

Struktur mit stark alternierenden Bindungslängen^[11]. Dagegen liegt in 1 ein über einer dreizähligem Metallage fixiertes planares Aren mit weitgehendem Bindungslängenausgleich vor – ein im Hinblick auf die postulierte Analogie zwischen Metallocerflächen und Clustern^[12] bemerkenswertes Ergebnis.

Die ungesättigte Seitenkette am Benzolring scheint die Voraussetzung für die Bildung von 1 zu sein. Wir vermuten, daß ein CpCo-Fragment primär an dieser Stelle angreift. Der weitere Aufbau des Metallclusters könnte dann (nötigenfalls nach Verschiebung der Doppelbindung in α -Stellung zum Aren) über eine Zwischenstufe erfolgen, in der Methylstyrol zweimal als η^4 -koordinierendes Dien fungiert (3-6- η , 1-2:7-8- η). Verwandte Strukturen, in denen die Metallatome den Brückenliganden allerdings von entgegengesetzten Seiten koordinieren, wurden für $[(Fe(CO)_3)_2]$ -Komplexe substituierter Styrole^[13] und $[(C_5Me_5)Co_3](\eta^4:\eta^4:\eta^4\text{-Biphenyl})$ ^[14] aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet. Die Reaktion der Zwischenstufe mit einem weiteren CpCo-Fragment könnte dann unter Rearomatisierung des Arens zu 1 führen.

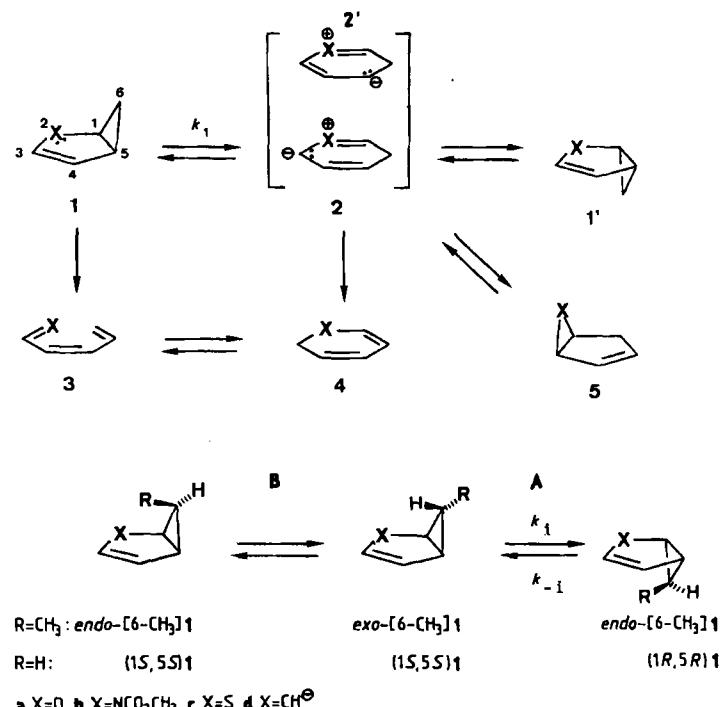
Eingegangen am 20. Juli 1987 [Z 2367]

