

(CF<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>CN, RT), Dehydrierung (*o*-Chloranil, Benzol, RT) und Chromatographie die monomethylierten Chlorine **9a** (Fp = 193 °C) und **9b** (Fp = 203 °C)<sup>[5]</sup>.

Durch die C-Methylierung an der Peripherie des Pyrrocorphinat-Ligandsystems erweitert sich die zweifach vinylamidinische Konjugation des Eduktchromophors (vgl. **1**) zu einer dreifachen, d. h. corrinischen (vgl. **2**). Wir vermuten, daß deshalb die C-Methylierung gelingt. Die Möglichkeit, die Methylierung und die pyrrocorphinat-regenerierende Deprotonierung (vgl. **3** → **4** → **5**) getrennt durchzuführen, fordert Versuche zur stufenweisen Mehrfachmethylierung von Pyrrocorphininen aus Porphyrinogenen sowie die Lösung der dabei auftretenden Regio- und Stereo-selektivitätsprobleme heraus.

Eingegangen am 11. April 1983 [Z 341]

- [1] a) R. Waditschka, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 8; b) R. Schwesinger, R. Waditschka, J. Rigby, R. Nordmann, W. B. Schweizer, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 600; c) 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.  
 [2] a) Vgl. z. B. A. W. Johnson in H. C. Heinrich: *Vitamin B<sub>12</sub> and Intrinsic Factor*, Enke, Stuttgart 1962, S. 1; b) D. P. Arnold, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 787; c) K. Hosaka, A. P. Johnson, A. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2959.  
 [3] Sämtliche Reaktionen und Aufarbeitungen wurden in einem Handschuhkasten unter Stickstoff (< 5 ppm O<sub>2</sub>) durchgeführt.  
 [4] Die Konfiguration der angulären Methylgruppe relativ zu den Ethylgruppen der nicht methylierten Ringe ist unbewiesen.  
 [5] <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): s der CH<sub>3</sub>-Gruppe von **9a**: δ = 2.03, von **9b**: δ = 1.96. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): q der angulären CH<sub>3</sub>-Gruppe von **9a**: δ = 22.21, von **9b**: δ = 28.11.

## Photocycloaddition von 6-Oxopurinen und Thyminen zu Produkten mit Cyclobutan-Teilstruktur

Von Grażyna Wenska, Stefan Paszyc\* und Bohdan Skalski

Früher war allgemein akzeptiert, daß von den basischen Bestandteilen der Nucleinsäuren nur die Pyrimidine, nicht aber die Purine, unter photochemischer Cycloaddition reagieren können<sup>[1a]</sup>. Mit Dinucleotid-Analoga, in denen ein Purin und ein Pyrimidin durch eine Trimethylenkette verknüpft waren, konnten wir bereits neuartige Photocycloaddukte mit kovalenten Bindungen zwischen den Basen erzeugen<sup>[1b]</sup>. Wir berichten nun über die bisher unbekannten, thermisch stabilen Photoprodukte mit Cyclobutan-Teilstruktur, die wir bei Bestrahlung der Modellverbindungen **1a** und **1b**<sup>[2]</sup> mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe erhielten (10<sup>-3</sup> M wäßrige Lösung, ca. 30% Umwandlung des Edukts, 10 min). Die Photoprodukte **2a** und **2b**<sup>[3]</sup> wurden

in 80–90% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes **1a** bzw. **1b**) isoliert.

Daß in **2a** und **2b** keine CC-Doppelbindungen mehr vorhanden sind, wurde durch UV- und 90MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachgewiesen. Wie erwartet, treten bei tiefem Feld nach Behandlung der Probe mit D<sub>2</sub>O nur noch zwei Signale für je ein H auf. Die Öffnung des Pyrimidinringes im Purinring geht ebenfalls aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hervor. Wie es Struktur **2a** verlangt, erscheinen die Protonen einer der NCH<sub>3</sub>-Gruppen als Dublett aufgrund der Kopplung mit dem Proton am Stickstoff.

