

Die Kristallstrukturen der bei 3 und bei 14 atm entstandenen Krypton-Addukte unterscheiden sich kaum in der Lage der α -CD- und der fünf Kristallwassermoleküle, wohl aber im Gehalt an Krypton und in den Lagen, die die Edelgasatome einnehmen (Tabelle 2). Wie die Abbildungen 1a und 1b zeigen, liegt das α -CD-Molekül wie in den isomorphen Addukten mit Jod und n-Propanol in einer fast hexagonalen Struktur

Tabelle 2. Besetzung der Hohlräume der α -CD-Moleküle in den untersuchten Krypton-Addukten und im Wasser-Addukt. Der Besetzungsfaktor m beträgt 1.0 für volle Besetzung einer Atomlage. Lagen, die van-der-Waals-Abstand voneinander haben und deshalb gleichzeitig besetzt sein können, sind mit * markiert. W = Sauerstoffatom des eingeschlossenen Wassers.

Atom	Besetzungsfaktor m		Wasser-Addukt
	3-atm-Kr-Addukt	14-atm-Kr-Addukt	
W	*0.78	0.28	
Kr(1)	0.13	0.07	
Kr(2)	0.14	0.46	
Kr(3)	*0.21	0.13	
Kr(4)	—	0.08	
W 1			*1.0
W 2			*1.0

vor; die sechs C⁶—O⁶-Bindungen zeigen radial nach „außen“ weg vom Zentrum des Moleküls. Die Kryptonlagen sind nur statistisch besetzt (Tabelle 2). Die statistische Verteilung des Kryptons auf mehrere Lagen beruht darauf, daß es mit einem Durchmesser von 4 Å den 5 Å weiten Hohlraum des Cyclodextrins nicht ausfüllen kann.

Beim α -CD-2H₂O-Addukt (Abb. 1c) ist die Situation wesentlich anders: Die beiden eingeschlossenen Wassermoleküle sind durch Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei nach „innen“ gedrehten O⁶—H-Hydroxygruppen auf zwei definierte, voll besetzte Lagen fixiert. Das α -CD-Molekül paßt sich hier im Gegensatz zum Krypton-Addukt dem relativ geringen van-der-Waals-Radius des Wassermoleküls von 3.8 Å an, indem es seinen Hohlraum durch Verdrehung der Glucosereste 1 und 5 verengt. Diese Konformation^[3], die das „leere“ α -CD-Molekül auch in wäßriger Lösung vor einer Einschlußbildung mit einem Molekül außer Wasser annehmen wird, hat einen erhöhten Energieinhalt. Beim Einschluß eines Kryptonatoms findet mit einer Konformationsumwandlung des α -CD-Moleküls eine Erniedrigung seines Energieinhalts statt, wodurch das Addukt stabilisiert wird. Daneben könnten beim α -CD-Krypton-Addukt noch hydrophobe Wechselwirkungen zur Stabilisierung des Addukts beitragen, während van-der-Waals-Kräfte wegen der schlechten gegenseitigen Raumerfüllung kaum von Bedeutung sein dürften.

Komplexbildungen aufgrund einer Energieerniedrigung durch Konformationseffekte könnten in der Biochemie eine allgemeine Rolle spielen, z.B. bei der Enzym-Substrat-Wechselwirkung^[8].

Eingegangen am 9. Mai 1974,
ergänzt am 24. Juni 1974 [Z 55]

CAS-Registry-Nummern:
 α -Cyclodextrin-Krypton-Addukt: 52165-27-2.

- [1] F. Cramer u. H. Hettler, *Naturwissenschaften* 24, 625 (1967).
- [2] D. W. Griffiths u. M. L. Bender, *Advan. Catal.* 23, 209 (1973).
- [3] P. C. Manor u. W. Saenger, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 3630 (1974).
- [4] R. K. McMullan, W. Saenger, J. Fayos u. D. Mootz, *Carbohydr. Res.* 31, 211 (1973).
- [5] W. Saenger, R. K. McMullan, J. Fayos u. D. Mootz, *Acta Crystallogr.* (1974), im Druck.
- [6] F. Cramer u. F. M. Henglein, *Chem. Ber.* 90, 2561 (1957).
- [7] D. A. Rees, *J. Chem. Soc. B* 1970, 877.
- [8] D. E. Koshland, Jr., *Sci. Amer.* 229, Nr. 10, S. 52 (1973).

