

98. Die photochemische Reduktion von 4,6-Dimethyl-2-pyrimidinol

von Karl-Heinz Pfoertner

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(6. II. 75)

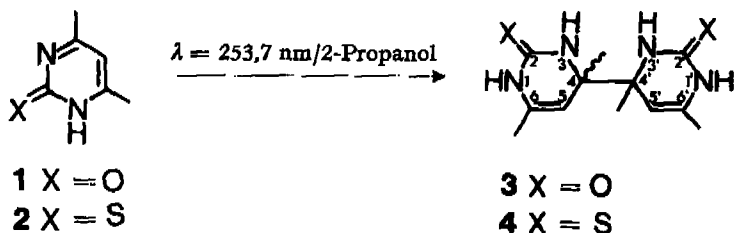
Summary. π, π^* -Excitation of 4,6-dimethyl-2-pyrimidinol in methanol leads to an addition product **5** whereas in 2-propanol a dihydrodimer **3** is formed. By acid catalysis the dihydrodimer gives the 5,9-methano-2*H*-pyrimido[5,6-*e*][1,3]diazepine-2,7(1*H*)-dione **7** which with stronger acids rearranges to the 2*H*-cyclopentapyrimidin-2-one **8**. Nitrous acid reacts with the dihydrodimer yielding the dioxime of 2-hydroxy-4,6-pyrimidinedicarbaldehyde.

Belichtet man eine Lösung von 4,6-Dimethyl-2-pyrimidinol in 2-Propanol, in welchem es nahezu vollständig als cyclisches Amid **1** vorliegt [1], mit der Quecksilber-Resonanzlinie 253,7 nm, so beginnt nach einiger Zeit eine weisse, feinkristalline Verbindung (**3**) auszufallen.

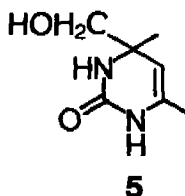
Dem Massenspektrum ist zu entnehmen, dass **3** ein Dihydrodimeres von **1** ist. Die Tatsache, dass das Signal für die halbe Masse des Dihydrodimers vorherrscht, weist ferner daraufhin, dass zwei Molekeln von **1** über nur eine Bindung miteinander verknüpft sind und dass sich die neu hinzugekommenen Wasserstoffatome symmetrisch auf beide Ringe verteilen. Nach dem Austausch mit D₂O erscheint im Massenspektrum zusätzlich ein Signal, welches anzeigt, dass in einem halben Dihydrodimeren zwei Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt sind. Daraus folgt, dass mindestens ein Ring von **3** zwei NH-Gruppen enthält, sich also von einem symmetrisch disubstituierten Harnstoff ableitet. Andererseits treten bei der Integration des NMR.-Spektrums von **3** nur 9 Protonen in Erscheinung. Das ist nur möglich, wenn das Dihydrodimere symmetrisch gebaut ist, d. h. wenn die beiden in gleicher Stellung miteinander verknüpften, partiell hydrierten Ringe von **1** die gleiche Struktur besitzen. Jedem Ring lassen sich nach NMR. noch folgende Strukturelemente zuordnen: Eine Methylgruppe, die aufgrund ihres Singulets bei 1,08 ppm an C(4) gebunden sein muss, eine Methylgruppe an einer Doppelbindung (Dublett bei 1,63 ppm), ein olefinisches Proton (Multipllett bei 6,23 ppm) und zwei N-H (Singulette bei 4,38 und 8,04 ppm) welche mit D₂O austauschbar sind. Die NH-Gruppen sind auch im IR.-Spektrum zu erkennen (3430, 3244 cm⁻¹), wo schliesslich auch noch die Amid-C=O-Bande erscheint (1670 cm⁻¹).

Die Struktur von **3** ist im *Schema 1* angegeben. Sie gilt auch für das Schwefel-analoge **4**, welches man auf die gleiche Weise erhält wie **3**. Die Konfigurationen am C(4) und C(4') der einheitlichen Verbindungen **3** und **4** und damit auch diejenigen an den entsprechenden Zentren von **6** und **7** konnten weder NMR.-spektroskopisch noch durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden, da die Substanzen in den für die Anwendung optischer Verschiebungsreagentien geeigneten Lösungsmitteln unlöslich sind und sich von ihnen bisher auch keine hinreichend grossen Kristalle herstellen liessen.

Schema 1



In Methanol nimmt die Photoreaktion einen anderen Verlauf. Dieser Alkohol wird überwiegend unter Entstehung von **5** addiert, wobei sich das Dihydrodimer **3** nur noch zu einem geringen Teil bildet.



Im NMR.-Spektrum von **5** findet man die Signale für die gleichen Strukturelemente wie in **3**, d. h. eine Methylgruppe an C(4) (Singulett bei 1,07 ppm), eine Methylgruppe an einer Doppelbindung (Dublett bei 1,65 ppm), ein olefinisches Proton (Multipllett bei 4,25 ppm) und zwei NH-Gruppen (Singulette bei 6,25 und 8,0 ppm). Darüber hinaus erkennt man jedoch auch noch die CH_2 -Gruppe des addierten Methanols (Dublett bei 3,16 ppm, $J = 5,5 \text{ Hz}$) sowie sein an Sauerstoffatom gebundenes Proton (Tripllett bei 4,65 ppm, $J = 5,5 \text{ Hz}$)¹⁾.

