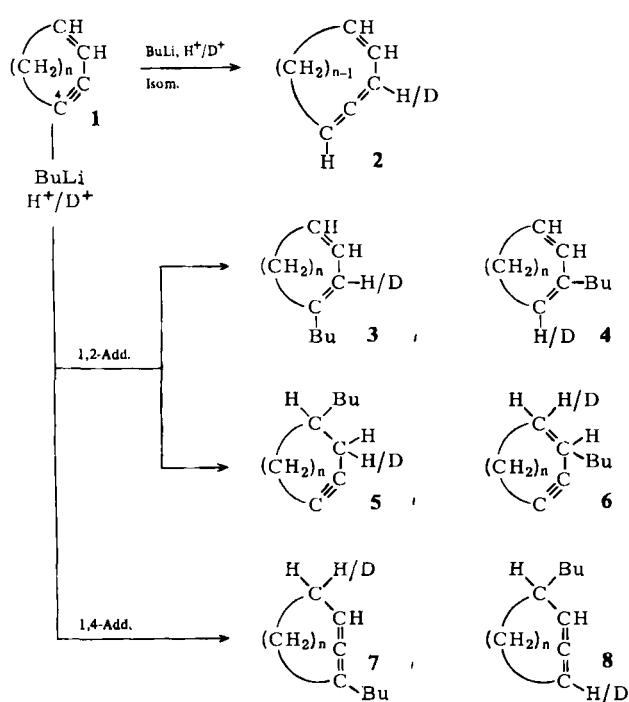


- $\mu = 6.841 \text{ cm}^{-1}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, 6825 Reflexe, davon 5167 beobachtet (2σ), 298 verfeinerte Parameter (ohne H-Atome), $R = 0.039$, $R_w = 0.048$.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50407, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Baseinduzierte Isomerisierungen von Cycloalkeninen in Konkurrenz zu Additionsreaktionen**

Von Johannes Zountsas, Matthias Kreuzer und Herbert Meier*

Die kürzlich erschlossene Substanzklasse von Cycloalkeninen wie **1**^[3,4] bietet für die Umsetzung mit Basen ein interessantes Feld. Neben der Isomerisierung zu cyclischen Allenen **2** ist bei Basen wie Alkyllithiumverbindungen mit Additionen zu rechnen; ausschlaggebend für die präparative Verwendung ist dabei die Regioselektivität. Zur Aufklärung des Reaktionsablaufs bewährt sich die Einführung von Deuterium.



Bu = *n*-C₄H₉, *t*-C₄H₉
1a, **3a**, **4a**: n = 4
1c', 2c, trans-3c, 8c: n = 8

In einem Achtringsystem **1** erniedrigen alle Varianten die geometrische Ringspannung E_g . Thermodynamisch am günstigsten ist die 1,2-Addition an die Dreifachbindung, da nur bei **3** und **4** $E_g = 0$ wird. 1-Cycloocten-3-in **1a** addiert Butyllithium, das stets in ca. 3fachem Überschuß verwendet wird, ausschließlich zu **3a** und **4a**. Im Gegensatz zu den Cycloadditionen von **1a** beobachtet man hier eine Regioselektivität zugunsten von **3a** (*n*BuLi, **3a** + **4a** = 80%, **3a** : **4a** = 80 : 20; *t*BuLi, **3a** + **4a** = 80%, **3a** : **4a** = 76 : 24).

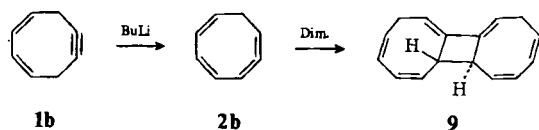
[*] Prof. Dr. H. Meier [+], M. Kreuzer, J. Zountsas
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität,
J. J. Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

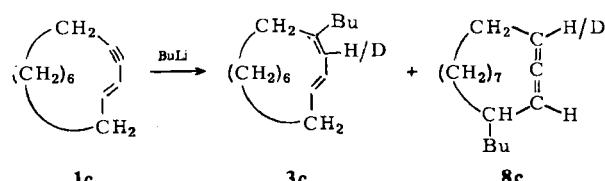
Diese Orientierung entspricht der Ladungsverteilung, die aufgrund der ¹³C-NMR-Signale abgeschätzt werden kann. Danach sollte C-4 bei **1a** eine kleinere Elektronendichte als C-3 haben, also das C₄H₉⁺-Ion bevorzugt an C-4 addiert werden.

