

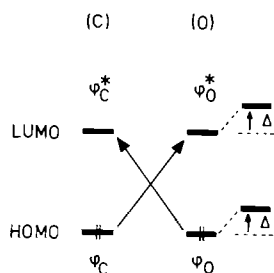
# Direkte und inverse Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen in der 1,2-Addition von Singulett-Carbenen an Olefine<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfgang W. Schoeller<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. 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  $\text{CL}_2$  (L = Halogen,  $\text{OCH}_3$  etc.) mit steigender Reaktivität zunehmen kann (inverse Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung<sup>[2]</sup>).



Schema 1.

Nach dem Grenzorbital-Modell<sup>[3]</sup> 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 ( $\text{O}_1, \text{O}_2, \dots, \text{O}_i$ ) verursachte Reaktivitätsänderung ( $\lg k_1, \lg k_2, \dots, \lg k_i$ ) entspricht somit einer Veränderung der Wechselwirkungsenergie  $E$ . Unterscheiden sich die Abfangolefine  $\text{O}_i$  nur geringfügig in ihren elektronischen Eigenschaften (z. B. durch verschiedene Alkylsubstitution am  $\pi$ -System), so werden die Grenzorbitale von  $\text{O}_i$  nach der HMO-Störungstheorie<sup>[4]</sup> um den Betrag  $\Delta$ <sup>[5]</sup> energetisch angehoben oder gesenkt, und es folgt für die Selektivität:

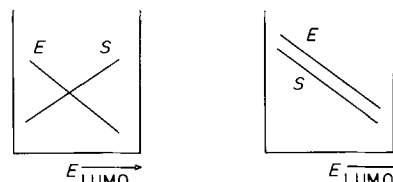
$$S \equiv \frac{\partial E}{\partial \Delta} = \frac{\beta^2 \varphi_O \varphi_C}{[E \varphi_C - (E \varphi_O + \Delta)]^2} - \frac{\beta^2 \varphi_C \varphi_O}{[(E \varphi_O + \Delta) - E \varphi_C]^2} \quad (\text{b})$$

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:

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. W. Schoeller  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 86 40, D-4800 Bielefeld

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

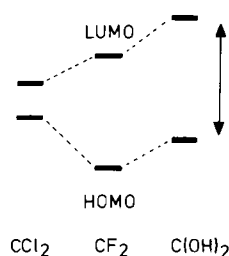


Schema 2.

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)<sup>[2]</sup> (direktes RSP). Für die Halogencarbene (L = F, Cl, Br) nimmt der Energieunterschied zwischen den Grenzorbitalen  $X(E_{\text{LUMO}(\text{C})} - E_{\text{HOMO}(\text{C})})$  ab (ungünstiger werdende  $\text{C}_{2p}-\text{L}_{np}$ -Überlappung,  $n=2, 3, 4$ ), d. h.  $\text{CCl}_2$  ist in Bezug auf  $\text{CF}_2$  sowohl elektrophil als auch nucleophil reaktiver<sup>[6]</sup>.



Schema 3.

$\text{CCl}_2$   $\text{CF}_2$   $\text{C(OH)}_2$

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<sup>[1]</sup> gegen die entsprechenden LUMO-Energien<sup>[7]</sup> aufgetragen (Abb. 1).

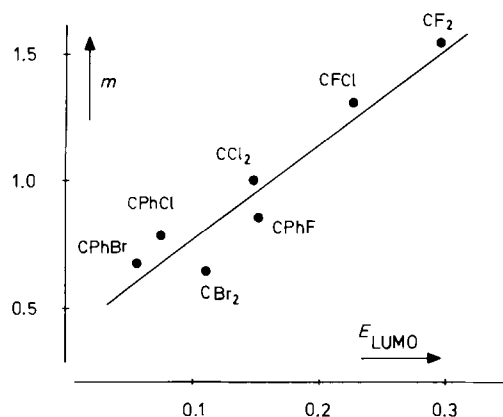


Abb. 1. Relative Selektivitäten (in Bezug auf  $\text{CCl}_2$  unter Standardbedingungen [1])  $m$  der Halogencarbene in Abhängigkeit von ihren LUMO-Energien (in  $\beta$ ).

Mit steigender LUMO-Energie nimmt die Selektivität der Carbene zu. Demnach folgen die Halogencarbene dem direkten RSP, in Übereinstimmung mit der Vorstellung<sup>[1]</sup>, 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 = F,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ) aus der zweiten Reihe des Periodensystems, so bleibt der HOMO-LUMO-

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

Die Untersuchungen zeigen also, daß sich auf der Grundlage einer differentiellen Formulierung<sup>[9]</sup> 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<sup>[9]</sup>.

