

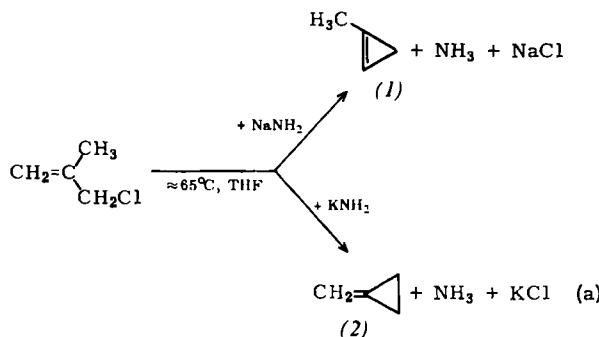
[**] Unter (2) soll das nach (a) anfallende Gemisch aus (2a) und (2b) verstanden werden.

- [3] R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).
- [4] P. Binger u. R. Köster, Angew. Chem. 74, 652 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 508 (1962).
- [5] C. H. De Puy, Accounts chem. Res. 1, 33 (1968).
- [6] E. G. Hoffmann u. G. Schroth, persönliche Mitteilung.

Methylenyclopropan aus Methallylchlorid

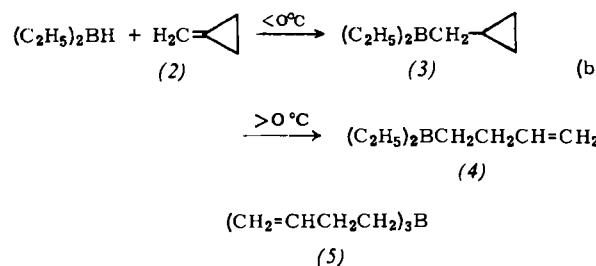
Von R. Köster, S. Arora und P. Binger^[*]

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Cyclopropylborane^[1] haben wir 1-Methylcyclopropen (1) hydroboriert^[2]. (1) ist jetzt aus Methallylchlorid mit Natriumamid in siedendem Tetrahydrofuran leicht zugänglich^[3]. Überraschend entsteht dagegen mit Kaliumamid nach (a) unter den gleichen Bedingungen in 36-proz. Ausbeute anstelle von (1) als einziger C₄H₆-Kohlenwasserstoff Methylenyclopropan (2).



Nach Abtrennung von Oligomeren, z.B. C₈H₁₂ und C₁₂H₁₈, fällt (2) in 97-proz. Reinheit (IR-[4], Massen-[5] und ¹H-NMR-[5]-Spektren) an. Die Gewinnung von (2) nach (a) ist somit den bisher bekannten Darstellungsmethoden^[4-6] überlegen. (2) bildet sich auch quantitativ beim Durchleiten von (1) durch eine Suspension von KNH_2 in siedendem THF, so daß (1) bei (a) als Zwischenprodukt nicht auszuschließen ist.

Aus (2) und Tetraäthyldiboran bildet sich nach (b) bei -10 bis 0°C Diäthyl(cyclopropylmethyl)boran (3), das in Analogie zum Cyclopropylmethyl-lithium^[7] und -magnesium^[8] bei Raumtemperatur rasch in Diäthyl-3-butenyloboran (4) [IR-Spektrum: 1637 $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$, 990 $\gamma_{(\text{CH})}$, 910 cm^{-1} ($\gamma_{(\text{CH}_2)}$)] isomerisiert. In Gegenwart von Pyridin bleibt die Cyclopropylmethylgruppe von (3) dagegen erhalten.



Mit Diboran erhält man bei Raumtemperatur entsprechend Reaktion (b) aus (2) in Pentan vorwiegend Tris(3-butenyl)-boran (5), da sich die Cyclopropylmethylreste des Tris(cyclopropylmethyl)borans oberhalb 0°C rasch umlagern. ¹H-NMR-Spektrum von (5) (unverdünnt): $\tau = 4,16$ (M), 5,11 (M), 5,16 (M), 7,79 (M), 8,66 ppm (T, $J = 8$ Hz) im Verhältnis 1:1:1:2:2.

