

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren von Cyclotriprolinen**

Von Horst Kessler*, Wolfgang Bermel und Hans Förster

Obwohl hochaufgelöste ^{13}C -NMR-Spektren von Festkörpern dank der Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning-(CP-MAS-)Technik heute fast routinemäßig erhältlich sind, gibt es nur wenige Verbindungen, von denen Röntgen-Strukturanalyse und Festkörper-NMR-Spektren vorliegen^[1]. Um den Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen auf die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum von Festkörpern zu verstehen, sind derartige Untersuchungen aber unumgänglich.

Bei den beiden Cyclotriprolinen *cyclo*[L-Pro₃] 1 und *cyclo*[L-Pro₂-D-Pro] 2 wurden sowohl Röntgen-Strukturanalysen^[2] als auch ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen in Lösung durchgeführt^[3]. Im Kristall beider Verbindungen liegen jeweils zwei unabhängige Molekülsorten vor, die sich auch in den Prolinringkonformationen unterscheiden.

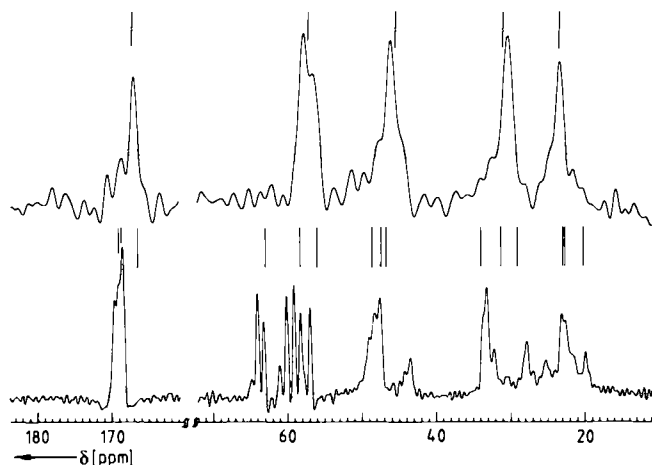


Fig. 1. Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-Spektrum (300 MHz) von *cyclo*[L-Pro₃] 1 (oben) und *cyclo*[L-Pro₂-D-Pro] 2 (unten). Die Signale des Lösungsspektrums (CDCl_3) sind zum Vergleich jeweils darüber gezeichnet. Die Signale sind von links nach rechts in der Reihenfolge CO, C_α , C_δ , C_β und C_γ zugeordnet.

[*] Prof. Dr. H. Kessler, W. Bermel
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50

Dr. H. Förster
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, D-7512 Rheinstetten

[**] Peptidkonformationen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 15. Mitteilung: H. Kessler, W. Hehlein, R. Schuck, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Folglich erwartet man im Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum von 1, das in Lösung C_3 -Symmetrie hat, sechs Signale für jede Kohlenstoffsorte (CO , C_α , C_β , C_γ , C_δ). Dies wird jedoch nicht beobachtet. Man erkennt lediglich neben dem CO -Signal zwei zusätzliche Signale, für die Kohlenstoffatome im Ring jedoch relativ breite Singulets mit ange deuteten Aufspaltungen (Fig. 1, oben). Das unsymmetrische Cyclotriprolin 2 zeigt schon in Lösung $3 \times 5 = 15$ Signale^[4]. Im Kristall sollte jedes Signal verdoppelt sein. Das ^{13}C -CP-MAS-Spektrum (Fig. 1, unten) zeigt diesen Effekt bei den C_α -Atomen deutlich; die Aufspaltungen für diese Atome interpretieren wir nicht als Folge von ^{14}N -quadrupolarer Kopplung^[5], da bei der Feldstärke von 300 MHz ($^1\text{H} = 7.05 \text{ T}$) die Aufspaltungen kleiner sein sollten. Außerdem erwartet man stärker asymmetrische Banden größerer Linienbreite. Auch im Bereich von C_δ ($\delta = 40\text{--}50$) und C_β , C_γ ($\delta = 20\text{--}30$) deutet sich eine vermehrte Linienzahl durch Aufspaltungen und ungewöhnliche Signalintensitäten an. Auffallend ist der Unterschied zwischen Festkörper- und Lösungsspektrum im Carbonylbereich. In Lösung lassen sich die drei CO -Signale (in CDCl_3 : $\delta = 166.8$, 168.9 , 169.3) problemlos auflösen, während im Festkörper anstelle der erwarteten sechs Signale die Aufspaltung des Signales zwischen $\delta = 168$ und 170 nur angedeutet ist. Die im Vergleich zum Lösungsspektrum breiteren Linien sind im Festkörperspektrum in geringerem Abstand angeordnet. Ein ähnlicher Effekt wird für die C_β -Signale (in CDCl_3 : $\delta = 29.1$, 31.3 , 34.0) gefunden.