- [1] E. L. Muetterties, J. R. Blecke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499. Neuere Arbeiten über Verbindungen mit zweifach verbrückenden Arenliganden: K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295, zit. Lit.
- [2] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1682.
- [3] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520; K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [4] Arbeitsvorschrift: Bei Raumtemperatur werden 6.31 g (53.4 mmol) *trans*- β -Methylstyrol zu 4.81 g (26.7 mmol) $[CpCo(C_2H_4)_2]$ in 100 mL Petrolether ($K_p = 40-60^\circ C$) getropft. Nach 1 h erhitzt man weitere 3 h auf $60^\circ C$. Nach dem Abkühlen wird alles Flüssige im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Toluol/Petrolether (1:1) an $Al_2O_3/5\% H_2O$ chromatographiert. Aus dem dunkelbraunen Eluat erhält man bei $5^\circ C$ 3.49 g (7.12 mmol, 80% bezogen auf Co) 1 als tiefbraune Kristallnadeln; $F_p = 182^\circ C$, korrekte C,H-Analysenwerte.
- [5] 1H -NMR (200.1 MHz, $[D_6]Toluol, 25^\circ C$): $\delta = 5.76$ (dq, $J_{HH} = 15.6, 1.5$ Hz, 1H; H-6), 5.44 (dq, $J_{HH} = 15.6, 6.5$ Hz, 1H; H-7), 4.58 (s, 15H; Cp), 4.4 (m, 2H; Aren-H), 4.2 (m, 3H; Aren-H), 1.57 (dd, $J_{HH} = 6.5, 1.5$ Hz, 3H; CH₃). ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $[D_6]Benzol, 25^\circ C$): $\delta = 140.1$ (d; Olefin-C), 116.4 (d; Olefin-C), 82.7 (d; Cp), 56.1 (s; C-1), 41.8 (d; Aren-C), 40.9 (d; Aren-C), 39.2 (d; Aren-C), 18.4 (q; CH₃). MS (direkte chemische Ionisation): m/z 490 (43% rel. Int., M^+), 370 (100, $[(CpCo)_2-2H]^+$), 247 (20, $[(CpCo)_2-H]^+$), 207 (22), 189 (87, $[(Cp_2Co)]^+$), 124 (28, $[(CpCo)]^+$), 118 (15, $[\text{PhC}_2H_5]^+$), 117 (19, $[\text{PhC}_2H_4]^+$), 91 (8, $[\text{C}_2H_7]^+$), 59 (15, Co^+), 44 (19).
- [6] Bei 220 K treten zwei ^{13}C -NMR-Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 für die C₅H₅-Kohlenstoffatome auf.
- [7] B. E. Mann, B. F. Taylor: *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1981, S. 247 ff.
- [8] Kristallstrukturanalyse von 1: Raumgruppe $P2_1$, $a = 8.725(5)$, $b = 7.542(5)$, $c = 15.151(6)$ Å, $\beta = 103.17(4)^\circ$, $V = 970.7$ Å³, $Z = 2$; 3030 Reflexe gemessen (Weissenberg-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$, ω -Scan), davon 2893 beobachtet ($I \geq \sigma(I)$), numerische Absorptionskorrektur: 337 Parameter verfeinert (Co, C anisotrop, H isotrop, CH₃ als starre Gruppe), $R = 0.026$, $R_{w} = 0.027$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52636, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] E. L. Muetterties, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 83.
- [10] R. F. Lin, R. J. Koestner, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 134 (1983) 161.
- [11] M. A. Van Hove, R. F. Lin, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 778; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2532.
- [12] E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; 85 (1976) 451; *Science (Washington)* 196 (1977) 839; *Chem. Rev.* 79 (1979) 91, zit. Lit.
- [13] R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sarel, *Chem. Commun.* 1970, 1680; *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1930.
- [14] H. Lehmkühl, H. Nehl, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 646.

1,5-Elektrocyclisierung in Homofuran, Homopyrrol und Homothiophen**

Von Frank-Gerrit Klärner* und Dietmar Schröer
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbonylylide und Azomethinylide – die Produkte der Oxiran- bzw. Aziridin-Ringöffnung – haben erhebliches Interesse gefunden (z.B. als Partner in 1,3-dipolaren Cycloadditionen)^[11]. Die 1,5-elektrocyclische Ringöffnung^[2] der mit dem Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anion **1d** isoelektronischen Heterocyclen – Homofuran **1a**^[3], Homopyrrol **1b**^[4] und Homothiophen **1c**^[3] – sollte zu Ylid-Zwischenstufen vom Typ **2** führen, die auch als vinyloge Carbonylylide, Azomethinylide bzw. Thiocarbonylylide **2'** aufgefaßt werden können.



Schema 1. Von 1 ausgehende Valenztautomerisierungen.

Bisher war nur die Epimerisierung von *exo*- und *endo*-6-Methylhomofuran bekannt (Schema 1 unten)^[5], von der man jedoch nicht wußte, ob sie tatsächlich, wie für den elektrocyclischen Prozeß gefordert, durch Bruch der zentralen Cyclopropan-Bindung C¹–C⁵ (Weg A) oder durch Bruch einer der peripheren Cyclopropan-Bindungen C¹–C⁶ oder C⁵–C⁶ (Weg B) stattfindet. Mit optisch aktivem 1 sollte eine Entscheidung möglich sein, da die Epimerisierung nach Weg A mit gleichzeitiger Racemisierung, die nach Weg B dagegen ohne Racemisierung ablaufen sollte.

