMR-spektroskopisch vorwiegend mit Linienformanalyse^[1] und Magnetisierungstransfer-Methoden^[2] untersucht. Kürzlich wurde gezeigt^[3], daß mit der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie (2D-NMR) Austauschnetzwerke direkt erhalten werden können. Im folgenden wird am Beispiel von Tetraallyldichrom $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Cr}_2$ demonstriert, daß sich zweidimensionale ^{13}C - ^{13}C -Shift-Korrelationsdiagramme besonders zur qualitativen Untersuchung von Austauschprozessen eignen.



$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Cr}_2$ liegt $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 30 °C als 60:40-Mischung der Isomere **1** und **2** vor. Jedes Isomer hat zwei *trans*-ständige, die Metallatome verbrückende η^3 -Allylgruppen. Die anderen beiden η^3 -Allylliganden sind in **1** *cis*- und in **2** *trans*-ständig zueinander angeordnet^[4]. Dementsprechend zeigt das rauschenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** sieben und das von **2** zwölf Signale (Tabelle 1); diese wurden anhand eines zweidimensionalen ^{13}C - ^1H -Shift-Korrelationsdiagramms^[5] unter Verwendung der ^1H -chemischen Verschiebungen^[4] zugeordnet.

Das strukturdynamische Verhalten von **1** und **2** läßt sich aus dem zweidimensionalen ^{13}C - ^{13}C -Shift-Korrelationsdiagramm (Fig. 1 unten) auch ohne detaillierte Zuord-

[*] Dr. R. Benn

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

nung ablesen. Ober- und unterhalb der Mittellinie erscheinen weitere Konturlinien, sogenannte Cross-Peaks; zueinandergehörige Cross-Peaks haben die Koordinaten $[\delta_a; \frac{1}{2}(\delta_a - \delta_b)]$ und $[\delta_b; \frac{1}{2}(\delta_b - \delta_a)]$ ^[3]; z. B. haben die durch eine

Tabelle 1. ¹³C-NMR-Daten (δ -Werte) von 1 und 2; Lösungsmittel: C₆D₆, 30 °C, 15proz. Lösung.

1		2	
C-Atom	δ -Wert	C-Atom	δ -Wert
1	130.20	31	130.58
2	70.99	32	72.79
3	76.58	33	75.80
11	102.20	41	135.24
12	58.91	42	69.68
21	106.90	43	76.23
22	56.39	51	102.88
		52	57.94
		53	54.64
		61	104.96
		62	55.27
		63	54.01

ausgezogene Linie miteinander verbundenen Cross-Peaks von C21 und C11 die Koordinaten (106.90; 2.35) und (102.20; -2.35). Diese Cross-Peaks sind ein direkter Be-

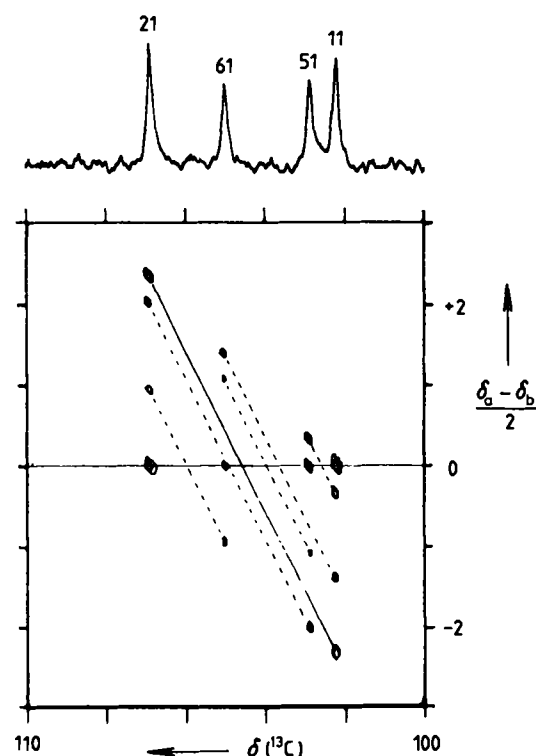


Fig. 1. Oben: Konventionelles eindimensionales ¹³C-NMR-Spektrum (100.61 MHz). – Unten: Ausschnitt aus dem zweidimensionalen ¹³C-¹³C-Shift-Korrelationsdiagramm von (η^3 -C₃H₅)₂Cr₂ in [D₆]Benzol (δ = 128.5); aufgenommen mit einer 90°-(t₁/2)-90°-Δ-90°-(t₁/2)-FID(t₂)-Pulsfolge [3]. t₁ wurde von 0 bis 0.0256 s über 256 Punkte variiert, die Mischzeit Δ betrug 2 s. In der horizontalen Achse (t₂) sind die Lagen der ¹³C-NMR-Signale, in der vertikalen sind Verschiebungsdifferenzen dargestellt. Austauschende ¹³C-Atome erscheinen als Cross-Peaks und sind untereinander verbunden.