Eingegangen am 25. Januar 1982 [Z 179]

- [1] H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1053.
- [2] M. E. Druyan, C. L. Coulter, R. Walter, G. Kartha, G. K. Ambady, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5496; J. W. Bats, H. Fuess, *ibid.* 102 (1980) 2065.
- [3] H. Kessler, A. Friedrich, W. E. Hull, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3892; H. Kessler, W. Bermel, A. Friedrich, G. Krack, W. E. Hull, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] J. W. Bats, A. Friedrich, H. Fuess, H. Kessler, W. Mästle, M. Rothe, *Angew. Chem.* 91 (1979) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 538.
- [5] J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 224.

Leichte Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in Lithium-cyclopentadienyl(ester)enolaten**

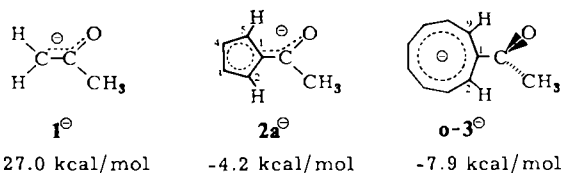
Von Gernot Boche*, Robert Eiben und Walter Thiel

Die CC-„Doppelbindung“ in (Ester-)Enolaten ist konformationsstabil bezüglich der NMR-Zeitskala^[1d,j]; ihr Doppelbindungscharakter wurde neuerdings auch durch Kristallstrukturdaten bestätigt^[4]. MNDO-Rechnungen sind mit beiden Befunden in Einklang^[5]: Das planare Aceton-Anion 1^\ominus z. B. ist um 27 kcal/mol stabiler als das an der CC-Bindung um 90° gedrehte, orthogonale $\alpha\text{-}1^\ominus$.

Interessanterweise verhält es sich beim Acetyl-[9]annulen-Anion 3^\ominus genau umgekehrt. Das NMR-Signal von C^{10}

[*] Prof. Dr. G. Boche, R. Eiben
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Priv.-Doz. Dr. W. Thiel
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

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



(K⁺-Salz in [D₈]THF) erscheint bei $\delta = 206.7^{[5]}$. Dieser Befund ist keinesfalls mit einem planaren Enolat^[3d] vereinbar, jedoch mit einem nicht-konjugierten Methylketon. Wieder bestätigt die MNDO-Rechnung das Experiment: Das orthogonale Anion $o-3^\circ$ ist um 7.9 kcal/mol stabiler als das planare 3° .

Beim Anion des Cyclopentadienyl-methyl-ketons $2a^\circ$ ist nach MNDO die planare Konformation etwas (4.2 kcal/mol) stabiler als die orthogonale, so daß (Ester-)Enolate dieses Typs konformativ labil sein sollten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1) von $2a-c^\circ Li^\circ$ bestätigen diese Voraussage.

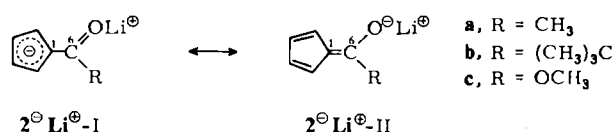


Tabelle 1. ¹³C-NMR-Spektren (δ -Werte, bezogen auf das Lösungsmittel [D₈]Tetrahydrofuran (THF)) von $2a-c^\circ Li^\circ$ mit 2 Äquiv. Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (HMPT). Signalindices: ohne Index = scharf; lb = leicht verbreitert; b = verbreitert; sb = stark verbreitert.

	<i>T</i> [°C]	C ¹		C ^{2,5}		C ^{3,4}		C ⁶
2a[°]Li[°]	27	124.6	117.7	116.0		114.0	114.0	183.3
2b[°]Li[°]	27	120.9		115.6		112.9		194.1
	−21	120.7		114.8 (sb)		111.0 (b)		193.7
	−34	120.7	115.6 (b)	114.0 (b)		111.4 (b)	110.4 (b)	193.6
	−62	120.6	115.4 (lb)	113.8 (lb)		111.1 (lb)	110.3 (lb)	193.5
2c[°]Li[°]	27	107.8		113.4		111.0		168.7
	−20	107.7	113.7 (sb)	113.2 (sb)		111.1 (sb)		168.7
	−40	107.8	113.9 (lb)	113.0 (lb)		111.5 (lb)	111.0 (lb)	168.5

Methylenolat $2a^\circ Li^\circ$: Von -60 bis 55 °C erhält man dieselben Spektren wie bei 27 °C. Die stets scharfen und verschiedenen Signale von C² und C⁵ lassen nur eine Interpretation zu: Die Rotation um die C¹C⁶-Bindung ist langsam bezüglich der NMR-Zeitskala.

