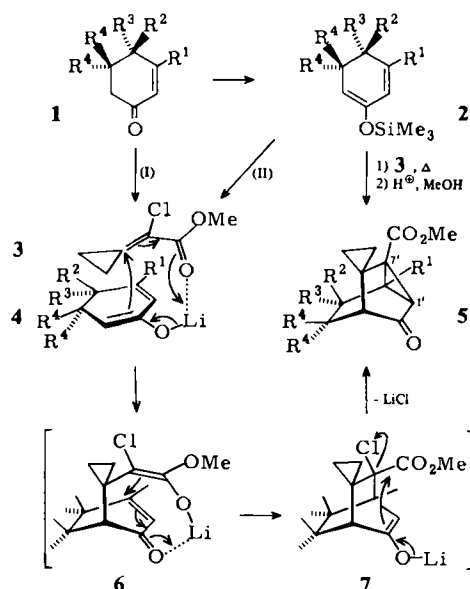


Außer als Dienophil ist **3** in Michael-^[2] und „Tandem“-Michael-Reaktionen ein besonders nützlicher Baustein.

Analog anderen Acrylsäureestern^[3,4] reagiert **3** mit Lithiumcyclohexadienolaten **4** – hergestellt aus Cyclohexanon **1** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder aus den Enoltrimethylsilylthern **2** mit Butyllithium – im Sinne einer doppelten Michael-Reaktion zu Enolaten der Oxobicyclo[2.2.2]octan-endo-carbonsäureester **7**, die unter Chloridabspaltung spontan zu den Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-Derivaten **5** cyclisieren^[4] (siehe Tabelle 1). Die gleichen Produkte entstehen neben anderen auch bei der rein thermischen Diels-Alder-Reaktion von **3** mit **2** und nachfolgender saurer (Salzsäure/Methanol) Aufarbeitung, allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute (z. B. **5a** aus **2a**: 29%).



(I): LDA, THF, -60°C ; (II): $n\text{BuLi}$, THF/ n -Hexan, -60°C .

Tabelle 1. 8'-Oxospiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan]-7'-carbonsäuremethylester **5** aus **3** und Lithiumcyclohexadienolaten **4**.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%] [a]	
a	CH ₃	H	H	H	64 [b]	A, B
b	H	CH ₃	CH ₃	H	52	B
c	CH ₃	H	H	CH ₃	75	B
d	H	H	H	H	20	B
e	—(CH ₂) ₂ —CH(OrBu)—	[c]	CH ₃	H	79 [d]	A

[a] Isolierung: A: Umkristallisation; B: Kugelrohrdestillation. [b] Fp = $91-92^{\circ}\text{C}$. [c] Enolat aus (1S,7aS)-1-tert-Butoxy-7a-methyl-1,2,3,6,7,7a-hexahydro-5H-inden-5-on. [d] Fp = 132°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 111$ ($c = 0.4$, EtOH).

Produkte des Typs **5** bilden sich aus **4** und **3** in deutlich höheren Ausbeuten als aus **4** und α -Bromcrotonsäureester^[4]. Dies ist nur zu erklären, wenn sich **3** im Primärschritt der dreistufigen Reaktion unter Mithilfe des Lithium-Ions über dem Dienolat **4** vororientiert und deshalb im zweiten Schritt weit überwiegend **7** mit *anti*-Chlorsubstituenten entsteht, das durch Rückseitenangriff zu **5** cyclisieren kann.

Der Skelettdreiring in **5** läßt sich mit Lithium in flüssigem Ammoniak zwischen C1' und C7' reduktiv öffnen. Berücksichtigt man ferner, daß in der Regel eine Spirocyclopropyl- zu einer *gem*-Dimethylgruppe hydriert wird^[5], so eröffnet dieser Reaktionstyp von **3** den Zugang zu Terpenvorstufen, wie sie mit 3,3-Dimethylacrylsäureestern (Seneciosäureester) mangels ausreichender Reaktivität nicht er-

hältlich sind. Beispielsweise ist **5e** ein Vorläufer des Diterpens Eremolacton.

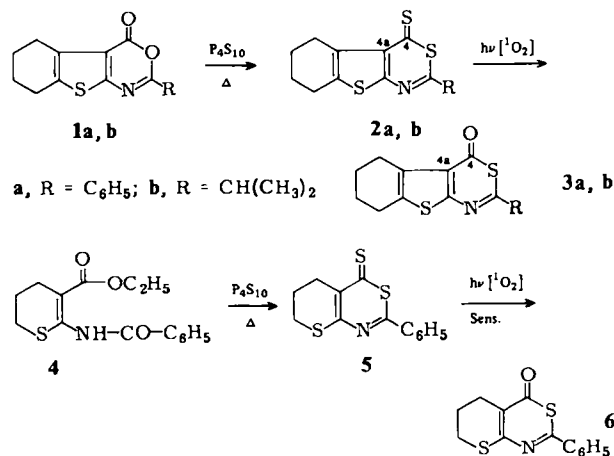
Eingegangen am 22. Februar,
in veränderter Fassung am 14. Mai 1982 [Z 185b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1715-1721

- [1] Th. Liese, G. Splettstößer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 94 (1982) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 10.
[2] Vgl. N. F. Osborne, UK Pat.-Anm. 2049660 (Cl C 07D499/82); *Chem. Abstr.* 95 (1981) 62190g.
[3] R. A. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3333.
[4] Vgl. H. Hagiwara, T. Kodama, H. Kosugi, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 413.
[5] C. Gröger, H. Musso, *Angew. Chem.* 88 (1976) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 373; zit. Lit.

