

6. Der experimentell festgestellte Diamagnetismus entspricht der Edelgaskonfiguration in (3). Jede der Äthoxycarbonylcarbin-Brücken fungiert als Dreielektronen-Ligand und gleicht diesbezüglich den einzähnigen (Aryl-)Alkylcarbin-Liganden^[4].

Di- μ -äthoxycarbonylcarbin-bis(tetracarboxylmangan) (3):

Alle Operationen unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung getrockneter (Na/K), stickstoffgesättigter Lösungsmittel. 1.28 g (3 mmol) (1)^[5] und 1.65 g (6 mmol) (2)^[6] werden in 200 ml Diäthyläther 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der in Benzol lösliche Anteil des Rohprodukts filtriert (G4-Fritte). Das Filtrat wird eingengt und an Kieselgel 60 (Merck 7734, Akt. I; wassergekühlte Säule) chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man wenig (2) als hellgelbe Zone. Mit n-Hexan/Benzol (5:1) wandert eine orangegelbe Zone, aus der man nach Einengen und wiederholter Kristallisation (n-Pentan, $-85^\circ C$) feine Nadeln von (3) erhält. Ausbeute 570 mg (38 %).

Eingegangen am 9. Juli 1974 [Z 105]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 20363-85-3 / (2): 14516-54-2 / (3): 53352-70-8.

[1] 4. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. 1. 3. Mitteilung: a) W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 345 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 335 (1974); b) ibid. 86, 556 (1974) bzw. 13, 599 (1974); c) Chem. Ber. 107, 2899 (1974).

[2] T. DoMinh, H. E. Gunning u. O. P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6785 (1967); O. P. Strausz, T. DoMinh u. J. Font, ibid. 90, 1930 (1968).

[3] M. A. El-Sayed u. H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 2, 158 (1963); L. E. Orgel, ibid. 3, 303 (1964).

[4] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973).

[5] E. Buchner, Ber. Deut. Chem. Ges. 28, 215 (1895).

[6] E. W. Abel u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1959, 1501.

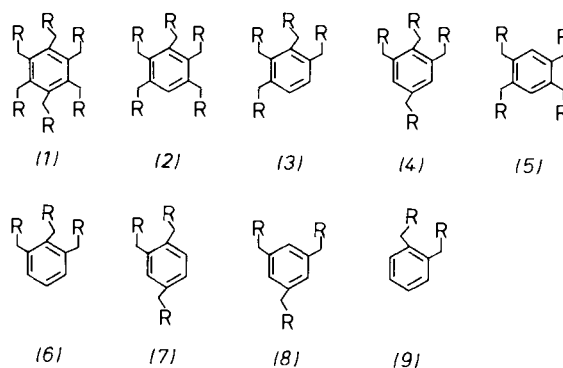
Krakenmoleküle^[**]

Von Fritz Vögtle und Edwin Weber^[*]

Die an „Koronaten“^[1], Katapinaten und Kryptaten^[2] gewonnenen Erkenntnisse veranlaßten uns, nichtcyclische, jedoch „vielarmige“ Polyäther-Komplexliganden des Typs (1a) zu synthetisieren, in denen jeder „Fangarm“ mit zahlreichen Donoratomen ausgestattet ist. Wir berichten außer über die ungewöhnliche Komplexierungstendenz über die durch räumliche Überfüllung beeinträchtigte konformative Beweglichkeit solcher Liganden.

Das 18 Sauerstoffatome enthaltende hexasubstituierte Benzol (1a), das bei der Umsetzung von Hexakis(mercaptomethyl)benzol und 1-Brom-3,6,9-trioxatridecan („1-Bromtriäthylenglykol- ω -butyläther“) als gelbliches, viskoses, in Wasser unlösliches Öl ($\delta=4.10$)^[3] gewonnen wird, ist ein auffallend starker Komplexligand für Kationen. Aus 10^{-4} N wäßrigen Erdalkalimetallpikrat-Lösungen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) wird mit einer Lösung von (1a) in Dichlormethan ein großer Teil des Pikrats, aus Alkalimetallpikrat-Lösungen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) nahezu das gesamte Salz aus der wäßrigen in die organische Phase transferiert^[4].

