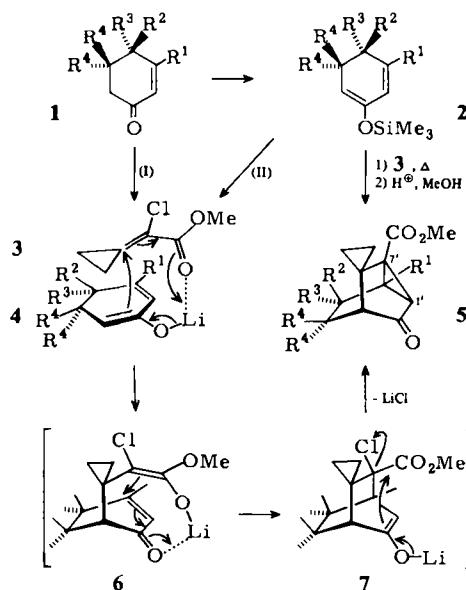


Außer als Dienophil ist **3** in Michael-[<sup>2</sup>] und „Tandem“-Michael-Reaktionen ein besonders nützlicher Baustein.

Analog anderen Acrylsäureestern<sup>[3,4]</sup> reagiert **3** mit Lithiumcyclohexadienolaten **4** – hergestellt aus Cyclohexenonen **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 Chlorid-abspaltung spontan zu den Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-Derivaten **5** cyclisieren<sup>[4]</sup> (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*BuLi, THF/*n*-Hexan, -60 °C.

Tabelle 1. 8'-Oxospiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan]-7'-carbonsäuremethylester **5** aus **3** und Lithiumcyclohexadienolaten **4**.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. [%] [a]
a	CH <sub>3</sub>	H	H	H	64 [b]
b	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	52
c	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	75
d	H	H	H	H	20
e	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH(OBu)—	[c]	CH <sub>3</sub>	H	79 [d]

[a] Isolierung: A: Umkristallisation; B: Kugelrohrdestillation. [b] Fp = 91–92 °C. [c] Enolat aus (1S,7a*S*)-1-*tert*-Butoxy-7a-methyl-1,2,3,6,7,7a-hexahydro-5*H*-inden-5-on. [d] Fp = 132 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +111 (*c*=0.4, EtOH).

Produkte des Typs **5** bilden sich aus **4** und **3** in deutlich höheren Ausbeuten als aus **4** und  $\alpha$ -Bromcrotonsäureester<sup>[4]</sup>. Dies ist nur zu erklären, wenn sich **3** im Primärsschritt der dreistufigen Reaktion unter Mithilfe des Lithium-lons über dem Dienolat **4** vororientiert und deshalb im zweiten Schritt weit überwiegend **7** mit *anti*-Chlorsubstituenten entsteht, das durch Rückseitenangriff zu **5** cyclisiert kann.

Der Skelettdreiring in **5** läßt sich mit Lithium in flüssigem Ammoniak zwischen C<sup>1'</sup> und C<sup>7'</sup> reduktiv öffnen. Berücksichtigt man ferner, daß in der Regel eine *gem*-Dimethylgruppe hydriert wird<sup>[5]</sup>, so eröffnet dieser Reaktionstyp von **3** den Zugang zu Terpenvorstufen, wie sie mit 3,3-Dimethylacrylsäureestern (Seneiosäureester) mangels ausreichender Reaktivität nicht er-

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

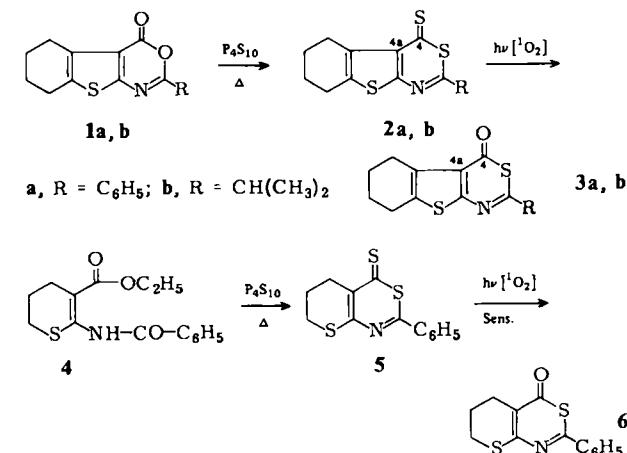
Eingegangen am 22. Februar,  
in veränderter Fassung am 14. Mai 1982 [Z 185b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 1715–1721*

- [1] Th. Liese, G. Splettstoßer, 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 Ertas  
*In memoriam Burckhardt Helfrich*

Die durch Einwirkung von Ph<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> auf acyierte Enaminoester erhältlichen heteroanellierten 1,3-Oxazin-6-one **1a**, **b**<sup>[2]</sup> sowie der 6-Benzoylamino-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-5-carbonsäure-ethylester **4** werden mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in siedendem Xylool<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>) sulfuriert.



