

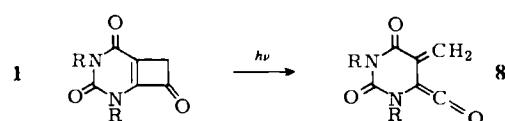
- [3] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.  
[4] J. Zountas, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1366.  
[6] Wir nehmen an, daß 9 identisch mit der durch Bamford-Stevens-Reaktion aus dem Natriumsalz von 2,3-Homotropontosylhydrazone gewonnenen Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> 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\*

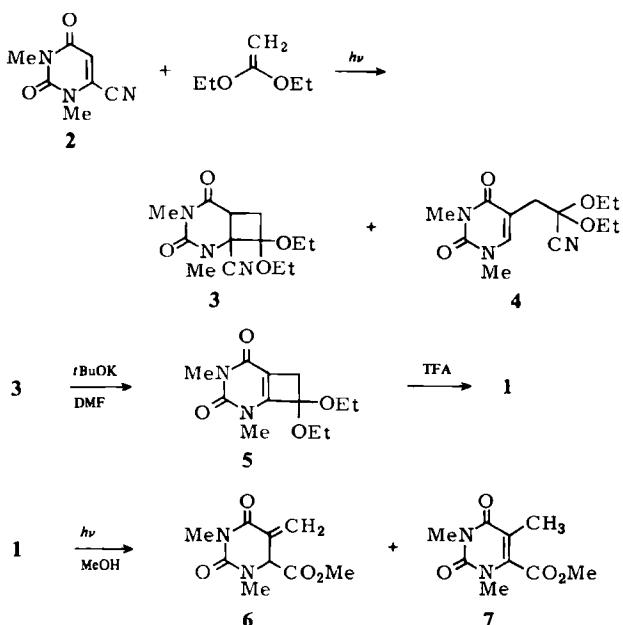
Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag  
gewidmet

Die Synthese von Pyrimidinbasen mit hoher photochemischer Reaktivität ist für photochemische Modifizierungen von Nucleinsäuren von besonderem Interesse<sup>[1]</sup>. Pyrimidinbasen mit Cyclobutenon-Teilstruktur sollten bei Bestrahlung unter Ringöffnung Vinylketene ergeben, die sich leicht mit Nucleophilen umsetzen<sup>[2]</sup>. 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

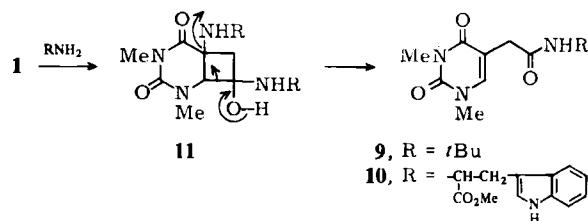
Bestrahlung von 6-Cyan-1,3-dimethyluracil 2 und Ketendiethylacetal im Überschuß (in Acetonitril, Hochdruck-Quecksilberlampe, Pyrex-Filter, -25°C) ergab das Cycloaddukt 3 (40%) und das Umlagerungsprodukt 4 (23%). Umlagerungsprodukte wie 4 bilden sich auch bei der Photoaddition von anderen Alkenen an 2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



[\*] 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; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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<sup>[2]</sup> dürfte 9 durch Ringöffnung des Addukts 11 entstehen<sup>[5]</sup>.

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 Waditschatka und Albert Eschenmoser\*

Wie ursprünglich vermutet<sup>[1]</sup> und kürzlich bestätigt<sup>[2]</sup>, kommt den Corphinen bei der Biosynthese von Vitamin B<sub>12</sub> eine zentrale Rolle zu. Wir berichten hier über neue Befunde zur Chemie der Pyrrocorphine<sup>[3]</sup>.



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

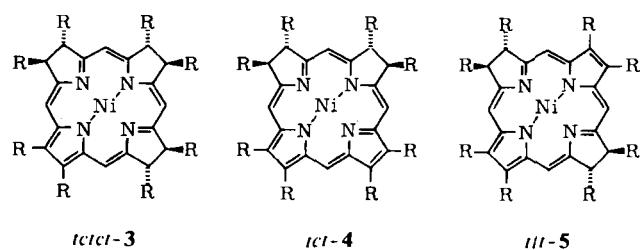
[\*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, R. Waditschatka  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] 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.

