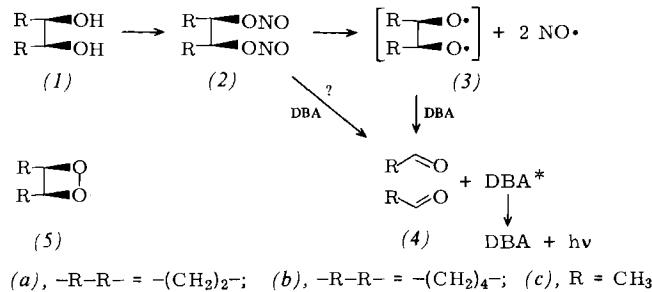


Da organische Nitrite über Radikale reagieren^[2], sollte sich der Chemilumineszenzmechanismus von 1,2-Dioxetanen mit 1,2-Dinitriten untersuchen lassen. Wir stellten das überaus hydrolyseempfindliche Dinitrit (2a) [und die Dinitrite (2b) und (2c)] her (siehe Arbeitsvorschrift) und prüften ihre Chemilumineszenz in Gegenwart von Sensibilisatoren. Eine Lösung von (2) ($1.7 \cdot 10^{-2}$ M) und 9,10-Dibrom- oder 9,10-Diphenylanthracen (DBA bzw. DPA; $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ M) in 2 ml Dimethylsulfoxid (über CaH_2 getrocknet) unter Argon zeigte beim Erhitzen auf 140°C eine schwache Lichtemission; die maximale Quantenausbeute der Chemilumineszenz betrug ca. 10^{-6} Einstein/mol^[2]. Der entstandene Aldehyd (4) wurde durch GLC sowie IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unter Verwendung authentischer Proben nachgewiesen.

Die wenn auch geringe Lichtemission bei der thermischen Zersetzung von (2) zu (4) ist ein interessantes Phänomen. Demnach ergibt (2) direkt einen elektronisch angeregten Aldehyd (4*), oder es bildet sich zunächst ein Diradikal (3), das sich in den elektronisch angeregten Aldehyd (4*) umwandeln sollte^[3]. Diese Befunde legen nahe, daß die Lichtemission des 1,2-Dioxetans (5), das dem Dinitrit (2) entspricht, zum größten Teil nicht durch den Diradikalmechanismus, sondern durch den konzertierten Mechanismus bewirkt wird.



Arbeitsvorschrift

Synthese von (2) (alle Operationen unter Argon): Eine Lösung von 10.2 mmol (1) in 10 ml gesättigter wässriger NaNO_2 -Lösung wurde im Eis/Salz-Bad (-7 bis -10°C) abgekühlt. In diese Lösung wurden durch eine Injektionspritze mit Teflonspitze 1.6 ml (19.4 mmol) konz. HCl ($\rho = 1.187$) gegeben und zwar so langsam, daß die Temperatur -5°C nicht überstieg. Nach 5 min Röhren bei -5°C extrahierte man mit NaHCO_3 -haltigem Ether, wusch den Extrakt mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und trocknete ihn bei 0°C über NaHCO_3 -haltigem Na_2SO_4 . Nach Abziehen der Lösungsmittel aus den Extraktaten (Apparatur mit Kühlfaule (CO_2 /Ether)) destillierte man den Rückstand im Vakuum in eine Kühlfaule (CO_2 /Ether). (2a)-(2c) sind gelbe Flüssigkeiten mit fast gleichen Absorptionsspektren; Ausb. 35% (bezogen auf konz. HCl), 93% bzw. 88%; $K_p = 30^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}^{[4]}$, $40^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$ ($46^\circ\text{C}/4 \text{ Torr}^{[5]}$) bzw. $30^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$ ($42^\circ\text{C}/50 \text{ Torr}^{[5]}$).

Eingegangen am 5. Juni 1979 [Z 300]

[1] a) Übersichten: W. Adam, Adv. Heterocycl. Chem. 21, 437 (1977); K. A. Horn, J.-y. Koo, S. P. Schmidt, G. B. Schuster, Mol. Photochem. 9, 1 (1978/1979); b) W. H. Richardson, F. C. Montgomery, P. Slusser, M. B. Yehlington, J. Am. Chem. Soc. 97, 2819 (1975); c) für 1,2-Dioxetane mit N-Atom(en) wurde der CIEEL-(„Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence“)-Mechanismus vorgeschlagen: F. McCapra, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 946; J.-y. Koo, G. B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 99, 6107 (1977).

