

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. ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte) von 1 und 2; Lösungsmittel: C_6D_6 , 30 °C, 15proz. Lösung.

C-Atom	1 δ -Wert	2 C-Atom	2 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-

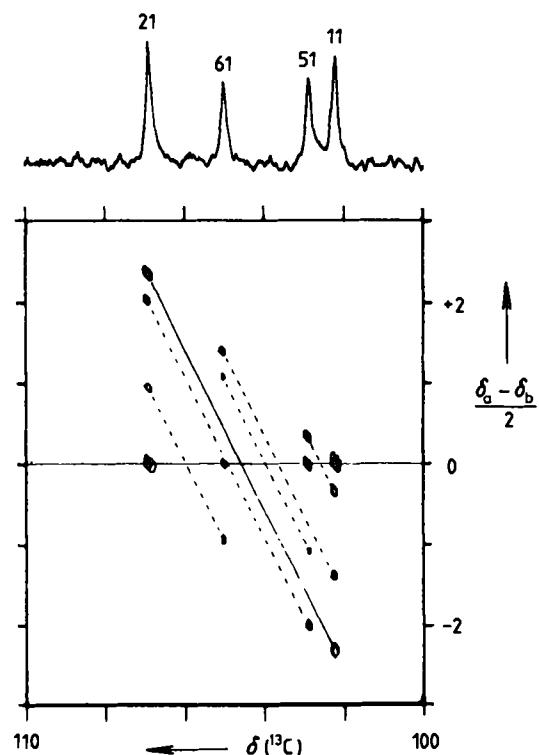


Fig. 1. Oben: Konventionelles eindimensionales ^{13}C -NMR-Spektrum (100.61 MHz). – Unten: Ausschnitt aus dem zweidimensionalen ^{13}C - ^{13}C -Shift-Korrelationsdiagramm von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}_2$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta = 128.5$); aufgenommen mit einer 90° - $(t_1/2)$ - 90° - Δ - 90° - $(t_1/2)$ -FID(t_2)-Pulsfolge [3]. t_1 wurde von 0 bis 0.0256 s über 256 Punkte variiert, die Mischzeit Δ betrug 2 s. In der horizontalen Achse (t_2) sind die Lagen der ^{13}C -NMR-Signale, in der vertikalen sind Verschiebungsdifferenzen dargestellt. Austauschende ^{13}C -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 $\delta(\text{C}61)$ und $\delta(\text{C}51)$. 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.

^{13}C - ^{13}C -Austauschnetzwerke haben gegenüber denen von Protonen den Vorteil, daß Cross-Peaks infolge homonuklearer skalarer Kopplungen oder Kern-Overhauser-Wechselwirkungen^[3] nicht auftreten. Daher erscheint ein ^{13}C - ^{13}C -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:
 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}_2$: 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. Rufinska, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 91.
- [5] A. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 501.

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

Von Richard Kreher*, Norbert Kohl und Götz Use

Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Während 2*H*-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-2*H*-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 Methansulfinsäure zum 1*H*-Isoindol 1b folgt eine tautomere Umwandlung zum 2*H*-Isoindol 2b (Ausb. 94%). Nach den ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) liegt die *o*-chinoide Form 2b in organischen Solventien (DCCl_3 , $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) praktisch ausschließlich vor, während die benzoide Form 1b selbst in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ nicht nachweisbar ist; die ^{13}C -NMR-Spektren (DCCl_3 und $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$) 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.



a, R = H; b, R = $(CH_3)_3C-CO$; c, R = $(CH_3)_3C$

Trotz der beträchtlichen kinetischen Stabilität bildet **2b** in Lösung mit *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-maleinsäure-imiden – ebenso wie **2a**^[1,2] – Diels-Alder-Addukte; durch fraktionsierende Aufarbeitung werden Ausbeuten bis 95% erzielt. Die *endo*-Form der 1:1-Addukte ist wegen der reversibel verlaufenden Cycloaddition thermolabil, die *exo*-Form ist thermostabil. Reaktionen mit *N,N*-Dienophilen (unter anderem Azodicarbonsäuredimethylester) verlaufen ebenso wie Umsetzungen mit aktivierten Alkinen (z. B. Acetylen-dicarbonsäuredimethylester) weniger übersichtlich. Eine Umpolung der Regioselektivität von Additionsreaktionen findet nicht statt; trotz der unsymmetrischen Substitution des *o*-chinoiden 10π -Systems tritt keine substituierende En-Reaktion ein.

Tabelle 1 (Auszug). Einige physikalische Daten von **2b**.

$\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/300\text{ MHz}$): $\delta = 1.43$ (s; $C(CH_3)_3$), 7.20 (ddd, $J=2.0\text{ Hz}, 0.9\text{ Hz}, 3.0\text{ Hz}$; H-1), 7.35 (ddd, $J=2.0\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}, 3.0\text{ Hz}$; H-3), 7.39 (dd, $J=9.1\text{ Hz}, 1.4\text{ Hz}$; H-6), 7.57 (dd, $J=9.1\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}$; H-7), 8.21 (dd, $J=1.4\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}, 0.9\text{ Hz}$; H-4), 9.8–10.7 (br., NH); MS (70 eV, 150°C): m/z (Auswahl) 201 (81%, M^+), 144 (100%, $M^+ - C(CH_3)_3$).

