

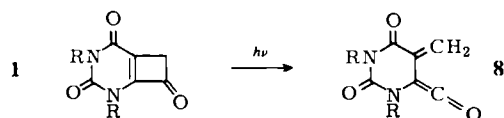
- [3] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.
 [4] J. Zountsas, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1366.
 [6] Wir nehmen an, daß 9 identisch mit der durch Bamford-Stevens-Reaktion aus dem Natriumsalz von 2,3-Homotropontosylhydrazon gewonnenen Verbindung $C_{16}H_{16}$ 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 Ketendiethylacetal: Synthese eines Uracilderivats mit Cyclobutenon-Teilstruktur

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

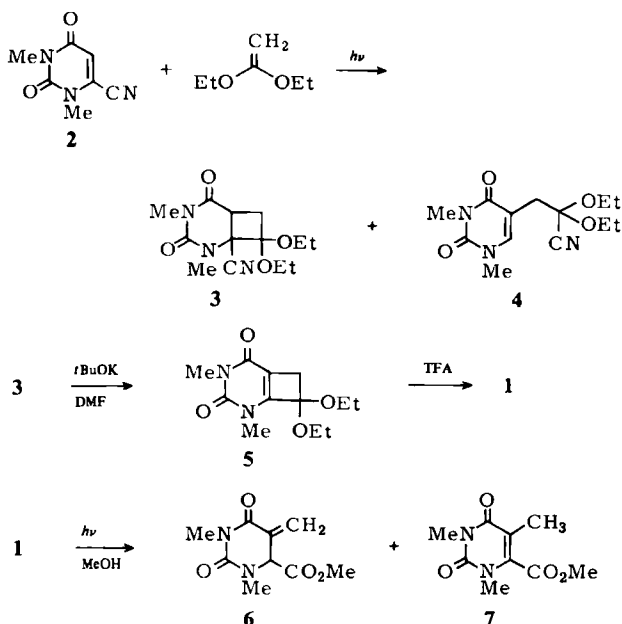
Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

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

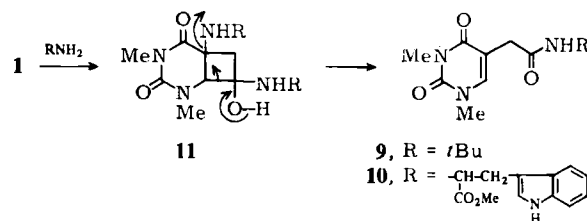
Bestrahlung von 6-Cyan-1,3-dimethyluracil **2** und Ketendiethylacetal im Überschuß (in Acetonitril, Hochdruck-Quecksilberlampe, Pyrex-Filter, -25°C) ergab das Cycloaddukt **3** (40%) und das Umlagerungsprodukt **4** (23%). Umlagerungsprodukte wie **4** bilden sich auch bei der Photoaddition von anderen 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. Trifluoressigsäure das Cyclobutenon **1** (77%) ergab [Fp = 108–110°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.38 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.67 (s, 2H)].

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].

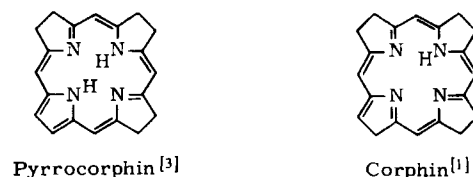
Eingegangen am 26. April 1983 [Z 356]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 835–839

- [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 Waditschatka und Albert Eschenmoser*

Wie ursprünglich vermutet^[1] und kürzlich bestätigt^[2], kommt den Corphinoiden 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

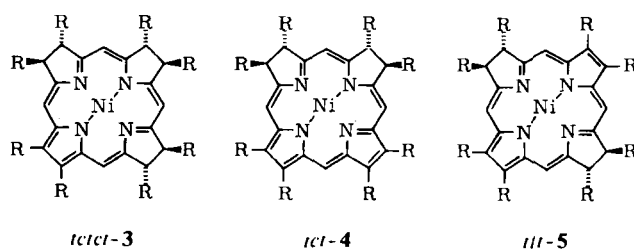
[*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, R. Waditschatka
 Laboratorium für Organische Chemie der
 Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] 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 Diastereomergemisch der Octaethylpyrrocorphine **2** in praktisch quantitativer Ausbeute. Diese endergonische Isomerisierung^[3a] verläuft über das nicht isolierte Diastereomergemisch der (offenbar unter kinetischer Kontrolle dekomplexierten) Mg-pyrrocorphinat-Komplexe^[3a]. Bei der HPLC-Trennung des nicht-äquilibrierten Pyrrocorphin-Diastereomergemisches sind von 20 möglichen Diastereomeren mindestens 12 nachzuweisen (UV/VIS, HPLC 1); bei drei Isomeren wurde die Konfiguration zugeordnet. Das *ccctc*-Isomer^[3,4] ist in den Gemischen in der Regel die Hauptkomponente (15–20%).