[2] Verglichen mit der Chemilumineszenz von Luminol in wässriger Lösung; J. Lee, H. H. Seliger, Photochem. Photobiol. 4, 1015 (1965); 15, 227 (1972); J. Lee, A. S. Wesley, J. F. Ferguson, H. H. Seliger in F. H. Johnson, Y. Haneda: Bioluminescence in Progress. Princeton University Press, Princeton 1966, S. 35.

[3] Vgl. W. Adam, I. Erdem, Angew. Chem. 90, 223 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 211 (1978).

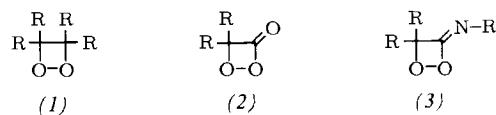
[4] (2a) wurde trotz seiner außerordentlich leichten Hydrolysierbarkeit charakterisiert: $\lambda_{\text{max}}(\text{CCl}_4) = 390 \text{ nm}$ (sh) ($\lg \epsilon = 1.95$), 375 (2.20), 360 (2.24), 340 (2.18), 335 (2.08); $\nu_{\text{max}}(\text{rein}) = 2950 \text{ w}, 1670 \text{ s}, 1380 \text{ vs}, 830 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.44$ (m, 4H, CH_2), 6.03 (m, 2H, CHO).

[5] L. P. Kuhn, L. DeAngelis, J. Am. Chem. Soc. 76, 328 (1954); L. P. Kuhn, R. Wright, L. DeAngelis, ibid. 78, 2719 (1956).

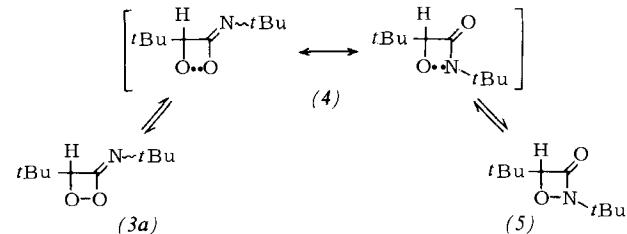
Ein 3-Imino-1,2-dioxetan durch Singulett-Oxygenierung eines Ketenimins^[**]

Von Waldemar Adam, Ottorino De Lucchi, Helmut Quast, Rautgundis Recktenwald und Faris Yany^[*]

Die Synthese stabiler 1,2-Dioxetane (1) wurde vielfach dokumentiert und extensiv zur mechanistischen Untersuchung der energochemischen Elektronenanregung herangezogen^[1].



Die erheblich weniger stabilen α -Peroxylactone (2) werden als Zwischenstufen der Luciferin-Biolumineszenz postuliert, welche die elektronische Anregung durch den neuartigen Elektronenaustausch-Mechanismus bewirken (CIEEL, „Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence“)^[2]. Sie wurden ebenfalls isoliert und charakterisiert. Wir konnten jetzt 4-*tert*-Butyl-3-*tert*-butylimino-1,2-dioxetan (3a) synthetisieren und charakterisieren; dies ist die erste Verbindung vom Typ (3). Außer der thermischen Stabilität von (3a) und seiner Effizienz bei der energochemischen Anregung interessierte uns, ob (3a) zu (5) isomerisiert; diese Reaktion müßte über das schwer faßbare 1,4-Dioxyl-Radikal (4)^[3] verlaufen.



Beim Erhitzen des *N*-*tert*-Butylimidsäureesters (6) mit überschüssigem Methylolithium in Ether oder *tert*-Butyllithium in Hexan entstand das Ketenimin (7)^[4] in hoher Ausbeute unter Abspaltung von Methanol. Die Tetraphenylporphyrin-sensibilisierte Photooxygenierung von (7) (0.02 M in Trichlorfluormethan, Dichlormethan oder Xylol, -78°C , 150W-Natrium-Straßenlampe, kontinuierlicher, langsamer Strom trockenen Sauerstoffs) führte in 50 min zum vollständigen Verbrauch von (7).

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung bei tiefer Temperatur bestätigte die Anwesenheit eines thermisch labilen Produkts, das $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 1.22$ (9H, s), 1.60 (9H, s)

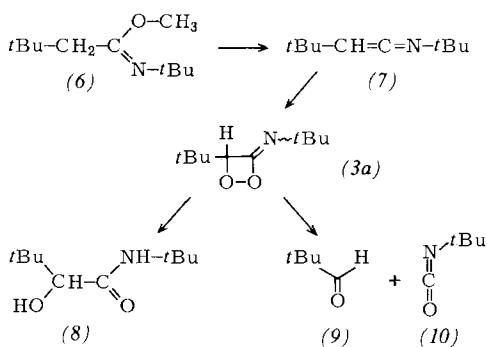
[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee, 1975–1980), Dr. O. De Lucchi, Dr. F. Yany

Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. R. Recktenwald
Institut für Organische Chemie der Universität
D-8700 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde durch den Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-AC1), die National Science Foundation (CHE-78-12621), die National Institutes of Health (GM-00141-05 und RR-8102-07) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Qu 25/6) unterstützt.

und 5.59 (1 H, s) zeigte, die mit der Struktur (3a) vereinbar sind. Beim Erwärmen auf ca. 30 °C entstanden ausschließlich 2,2-Dimethylpropanal (9) und *tert*-Butylisocyanat (10). Bisher haben wir keinen Beweis für das Oxazetidinon (5)^[5]. Bei der Blitzdestillation einer Dichlormethan-Lösung destillierte das Iminodioxetan (3a) gemeinsam mit dem Lösungsmittel, was das Vorliegen einer monomeren Spezies belegt. Gleichzeitig war (3a) jedoch auch weitgehend in Aldehyd und Isocyanat zerfallen. Auf die Isolierung von (3a) in reiner Form wurde im Hinblick auf seine inhärente Explosivität verzichtet. Die iodometrische Titration bestätigte, daß (3a) in ca. 95% Ausbeute entstanden war. Mit Natriumiodid in Aceton/Essigsäure bildete sich das erwartete *N*-*tert*-Butyl-2-hydroxy-3,3-dimethylbutyramid (8)^[6].



Diese Befunde beweisen die vorgeschlagene 3-Imino-1,2-dioxetan-Struktur (3a) für das Singulett-Oxygenierungsprodukt des Ketenimin (7). Ferner wurde erheblich verstärkte Chemolumineszenz in Anwesenheit fluoreszierender Verbindungen wie Rubren, Pyren, 9,10-Diphenyl- oder 9,10-Dibromanthracen beobachtet, obschon beim Zerfall von (3a) keine direkte Chemolumineszenz nachzuweisen war. Ange- sichts der thermischen Instabilität von (3a) (die Halbwertszeiten lagen bei 0 °C in der Größenordnung weniger Sekunden) war es schwierig, die Ausbeuten der Singulett- und Tripletanregung quantitativ abzuschätzen^[8]. Unsere qualitativen Beobachtungen zeigen aber, daß die Anregungsausbeuten viel kleiner (ca. 1000fach) als bei den α -Peroxylactonen (2) sind und ein Elektronenaustausch-Mechanismus nicht vorliegt^[2].

Wir schließen aus diesen vorläufigen Ergebnissen, daß die 3-Imino-1,2-dioxetane (3) thermisch viel weniger stabil als die α -Peroxylactone (2) sind und nicht als Vorstufen für energochemisch elektronenangeregte Produkte fungieren. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß die aus *N*-Phenyl- oder *N*-*p*-Tolyl-diphenylketenimin oder aus *N*-*p*-Tolyl-*tert*-butylketenimin durch Singulett-Oxygenierung entstehenden 3-Imino-1,2-dioxetane (3) selbst bei –60 °C für eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Beobachtung zu instabil waren; nur die Zerfallsprodukte Carbonylverbindung und Isocyanat ließen sich nachweisen.

Eingegangen am 17. August 1979 [Z 301]

- [1] a) W. Adam, Adv. Heterocycl. Chem. 21, 437 (1977); b) K. A. Horn, J.-Y. Koo, S. P. Schmidt, G. B. Schuster, Mol. Photochem. 9, 1 (1978/1979).
- [2] a) S. P. Schmidt, G. B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 100, 1966 (1978); b) W. Adam, O. Cueto, F. Yany, ibid. 100, 2587 (1978).
- [3] W. H. Richardson, J. H. Burns, M. E. Price, R. Crawford, M. Foster, P. Slusher, J. H. Anderegg, J. Am. Chem. Soc. 100, 7596 (1978).
- [4] (7), Kp=40–45 °C/20 Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): δ =1.07 (*t*Bu), 1.20 (*N*-*t*Bu), 3.52 (CH); IR (CCl₄): ν =2960–2860 (aliphatic CH), 2010 (C=C=N), 1395, 1370 cm⁻¹ (*t*Bu). Direkte Dehydratisierung von *N*-*tert*-Butyl-3,3-dimethylbutyramid durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit *n*-Butyllithium, Benzolsulfonylchlorid und *n*-Butyllithium lieferte ebenfalls das Ketenimin (7), allerdings nur in bescheidener Ausbeute. (7) entsteht auch aus 1,3-Di-*tert*-butylaziridinon und Triphenylphosphan; G. R. Krow, Angew. Chem. 83, 455 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 435 (1971).
- [5] Für (5) ist eine Carbonylbande bei ca. 1780–1800 cm⁻¹ zu erwarten; siehe G. Kresze, A. Trede, Tetrahedron 19, 133 (1963).