Dekomplexierung mit Essigsäure (Bedingungen siehe Legende zu Schema 1) führt zu einem Diastereomerengemisch der Octaethylpyrrocophine 2 in praktisch quantitativer Ausbeute. Diese endergonische Isomerisierung<sup>[3a]</sup> verläuft über das nicht isolierte Diastereomerengemisch der (offenbar unter kinetischer Kontrolle dekomplexierten) Mg-pyrrocophinat-Komplexe<sup>[3a]</sup>. Bei der HPLC-Trennung des nicht-äquilibrierten Pyrrocophin-Diastereomerengemisches sind von 20 möglichen Diastereomeren mindestens 12 nachzuweisen (UV/VIS, HPLC 1); bei drei Isomeren wurde die Konfiguration zugeordnet. Das ccctc-Isomer<sup>[3,4]</sup> ist in den Gemischen in der Regel die Hauptkomponente (15–20%).

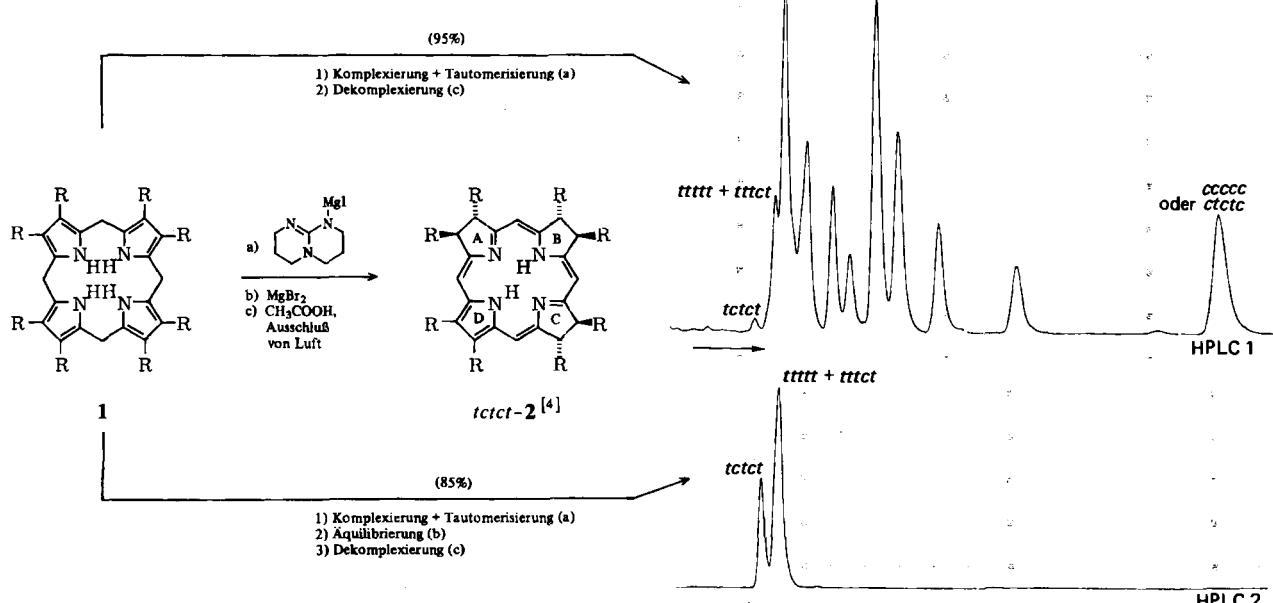
Wird bei der Isomerisierung vor der Aufarbeitung äquilibriert (oder äquilibriert man das 12-Komponenten-Gemisch nachträglich), so erhält man in ca. 85% Ausbeute ein Produkt, das bei der HPLC-Trennung nur zwei Fraktionen zeigt (HPLC 2). Die erste Fraktion (ca. 30%) ist das leicht kristallisierende Isomer *tctct-2* ( $F_p = 186^\circ\text{C}$ ) und die zweite ein binäres (nicht kristallisierendes) Gemisch der Isomere *tttt-2* (ca. 25%) und *tttct-2* (ca. 45%). Es lässt sich somit aus Octaethylporphyrinogen in Ausbeuten von 20–25% direkt ein kristallines Pyrrocophin (*tctct-2*) herstellen.

riochlorinats ein Gemisch der Isobacteriochlorinate *tct-4*<sup>[5]</sup> und *ttt-4*<sup>[5]</sup> (3.5 : 1). Die zweite Fraktion von HPLC 2 besteht demnach aus den Diastereomeren *tttt-2* und *tttct-2*.



Die drei im äquilibrierten Pyrrocophingemisch vorhandenen Diastereomere 2 weisen alle *trans*-Anordnung der vicinalen Ethylgruppen auf. Das Gleichgewicht stellt sich an den Magnesiumkomplexen ein, welche sich durch (offenbar) äußerst leichte Protonierungen und Deprotonierungen via Corphinkomplexe ineinander umwandeln<sup>[3c]</sup>.

Eingegangen am 11. April 1983 [Z 340]



Schema 1. R =  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , a)  $8 \cdot 10^{-3}$  M 1 in Xylo, 15 Äquiv. TBD, 5 Äquiv. EtMgI, 16 h,  $85^\circ\text{C}$ , Aufarbeitung mit gesättigtem NaCl/H<sub>2</sub>O (oder direkt c)). b)  $2 \cdot 10^{-3}$  M Mg-Komplex von 2 in wasserhaltigem Benzol, 12 Äquiv. MgBr<sub>2</sub>, RT, 15 min. c) 10 proz. CH<sub>3</sub>COOH in gesättigtem NaCl/H<sub>2</sub>O, einige min, ca  $20^\circ\text{C}$ . HPLC Partisol 5; Pentan + 1.5 Vol.-% Et<sub>3</sub>N, Detektion 340 nm. Alle Operationen wurden in einem Handschuhkasten unter Stickstoff durchgeführt (< 5 ppm O<sub>2</sub>). Experimentelle Details vgl. R. Waditschatka, Dissertation ETH Zürich (in Vorbereitung) und [5c].

Die Konfigurationszuordnung für *tctct-2* beruht darauf, daß bei der Komplexierung der ersten Fraktion mit Nickel(II)-acetat (Essigsäure,  $110^\circ\text{C}$ ) einheitlich das bekannte<sup>[3a]</sup> Nickel(II)-pyrrocophinat *tctct-3* entsteht (HPLC, <sup>1</sup>H-NMR, UV/VIS). Einbau von Nickel in die zweite Fraktion von HPLC 2 führt demgegenüber zu zwei durch HPLC leicht trennbaren Nickel-pyrrocophinaten. An der Luft (4 d, RT, Hexan) wird das eine davon in ein binäres Gemisch (1 : 2.5) aus dem bekannten Nickel(II)-isobacteriochlorinat *ttt-4*<sup>[5]</sup> und einem Nickel(II)-bacteriochlorinat *ttt-5*<sup>[5c]</sup> (UV/VIS, HPLC) dehydriert. Das andere Nickelpyrrocophinat der HPLC-Zweitfraktion liefert bei analoger Dehydrierung neben geringen Anteilen eines Nickel-bac-

- [1] A. P. Johnson, P. Wehrli, D. Fletcher, A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 80* (1968) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7* (1968) 623.
- [2] H. C. Uzar, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1204.
- [3] a) J. E. Johansen, V. Piermattei, C. Angst, E. Diener, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 93* (1981) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 261; b) R. Schwesinger, R. Waditschatka, J. Rigby, R. Nordmann, W. B. Schweizer, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta 65* (1982) 600; c) siehe auch R. Waditschatka, E. Diener, A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 95* (1983) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) Nr. 8.
- [4] Konfigurationsbezeichnung (c = *cis*, t = *trans*) mit Ring A beginnend und im Uhrzeigersinn fortschreitend.
- [5] a) J. E. Johansen, C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 92* (1980) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19* (1980) 141; b) C. Kratky, C. Angst, J. E. Johansen, *ibid. 93* (1981) 204 bzw. 20 (1981) 211; c) C. Angst, Dissertation, ETH Zürich Nr. 6783 (1981), S. 45 und 145.