

dieses Winkels ordnet sich (2) zwischen (1) und (3) ein: (1) 116.8° > (2) 112.8° > (3) 111.3°.

Während P als der eine Brückenkopf des Bicyclus sich weit außerhalb der Ebene der umgebenden Ringglieder befindet, ist N als der andere planar umgeben. Das wird dadurch möglich, daß zwar der Benzooxazaphospholin-Ring P—O¹—C¹—C⁶—N eine gute Ebene bildet, in der angenähert auch noch C³ liegt, der andere Fünfring aber in der Briefumschlag-Konformation vorliegt, mit dem Phosphor um 0.19 Å außerhalb der Ebene O²—C²—C³—N.

Bei den Bindungslängen ist der deutliche Unterschied zwischen der phenolischen PO¹- und der enolischen PO²-Bindung bemerkenswert. Für die Strukturdiskussion wesentlich ist der verhältnismäßig große PN-Abstand. Er liegt zwischen dem für eine äquatoriale und dem für eine axiale PN-Bindung eines Phosphorans üblichen Bereich (1.62–1.68 Å bzw. 1.73–1.78 Å) und entspricht damit wiederum einem Übergang von (A) mit äquatorialer nach (B) mit axialer PN-Bindung.

Der hier vorgestellte Strukturtyp eröffnet bei abgewandelter und insbesondere bei unterschiedlicher Besetzung seiner beiden exocyclischen Phosphoranpositionen eine neue Möglichkeit, anhand des (A)→(B)-Übergangs die Apicophilie der Liganden differenziert zu bestimmen.

Eingegangen am 11. März,
in veränderter Form am 18. März 1975 [Z 218b]

CAS-Registry-Nummern:
(2): 55590-37-9.

- [1] 11. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. – 10. Mitteilung: [2].
- [2] A. Schmidpeter u. J. H. Weinmaier, *Angew. Chem.* 87, 517 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 7 (1975).
- [3] D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez u. J. F. Pilot, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5236 (1971).
- [4] A. Schmidpeter u. J. Luber, *Phosphorus* 5, 55 (1974).
- [5] M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov u. G. I. Timofeeva, *Phosphorus* 5, 65 (1974).

Photo-Diels-Alder-Reaktionen mit Anthracen^[**]

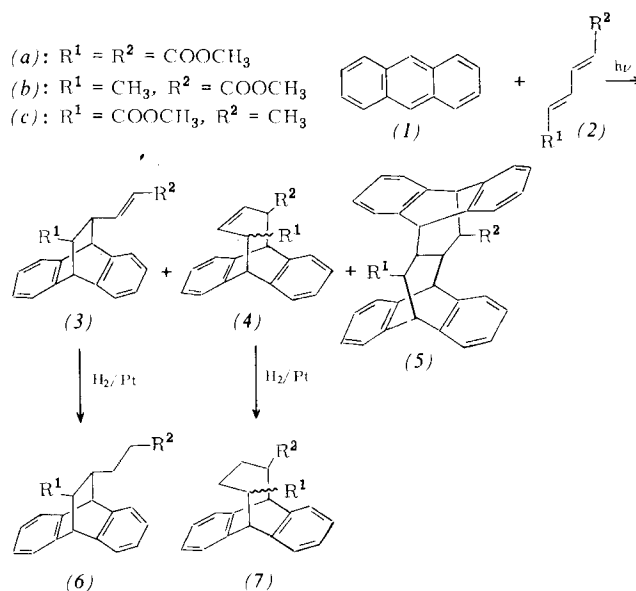
Von Gerd Kaupp, Rainer Dyllick-Brenzinger und
Inge Zimmermann^[*]

Photochemischen Diels-Alder-Reaktionen kommt präparative Bedeutung zu^[1]. Da sie nach Orbitalsymmetriebetrachtungen „verboten“ erscheinen^[2, 3], wurden antarafacial konzentrierte Mechanismen postuliert^[2]. Für den geometrisch plausiblen suprafacialen Verlauf wurde vorausgesagt, daß kürzerwellige oder Charge-Transfer-Anregung (zu Exciplexen)^[3] die Reaktionen „erlaube“^[4]. Schließlich erwartete man einstufig stereospezifische Cyclohexenbildungen aus MO-Korrelationen zwischen polaren angeregten Reaktionskomplexen und Produkten im elektronischen Grundzustand^[5]. Ungeachtet dieser theoretischen Vorstellungen sind experimentelle Befunde in Einklang mit nicht-konzentrierten Mechanismen via kurzlebige Zwischenprodukte^[1, 6]. Wir berichten nun über [4+2]-Photoadditionen mit Dienophilen unterschiedlicher Polarität, denen auch formal „erlaubte“ [4+4]-Prozesse oder (und) Radikalkettenpolymerisationen offenstehen.

