

Fig. 41I. Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit Co^0/NaY -Katalysatoren. A) Normalprobe, 247°C , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, 0.02% Umsatz; 1-Buten: 33 Mol-%, Isobuten: 3%, *trans*-2-Buten: 18.5%, *cis*-2-Buten: 15.5%. B) Normalprobe, 290°C , $\text{Co}/\text{H}_2 = 1:2$, 0.04% Umsatz.

Zeolithoberfläche – große Metallcluster, die bei der Fischer-Tropsch-Synthese den höheren Methananteil verursachen.

Zeolithe mit kleinen Eisen- bzw. Cobaltclustern (Fe^0/NaY bzw. Co^0/NaY) haben sich somit als interessante Katalysatoren für die Umwandlung von CO/H_2 -Gemischen in Kohlenwasserstoffe erwiesen; der Prozeß zeigt eine Selektivität für C_4 -Produkte. Diese Ergebnisse bestätigen die Hypothese von Jacobs et al.^[15], daß die Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese direkt von der Größe der Metallpartikeln abhängt.

Eingegangen am 1. März 1983 [Z 297]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 898–919

- [1] L. F. Nazar, G. A. Ozin, C. G. Francis, M. P. Andrews, H. X. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453; L. F. Nazar, G. A. Ozin, P. A. Montano, unveröffentlicht; J. Godber, G. A. Ozin, unveröffentlicht; A. L. Shober, *Diss. Abstr.* 1982, 367.
[2] P. Michaud, J. P. Mariot, F. Varret, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1383.
[12] H. Lechert, K. P. Wittern, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 1054; H. Lechert, K. P. Wittern, W. Schweitzer, *Acta Phys. Chem.* 24 (1978) 201.
[13] P. Biloen, W. M. H. Sachtler, *Adv. Catal.* 30 (1981) 165, zit. Lit.
[15] P. A. Jacobs, H. H. Nijs, *J. Catal.* 65 (1980) 328.

Synthese von Acylpolyaminen: Acetylspermidine und $\text{C}_{12:0}$ -Acarnidin**

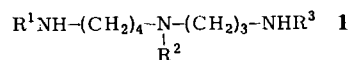
Von John Boukouvalas, Bernard T. Golding*,
Richard W. McCabe und Pritpal K. Slaich

Natürlich vorkommende Acylpolyamine, z.B. N^8 - und N^1 -Acetylspermidin **1a** bzw. **1b**^[1] und das Alkaloid May-

[*] Dr. B. T. Golding, Dr. J. Boukouvalas, Dr. R. W. McCabe,
P. K. Slaich
Department of Chemistry and Molecular Sciences,
University of Warwick, Coventry CV4 7AL (England)

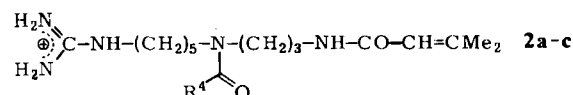
[**] Diese Arbeit wurde von SERC und Ciba-Geigy unterstützt. B. T. G. dankt Prof. R. Keese und Prof. R. Scheffold, Bern, in deren Laboratorium die elektrochemische Deblockierung untersucht werden konnte. Die Autoren danken Prof. K. L. Rinehart, Illinois, und Dr. M. H. G. Munro, Christchurch, für unveröffentlichte Informationen über Acarnidine.

tenin **1c** sowie die Acarnidine **2a–2c** aus dem Schwamm *Acarnus erithacus*^[4], haben potentielle klinische Anwendungen; somit sind wirkungsvolle Synthesen für diese Stoffklasse wünschenswert^[5]. Wir beschreiben nun am Beispiel von **1a** und **1b** sowie $\text{C}_{12:0}$ -Acarnidin **2a** eine generelle, konvergente Synthese für Acylpolyamine. Bei der Herstellung von **2a** bewährte sich die reduktive elektrochemische Spaltung eines Nitroguanidins.



