

Effekt ausüben, können mit einfachen HMO-Rechnungen relative Freie Aktivierungsenthalpien abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wird der Beitrag der π -Elektronen ($\Delta H_i^\ddagger \pi$) zur Aktivierungsenthalpie ΔH_i^\ddagger abgetrennt, gemäß $\Delta H_i^\ddagger = (\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} + (\Delta H_i^\ddagger)_{\text{Rest}}$. Definiert man analog für die Freie Aktivierungsenthalpie die Restgröße $(\Delta G_i^\ddagger)_{\text{Rest}} = (\Delta H_i^\ddagger)_{\text{Rest}} - T \cdot \Delta S_i^\ddagger$, welche unter den oben genannten Voraussetzungen bei gleichbleibender Temperatur und Solvatisierung ungefähr konstant ist, so erhält man für die Freie Aktivierungsenthalpie einer Reaktion i den Ausdruck

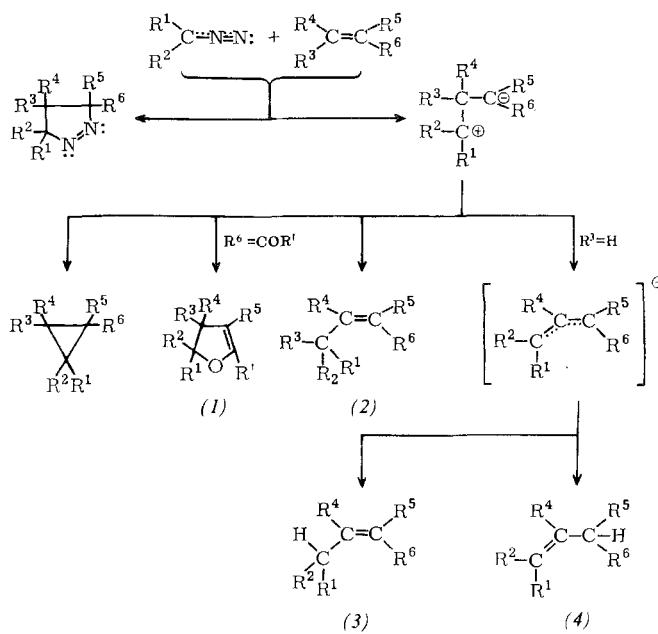
$$\Delta G_i^\ddagger = (\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} + (\Delta G_i^\ddagger)_{\text{Rest}} \quad (1)$$

Daraus folgt für zwei Reaktionen i und j als sogenannte relative Freie Aktivierungsenthalpie

$$[\Delta G_i^\ddagger - \Delta G_j^\ddagger] = [(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} - (\Delta H_j^\ddagger)_{\pi}] + G_{i,j}^\ddagger \quad (2)$$

Während $(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi}$ mittels HMO-Rechnungen abgeschätzt wird, ist $G_{i,j}^\ddagger = [(\Delta G_i^\ddagger)_{\text{Rest}} - (\Delta G_j^\ddagger)_{\text{Rest}}]$ eine empirisch zu ermittelnde Konstante.

Da ferner $[\Delta G_i^\ddagger - \Delta G_j^\ddagger] = -RT \cdot \ln(k_i/k_j)$ ist, können mit Hilfe dieser Methode bei Konkurrenzreaktionen, die nach dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz ablaufen, Ausbeuteverhältnisse vorhergesagt werden. Kombination mit Gl. (2)



ergibt: $-RT \ln(k_i/k_j) = [(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} - (\Delta H_j^\ddagger)_{\pi}] + G_{i,j}^\ddagger$. Diese Beziehung ermöglicht die Bestimmung von $G_{i,j}^\ddagger$, wenn die konkurrierenden Reaktionen zu gleichen Ausbeuten führen, da in diesem Falle $\ln(k_i/k_j) = 0$ und daher $G_{i,j}^\ddagger = -[(\Delta H_i^\ddagger)_{\pi} -$

$(\Delta H_j^\ddagger)_{\pi}]$ ist. Bei ungleichen Ausbeuten führt der für mehrere Reaktionen des in Frage stehenden Typs ausgeführte Vergleich der Rechendaten mit den experimentellen Befunden zu einer ziemlich scharfen Eingrenzung des Wertes von $G_{i,j}^\ddagger$.