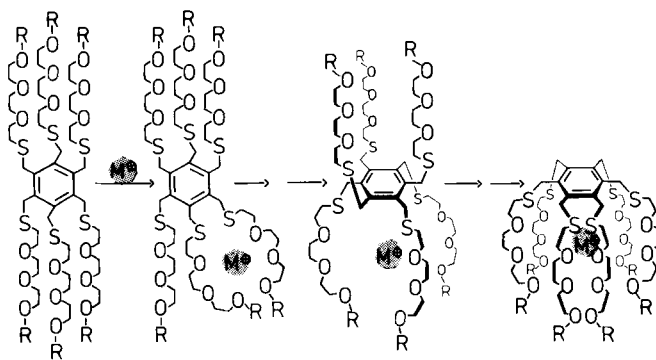
Dies geschieht schneller und vollständiger als es mit den bekannten Kronenäthern möglich ist^[5]; lediglich Kryptatliganden wie „[2.2.2]“ und „[2.2.1]“ sind ähnlich leistungsfähig. Übliche Oligoäther, Glykole und Vergleichssubstanzen wie



	R
(a)	$S-O-O-OC_4H_9$
(b)	$S-O-OCH_3$
(c)	$S-\alpha-C_5H_5N$
(d)	SCH_3
(e)	$SCH(CH_3)_2$
(f)	$S-n-C_4H_9$
(g)	$S-n-C_{12}H_{25}$
(h)	$S-\text{C}_6H_5$
(i)	$S-\text{C}_6H_4$
(k)	SO_2CH_3

1-Bromtriäthylenglykol- ω -butyläther oder Triäthylenglykol-butyläther sind unter analogen Bedingungen wirkungslos.

Die unerwartet starke Komplexbildung von (1a) – die zum Studium polyfunktioneller nichtcyclischer Biomoleküle anregt – muß nach Kalottenmodell-Betrachtungen unter starken Konformationsänderungen vor sich gehen. Sie zeigt bemerkenswerte phänomenologische Parallelen zur Nahrungsaufnahme eines mit Saugnäpfen bewehrten Tintenfisches (Kraken)^[6]:



Auch Pikrinsäure selbst kann aus wäßriger Lösung leicht mit Dichlormethan ausgeschüttelt werden, das „Krakenmoleküle“ wie (1a) enthält. Bemerkenswert ist ferner die wenn auch schwache Komplexierung von wäßrigem Kobalt-thiocyanat durch (1a) und seine teilweise Überführung in die Dichlormethanphase. Schwermetallsalze wie $CuCl_2$, $NiCl_2$, $Ce(SO_4)_2$, $Pr(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$ ließen sich aus Wasser weder mit Dichlormethanolösungen von (1a) noch mit Kronenäthern und „[2.2.2]“ (unter vergleichbaren Bedingungen) extrahieren. Ein deutlicher Abfall der Komplexierungsneigung tritt ein, wenn die Anzahl der Donorstellen verringert wird, sei es durch Verkürzung der Fangarme wie in (1b) (farbloses viskoses Öl; $\delta=4.11$) oder durch sukzessive Verringerung ihrer Anzahl. Unter den Stellungsisomeren mit gleicher Zahl der Fangarme

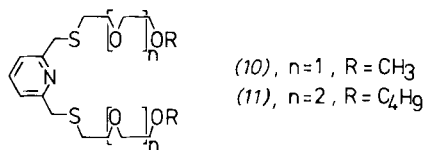
[*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

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

zeichnen sich das 1,3,5- (8) und, bei Anwesenheit von nur zwei Substituenten, das 1,2-substituierte System (9) hinsichtlich der Ligeigenschaften aus. (8a) ist zwar weniger leistungsfähig als das um drei Fangarme reichere (1a), jedoch wirksamer als (6a) und sogar als (4a); hier scheinen sterische Gründe (s.u.), lipophiler Charakter und Löslichkeitseigenschaften des Liganden eine Rolle zu spielen.

