

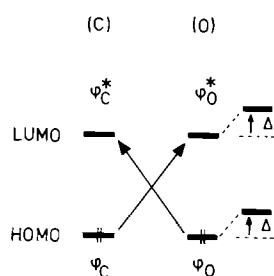
**Direkte und inverse
Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen in der
1,2-Addition von Singulett-Carbenen an Olefine^[**]**

Von Wolfgang W. Schoeller^[*]

Professor Josef Goubeau zum 80. Geburtstag gewidmet

Bisher wurde allgemein angenommen, daß die Selektivität eines Singulett-Carbens bei Additionen an Olefine mit steigender Reaktivität abnimmt^[1]. So gilt beispielsweise für die Selektivität der Dihalogencarbene: $\text{CF}_2 > \text{CCl}_2 > \text{CBr}_2$; die Reaktivität dieser Spezies steigt in umgekehrter Reihenfolge.

Entgegen dieser Vorstellung zeigen wir, daß die Selektivität von Carbenen CL_2 ($L = \text{Halogen}, \text{OCH}_3$ etc.) mit steigender Reaktivität zunehmen kann (inverse Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung^[2]).



Schema 1.

Nach dem Grenzorbital-Modell^[3] gilt für die Wechselwirkung zwischen einem Carben (C) und einem Olefin (O) (Schema 1) folgende Beziehung:

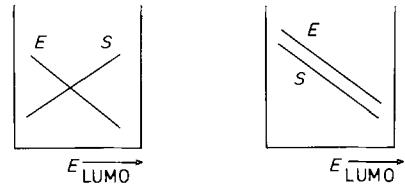
$$E = \frac{\beta^2 \varphi_O \varphi_C^*}{E \varphi_C^* - (E \varphi_O + \Delta)} + \frac{\beta^2 \varphi_C \varphi_O^*}{(E \varphi_O + \Delta) - E \varphi_C} \quad (\text{a})$$

wobei E , bestimmt durch eine wechselseitige Übertragung von Elektronenladung aus den Grenzorbitalen HOMO und LUMO, proportional zum Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion ist. Eine bei Variation des Olefins O (O_1, O_2, \dots, O_i) verursachte Reaktivitätsänderung ($\lg k_1, \lg k_2, \dots, \lg k_i$) entspricht somit einer Veränderung der Wechselwirkungsenergie E . Unterscheiden sich die Afsangolefine O_i nur geringfügig in ihren elektronischen Eigenschaften (z. B. durch verschiedene Alkylsubstitution am π -System), so werden die Grenzorbitale von O_i nach der HMO-Störungstheorie^[4] um den Betrag $\Delta^{[5]}$ energetisch angehoben oder gesenkt, und es folgt für die Selektivität:

$$S = \frac{\partial E}{\partial \Delta} = \frac{\beta^2 \varphi_O \varphi_C^*}{[E \varphi_C^* - (E \varphi_O + \Delta)]^2} - \frac{\beta^2 \varphi_C \varphi_O^*}{[(E \varphi_O + \Delta) - E \varphi_C]^2} \quad (\text{b})$$

Reaktivität nach Gl. (a) und Selektivität nach Gl. (b) hängen somit *differentiell* zusammen.

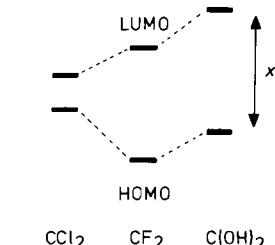
Für eine Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung lassen sich die folgenden Grenzfälle ($S > 0$) unterscheiden:



Schema 2.

Klasse I Klasse II

Klasse I: Zunahme der Selektivität und Abnahme der Reaktivität bei Anhebung der Energie des LUMOs vom Carben; dies entspricht dem klassischen Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip (RSP)^[2] (direktes RSP). Für die Halogencarbene ($L = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) nimmt der Energieunterschied zwischen den Grenzorbitalen $X(E_{\text{LUMO(C)}} - E_{\text{HOMO(C)}})$ ab (ungünstiger werdende $C_{2p}-\text{L}_{np}$ -Überlappung, $n = 2, 3, 4$), d. h. CCl_2 ist in Bezug auf CF_2 sowohl elektrophil als auch nucleophil reaktiver^[6].