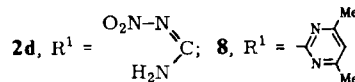
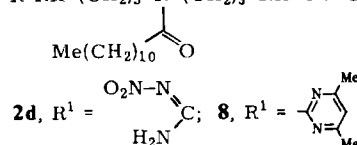
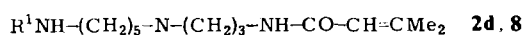
1a, $\text{R}^1 = \text{MeCO}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; **1b**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{MeCO}$

1c, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{PhCH}=\text{CHCO}$, $\text{R}^2 = \text{H}$



2a, $\text{R}^4 = \text{Me}(\text{CH}_2)_{10}$; **2b**, $\text{R}^4 = \text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CH}^Z\text{CH}(\text{CH}_2)_3$

2c, $\text{R}^4 = \text{EtCH}^Z\text{CHCH}_2\text{CH}^Z\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}^Z\text{CH}(\text{CH}_2)_2$

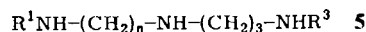


Zunächst erzeugten wir die Propanale **3a–3c** (Ausbeute z. B. an **3b** 77%) durch Acylierung von 3,3-Diethoxypropylamin und Hydrolyse der erhaltenen Acylaminoacetale mit wäßrigem Dioxan (1:1) in Gegenwart von HCl als Katalysator.



3a, $\text{R} = \text{PhCH}_2\text{O}$; **3b**, $\text{R} = \text{Me}$; **3c**, $\text{R} = \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$

Synthese von 1a und 1b: Kondensation von **3a** mit *N*-(4-Aminobutyl)acetamid (Molverhältnis 1:1) in CH_2Cl_2 ergab die Schiff-Base **4a**, die sofort mit NaBH_4 zum Amin **5a** reduziert wurde (47% bezogen auf **3a**). Bei der Hydrogenolyse von **5a** ließ sich **1a** (70%) als Dihydrochlorid isolieren; ähnlich erhielten wir das Dihydrochlorid von **1b** (41% bezogen auf **3b**).

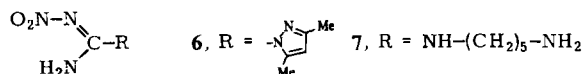


4a, 5a, $n = 4$, $\text{R}^1 = \text{MeCO}$, $\text{R}^3 = \text{PhCH}_2\text{OCO}$

4b, 5b, $n = 4$, $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2\text{OCO}$, $\text{R}^3 = \text{MeCO}$

4c, 5c, $n = 5$, $\text{R}^1 = \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \end{array}$, $\text{R}^3 = \text{Me}_2\text{C}=\text{CHCO}$

Synthese von 2a: Blunt et al.^[13] haben kürzlich einen Weg zu **2a** und analogen Verbindungen beschrieben. – Bei unserer Synthese schützten wir die Guanidinofunktion durch eine *N*-Nitrogruppe, wie sie bereits zum Schutz des Argininrestes in Peptiden verwendet worden ist^[14]. Bei dieser Strategie stört die Basizität der Guanidinogruppe nicht. Außerdem ist die Deblockierung vorteilhafterweise der letzte Schritt.



Tropfenweise Zugabe des Amidins **6** in Dioxan zu 1,5-Diaminopentan in Dioxan (Molverhältnis 1:1) ergab *N*-(5-Aminopentyl)-*N'*-nitroguanidin **7**, das direkt aus der Reaktionsmischung ausfiel (5.5 h, 20°C, 64%). Kondensation von **7** mit dem Aldehyd **3c** (Molverhältnis 1:1) in CH₂Cl₂ ergab die Schiff-Base **4c** (1.5 h, 20°C). **4c** wurde sofort in Methanol mit NaBH₄ im Überschuß zu **5c** reduziert (50% bezogen auf **3c**), das sich mit *p*-Nitrophenyllaurat und 1-Hydroxybenzotriazol (Molverhältnis 1:1:2) in Dimethylformamid zu *N*-Nitro-C_{12:0}-acarnidin **2d** acylieren ließ (80%).

