

dazu bei, daß Oxazirane in die offenkettigen Nitronen übergehen.

Eingegangen am 4. Juni 1969 [Z 29a]

[*] Prof. R. Huisgen, Dr. W. Scheer und

Dipl.-Chem. H. Mäder

Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies u. H. Huber, Tetrahedron Letters 1966, 397.

[2] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89, 1753 (1967).

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

[4] C. Reichardt u. K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch. 11, 1 (1968).

[5] R. E. Lutz u. A. B. Turner, J. org. Chemistry 33, 516 (1968).

[6] M. F. Hawthorne u. R. D. Strahm, J. org. Chemistry 22, 1263 (1957).

Unterschiedliche 1,3-dipolare Aktivität cis-trans-isomerer Azomethin-ylid-dicarbonsäureester [**]

Von R. Huisgen, W. Scheer, H. Mäder und E. Brunn [*]

Die stereoisomeren Azomethin-ylid-dicarbonsäureester *cis*-(2) und *trans*-(2), die durch Conrotation aus den Aziridin-dicarbonsäureestern *trans*-(1) und *cis*-(1) hervorgehen, vereinigen sich stereospezifisch mit hochaktiven Dipolarophilen wie Acetylendicarbonsäureester^[1] oder Tetracyanäthylen^[2]. Vermindert man die dipolarophile Aktivität des Mehrfachbindungssystems $a=b$, dann konkurriert die *cis-trans*-Isomerisierung der Azomethin-ylide (2) mit der Cycloaddition an $a=b$.

Hier tritt ein charakteristischer Unterschied zwischen *trans*-(2) und *cis*-(2) auf. Die Cycloaddition von *trans*-(2) bleibt stereospezifisch auch mit sehr „schlechten“ Dipolarophilen (Tabelle 1); *trans*-(3) ist das einzige NMR-spektroskopisch nachweisbare Addukt. Dagegen liefert *cis*-(2) umso mehr von der sterisch „falschen“ Adduktreihe *trans*-(3), je geringer die Aktivität des Dipolarophils ist. Bei Norbornen isomerisiert fast die Hälfte von *cis*-(2) zu *trans*-(2), bevor es die Cycloaddition an $a=b$ eingeht; das Cyclohexen-Addukt ist sogar zu 83% *trans*-konfiguriert bezüglich der Estergruppen. Beim Phenanthren schließlich wird über die Folge *trans*-(1) → *cis*-(2) → *trans*-(2) nur noch der Addukt-2,5-trans-diester, *trans*-(3), erhalten. Eine nachträgliche Stereoisomerisierung der Addukte (3) unter den Bedingungen der Reaktion und Aufarbeitung war nicht nachweisbar.

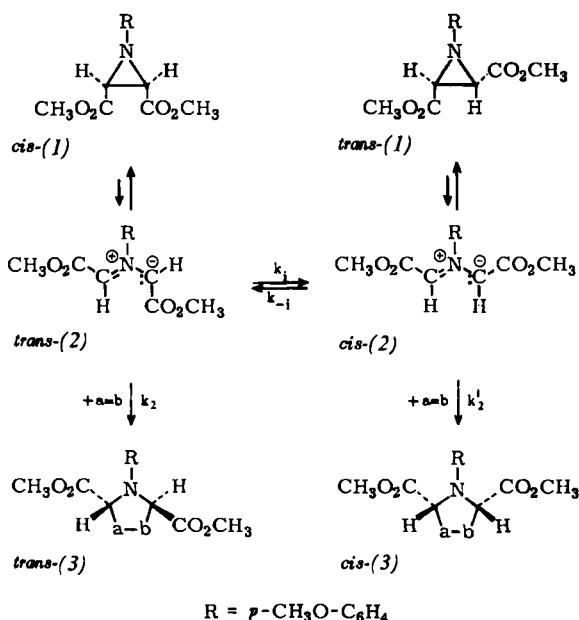


Tabelle 1. Sterischer Ablauf einiger Reaktionen von *cis*-(1) [über *trans*-(2)] und *trans*-(1) [über *cis*-(2)] mit Dipolarophilen bei 100 bis 140 °C [a].

