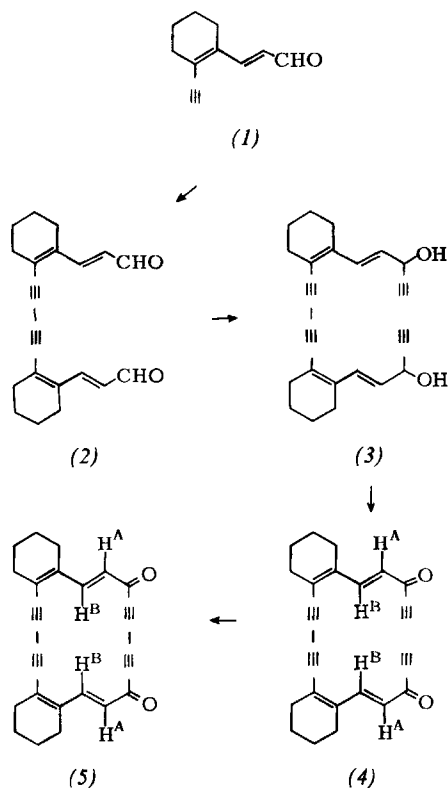


mit Äthynylmagnesiumbromid^[6] in hohem Überschuß (ca. 25 Äquivalente; Raumtemperatur, 16 Std.) ergab in 95% Ausbeute das hellgelbe Diol (3) (durch Chromatographie an Silicagel isoliert), vermutlich als Mischung von *meso*- und racemischen Formen^[5]. Durch Oxidation von (3) mit Mangandioxid^[7] in Äther (Raumtemperatur, 1 Std.) entstand das Diketon (4) in 60% Ausbeute in Form gelber Prismen (aus Chloroform/Pentan), die sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung zersetzen; IR (KBr): 3200 m (C≡CH), 2100 m (C≡C), 1620 st cm⁻¹ (C=O); λ_{max} (C₂H₅OH) = 236 (ε = 22900), 273 (14800), 332 (20200), 372 (19800), 383 (20000), 420 Sch nm (14600); NMR (60 MHz, CDCl₃): τ = 1.78 (2H/d, J = 17 Hz, H^B), 3.69 (2H/d, J = 17 Hz, H^A), 6.58 (2H/s, acetylen. H), 7.4–7.9 (8H/m, allyl. CH₂), 8.0–8.5 (8H/m, nicht-allyl. CH₂).



Mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin ließ sich das Diketon (4) nicht oxidativ kuppeln, da es von Pyridin zersetzt wird. Die gewünschte Reaktion konnte jedoch mit Sauerstoff, Kupfer(I)-chlorid und Ammoniumchlorid in wäßrigem Äthanol und Benzol (65°C, 2 Std.) durchgeführt werden. Durch Chromatographie an Silicagel und Kristallisation aus Chloroform/Pentan ließ sich das cyclische Diketon (5) in 25% Ausbeute in Form relativ stabiler, leuchtendroter Kristalle erhalten [50% (4) wurden zurückgewonnen], die sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung zersetzen.

Die Tatsache, daß (5) ein cyclisches „Monomeres“ ist, wurde durch das Massenspektrum bewiesen (starke Molekulation-Massenlinie bei m/e = 364). Das IR-Spektrum [2140 m (C≡C), 1625 st cm⁻¹ (C=O)] ähnelte dem von (4), außer daß die Bande bei 3200 cm⁻¹ (C≡CH) fehlte. Im Elektronenspektrum von (5) [λ_{max} (C₂H₅OH) = 275 (ε = 9500), 293 (16900), 312 (29000), 333 (29400), 460 (2900), Absorption > 550 nm] waren die intensivsten Maxima gegenüber denen von (4) hypsochrom verschoben, während die Bande bei der höchsten Wellenlänge eine bathochrome Verschiebung aufwies.

Das NMR-Spektrum von (5) (60 MHz, CDCl₃) zeigte Signale bei τ = 0.94 (2H/d, J = 17 Hz, H^B), 3.82 (2H/d, J = 17 Hz, H^A), 7.4–7.9 (8H/m, allyl. CH₂) und 8.1–8.5 (8H/m, nicht-allyl. CH₂). Der Hauptunterschied der NMR-Spektren von (4) und (5) (abgesehen vom Signal des acetylenischen Protons) ist die Verschiebung des Signals des „inneren“ Protons H^B in (5) um ca. 0.8 ppm nach niedrigerem Feld. Dies ist vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß H^B in der relativ starren Struktur (5) durch die umgebenden Äthylen- und/oder Acetylenbindungen stärker als in (4) entschirmt ist, wo freie Rotationen um die Einfachbindungen stattfinden können^[8].

Wir versuchen derzeit, Aufschluß über die mögliche chinoiden Natur von (5) zu erlangen.

