

Eine einfache Synthese von Norcaradien-7,7-dicarbonitril

Frank-Gerrit Klärner*, Friedhelm Adamsky und Michael Wette

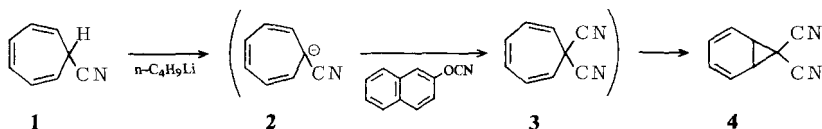
Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 11. Oktober 1978

A Simple Synthesis of Norcaradiene-7,7-dicarbonitrile

Alternatively to the synthesis reported by *Ciganek*¹⁾ title-compound **4** can be prepared by reaction of anion **2** with 2-naphthyl cyanate.

Die Titelverbindung **4**, die erstmals von *Ciganek*¹⁾ durch Addition von Dicyancarben an Benzol dargestellt wurde, ist im Hinblick auf das valenztautomere [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien] Gleichgewicht von Interesse. Wir berichten über eine einfache Synthese von **4**, die nicht von dem gefährlichen Diazomalononitril²⁾ ausgeht. In einer früheren Untersuchung³⁾ hatten wir festgestellt, daß das aus **1** leicht zugängliche Anion **2** mit Elektrophilen wie H^+ (D^+), CH_3I oder CO_2 ausschließlich zu den entsprechend 7,7-disubstituierten [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien]-Derivaten reagiert. Eine analoge Reaktion findet auch mit dem elektrophilen 2-Naphthylcyanat⁴⁾ statt. Bei dieser Reaktion isoliert man jedoch nicht das erwartete Primärprodukt **3** sondern **4**, das durch rasche Valenzisomerisierung aus **3** entstanden sein dürfte. Die spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften von **4** stimmen mit den von *Ciganek*¹⁾ beschriebenen Daten überein.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Norcaradien-7,7-dicarbonitril (4): Zu der heftig gerührten, mit Argon gesättigten Lösung von 9.3 g (55 mmol) 2-Naphthylcyanat in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man innerhalb von 15 min bei $-78^\circ C$ die nach Lit.³⁾ dargestellte, ebenfalls auf diese Temperatur gekühlte Lösung des Anions **2** (50 mmol in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran). In die noch kalte Reaktionsmischung gibt man sofort 20 ml Wasser, gießt die Mischung in 100 ml Eiswasser und extrahiert viermal mit je ca. 100 ml Ether. Die Etherextrakte werden zweimal mit verd. Natronlauge sowie einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand an Florisil (Fluka AG) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Nach Kristallisation aus Tetrachlormethan erhält man 1.3 g (18%) **4**, Schmp. $95-96^\circ C$ (Lit.¹⁾: $96.5-98^\circ C$).

Literatur

- ¹⁾ *E. Ciganek*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1454, 1458 (1967).
- ²⁾ *E. Ciganek*, J. Org. Chem. **30**, 4198 (1965).
- ³⁾ *F.-G. Klärner*, *S. Yaslak* und *M. Wette*, Chem. Ber. **110**, 107 (1977).
- ⁴⁾ *E. Grigat* und *R. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964). Reaktionen von Arylcyanaten mit nucleophilem Kohlenstoff: *E. Grigat* und *R. Pütter*, Angew. Chem. **79**, 219 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 206 (1967), und dort zit. Lit., *G. Köbrich*, *H. Trapp* und *A. Akhtar*, Chem. Ber. **101**, 2644 (1968), und *E. Vogel* und *F. A. Straube*, zitiert in *D. Ginsburg*, Propellanes, Structure and Reactions, S. 119, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

[380/78]