Racemisches **1a** und **1b** trennten wir durch Mitteldruck-Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose partiell in die Enantiomere (mit 95proz. Ethanol als Laufmittel wurden als erste Fraktion (–)-**1a** bzw. (–)-**1b** und als zweite Fraktion (+)-**1a** bzw. (+)-**1b** erhalten)^[6]. Der Enantiomerenüberschuß (ee) an (+)-**1a** ($[\alpha]_D^{20} = 194.5^\circ$)

[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. D. Schröer
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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

ließ sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit dem chiralen Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zu 34% ermitteln^[7,8].

Optisch aktives Homofuran **1a** racemisiert schon bei etwa 70°C ohne Nebenreaktionen. Die Temperaturabhängigkeit der aus der Abnahme von $[\alpha]_D$ mit der Zeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (in Dioxan) zwischen 60 und 90°C läßt sich mit der Arrhenius-Gleichung (a) beschreiben.

$$k_{\text{rac}} = (3.7 \pm 1.3) \times 10^{13} \exp[-(118.6 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1} (\text{RT})^{-1}] \text{ s}^{-1} \text{ (a)}$$

Optisch aktives Homopyrrol **1b** racemisiert bereits bei Raumtemperatur langsam. Die zwischen 28 und 61°C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten genügen der Arrhenius-Gleichung (b).

$$k_{\text{rac}} = (1.9 \pm 0.6) \times 10^{13} \exp[-(102.5 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1} (\text{RT})^{-1}] \text{ s}^{-1} \text{ (b)}$$

Im Fall des Homothiophen-Systems scheiterten alle Versuche, racemisches **1c** chromatographisch oder seine Methyllderivate *exo*-[6-CH₃] **1c** und *endo*-[6-CH₃] **1c**, die bei der Kupfer(I)-chlorid-katalysierten Reaktion von Thiophen und Diazoethan im Verhältnis 65:35 entstehen^[9], gaschromatographisch zu trennen. Eine Erklärung hierfür findet man, wenn man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1c** bei mehreren Temperaturen aufnimmt (Abb. 1). Oberhalb von 80°C ist der Austausch der Cyclopropan-H-Atome *exo*-6-H und *endo*-6-H auf der NMR-Zeitskala schnell. Die Signale der olefinischen H-Atome 3-H und 4-H bleiben dagegen, wie für den Epimerisierungsprozeß zu erwarten, im gesamten Temperaturbereich unverändert^[10]. Mit einer Näherungsformel^[11] läßt sich die Austauschgeschwindigkeit von *endo*-6-H und *exo*-6-H bei der Koaleszenztemperatur 120°C zu $k_{\text{koal}} = 205 \text{ s}^{-1}$ abschätzen.

Daß die Racemisierung von optisch aktivem **1a** und die Epimerisierung von *exo*-[6-CH₃] **1a** mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen (Tabelle 1), belegt die Öffnung der

zentralen Cyclopropan-Bindung (Weg A) und schließt eine nennenswerte Beteiligung von Weg B aus^[12]. Der disrotatorische Verlauf der Ringöffnung ist in Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln^[13]. Ein elektrocyclischer Prozeß, an dem ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms beteiligt ist, führt zu der formal dipolaren Zwischenstufe vom Typ 2^[14]. Die geringe Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Druck sowie von der Lösungsmittel polarität (Tabelle 1) weist aber darauf hin, daß der Übergangszustand der Reaktion **1a** → **2a** isopolar mit dem

Tabelle 1. Lösungsmittel und Druckabhängigkeit der Racemisierung von optisch aktivem **1a** sowie der Epimerisierung *exo*-[6-CH₃] **1a** ↔ *endo*-[6-CH₃] **1a**.

$10^3 k [\text{s}^{-1}]$ [a]	K [b]	Lösungsmittel	p [bar]
[c] 3.49 ± 0.12	1	Benzol	1
[c] 2.97 ± 0.03	1	Acetonitril	1
[c] 2.88 ± 0.09	1	Aceton	7000
[d] 6.67 ± 0.11	2.12	Aceton	1
[d] 2.97 ± 0.05	1.42	Aceton	7000

[a] $k = (k_+ + k_-)/2$. [b] $K = k_-/k_+$. [c] Racemisierung. [d] Epimerisierung.

