

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. 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. 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.^[1] erstmals 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazin-6-on (1) her und setzten es mit 1-Diethylamino-propin 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 Phenylketenylgruppe 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 Primäradikat (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 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 ^{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.

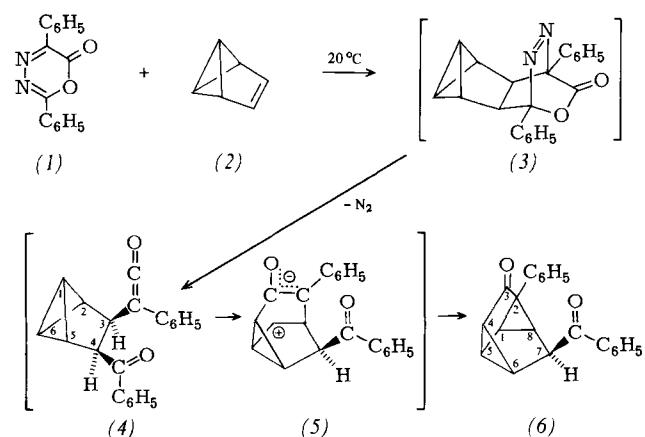


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen [NMR-Spektren in $CDCl_3$, bei (9) $(CF_3)_2CO \cdot 1.5 D_2O$, δ -Werte; IR-Spektren in KBr].

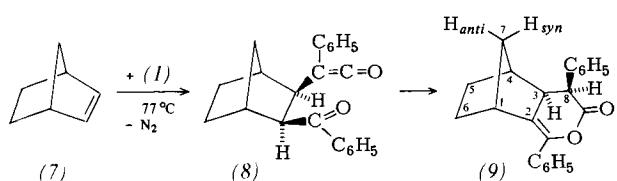
- (6), $F_p = 140-142^\circ C$; IR: 1700 (3-C=O), 1670 cm^{-1} (Benzoyl-C=O); 1H -NMR: 1.93 (dd, 4-H, $J_{4,5} = 5.7$ Hz, $J_{4,6} = 9.0$ Hz), 2.1-2.4 (m, 6-H, 8-H), 2.61 (dt, 5-H, $J_{5,6} = J_{1,5} = 5.1$ Hz), 2.88 (dd, 1-H, $J_{1,8} = 5.7$ Hz), 4.58 (t, 7-H, $J_{6,7} = J_{7,8} = 4.1$ Hz), 7.30 (s, 2-C₆H₅), 7.3-7.7 und 7.9-8.2 (jeweils m, 3 H und 2 H, Benzoyl-C₆H₅); ^{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), C₆H₅: 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, 2C₆H₅)
- (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, OCH₃), 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, 2C₆H₅)
- (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 Ketenfunktion aus (8) hervorgeht. Dieser

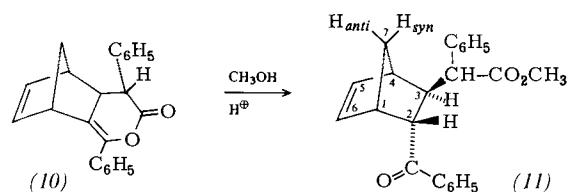
[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. U. Lanzendörfer, Dipl.-Chem. S. Freund
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

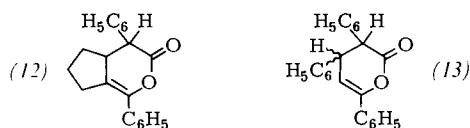
langsame Prozeß kommt zum Zuge, weil das überbrückte Cyclopentan in (8) weit weniger nucleophil ist als das Bicyclo[1.1.0]butan in (4).



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (9) (Tabelle 1) liefert Argumente für die Konfiguration an C-3 und C-8. Weil $J_{3,4}$ nicht aufgelöst ist, sollte 3-H *endo*-ständig sein, was den erwarteten *exo*-Angriff von (1) auf (7) anzeigt. Die große Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden 7-H-Atome röhrt daher, daß 7-H_{syn} in den Abschirmungsbereich der 8-Phenylgruppe gelangt, womit deren *exo*-Anordnung naheliegt.



Aus (1) und Norbornadien in Tetrachlormethan ist nach 4 d bei 45–50°C (10) mit 43% Ausbeute erhältlich. Seine Umsetzung mit Methanol unter Schwefelsäurekatalyse führt zur Öffnung des Lactonrings. In (11) (73% Ausbeute) zeigen die Kopplungskonstanten von 2-H und 3-H im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, daß die Benzoylfunktion die *endo*- und die Phenylsigsäureestergruppe die *exo*-Position einnehmen. Die Stereochemie an C-3 beweist die *exo*-Addition von (1) an Norbornadien.