Sens. = Methylenblau; hν: λ > 313 nm, Solvens: Benzol; Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W

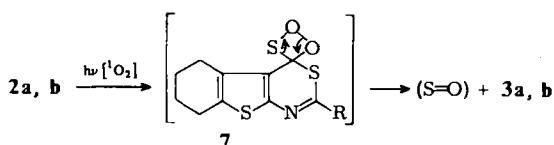
**2a**, **b** und **5** werden durch langwellige UV-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff rasch, selektiv und annähernd quantitativ in 1,3-Thiazin-6-one **3a**, **b** bzw. **6** umgewandelt. Hierbei werden z. B. 10 mmol **2a**, **b** in 200 mL Benzol bis zum Farbumschlag von rot nach gelb (ca. 2–3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

[\*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. M. Ertas  
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. Ertas, Universität Bonn 1982; M. E. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium. – 14. Mitteilung: [1].

5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-[1]benzothieno[2,3-*d*][1,3]thiazin-4-one **3a, b** verbleiben nach Verdampfen des Solvens (**3a**: 97%,  $F_p = 160^\circ\text{C}$ ; **3b**: 95%,  $F_p = 133^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>). Bei **5** ist ein Zusatz von Methylenblau als Sensibilisator erforderlich; nach 4 h wird **6** durch Chromatographie des Rückstandes erhalten (92%,  $F_p = 124^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>).

Die oxidative Photoentschwefelung heterocyclischer Thione ist erst vereinzelt beschrieben worden<sup>[5]</sup>. 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**:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) 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 Sauerstoff-Sensibilisierung nicht mehr ausreicht, so daß ein Zusatz von Methylenblau erforderlich wird.

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

Diese Kopplung eines Sulfurierungs- und Photooxidationschrittes 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-Szabó: *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. Hendrikx, 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:  $\nu\text{CO}$ ,  $\nu\text{CN} = 1650$ , 1550 (**3a**); 1660, 1540 (**3b**); 1630, 1530  $\text{cm}^{-1}$  (**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<sup>[1]</sup> – einschließlich des konformativen Verhaltens. So zeigten Untersuchungen über den Einfluß von *meso*-Substituenten auf die vier spannungsfreien Konformationen des Porphyrinogenringes (Fig. 1)<sup>[2a,b]</sup>, daß die vier Stereoisomere des aus Acetophenon und Pyrrol gebildeten *meso*-Tetramethyl-*meso*-

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

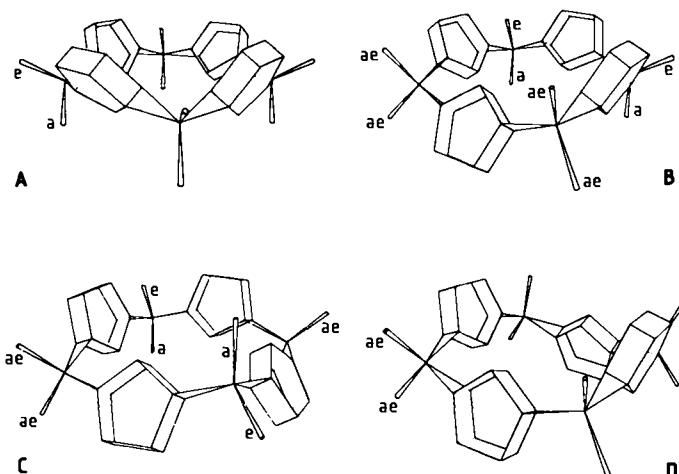
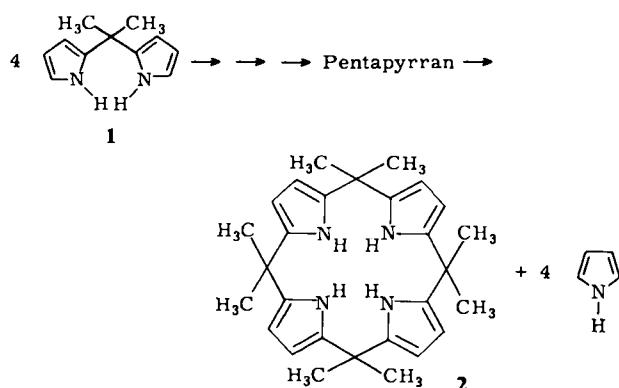


Fig. 1. Die vier grundlegenden Konformationen der Porphyrinogene: „Napf“- (A), „Sessel“- (B), „Liegestuhl“- (C) und „Sattel“-Konformation (D) (*meso*-Substituenten: a = axial, e = äquatorial oder ae = axial-äquatorial). Die Konformationen B–D wurden röntgenographisch nachgewiesen [2b].

Einen zusätzlichen Hinweis auf die bevorzugte Bildung von Porphyrinogenen gibt die leichte Autokondensation von *meso*-Dimethyl-dipyrrylmethan **1** in siedendem Ethanol mit HCl als Katalysator bzw. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\%$   $\text{CF}_3\text{COOH}$  zum bekannten „Acetopyrrol“ **2**<sup>[1b,c]</sup> in 36 bzw. 53% Ausbeute, die mindestens über offene Pentacyclo- oder höhere Oligopyrrane sogar unter Abspaltung von Pyrrol ablaufen muß<sup>[3a]</sup>. Somit ist diese Cyclisierung keine rein statistisch schnellere<sup>[3b]</sup> Kopf-Schwanz-Reaktion eines offenkettigen Tetrapyrans. Weiterhin ist die Cyclokonensation 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.



[\*] B. von Maltzan

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

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