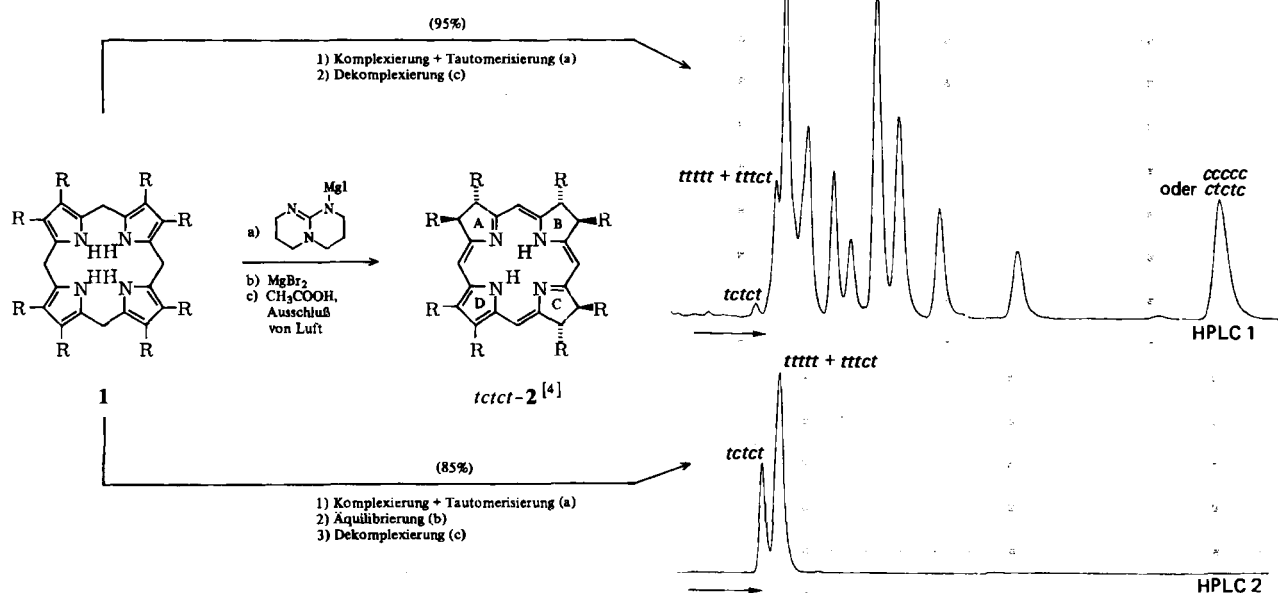
Wird bei der Isomerisierung vor der Aufarbeitung äquilibriert (oder äquilibriert man das 12-Komponenten-Gemisch nachträglich), so erhält man in ca. 85% Ausbeute ein Produkt, das bei der HPLC-Trennung nur zwei Fraktionen zeigt (HPLC 2). Die erste Fraktion (ca. 30%) ist das leicht kristallisierende Isomer *tcctc*-**2** (Fp = 186°C) und die zweite ein binäres (nicht kristallisierendes) Gemisch der Isomere *ttttt*-**2** (ca. 25%) und *ttctt*-**2** (ca. 45%). Es läßt sich somit aus Octaethylporphyrinogen in Ausbeuten von 20–25% direkt ein kristallines Pyrrocorphin (*tcctc*-**2**) herstellen.

riochlorinats ein Gemisch der Isobacteriochlorinate *tctt*-**4**^[5] und *ttt*-**4**^[5] (3.5 : 1). Die zweite Fraktion von HPLC 2 besteht demnach aus den Diastereomeren *ttttt*-**2** und *ttctt*-**2**.



Die drei im äquilibrierten Pyrrocorphingemisch 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^[3c].

Eingegangen am 11. April 1983 [Z 340]



Schema 1. R = CH₂CH₃. a) 8 · 10⁻³ M **1** in Xylol, 15 Äquiv. TBD, 5 Äquiv. EtMgI, 16 h, 85°C, Aufarbeitung mit gesättigtem NaCl/H₂O (oder direkt c)). b) 2 · 10⁻³ M Mg-Komplex von **2** in wasserhaltigem Benzol, 12 Äquiv. MgBr₂, RT, 15 min. c) 10 proz. CH₃COOH in gesättigtem NaCl/H₂O, einige min, ca 20°C. HPLC Partisil 5; Pentan + 1.5 Vol.-% Et₃N, Detektion 340 nm. Alle Operationen wurden in einem Handschuhkasten unter Stickstoff durchgeführt (<5 ppm O₂). Experimentelle Details vgl. R. Waditschatka, Dissertation ETH Zürich (in Vorbereitung) und [5c].

Die Konfigurationszuordnung für *tcctc*-**2** beruht darauf, daß bei der Komplexierung der ersten Fraktion mit Nickel(II)-acetat (Essigsäure, 110°C) einheitlich das bekannte^[3a] Nickel(II)-pyrrocorphinat *tcctc*-**3** entsteht (HPLC, ¹H-NMR, UV/VIS). Einbau von Nickel in die zweite Fraktion von HPLC 2 führt demgegenüber zu zwei durch HPLC leicht trennbaren Nickel-pyrrocorphinaten. 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**^[5] und einem Nickel(II)-bacteriochlorinat *ttt*-**5**^[5c] (UV/VIS, HPLC) dehydriert. Das andere Nickelpyrrocorphinat der HPLC-Zweitfraktion liefert bei analoger Dehydrierung neben geringen Anteilen eines Nickel-bacte-

- [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. Piermattie, 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.