**2a** und **2b** gehen eine reversible photochemische Reaktion ein. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm öffnet sich der Cyclobutanring. Die Struktur des Produkts **3a** (aus **1a**) wurde durch seine Spektren<sup>[3]</sup> sowie durch Vergleich mit einer unabhängig durch milde alkalische Hydrolyse von **1a** hergestellten Probe gesichert. Bestrahlung von **3a** mit Licht der Wellenlänge λ > 290 nm ergibt nur **2a**.

Sorgfältige Betrachtung von Dreiding-Modellen legt nahe, daß **2a** und **2b** wegen der kurzen Trimethylenkette *cis*-*syn*-Geometrie haben<sup>[4]</sup>.

Die Bildung von **2b** (und analog **2a**) läßt sich erklären, wenn man eine primäre Photocycloaddition an den CC-Doppelbindungen C<sup>5</sup>=C<sup>6</sup> des Thymin- und C<sup>4</sup>=C<sup>5</sup> des Hypoxanthinteils annimmt. Danach addiert sich ein Wassermolekül in einer Dunkelreaktion an die C=N-Bindung im Dihydropyrimidinteil von Hypoxanthin; anschließend öffnet sich dieser Ring<sup>[5]</sup>. Die umgekehrte Reaktion



dürfte hier keine Rolle spielen, da sich 9-Propylhypoxanthin in wäßriger Lösung beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm nicht verändert.

Eingegangen am 28. März,  
in veränderter Fassung am 21. Juni 1983 [Z 323]

- [1] a) S. Y. Wang: *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*, Vol. 1, Academic Press, New York 1976; b) S. Paszyc, B. Skalski, G. Wenska, *Tetrahedron Lett.* 1976, 449.  
 [2] Bei Bestrahlung durch Pyrexglas wurde keine Reaktion beobachtet (150W-Hg-Hochdrucklampe, 4 h). Für **1a** und **1b** beträgt ε(300 nm) ≈ 250.  
 [3] Alle neuen Verbindungen (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a**) zeigen korrekte Analysenwerte und passende Spektren (<sup>1</sup>H-NMR, UV, IR, MS); **2a**: UV (H<sub>2</sub>O): λ = 222 nm (ε = 7400); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.68 (s, 1 H, NH), 8.34 (d, J = 1.5 Hz, 1 H, CHO), 7.02 (s, 1 H, HC=N), 6.65 (br. s, 1 H, CH<sub>3</sub>NH), 3.20 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.83 (d, J = 5 Hz, 3 H, HNCH<sub>3</sub>); MS: M<sup>+</sup> ber. 348.1546, gef. 348.1545; **3a**: UV (H<sub>2</sub>O): λ = 250 (ε = 11800), 267 nm (sh, 10300); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 10.00 und 9.70 (br. s, zus. 1 H, NH), 8.26 und 8.16 (2d, J = 1.2 und 12 Hz, zus. 1 H, CHO), 7.85 (br. s, 1 H, CH<sub>3</sub>NH), 7.75 (s, 1 H, N=CH), 7.56 (s, 1 H, C=CH), 3.18 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.68 (d, J = 5 Hz, 3 H, HNCH<sub>3</sub>).  
 [4] Die hier verwendete Nomenklatur wird bei Pyrimidindimeren allgemein benutzt; siehe [1a], S. 227.  
 [5] Nucleophile Addition eines Wassermoleküls an die C=N-Bindung und Ringöffnung sind bei 5,6-Dihydro-4-oxopyrimidinen bekannt: V. Skaric, B. Gaspert, *Croat. Chem. Acta* 39 (1967) 65.

## Zur Stereochemie der S<sub>N</sub>2'-Reaktion

Von Wolf-Dieter Stohrer\*

Bei der bimolekularen nucleophilen Substitution mit Allylumlagerung (S<sub>N</sub>2'-Reaktion) können das eintretende und das austretende Nucleophil (Nu) antiplanar (anti-Re-

[\*] Prof. Dr. W.-D. Stohrer  
Fachbereich 2, Studiengang Chemie der Universität  
Postfach, D-2800 Bremen 33

[\*] Prof. Dr. S. Paszyc, Dr. H. Wenska, Dr. B. Skalski  
Department of Chemistry, A. Mickiewicz University  
Grunwaldzka 6, PL-60-780 Poznań (Polen)