(5) ist nicht vollkommen einheitlich, denn bei der Hydroborierung von (2) bilden sich vermutlich infolge inverser BH_3 -Addition noch isomere (< 10%) C₄H₇-Gruppen, die sich nach Reaktion von (5) mit Trimethylamin-N-oxid im ¹H-

NMR-Spektrum als 1-Methyl-1-cyclopropoxy-Reste [$\tau = 8,62$ (S), 9,35 (M) und 9,59 ppm (M) im Verhältnis 3:2:2] nachweisen lassen.

Methylenyclopropan (2)^[9]:

Zu 64,8 g (1,17 mol) KNH_2 in 250 ml siedendem wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man in 1 Std. 101 g (1,12 mol) Methallylchlorid und leitet das entstandene (2) mit NH_3 im Argonstrom durch 250 ml 5 n H_2SO_4 [gef. 14,4 g (76%) NH_3] in eine auf -80°C gekühlte Falle; nach einmaligem Umkondensieren erhält man 21,7 g (36%); Gaschromatogramm: 97% (2) und 3% Isobuten.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 929b]

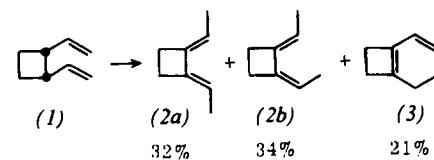
[*] Dr. R. Köster, S. Arora und Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] P. Binger u. R. Köster, Angew. Chem. 74, 642 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 508 (1962).
- [2] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Angew. Chem. 81, 185 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 3 (1969).
- [3] F. Fisher u. D. E. Applequist, J. org. Chemistry 30, 2089 (1965).
- [4] J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 75, 3344 (1953).
- [5] B. L. Anderson, J. org. Chemistry 27, 2720 (1962).
- [6] A. T. Bloomquist u. D. J. Connolly, Chem. and Ind. 1962, 310.
- [7] P. T. Lansburg u. V. A. Pattison, J. Amer. chem. Soc. 85, 1886 (1963); P. T. Lansburg, V. A. Pattison, W. A. Clement u. J. D. Sidler, ibid. 86, 2247 (1964).
- [8] J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. 73, 2509 (1951); D. J. Patel, C. L. Hamilton u. J. D. Roberts, ibid. 87, 5144 (1965).
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (7. Febr. 1969): Mit NaNH_2 in siedendem Dioxan erhielten wir inzwischen bis 65% C₄H₆-Kohlenwasserstoffe [Gaschromatogramm: 38% (1), 62% (2)].

Darstellung und Reaktionen des 1,2-Diäthyliden-cyclobutans

Von P. Heimbach und R. Schimpf^[*]

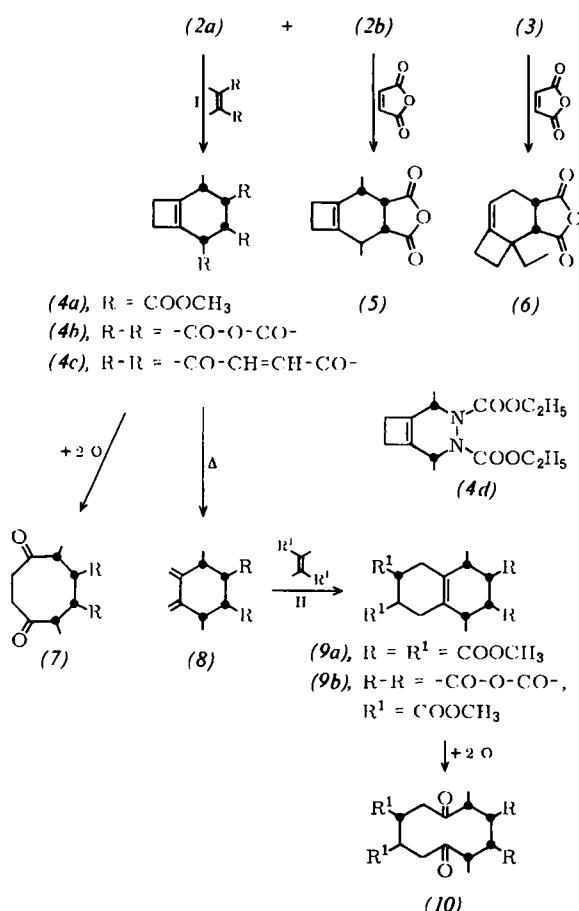
Das aus Butadien katalytisch in 40-proz. Ausbeute gebildete, leicht zugängliche *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (1)^[1] läßt sich mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid^[2] bei 40 bis 60 °C schnell zu zwei – (2a) und (2b) – der drei denkbaren 1,2-Diäthylidencyclobutane sowie zu 1-Äthyl-2-vinylcyclobut (3) isomerisieren. *trans*-1,2-Divinylcyclobutan kann ebenfalls zu (2a), (2b) und (3) isomerisiert werden. (2a) und (2b) wurden destillativ nicht getrennt.