[*] Doz. Dr. G. Kaupp und I. Zimmermann
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21
Dipl.-Chem. R. Dyllick-Brenzinger
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Selektive Belichtung ($\lambda > 330$ nm) von Anthracen (1) ($0.75 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in Benzol und Muconsäureester (2a) ($5.8 \cdot 10^{-2}$ mol/l) führt – neben sensibilisierten Isomerisierungen von (2a), Dimerisierung von (1) (13%) und Copolymerisation von (1) und (2a) – mit 61% Ausbeute zum *trans*-[4+2]-Addukt (3a). Dieses läßt sich katalytisch zu (6a) hydrieren. Bildung von (4a) oder (5a) ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Die Photoreaktion verläuft unter Fluoreszenzlöschung (55% Löschung mit $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l (2a)), d. h. es handelt sich um einen Singulett-Mechanismus. Daneben tritt langwellige Exciplex-Fluoreszenz auf ($\lambda_{\text{max}}^{\text{exciplex}} = 525$ nm; $\Phi_{\text{F}} = 0.01$). Die überraschend langsame Anthracenabnahme ($\Phi = 0.0031$) erklärt sich zumindest teilweise aus nicht produktiver Exciplexbildung. Der spektroskopische Nachweis von Exciplexen bestätigt daher noch nicht ihren Zwischenproduktcharakter bei den photochemischen Reaktionen. Auch die folgenden Versuche können diesbezügliche Postulate nicht stützen. So reagiert Sorbinsäureester (2b) ohne erkennbare Exciplex-Fluoreszenz und deutlich schneller mit (1) ($\Phi = 0.015$), obwohl die Fluoreszenzlöschung schwächer ist (13%) als bei (2a). Selbst bei verzehnfachter Konzentration von (2b) (59% Löschung; $\Phi = 0.068$) läßt sich keine Exciplex-Emission nachweisen. Neben stereoisomeren Sorbinsäureestern, dimerem Anthracen (12%) und überwiegend Copolymeren aus (1) und (2b) werden chromatographisch 19% (3b).



15% (5b) (¹³C-NMR in CDCl₃/TMS: 10 getrennte Signale im Aliphatenbereich zwischen $\delta = 20.8$ und 56.4 ppm^[7]) und 6% (4b) (*cis*- und *trans*- ca. 1:1) gefunden und (außer *trans*-(4b)) kristallin erhalten. (3c) und weitere Produkte entstehen in geringeren Ausbeuten ($\leq 2\%$). Die Spektraldaten (vgl. Tabelle 1) belegen die angegebenen Strukturen. Die vicinalen ¹H/¹H-Kopplungskonstanten der benzydrylischen Protonen entsprechen der Erwartung.

Auch bei der selektiven Belichtung von (1) in Styrol (8), dem zur Vermeidung von Spontanpolymerisation etwas Hydrochinon zugesetzt wurde, kann die Photo-Diels-Alder-Reaktion die Copolymerisation weitgehend überspielen, jedoch verlangsamt die Bildung eines Nebenprodukts (Schulter bei $\lambda = 333$ nm), welches bei 25°C (1) zurückbildet, die Reaktion.

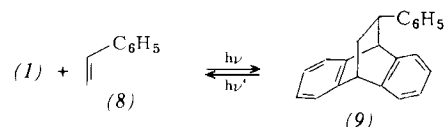


Tabelle 1. Schmelzpunkte und charakteristische ^1H -NMR-Daten [a].

Verbindung	Fp [°C]	Vinyl-H: τ (J)	Benzhydryl-H: τ (J)	Methoxy-H; Methyl-H: τ (J)
(3a)	154–156	3.62 (15.5, 8.3) 4.26 (15.5)	5.39 (2.2) 5.85 (2.2)	6.40; 6.44
(6a)	108–109	—	5.48 (2.1) 5.95 (1.8)	6.48; 6.52
(3b)	100–102	3.62 (15.5, 8.5) 4.32 (15.5)	5.95 (2.0) 6.07 (2.1)	6.38; 9.14 (6.8)
(3c)	—	4.8–4.65 (m)	5.96 (2.0) 6.12 (2.2)	6.36; 9.14 (6.8)
(6b)	93	—	6.01 (1.6) 6.15 (2.0)	6.42; 9.19 (6.0)
(4b) (cis-)	140–142	4.9–5.1 (m)	5.34 (3.5) 6.16 (3.5)	6.35; 8.77 (7.2)
(7b) (cis-)	—	—	5.38 (3.5) 6.19 (3.5)	6.34; 8.96 (7.0)
(5b)	288	—	5.82 (1.5) 6.01 (2.0) 6.1 (2.2) [b] 6.1 (1.5) [b]	6.09; 8.6 (6.0) [b]
(9)	99 100 [8]	—	5.70 (2.6) 5.92 (2.1)	— —

[a] τ -Werte in CCl_4 mit TMS als internem Standard; Kopplungskonstanten in Hz; alle kristallinen Verbindungen ergaben zutreffende Elementaranalysen; die O/O-Übergänge der UV-Absorptionen liegen ausnahmslos zwischen 271 und 272 nm; zur weiteren Struktursicherung dienten IR-, MS- und Lumineszenz-Spektren.