Dipolarophil $a=b$	Aus <i>cis</i> -(1) [b] (3), Ausb. (%)	Aus <i>trans</i> -(1)	
		(3), Ausb. (%)	<i>trans</i> -(3): <i>cis</i> -(3) (%)
Tetracyanäthylen	88	100	0:100
Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester	98	78	0:100
Azodicarbonsäure-diäthylester	96	78	6: 94
Mesoxalsäure-diäthylester	94	75	7: 93
Fumarsäure-diäthylester	100	93	9: 91
Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester	99	90	25: 75
Norbornen	86	98	45: 55
Cyclohexen	78	71	83: 17
Phenanthren	36	100	0

[a] Die meisten Addukte (3) der Tabelle sind neu und ergaben korrekte Analysen.

[b] Das Verhältnis von *trans*-(3) zu *cis*-(3) betrug in allen Fällen 100:0.

Was ist die Ursache des auffallenden Phänomens? Wir vermuteten zunächst, daß das Gleichgewicht der Azomethin-ylide weitgehend aufseiten von *trans*-(2) liege, also $k_{-i} \gg k_i$ sei. Das Energieprofil der Ringöffnung und Isomerisierung^[2] vermag nun die Annahme eines energetischen Vorzugs von *trans*-(2) vor *cis*-(2) nicht zu stützen; somit müssen unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten der Cycloaddition, nämlich $k_2 > k'_2$, verantwortlich sein. Das Molekülmodell läßt eine kräftige van-der-Waals-Abstoßung und Rotations-einschränkung der *cis*-ständigen Estergruppen in *cis*-(3) erkennen. Möglicherweise leidet schon der Übergangszustand der Cycloaddition – hier befinden sich die Kohlenstoffatome von (2) zwischen sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung – unter dieser Überlappung der Substituenten-Radien. Nur bei sehr aktiven Dipolarophilen bleibt k'_2 groß genug, um die Konkurrenz von k_{-i} auszuschalten.

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 29b]

[*] Prof. R. Huisgen, Dr. W. Scheer, Dipl.-Chem. H. Mäder und Dr. E. Brunn
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89, 1753 (1967).

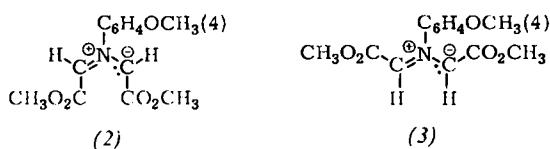
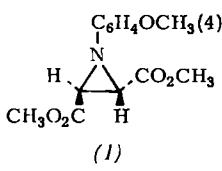
[2] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Mäder, Angew. Chem. 81, 619 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 8 (1969).

Zur Konfiguration eines *cis*-disubstituierten Azomethin-ylids

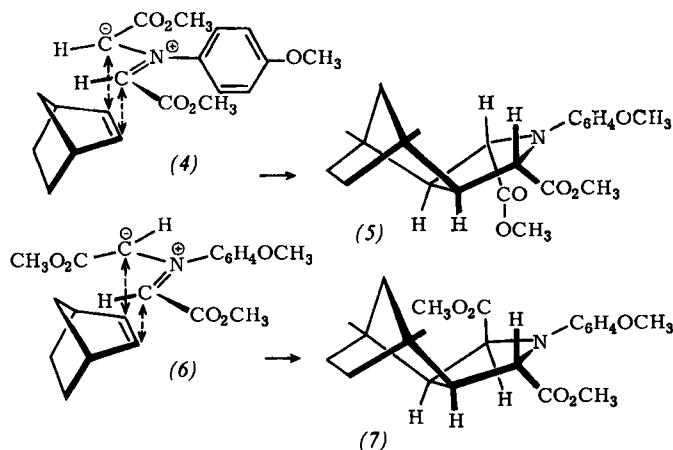
Von R. Huisgen und H. Mäder [*]