Schema 3.

$\text{CCl}_2 \quad \text{CF}_2 \quad \text{Cl}(\text{OH})_2$

Somit nimmt die Reaktivität nach Gl. (a) zu und die Selektivität nach Gl. (b) ab. Ähnliche Überlegungen gelten für den Bereich $S < 0$ (nucleophile Carbene).

Für die Halogencarbene wurden deren Selektivitäten^[1] gegen die entsprechenden LUMO-Energien^[7] aufgetragen (Abb. 1).

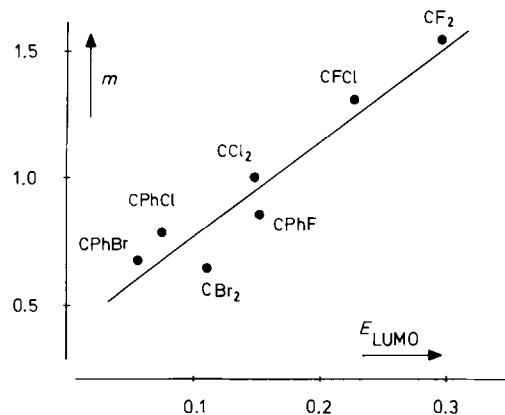


Abb. 1. Relative Selektivitäten (in Bezug auf CCl_2 unter Standardbedingungen^[1]) m der Halogencarbene in Abhängigkeit von ihren LUMO-Energien (in β).

Mit steigender LUMO-Energie nimmt die Selektivität der Carbene zu. Demnach folgen die Halogencarbene dem direkten RSP, in Übereinstimmung mit der Vorstellung^[1], daß die Selektivität mit zunehmender Resonanzstabilisierung ($\text{CBr}_2 < \text{CCl}_2 < \text{CF}_2$) ansteigt.

Klasse II: Abnahme der Reaktivität und gleichzeitig Abnahme der Selektivität (inverses RSP) mit steigender LUMO-Energie des Carbens. Stammen die Liganden am Carbenkohlenstoff ($L = \text{F}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2$) aus der zweiten Reihe des Periodensystems, so bleibt der HOMO-LUMO-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

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

Energieunterschied X in erster Näherung konstant (gleichbleibende C_{2p} - L_{2p} -Überlappung). Mit wachsender LUMO-Energie des Carbens^[3] nimmt daher die elektrophile Reaktivität ab und die nucleophile zu. $C(OCH_3)_2$ reagiert im Gegensatz zum CF_2 nucleophil^[8a]. Gleichzeitig nimmt die Selektivität nucleophiler Carbene in der Liganden-Reihenfolge $L = OCH_3 < N(CH_3)_2$ zu^[8].

Die Untersuchungen zeigen also, daß sich auf der Grundlage einer differentiellen Formulierung^[9] des Grenzorbital-Modells die Carbene in zwei Klassen einteilen lassen, deren Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung entweder einem direkten oder einem inversen Zusammenhang gehorcht. Dieses für Carbene abgeleitete Konzept gilt allgemein für Grenzorbital-kontrollierte Reaktionen, z. B. Cycloadditionen und Radikalreaktionen^[9].

Eingegangen am 17. Februar 1981,
in geänderter Fassung am 23. März 1981 [Z 811]