Selektive Sulfurierung und Photooxidation heteroanellierter 1,3-Oxazin-6-one zu 1,3-Thiazin-6-onen**

Von Heinrich Wamhoff* und Mümtaz Ertaş
In memoriam Burckhardt Helferich

Die durch Einwirkung von P_4S_{10} auf acylierte Enaminoester erhältlichen heteroanellierten 1,3-Oxazin-6-one **1a**, **b**^[2] sowie der 6-Benzoylamino-3,4-dihydro-2H-thiopyran-5-carbonsäure-ethylester **4** werden mit P_4S_{10} in siedendem Xylol^[3] zu den neuen, tiefroten 1,3-Thiazin-6-thionen **2a**, **b** bzw. **5** (**2a**: 83%, Fp = 200°C ; **2b**: 78%, Fp = 82°C ; **5**: 65%, Fp = 102°C ^[4]) sulfuriert.



Sens. = Methyleneblau; hv: $\lambda > 313\text{ nm}$, Solvens: Benzol; Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W

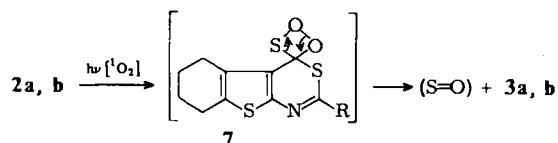
2a, **b** und **5** werden durch langwellige UV-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff rasch, selektiv und annähernd quantitativ in 1,3-Thiazin-6-one **3a**, **b** bzw. **6** umgewandelt. Hierbei werden z. B. 10 mmol **2a**, **b** in 200 mL Benzol bis zum Farbumschlag von rot nach gelb (ca. 2–3 h) unter Einleiten von Sauerstoff belichtet (Pyrexfilter). Die

[*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. M. Ertaş
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Photochemie von Heterocyclen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Aus der Dissertation M. Ertaş, Universität Bonn 1982; M. E. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium. – 14. Mitteilung: [1].

5,6,7,8-Tetrahydro-4H-[1]benzothieno[2,3-d][1,3]thiazin-4-one **3a**, **b** verbleiben nach Verdampfen des Solvens (**3a**: 97%, Fp = 160 °C; **3b**: 95%, Fp = 133 °C^[4]). Bei **5** ist ein Zusatz von Methyleneblau als Sensibilisator erforderlich; nach 4 h wird **6** durch Chromatographie des Rückstandes erhalten (92%, Fp = 124 °C^[4]).

Die oxidative Photoentschwefelung heterocyclischer Thione ist erst vereinzelt beschrieben worden^[5]. Hierbei wird eine Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an die CS-Doppelbindung mit anschließender (SO)-Extrusion aus dem 1,2,3-Dioxathietan **7** diskutiert.



2a, **b** fungieren bei der Reaktion **2** → **3** zugleich als Sensibilisator (**2a**: λ_{max} [nm] (lg ϵ) 450, 344, 302 (3.73, 4.00, 3.97); **2b**: 425, 323 (3.63, 3.99)), während die UV-Anregung von **5** (395, 325 (3.84, 4.09)) offenbar für die Sauerstoffsensibilisierung nicht mehr ausreicht, so daß ein Zusatz von Methyleneblau erforderlich wird.

Charakteristisch im Breitband-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **2b** sind die Signale von C-4 (**2b**: δ = 200.10; zum Vergleich **3b**: 177.68) sowie C-4a (**2b**: δ = 130.10; zum Vergleich **3b**: 119.84).

Diese Kopplung eines Sulfurierungs- und Photooxidationsschrittes repräsentiert eine einfache und elegante Synthese heteroanellierter 1,3-Thiazin-6-one, die ihrerseits für Heterocyclensynthesen vielseitig verwendbar sind.

Eingegangen am 24. Februar 1982 [Z 188]

- [1] H. Wamhoff "Some Model Reactions for Studying Electronic, Steric, and Other Effects on the Photocycloadditions to Nucleic Acids" in G. Náray-Szabo: *Steric Effects in Biomolecules*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1982, S. 195.
- [2] D. Achakzi, M. Ertas, R. Appel, H. Wamhoff, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3188; H. Wamhoff, G. Hendriks, M. Ertas, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 489.
- [3] L. Legrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1960, 337; L. Legrand, N. Lozac'h, *ibid.* 1967, 2067.
- [4] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und zutreffende spektroskopische Daten. IR: ν_{CO} , ν_{CN} = 1650, 1550 (**3a**); 1660, 1540 (**3b**); 1630, 1530 cm^{-1} (**6**). MS: m/z (M^+) = 299 (**3a**); 265 (**3b**); 261 (**6**).
- [5] A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.* 1943, 275; N. Ishibe, M. Odani, M. Sunami, *Chem. Commun.* 1971, 118; N. Suzuki, K. Sano, N. Tani, Y. Izawa, *Heterocycles (Sendai)* **16** (1981) 1133.