Die Komplexbildung des sechs Pyridinringe enthaltenden kristallinen potentiellen Liganden (1c) (Fp=262°C, Zers.; $\delta=4.54$, in Pyridin) ist wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz schwer feststellbar.

Die wasserunlöslichen Pyridinverbindungen (10) und (11) (farblose viskose Flüssigkeiten; $\delta=3.97$ bzw. 3.85) zeigen spezielle Phasentransfer-Eigenschaften: Während Alkali- und Erdalkalimetallpikrate aus wässrigen Lösungen nicht extrahiert werden können, wird in Wasser gelöste Pikrinsäure rasch und vollständig in die organische Phase (Dichlormethan) aufgenommen. Mit Vergleichssubstanzen wie Pyridin gelingt dies unter analogen Bedingungen nicht. Außerdem bildet (10) in Methanol einen tiefgrünen Kupfer(II)-Komplex; mit anderen Schwermetall-Ionen wie Co^{2+} und Ni^{2+} ist keine Wechselwirkung zu beobachten.



Die zum Vergleich untersuchten sauerstofffreien sechsfach substituierten Benzole (1d)–(1f), (1h)^[7] sowie (1g), (1i) und das Hexasulfon (1k) haben naturgemäß keine Komplexligand-Eigenschaften.

Das freie Ligandmolekül (1a) zeigt ein unerwartetes ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1), welches Rückschlüsse auf bezüglich der NMR-Zeitskala langsame intramolekulare Bewegungsvor-

ring aller Signale. Offenbar liegt im hexasubstituierten System (1) räumliche Überfüllung^[8] vor.

Um zu prüfen, ob dieser sterische Effekt ein Charakteristikum der Polyoxa-Verbindungen (1a) und (1b) ist, für das die Heteroatome oder eine Verkneuelung in den Fangarmen verantwortlich wären, oder der räumlichen Überfüllung im per-substituierten Benzolring allgemein zugeschrieben werden muß, studierten wir auch die Protonenresonanz der Hexaorganothio-Verbindungen (1d)–(1i) mit unterschiedlicher Länge und Verzweigung der Substituentenkette und des Hexasulfons (1k). Es zeigte sich, daß auch hier Verbreiterungen der benzyliischen CH_2 -Signale auftreten können: Während in (1d) ($\delta=4.12$) ebenso wie im Hexakis(brommethyl)benzol^[9] ($\delta=4.71$ in CHBr_3 bei 158°C)^[10] ^1H -NMR-spektroskopisch keine sterische Rotationsbehinderung nachzuweisen war, beobachteten wir bereits bei der n-Butylsubstitution (1f) ($\delta=4.14$) etwas verbreiterte Signale der α - und γ -Methylenprotonen. Die längeren Alkylketten besonders in (1g) (Fp=38 bis 39°C; $\delta=4.16$) mit ihrem größeren effektiven Raumbedarf bewirken, wie die ausgeprägten Verbreiterungen der Signale der α -Methylenprotonen erkennen lassen, noch stärkere sterische Überhäufung als kurze.

Während (1h) trotz der sechs raumfüllenden Phenylsubstituenten ein kaum verbreitertes Benzylsingulett ($\delta=4.29$) aufweist, beobachtet man für das Sulfon (1k) (Fp>350°C, Zers.; $\delta=5.13$) schon bei Raumtemperatur etwas verbreiterte CH_2 -Signale. Bemerkenswert ist der Befund, daß die Einführung der sechs sterisch aufwendigen 2,6-Dimethylphenylreste in (1i) (Fp=248–251°C; $\delta=3.76$)^[3] die räumliche Beengung gegenüber (1h) nicht nennenswert verstärkt: die 36 CH_3 -Protonen erscheinen als scharfes Singulett [$\delta(\text{CH}_3)=2.30$ in CDCl_3].