Die conrotatorische Ringöffnung des 1-(4-Methoxy-phenyl)-aziridin-*cis*-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters^[1] zum Azomethin-ylid-*trans*-dicarbonsäureester ist strukturell eindeutig. Dagegen kann aus der Conrotation des *trans*-Isomeren (1) der Azomethin-ylid-dicarbonsäureester in der Hufeisen-Form (2) oder in der W-Form (3) hervorgehen. Die van-der-Waals-Spannung ist in der W-Form geringer, wenn man auf die Koplanarität des Methoxyphenyl-Restes mit dem planen Azomethin-ylid-System verzichtet.

Die Umsetzung von (1) mit Norbornen bei 100 °C erbrachte 98% eines Gemisches der *exo*-Addukte (5) und (7) im Verhältnis 55:45, deren Konfiguration sich aus den NMR-Spektren ergab^[2]. Die Hauptkomponente ist der *cis*-Diester (5) mit „abwärts“ gerichteten Ester-Gruppen. Der Bildung

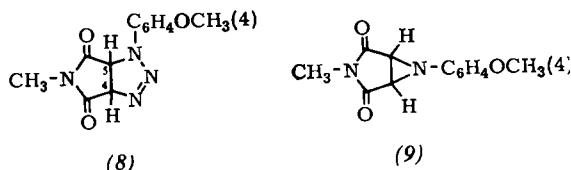


des *trans*-Diesters (7) ging eine Isomerisierung des Azomethin-ylid-cis-dicarbonsäureesters zum *-trans*-dicarbonsäureester voraus^[3].



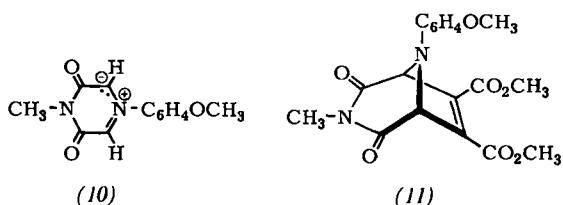
Hufeisen-Form (2) und W-Form (3) lassen je ein Paar von Zwei-Ebenen-Orientierungskomplexen^[4, 5] der zu *exo*-Addukten führenden 1,3-dipolaren Cycloaddition an Norbornen voraussehen. Modellberechnungen lehren, daß die Anordnung (4), die die W-Form enthält, unter allen Möglichkeiten die sterisch vorteilhafteste ist. In der Tat wurde (5) als einziger Addukt-*cis*-Diester gefunden.

Die beiden von der Hufeisen-Form (2) abgeleiteten Orientierungskomplexe sollten energetisch etwa gleich ungünstig sein. Wir prüften dies bei der Cycloaddition der Modellverbindung (10), die in der Hufeisen-Form fixiert ist. Die Cycloaddition von 4-Methoxy-phenylazid an *N*-Methyl-maleimid bei 20 °C erbrachte 79 % des Triazolins (8) mit *Fp* = 131–132 °C (Zers.)^[6]; NMR (CDCl₃): τ = 4.37 (4-H, d) und 5.29 (5-H, d) mit J_{45} = 11.0 Hz, τ = 6.22 (OCH₃, s), τ = 7.02 (NCH₃, s). Aus (8) in Toluol bei 100 °C trat in 5 Std. ein

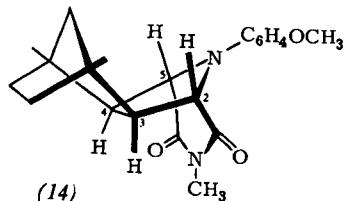
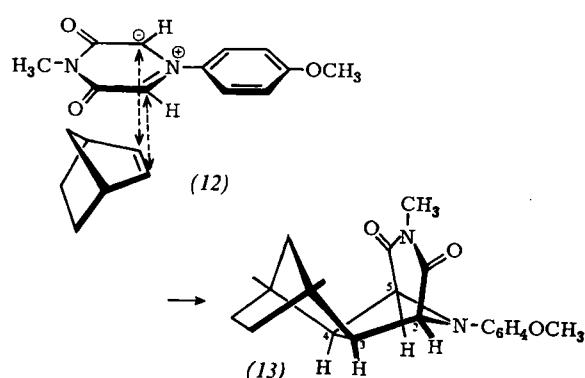