¹³C-NMR-Spektren von Heptafulven, Pentafulven und Sesquifulvalen^{[1,2][**]}

Von Roger Hollenstein, André Mooser,
Markus Neuenschwander und Wolfgang von Philipsborn^[*]

Die cyclischen, gekreuzt konjugierten π -Elektronensysteme des Heptafulvens (1), Pentafulvens (2) und Sesquifulvalens (4) haben hinsichtlich Synthese und Molekülstruktur seit Jahren großes Interesse erweckt, da aufgrund der möglichen dipolaren Grenzformen mit 6 π -Elektronen pro Ring eine zusätzliche Resonanzstabilisierung erwartet wurde^[3]. In diesem Zusammenhang sind besonders die spektroskopischen Eigenschaften der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe von Bedeutung, die direkt mit den zahlreichen quantenchemischen Berechnungen verglichen werden können. Die ¹H-NMR-Spektren von (1)^[4,5], (2)^[6] und (4)^[7,4] weisen aufgrund der Lage der Protonenresonanzen und der ausgeprägten Alternanz der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten auf einen weitgehend olefinischen Charakter der Grundkörper hin. Selbst in 8,8-Dicyanoheptafulven^[8] ändern sich diese Verhältnisse nicht wesentlich.

Die Bildung aromatischer Strukturen wäre in allen diesen Fällen mit einer Ladungstrennung verbunden. Informationen über ihr Ausmaß können aus den ¹³C-Verschiebungen erwartet werden. Diese sprechen erfahrungsgemäß stark auf Ände-

Tabelle 1. ¹³C-Verschiebungen (± 0.2 ppm, CDCl₃, TMS=0) von (1) [a], (2) [b], (3), (4) [a] und (5) [b]. Berechnete Werte in Klammern.

Verb.	C-Atom	δ_c	
		gef.	ber.
(1)	1, 6	138.3	(130.8)
	2, 5	126.9 [c]	(129.7)
	3, 4	130.8 [c]	(129.7)
	7	146.6	(151.8)
	8	111.9	(109.3)
(2)	1, 4	124.9	(130.8)
	2, 3	134.3	(129.7)
	5	152.6	(151.8)
	6	123.4	(109.3)
(3) ^[d]	1	136.0 [c]	
	2	143.6 [c]	
	3	133.4	(130.8)
	4	129.9	(130.8)
	5	147.8	(152.9)
	6	114.0	(109.3)
(4)	1, 6	137.6	(130.8)
	2, 5	133.5 [c]	(129.7)
	3, 4	134.6 [c]	(129.7)
	7, 10	118.6	(130.8)
	8, 9	129.9	(129.7)
	11	138.6	(139.1)
	12	146.5	(139.1)
(5)	1, 4	120.0	(130.8)
	2, 3	130.0	(129.7)
	5	141.7	(139.1)
	6	160.2	(140.5)

[a] Bei -40 °C und 5–10 molarem Überschuß Triäthylamin als Stabilisator.

[b] Bei -5 °C.

[c] Zuordnung nicht gesichert.

[d] C¹: 119.8; C⁸: 125.4 [c], 128.2 [c]; C¹⁰: 120.9

[*] Prof. Dr. W. von Philipsborn und Dipl.-Chem. R. Hollenstein
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)
Prof. Dr. M. Neuenschwander und Lic. Chem. A. Mooser
Institut für Organische Chemie der Universität
CH-3000 Bern 9 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Wir danken Herrn Prof. M. Rabinovitz, Jerusalem, für seine Mitarbeit.

rungen der Ladungsdichten, weniger jedoch auf diamagnetische Ringstromeffekte an. Um den Anteil möglicher Polarisations-effekte des π -Systems an der chemischen Verschiebung der olefinischen C-Atome ($\delta_C = 112\text{--}160$ ppm) herauszuarbeiten, haben wir versucht, zuerst die Substituenteneffekte anhand additiver empirischer Substituenteninkremente^[9,10] und strukturell ähnlicher Modellverbindungen, wie z. B. im Fall des Pairs (4) und (5), zu erfassen. Berechnungen nach Savitsky und Namikawa^[9] vernachlässigen zwar Beiträge γ -ständiger Substituenten, lassen sich jedoch auch auf cyclische Polyene eindeutig anwenden. Experimentelle und berechnete δ_C -Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Der δ_C -Wert des exocyclischen C-Atoms, auf das sich Polarisations-effekte am stärksten auswirken sollten, stimmt im Falle des Heptafulvens (1) recht gut mit dem berechneten Wert überein. Dieser Befund gilt auch für die Ringkohlenstoffatome C², C⁵ und C³, C⁴. Bei den Pentafulvenen (2) und (5) hingegen ist C⁶ um 14.1 bzw. 19.7 ppm nach höheren Frequenzen verschoben. Dieser Effekt wurde bei einer größeren Zahl von 6-alkyl-substituierten Pentafulvenen gefunden und als Folge der Beteiligung polarer Strukturen am elektronischen Grundzustand im Ausmaß von ca. 10% gedeutet^[6]. Die gegenüber den berechneten Werten beobachteten Verschiebungen von -5.9 ppm (C¹, C⁴) und $+4.6$ ppm (C², C³) in (2) deuten gleichfalls auf Polarisationserscheinungen des π -Systems hin. Benzofulven (3)^[11] hingegen zeigt eine bessere Übereinstimmung für C³, C⁴ und C⁶. Das Diensystem von (3) und das Heptafulven (1) können somit als weitgehend normale konjugierte Olefine betrachtet werden.

Sesquifulvalen (4), dessen dipolare Grenzstruktur einen aromatischen Fünf- und Siebenring aufweist, zeigt nach den ¹H-NMR-Daten^[7] sowie den ¹³C-NMR-Daten der Fünfring-Kohlenstoffatome im Vergleich zu (5) keine ausgeprägtere Ladungstrennung. Der Wert für C¹² ist gegenüber dem berechneten Wert nur um $+7.4$ ppm verschoben, was bedeuten kann, daß der bei Pentafulvenen an der entsprechenden Position gefundene Überschuß positiver Ladung in (4) auf mehrere C-Atome des Siebenrings delocalisiert wird. Tatsächlich ist die Summe der Verschiebungen von C¹, C² und C³ in (4) größer als in (1).

Aus den ¹³C-NMR-Daten läßt sich somit ebenfalls schließen, daß Pentafulven (2), Heptafulven (1) und Sesquifulvalen (4) als weitgehend olefinische Strukturen betrachtet werden müssen. Das geringe Ausmaß der Ladungstrennung in diesen Verbindungen äußert sich ferner in den relativ kleinen Dipolmomenten^[12]. Die Bildung eines aromatischen Siebenrings in (1) und (4) erfordert eben nicht nur Ladungstrennung, sondern zusätzlich die Überwindung sterischer Spannung, und es scheint, daß die entsprechenden Energiebeträge durch die gewonnene Delocalisierungsenergie nicht ausreichend kompensiert werden.

Eingegangen am 24. Mai 1974,
ergänzt am 24. Juni 1974 [Z 56]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 539-79-7 / (2): 497-20-1 / (3): 2471-84-3 / (4): 1961-84-8 / (5): 4401-17-6.

[1] Fulvene, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: M. Neuenschwander u. A. Frey, *Chimia* 28, 119 (1974).

[2] ¹³C-NMR-Spektroskopie, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: G. Müller u. W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 56, 2680 (1973).

[3] Vgl. z. B. K. Hafner, *Angew. Chem.* 75, 1041 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 165 (1964).

[4] M. Neuenschwander u. W. K. Schenk, *Chimia* 26, 194 (1972).

[5] H. E. Zimmerman u. L. R. Sousa, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 834 (1972).

[6] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli u. M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 56, 847 (1973).

[7] Die Analyse des AA'BB'-Systems der Fünfring-Protonen von Sesquifulvalen (4) (270 MHz, C₆D₆) ergibt $J_{7,8} = 5.2$ Hz; $J_{8,9} = 2.2$ Hz; $J_{7,9} = 2.2$ Hz; $J_{7,10} = 1.5$ Hz.

[8] D. J. Bertelli, T. G. Andrews, Jr. u. P. O. Crews, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5286 (1969).

[9] G. B. Savitsky u. K. Namikawa, *J. Phys. Chem.* 68, 1956 (1964).

[10] D. E. Dorman, M. Jautelat u. J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 36, 2757 (1971).

[11] M. Neuenschwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann u. R. Vögeli, *Chimia* 28, 115 (1974).

[12] Pentafulven (2): 0.42 D (P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, P. I. Domaille u. J. E. Kent, *J. Mol. Spectrosc.* 43, 401 (1972)); für das thermisch sehr instabile Heptafulven (1): ca. 1.1 D; Sesquifulvalen (4): 2.1 D.

Reaktion von 1,3-Oxazin-6-onen mit Inaminen und Keten-N,O-acetalen

Von Wolfgang Steglich, Ernst Buschmann und Oswald Hollitzer^[*]

1,3-Oxazin-6-one (3)^[1] eröffnen interessante präparative Aspekte, die bisher kaum genutzt wurden. Wie wir fanden, lassen sich die 4-Methyl-1,3-oxazin-6-one (3a)–(3c) (Tabelle 1) aus β -Acylaminocrotonsäureestern (1) darstellen, wenn man diese in einem Metallbad auf 270°C erhitzt und den entstehenden Alkohol abdestilliert^[2]. Die Reaktion dürfte über eine Keten-Zwischenstufe (2) ablaufen^[3].

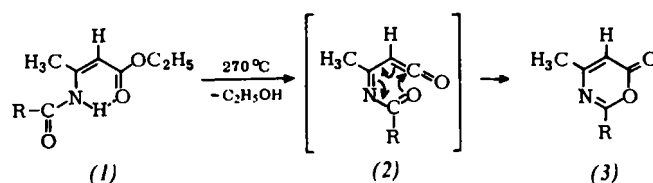


Tabelle 1. Dargestellte 4-Methyl-1,3-oxazin-6-one (3) [a].

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
(3a)	(CH ₃) ₂ CH	65	40–42/0.1
(3b)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	40	47–49/0.15
(3c)	(CH ₃) ₃ C	60	39–41/0.3
(3d) [b]	CF ₃	52	66–69/12

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

[b] Aus β -Aminocrotonsäure-tert.-butylester und Trifluoressigsäureanhydrid.

Das 2-Trifluormethyl-Derivat (3d) wurde aus β -Aminocrotonsäure-tert.-butylester durch Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid bei Raumtemperatur erhalten. Die 1,3-Oxazinone (3a)–(3c) zeigen im IR-Spektrum (CCl₄) charakteristische Banden bei 1770, 1632 und 1580 cm⁻¹ [(3d): 1795, 1655 und 1595 cm⁻¹] und NMR-Signale für Methylgruppe und Vinylproton bei $\delta = 2.18$ (d, J = 1 Hz) bzw. 5.9 (qu, J = 1 Hz) [(3d): $\delta = 2.38$ bzw. 6.25].

Die 1,3-Oxazinone (3) reagieren mit N,N-Diäthyl-1-propinylamin unter Bildung 2,3,6-trisubstituierter 4-Diäthylaminopyridine (4). Mit 1-Äthoxy-1-dimethylamino-äthylen entstehen 2,6-disubstituierte 4-Dimethylaminopyridine (5)^[4] (Tabelle 2). Bei (3a)–(3c) laufen die Reaktionen in Äther innerhalb weniger Stunden ab, bei (3d) muß wegen der starken Wärmeentwicklung gekühlt werden.

Die Anordnung der Substituenten folgt aus den NMR-Spektren. So zeigt (4d) eine H,F-Kopplung von 2.3 Hz zwischen der Trifluormethylgruppe und der Methylgruppe in 3-Stellung. Im tert.-Butyl-Derivat (5c) erscheinen die Aromatenprotonen als AB-Quartett bei $\delta = 6.20$ und 6.37 (J = 2.5 Hz), während

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. E. Buschmann und Dipl.-Chem. O. Hollitzer
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 135