

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 SnCl₂ 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 wäsr. 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 kaleszieren 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] W. J. 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 elektronenärmer Olefine mit Nitril-Yilden, 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

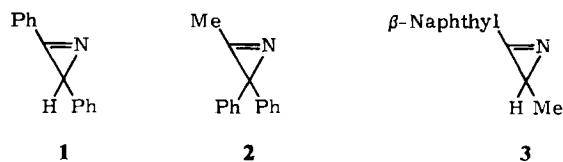
Nitril-Ylide sind schon lange als Zwischenstufen bei photochemischen Reaktionen von Azirinen von Bedeutung^[1]; neuerdings haben sie auch als mögliche Zwischenstufen in der Carbenchemie Beachtung gefunden^[2]. Wir

[*] 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.

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 ($\lambda = 300-320 \text{ nm}$). Dieses Intermediat läßt sich im Gegensatz zu den Yilden mit Sauerstoff absangen ($k_{\text{q}} = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 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-Diazofluoren ein Ylid entsteht^[2]. Folglich reagiert Acetonitril mit Diphenylcarben viel langsamer als mit Fluorenylid.

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

Azi- rine [nm] [a]	λ_{max} (77 K) [nm] [a]	λ_{max} (298 K) [nm] [b]	k_{q} [d] (Acrylonitril) [M ⁻¹ s ⁻¹]	k_{q} [d] (Fumaronitril) [M ⁻¹ s ⁻¹]	k_{rel} Acrylo- nitril/ Fumaro- nitril
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

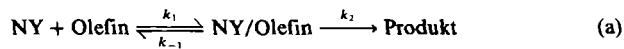
[a] Steady-state-Photolyse (100W-Xe/Hg-Bogenlampe mit einem Monochromator hoher Intensität; $\lambda_{\text{ex}} = 248 \pm 10 \text{ nm}$) einer 10^{-5} M Lösung der Azirine in 3-Methylpentan, die mit Argon gespült wurde. [b] Laser-Blitzphotolyse (Lambda Physik EMG101-Excimer-Laser, 248 nm, 15 ns Pulslänge) 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 Auffängern zerfallen die aus **1-3** gebildeten Ylide zum Teil in einer Reaktion erster Ordnung, zum Teil in einer zweiter Ordnung. Wird die Laser-Photolyse in Gegenwart elektronenärmer 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 Auffang-

reaktion (k_q) ermitteln läßt (siehe Tabelle 1). Die früher in einem Experiment bei stationärem Zustand gemessene relative Geschwindigkeitskonstante der Abspaltung des Ylids aus **1** mit Fumaro- und Acrylonitril (1070 ± 100)^[4] stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der von uns aus den absoluten Geschwindigkeitskonstanten bestimmten (890 ± 100) überein.

Die Geschwindigkeitskonstante k_q der Reaktion des Nitril-Ylids aus **1** mit Methylacrylat ist nahezu temperatur-

unabhängig ($E_a \approx 0$ kcal/mol), diejenige der Umsetzung mit Diethylfumarat nimmt anfangs mit sinkender Temperatur zu ($E_a \approx -1.5$ kcal/mol), wird aber unterhalb -65°C kleiner. Ein solches Verhalten wurde früher beim Löschen der Phosphoreszenz von Ketonen und beim Abspalten von Carbenen sowie Singulett-Sauerstoff beobachtet^[5]. Die Kinetik läßt sich mit Gl. (a) beschreiben (NY = Nitril-Ylid, NY/Olefin = Nitril-Ylid-Olefin-Komplex):



Unter der Annahme von Stationaritätsbedingungen für den Komplex NY/Olefin kann k_q dann nach Gl. (b) erhalten werden:

$$k_q = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{b})$$

Umformung von Gl. (b) ergibt Gl. (c).

$$k_{-1}/k_2 = (k_1 - k_q)/k_q \quad (\text{c})$$

Vorausgesetzt, daß die Bildung des Komplexes NY/Olefin diffusionskontrolliert ist ($k_1 = k_{\text{diff}}$), läßt sich aus Gl. (c) das Verhältnis k_{-1}/k_2 ermitteln. Trägt man $\lg k_{-1}/k_2$ gegen $1/T$ auf, erhält man eine Gerade (Fig. 1), aus deren Steigung der Unterschied in den Aktivierungsparametern für die Produktbildung und für die Dissoziation des Komplexes ($\Delta\Delta G^+ = \Delta G_{\text{Prod.}}^+ - \Delta G_{\text{Diss.}}^+$) hervorgeht. Wie erwartet ist $\Delta\Delta G^+$ für den langsameren Abspänger Methylacrylat größer als für den schnelleren Abspänger Diethylfumarat. Der Großteil des Unterschieds in den $\Delta\Delta G^+$ -Werten röhrt von Unterschieden in der Aktivierungsentropie her.