tert-Butylenolat $2b^\circ Li^\circ$: C² und C⁵ sowie C³ und C⁴ ergeben bei 27 °C jeweils ein scharfes Signal; bei -21 °C sind diese Signale verbreitert und bei -34 °C in je zwei Linien aufgespalten, die bei -62 °C lediglich leicht verbreitert sind. C¹ und C⁶ weisen dagegen stets scharfe Signale auf. Diese Spektren sind nur mit einem dynamischen Prozeß vereinbar, der auf der Rotation um die C¹C⁶-Bindung beruht. Andere Ursachen, wie Protonierung-Deprotonierung oder aldolartige Reaktionen mit etwa vorhandenem tert-Butyl-cyclopentadienyl-keton, würden alle C-Atome am dynamischen Prozeß beteiligen und sollten außerdem auch bei $2a^\circ Li^\circ$ auftreten. Aus der Koaleszenztemperatur der Signale von C² und C⁵ erhält man für die Rotation bei $-21 \pm 4^\circ C$ $k = 96.5 \text{ s}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 12.4 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$. Da die Spektren von $2b^\circ Li^\circ$ in [D₈]THF ohne HMPT nahezu gleich sind, kommt Aggregations- und Ionenpaareffekten bei der Rotation um die C¹C⁶-Bindung in $2b^\circ Li^\circ$ somit bemerkenswerterweise keine entscheidende Bedeutung zu^[14c]. Das unterschiedliche Verhalten von $2a^\circ Li^\circ$ und $2b^\circ Li^\circ$ beruht auf der sterischen Hinderung des

Grundzustands von $2b^\circ Li^\circ$. Die „Übergangszustände“ $o-2a^\circ Li^\circ$ und $o-2b^\circ Li^\circ$ sollten von vergleichbarer Energie sein^[14c].

Esterenolat $2c^\circ Li^\circ$: Für $2c^\circ Li^\circ$ gilt dasselbe wie für $2b^\circ Li^\circ$ (Tabelle 1); der HMPT-Einfluß ist ebenfalls minimal. Bei $-14 \pm 4^\circ C$ beträgt $k = 51.4 \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 13.0 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$. Was unterscheidet $2c^\circ Li^\circ$ von $2a^\circ Li^\circ$? Da die sterischen Verhältnisse ähnlich sein sollten, muß es die geringere Acceptorstärke der Methoxycarbonyl-Gruppe sein, die beim Esterenolat der Grenzstruktur $2c^\circ Li^\circ - I$ relativ größeres Gewicht gibt, was leichter Rotation entspricht.

Die Signale der „Carbonyl“-C-Atome (C⁶) von $2a,b^\circ Li^\circ$ liegen nahe bei denen in den entsprechenden Ketonen ($\Delta\delta = 13.0$ bzw. 7.2 ppm; Silylenolether: $\Delta\delta = 21.2$ bzw. 22.4 ppm). Dagegen ähneln bei „normalen“ Enolaten^[3d] die Werte eher denen der Silylenolether. Dies bestätigt die Konformationsstabilität „normaler“ Enolate und ist damit in Einklang, daß bei $2b,c^\circ Li^\circ$ entsprechend der MNDO-Vorhersage^[19] leichte Rotation um die CC-„Doppelbindung“ auftritt. Dieser Effekt war bei (Ester-)Enolaten bisher nicht bekannt.

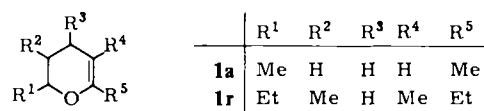
Eingegangen am 25. März 1982 [Z 178]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1535-1544

- [3] d) H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Philipp, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1209; j) J. Y. Lee, T. J. Lynch, D. T. Mao, D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6215, dort weitere Lit.
 [4] R. Amstutz, W. B. Schweitzer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.
 [5] G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel, R. Eiben, *Chem. Ber.*, im Druck. Für die Instabilität der planaren Konformation beim Neunring-Anion ist die erhebliche sterische Wechselwirkung zwischen H² und H⁹ sowie dem Sauerstoffatom und der CH₃-Gruppe von wesentlicher Bedeutung.
 [14] c) G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1135.
 [19] Leichte Rotation um die CC-Bindung in Azaallyl-Lithiumverbindungen wurde erstmals vor kurzem in [3j] beschrieben.

Alkylsubstituierte 3,4-Dihydro-2H-pyrane: Massenspektrometrie, Synthese und Identifizierung als Insekteninhaltsstoffe**

Von Wittko Francke* und Wolfgang Mackenroth
 Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele der als Insekteninhaltsstoffe bekannten Stickstoffheterocyclen mit fünf- und sechsgliedrigen Ringstrukturen werden aus sauerstoffhaltigen Vorstufen gebildet. So dürften cyclische Azomethine^[1,2] aus Hydroxyketonen entstehen. Die direkte Cyclisierung dieser Vorstufen sollte zu den bisher aus Insekten nicht isolierten cyclischen Enolthern führen. Wir haben die massenspektroskopische Fragmentierung alkylsubstituierter 3,4-Dihydro-2H-pyrane 1 untersucht, um die Identifizierung solcher Substanzen in biologischem Material zu erleichtern. Schema 1 zeigt Schlüsselionen dieser Verbindungen; weitere Bruchstücke



[*] Priv.-Doz. Dr. W. Francke, W. Mackenroth
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.