weis für einen Austausch von C21 mit C11, der durch eine 180°-Drehung der verbrückenden η^3 -Allylgruppen (bezüglich der NMR-Zeitskala in Phase) verursacht wird (Prozeß A; 1 und 1' sind Spiegelbilder). Zusätzlich werden auf der vertikalen Achse der Signale von C21 und C11 je zwei wei-

tere Cross-Peaks gefunden: die ihnen zugehörigen Peaks, mit denen sie durch gestrichelte Linien verbunden sind, liegen auf der vertikalen Achse von δ (C61) und δ (C51). Diese Cross-Peaks deuten auf einen zweiten Austauschprozeß (B) hin; dabei findet wahrscheinlich die Rotation einer nicht verbrückenden η^3 -Allylgruppe um die Metall-Metall-Achse statt. Infolge beider Prozesse wird C21 mit C61 und C51 sowie C11 mit C61 und C51 ausgetauscht; weitere Konsequenz ist der Austausch von C51 mit C61. Die zugehörigen Cross-Peaks sind ebenfalls mit gestrichelten Linien verbunden.

¹³C-¹³C-Austauschnetzwerke haben gegenüber denen von Protonen den Vorteil, daß Cross-Peaks infolge homonuclearer skalarer Kopplungen oder Kern-Overhauser-Wechselwirkungen^[3] nicht auftreten. Daher erscheint ein ¹³C-¹³C-Shift-Korrelationsdiagramm bei gut löslichen Proben als das beste Verfahren zur qualitativen Untersuchung von Austauschprozessen.

Eingegangen am 8. März 1982 [Z 168]

CAS-Registry-Nummer:
(η^3 -C₃H₅)₂Cr₂: 12295-17-9.

- [1] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* 92 (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 411.
- [2] S. Forsen, R. A. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 2892.
- [3] a) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachman, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546; b) Y. Huang, S. Macura, R. R. Ernst, *Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5327.
- [4] R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 91.
- [5] A. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 501.

5-Pivaloyl-2H-isoindol – ein isolierbares und kristallines o-chinoides Hetaren**

Von Richard Kreher*, Norbert Kohl und Götz Use

Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Während 2H-Isoindol 2a in Lösung existenzfähig ist^[1], polymerisiert es im festen Zustand^[2] bei Raumtemperatur. Nach unseren Befunden bewirkt die Pivaloylgruppe in 5-Stellung eine enorme Stabilisierung: 5-Pivaloyl-2H-isoindol 2b ist in kristalliner Form isolierbar und unter Stickstoff haltbar.

Zur Herstellung eignet sich die Umsetzung von 2-Mesyl-5-pivaloylisoindolin^[3] mit Kalium-tert-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid (2 h/Raumtemperatur). Der Base-induzierten 1,2-Eliminierung von Methansulfonsäure zum 1H-Isoindol 1b folgt eine tautomere Umwandlung zum 2H-Isoindol 2b (Ausb. 94%). Nach den ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1) liegt die o-chinoide Form 2b in organischen Solventien (CCl₄, [D₆]Dimethylsulfoxid, [D₆]Aceton) praktisch ausschließlich vor, während die benzoide Form 1b selbst in [D₅]Pyridin nicht nachweisbar ist; die ¹³C-NMR-Spektren (CCl₄ und [D₅]Pyridin) führen zum gleichen Ergebnis. Der NH/ND-Austausch erfolgt dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge äußerst rasch, der CH/CD-Austausch in 1,3-Stellung ist wesentlich langsamer.

[*] Prof. Dr. R. Kreher, N. Kohl, G. Use
Institut für Chemie der Medizinischen Hochschule
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck

Korrespondenzadresse: Institut für Organische Chemie
und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 19. Mitteilung: H. Hennige, R. Kreher, J. Uhrig, *Synthesis* 1982, im Druck.