

Ob die Umwandlung (4) \rightleftharpoons (5) über 4-Methylcyclobutonen (8) als Zwischenstufe verläuft^[8], ist ungewiß. Jedenfalls ließ sich bei -60°C im Pyrolysegemisch spektroskopisch kein Cyclobutonen nachweisen^[9]. Ebenso wenig entsteht dieses aus (4) oder (5) beim Erwärmen auf Raumtemperatur; hierbei tritt vielmehr vollständige Polymerisation der Ketene ein.

Eingegangen am 2. November 1971 [Z 558]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. Schiess u. H. L. Chia, *Helv. Chim. Acta* 53, 485 (1970).
- [2] E. E. Boehm u. M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1963, 2541.
- [3] Identifiziert durch Vergleich mit authentischem *trans*-3-Pentensäure-Derivat (7) und durch katalytische Reduktion zum Derivat der Valeriansäure.
- [4] G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis u. U. Krüger, *Angew. Chem.* 82, 221 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 240 (1970); O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loeschen u. H. E. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6856 (1969).
- [5] Das nach der Pyrolyse von (7d) bei 600°C isolierte Estergemisch entsteht über (4) und (5), wie sich aus dem Einbau von Deuterium beim Abfangen in CH_3OD ergibt.
- [6] P. Schiess u. Chr. Suter, *Helv. Chim. Acta* 54, 2636 (1971).
- [7] P. W. Schiess u. M. Wissom, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2389; W. H. Pirkle, H. Seto u. W. V. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6985 (1970).
- [8] E. F. Jenny u. J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2005 (1956); E. F. Silversmith, Y. Kitahara u. J. D. Roberts, *ibid.* 80, 4088 (1958).
- [9] J. B. Sieja, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2481 (1971).

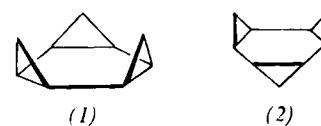
cis,cis,trans-Tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan, „trans-Trishomobenzol“

Von Martin Engelhard und Wolfgang Lüttke^[a]

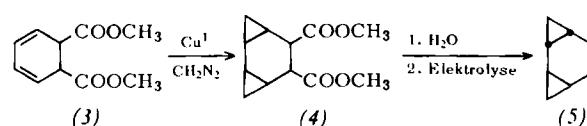
Unsere Arbeiten über quasikonjugative Wechselwirkungen zwischen dreigliedrigen Ringen hatten sich bisher vorwiegend mit Bicyclopropyl^[1, 2] befaßt. Deutlicher sollten sich solche Effekte an Verbindungen zeigen, deren Cyclopropanringe in cyclischer Verknüpfung fixiert sind. Besonders interessant schien das gelegentlich als Trishomobenzol bezeichnete System, das formal durch Anlagerung von drei Methylengruppen an ein Benzolmolekül aufgebaut werden kann; es zeichnet sich nach seinem Dreidingmodell dadurch aus, daß es einen planaren, aliphatischen, sechsgliedrigen Ring enthält. Für dieses System sind zwei Konfigurationen möglich: die dreizählige *cis*-Form (C_3 -Symmetrie) („Krone“) (1) und die spiegelsymmetrische *trans*-Form (C_s -Symmetrie) („Mütze“) (2).

[a] Dipl.-Chem. M. Engelhard und Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

Ein überbrücktes *cis*-Trishomobenzol wurde kürzlich von de Meijere, Kaufmann und Schallner^[3] erhalten; heteroanaloge Derivate von (1) und (2) haben Prinzbach und Stusche^[4] beschrieben.



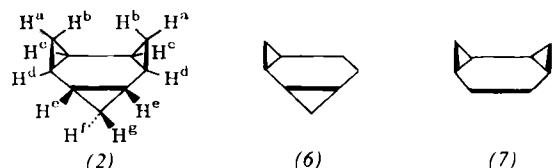
Wir berichten hier über die Darstellung des Grundkohlenwasserstoffs (2). Aus *trans*-1,2-Dihydro-phthalsäure-dimethylester (3) wurde durch Cyclopropanierung Tricyclo-[5.1.0.0^{2,4}]octan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (4) gewonnen; Hydrolyse von (4) und anschließende elektrolytische Decarboxylierung ergab den bereits von Roth und Peltzer^[5] beschriebenen, durch sein IR- und NMR-Spektrum identifizierten Kohlenwasserstoff *trans*-Tricyclo-[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (5).