Eingegangen am 12. April 1983 [Z 345]

- [1] a) A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 371; b) A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2662.
- [2] D. Griller, C. R. Montgomery, J. C. Scaiano, M. S. Platz, L. Hadel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6813.
- [3] A. M. Trozzolo, W. A. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 239.
- [4] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, Jr., *Pure Appl. Chem.* 33 (1973) 269.
- [5] a) U. Maharaj, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2328; b) N. J. Turro, G. F. Lehr, J. A. Butcher, R. A. Moss, W. Guo, *ibid.* 104 (1982) 1754; c) A. A. Gorman, I. R. Gould, I. Hamblett, *ibid.* 104 (1982) 7098.

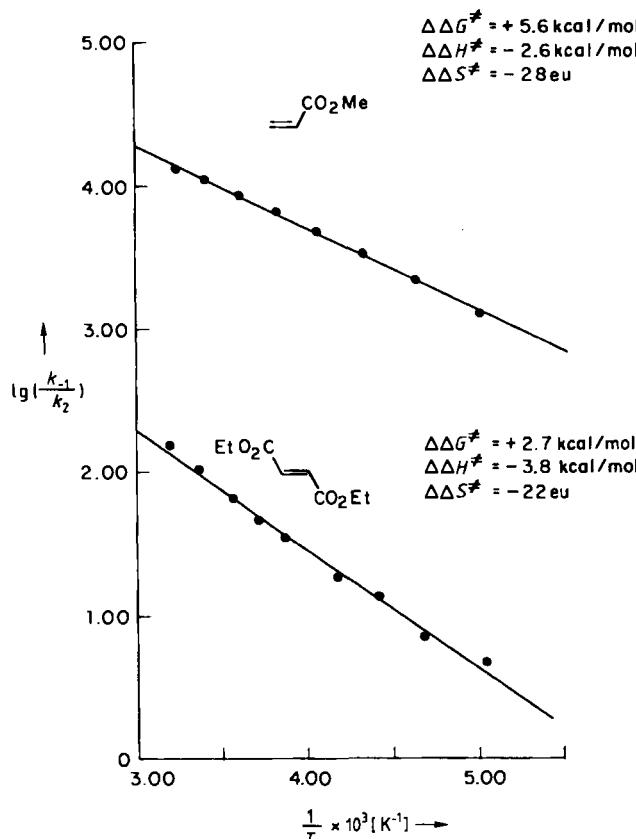


Fig. 1. Auftragung von $\lg(k_{-1}/k_2)$ gegen $1/T$ ($\Delta\Delta G^+$ wurde bei 298 K berechnet).

NEUE BÜCHER

Contemporary Heterocyclic Chemistry: Syntheses, Reactions, and Applications. Von G. R. Newkome und W. W. Paudler. John Wiley & Sons, Chichester 1982. X, 422 S., geb. £ 30.80.

Ein so komplexes Gebiet wie die Heterocyclen-Chemie in einer 422seitigen Monographie darzustellen, gehört nicht zu den einfachsten Aufgaben. Die Autoren haben sich zum Ziel gesetzt, die Heterocyclen-Chemie unter besonderer Betonung von Heteroarenen zu behandeln.

Nach dem klassischen Konzept von *Adrien Albert* wird das Gebiet in π -Überschüß- und π -Unterschüß-Heteroarene eingeteilt; dies soll ermöglichen, die Heterocyclen-Chemie wie „aus einem Guß“ vorzustellen. Nach einer (zu knapp bemessenen) Einführung in die Nomenklatur, ein Gebiet, das wegen seiner zum Teil „willkürlichen Gewachsenheit“ besonderer Sorgfalt bedarf, wird das der Mono-

graphie zugrunde liegende Konzept unter Einbeziehung von MO-Rechnungen, Dipolmoment- und NMR-Studien vorgestellt (mehrere Tabellen mit Elektronendichten, Dipolmomenten, ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-NMR-Daten, pK_a -Werten, UV-Daten, Bindungslängen und MS-Fragmentierungsschemata gängiger Heterocyclen sind am Schluß zusammengefaßt). Den zentralen Teil des Buches nimmt dann die Diskussion der fünfgliedrigen π -Überschüß- und sechsgliedrigen π -Unterschüß-Heteroarene sowie deren Benzo-anellierter Analoga und Derivate ein, denen zehn bzw. neun Kapitel gewidmet werden. Es werden stets bewährte klassische Methoden und moderne Verfahren nebeneinander abgehandelt. Breiter Raum ist den [2+1]- und den [4+2]-Cycloadditionen sowie den Singulett-Sauerstoff-Additionen fünfgliedriger Heteroarene und den Folgereaktionen gewidmet. Bei den sechsgliedrigen Hetero-