

methylsilyl)-Derivat (4) des 6-Azauracils mit dem acylierten Ribose-Derivat (5) in Gegenwart von AgClO_4 ^[6] bzw. SnCl_4 ^[7] umgesetzt und das Zwischenprodukt (2) nach Zusatz von überschüssigem Pyrrolidin direkt in das acyierte Cytidin (3e) in 46% bzw. 57% Ausbeute umgewandelt. Man kann so auf einfache Weise Cytidine aus Uracilen synthetisieren.

Cytidin (3a), $R^1=H$

4.88 g (20 mmol) Uridin wurden in 50 ml HMDS + 5 mg NH_4Cl bei 24°C 30 min mit NH_3 -Gas in einem 100-ml-Autoklaven gesättigt und 48 Std. bei 162°C Innentemperatur/25 atü umgesetzt. Nach Abkühlen und Abblasen wurde der Rückstand in 400 ml Methanol 6 Std. erhitzt, abgedampft und in 100 ml H_2O mit Kohle behandelt. Nach Abdampfen wurden 3.9 g = 80% Cytidin erhalten, das aus Äthanol/ H_2O spontan kristallisierte, $\text{Fp}=230^\circ\text{C}$ (Zers.).

N^4,N^4 -Butylen-cytidin (3b), $R^1=H$

4.88 g (20 mmol) Uridin wurden in 100 ml HMDS und 0.1 ml Trimethylchlorsilan unter Rühren 16 Std. bei 150°C Badtemperatur gekocht. Nach Abdestillieren der Silylierungsmittel wurde der ölige Rückstand mit 4.15 ml (50 mmol) Pyrrolidin versetzt und 20 Std. bei 140°C Badtemperatur unter Rückfluß erhitzt, das Pyrrolidin mit Benzol abdestilliert, der Rückstand in 150 ml Methanol 60 min gekocht, nach Kohlezusatz filtriert und nach Abdampfen aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute 4.4 g = 74%, $\text{Fp}=209-211^\circ\text{C}$.

Ein gegangen am 4. Mai 1971, ergänzt am 14. Juni 1971 [Z 457]

- [1] J. J. Fox et al., J. Amer. Chem. Soc. 81, 178 (1959); J. J. Fox, N. Miller u. I. Wempen, J. Med. Chem. 9, 101 (1966).
- [2] J. Žemlička u. F. Šorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 2052 (1965).
- [3] G. E. Hilbert u. E. F. Jansen, J. Amer. Chem. Soc. 58, 60 (1936); G. A. Howard, B. Lythgoe u. A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1947, 1052.
- [4] L. Birköfer u. A. Ritter, Angew. Chem. 77, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 417 (1965); A. E. Pierce: Silylation of Organic Compounds. Pierce Chem. Co., Rockford, Ill., 1968.
- [5] T. Nishimura, B. Shimizu u. I. Iwai, Chem. Pharmac. Bull. (Japan) 11, 1470 (1963); E. Wittenburg, Z. Chem. 4, 303 (1964).
- [6] L. Birköfer, A. Ritter u. H.-P. Kühlthau, Chem. Ber. 97, 934 (1964); E. Wittenburg, Chem. Ber. 101, 1059 (1968).
- [7] U. Niedballa u. H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 82, 449 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 461 (1970).

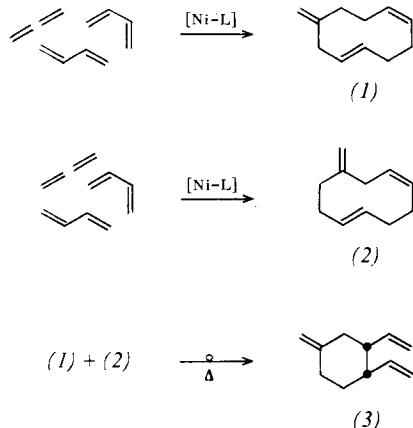
Zur katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Allenen

Von Paul Heimbach, Harald Selbeck und Eduard Troxler^[*]

An Nickel(0)-Ligand-Katalysatoren bilden sich aus Butadien und Äthylen bzw. Alkinen *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-dien^[1] bzw. *cis,cis,trans*-Cyclodeca-1,4,7-triene^[2,3].