[b] Kopplungskonstanten in CDCl_3 aus Entkopplungs- und Verschiebungsexperimenten mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ sowie $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

(9) kann von Copolymeren aus (1) und (8) im Vakuum abdestilliert werden: reproduzierbare Ausbeute 25 %.

Die Fluoreszenz von (1) in (8) ist 1.5mal schwächer, um 2.5 nm langwelliger und geringfügig breiter als in Benzol. Exci-plex-Fluoreszenz ist nicht erkennbar.

Wie die Diels-Alder-Photoadditionen sind auch [4+2]-Photospaltungen von (3a, b, c) sowie (9) zurück in die Komponenten besonders begünstigt; sie sind schon bei -196°C , d. h. ohne signifikante zusätzliche Aktivierung erreichbar.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich photochemische Diels-Alder-Reaktionen zwanglos in die cyclovinylloge Reihe zweistufiger [2+2]-, [2+4]-, [4+4]-, usw. Vierzentrenadditionen^[6] einfügen und keine Sonderfälle sind. Sie finden ihre Grenzen offenbar an sterischen Effekten bei der Zwischenproduktbildung (z. B. keine signifikante Fluoreszenzlöschung und keine Photoaddition zwischen (1) und Stilben oder 1,2-Dichloräthylen)^[11] und erfordern die s-cis-Konformation des Diens schon vor der Lichtabsorption. Elektronische Effekte scheinen eine geringere Rolle zu spielen^[11]. So photoaddiert sich auch 1,3-Cyclohexadien an die 9,10-Stellungen von (1) zum [4+2]- (19 %; Fp = 155°C) und [4+4]-Addukt (54 %; Fp = 198°C) (vgl. hingegen^[13]), und anstelle von (8) läßt sich das elektronenreichere p-Vinylanisol (Bildung von (9) mit einem p-Anisylrest statt C_6H_5 ; Fp = 128°C) einsetzen.

Eingegangen am 25. Februar,
in veränderter Form am 25. März 1975 [Z 221]

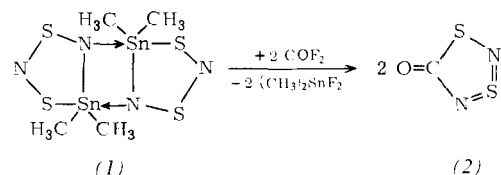
- [1] Vorgetragen auf der GDCh-Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie in Konstanz, November 1974; G. Kaupp in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, Bd. IV/5, im Druck; Angew. Chem. 84, 718 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 718 (1972); Chimia 25, 230 (1971); G. O. Schenck, J. Kuhls u. C. H. Krauch, Liebigs Ann. Chem. 693, 20 (1966).
- [2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); D. R. Arnold, L. B. Gillis u. E. B. Whipple, Chem. Commun. 1969, 918.
- [3] N. C. Yang u. J. Libman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1405 (1972).
- [4] D. Bryce-Smith, Chem. Commun. 1969, 806.

- [5] N. D. Epitotis u. R. L. Yates, J. Org. Chem. 39, 3150 (1974).
- [6] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 313 (1972); Liebigs Ann. Chem. 1973, 844; Fortschr. Chem. Forsch., im Druck.
- [7] Wir danken Herrn Prof. J. F. M. Oth für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.
- [8] W. E. Noland, M. S. Baker u. H. I. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2233 (1956).

5-Oxo-1,3 λ^4 ,2,4-dithiadiazol – ein fünfgliedriges heterocyclisches Keton^[**]

Von Herbert W. Roesky und Erwin Wehner^[*]

Das dimere 5,5-Dimethyl-1,3 λ^4 ,2,4,5-dithiadiazastannol (1), erhältlich durch Umsetzung von Tetraschwefeltetranitrid mit Tris(trimethylstannyl)amin^[11], reagiert mit überschüssigem Carbonyldifluorid bei Raumtemperatur zu 5-Oxo-1,3 λ^4 ,2,4-dithiadiazol (2) und Dimethylzinndifluorid.



Das cyclische Keton (2) ist der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse, die nach dieser Methode leicht zugänglich geworden ist. Anstelle von COF_2 lassen sich auch andere Kohlenstoff-Bausteine mit dem Schwefel-Stickstoff-Fragment zum fünfgliedrigen Ring kondensieren. Phosgen reagiert mit (1) auf analoge Weise, jedoch ist die Trennung von (2) und Dimethylzinndichlorid schwierig.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und E. Wehner
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt am Main 50, Niederurseler Hang

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