In einer Konkurrenzreaktion lagert sich (1) in *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien um^[3]. Da beide Reaktionen auf (1) bezogen von der ersten Reaktionsordnung sind, kann die thermische Umlagerung von (1) zu *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien durch möglichst hohe Kalium-tert.-butanolat-Konzentrationen stark zurückgedrängt werden. *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien wiederum wird unter den oben angegebenen Bedingungen teilweise zu *cis,cis*-1,3-Cyclooctadien isomerisiert.

Das zwischen (2a), (2b) und (3) am basischen Katalysator sich einstellende Gleichgewicht kann u.a. dazu genutzt werden, um (3) – das Isomere mit dem niedrigsten Siedepunkt – in über 60-proz. Ausbeute an einer Drehbandkolonne zu isolieren.

(2a) und (2b) können wie 1,2-Dimethylenecyclobutan^[4-6] in zwei Stufen mit Maleinsäureanhydrid reagieren. (3) geht mit einem mol Maleinsäureanhydrid in (6) über.



Dienophile I und II s. Tabelle 1.

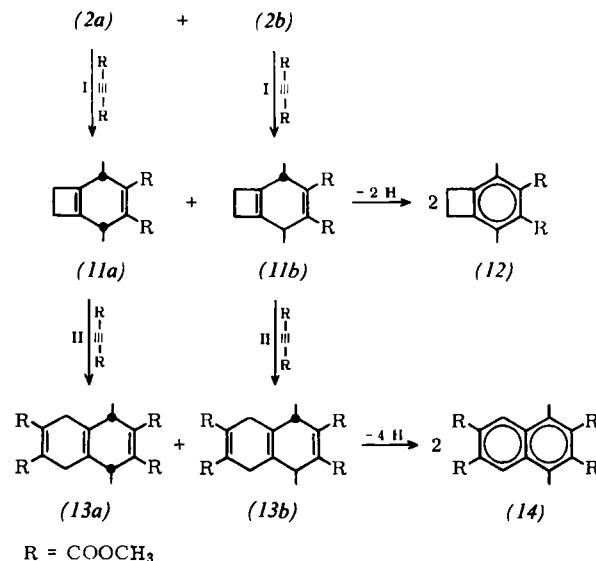
(2a) ist wesentlich reaktionsfreudiger als (2b), so daß im Gemisch aus (2a) und (2b) unter milden Bedingungen nur (2a) reagiert. Anschließend kann (2b) abkondensiert und unter verschärften Bedingungen umgesetzt werden. (Auf diese Weise läßt sich reines (2b) gewinnen.)

Die sterische Einheitlichkeit der Produkte aus (2a) oder (2b) und dem Dienophil I hängt nicht von der Reaktivität des Dienophils ab^[7].

Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß das Primärprodukt (4) unter Öffnung des viergliedrigen Ringes bei 140 °C wieder

ein 1,3-Dien (8) bildet. Dies gilt auch für (5). (8) konnten wir in Substanz durch IR- und NMR-Spektren nachweisen. Es kann mit dem Dienophil II weiterreagieren.

Die Behandlung von (4) und (9) mit Ozon und die anschließende katalytische Hydrierung der Zwischenprodukte führen zu (7) bzw. (10) mit sterisch einheitlicher Substitution. (5) reagiert analog. Verwendet man als Dienophil z. B. Acetylendicarbonsäuredimethylester, so erhält man aus (2a) + (2b) die Cyclohexadienderivate (11a) und (11b) sowie (13a) und (13b) (formal Produkte der normal verlaufenden Birch-Reduktion). Diese Verbindungen lassen sich mit p-Chloranil zu (12) bzw. (14) oxidieren.



Dienophile I und II s. Tabelle 1.

In Tabelle 1 ist ein Teil der neuen Verbindungen zusammengestellt.

Isomerisierung von (1)

222,1 g (2,05 mol) (1) werden unter Schutzgas zusammen mit 282 g DMSO, in dem 47,6 g 61,5-proz. K-tert.-Butanolat (Rest Butanol) gelöst sind, 5 Std. intensiv bei 60 °C (± 2 °C) gerührt. Aufarbeitung: Bei 10⁻⁴ Torr wird zunächst bei einer Badtemperatur von 20 °C (F I = 211,4 g) und schließlich von 60 °C (F II = 286,4 g) alles Flüchtige abkondensiert. Aus den

Tabelle 1. Neue Verbindungen aus (2a) + (2b). Die IR-, ¹H-NMR- und Massen-Spektren sind in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen.

Dien oder Ausgangsstoff	Dienophil oder Reaktand I	Dienophil oder Reaktand II	T (°C)	Produkt	Kp (°C/Torr)	Fp (°C) (n _D ²⁰)	Ausb. (%)
(2a) [a]	Maleinsäuredimethylester	—	80	(4a)	49–50/10 ⁻⁴	90–90,5	85
(2a) [a]	Maleinsäureanhydrid	—	0	(4b)	39,5–40	100	
(2a) [a]	p-Chinon	—	40	(4c)	68–69	78	
(2a) [a]	Azodicarbonsäurediäthylester	—	20	(4d)	70/10 ⁻⁴	(1,4780)	95
(2b)	Maleinsäureanhydrid	—	80	(5)	51,5–52,5	100	
(3)	Maleinsäureanhydrid	—	50	(6)	88–89	37	
(2a)	Maleinsäuredimethylester	Fumarsäuredimethylester	140	(9a)	110,5–111,5	89	
(2a)	Maleinsäureanhydrid	Fumarsäuredimethylester	150	(9b)	240 (Zers.)	100	
(9a)	Ozon	Wasserstoff	–70	(10)	> 160 (Zers.)	31	
(4a)	Ozon	Wasserstoff	–70	(7)	99–100	77	
(2a) + (2b)	Acetylendicarbonsäuredimethylester	—	85	(11a) + (11b) [c]	58–60/10 ⁻⁴	(1,4955)	94
(11a) + (11b)	p-Chloranil	—	140	(12)		125	58
(2a) + (2b)	Acetylendicarbonsäuredimethylester	Acetylendicarbonsäuredimethylester	150	(13a) + (13b) [c]	180/10 ⁻⁴	hochviskos	92
(13a) + (13b)	p-Chloranil	—	140	(14)		243–244	56

[a] Es wurde ein Gemisch aus (2a) und (2b) umgesetzt, in welchem unter den angegebenen Bedingungen nur (2a) reagierte.

[b] Temperatur bei der Ozonisierung.

[c] Verhältnis a:b = 78:22 laut ¹H-NMR-Spektrum.