Die Anwendung dieses Modells auf die Umsetzung von Diazoalkanen mit Olefinen nach einem Mechanismus, welcher sieben Typen von Reaktionsprodukten berücksichtigt^[2], zeigt überraschend gute Übereinstimmung zwischen Rechenergebnissen und experimentell gefundenen Ausbeuten^[3]. [VB 20]

Umsetzungen nucleophiler Verbindungen mit Pyridinium-Ionen

R. E. Lyle, Durham, New Hampshire (USA)

GDCh-Ortsverband Freiburg, am 13. Mai 1966

Wegen seiner extrem elektrophilen Eigenschaften ist das Pyridinium-Ion ein bequemes Substrat zur Untersuchung von Reaktionen aromatischer Systeme mit Nucleophilen. Ein Pyridinium-Ion mit einem elektronenanziehenden Substituenten in 3-Stellung kann in 1,2-, 1,4- oder 1,6-Dihydropyridin übergehen. Die Faktoren, welche den Ort des nucleophilen Angriffs und damit die Struktur des Produktes (oder der Produkte) bedingen, sind nur schlecht definiert.

Bei der Umsetzung von 5-Brom-3-äthoxycarbonyl-1-methylpyridiniumjodid, 1-Benzyl-3-cyanpyridiniumbromid oder 3-Benzoyl-1-methylpyridiniumjodid mit Cyanid entstanden die 6-Cyan-1,6-dihydropyridin-Derivate in „kinetisch kontrollierter“ Reaktion. In Äthanol oder Chloroform lagerten sich in 4-Cyan-1,4-dihydropyridin-Derivate um. Offensichtlich sind diese Umsetzungen reversibel, so daß die 1,4-Dihydropyridin-Derivate in „thermodynamisch kontrollierter“ Reaktion entstehen.

Sterische Faktoren können die Annäherung des nucleophilen Partners an ein C-Atom neben dem quartären N-Atom bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion beeinflussen, wie bei NaBH₄-Reduktionen gefunden wurde.

Diese Resultate legen den Schluß nahe, daß irreversible Reaktionen von Pyridinium-Ionen mit nucleophilen Verbindungen an den C-Atomen neben dem quartären N-Atom stattfinden, wenn sich der nucleophile Partner und der Substituent am Stickstoff räumlich nicht zu stark behindern.

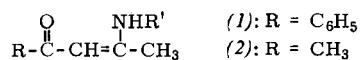
Wenn sich aus Nucleophilen und Pyridinium-Ionen Dihydropyridine bilden, die während der Reaktion dissoziieren, entstehen 1,4-Dihydropyridine als Endprodukte. Sie sind offenbar unter diesen Bedingungen am stabilsten. [VB 19]

[2] Die Verbindungen (1)–(4) können mit einem weiteren Molekül Diazoalkan reagieren.

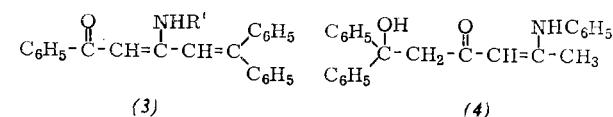
[3] An der Aufstellung des Rechenmodells und des Mechanismus haben die Herren P. Schuster und A. Eitel (Farbenfabriken Bayer, Leverkusen) mitgearbeitet. Vgl. A. Eitel sowie P. Schuster, Dissertationen, Universität Wien, 1964 bzw. 1966.

RUNDSCHEAUF

Kondensationen an β -Oxo-enaminen gelingen bei den am Stickstoff mit aromatischen Resten R' substituierten Verbindungen (1) und (2), wenn man nach S. Boatman und C. R. Hauser die Dialkalimetallsalze mit Alkaliimid in flüssigem



Ammoniak herstellt. Die Kondensation mit Benzophenon und anschließende Dehydratisierung mit H₂SO₄ oder Polyphosphorsäure liefert aus (1) die ungesättigten β -Oxo-en-



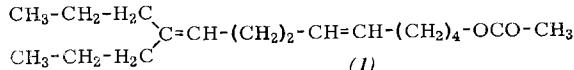
amine (3) in etwa 80-proz. Ausbeute, während (2) nur das Dianion am γ -C-Atom bildet, das in 45-proz. Ausbeute mit Benzophenon in (4) ($F_p = 144\text{--}145^\circ\text{C}$) übergeht.