- [1] W. Kirmse: Carbone Chemistry, Academic Press, New York 1971; R. A. Moss in M. Jones, Jr.: Carbenes, Vol. I, Wiley, New York 1973.
- [2] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [3] W. W. Schoeller, Tetrahedron Lett. 1980, 1505; siehe auch W. W. Schoeller, U. H. Brinker, Z. Naturforsch. B 35, 475 (1980).
- [4] E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [5] Die Änderung der Grenzorbitalenergien im Olefin ist klein gegenüber den absoluten HOMO-LUMO-Differenzen. Dies läßt sich aus den experimentell bestimmten Orbitalenergien abschätzen (siehe auch [6]).
- [6] Abgeschätzt nach J. S. Shapiro, F. P. Lossing, J. Phys. Chem. 72, 1552 (1968); D. E. Milligan, M. E. Jacon, J. Chem. Phys. 47, 703 (1967), zit. Lit. Im Vergleich mit CF_2 wird in CCl_4 das HOMO stärker angehoben als das LUMO gesenkt.
- [7] Berechnet nach der HMO-Theorie unter Verwendung von Standardparametern für die Heteroatome. A. Streitwieser, Jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York 1961.
- [8] a) R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith, Chem. Ber. 110, 23 (1977); K. Steinbach, Dissertation, Universität Marburg 1974. Professor R. W. Hoffmann danke ich für den Hinweis auf diese Ergebnisse; b) MNDO-Rechnungen stimmen mit diesem Sachverhalt überein. Für die Reaktion der Carbene (σ^2 -Konfiguration) CF_2 , $C(OH)_2$, $C(NH_2)_2$ und CCl_4 mit den Substraten Ethylen (1,1-Dihydroxyethylen, 1,1-Difluorethylen) ergeben sich die Energiebarrieren (in kcal/mol für die total bestimmten Energiehyperflächen) 21.9 (17.4, 21.7); 24.5 (28.6, 21.0); 21.4 (27.2, 14.6); 12.5 (8.2, 15.8).
- [9] Faßt man E in Gl. (a) als totales Differential auf, so läßt sich eine allgemeingültige Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung herleiten; W. W. Schoeller, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

Olefinadditionen an 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazin-6-on^[**]

Von Manfred Christl, Ulrike Lanzendörfer und
Silke Freund^[†]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

1977 stellten Steglich et al.^[11] erstmals 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazin-6-on (1) her und setzten es mit 1-Diethylaminopropin und mit Dehydrobenzol um. Dabei folgt der Diels-Alder-Addition eine Cycloreversion unter Stickstoffabspaltung und α -Pyronbildung. Wir berichten über Reaktionen von Olefinen mit (1), die es ermöglichen, gleichzeitig eine Benzoyl- und eine Phenylketenygruppe an eine CC-Doppelbindung zu addieren.

In etherischem Benzvalen (2), einem Olefin hoher Aktivität in Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronen-

bedarf^[2], wandelt sich suspendiertes (1) bei 20 °C innerhalb von 24 h in das mit 75% Ausbeute isolierte tetracyclische Diketon (6) um. Wahrscheinlich bildet das Primäradukt (3) in einer [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversion unter Stickstoffabspaltung und Lösung der Lactonbindung (4-Benzoyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl)phenylketen (4). In einer neutralen Cycloaddition lagert sich dann die elektrophile Kettenfunktion intramolekular an das nucleophile Bicyclo[1.1.0]butan-System, woraus schließlich der Tetracyclus (6) resultiert, möglicherweise über das Zwitterion (5). Für die Strukturzuordnung von (6) ist das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) entscheidend: Die direkten ^{13}C -H-Kopplungskonstanten zeigen, daß fünf der sechs CH-Gruppen Cyclopropaneinheiten angehören, die sechste aber einem Cyclopentan.

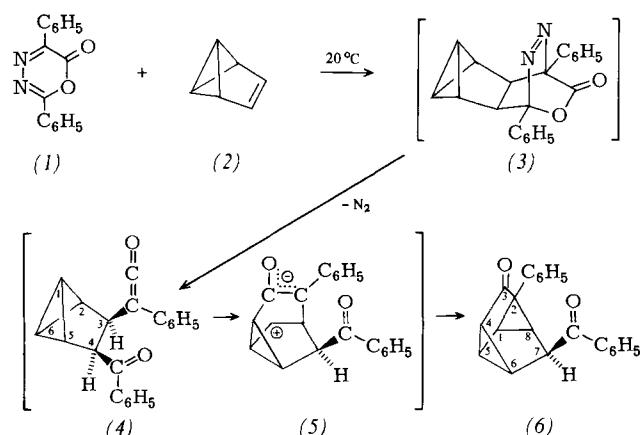


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen [NMR-Spektren in $CDCl_3$, bei (9) $(CF_3)_2CO \cdot 1.5 D_2O$, δ -Werte; IR-Spektren in KBr].

