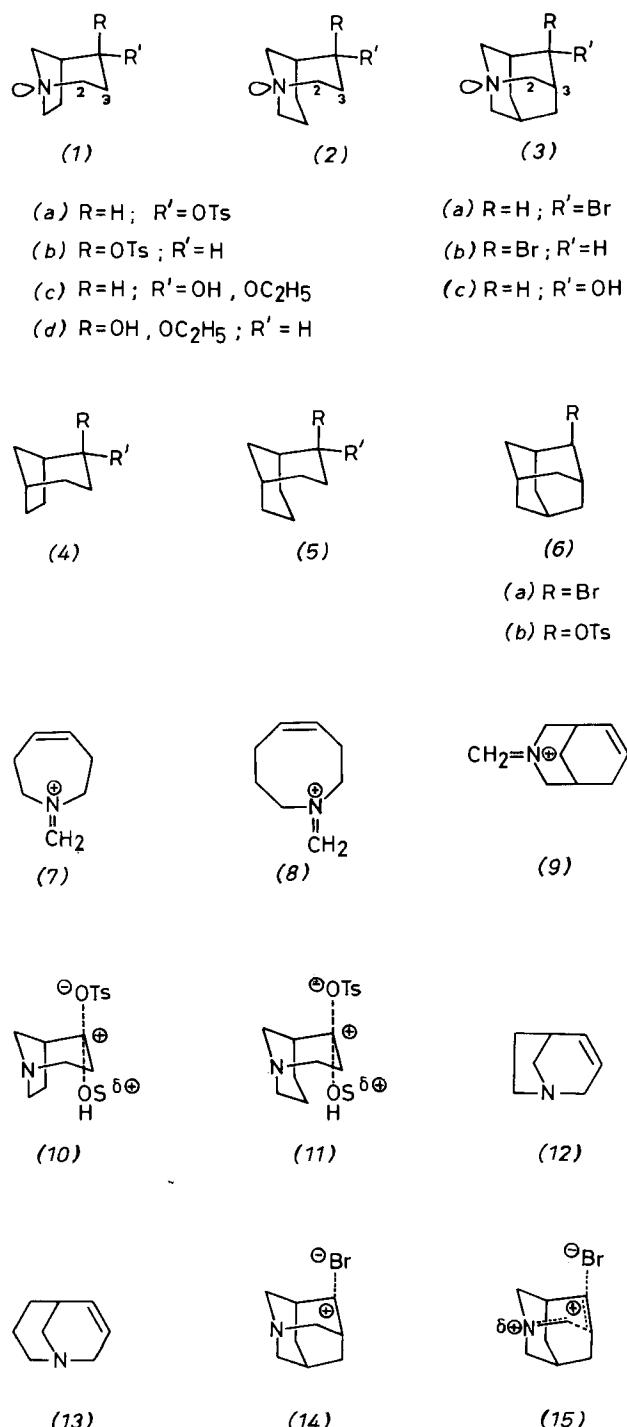


mit die Frage, auf welche Weise das Stickstoffatom die Ionisation des axialen Bromids (3b) zu (14) beschleunigt.



Wie die grundlegenden Arbeiten von Schleyer et al.^[6] gezeigt haben, ist die nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels bei der Ionisation sekundärer *p*-Toluolsulfonate (S_N2 mit Zwischenstufe) in hohem Maße von der sterischen Hinderung der Rückseite des Reaktionszentrums abhängig. Bei einfachen, acyclischen Tosylaten ist diese Hinderung gering, bei cyclischen deutlich ausgeprägter und beim 2-Adamantyl-*p*-toluolsulfonat (6b) bereits so groß, daß eine nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels nicht mehr nachweisbar ist^[7]. Diese Beteiligung dürfte daher auch bei der Ionisation des axialen 4-Brom-1-azaadamantans (3b) praktisch auszuschließen sein, jedoch nicht bei (1b) und (2b).