Faktoren werden DMSO und tert. Butanol zweimal mit Wasser ausgewaschen: Organische Phase F_I = 199,1 g; F_{II} = 16,7 g. Laut gaschromatographischer Analyse hatte das Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung: 2,7 g (1) (= 98,8-proz. Umsatz), 46,5 g (3) = 21,2%; 75,6 g (2b) = 34,4%; 68,8 g (2a) = 31,4%; 4,6 g *cis,cis*-1,3-Cyclooctadien = 2,1%; *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien 14,0 g = 6,4% (Umlagerung insgesamt 8,5%), andere Olefine 3,6 g = 1,6% und Rückstand sowie Aufarbeitungsverluste 6,3 g = 2,9% [Ausbeuten bezogen auf umgesetztes (1)]. Die Reaktionsprodukte wurden an einer 2-m-Füllkörperkolonne fraktioniert. (2a) + (2b) (\approx 1:1), K_p = 74–74,5 °C/80 Torr, n_D²⁰ = 1,4898. (2a) + (2b) enthielten noch 4% *cis,cis*-1,3-Cyclooctadien. Diese Beimengung lässt sich gaschromatographisch erst nach Hydrierung ermitteln. (3), K_p = 67 °C/100 Torr, n_D²⁰ = 1,4801.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 930]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und Dipl.-Chem. R. Schimpf
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

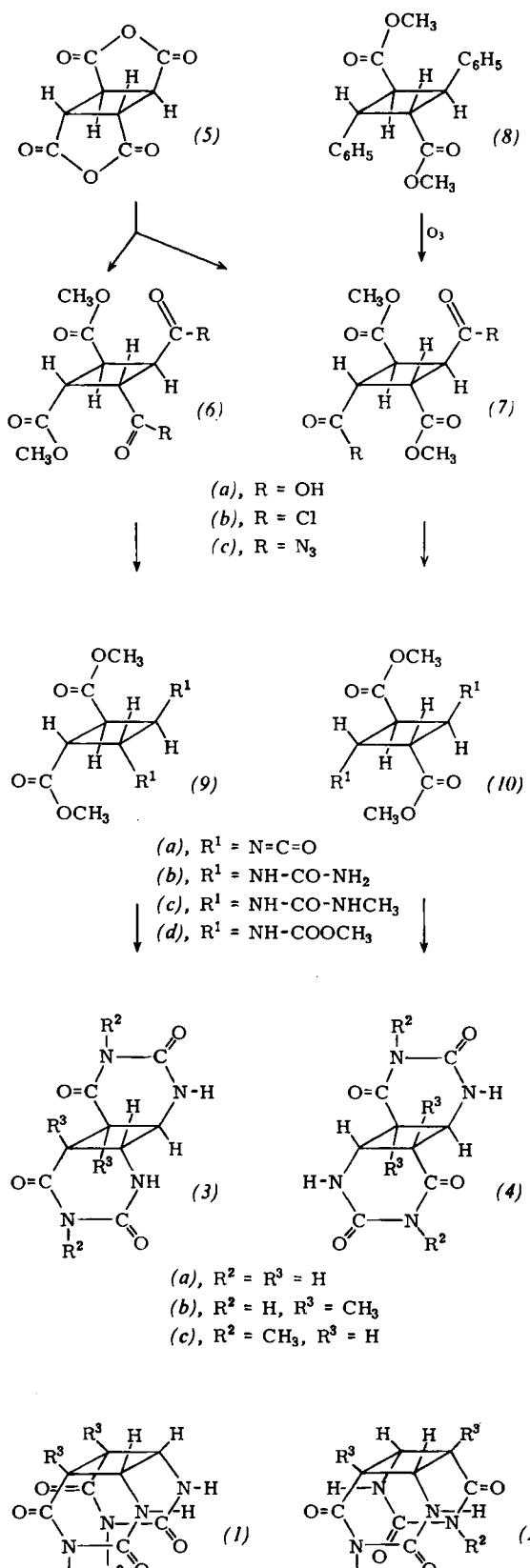
- [1] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 813 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 800 (1967).
- [2] D. Martin, A. Weise u. H.-J. Niclas, Angew. Chem. 79, 340 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 318 (1967).
- [3] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 1 (1958); S. W. Benson, J. chem. Physics 46, 4920 (1967); G. S. Hammond u. C. D. DeBoer, J. Amer. chem. Soc. 86, 899 (1964).
- [4] A. T. Blomquist u. J. A. Verdon, J. Amer. chem. Soc. 77, 1806 (1955); 78, 109 (1956).
- [5] J. J. Gajewski u. Ch. N. Shih, J. Amer. chem. Soc. 89, 4532 (1967); W. v. E. Doering u. W. R. Dolbier, ibid. 89, 4534 (1967).
- [6] K. Alder u. O. Ackermann, Chem. Ber. 87, 1567 (1954).
- [7] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967); Habilitationsschrift, Universität München, 1963.