(6), $F_p = 140-142^\circ C$; IR: 1700 (3-C=O), 1670 cm^{-1} (Benzoyl-C=O); 1H -NMR: 1.93 (dd, 4-H, $J_{4,5} = 5.7$ Hz, $J_{4,6} = 9.0$ Hz), 2.1-2.4 (m, 6-H, 8-H), 2.61 (dt, 5-H, $J_{5,6} = J_{1,5} = 5.1$ Hz), 2.88 (dd, 1-H, $J_{1,8} = 5.7$ Hz), 4.58 (t, 7-H, $J_{6,7} = J_{7,8} = 4.1$ Hz), 7.30 (s, 2-C ₆ H ₅), 7.3-7.7 und 7.9-8.2 (jeweils m, 3 H und 2 H, Benzoyl-C ₆ H ₅); ^{13}C -NMR: 25.9, 30.2, 32.6, 34.1, 40.6 (jeweils d, 185, 179, 183, 176, 173 Hz, C-1, C-4, C-5, C-6, C-8), 43.7 (s, C-2), 46.7 (d, 131 Hz, C-7), 198.1, 204.9 (jeweils s, C-3, Benzoyl-CO), C ₆ H ₅ : 127.2, 133.3 (jeweils d, C-4, C-4'), 128.3 (Doppelbande), 128.8, 129.7 (jeweils d, C-2, C-3, C-2', C-3'); 135.3, 136.9 (jeweils s, C-1, C-1')
(9), $F_p = 201-203^\circ C$; IR: 1755 cm^{-1} (C=O); 1H -NMR: 0.39 (br. d, 7-H _{anti} , $J_{1,7} \approx 10$ Hz), 1.00 (br. d, 7-H _{anti}), 1.5-2.0 (m, 2 \times 5-H, 2 \times 6-H), 2.44 (br. s, 4-H), 2.97 (br. d, 3-H, $J_{3,8} = 7.0$ Hz), 3.00 (br. s, 1-H), 4.28 (d, 8-H), 7.0-7.8 (m, 2 C ₆ H ₅)
(10), $F_p = 210^\circ C$; IR: 1750 cm^{-1} (C=O)
(11), $F_p = 153-155^\circ C$; IR: 1740 (Ester-C=O), 1674 cm^{-1} (Benzoyl-C=O); 1H -NMR: 1.58 (dq, 7-H _{anti} , $J_{1,7} = 8.7$ Hz, $J_{1,7\text{ anti}} \approx J_{3,7\text{ anti}} \approx J_{3,7\text{ anti}} \approx 1.8$ Hz), 1.78 (br. d, 7-H _{syn}), 2.77 (m, 4-H), 3.07 (m, 1-H), 3.10 (ddd, 3-H, $J_{3,8} = 11.4$ Hz, $J_{2,3} = 4.5$ Hz), 3.33 (dd, 2-H, $J_{1,2} = 3.3$ Hz), 3.50 (d, 8-H), 3.67 (s, OCH ₃), 5.72 (dd, 5-H, $J_{5,6} = 5.4$ Hz, $J_{4,5} = 3.0$ Hz), 6.45 (dd, 6-H, $J_{1,6} = 3.0$ Hz), 6.9-7.6 (m, 2 C ₆ H ₅)
(12), $F_p = 195-196^\circ C$; IR: 1754 cm^{-1} (C=O)

Norbornen (7) reagiert erst in siedendem Tetrachlormethan mit (1). Im Gegensatz zur Addition von (2) ist hier die Ketenzwischenstufe mit Benzoylfunktion (8) intermediär durch IR-Banden der Lösung bei 2100 und 1680 cm^{-1} nachweisbar, jedoch nach 10 h Reaktionszeit wieder vollständig verschwunden. Dann isoliert man mit 35% Ausbeute das Enollacton (9), das vermutlich durch Enolisierung und intramolekulare Addition der Enolhydroxygruppe an die Kettenfunktion aus (8) hervorgeht. Dieser

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. U. Lanzendörfer, Dipl.-Chem. S. Freund
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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