Moläquivalent Stickstoff aus. Zu 97 % isolierten wir das bicyclische Aziridin (9) mit *Fp* = 98 °C; IR (KBr): C=O 1698 (st) und 1776 cm⁻¹ (schw.); NMR (CDCl₃): τ = 6.40 (2 tert. H, s), τ = 6.25 (OCH₃, s), τ = 7.35 (NCH₃, s). In früheren Arbeiten zur Thermolyse von Maleimid-Azid-Addukten blieb entweder offen^[7, 8], ob Enamine oder Aziridine entstehen, oder es traten Gemische beider auf^[9].

Die Geometrie des bicyclischen Ringsystems (9) gestattet nur eine disrotatorische Ringöffnung. Da nur die Conrotation thermisch als Mehrzentrenprozeß erlaubt ist^[10], nimmt es nicht wunder, daß mit (9) auch bei 180 °C noch keine Cycloaddition an Norbornen zu erzielen war. Die disrotatorische



Photolyse von Aziridinen zu Azomethin-yliden wurde in unserem Arbeitskreis nachgewiesen^[11]. Die photochemische Ringöffnung von (9) zu (10) vollzog sich recht glatt (Quecksilber-Hochdruckbrenner, Quarzgefäß); in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Dioxan erhielten wir 70 % (11) mit *Fp* = 202–203 °C; NMR (CDCl₃): τ = 4.82 (2 tert. H, s), τ = 6.14 (2 Ester-CH₃, s), τ = 6.27 (Äther-CH₃, s), τ = 7.08 (NCH₃, s). Kürzlich berichteten Oida und Ohki^[11] über die Photolyse eines ähnlichen bicyclischen Aziridins, bei der 4 % eines zu (11) analogen Acetylendicarbonsäureester-Addukts sowie 36 % eines isomeren Photoaddukts gefaßt wurden.



Wir bestrahlten (9) in Gegenwart von 20 Äquivalenten Norbornen in Dioxan bei 9 °C und gelangten zu 33 % eines Gemisches der *exo*-Addukte (13) und (14) im Verhältnis 46:54. (13) und (14) wurden durch Dickschichtchromatographie getrennt. Isomeres (13): *Fp* = 170 °C; NMR (CDCl₃): Die tert. H an C-2 und C-5 zeigen τ = 5.38 und koppeln mit 3-H und 4-H (τ = 7.34) zu einem AA'MM'-Spektrum ohne Kopplung von 3-H und 4-H mit dem Norbornan-Brückenkopf-H, τ = 6.28 (OCH₃, s), τ = 7.17 (NCH₃, s). Isomeres (14): *Fp* = 142–143 °C, NMR (CDCl₃): Das etwas verbreiterte Singulett für 2-H und 5-H (τ = 5.58), also das Fehlen einer nennenswerten Kopplung mit 3-H und 4-H, weist auf die *trans*-Beziehung, τ = 6.27 (OCH₃, s), τ = 7.17 (NCH₃, s).

Die Cycloaddition von (10) an Norbornen findet somit zu nahezu gleichen Teilen über (12) und den entsprechenden, zu (14) führenden Orientierungskomplex statt. Die van-der-Waals-Abstoßung, die überwunden werden muß, ist laut Modellberechnung vergleichbar.

Eingegangen am 4. Juni 1969 [Z 29c]

[*] Prof. R. Huisgen und Dipl.-Chem. H. Mäder
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89, 1753 (1967).

[2] R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies u. H. Huber, Tetrahedron Letters 1966, 397.