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

- [1] W. Kirmse: Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1971; R. A. Moss in M. Jones, Jr.: Carbenes, Vol. 1, 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. Jacox, J. Chem. Phys. 47, 703 (1967), zit. Lit. Im Vergleich mit  $CF_2$  wird in  $CCl_2$  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 ( $\sigma^2$ -Konfiguration)  $CF_2$ ,  $C(OH)_2$ ,  $C(NH_2)_2$  und  $CCl_2$  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<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Christl, Ulrike Lanzendörfer und  
Silke Freund<sup>[\*]</sup>

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

1977 stellten Steglich et al.<sup>[1]</sup> 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  $\alpha$ -Pyronbildung. Wir berichten über Reaktionen von Olefinen mit (**1**), die es ermöglichen, gleichzeitig eine Benzoyl- und eine Phenylketenylgruppe an eine CC-Doppelbindung zu addieren.

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

bedarf<sup>[2]</sup>, wandelt sich suspendiertes (**1**) bei 20 °C innerhalb von 24 h in das mit 75% Ausbeute isolierte tetracyclische Diketon (**6**) um. Wahrscheinlich bildet das Primäraddukt (**3**) in einer  $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion unter Stickstoffabspaltung und Lösung der Lactonbindung (4-Benzoyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-3-yl)phenylketen (**4**). In einer neuartigen Cycloaddition lagert sich dann die elektrophile Ketenfunktion 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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) entscheidend: Die direkten <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten zeigen, daß fünf der sechs CH-Gruppen Cyclopropaneinheiten angehören, die sechste aber einem Cyclopentan.

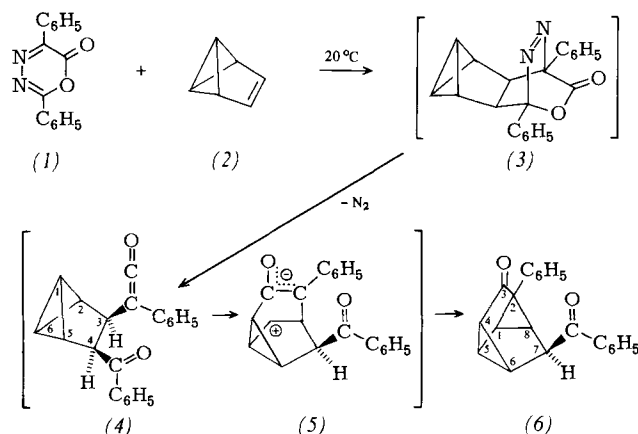


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen [NMR-Spektren in  $CDCl_3$ , bei (9)  $(CF_3)_2CO \cdot 1.5 D_2O$ ,  $\delta$ -Werte; IR-Spektren in KBr].

(6), Fp = 140–142 °C; IR: 1700 (3-C=O), 1670 $cm^{-1}$ (Benzoyl-C=O); <sup>1</sup> H-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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.3–7.7 und 7.9–8.2 (jeweils m, 3-H und 2-H, Benzoyl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); <sup>13</sup> 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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 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), Fp = 201–203 °C; IR: 1755 $cm^{-1}$ (C=O); <sup>1</sup> H-NMR: 0.39 (br. d, 7-H <sub>syn</sub> , $J_{7,7'} \approx 10$ Hz), 1.00 (br. d, 7-H <sub>anti</sub> ), 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, $J_{5,8} = 7.0$ Hz), 3.00 (br. s, 1-H), 4.28 (d, 8-H), 7.0–7.8 (m, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(10), Fp = 210 °C; IR: 1750 $cm^{-1}$ (C=O)
(11), Fp = 153–155 °C; IR: 1740 (Ester-C=O), 1674 $cm^{-1}$ (Benzoyl-C=O); <sup>1</sup> H-NMR: 1.58 (dq, 7-H <sub>anti</sub> , $J_{7,7'} = 8.7$ Hz, $J_{1,7' anti} \approx J_{3,7' anti} \approx J_{4,7' anti} \approx 1.8$ Hz), 1.78 (br. d, 7-H <sub>syn</sub> ), 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 <sub>3</sub> ), 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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(12), Fp = 195–196 °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 Ketenfunktion 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.