Die enorme Stabilisierung der 2*H*-Isoindol-Form **2** dürfte auf der elektronischen Wechselwirkung zwischen der Carbonyl-Gruppe am sechsgliedrigen und der NH-Gruppe im fünfgliedrigen Ring beruhen. Eine *tert*-Butylgruppe in 5-Stellung reicht dagegen nicht aus, um ein 2*H*-Isoindol (**2c**) isolierbar zu machen; der spektroskopische Nachweis von **2c** in Lösung gelingt aber ebenso wie der chemische Nachweis mit aktivierten Dienophilen durch Diels-Alder-Reaktionen. Die *tert*-Butylgruppe hat demnach in 5-Stellung nicht die gleiche stabilisierende Wirkung wie in 2-Stellung am Heteroatom^[10].

Eingegangen am 9. März 1982 [Z 158]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1460–1472

[1] R. Kreher, J. Seubert, *Z. Naturforsch. B* 20 (1965) 75.

[2] Übersicht: a) R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in D. Barton, W. Ollis, P. G. Sammes: *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 4, S. 477, Pergamon Press, Oxford 1979; b) R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* 29 (1981) 341.

[3] R. Kreher, G. Use, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1635.

[10] R. Kreher, G. Use, *Angew. Chem.* 92 (1980) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 320.

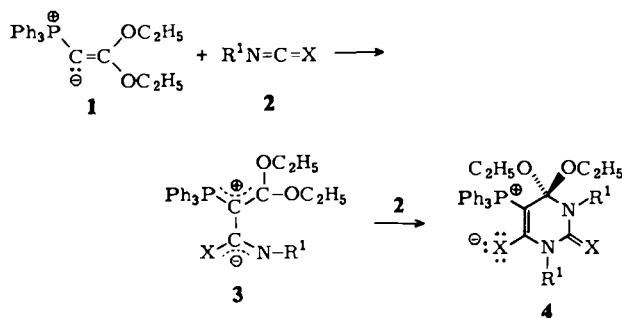
Regioselektive 5-exo-trig-Cyclisierung bei der Umsetzung von [Bis(ethylthio)vinyldien]triphenylphosphoran mit Heteroallen

Von Hans Jürgen Bestmann* und Kurt Roth
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

(Diethoxyvinyldien)triphenylphosphoran **1** reagiert mit Heteroallen **2** ($X=O, S$) im Molverhältnis 1:2 über die

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. K. Roth
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Zwischenstufe **3** zu Pyrimidin-Derivaten **4**^[1]. [Bis(ethylthio)vinyldien]triphenylphosphoran **5**^[2] sollte analog mit **2** ($2=7$) über die Zwischenstufe **6** Betaine **8** bilden. Aufgrund unserer früheren Befunde^[2] war zu erwarten, daß



anders als bei den Ethoxyverbindungen ausgehend von **8** zwei Cyclisierungswege eingeschlagen werden können: a) 6-*endo*-trig-Ringschluß zu **9** und b) 5-*exo*-trig-Ringschluß zu **10**^[3]. Der Weg zu **10** ist dadurch möglich, daß die Schwefelatome imstande sind, die negative Ladung am β -C-Atom (relativ zum Phosphor) zu stabilisieren^[2]. Als ElcB-Eliminierungszwischenstufe verliert **10** Triphenylphosphan unter Bildung von **11**. Nach Modelluntersuchungen sollte der Bürgi-Dunitz-Lehn-Weg^[4] der Annäherung des nucleophilen N-Atoms in **8** an die trigonalen C-Atome der Doppelbindung für die 5-*exo*- energetisch wesentlich günstiger (spannungsärmer) als für die 6-*endo*-Cyclisierung^[5] sein. Unsere Experimente bestätigen dies. Aus dem Yield **5** und Isothiocyanaten **2** ($X=S$) bilden sich kristalline Betaine **6**, die mit aliphatischen Isocyanaten **7** ($R^2=\text{Alkyl}, Y=O$) zur Zwischenstufe **8** ($X=S, Y=O$) reagieren; diese wandelt sich regioselektiv unter 5-*exo*-trig-Cyclisierung und anschließendem Austritt von Triphenylphosphan zu den Hydantoin-Derivaten **11** ($X=S, Y=O$) um. Bei der Reaktion von **5** mit Isocyanaten **2** ($X=O$) können die Betaine **6** nicht isoliert werden, weil sie sofort mit weiterem Heteroallen **2** ($2=7, X=Y=O$) zu **11** ($X=Y=O$) reagieren (Tabelle 1). In keinem Fall konnten wir durch $^{31}\text{P-NMR}$ - oder Massenspektroskopie ein durch 6-*endo*-trig-Cyclisierung entstandenes Pyrimidin-Derivat **9** nachweisen.

