

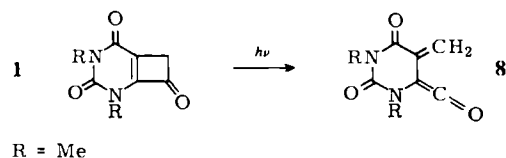
- [3] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.  
 [4] J. Zountsas, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1366.  
 [6] Wir nehmen an, daß 9 identisch mit der durch Bamford-Stevens-Reaktion aus dem Natriumsalz von 2,3-Homotropontosylhydrazon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

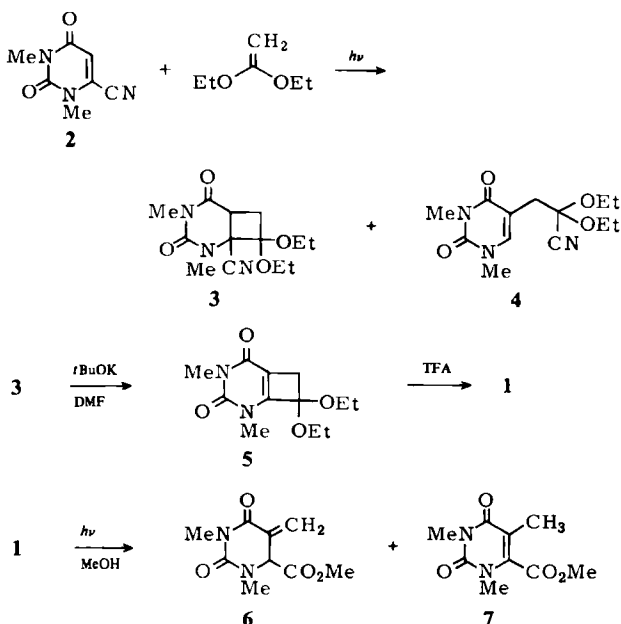
Von Isao Saito\*, Fuyuhiko Kubota, Koji Shimozono und Teruo Matsuura\*

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<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.



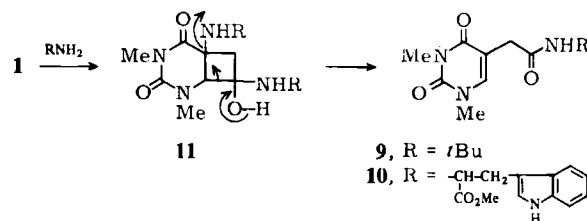
Bestrahlung von 6-Cyan-1,3-dimethyluracil **2** und Ketendiethylacetal im Überschuß (in Acetonitril, Hochdruck-Quecksilberlampe, Pyrex-Filter,  $-25^{\circ}\text{C}$ ) ergab das Cycloaddukt **3** (40%) und das Umlagerungsprodukt **4** (23%). Umlagerungsprodukte wie **4** bilden sich auch bei der Photoaddition 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. Trifluoressigsäure das Cyclobutenon **1** (77%) ergab [Fp = 108–110°C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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<sup>[2]</sup> dürfte **9** durch Ringöffnung des Addukts **11** entstehen<sup>[5]</sup>.

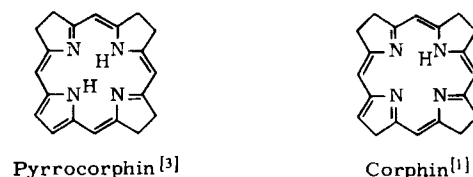
Eingegangen am 26. April 1983 [Z 356]  
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 835–839

- [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 Corphinoiden 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.