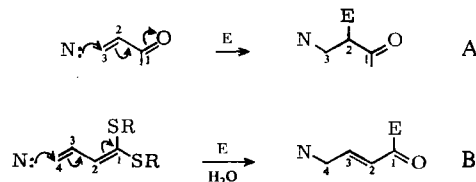
Eingegangen am 18. September 1972 [Z 728]

- [1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 99. Mitteilung. – 98. Mitteilung: K. Grohmann, P. D. Howes, R. H. Mitchell, A. Monahan u. F. Sondheimer, J. Org. Chem., im Druck.
[2] J. Suzuki u. R. Schillak, Roczniki Chem. 14, 1216 (1934); K. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 735 (1962).
[3] E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen u. H. Günther, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 398 (1971); E. Vogel, W. A. Böll u. E. Lohmar, Angew. Chem. 83, 403 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 399 (1971).
[4] R. H. McGirk u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 897 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 834 (1972).
[5] Die vorgeschlagene Struktur wurde durch IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren gesichert.
[6] E. R. H. Jones, L. Skattebøl u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1956, 4765; Org. Synth. 39, 56 (1959).
[7] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen u. T. Walker, J. Chem. Soc. 1952, 1094.
[8] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972).

„Michael-artige“ Addition an konjugierte Keten-thioacetale^[**]

Von Dieter Seebach, Michael Kolb und Bengt-Thomas Gröbel^[*]

Unter Michael-Addition verstehen wir den für Synthesen außerordentlich wertvollen nucleophilen Angriff an C-3 der Kette einer α,β-ungesättigten Carbonylverbindung (Prozeß A, wobei das Elektrophil E gewöhnlich ein Proton ist). Wir beschreiben hier erste Beispiele für den komplementären Prozeß B, bei dem ein Nucleophil an C-4 eines Carbonylderivates addiert wird.

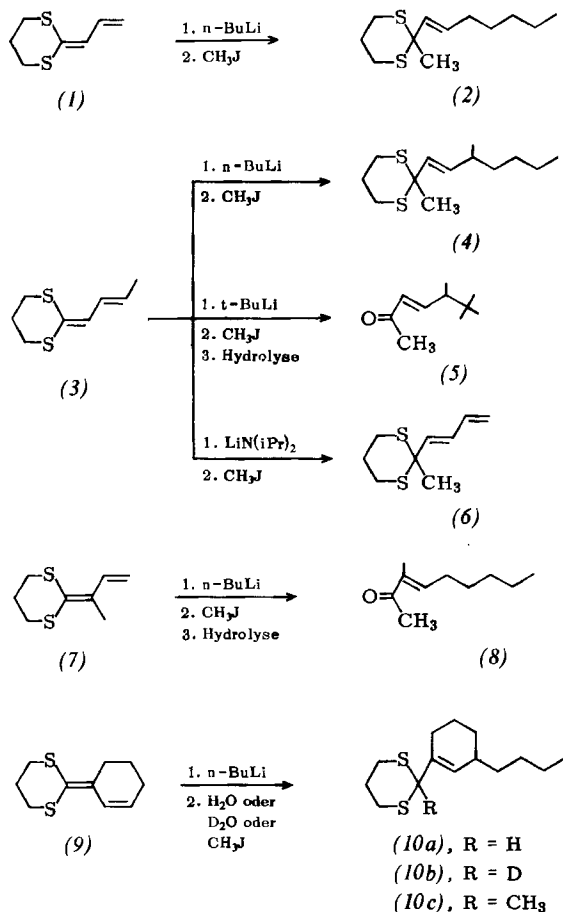


Die aus 2-Lithio-2-trimethylsilyl-1,3-dithian^[1] und α,β-ungesättigten Aldehyden (Acrolein, Crotonaldehyd) oder Ketonen (Methylvinylketon, Cyclohexanon^[1]) in hohen

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. M. Kolb und Dipl.-Chem. B.-Th. Gröbel
Fachbereich 14 Chemie, Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Die Arbeit wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt; B.-Th. G. und M. K. danken der Studienstiftung des Deutschen Volkes für Stipendien.

Ausbeuten darstellbaren Diene (1), (3), (7) und (9) setzen sich in THF bei -80 bis -20°C mit Butyllithium im oben genannten Sinn um: So erhalten wir durch aufeinanderfolgende Zugabe von *n*-Butyllithium und Methyljodid die Thioacetale α,β -ungesättigter Methylketone (2), (4) und (10c) in praktisch quantitativen Ausbeuten; Protonolyse oder Deuteriolyse der Primäraddukte führt entsprechend zu den Aldehydderivaten (10a) bzw. (10b). Die neutrale Hydrolyse der Thioacetale mit Quecksilberchlorid/Quecksilberoxid in Methanol ergibt die freien Carbonylverbindungen, z. B. (5) aus (3), tert.-Butyllithium und Methyljodid sowie (8) aus (7), *n*-Butyllithium und Methyljodid.



