

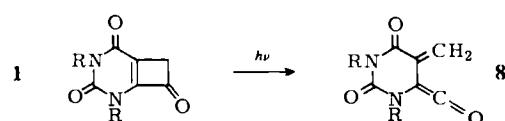
- [3] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.
 - [4] J. Zountsas, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1366.
 - [6] Wir nehmen an, daß 9 identisch mit der durch Bamford-Stevens-Reaktion aus dem Natriumsalz von 2,3-Homotropontosylhydrazon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

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

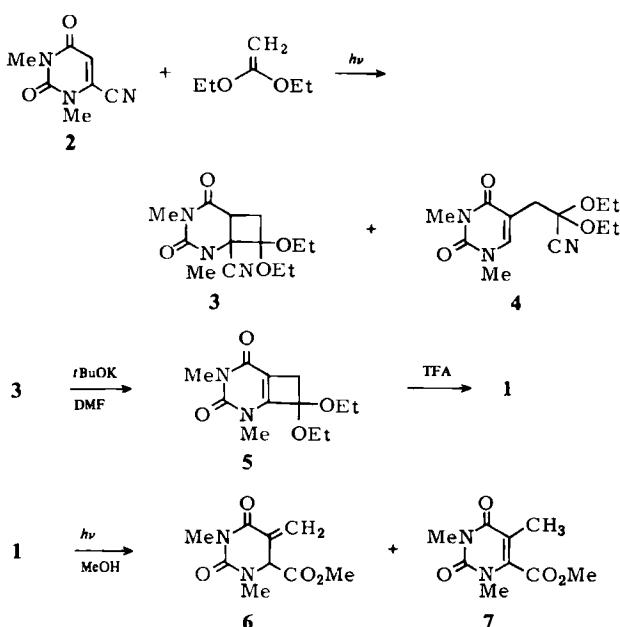
*Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag
gewidmet*

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.



$$R = Me$$

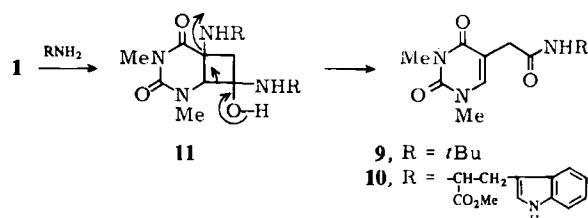
Bestrahlung von 6-Cyan-1,3-dimethyluracil **2** und Kettendiethylacetal im Überschuß (in Acetonitril, Hochdruck-Quecksilberlampe, Pyrex-Filter, -25°C) ergab das Cycloaddukt **3** (40%) und das Umlagerungsprodukt **4** (23%). Umlagerungsprodukte wie **4** bilden sich auch bei der Photoaddition von anderen 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; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.38$ (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 Abspalten 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].

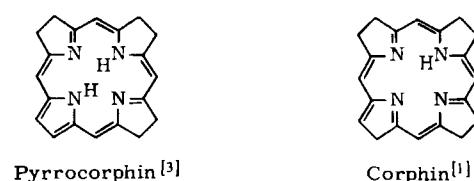
Eingegangen am 26. April 1983 [Z 356]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983 825-829

- [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. Swentor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 601.

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

Von Rudolf Waditschatska 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. Waditschkatka
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.