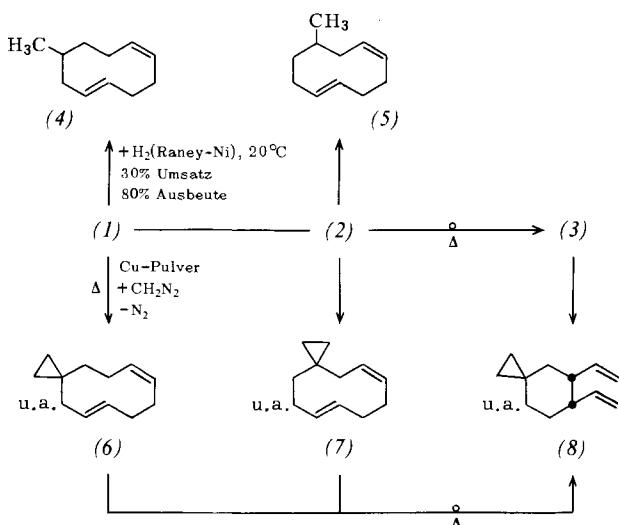
Setzt man Allen und Butadien im Molverhältnis 1:10 am Nickel(0)-tris(2-biphenyl)-phosphit-Katalysator (Ni-L) im Autoklaven um, so bilden sich in 35-proz. Ausbeute 8- bzw. 9-Methylen-*cis,trans*-cyclodeca-1,5-dien (1) bzw. (2) neben großen Mengen höherer Oligomerer,

deren Struktur nicht bestimmt wurde. Leitet man jedoch das Butadien-Allen-Gemisch so in die Katalysatorlösung ein, daß die stationäre Konzentration des Allens gering bleibt, bildet sich am gleichen Katalysator ein Gemisch von (1) und (2) in 69-proz. Ausbeute bezogen auf umgesetztes Allen.



Durch Destillation an einer Drehbandkolonne gelang es, das Gemisch von (1) (63%) und (2) (35%) ($\text{Kp}=53^\circ\text{C}/1.5$ Torr, $n_D^{20}=1.5079$) auf 98% anzureichern. (1) und (2) geben bei der Hydrierung Methylcyclohexan. Durch Umkristallisation aus Äthanol bei tiefen Temperaturen läßt sich (1) in reiner Form gewinnen ($\text{Fp}=3.5-4.0^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1.5088$). 4-Methylen-*cis*-1,2-divinyl-cyclohexan (3) bildet sich beim Erhitzen von (1) und (2) auf 150°C durch Cope-Umlagerung. Reines (3) siedet bei 179°C/760 Torr ($n_D^{20}=1.4848$). Die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren des Gemisches von (1) und (2) und der reinen Verbindungen (1) und (3) stehen in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Bei dieser Untersuchung konnten zugleich die isomeren zehngliedrigen Ringe (4) und (5), die sich katalytisch aus Butadien und Propylen bilden^[4], sowie (6) und (7) aus Butadien und Methylencyclopropan^[4,5] zugeordnet wer-

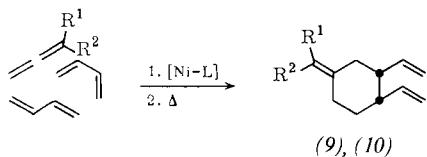


den. Beim Erwärmen einer 1- bis 2-proz. Lösung von Diazomethan in (1), einem Gemisch von (1) und (2) oder in (3) mit Kupfer-Pulver^[8] erhält man in insgesamt 2- bis 3-proz. Ausbeute drei, sechs bzw. drei isomere Kohlenwasserstoffe. Aus den Gemischen können (6), (7) und (8) eindeutig zugeordnet werden^[6,7].

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach, Dipl.-Chem. H. Selbeck
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
Dr. E. Troxler (als Gast)
Exploratory Research
Ciba-Geigy AG
CH-4000 Basel 21 (Schweiz)

Bei der katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Allen bilden sich, abhängig vom verwendeten Katalysator, neben (1) und (2) Bis(methylen)-Zwölfringe aus je zwei Molekülen Butadien und Allen in 5- bis 13-proz. Ausbeute bezogen auf umgesetztes Allen. Die Stellung der Methylengruppen zueinander wurde u. a. belegt durch Hydrieren (PtO_2 /Eisessig) zu den *cis*- und *trans*-1,3-, 1,4- und 1,2-Dimethylcyclododecanen (wenig), die mit authentischen Proben verglichen wurden^[6, 7].

Aus 1,1-Dimethylallen^[9] bzw. Methoxyallen^[10] und Butadien entstehen an Nickel-Ligand-Katalysatoren die (1) und (2) entsprechenden *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-dien-



(9), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $K_p = 95^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4946$ (97-proz.)
 (10), R^1 oder $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$,
 R^2 oder $\text{R}^1 = \text{H}$; $K_p = 96^\circ\text{C}/8 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.4953$ (99-proz.)

Derivate, die nach Cope-Umlagerung als sechsgliedrige Ringe (9) bzw. (10) isoliert wurden, in 40-proz. Ausbeute [Ligand = Tris(2-biphenyl)phosphit] bzw. 45-proz. Ausbeute [Ligand = Triphenylphosphan] bezogen auf umgesetztes 1,2-Dien.