Die nucleophile Addition von Butyllithium erfolgt, wie man sieht, auch dann, wenn wie in (3), (7) und (9) allylische, als Protonen abspaltbare Wasserstoffatome im Dien vorhanden sind. Daß diese mit einer geeigneten Base (Lithium-diisopropylamid) abstrahiert werden können, beweist die Umwandlung von (3) in (6), ein für Diels-Alder-Reaktionen interessantes, maskiertes Acylbutadien.

Die neuen Verbindungen zeigen korrekte Elementaranalysen, die Doppelbindungen der Produkte sind laut NMR-Analyse (16Hz-*trans*-Kopplung), wie im Formelbild angegeben, *trans*-konfiguriert (siehe Tabelle 1).

Die beschriebenen Ergebnisse sind eine wertvolle Erweiterung der synthetischen Nützlichkeit metallierter Thioacetale: Orientierende Versuche zeigen nämlich, daß sich andere Alkylolithiumverbindungen wie Butyllithium verhalten; die eingesetzten Ketenthioacetale sind durch eine Reaktion großer Anwendungsbreite zugänglich, und statt Methyljodid können selbstverständlich^[2] viele andere Elektrophile eingesetzt werden.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen (2)–(9) und (10c) [a].

Verb.	δ [ppm]	
	Methyl-H [b]	vinyl. H
(2)	s, 1.60	1 H/d, 5.55 1 H/m, 5.90
(3)	d, 1.77	1 H/m, 5.69 2 H/m, 6.45
(4)	Dithian- CH_3 : s, 1.55 CH_3 : d, 1.05	2 H/m, 5.35–5.85 1 H/d, 6.10
(5) [c]	Keto- CH_3 : s, 2.22 CH_3 : d, 1.03 t-Bu: s, 0.92	1 H/m, 6.80 2 H/m, 5.15 1 H/m, 5.75 2 H/m, 6.35 2 H/m, 5.10
(6)	Dithian- CH_3 : s, 1.61	1 H/m, 5.75 2 H/m, 6.35 2 H/m, 5.10
(7)	s, 1.94	1 H/m, 7.20 1 H/m, 6.62
(8) [d]	CH_3 : s, 1.78 Keto- CH_3 : s, 2.28	1 H/m, 5.80 1 H/m, 6.70
(9)		
(10c) [e]	Dithian- CH_3 : s, 1.52	1 H/m, 6.16

[a] (1) wurde nicht isoliert.

[b] Ohne endständige CH_3 -Gruppe der Alkylkette.

[c] Fp des 2,4-Dinitrophenylhydrazons: $134.5\text{--}135.0^{\circ}\text{C}$; IR: 1675 cm^{-1}

[d] IR: 1670 cm^{-1}

[e] (10a): Dithian-H s 4.40 ppm, das bei (10b) fehlt.

Eingegangen am 29. September 1972 [Z 731]

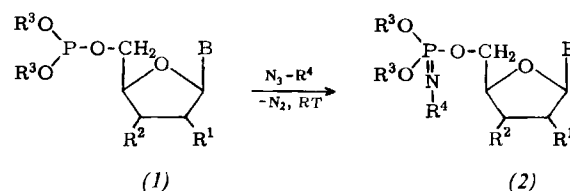
[1] D. Seebach et al., Angew. Chem. 84, 476 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 443 (1972). Dieselbe Reaktion wurde fast gleichzeitig von zwei anderen Arbeitskreisen publiziert: P. F. Jones u. M. F. Lappert, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 526; F. A. Carey u. A. S. Court, J. Org. Chem. 37, 1926 (1972).

[2] D. Seebach, Synthesis 1969, 17; Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969).

Imidophosphate als neue Nucleotid-Derivate

Von Gerhard Baschang und Vratislav Kvita^[*]

Während man aus Trialkyl(aryl)phosphiten und aliphatischen Aziden Phosphorsäurediesteramide erhält^[1,2], ergibt die entsprechende Reaktion mit Sulfonyl-, Phosphoryl- und Acylaziden Trialkyl(aryl)imidophosphate^[3]. Derartige Verbindungen (2) stellten wir aus 5'-Phosphorigsäureestern (1) des Uridins, Cytidins und Thymidins^[4] und den Aziden $\text{R}^4\text{—N}_3$ dar (siehe Tabelle 1).



Diese Reaktion verläuft mit überschüssigem Azid bei Raumtemperatur quantitativ. Die Nucleosid-5'-phosphorigsäureester (1) stellten wir aus entsprechend ge-

[*] Dr. G. Baschang und Dr. V. Kvita
Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG
CH-4000 Basel (Schweiz)