- [3] R. Huisgen, W. Scheer, H. Mäder u. E. Brunn, Angew. Chem. 81, 619 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 8 (1969).
[4] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742, 754 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633, 645 (1963); J. org. Chemistry 33, 2291 (1968).
[5] R. Huisgen u. H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 1059 (1968).
[6] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.
[7] A. Mustafa, S. M. A. D. Zayed u. S. Khattab, J. Amer. chem. Soc. 78, 145 (1956).
[8] S. J. Davis u. C. S. Rondestvedt jr., Chem. and Ind. 1956, 845.
[9] W. J. Awad, S. M. A. R. Omran u. F. Nagieb, Tetrahedron 19, 1591 (1963).
[10] Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions: R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).
[11] S. Oida u. E. Ohki, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 16, 764 (1968).

(6) zeigt. Daraus folgt – sofern die Cycloaddition irreversibel ist – daß sich (2) wie ein Cyclopentadienon und nicht wie ein Oxyallyl-Derivat verhält.

Bei der Freisetzung von (2) aus (1a) mit NaJ erhält man aufgrund eines konkurrierenden Brom-Jod-Austauschs jodhaltige Cycloaddukte. Da die Addukte gegenüber Jodid stabil sind, könnte der Austausch von Brom gegen Jod z. B. durch Addition von Jod oder von Jodbromid an (2) unter Bildung von (1b) eintreten [5]. Dieser Brom-Jod-Austausch sollte unter Standardbedingungen mit konstanter Geschwindigkeit verlaufen. Das Ausmaß des beobachteten Jod-Einbaus in die Addukte hängt dann von der relativen Geschwindigkeit der irreversiblen Diels-Alder-Addition ab. Damit folgt aus der Größe des Jod-Gehalts der Addukte, daß die Geschwindigkeit der Addition von (2) an Olefine in folgender Reihenfolge abnimmt, der auch die Addukt-Ausbeuten folgen: Norbornadien > Cyclopentadien > Cyclopenten > Norbornen > 2,3-Dihdropyran (s. Tabelle).

Eingegangen am 16. Juni 1968 [Z 32]

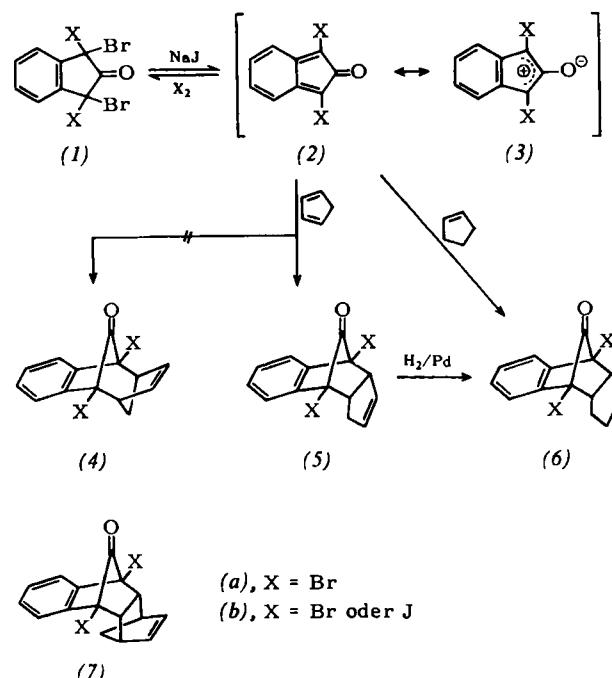
[*] Dr. K. Blatt und Doz. Dr. R. W. Hoffmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

- [1] R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 90, 1475 (1968).
[2] J. M. Holland u. D. W. Jones, Chem. Commun. 1969, 587, haben ebenfalls Isoindenone auf diesem und auf anderen Wegen erzeugt.
[3] In gleicher Weise läßt sich 1,3-Diphenyl-isoindenon freisetzen und in 67-proz. Ausbeute an Norbornadien addieren.
[4] A. W. Fort, J. Amer. chem. Soc. 84, 4979 (1962); H. G. Richey, J. M. Richey Jr. u. D. C. Clagett, ibid. 86, 3907 (1964); R. C. Cookson, M. J. Nye u. G. Subrahmanyam, J. chem. Soc. (London) C 1967, 473; dort weitere Lit.
[5] Eine Diskussion alternativer, aber gleichwertiger Mechanismen s. K. Blatt, Dissertation, Universität Heidelberg, Februar 1969, S. 48.