Die Cu(I)-katalysierte Umsetzung von (5) mit Diazomethan führte zu einem Produkt, dem nach seinem Hochauflösungs-Massenspektrum die Molmasse 120.093772 kommt; für (1) und (2) (d. h. für C_9H_{12}) errechnet sich 120.093896. Die Struktur und die „Mützen“-Konfiguration mit C_s -Symmetrie (2) des erhaltenen Produkts wird zusätzlich durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bewiesen: Für die dreizählige *cis*-Form (1) sind nur drei, für (2) dagegen sieben Protonensorten im Verhältnis $H^a:H^b:H^c:H^d:H^e:H^f:H^g = 2:2:2:2:2:1:1$ zu erwarten.

Das NMR-Spektrum (CCl_4 , 100 MHz) bestätigt die Konfiguration (2): $\tau = 10.1$ ($2H^b/q$), 9.9 (H^f/q) (Breite der Quartette je ca. 15 Hz), 9.50 und 9.58 ($2H^a + H^g/m$) (Breite der Multipletts je ca. 20 Hz)^[7], 8.9 – 9.4 ppm ($2H^c$, $2H^d + 2H^e/m$)^[6].

Die Zuordnung der sekundären Protonen macht Gebrauch von der bekannten Tatsache, daß die Kopplungskonstante



- [1] W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig u. H. W. Schröter, *Angew. Chem.* 78, 141 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 123 (1966).
- [2] O. Bastiansen u. A. de Meijere, *Acta Chem. Scand.* 20, 516 (1966); vgl. J. Eraker u. Chr. Rømming, *ibid.* 21, 2721 (1967).
- [3] A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 417 (1971).
- [4] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Angew. Chem.* 82, 836 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 799 (1970).
- [5] W. R. Roth u. B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* 685, 56 (1965).
- [6] Ein Singulett bei $\tau = 8.7$ ppm ist einer Verunreinigung zuzuschreiben.
- [7] G. Schrumpf u. W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* 730, 100 (1969).
- [8] A. A. Bothner-By, *Advan. Magn. Resonance* 1, 195 (1965).
- [9] S. Braun, Dissertation, Universität Göttingen 1970.

zwischen *trans*-ständigen Protonen am Cyclopropanring kleiner ist als zwischen *cis*-ständigen^[8]. Alle Zuordnungen werden außerdem erhärtet durch die Ergebnisse der Analyse der NMR-Spektren des *trans*- und des *cis*-Tricyclo-[4.1.0.0^{2,4}]octans [(6) bzw. (7)] durch Braun^[9].

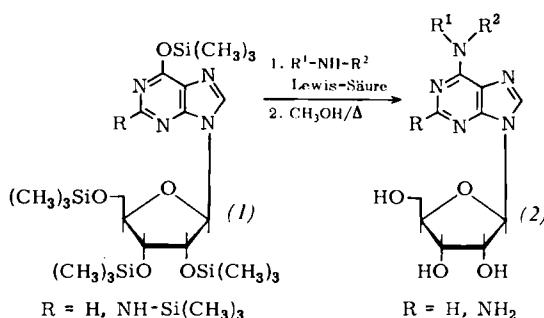
Eingegangen am 21. Januar 1972 [Z 594]

Einfache neue Synthese von *N*⁶-substituierten Adenosinen und 2-Amino-adenosinen^[**]

Von Helmut Vorbrüggen^[*]

Die *N*⁶-substituierten Adenosine haben seit ihrer Isolierung aus tRNA^[11] als Cytokinine^[2] wie auch als experimentelle Pharmaka^[3] zunehmende Bedeutung erlangt.

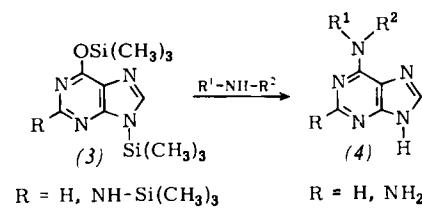
Bisher wurden die aus Inosin bzw. Guanosin in mehreren Reaktionsschritten dargestellten freien oder geschützten 6-Chlor-, 6-Brom- oder 6-Alkylthio-purinnucleoside^[4] mit Aminen zu den *N*⁶-substituierten Adenosinen bzw. 2-Amino-adenosinen umgesetzt. Um diese Reaktionsfolge zu vereinfachen, haben wir in Analogie zu unserer neuen Cytidinsynthese^[5] die Nucleoside in ihre persilyierten



*N*⁶-substituierten Adenosine oder 2-Amino-adenosine (2) überführen.