Da aber die positive Ladung am Reaktionszentrum durch nucleophile Solvation weitgehend auf das Lösungsmittel übertragen wird, ist der Elektronenmangel an C(4) in den Ionenpaaren (10) und (11) gering, so daß sich vor allem der ($-I$)-Effekt des Stickstoffatoms bemerkbar macht. Ist aber der Zutritt des Lösungsmittels gehindert, wie in (14), so breitet sich die positive Ladung im Molekül aus, besonders auf das Stickstoffatom, wenn dieses, wie in (15)^[8], mit dem kationischen Zentrum an C(4) über eine CC-Einfachbindung hyperkonjugiert ist^[9]. Dies gilt auch für die äquatorialen Epimere (1a), (2a) und (3a), bei welchen die nucleophile Solvation ebenfalls gehindert ist, die aber konzertiert fragmentieren können. Der Solvensausschluß löst somit einen reaktionsfördernden hyperkonjugativen oder frangomeren Effekt aus. Allerdings gelten die stereoelektronischen Voraussetzungen für CC-Hyperkonjugation weniger streng als für die konzertierte Fragmentierung, weniger auch als die üblichen Orbitalmodelle erwarten lassen.

Eingegangen am 30. April 1980 [Z 547]^{*}

- [1] „Äquatorial“ und „axial“ beziehen sich auf den Piperidinring.
- [2] Oder deren Folgeprodukte Formaldehyd und sekundäres Amin; vgl. C. A. Grob, W. Kunz, P. R. Marbet, Tetrahedron Lett. 1975, 2613; E. Kräuchi, Dissertation, Universität Basel 1977.
- [3] Vgl. die Übersicht: C. A. Grob, Angew. Chem. 81, 543 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 535 (1969).
- [4] Ungewöhnlich verhalten sich auch 6-*exo*-Amino-2-*exo*-norbornyl-*p*-toluolsulfonat (vgl. W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, Tetrahedron Lett. 1979, 1901) und 2-Chlor-2,3,3-trimethyl-1-butanol (vgl. W. Fischer, C. A. Grob, Helv. Chim. Acta 61, 2336 (1978)).
- [5] Wegen der Symmetrieebene existiert nur ein Isomer von (6).
- [6] T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 98, 7658 (1976); F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, ibid. 98, 7667 (1976).
- [7] Dieser sterischen Hinderung ist es wohl zuzuschreiben, daß (4b) und (5b) in 80% Ethanol ca. 500mal rascher reagieren als (6b).
- [8] Der besseren Übersicht wegen ist die Elektronenverschiebung nur in einer der gleichwertigen Brücken angedeutet.
- [9] C. A. Grob, Angew. Chem. 88, 621 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 569 (1976); W. Fischer, C. A. Grob, Helv. Chim. Acta 61, 1588 (1978); C. A. Grob, A. Waldner, ibid. 62, 1736 (1979); W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, Tetrahedron Lett. 1979, 1905.

Photoreaktionen von Stilben mit Coffein: Bekannte und neue Reaktionstypen^{**}

Von Gerd Kaupp und Heinz-Willi Grüter[†]

Der kinetische, spektroskopische und stereochemische Diradikalanalysen bei cyclovinlogen Additionen (oder Reversionen)^[1] ermöglicht eine gezielte Suche nach neuen Reaktionstypen. Es ist zu erwarten, daß sich Diradikale nicht nur durch Cycloadditionen (oder Cycloreversionen)^[1] und H-Wanderungen^[2], sondern auch durch Substituentenverschiebungen und Fragmentierungen unter Carbenbildung stabilisieren. Wir berichten über drei neue Reaktionstypen, die neben den üblichen [2 + 2]^[3] sowie [4 + 2]-Photocycloadditionen^[4] vorkommen und die sich wegen der $^1\text{H-NMR}$ -Leitsignale der Methylgruppen besonders leicht nachweisen lassen, wenn Coffein (2) elektronisch angeregtes Stilben (1*) abfängt. Die Produkte (3), (4) ([2 + 2]-Addition), (5) ([4 + 2]-Addition mit folgender Methylamin-Eliminierung), (6), (7)

[†] Prof. Dr. G. Kaupp, H.-W. Grüter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg i. Br. unterstützt. Dr. D. Hunkler danken wir für die NMR-Spektren.

und (8) entstehen im Verhältnis 28:6:3:43:10:10 (siehe Arbeitsvorschrift; Fp und NMR-Daten siehe Tabelle 1)^[5].