Anders verhält sich 1,3-Cyclooctadien-6-in **1b**. Durch baseinduzierte Isomerisierung entsteht zunächst 1,2,4,6-Cyclooctatetraen **2b**, das regio- und stereospezifisch zu **9** dimerisiert (Ausbeute mit *n*BuLi und *t*BuLi 72%). Die

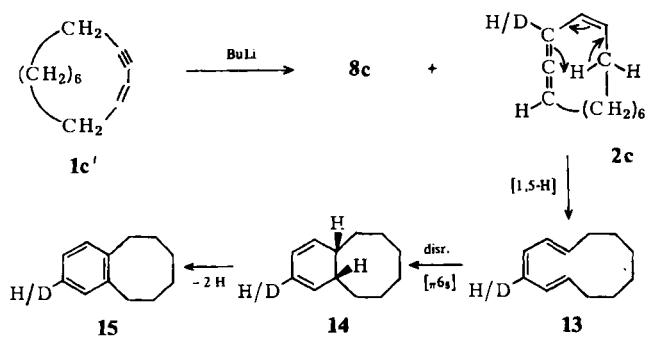


Stereochemie von **9** wurde anhand der 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion-Addukte bewiesen.

Die beiden hochgespannten Achtringalkine **1a** und **1b** verhalten sich also verschieden gegenüber Butyllithium. Zum Vergleich haben wir das gespannte Zwölfring-*trans*-Enin **1c** und dessen *cis*-Isomer **1c'** mit $E_g = 0$ herangezogen^[4]. **1c** bildet zwar mit *n*-Butyllithium in Analogie zu **1a** das 1,2-Addukt **3c** (30%), Hauptreaktion ist jedoch eine regiospezifische 1,4-Addition zu **8c** (57%).



Aus **1c'** entstehen dagegen nur 13% **8c**; bevorzugt ist die Isomerisierung zu **2c** (54%). Bei Raumtemperatur wandelt sich **2c** durch suprafaciale [1,5-H]-Verschiebung in das (*E,Z,E*)-1,3,5-Cyclododecatrien **13** um, das durch thermisch erlaubten disrotatorischen Ringschluß den Bicyclus **14** bildet. Die Isomerisierung **2c** → **13** → **14** verläuft quantitativ, und es hängt bei Raumtemperatur lediglich von der Reaktionszeit ab, welche der drei Verbindungen isoliert wird. Mehrständiges Erhitzen von **14** führt unter Dehydrierung zu **15** (60%).



Die vier hier vorgestellten Verhaltensweisen von Cycloalkeninen (**1a**, **b**, **c**, **c'**) gegenüber Butyllithium sollen das Synthesepotential dieser Umsetzungen aufzeigen. - Offenkettige Enine sind sehr viel weniger reaktiv^[10].

Hochfeldmessungen und Doppelresonanzexperimente ermöglichen eine Charakterisierung der hier beschriebenen Produkte durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Daten.

Ein eingegangen am 30. März 1983 [Z 328]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 851-859

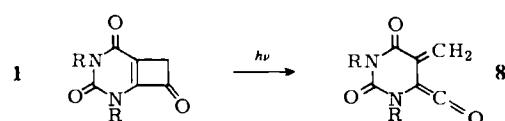
- [3] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.
[4] J. Zountas, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1366.
[6] Wir nehmen an, daß 9 identisch mit der durch Bamford-Stevens-Reaktion aus dem Natriumsalz von 2,3-Homotropontosylhydrazone gewonnenen Verbindung C₁₆H₁₆ ist [7], obwohl die spektroskopischen Daten nur leidlich übereinstimmen.
[7] M. Oda, Y. Ito, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2587.
[10] B. Mauzé, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 321, zit. Lit.

Photocycloaddition von 6-Cyanuracil an Ketendiethylacetals: Synthese eines Uracilderivats mit Cyclobutenon-Teilstruktur

Von Isao Saito*, Fuyuhiko Kubota, Koji Shimozono und
Teruo Matsuura*

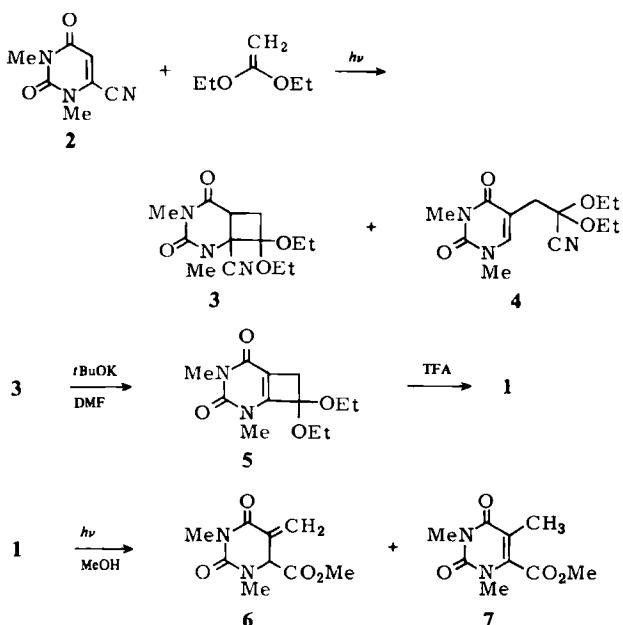
Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag
gewidmet