Als typische Additions-Eliminierungs-Reaktion an die Iminotrimethyl-silylather-Teilstruktur^[6] der Purine sollte sich die Umsetzung mit Aminen durch Angriff eines Protons oder einer Lewis-Säure an den basischen *N*¹-Stickstoff beschleunigen lassen. Deshalb führten wir die Reaktion in Anwesenheit von 0.1–0.2 Äquivalenten Aminsalzen oder Lewis-Säuren durch und erhielten in dieser „Eintopfreaktion“ in teils sehr guten Ausbeuten die *N*⁶-substituierten Adenosine und 2-Amino-adenosine (2). Als am wirksamsten erwiesen sich Zinn(iv)-chlorid sowie Quecksilber(II)-chlorid und Quecksilber(II)-acetat, obwohl die Quecksilbersalze zu einer beträchtlichen Oxidation des meist in dreifachem Überschuss angewendeten Amins führten, das gleichzeitig als Lösungsmittel diente.

Diese Reaktion lässt sich auch auf die persilylierten Purine (3)^[7] übertragen, die mit Aminen in Anwesenheit von Quecksilber(II)-chlorid in guten Ausbeuten die *N*⁶-substituierten Purine (4) liefern.



Eine ähnliche Aktivierung durch Lewis-Säuren, insbesondere durch Quecksilber(II)-chlorid, beobachteten kürzlich Gracheva et al.^[8] bei der Umsetzung von 6-Methylthio-purinen mit Aminen.

In Tabelle 1 sind einige Beispiele dieser Reaktion zusammengefasst.

Tabelle 1. Synthese der Verbindungen (2) und (4).

(1), R	R ¹ —NH—R ²	Katalysator	T (°C)	t (Std.)	(2), Ausb. (%)	(2), Fp (°C)
a H	Homoveratrylamin	HgCl ₂	145	20	68	122
b H	β-Phenyläthylamin	SnCl ₄	145	22	70	166–167 [9]
c H	β-Phenyläthylamin	(NH ₄) ₂ SO ₄	145	21	50	166–167 [9]
d H	β-Phenyläthylamin	BF ₃ —Äther	145	20	41	166–167 [9]
e H	β-Phenyläthylamin	Hg(OAc) ₂	145	22	90	166–167 [9]
f H	Pyrrolidin	HgCl ₂	120	72	54	142–144
g NH ₂ [a]	Pyrrolidin	SnCl ₄	120	22	41	208–210
h NH ₂ [a]	p-Anisidin	HgCl ₂	145	96	35	225–232
(3)						(4)
a H	β-Phenyläthylamin	HgCl ₂	140	60	62	241–244
b H	Pyrrolidin	HgCl ₂	120	24	83	297–300
c NH ₂ [a]	Pyrrolidin	HgCl ₂	120	26	50	263–266

[a] Liegt in (1) und (3) in silylierter Form als (CH₃)₃SiNH-Gruppe vor.

Derivate (1) überführt, um in einem Schritt die Hydroxy-Gruppen der Ribose zu schützen und die 6-Stellung des Purins zu aktivieren. Aber selbst bei mehrtägigem Erhitzen mit Aminen auf 180°C ließen sich die Persilyl-Verbindungen (1) nur in sehr geringen Mengen in die

*N*⁶-(β-Phenäthyl)adenosin^[9] (Beispiel (2e))

5.36 g (20 mmol) Inosin wurden durch 16-stündiges Kochen bei 155°C Ölbadtemperatur in 100 ml Hexamethyldisilazan und 0.5 ml Trimethylchlorsilan gelöst, die Reagentien unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 7.6 ml (60 mmol) β-Phenäthylamin und 0.638 g (2 mmol) Quecksilber(II)-acetat 22 Std. bei 145°C Ölbadtemperatur unter Stickstoff gerührt. Die dunkle Lösung wurde abgedampft,

[*] Dr. H. Vorbrüggen
Forschungslaboratorien der Schering A.G.
1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172

[**] Nucleosidsynthesen, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: [5].