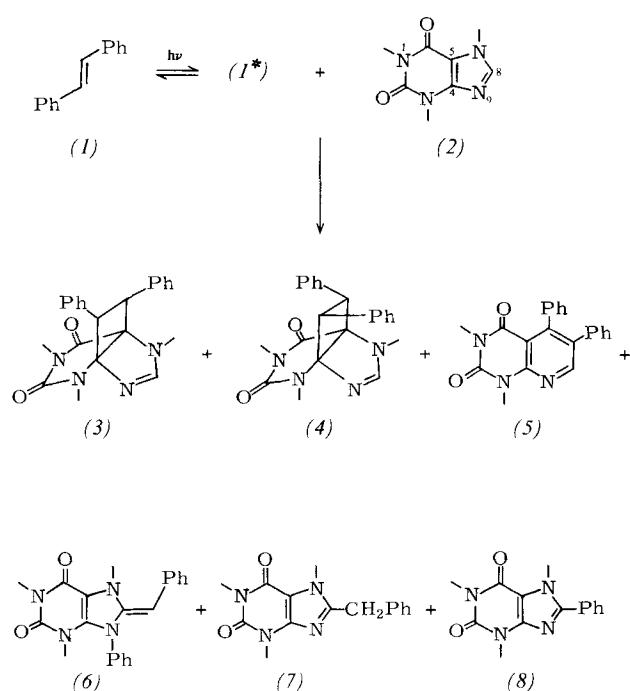


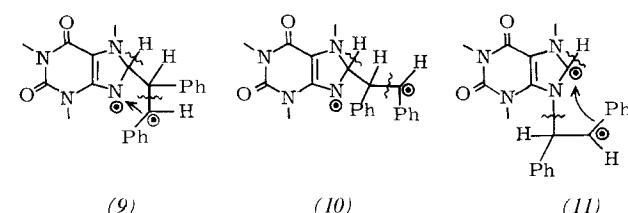
Tabelle 1. Schmelzpunkte und NMR-Daten der Verbindungen (3) bis (8) [5].

Verb.	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ [$^{13}\text{C-NMR}$] (CDCl_3 , δ , J [Hz])
(3) [a]	176.5-177.5	(250 MHz) 7.38-7.17 (10H, m), 7.02 (1H, s), 4.26 (1H, AB, J =10), 3.96 (1H, BA, J =10), 3.18 (3H, s), 3.16 (3H, s), 3.12 (3H, s); [163.4, 159.2 (d, J =195), 151.3, 136.8, 136.0, 129.0 (2C), 128.7 (2C), 128.4 (2C), 128.1, 127.8 (2C), 127.7, 84.6, 66.7, 57.6 (d, J =130), 52.6 (d, J =135), 30.3 (q, J =139), 29.3 (q, J =140), 27.5 (q, J =142)] [b]
(4) [a]	60-65 (Sintern)	(250 MHz) 7.46, 7.28 (10H, m), 7.19 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ =4), 4.35 (1H, AB, J =10), 4.21 (1H, BA, J =10), 3.37 (3H, s), 2.56 (3H, s), 2.45 (3H, s)
(5)	206	(60 MHz) 8.71 (1H, s), 7.6-7.0 (10H, m), 3.94 (3H, s), 3.55 (3H, s)
(6) [c]	80-82 (Sintern) 116-118	(250 MHz) 7.44 (1H, s), 7.42-7.22 (8H, m), 6.99-6.92 (2H, m), 3.61 (3H, s), 3.51 (3H, s), 3.44 (3H, s); [155.7 (q, J =2.5), 151.9 (Heptett, J =3), 151.0 (dq, J =12, 3.5), 148.8 (q, J =3), 138.8 (m), 135.6 (m), 135.3 (dt, J =155, 4.5), 129.1 (2C, m), 129.0 (2C, m), 128.9 (m), 128.8 (m), 128.5 (2C, m), 126.6 (2C, m), 107.7 (q, J =2.5), 32.3 (q, J =143), 30.0 (q, J =143), 28.0 (q, J =142.5)]
(7)	159-160	(250 MHz) 7.38-7.17 (5H, m), 4.18 (2H, s), 3.82 (3H, s), 3.61 (3H, s), 3.40 (3H, s) [d]
(8)	176-178 [e]	(90 MHz) 7.75-7.50 (5H, m), 4.06 (3H, s), 3.64 (3H, s), 3.44 (3H, s)