Versuche zur Abspaltung der Nitrogruppe aus **2d** mißlangen sowohl mit SnCl₄ als auch mit TiCl₃. Stark saure Reagentien oder katalytische Hydrogenolyse sollten vermieden werden, da wir Reaktionen an anderen Gruppen des Moleküls befürchteten. In einem Modellexperiment fanden wir, daß *N*-Benzyl-*N'*-nitroguanidin elektrochemisch deblockiert werden kann; *N*-Benzylguanidin (isoliert als Hydrogencarbonat, 52%) entstand durch Reduktion an einer Quecksilberkathode (−0.9 V vs. SCE) in Tetrahydrofuran/0.5 M wäbr. H₂SO₄ (1:1). Diese Arbeitsweise ermöglichte die Deblockierung von **2d** zu C_{12:0}-Acarnidin **2a**, das nach Entfernen von Tetrahydrofuran als Sulfat isoliert wurde. Eine Nebenkomponente (20%) ließ sich durch präparative Schichtchromatographie abtrennen.

2a reagiert mit Acetylaceton zum Pyrimidin **8** (farbloses Öl, 55%). Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** ist in Einklang mit der Struktur; das EI-Massenspektrum enthält alle strukturbeweisenden, in ^[4] mitgeteilten Peaks.

Beim Erwärmen von **2d** und **2a** von 294 auf 333 K koaleszieren einige ¹H-NMR-Signale. Wir deuten diese Beobachtung durch das Vorkommen von Rotameren, die sich durch die Anordnung an der *N*-Lauroylbindung unterscheiden.

Eingegangen am 2. Februar,
in veränderter Fassung am 3. Juni 1983 [Z 263]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 860–873

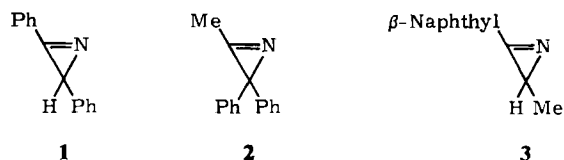
- [1] H. Tabor, C. W. Tabor, *Methods Enzymol.* 17B (1971) 829.
[4] G. T. Carter, K. L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4302.
[5] Übersicht: B. Ganem, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 290.
[13] J. W. Blunt, M. H. G. Munro, S. C. Yorke, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2793.
[14] P. M. Scopes, K. Walshaw, M. Welford, G. T. Young, *J. Chem. Soc.* 1965, 782.

Kinetik der Reaktion elektronenarmer Olefine mit Nitril-Yliden, die durch Laser-Blitzphotolyse substituierter Azirine hergestellt wurden**

Von Nicholas J. Turro*, David A. Hrovat, Ian R. Gould, Albert Padwa, William Dent und Robert J. Rosenthal
Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

Nitril-Ylide sind schon lange als Zwischenstufen bei photochemischen Reaktionen von Azirinen von Bedeutung^[1]; neuerdings haben sie auch als mögliche Zwischenstufen in der Carbenchemie Beachtung gefunden^[2]. Wir

haben daher die Azirine 1–3 mit einem gepulsten Laser bestrahlt und das Absorptionsverhalten der Photolyseprodukte studiert. Die Absorptionsspektren der sich bildenden Nitril-Ylide wurden aufgenommen, die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Folgereaktionen wurden bestimmt, und es wurde untersucht, ob sie als mögliche Zwischenstufen in der Carbenchemie auftreten.