Mit sinkender Anzahl der Seitenketten werden die Signalverbreiterungen geringer; die sterischen Wechselwirkungen nehmen augenscheinlich in der Reihenfolge (1a) > (2a) ($\delta=3.59$ –4.18) > (3a) ($\delta=4.02$, 4.23) > (4a) ($\delta=3.77$, 3.92, 4.10)

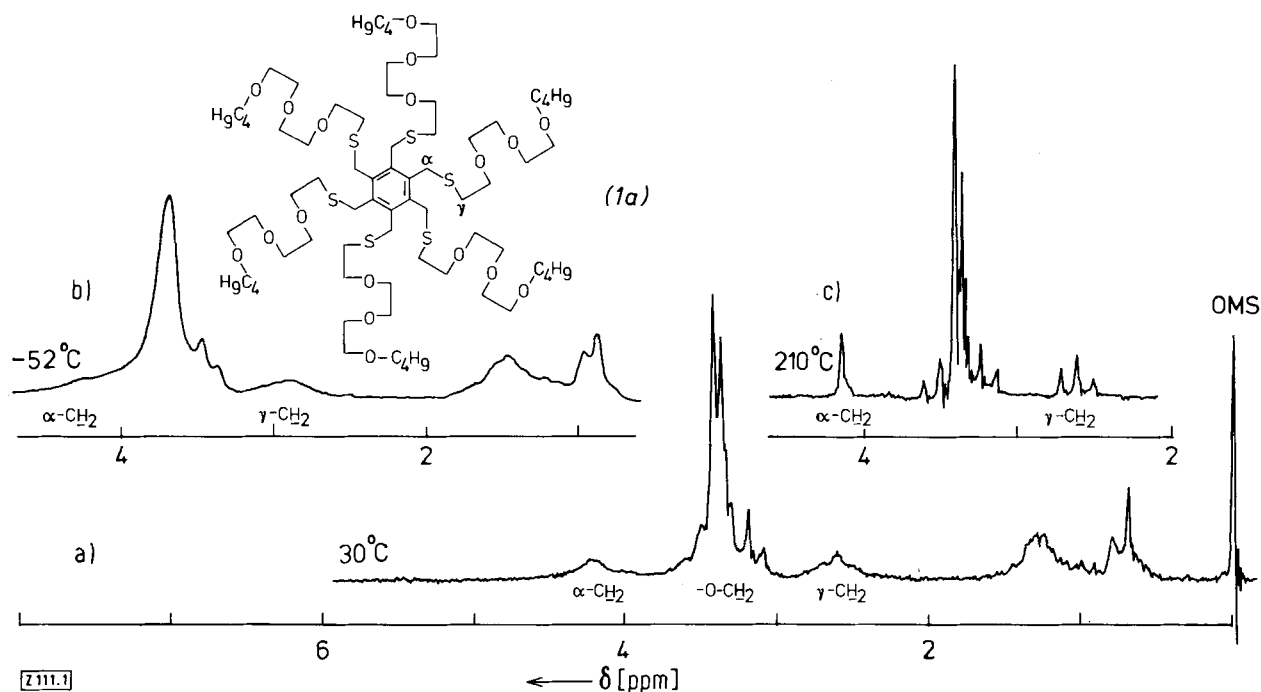


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von (1a) bei mehreren Temperaturen. a) und c) in Diphenyläther, b) in CDCl_3 ; 60 MHz. OMS = Octamethylcyclotetrasiloxan.

gänge ziehen läßt. Die Signale der α - und γ -Methylenprotonen sind bei Raumtemperatur stark verbreitert. Temperaturerhöhung bewirkt Signalverschärfung, Abkühlen weitere Verbreite-

> (5a) ($\delta=4.02$) ab und sind bei (6a) ($\delta=4.17$, 3.98), (7a) ($\delta=3.98$), (8a) ($\delta=3.83$) und (9a) ($\delta=4.02$) auf diesem Wege nicht mehr eindeutig nachzuweisen. Die Zunahme der Rota-

tionsbehinderung bei der Substitution eines Wasserstoffatoms am Benzolring, das den wechselwirkenden Substituenten nicht benachbart ist, etwa beim Übergang von (6a) zu (4a) oder von (7a) zu (5a), kann als sterischer Stütz- („buttressing“-) Effekt^[11] gedeutet werden.