Die Dialkalialsalze können auch mit Estern kondensieren oder alkyliert werden; beispielsweise ergeben das Dialkalimetallsalz von (1) (mit $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) und Benzoësäuremethyl-

ester in 50-proz. Ausbeute 1,5-Diphenyl-3-anilino-2-penten-1,5-dion ($F_p = 120\text{--}122^\circ\text{C}$), während mit Benzylchlorid in 62-proz. Ausbeute 1,5-Diphenyl-3-anilino-2-penten-1-on ($F_p = 64\text{--}65^\circ\text{C}$) entsteht. / J. org. Chemistry 31, 1785 (1966) / -Bu. [Rd 549]

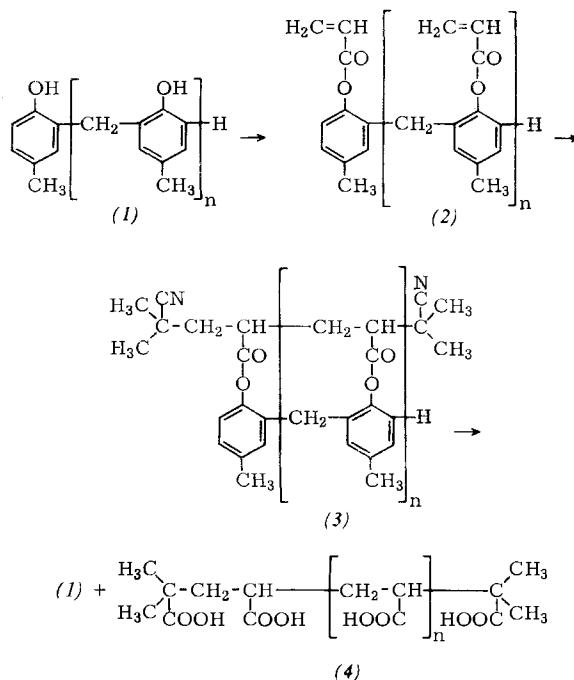
3-Alkyl- und 3,3-Dialkyl-1-bromallene — sehr brauchbare Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Allenverbindungen — lassen sich in guten Ausbeuten nach *S. R. Landor, A. N. Patel, P. F. Whiter und P. M. Greaves* aus sekundären und tertiären Alkinolen und Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur herstellen. Äquimolekulare Mengen CuBr und NH₄Br beschleunigen die Reaktion beträchtlich. Die 1-Bromallene zeigen im IR-Spektrum außergewöhnlich intensive Allenbanden bei 1950 cm⁻¹; starke Banden bei 1165 und 725 cm⁻¹ sind auf den Wasserstoff an C-1 zurückzuführen, wie mit Deuteriummarkierung gezeigt werden konnte. Beispiele: 3-Isopropyl-4-methyl-1-pentin-3-ol → 82% 1-Brom-3-isopropyl-4-methylpenta-1,2-dien ($K_p = 49\text{--}50^\circ\text{C}/6 \text{ Torr}$); 3-Methyl-1-pentin-3-ol → 73% 1-Brom-3-methylpenta-1,2-dien ($K_p = 51\text{--}52,5^\circ\text{C}/24 \text{ Torr}$). / J. chem. Soc. (London) C 1966, 1223 / -Bu. [Rd 550]

10-Propyl-trans-5,9-tridecadienylacetat, den Sexuallockstoff von *Pectinophora gossypiella* (Saunders), isolierten *W. A. Jones, M. Jacobson und D. F. Martin* in reiner Form und klärten seine Struktur auf. Aus 850000 weiblichen Tieren wurden 1,6 mg des Lockstoffes gewonnen, dem durch Auswertung der Massen-, NMR-, IR- und UV-Spektren die Struktur (1) zugeordnet wurde. Durch 11-stufige Synthese, ausgehend von 4-Heptanon, erhielten die Autoren (1) in 0,2% Gesamtausbeute. Der Lockstoff von *Pectinophora*



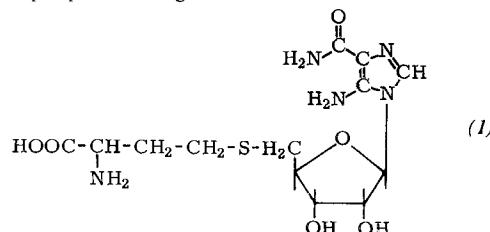
gossypiella, einem der gefährlichsten Baumwollschädlinge, ist der erste Naturstoff mit einer Di-n-propyl-allyl-Gruppe. / Science (Washington) 152, 1516 (1966) / -De. [Rd 560]