Die Photolyse von 1–3 in Isooctan, das mit Argon gespült worden war, bei 25°C mit einem gepulsten Laser führt zu langlebigen Zwischenprodukten ($\tau > 100 \mu\text{s}$), die zwischen 250 und 400 nm stark absorbieren. Die ca. 5 μs nach dem Laserpuls registrierten Absorptionsspektren stimmen mit den bei 77 K erhaltenen sehr gut überein (Tabelle 1). Bei der Photolyse von 1 und 3 tauchen nur Absorptionsbanden der Nitril-Ylide auf, bei der von 2 auch solche einer kurzlebigen Zwischenstufe ($\lambda = 300\text{--}320 \text{ nm}$). Dieses Intermediat läßt sich im Gegensatz zu den Yliden mit Sauerstoff abfangen ($k_q = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), so daß wir das Spektrum des reinen Ylids aufnehmen konnten. Durch Spektrensubtraktion (Spektrum der O₂-freien Lösung minus Spektrum der O₂-enthaltenden Lösung) erhält man (nach Normalisierung bei 370 nm) das Spektrum der kurzlebigen Spezies ($\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$). Es gleicht dem von Diphenylcarben, das auf anderem Weg erzeugt wurde^[3]. Die Absorption des durch Photolyse von 2 erzeugten Ylids ist bei der Laser-Photolyse von Diphenylcarben-Vorläufern in Acetonitril nicht zu beobachten, obwohl in diesem Solvens bei der Laser-Blitzphotolyse von 9-Diazo-fluoren ein Ylid entsteht^[2]. Folglich reagiert Acetonitril mit Diphenylcarben viel langsamer als mit Fluorenyliden.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima und Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktionen der primären Photolyseprodukte der Azirine 1–3.

Azirine	λ_{max} (77 K) [nm]	λ_{max} (298 K) [nm]	k_q [d] (Acrylonitril) [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	k_q [d] (Fumaronitril) [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	k_{rel} Acrylonitril/Fumaronitril
1	346	345	$(1.22 \pm 0.03) \cdot 10^6$	$(1.09 \pm 0.07) \cdot 10^9$	890 ± 100
2	368	305 [c], 360	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^6$	$(5.4 \pm 0.3) \cdot 10^8$	540 ± 200
3	277	280	$(5.4 \pm 0.3) \cdot 10^6$	$(7.4 \pm 0.8) \cdot 10^9$	1370 ± 200

[a] Steady-state-Photolyse (100W-Xe/Hg-Bogenlampe mit einem Monochromator hoher Intensität; $\lambda_{\text{ex}} = 248 \pm 10 \text{ nm}$) einer 10^{-5} M Lösung der Azirine in 3-Methylpentan, die mit Argon gespült wurde. [b] Laser-Blitzphotolyse (Lambda Physik EMG101-Excimer-Laser, 248 nm, 15 ns Pulslänge) einer 10^{-5} M Lösung der Azirine in Isooctan, die mit Argon gespült wurde. [c] Diese Bande verschwindet in Gegenwart von O₂ (siehe Text). [d] Bedingungen wie unter [b] angegeben, jedoch wurde das Azirin 1 bei 308 nm angeregt (20 ns Pulslänge).

In Abwesenheit von Abfängern zerfallen die aus 1–3 gebildeten Ylide zum Teil in einer Reaktion erster Ordnung, zum Teil in einer zweiten Ordnung. Wird die Laser-Photolyse in Gegenwart elektronenarmer Olefine in O₂-gesättigtem Isooctan durchgeführt, so wird die Nitril-Ylid-Zwischenstufe abgefangen; bei hohen Olefinkonzentrationen ist dies ein Prozeß erster Ordnung. Trägt man die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Olefinkonzentration auf, so erhält man Geraden, aus deren Steigung sich die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Abgang

[*] Prof. Dr. N. J. Turro, D. A. Hrovat, I. R. Gould
Department of Chemistry, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)

Prof. Dr. A. Padwa, W. Dent, R. J. Rosenthal
Department of Chemistry, Emory University
Atlanta, GA 30322 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research und der National Science Foundation unterstützt.