Grundzustand ist. Überraschend groß ist der Einfluß des Heteroatoms auf die Geschwindigkeit. Aus den kinetischen Parametern kann man extrapoliieren, daß bei 120°C die Ringöffnung von Homothiophen **1c** ($k_1 = 2k_{\text{koal}}$) ($\Delta G^+ = 77.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) 63 100mal und die von Homopyrrol **1b** ($\Delta G^+ = 99.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) noch 72mal schneller ist als die von Homofuran **1a** ($\Delta G^+ = 113.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) ($k_1 = k_{\text{rac}}$). Diese Effekte sind ein erster Beleg dafür, daß die Heteroatome (O, N und S) carbonylylidartige Zwischenstufen sehr unterschiedlich stabilisieren. Der überraschend große Einfluß des Schwefels deutet darauf hin, daß für **2c** eine ähnliche Stabilisierung besteht wie für Schwefelylide^[15]. Eine quantitative Analyse ist allerdings ohne Kenntnis des Einflusses, den das Heteroatom auf die Stabilität des Grundzustands hat, nicht möglich.

Die Heterocyclen **1a-c** sind thermisch sehr stabil und lagern sich erst oberhalb von 250°C (im statischen System) oder 400°C (im Strömungssystem) irreversibel in **3a**^[16], **4b**^[14] bzw. **4c**^[17] und deren Folgeprodukte um. Mit Hilfe der an C-6 markierten Verbindungen [6-CH₃] **1a**^[15], [6,6-D₂] **1b**^[14] und [6-CH₃] **1c** wurde festgestellt, daß **4b** durch eine sigmatrope 1,4-H-Verschiebung aus **2b** entsteht, während in **1a** und **1c** die Spaltung der Bindungen C¹-X und C⁵-C⁶ mit der H-Verschiebung im Verhältnis 4.8:1 bzw. 4.4:1^[17] konkurriert. In keinem Fall war eine Umlagerung zum Bicyclus **5** entdeckt worden, für die ein orbitalsymmetrieverbotener, disrotatorischer Ringschluß der Zwischenstufe **2** erforderlich wäre. Erst im Stoßrohr bei 700°C und einer Reaktionszeit von 1.2 ms^[18] wurde die Umlagerung **1a** ↔ **5a** (neben anderen Reaktionen) beobachtet. Die Gibbs-Aktivierungsenergie der Reaktion **1a** → **5a** läßt sich aus diesem Versuch zu 209 kJ mol⁻¹ abschätzen. Damit dürfte die Aktivierungsbarriere des orbitalsymmetrieverbotenen Ringschlusses **2a** → **5a** mindestens 96 kJ mol⁻¹ höher sein als die der erlaubten Reaktion **2a** → **1a**.

Eingegangen am 1. Juni,
veränderte Fassung am 22. Juli 1987 [Z 2275]

[1] a) Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 89 (1977) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 572; b) Theoretische Arbeiten: F. Volatron, N. Trong Anh, Y. Jean, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2359; D. Feller, E. R. Davidson, W. T. Borden, *ibid.* 106 (1984) 2513, zit. Lit.

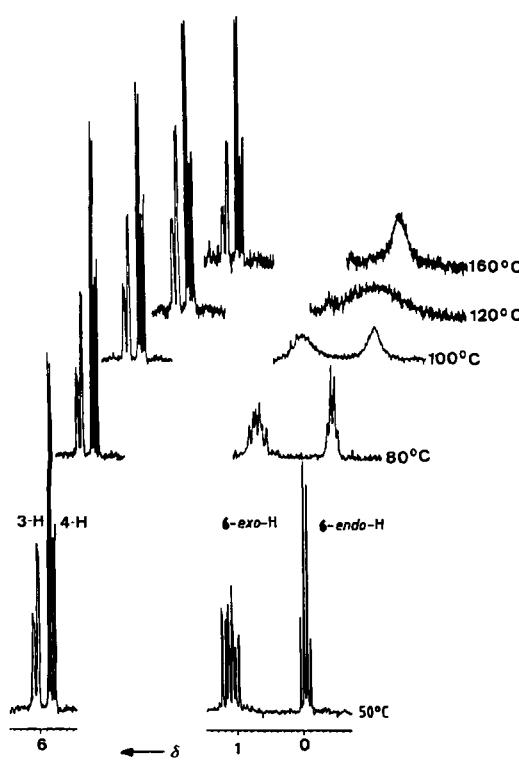


Abb. 1. Ausschnitte aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1c** bei Temperaturen zwischen 50 und 160°C (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$).