Die Synthese von Pyrimidinbasen mit hoher photochemischer Reaktivität ist für photochemische Modifizierungen von Nucleinsäuren von besonderem Interesse^[1]. Pyrimidinbasen mit Cyclobutenon-Teilstruktur sollten bei Bestrahlung unter Ringöffnung Vinylketene ergeben, die sich leicht mit Nucleophilen umsetzen^[2]. Wir stellten nun 2,4-Dimethyl-2,4-diazabicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en-3,5,8-trion 1 her, das erste Uracilderivat dieser Art; Schlüsselschritt der Synthese ist eine Photocycloaddition.



R = Me

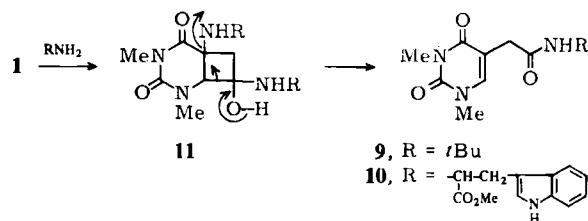
Bestrahlung von 6-Cyan-1,3-dimethyluracil 2 und Ketendiethylacetal im Überschuß (in Acetonitril, Hochdruck-Quecksilberlampe, Pyrex-Filter, -25°C) ergab das Cycloaddukt 3 (40%) und das Umlagerungsprodukt 4 (23%). Umlagerungsprodukte wie 4 bilden sich auch bei der Photoaddition von anderen Alkenen an 2^[4].



[*] Prof. Dr. I. Saito, F. Kubota, K. Shimozono, Prof. Dr. T. Matsuura
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University
Kyoto 606 (Japan)

3 ließ sich mit Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylformamid leicht zu 5 (80%) umsetzen, das mit 90proz. Trifluoresigsäure das Cyclobutenon 1 (77%) ergab [Fp = 108–110°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.38 (s, 3 H), 3.40 (s, 3 H), 3.67 (s, 2 H)].

1 ist bei Raumtemperatur in den üblichen organischen Lösungsmitteln einschließlich Alkoholen beständig; Bestrahlung in Methanol führt jedoch schnell zu 6 (55%) und 7 (21%). 7 erwies sich als Folgeprodukt von 6, das seinerseits durch Abfangen des Vinylketens 8 mit Methanol entstehen könnte.



Überraschenderweise reagiert 1 mit primären Aminen ohne Bestrahlung bei Raumtemperatur in neutraler Lösung zu 5-substituierten Uracilen wie 9 (quantitativ) und 10 (in Acetonitril, 76%). Angesichts der hohen Reaktivität der CC-Doppelbindung von Cyclobutenonen gegenüber Nucleophilen^[2] dürfte 9 durch Ringöffnung des Addukts 11 entstehen^[5].

Eingegangen am 26. April 1983 [Z 356]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 835–839

- [1] I. Saito, H. Sugiyama, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 956, zit. Lit.
[2] R. Huisgen, H. Mayr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 55.
[4] I. Saito, K. Shimozono, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3948; 105 (1983) 936.
[5] Analoge Reaktion siehe A. Wexler, R. J. Balchunis, J. S. Swenton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 601.

Chemie der Pyrrocorphine: Stereoselektivität bei der Porphyrinogen→Pyrrocorphin-Tautomerisierung**

Von Rudolf Waditschaka und Albert Eschenmoser*

Wie ursprünglich vermutet^[1] und kürzlich bestätigt^[2], kommt den Corphinen bei der Biosynthese von Vitamin B₁₂ eine zentrale Rolle zu. Wir berichten hier über neue Befunde zur Chemie der Pyrrocorphine^[3].



Die komplexierende Tautomerisierung von Octaethylporphyrinogen 1 mit dem MgI-Salz von 1,5,7-Triaza-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) und die direkt anschließende

[*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, R. Waditschaka
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Dr. E. Zass danken wir für seine Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts.