

rungen der Ladungsdichten, weniger jedoch auf diamagnetische Ringstromeffekte an. Um den Anteil möglicher Polarisationseffekte des π -Systems an der chemischen Verschiebung der olefinischen C-Atome ($\delta_C = 112$ –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 Paars (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 Polarisationseffekte 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 C⁶, 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.

Sesquisulvalen (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 delokalisiert 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 Sesquisulvalen (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 Siebenringes 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 Delokalisierungsenergie 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 Sesquisulvalen (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; Sesquisulvalen (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)^[11] 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 -Acylaminocrotonäureestern (1) darstellen, wenn man diese in einem Metallbad auf 270 °C erhitzt und den entstehenden Alkohol abdestilliert^[21]. Die Reaktion dürfte über eine Keten-Zwischenstufe (2) ablaufen^[3].

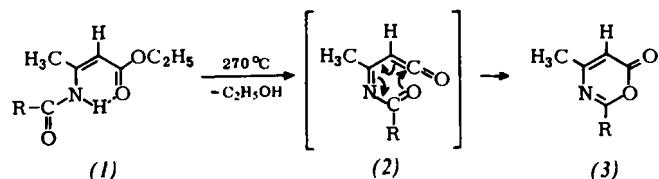


Tabelle 1. Dargestellte 4-Methyl-1,3-oxazin-6-one (3) [a].

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 Verbindungengaben korrekte Elementaranalysen.

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

Das 2-Trifluormethyl-Derivat (3d) wurde aus β -Aminocrotonäuretert.-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 δ = 2.18 (d, J = 1 Hz) bzw. 5.9 (qu, J = 1 Hz) [(3d): δ = 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 δ = 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

sie bei (5a) und (5b) zu einem Signal zusammenfallen. Die 2-Trifluormethylgruppe in (5d) bewirkt eine Verschiebung des AB-Quartetts nach $\delta = 6.52$ und 6.79.

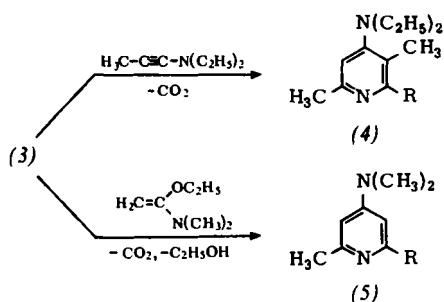


Tabelle 2. Dargestellte 4-Dialkylaminopyridine (4) und (5) [a].

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
(4a)	(CH ₃) ₂ CH	79	64–66/0.2	
(4b)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	89	77–78/0.2	
(4c)	(CH ₃) ₃ C	65	78/0.1	
(4d)	CF ₃	67	66–68/0.2	
(5a)	(CH ₃) ₂ CH	80	63–64/0.2	
(5b)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	90	78–79/0.1	
(5c)	(CH ₃) ₃ C	94		73
(5d)	CF ₃	80		75.5

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

Bei der Umsetzung von 1,3-Oxazinonen mit elektronenreichen Mehrfachbindungen bestimmt ihr Dien-Charakter den Reaktionsverlauf, während bei 3,1-Benzoxazinonen daneben noch das Anhydrid-System aus Carbonsäure und Imidsäure eine wichtige Rolle spielt^[5]. Die beobachtete Regiospezifität entspricht einem Angriff des Nucleophils auf die C=N-Gruppe dieses Systems.

2-*tert*-Butyl-4-methyl-1,3-oxazin-6-on (3c)

105 g 3-Pivaloylaminocrotonsäure-äthylester (1c) werden 3 h auf einem 270 °C heißen Metallbad erhitzt, wobei der entstehende Äthylalkohol über einen Luftkühler abdestilliert. Hochvakuumdestillation ergibt 49 g (60 %) farbloses Öl.

4-Diäthylamino-2-*tert*-butyl-3,6-dimethyl-pyridin (4c)

Zu 3.34 g (3c) in 20 ml Äther werden bei Raumtemperatur 2.5 g *N,N*-Diäthyl-1-propenylamin in 10 ml wasserfreiem Äther getropft. Nach 4 h Rühren extrahiert man mit 1 N HCl, neutralisiert die wäßrige Phase mit 1 N KOH, extrahiert mit Äther und trocknet über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum destilliert; Ausbeute 3.05 g (65 %).

Eingegangen am 26. Oktober 1973 [Z 945]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] C. C. Barker, J. Chem. Soc. 1954, 317; V. Sprio, Gazz. Chim. Ital. 85, 569 (1955); H. B. Kagan u. Y-Heng Suen, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1819; T. Sasaki, K. Kanematsu u. A. Kakehi, J. Org. Chem. 36, 2451 (1971).

[2] F. Eiden u. B. S. Nagar, Naturwissenschaften 50, 403 (1963), cyclisierten 3-Acylamino-2-aryl-acrylsäureester zu 1,3-Oxazin-6-onen durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln. Dies führt bei leichter flüchtigen Oxazinonen wie (3a)–(3c) zu Trennproblemen.

[3] Vgl. Verlauf der Conrad-Limpach-Reaktion: H. M. Blatter u. H. Lukaszewski, Tetrahedron Lett. 1964, 855. Ähnliche Elektrocyclisierungen: E. Ziegler u. H. Meindl, Monatsh. Chem. 95, 1318 (1964); H.-R. Kricheldorf, Angew. Chem. 84, 107 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 128 (1972); J. H. MacMillan u. S. S. Washburne, J. Org. Chem. 38, 2982 (1973).

[4] Zur Verwendung von Keten-*N,O*-acetalen bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf vgl. J. Sauer u. G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 4979; 4-Dialkylaminopyridine aus 1,2,4-Triazinen und Keten-*N,O*-acetalen. H. Neunhoeffer u. H.-W. Fröhau, Liebigs Ann. Chem. 758, 120 (1972).

[5] G. Höfle, O. Hollitzer u. W. Steglich, Angew. Chem. 84, 716 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 720 (1972); W. Steglich u. O. Hollitzer, Angew. Chem. 85, 505 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 495 (1973).

Struktur und Spin-Multiplizität eines [4]Annulen-Systems^[1]

Von Günther Lauer, Claus Müller, Karl-Wilhelm Schulte, Armin Schweig und Adolf Krebs^[1]

Wir haben das Photoelektronenspektrum (Abb. 1; Meßtemperatur 110 °C) des Cyclobutadien-Derivats (1) erhalten. Die Zuordnung der beiden ersten Banden folgt aus relativer Intensität (① : ② = 1.2 : 2), Form und Lage (zum Vergleich: 8.19 eV in (2) und 8.23 eV in (3)) der Bande ②. Bande ③ ist in Einklang mit CNDO/S- und MINDO/2-Rechnungen sowie den Ergebnissen einer semiempirischen LCMO-Betrachtung (vgl. im folgenden unter 1.) einer σ -Ionisation zuzuschreiben.

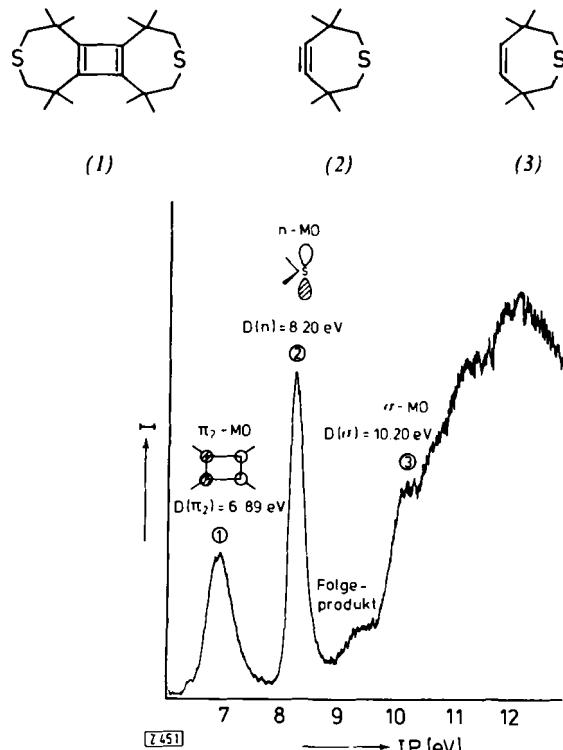


Abb. 1. Photoelektronenspektrum von (1) mit Interpretation.

Anhand unserer Befunde können nunmehr einige fundamentale Fragen nach der Struktur (siehe unter 1. und 2.) und Spin-Multiplizität (siehe unter 3. und 4.) dieses [4]Annulen-Systems beantwortet werden:

1. (1) besitzt – anders als die Donor-Acceptor-substituierten Cyclobutadiene^[4] – ein cyclisch-konjugiertes π -System. Dies ergibt sich anhand der LCMO-Methode, wonach π_2 als antibindende und π_1 als bindende Linearkombination von zwei lokalisierten Olefin- π -Basis-MOs aufgefaßt werden. Aus den gemessenen^[5] MO-Energien ($\pi_2 = -6.89$ eV in (1) und $\pi = -9.01$ eV in (3)) folgt für die Wechselwirkung der beiden π -Basis-MOs in (1): $H_{nn} = -2.12$ eV. Geht man davon aus, daß in Cyclobutadien nur 72%^[6] dieser Wechselwirkung über die neu geknüpften Bindungen erfolgt, so ergibt sich mit

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. G. Lauer, Dipl.-Chem. C. Müller und Dipl.-Chem. K. W. Schulte
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstrasse 12
Prof. Dr. A. Krebs
Organisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7