Synthese des *trans/syn*- und *trans/anti*-dimeren Uracils^[1]

Von P. Richter und E. Fahr^[*]

Bei der Einwirkung von UV-Strahlung auf Nucleinsäuren kommt es u.a. zur Dimerisation von Thymin, Cytosin und Uracil. Die Dimeren werden als „Schlüsselsubstanzen“ der biologischen UV-Strahlenschäden angesehen^[2]. Grundsätzlich können bei einer derartigen Dimerisation die Isomeren (1)–(4) gebildet werden. Die vier Isomeren des dimeren Thymins (1b)–(4b) konnten durch UV-Dimerisation von Thymin, Thymidin oder Thymidyl(3',5')thymidin dargestellt werden^[3]; von den dimeren Uracilen waren aber bisher nur (1a) und (2a) bekannt^[4]. Versuche, auch (3a) und (4a) darzustellen, führten nicht zu strukturell gesicherten Produkten^[5]. Die Darstellung dieser Isomeren gelang nun auf folgendem Wege:

Bei der Umsetzung des in seiner Struktur gesicherten Di-anhydrids (5)^[6] mit Methanol [2-stündiges Kochen von (5) mit überschüssigem wasserfreiem Methanol] entsteht ein Gemisch der Halbester (6a) und (7a), das durch fraktionierende Kristallisation aus Essigester/n-Hexan getrennt wird [(6a): Ausb. 39%, Fp = 110–112 °C; (7a): Ausb. 49%, Fp = 189–190 °C]. (7a) ist auch durch Ozonolyse von α -Truxillsäure-dimethylester (8) zu erhalten, was seine Struktur beweist [Einleiten von ca. 17 g Ozon bei Raumtemperatur in eine Lösung von 6,5 mmol (8) in 200 ml Eisessig/Essigester, danach Zugabe von 20 ml einer 30-proz. wäßrigen H₂O₂-Lösung, 48 Std. Stehen bei Raumtemperatur, Anreiben des nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibenden Öls mit Essigester/n-Hexan, Ausb. an (7a) 30%]. (6a) bzw. (7a) werden mit Thionylchlorid in die Säure-chloride (6b) bzw. (7b) überführt [(6b): Ausb. 85%, Fp = 56–58 °C; (7b): Ausb. 81%, Fp = 80–82 °C], die beim Umsetzen mit NaN₃ in CHCl₃-Lösung in die instabilen, nicht



isolierten Azide (9c) bzw. (10c) übergehen. Beim 1-stündigen Erhitzen lagern sich diese unter N₂-Verlust in die Isocyanate (9a) bzw. (10a) um^[7], die beim Umsetzen mit Ammoniak (Einleiten von gasförmigem NH₃ in die CHCl₃-Lösung bei Raumtemperatur) die Diureido-Verbindungen (9b) bzw. (10b) geben [(9b): Ausb. 76%, bezogen auf (6b), Fp = 238 bis 239 °C; (10b) Ausb. 81%, bezogen auf (7b), Fp = 198 bis 200 °C, Isolierung durch Absaugen des sich bei der Umsetzung abscheidenden Rohproduktes; Umkristallisation aus Methanol]. Beim 2-stündigen Behandeln mit 2 N HCl bei