[a] Belichtung (λ =250; 290 nm) führt bei 293 K und 83 K zum raschen Zerfall in (1) und (2). [b] Ohne Auflösung der vorhandenen Fernkopplungen. [c] Beim Belichten entsteht photoreversibel das längerwellig absorbierende Z-Isomeren. [d] Übereinstimmende Literaturangaben in K. Bhushan, J. H. Lister, Aust. J. Chem. 29, 891 (1976). [e] Fp=176-178 °C (H. Goldner, G. Dietz, E. Carstens, Justus Liebigs Ann. Chem. 692, 134 (1966); 185 °C (F. Yoneda, T. Nagamatsu, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 1547; wir danken Prof. Yoneda für die Mitteilung seiner übereinstimmenden $^1\text{H-NMR}$ -Daten).

Die Bildung von (6) [substituierende Addition mit Phenylwanderung und Spaltung der Doppelbindung von (1)], (7) [substituierende Addition mit Spaltung der Doppelbindung von (1)] und (8) [intermolekularer Austausch von Vinylsubstituenten] ist bisher ohne Beispiel. Ihre Formulierung ist besonders einfach und übersichtlich, wenn man wie bei den Cycloadditionen^[11] zu (3), (4) (Primärangriff an C-4 oder C-

5)^[3] und (5) (Primärangriff an C-5 oder C-8)^[4] die primäre Entstehung von 1,4-Diradikalen (9), (10) bzw. (11) annimmt. Zur Produktbildung müssen dann die eingezeichneten Umlagerungen und Bindungsspaltungen ablaufen^[16].



Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß bisher unbekannte Reaktionstypen überwiegen und die Synthese interessanter Produkte wie etwa des oxidierbaren und acylierbaren (6) aus der seltenen Klasse der Endiamine ermöglichen, ohne daß bekannte Reaktionsweisen wie die Bildung von [4.3.2]Propellanten^[3] [(3) und (4)] völlig unterdrückt werden^[7]. Die neuen Reaktionstypen sind auf weitere Heterocyclen übertragbar. So führt die Photoreaktion von (1) mit Benzothiazol überwiegend zu 2-Benzyliden-3-phenylbenzothiazolin [analog (6)] und 2-(1,2-Diphenylethyl)benzothiazol (H-Wanderung) im Verhältnis 1:1^[7].

Arbeitsvorschrift

1.0 g (5.5 mmol) (1) und 10 g (2) werden in 150 ml Dichlormethan unter N_2 vier Tage mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) durch ein Solidexfilter ($\lambda > 300 \text{ nm}$)^[8] belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 100 ml heißem Benzol, filtriert das beim Abkühlen ausfallende unumgesetzte (2) ab, trennt den Mutterlaugenrückstand (2.3 g) durch préparative DC an 300 g SiO_2 zuerst mit Cyclohexan [400 mg *cis*-Stilben, 95 mg unverbrauchtes (1), 70 mg Stilbendimere^[2]] und anschließend mit Essigester. Es werden 350 mg (17%) (6), 230 mg (11%) (3) und 60 mg (4%) (7) isoliert (kristallin in Heptan bzw. Isopropanol). Nach wiederholter préparativer DC werden 60 mg (4%) (8) und 20 mg (1%) (5) erhalten (kristallin in Methanol). (4) (50 mg, 2.5%) wird durch préparative HPLC (Fertigsäule, Fa. Knauer, 25 cm Länge, 32 mm Durchmesser, 10 μm -LiChrosorb RP-18, 73% Methanol) gereinigt (kristallin in Heptan).

Eingegangen am 18. Januar,
in geänderter Fassung am 10. April 1980 [Z 545]