Cyclopenten ergibt mit (1) in Tetrachlormethan nach 10 d bei 100°C im Autoklaven nur noch 4% des Enollactons (12). Immerhin mit 24% Ausbeute entstehen die beiden diastereomeren Dihydrotriphenyl- α -pyrone (13), wenn (1) und Styrol in Tetrachlorethen 24 h auf 121°C erhitzt werden. Den Strukturbeweis erbrachte hier der Vergleich mit den authentischen^[3] Substanzen (13). Somit verläuft die Addition von (1) an Styrol ebenso wie jene an 1-Diethylaminopropin^[1] regioselektiv.

Eingegangen am 25. November 1980 [Z 812]

Valenzisomerisierung eines Imino(methylen)phosphorans zu einem 1,2 λ^3 -Azaphosphoridin: Eine neuartige Umlagerung im Phosphorsystem^[**]

Von Edgar Niecke, Anette Seyer und
Dirk-Andreas Wildbrett^[1]

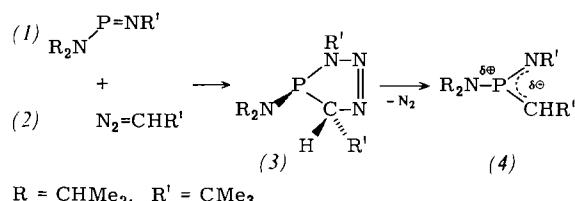
Professor Marianne Baudler zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Phosphorverbindungen vom Ylid- (A)^[1] und vom Dreiring-Typ (B)^[2] haben in jüngster Zeit als wertvolle Synthesebausteine sowie aufgrund ihrer ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse starke Beachtung gefunden.

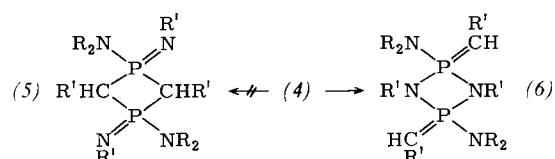


Nachdem wir kürzlich beide Verbindungsklassen aus isoelektronischen Vorstufen erzeugen konnten^[3], berichten wir hier über eine Valenzisomerisierung eines Imino(methylen)phosphorans (A) zu einem 1,2 λ^3 -Azaphosphoridin (B), X = N—, Y = C^[18].

Diisopropylamino(*tert*-butylimino)phosphan (1) reagiert mit 1-Diazo-2,2-dimethylpropan (2) zum kristallinen [2+3]-Cycloaddukt (3). Die bei 40°C einsetzende N_2 -Eliminierung des λ^3 -Triazaphospholins (3) führt zum Imino(methylen)phosphoran (4), das durch Blitzdestillation in reiner Form zugänglich ist.



Nebenprodukt der Reaktion ist das Cycloaddukt (6), das auch aus gealterten Proben von (4) isoliert werden kann. Die bisher bei kinetisch labilen Imino(methylen)phosphoranan beobachtete Bildung von Diphosphetanen (5)^[4] findet hier nicht statt; aufgrund sterischer Effekte ist die [2+2]-Cycloaddition zum Diazadiphosphetidin-System (6) begünstigt.



Überraschenderweise führte die thermisch induzierte Ringöffnung von (6) nicht zum erwarteten Cycloreversionsprodukt (4), sondern zu einer thermostabilen Verbindung, die sich als das zu (4) isomere, unbekannte λ^3 -Azaphosphoridin (7) erwies. Der Nachweis für die Valenzisomerisierung (4) \rightarrow (7) gelang über $^{31}\text{P-NMR}$ -kontrollierte Tem-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, cand. d. L. A. Seyer,
Dipl.-Chem. D.-A. Wildbrett
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

[**] 20. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19.
Mitteilung: E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, An-
gew. Chem. 92, 738 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 709
(1980).

- [1] W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen, L. Wilschowitz, *Synthesis* 1977, 252.
[2] M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-Neppe, G. Freitag, *Chem. Ber.* 110, 3745 (1977); M. Christl, *Angew. Chem.* 93, 515 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 529 (1981).
[3] S. Avery, G. C. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 3628 (1930); R. B. Meyer, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* 27, 1067 (1962).