Eingegangen am 30. Juli 1974 [Z 111]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 53369-92-9 / (1c): 53403-86-4 / (1d): 53370-11-9 /
(1f): 53370-12-0 / (1g): 53418-36-3 / (1h): 53370-13-1 /
(1i): 53370-15-3 / (1k): 53370-14-2 / (2a): 53403-87-5 /
(3a): 53370-16-4 / (4a): 53370-17-5 / (5a): 53370-18-6 /
(6a): 53370-19-7 / (7a): 53370-20-0 / (8a): 53370-21-1 /
(9a): 53370-22-2 / (10): 53370-23-3 / (11): 53370-24-4.

[1] Vorschlag zur Bezeichnung der Kronenäther-Komplexe. P. Neumann u. F. Vögtle, unveröffentlicht.

[2] Übersichten: C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972); J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973); F. Vögtle u. P. Neumann, Chem.-Ztg. 97, 600 (1973); D. J. Cram u. J. M. Cram, Science 183, 803 (1974).

[3] NMR-Signal (ppm) der α -CH₂-Protonen (in CDCl₃, wenn nicht anders angegeben).

[4] Zur Methodik vgl. C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 391 (1970).

[5] Dies gilt auch für die von uns beschriebenen *meta*-verbrückten Kronenäther [F. Vögtle u. E. Weber, Angew. Chem. 86, 126 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 149 (1974)].

[6] H. Wümbach: Lehrbuch der Zoologie. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1970.

[7] H. J. Buckner, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 745, 905 (1935).

[8] Übersichten: K. Mislow: Einführung in die Stereochemie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 73 ff.; H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl. 1966, S. 530 ff.; M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956.

[9] Röntgen-Strukturanalyse: P. Marsau, Acta Crystallogr. 18, 851 (1965).

[10] P. Neumann, Dissertation, Universität Heidelberg 1973.

[11] M. Rieger u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 72, 19 (1950); W. Theilacker u. R. Hopp, Chem. Ber. 92, 2293 (1959); W. Theilacker u. H. Böhm, Angew. Chem. 79, 232 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 251 (1967); Übersicht: E. L. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966.

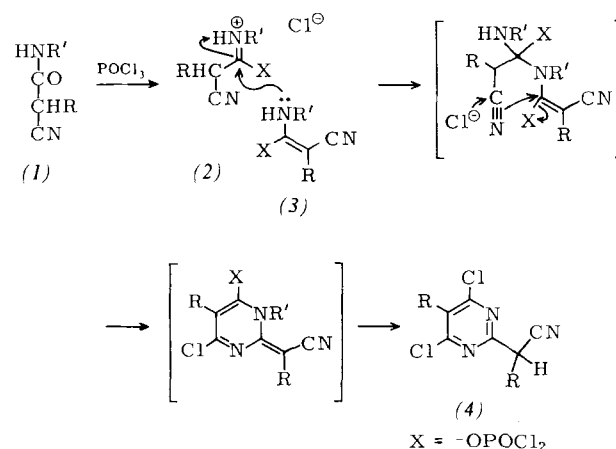
Synthese von Pyrimidinen aus 2,N-Dialkylcyanacetamiden^[1]

Von A. L. Cossey, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz und J. N. Phillips^[*]

Wir haben bereits über neuartige Synthesen von Pyridinen und Pyridiniumsalzen aus unterschiedlich substituierten Cyanacetamiden berichtet^[12]. Hier beschreiben wir eine Erweiterung dieser Reaktion, die die Synthese von Pyrimidin-Derivaten gestattet.