Einen neuen Weg zur Herstellung von Oligomeren aus Acryl- und Vinylverbindungen als Modell einer Matrizenreaktion beschreiben *H. Kämmerer und S. Ozaki*. Definierte oligomere Phenol-Formaldehyd-Harze der Art (1) ($n = 1$ oder 2) werden mit Acrylsäure in polymerisationsfähige Ester (2) übergeführt, die dann in hoher Verdünnung unter Zusatz von Azoisobuttersäureonitril weiterpolymerisiert werden. Die Polymeren (3) können zu den Ausgangsphenolen (1) und den



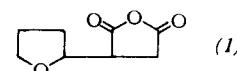
oligomeren Polyacrylsäuren (4) hydrolysiert werden. Die Polyphenolharz-Matrize (1) kann man erneut verwenden. / Makromolekulare Chem. 91, 1 (1966) / -Hl. [Rd 556]

(5-Amino-4-carbamoyl-imidazolyl)-5-S-homocysteinylribosid, (1), ein neues S-Aminosäurederivat, ist im Urin von Personen enthalten, die an Homocystinurie, einer angeborenen Methioninstoffwechselstörung, leiden. *Th. L. Perry, S. Hansen, H.-P. Bar und L. MacDougall* fanden die neue Aminosäure im zweidimensionalen Dünnenschichtchromatogramm und isolierten sie durch Ionenaustauscher- und Papierchromatographie. Die Struktur wurde durch Abbau und Vergleich mit bekannten Spaltprodukten gesichert.



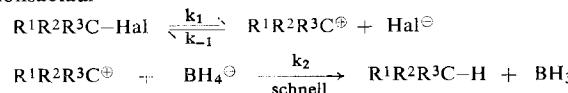
Die tägliche Ausscheidung an (1) beträgt bei Kindern mit Homocystinurie 0,3 mmol (1) pro Gramm Kreatinin. Über den Stoffwechsel von (1) ist noch nichts bekannt. / Science (Washington) 152, 776 (1966) / -De. [Rd 558]

Die quantitative photochemische Bildung von α -(2-Tetrahydrofuranyl)-bernsteinsäureanhydrid (1) aus Maleinsäureanhydrid und Tetrahydrofuran beschreiben *A. Ledwith und M. Sambhi*. Primär bildet sich bei der UV-Bestrahlung ein Elektronen-Donator-Akzeptorkomplex, der bei 270 m μ absorbiert. (1)



ist sehr hygrokopisch und wird leicht zur substituierten Bernsteinsäure ($F_p = 136\text{--}137^\circ\text{C}$) hydrolysiert. / J. chem. Soc. (London) B 1966, 670 / -Bu. [Rd 547]

Die Reduktion sekundärer und tertiärer organischer Halogenverbindungen unter S_N1-Bedingungen gelingt nach *H. M. Bell und H. C. Brown* mit NaBH₄ in ionisierenden Medien. Während Halogenverbindungen durch LiAlH₄ in Äther nach dem S_N2-Mechanismus reduziert werden (Reaktion 2. Ordnung, Inversion) und sekundäre sowie tertiäre Halogenide demgemäß oft langsam und in schlechter Ausbeute (weitgehende Eliminierung zum Olefin) reagieren, werden unter S_N1-Bedingungen zum Teil vorzügliche Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen erzielt. Als ionisierendes Medium eignet sich Diäthylenglykol-dimethyläther (Diglyme)/Wasser; als Reduktionsmittel kommt nur NaBH₄ in Frage, das in Wasser weitgehend beständig ist. Die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung ($2,1\cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ bei 45°C , 80-proz. Diglyme) der Reduktion von Diphenyl-chlormethan liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Solvolyse des Substrats unter denselben Bedingungen, aber ohne NaBH₄. Das beweist die Bildung einer Carboniumion-Zwischenstufe nach dem allgemeinen Reaktionsablauf



Die 50-proz. Erhöhung der Geschwindigkeit der Reduktion gegenüber der der Solvolyse kann als Salzeffekt durch den NaBH₄-Zusatz gedeutet werden. Die hohen, in 65-proz. Diglyme/4,0 M NaBH₄/1,0 M NaOH erzielbaren Kohlenwasserstoffsäureausbeuten (Reduktion von Diphenyl-chlormethan, 99%; Triphenyl-chlormethan, 96%; 2-Chlor-2-phenylpropan, 81%; 1-Phenyl-1-chloräthan, 75%) beweisen, daß das BH₄-Ion erfolgreich mit Wasser (Bildung eines Alkohols) um das Carboniumion konkurrieren kann. Außer Alkoholen treten Olefine als Nebenprodukte auf. / J. Amer. chem. Soc. 88, 1473 (1966) / -Eb. [Rd 557]