

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-

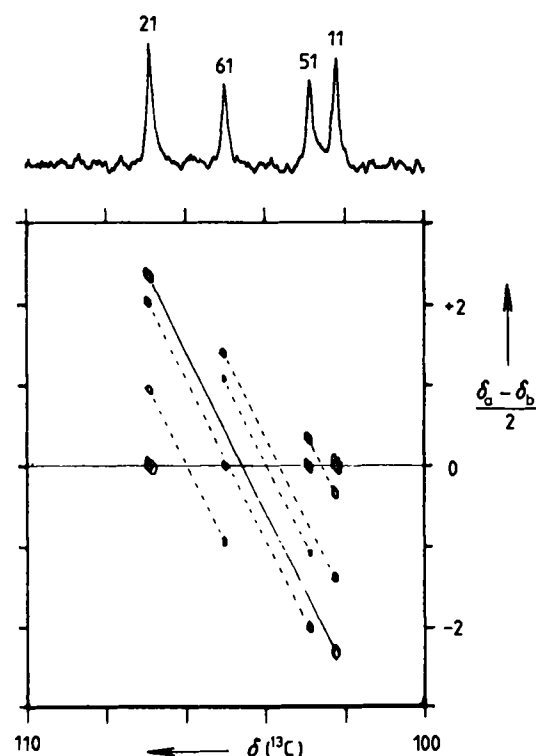


Fig. 1. Oben: Konventionelles eindimensionales ¹³C-NMR-Spektrum (100.61 MHz). – Unten: Ausschnitt aus dem zweidimensionalen ¹³C-¹³C-Shift-Korrelationsdiagramm von (η^3 -C₃H₅)₂Cr₂ in [D₆]Benzol (δ = 128.5); aufgenommen mit einer 90°-(t₁/2)-90°-Δ-90°-(t₁/2)-FID(t₂)-Pulsfolge [3]. t₁ wurde von 0 bis 0.0256 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 (DCCl₃, [D₆]Dimethylsulfoxid, [D₆]Aceton) praktisch ausschließlich vor, während die benzoide Form 1b selbst in [D₅]Pyridin nicht nachweisbar ist; die ¹³C-NMR-Spektren (DCCl₃ 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.



a, R = H; b, R = (CH₃)₃C-CO; c, R = (CH₃)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 fraktionierende 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 10 π -Systems tritt keine substituierende En-Reaktion ein.

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

Fp = 115°C; ¹H-NMR (DCCl₄/300 MHz): δ = 1.43 (s; C(CH₃)₃), 7.20 (ddd, *J* = 2.0 Hz, 0.9 Hz, 3.0 Hz; H-1), 7.35 (ddd, *J* = 2.0 Hz, 1.0 Hz, 3.0 Hz; H-3), 7.39 (dd, *J* = 9.1 Hz, 1.4 Hz; H-6), 7.57 (ddd, *J* = 9.1 Hz, 1.0 Hz, 1.0 Hz; H-7), 8.21 (ddd, *J* = 1.4 Hz, 1.0 Hz, 0.9 Hz; H-4), 9.8–10.7 (br., NH); MS (70 eV, 150°C): *m/z* (Auswahl) 201 (81%, M⁺), 144 (100%, M⁺ – C(CH₃)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.

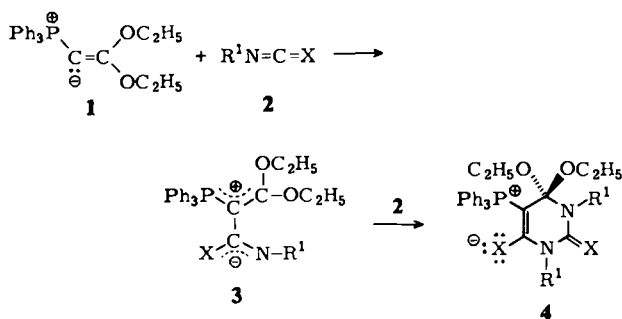
Regioselektive 5-*exo-trig*-Cyclisierung bei der Umsetzung von [Bis(ethylthio)vinyliden]triphenylphosphoran mit Heteroallen

Von Hans Jürgen Bestmann* und Kurt Roth

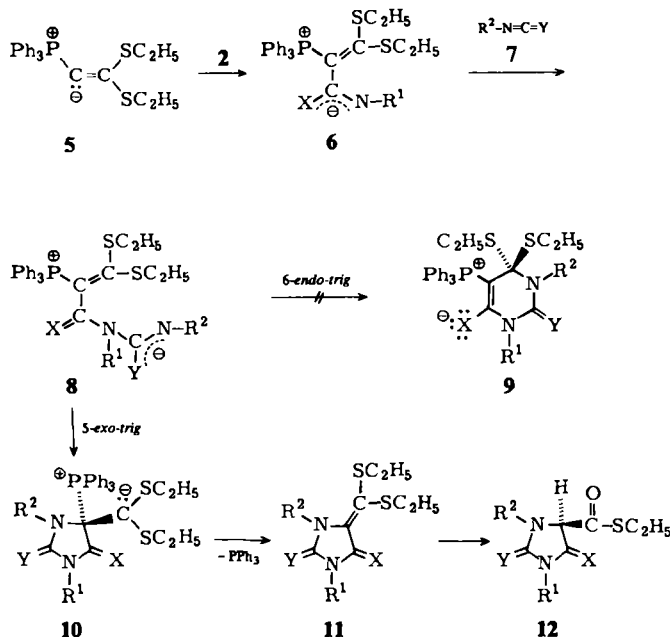
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

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

Zwischenstufe **3** zu Pyrimidin-Derivaten **4**^[1]. [Bis(ethylthio)vinyliden]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** (R² = 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 ³¹P-NMR- oder Massenspektroskopie ein durch 6-*endo-trig*-Cyclisierung entstandenes Pyrimidin-Derivat **9** nachweisen.



[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. K. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen