

höher als bei $[Pd(CN)_4]^{2-}$ (2136 cm^{-1}). Die Verhältnisse sind ähnlich denen bei den entsprechenden Platinverbindungen^[2].

Kalium-hexacyanopalladat(IV) (2)

Eine Suspension von 20.0 g (0.05 mol) K_2PdCl_6 in einer Lösung von 1.35 g (5 mmol) $K_2S_2O_8$ in 250 ml Wasser wird langsam unter Rühren einer Lösung von 29.3 g (0.45 mol) KCN und 12.2 g (0.045 mol) $K_2S_2O_8$ in 2.3 l Wasser zugegeben. Aus der klaren, gelb gefärbten Reaktionslösung werden die Produkte durch Einengen im Vakuum bei $40^\circ C$ fraktionierend kristallisiert. Die Fraktionen, welche $K_2[Pd(CN)_6]$ enthalten (IR-Bande bei 2185 cm^{-1}), werden vereinigt und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eingegangen am 12. Juni 1969 [Z 23]

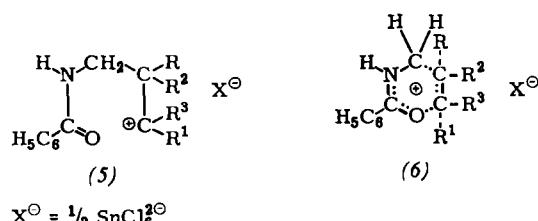
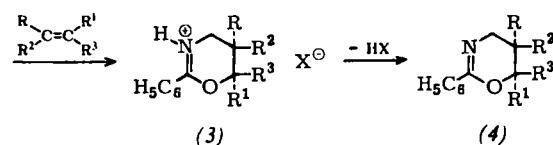
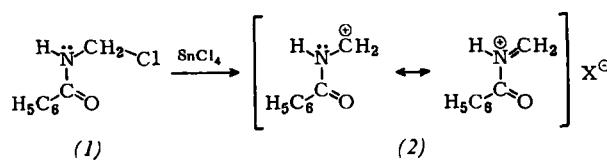
- [*] Prof. Dr. H. Siebert und Dipl.-Chem. A. Siebert
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße
[1] J. J. Tscherniajew u. A. W. Babkow, Doklady Akad. Nauk SSSR 152, 882 (1963).
[2] H. Siebert u. A. Siebert, Z. Naturforsch. 22b, 674 (1967).

Stereospezifische Synthese von 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinen durch polare 1,4-Cycloaddition^{[1][**]}

Von R. R. Schmidt^[*]

Die polare 1,4-Cycloaddition^[2] nimmt formal eine Mittelstellung zwischen der synchronen Diels-Alder-Reaktion und der zweistufigen 1,4-dipolaren Cycloaddition^[3] ein.

Die polare 1,4-Cycloaddition des Benzamidomethyliumions (2) an Olefine^[4] führte zu einem unerwarteten, für die me-



$$X^\ominus = \frac{1}{2} SnCl_4^{\ominus}$$

Tabelle 1. Aus (1), Olefinen und $SnCl_4$ synthetisierte 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4).

(4)	R	R ¹	R ²	R ³	K _p (°C/Torr)	Ausb. (%)	j ^{a, b}	j ^{a, c}
(a)	H	H	—(CH ₂) ₄ —		110/0.01 [4]	85		
(b)	H _b	H _a	H _b	OAc	102/0.001 [4]	81	3.2 (t)	
(c)	H _b	H _a	H _c	C ₆ H ₅	143/0.002 [4]	82	4.1	8.9
(d)	CH ₃	H _a	H _c	C ₆ H ₅	144/0.001 [a]	95		9.1
(e)	CH ₃	H _a	H _c	CH ₃	70/0.005 [b]	93		
(f)	H _b	H _a	CH ₃	CH ₃	77/0.005 [c]	89	3.5	

[a] Fp = $84^\circ C$; [b] Fp = $44^\circ C$; [c] n_D²⁰ = 1.5420.

chanistische Diskussion wichtigen Ergebnis^[2e]: Wird (2) aus *N*-(Hydroxymethyl)benzamid durch Protonenkatalyse in Eisessig^[4] oder aus *N*-(Chlormethyl)benzamid (1) mit Zinn-(IV)-chlorid in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform^[2c] in situ erzeugt, dann werden in regiospezifischer^[5] und stereospezifischer Reaktion 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazi-

niumsalze (3) gebildet. Diese wurden in Form der freien Basen (4) isoliert. Mit der zuletzt genannten Methode sind die Ausbeuten nahezu quantitativ. Die spezifische Bildung der in Tabelle 1 aufgeführten 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4a)–(4f) wurde aus NMR-Untersuchungen abgeleitet. Die ermittelten Kopplungskonstanten entsprechen den Werten, die aus Strukturmodellen von (4a)–(4f) mit Hilfe der Karplusgleichung abgeschätzt werden können^[6].

Die Stereospezifität der Reaktion stellt einen zweistufigen Reaktionsablauf mit (5) als Zwischenprodukt^[4] in Frage. Durch dieses Ergebnis wird vielmehr eine synchrone, wenn auch nicht unbedingt gleich schnelle Bildung der beiden neuen σ-Bindungen^[7] mit (6) als Übergangszustand nahegelegt.

5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4): 0.01 mol (1) und 0.011 mol Olefin wurden in 30 ml wasserfreiem $CHCl_3$ bei $0^\circ C$ innerhalb von 5 min mit 0.01 mol $SnCl_4$, gelöst in 10 ml wasserfreiem $CHCl_3$, versetzt. Nach 2 Std. wurde das Reaktionsgemisch bei $0^\circ C$ in 50 ml 2 N NaOH eingerührt, die Chloroform-Phase abgetrennt, mit Pottasche getrocknet und (4) durch Destillation gewonnen.

Eingegangen am 6. Juni 1969 [Z 28]

- [*] Doz. Dr. R. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Polare 1,4-Cycloaddition, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: [2e].

[2] a) R. R. Schmidt, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 387 (1964); b) Angew. Chem. 76, 991 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 804 (1964); c) Chem. Ber. 98, 334 (1965); d) Angew. Chem. 77, 218 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 241 (1965); e) Tetrahedron Letters 1968, 3443.

[3] R. Huisgen u. K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. 688, 98 (1965).

[4] W. Seeliger u. W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966).

[5] Zur Definition vgl. A. Hassner, J. org. Chemistry 33, 2684 (1968).

[6] R. R. Schmidt, unveröffentlicht.

[7] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashley u. E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192 (1967).

Nucleophile Substitutionen mit Pyrimidinnucleosiden-N³-natriumsalzen

Von H. Seliger und F. Cramer^[*]

Wie aus der pH-Abhängigkeit der UV-Spektren der Pyrimidinnucleoside^[1] ersichtlich ist, werden in alkalischer Medium die Nucleobasen an N³ deprotoniert. Die entstehenden Pyrimidinnucleosid-N³-Anionen können als Nucleophile in Additions- und Substitutionsreaktionen eintreten^[2]. Wir haben in nichtwäßrigem Medium die N³-Natriumsalze von Uridin- und Thymidinderivaten hergestellt und ihre Reaktionen mit Aralkylhalogeniden untersucht.

2',3'-O,O-(2,4-Dimethoxybenzyliden)uridin (1a)^[3], gelöst in 1,2-Dichloräthan, wird mit der stöchiometrischen Menge Natriumäthanolat in Äthanol versetzt. Nach Abziehen des Äthanol verfällt Petroläther das Natriumsalz (1b). Analog wird 3',5'-O,O-Ditriptylmthymin (1c) in das Natriumsalz (1d) umgewandelt. Das Uridin-N³-natriumsalz (1e) fällt aus einer äthanolischen Lösung von Uridin auf Zusatz von Natriumäthanolat. Die UV-Spektren der Natriumsalze, aufgenommen in wasserfreiem CH_2Cl_2 oder $C_2H_4Cl_2$, stimmen mit den Spektren der entsprechenden Nucleoside und Nucleosid-derivate in wäßrig-alkoholischer KOH (pH > 12) überein: (1b), $\lambda_{max} = 261\text{ nm}$, $\lambda_{min} = 246\text{ nm}$; (1d), $\lambda_{max} = 264\text{ nm}$, $\lambda_{min} = 250\text{ nm}$; (1e), $\lambda_{max} = 261\text{ nm}$, $\lambda_{min} = 242\text{ nm}$.

Die Umsetzung der Pyrimidinnucleosid-natriumsalze mit Aralkylhalogeniden (2) in inertem, wasserfreiem Lösungsmittel liefert N³-aralkylierte Derivate (3), deren UV-Spektren sich vom neutralen zum alkalischen Bereich nicht mehr