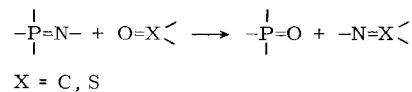
- [1] G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, Angew. Chem. 91, 232 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 215 (1979); G. Kaupp, ibid. 83, 361 (1971) bzw. 10, 340 (1971); Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844, zit. Lit.
- [2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/5a, S. 278ff., 360ff.; dort zahlreiche Beispiele.
- [3] G. Kaupp, M. Stark, Angew. Chem. 90, 803 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 758 (1978), zit. Lit.
- [4] G. Kaupp, H.-W. Grüter, Angew. Chem. 91, 943 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 881 (1979); Chem. Ber. 113, 1458 (1980), zit. Lit.
- [5] Alle Produkte ergeben korrekte Elementaranalysen; die UV-Spektren sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. Weitere durch HPLC nachweisbare Produkte entstehen in Ausbeuten <1% und wurden nicht weiter untersucht.
- [6] Bei den Zerfallsreaktionen treten vermutlich die stöchiometrisch geforderten Carbenfragmente auf; zur Reaktionsweise von (9) vgl. die Umwandlung eines Carbens in ein 1,3-Diradikal (M. S. Platz, J. Am. Chem. Soc. 101, 3398 (1979)).
- [7] G. Kaupp, H.-W. Grüter, Vortrag auf der Chemiedozententagung in Erlangen, 24.-28. März 1980 und Vortrag auf dem VIII. IUPAC-Symposium on Photochemistry in Seefeld (Österreich), 13.-19. Juli 1980

[8] Bei selektiverer Belichtung ($\lambda > 315$ nm) entstehen dieselben Produkte, jedoch wird die Reaktion behindert, weil der Gehalt an *cis*-Stilben [im Photo-gleichgewicht mit (1)] ansteigt.

(R₂NPO)₃: Ein neuartiger Heterocyclus mit λ³-Phosphor durch Trimerisierung eines Aminooxophosphans^[]**

Von *Edgar Niecke, Hans Zorn, Bernt Krebs und
Gerald Henkel* [**]

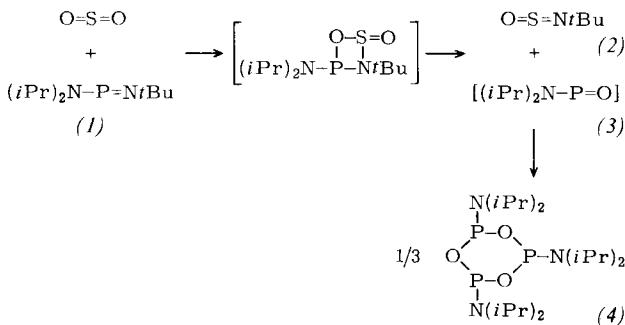
Die auf Staudinger zurückgehende Iminophosphoran/Carbonyl-Reaktion^[1] bzw. ihre Sulfinyl-Variante^[1] hat Bedeutung für das Knüpfen von Stickstoff-Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Schwefel-Doppelbindungen.



Bei Iminophosphanen bietet diese Reaktion hingegen eine Möglichkeit zur Erzeugung von Phosphor-Verbindungen mit $p_{\pi}(P)-p_{\pi}(O)$ -Bindung, einem Verbindungstyp, der im Zusammenhang mit Untersuchungen an hochreaktiven Spezies mit Element-Element-Mehrfachbindungen zunehmend interessiert^[2].

Wir berichten hier über eine Pseudo-Wittig-Reaktion des Iminophosphans (1), die zum bisher unbekannten 1,3,5-Trioxa-2 λ^3 ,4 λ^3 ,6 λ^3 -triphosphorin-System führt.

Diisopropylamino-*tert*-butyliminophosphan (1) reagiert bereits bei -25°C mit Schwefeldioxid^[3] zu *tert*-Butylimino-schwefeloxid (2) sowie einem Produkt der Zusammensetzung „ R_2NPO “, das sich als Trimer (4) des Aminooxophosphans (Phosphinidenoxids) (3) erwies.



Wir vermuten, daß im Primärschritt der Reaktion ein [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt gebildet wird, das zu (2) und kinetisch labilem (3) zerfällt. (3) stabilisiert sich unter koordinativer Absättigung am Phosphor zum Trioxatriphosphorin (4) – eine Reaktion, die formal mit der beobachteten Cyclisierung im isoelektronischen XSN-System ($3\text{XSN} \rightarrow (\text{XSN})_3^{[4]}$) zu vergleichen ist.

Der Phosphor-Sauerstoff-Heterocyclus (4) ist ein farbloser, kristalliner, gegenüber Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff empfindlicher Feststoff ($F_p = 109^\circ\text{C}$). Zusammensetzung und Konstitution sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum^[5] und NMR-Daten sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert (Abb. 1).