2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethylporphyrinogen – Synthese in praktisch quantitativer Ausbeute

Von Bernd von Maltzan*

Im Hinblick auf einfache Synthesen der Porphyrine sowie deren Biosynthese sind Bildungsweise und chemisches Verhalten der Porphyrinogene von Interesse^[1] – einschließlich des konformativen Verhaltens. So zeigten Untersuchungen über den Einfluß von *meso*-Substituenten auf die vier spannungsfreien Konformationen des Porphyrinogenringes (Fig. 1)^[2a,b], daß die vier Stereoisomere des aus Acetophenon und Pyrrol gebildeten *meso*-Tetramethyl-*meso*-

tetraphenylporphyrinogens unter Einwirkung von Protonen ein stabiles Isomergleichgewicht ergeben, bei dem die Verteilung nicht statistisch ist, sondern durch den Einfluß der *meso*-Substituenten auf die Konformationen bestimmt wird^[2a-c]. Während die thermodynamische Stabilität der Uroporphyrinogene I–IV nur indirekt über die Uroporphyrine I–IV nachgewiesen wurde^[1c], erweist sich bei der Reaktion von Acetophenon mit Pyrrol das cyclische Tetrakondensat als energetisch bevorzugtes Endprodukt.

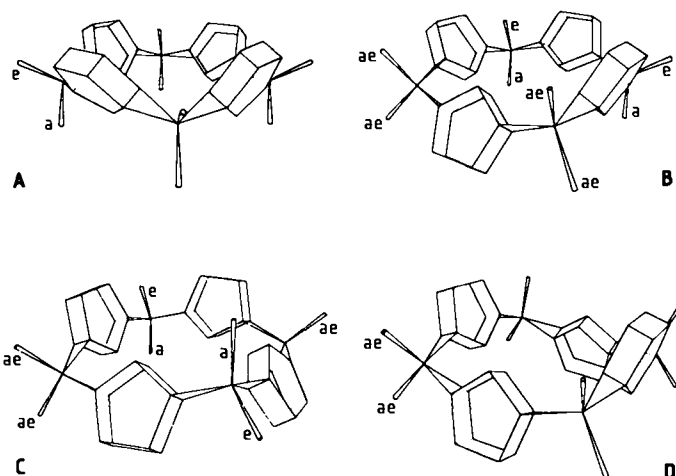
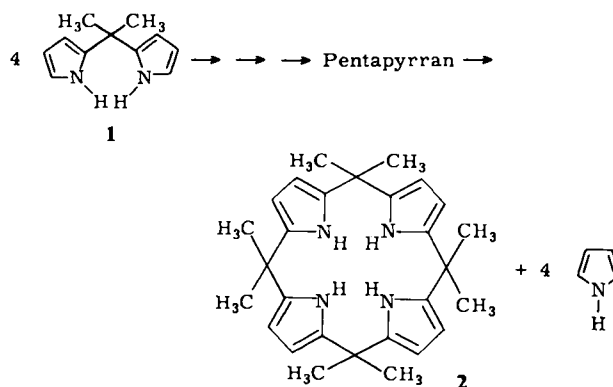


Fig. 1. Die vier grundlegenden Konformationen der Porphyrinogene: „Napf“- (A), „Sessel“- (B), „Liegestuhl“- (C) und „Sattel“-Konformation (D) (*meso*-Substituenten: a = axial, e = äquatorial oder ae = axial-äquatorial). Die Konformationen B–D wurden röntgenographisch nachgewiesen [2b].

Einen zusätzlichen Hinweis auf die bevorzugte Bildung von Porphyrinogenen gibt die leichte Autokondensation von *meso*-Dimethyl-dipyrromethan **1** in siedendem Ethanol mit HCl als Katalysator bzw. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\%$ CF_3COOH zum bekannten „Acetonpyrrol“ **2**^[1b,c] in 36 bzw. 53% Ausbeute, die mindestens über offene Penta- oder höhere Oligopyrrane sogar unter Abspaltung von Pyrrol ablaufen muß^[3a]. Somit ist diese Cyclisierung keine rein statistisch schnellere^[3b] Kopf-Schwanz-Reaktion eines offenkettigen Tetrapyrans. Weiterhin ist die Cyclokondensation auch kinetisch bevorzugt: Gibt man nach dem Verdünnungsprinzip Aceton zu Pyrrol in siedendem Methanol mit HCl als Katalysator, so ist selbst zu Beginn der Reaktion nur das Porphyrinogen **2** nachweisbar.



Diese Befunde schließen nicht aus, daß bei der Umsetzung vor allem β -substituierter Pyrrole mit Formaldehyd,

[*] B. von Maltzan

Institut für Organische Chemie (FB 21) der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33