Eingegangen am 28. Juni 1971 [Z 463]

- [1] G. Wilke u. P. Heimbach, Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969).
- [2] W. Brenner, P. Heimbach u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 194 (1969).
- [3] W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner u. F. Thömel, Angew. Chem. 81, 744 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 753 (1969).
- [4] H. Buchholz, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [5] P. Binger, H. Buchholz u. P. Heimbach, unveröffentlicht.
- [6] P. Heimbach, G. Schomburg, H. Selbeck u. G. Wilke, unveröffentlicht.
- [7] P. Heimbach, Aspects of Homog. Catalysis 2 (1971), im Druck.
- [8] K. R. Kopecky, G. S. Hammond u. P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1015 (1962).
- [9] G. F. Hennion, J. J. Sheehan u. D. E. Maloney, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3542 (1950); Ya. I. Ginzburg, J. Gen. Chem. (USSR) 10, 513 (1940); Chem. Abstr. 34, 7843 (1940).
- [10] S. Hoff, L. Brandsma u. J. F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 916 (1968).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Reaktionen von Adamantanen und deren Derivaten in Schwefelsäure

Von J. L. M. A. Schlatmann^[*]

1-Adamantanol kann unter richtig gewählten Bedingungen in konzentrierter Schwefelsäure in Adamantanone umgewandelt werden. Die Schlüsselreaktion ist eine reversible Isomerisierung von 1- in 2-Adamantanol; das Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite des 1-Isomeren. Es wurde nachgewiesen, daß diese Isomerisierung intermolekular abläuft. Das im Reaktionsgemisch anwesende 2-Adamantanol geht durch Hydridverschiebung in Adamantanone über; entweder fungiert das Adamantyl-Kation als Hydridacceptor, wobei als Nebenprodukt Adamantan entsteht, oder die Schwefelsäure. Adamantan wird durch Schwefelsäure wieder in 1-Adamantanol umgewandelt. Deshalb kann man zur Synthese von Adamantanone auch von Adamantan ausgehen (Ausbeute ca. 50%).

Außer Adamantanone werden in Schwefelsäure auch Adamantandiole aus 1-Adamantanol (oder Adamantan) gebildet. Auch diese entstammen vermutlich Hydridverschiebungsreaktionen, wobei wieder das Adamantyl-Kation oder die Schwefelsäure als Hydridacceptor dienen. In konzentrierter Schwefelsäure sind diese Reaktionen aber unbedeutende Nebenerscheinungen. Alle genannten Reaktionen hängen in unterschiedlicher Weise von der Schwefelsäurekonzentration ab. Dadurch wird es möglich, Bedingungen zu finden, unter denen die Adamantanonsynthese herabgesetzt und die Diolsynthese gefördert wird. In 20-proz. rauchender Schwefelsäure überwiegt die Bildung von 1,4- und 2,6- neben 1,3-Adamantandiol. Nach Oxida-

tion mit Chromsäure können die Komponenten des Reaktionsgemisches getrennt werden und das 5-Hydroxy-2-adamantanone (Ausbeute ca. 50%) und das 2,6-Adamantanone in reinem Zustand isoliert werden.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 25. Mai 1971] [VB 309]

Der Mechanismus der Cyanierung tertiärer Amine^[**]

Von Gabor Fodor (Vortr.) und Shio-yue Abidi^[*]

Wir konnten nachweisen, daß der von Braunsche Bromcyanabbau tertiärer Amine zwei aufeinanderfolgende Stufen umfaßt:

1. Elektrophile Anlagerung einer Cyangruppe am Stickstoff zu einem *N*-Cyan-ammoniumsalz, die schon bei -60°C unmeßbar rasch ist und
2. Angriff des Bromid-Ions an einem der am Stickstoff haftenden Kohlenstoff-Atome zu einem Cyanamid und RBr , der mit meßbarer Geschwindigkeit zwischen -30 und -9°C einsetzt.

Laut NMR-Messungen am *N*-Cyan-*N*-methyl-*trans*-decahydrochinoliniumbromid ist die zweite Stufe eine Reaktion erster Ordnung. Die Reaktion verläuft in CDCl_3 zehnmal schneller als in CD_3CN . Die Aktivierungsenergie des Zerfalls beträgt 18 kcal/mol. Beim Austausch von Bromid

[*] Prof. Dr. G. Fodor und Dr. Sh. Abidi
West Virginia University
Department of Chemistry
Morgantown, West Virginia 26506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Grant GP-26558, unterstützt.

[*] Dr. J. L. M. A. Schlatmann
N. V. Philips-Duphar
Weesp (Holland)