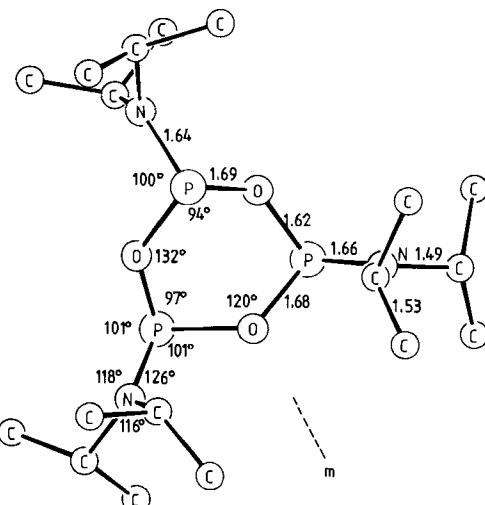


Abb. 1. $\text{P}_3\text{O}_9[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_3$ (4) im Kristall mit mittleren Bindungslängen [\AA] und -winkel (σ ca. 0.012 \AA bzw. ca. 1.0°). (4) kristallisiert monoklin. Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $a = 10.092(4)$, $b = 36.848(15)$, $c = 7.484(3)$ \AA , $\beta = 106.54(3)^\circ$, $Z = 4$ (bei -133°C).

Das ^3P - ^1H -NMR-Spektrum (30proz. Lösung in C_6D_6 ; H_3PO_4 ext.; 25 °C) weist auf die bevorzugte Population von nur einem Isomer (>98%)^[6] mit zwei Arten stereochemisch unterschiedlicher Phosphoratome hin ($\delta\text{A} = 140.3$, $\delta\text{B}_2 = 131.3$, $^2J_{\text{PA},\text{PB}} = 13.5$ Hz), deren Signale im gleichen Bereich wie die der 2-Amino-1,3,2-dioxaphosphorinane liegen^[7]. In Einklang mit dem ^3P -NMR-Spektrum zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (30proz. Lösung in CH_2Cl_2 ; TMS int.; 25 °C) jeweils zwei Multipletts (2:1) für die Methyl- und Methinprotonen: $\delta = 1.21$ ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.59 ($|^3J_{\text{HP}_\text{B}} + ^5J_{\text{HP}_\text{B}}| = 10.8$ Hz [$\text{P}_\text{B}(\text{CHMe}_2)_2$]), 1.24 ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.83 ($^3J_{\text{HP}_\text{A}} = 11.5$ Hz [$\text{P}_\text{A}(\text{CHMe}_2)_2$]).

Der Heterocyclus (4) hat im Festkörper in guter Näherung C_s -Symmetrie. Die sterisch einheitlichen Moleküle sind in der Elementarzelle fehlgeordnet. Überraschend ist die fast ideale Bootkonformation des Heterocyclus im Kristall, wobei der transanulare P...O-Abstand (3.01 Å) zwischen Ringatomen in der Spiegelebene des Moleküls möglicherweise als Indiz für eine 1,4-Dipol-Dipol-Wechselwirkung angesehen werden kann. Die Liganden nehmen die äquatoriale Position an den Phosphoratomen ein, in der sowohl eine 1,3-Abstößung der Liganden minimiert als auch eine effektivere $p_{\pi}(N)-d_{\pi}(P)$ -Wechselwirkung erreicht wird. Der Elektronentransfer vom Stickstoff zum Phosphor äußert sich in den relativ kurzen P—N-Bindungen (1.64 und 1.66 Å) wie auch in der planaren Anordnung der Liganden an den Stickstoffatomen.

Das Moleköl (3) kann durch Komplexbildung abgefangen werden^[8].

Arbeitsvorschrift

Unter N_2 werden bei $-25^\circ C$ in eine Lösung von 9.5 g (47 mmol) (1) in 15 ml Ether etwa 180 mmol mit $CaCl_2$ getrocknetes SO_2 eingeleitet. Sofort nach dem Einleiten wird unter weiterer Kühlung überschüssiges SO_2 abgezogen. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel sowie entstandenes (2) werden abgezogen, und

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. H. Zorn
Fakultät für Chemie der Universität
Bartfelsch 86-88, D-4800 Bielefeld 1

Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] 18. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. T. Wirthlin, Varian AG, Zug/Schweiz, für die NMR-Messungen. – 17. Mitteilung: E. Niecke, D.-A. Wildbredt, Chem. Ber. 113, 1549 (1980).