[6] (8). Ausbeute 52%; Fp=91–92 °C (92 °C [7]). $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

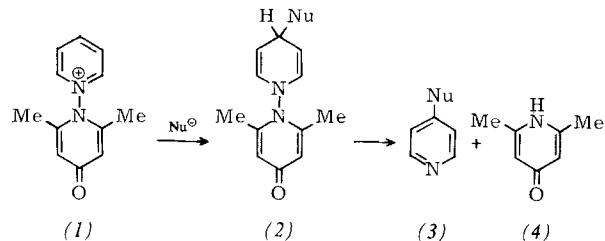
[7] D. Giraud-Clénet, J. Anatol, C. R. Acad. Sci. Ser. C 262, 224 (1966).

[8] N. J. Turro, P. Leichten, G. B. Schuster, J. Orell, H.-C. Steinmetzer, W. Adam, J. Am. Chem. Soc. 96, 1627 (1974).

Regiospezifischer nucleophiler Angriff in γ -Stellung von 1-(2,6-Dimethyl-4-oxo-1,4-dihydro-1-pyridyl)pyridinium-Verbindungen; neue Synthese 4-substituierter Pyridine^[**]

Von Alan R. Katritzky, Hector Beltrami, James G. Keay, David N. Rogers, Michael P. Sammes, Christopher W. F. Leung und Cheuk Man Lee^[†]

Wir entwarfen den Substituenten 2,6-Dimethyl-4-oxo-1,4-dihydropyridyl [siehe (1)], der 1. in einem zweistufigen, mit hohen Ausbeuten verlaufenden Prozeß mit einem Pyridin-Stickstoffatom verknüpft werden kann^[1a], 2. die α -Positionen sterisch abschirmt und die γ -Position für einen nucleophilen Angriff aktiviert [(1)→(2)] und 3. als Abgangsgruppe die Rearomatisierung des 4-substituierten Dihydropyridinringes bewirkt [(2)→(3)]. Zunächst synthetisierten wir auf diesem Weg einige 4-Arylpyridine; dabei dienten Grignard-Reagentien als Nucleophile^[1b]. Wir haben den Anwendungsbereich jetzt erheblich erweitert und illustrieren hier die allgemeine Anwendbarkeit der Methode auf Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Nucleophile durch neuartige Synthesen aus fünf Verbindungsklassen [(3a)–(3e)].



(a), Nu = Alkyl; (b), Nu = CRR'COAlkyl; (c), Nu = CRR'NO₂; (d), Nu = SAlkyl oder SAryl; (e), Nu = 1-Benzimidazolyl oder 1-Benzotriazolyl

a) 4-Alkylpyridine (3a): Das Kation (1) reagiert mit Ethyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl- und *n*-Butylmagnesiumbromid direkt [ohne daß das intermediäre (2a) isoliert werden muß] zu 4-Alkylpyridinen (3a) (durchschnittliche Ausbeute 82%). Andere Methoden zur Synthese von (3a), z. B. durch Alkylierung von 4-Picolin^[2], aus 4-Pyridincarbonitril über Ketone^[3] oder nach Arens^[4] sind weniger allgemein anwendbar, umständlicher und/oder führen zu schlechteren Ausbeuten.

b) α -(4-Pyridylmethyl)alkylketone (3b): Zusatz von (1) zum Lithiumenolat eines Ketons in Tetrahydrofuran ergibt die Zwischenstufe (2b), die sich durch Chromatographie an Al₂O₃ isolieren läßt^[5]. Durch Zersetzung von (2b) durch Rückflußkochen in CCl₄ in Gegenwart von Azobis(isobutyronitril) entsteht in hoher Ausbeute eine leicht trennbare Mischung von (3b) und (4). Auf diese Weise wurden u. a. Diethylketon, Methylisobutylketon, Pinakolon, Benzolmethylketon, Cyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon, Cycloheptanon, Acetophenon und Propiophenon in (2b) und (3b) umgewandelt; die durchschnittlichen Ausbeuten betragen 81 bzw.

[†] Prof. Dr. A. R. Katritzky, H. Beltrami, J. G. Keay, Dr. D. N. Rogers
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NR4 7TJ (England)

Dr. M. P. Sammes, C. W. F. Leung, C. M. Lee
Department of Chemistry, University of Hong Kong
Pokfulam Road (Hong Kong)

[**] Synthetische Anwendung N–N-verknüpfter Heterocyclen, 6. Mitteilung.
5. Mitteilung: [1b].