Nach 16 h Erhitzen von 2-Cyan-N-methylpropionamid (1a) und Phosphoroxidtrichlorid auf 100°C ließ sich ein Produkt isolieren, dem die Struktur (4a) aufgrund folgender Befunde zugeordnet wurde: Mikroanalyse und hochaufgelöstes Massenspektrum führten zur Summenformel; die IR-Bande bei 2258 cm⁻¹ ist mit einem unkonjugierten Nitril zu vereinbaren, und das NMR-Spektrum (D₆-DMSO) zeigte Signale bei δ = 2.43 (s, 1 Ring-CH₃), 1.65 (d, 1 Seitenketten-CH₃, J = 3.5 Hz) und 4.6 (q, 1 Methin-H, J = 3.5 Hz). Bei der Deuterierung wurde das Methin-Proton ausgetauscht, und das Signal der benachbarten Methylgruppe fiel zu einem Singulett bei δ = 1.7 zusammen. Außerdem entstand bei entsprechender Behandlung von N-Äthyl-2-cyanpropionamid (1b) das gleiche Pro-

dukt. Daraus geht hervor, daß eine Alkylaminogruppe und eine N-Alkylgruppe während der Selbstkondensation abgespalten werden.



Schema 1

Nach unserer Ansicht bilden sich die Pyrimidin-Derivate (4) auf dem in Schema 1 angegebenen Weg (vgl. ^[12]). Der entscheidende Schritt ist die Knüpfung einer C—N-Bindung durch Kondensation des Salzes (2) mit seiner entsprechenden Base (3) (Beispiele siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Pyrimidine (4) aus 2,N-Dialkylcyanacetamiden (1) und POCl₃ [3].

Edukt	R	R'	Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1a)	CH ₃	CH ₃	(4a)	26	83–84
(1b)	CH ₃	C ₂ H ₅	(4a)	23	83–84
(1c)	C ₂ H ₅	CH ₃	(4b)	37	39–40
(1d)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(4b)	40	39–40
(1e)	i-C ₃ H ₇	CH ₃	(4c)	44	43–45

2-(4,6-Dichlor-5-methylpyrimidinyl)propionitril (4a)

5.6 g (0.05 mol) (1a) und 16 g (0.11 mol) POCl₃ werden 16 h auf dem Dampfbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt, vorsichtig in Eiswasser gegossen und mit 20proz. NaOH alkalisch gemacht. Das Rohprodukt wird mit Chloroform (3 × 50 ml) ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der vereinigten Extrakte mit Wasser und Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an einer Silicagelsäule (30 × 4 cm) chromatographiert. Zur Elution dient Chloroform/Petroläther (Kp = 40–60°C (2:1)). Das eluierte (4a) ist ein farbloses Öl (1.4 g), das aus Äthanol in Form farbloser Prismen erhalten werden kann.

Eingegangen am 30. August 1974 [Z 94]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 53260-43-8 / (1b): 53260-44-9 / (1c): 53260-45-0 /
(1d): 53260-46-1 / (1e): 53260-47-2 / (4a): 53260-48-3 /
(4b): 53260-49-4 / (4c): 53260-50-7 / POCl₃: 10025-87-3.

[1] Amid-Säurechlorid-Addukte in der Organischen Synthese, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: [2b].

[2] a) A. L. Cossey, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz u. J. N. Phillips, Angew. Chem. 84, 1183 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1098 (1972); b) Angew. Chem. 84, 1185 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1100 (1972); c) Angew. Chem. 84, 1184 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1099 (1972).

[3] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind mit analytischen, NMR- und massenspektrometrischen Daten im Einklang.

[*] Dr. R. L. N. Harris, Dr. J. L. Huppertz, Dr. J. N. Phillips und A. L. Cossey
CSIRO, Division of Plant Industry
Canberra, A. C. T. 2601 (Australien)