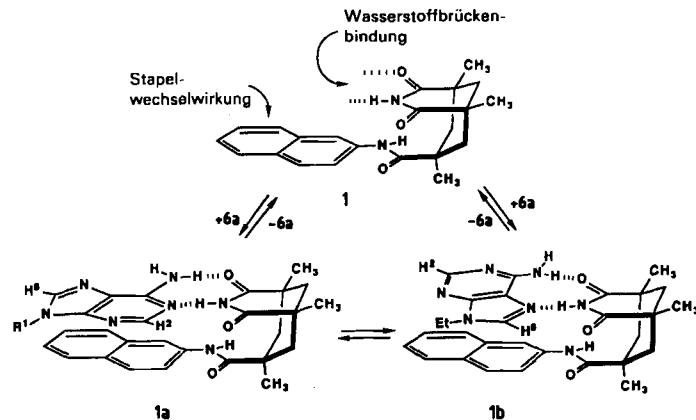
- [2] Übersicht über 1,5-Elektrocyclisierungen: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947.
- [3] E. Müller, H. Kessler, H. Fricke, H. Suhr, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1047.
- [4] S. R. Tanny, J. Grossmann, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6495.
- [5] J. Wolfhugel, A. Maujean, J. Chuche, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1635.
- [6] Übersicht: G. Hesse, R. Hagel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 996.
- [7] Tris-[3-(heptafluoropropyl-hydroxymethylen)-(-)-camphorato]-europium; H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. Koerner, S. Lattimer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1493.
- [8] Die katalytische Hydrierung (Pd-C, Isooctan) von (+)-1a ($ee = 34\%$) ergibt optisch aktives 2- und 3-Methyltetrahydrofuran sowie Tetrahydropyran im Verhältnis 12:54:34. Die von Herrn Prof. Dr. V. Schurig und Frau D. Wissuwa dankenswerterweise durchgeföhrten Analysen der Hydrierungsprodukte an einer chiralen GC-Säule zeigen, daß (*S*)-2-Methyltetrahydrofuran ($ee = 32\%$) entstanden ist. Damit läßt sich dem Enantiomer (+)-1a die (1*S*,5*S*)-Konfiguration zuordnen; vgl. W. Kirmse, P. V. Chiem, V. Schurig, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 197.
- [9] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von *exo*-[6-CH₃]1c: $\delta = 0.42$ (m; 6-H), 1.09 (d; CH₃), 2.16 (m, $J(1,5) = 7.5$, $J(5,6) = 3.0$ Hz; 5-H), 2.58 (m, $J(1,6) = 3.3$ Hz; 1-H), 5.75 (dd, $J(4,5) = 3.0$ Hz; 4-H), 5.90 (dd, $J(1,3) = 1.6$, $J(3,4) = 5.8$ Hz; 3-H); von *endo*-[6-CH₃]1c: $\delta = 0.79$ (d; CH₃), 0.90 (m; 6-H), 2.58 (m, $J(5,6) = 7.4$ Hz; 5-H), 3.00 (td, $J(1,5) = J(1,6) = 7.4$, $J(1,3) = 1.8$ Hz; 1-H), 5.50 (dd, $J(3,4) = 5.8$, $J(4,5) = 3.0$ Hz; 4-H), 6.02 (m; 3-H).
- [10] Damit wird ausgeschlossen, daß mit der hier beobachteten Epimerisierung sigmatrope 1,3- oder 1,4-Verschiebungen von C-6 konkurrieren, die zu einem Austausch von 1-H und 3-H sowie von 4-H und 5-H führen sollten.
- [11] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1985, S. 229.
- [12] Der geringe Unterschied in der Racemisierungs- und Epimerisierungsbarriere dürfte auf den Effekt der Methylgruppe an C-6 zurückzuführen sein.
- [13] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [14] Für 2 lassen sich noch weitere Grenzstrukturen formulieren. Nach quantenmechanischen Berechnungen [1b] ist an der Struktur des unsubstituierten Carbonylylids zu mehr als 50% eine Diradikal-Struktur beteiligt.
- [15] Die besondere Stabilität von Schwefelyliden wird in der Regel auf eine dr-pr-Wechselwirkung zurückgeführt (beispielsweise J. March: *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York 1985, S. 36); siehe auch W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 96 (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 272.
- [16] Bei der Thermolyse von 1a erhielten wir im wesentlichen dieselben Produkte, wie sie bei der Thermolyse von 3,4-Epoxyoctolenten entstehen: P. Schiess, P. Radimerski, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2583, zit. Lit.
- [17] 1c und [6-CH₃]1c wurden im Strömungssystem (550°C, 1 Torr bzw. 500°C, 0.1 Torr) thermolysiert. Produktverhältnisse: 1c: 4a: unidentifizierte Produkte = 6 : 84 : 10; [6-CH₃]1c: [2-CH₃]4c : [3-CH₃]4c : unidentifizierte Produkte = 33 : 51 : 12 : 4. Die spektroskopischen Daten der 2H-Thiopyran-Derivate 4c, [2-CH₃]4c und [3-CH₃]4c stimmen mit den Literaturwerten (D. Schuijlen-Laros, P. J. W. Schuijlen, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 785) überein.
- [18] Herrn Prof. Dr. W. R. Roth und Dr. R. Schmidt, Bochum, danken wir für die Durchführung der Stoßrohr-Experimente.

