

- [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]

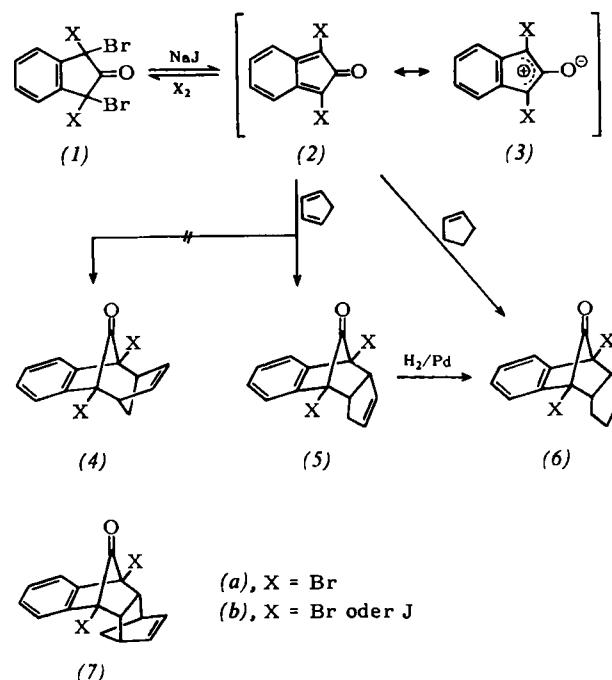
[*] Dr. K. Blatt und Doz. Dr. R. W. Hoffmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

- [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.