Zur Reaktivität der 1,3-Dihalogen-isoindenone

Von K. Blatt und R. W. Hoffmann [*]

Isoindenone (2) sind als gekreuzt-konjugierte 10π -Elektronensysteme von Interesse, deren Reaktivität auch von einer „Oxallyl“-Grenzstruktur (3) [1] her bestimmt sein kann. Durch Behandlung von (1a) mit NaJ in Aceton lassen sich Isoindenone (2) freisetzen [2] und in situ durch Cycloadditionen an Olefine abfangen [3]. Bei der Enthalogenierung von (1a) mit Zn in DMF werden geringere Addukt-Ausbeuten erhalten.



Aufschlußreich für die Reaktivität von (2) ist die Addition an Cyclopentadien: Reagierte (2) als Dien, sollte (5) entstehen; reagierte (2) als Oxyallyl, sollte man (4) erhalten [4]. Es wird das Addukt (5) gewonnen, wie die Hydrierung zu

Addition von Säurechloriden an die C≡N-Bindung von Cyansäureestern

Von E. Grigat [*]

Cyansäureester (1) zeigen wegen der ausgeprägten Elektrophilie ihrer N≡C-O-Gruppe nur geringe Neigung, elektrophile Agentien an das Stickstoffatom zu addieren [1]. Versuche zur Umsetzung mit Acylierungsmitteln scheiterten meist daran, daß die Cyansäureester durch geringe Mengen freiwerdender Säure [2] oder zugesetzte Katalysatoren [3] trimerisieren und somit der Reaktion entzogen werden.

Die einzige erfolgreiche Umsetzung mit einem Säurechlorid ergab in Gegenwart von SbCl₅ aus Benzoylchlorid und 2 mol (1) in zwei speziellen Fällen 4,6-Bis(aryloxy)-3,5-diazaprylyumhexachloroantimonate [3]. Die Isolierung eines 1:1-Additionsproduktes (2) gelang dabei nicht. Die Addition eines Acylchlorides an die Nitrogruppe der Cyanate war bisher nur mit den Halogenid-Salzen der N,N-dialkylierten Imidsäurechloride möglich [4, 5].

Wir fanden nun, daß beim Erhitzen reiner Säurechloride mit Cyansäureestern in inerten Lösungsmitteln (aliphatische Säurechloride: 20–120 °C, aromatische Säurechloride: bis 220 °C, auch ohne Lösungsmittel) neben unerwartet geringen Mengen des Trimerats von (1) die neuen N-Acyl-imino-

Addukt mit	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (cm ⁻¹)	Bemerkungen zur Struktur	Halogen-Gehalt (%)		
					2 Br	BrJ	2 J
Norbornadien (7)	55	130–131	1810	Ein-Protonen-Signal bei $\tau = 10.7$ [a, b]	100	—	—
Cyclopentadien (5)	67	137–139	1805	Ein-Protonen-Signal bei $\tau = 9.4$ –9.9	95	5	—
Cyclopenten (6)	63	101–102	1800	Ein-Protonen-Signal bei $\tau = 10.6$ [a]	80	20	—
Norbornen	19	174–176	1810	Ein-Protonen-Signal bei $\tau = 10.6$ [a]	32	65	3
2,3-Dihdropyran	8	140–141	1810	exo/endo-Isomerengemisch	—	< 1	> 99

[a] Lage des Signals bleibt nach Reduktion der Carbonylgruppe mit NaBH₄ erhalten.

[b] Pyrolyse bei 220 °C ergibt 60% 1,4-Dibromnaphthalin.