Molekulare Erkennung: Einfluß von Stapelwechselwirkungen auf das Verhältnis von Watson-Crick- zu Hoogsteen-Basenpaarung in einem Modell des Adenin-Rezeptors**

Von Julius Rebek, Jr.*, Kevin Williams, Kevin Parris, Pablo Ballester und Kyu-Sung Jeong

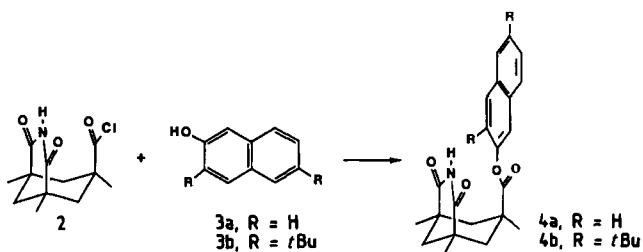
Wasserstoffbrücken einerseits und Stapelwechselwirkungen zwischen den aromatischen Basen andererseits sind die wesentlichen stabilisierenden Kräfte in doppelsträngigen Nucleinsäuren. Wir haben kürzlich gezeigt^[1], wie man mit Modellsystemen die jeweiligen Anteile der

beiden Wechselwirkungstypen bestimmen kann. Unsere Modellsysteme, z. B. 1, bestehen aus einem Imid- und einem Arenteil, die zusammen eine für Adeninderivate komplementäre Mikroumgebung bilden (Schema 1). Bei der Wasserstoffbrückenbindung besteht eine Konkurrenz zwischen Watson-Crick- und Hoogsteen-Basenpaarung^[2], so daß sich aus 1 und 9-Ethyladenin 6a die Assoziate 1a und 1b bilden können; obendrein können auch gegabelte Wasserstoffbrücken an den Wechselwirkungen beteiligt sein. Wir berichten hier über die Möglichkeit, das Modellsystem im Detail zu variieren („Molekül-Engineering“) und so die Basenpaarung zu beeinflussen.



Schema 1.

Die Umsetzung des Imidsäurechlorids 2 mit β -Naphthol 3a und dem Di-*tert*-butyl- β -naphthol 3b^[3] führte in hoher Ausbeute (>85%) zu den Estern 4a bzw. 4b (Schema 2).



Schema 2. Reaktionsbedingungen: NaH, THF, 25°C, 2 h.

Nach Röntgenstrukturanalysen^[4] stehen Imid- und Naphthalin-Teil nahezu senkrecht zueinander (Abb. 1; Diederwinkel 70° bei 4a und 80° bei 4b). Die Moleküle sind im Kristall von 4a so angeordnet, daß die Naphthalin-Teile Stapel bilden; bei 4b wird diese Form der Assoziation durch die sperrigen *t*Bu-Gruppen verhindert.

Assoziationskonstanten für die Bindung von 9-Ethyladenin 6a an 4a und 4b wurden – wie bei der Untersuchung der Bindung von 6 an die Amide 1 und 5^[1] – durch NMR-Titration in CDCl₃ ermittelt. Daneben untersuchten wir auch die Bindung des *N*-Methyladenins 6b an 4. Aufgrund sterischer Effekte (CH₃...N⁷-Wechselwirkung) ist das Konformer 6b energieärmer als 6b^[5], was die Hoogsteen-Basenpaarung begünstigen sollte^[6].

Bei der NMR-Studie wurde in die Imid-NH-Resonanz des Rezeptormoleküls eingestrahlt und der Nuclear-Overhauser-Enhancement(NOE)-Effekt bezüglich H² und H⁸ der Adeninmoleküle gemessen^[7]; aus den NOE-Werten wurde das Verhältnis von Hoogsteen- zu Watson-Crick-Basenpaarung bestimmt (siehe Tabelle 1). Lediglich wenn

[*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. K. Williams, Dr. K. Parris, Dr. P. Ballester, Dr. K.-S. Jeong
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.