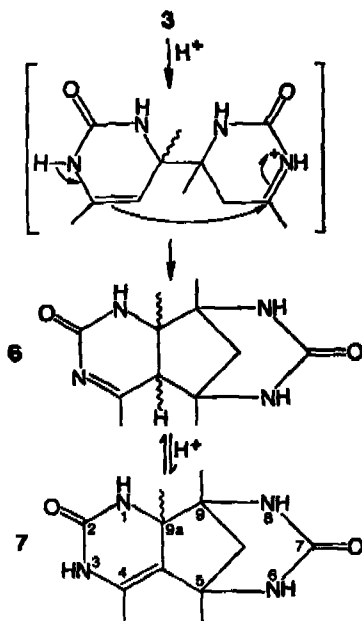
Alle erhaltenen Photoprodukte sind säureempfindlich. Beim dimeren Enamid **3** bewirkt bereits verdünnte Essigsäure bei Raumtemperatur in schneller Reaktion den Ringschluss zum 5,9-Methano-2*H*-pyrimido-[5,6-*e*][1,3]diazepin-2,7(1*H*)-dion (**7**). Wahrscheinlich beginnt die Umlagerung mit der bei Enaminen üblichen Protonierung an dem zum Stickstoff β -ständigen C(5) bzw. C(5') (Schema 2). Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht dagegen das zum Enamid **7** tautomere Imin **6**, welches durch verdünnte Essigsäure in **7** übergeführt werden kann. Dass schwach saures bis basisches Medium die Umwandlung von konjugierten Iminen in die dekonjugierten Enamine begünstigt, haben wir vor kurzem auch an einem anderen konjugierten Imin gefunden [2].

Obwohl **6** und **7** die gleiche Summenformel¹⁾ haben wie **3**, unterscheiden sich ihre NMR.-Spektren von demjenigen des Dihydrodimeren **3** dadurch, dass alle 18 Protonen auftreten. Beide besitzen drei Methylgruppen an C(5), C(9) und C(9a) (in DMSO, Singulette bei 1,02, 1,14 und 1,39 ppm), je eine Methylgruppe an einer Doppelbindung (Singulett bei 1,78 ppm) und je eine Brücken- CH_2 -Gruppe (Dublette bei

¹⁾ Alle angegebenen neuen Strukturen sind im Einklang mit ihren Massenspektren und Elementaranalysen (siehe exper. Teil).

1,53 und 2,09 ppm), deren eines Proton mit den N-H in 6- und 8-Stellung gekoppelt ist (siehe exper. Teil). In **6** tritt zusätzlich noch das Singulett für das Proton am C(4a) auf (2,22 ppm).

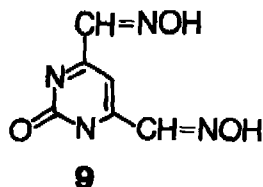
Schema 2



Unter schärferen Bedingungen, d. h. bei der Einwirkung von 40–50proz. Schwefelsäure auf **3** wird Harnstoff abgespalten. Dabei bildet sich in einer *Wagner-Meerwein-Umlagerung* das 2*H*-Cyclopentapyrimidin-2-on **8**. Da wir **8** unter den gleichen Bedingungen auch aus **6** erhielten, beginnt das *Schema 3* mit dieser Verbindung, d. h. es wird angenommen, dass der Harnstoff-Abspaltung die im *Schema 2* angegebenen säurekatalysierten Reaktionen vorausgehen.

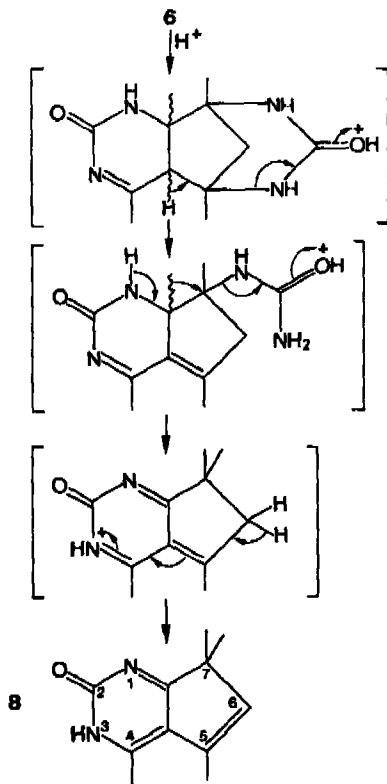
Die Struktur der Verbindung **8** ergibt sich u. a.¹⁾ daraus, dass die geminalen Methylgruppen an C(7) im NMR. ein Singulett bei 1,28 ppm liefern, während von den beiden Methylgruppen an den Doppelbindungen die eine mit dem olefinischen Proton gekoppelt ist ($-\text{CH}_3$: Dublett bei 2,15 ppm; H: Quartett bei 5,84 ppm, in beiden Fällen $J = 1,5$ Hz).

Salpetrige Säure reagiert mit **3** und **6** zum Dioxim **9** des 2-Hydroxy-4,6-pyrimidin-dicarbaldehyds, dessen NMR.-Spektrum¹⁾ im wesentlichen durch die zwei Aldehyd-Wasserstoffatome gekennzeichnet ist (Singulette bei 7,0 und 7,9 ppm). Setzt man **3** ein, so kommt es vor der Nitrosierung und Oxydation offensichtlich

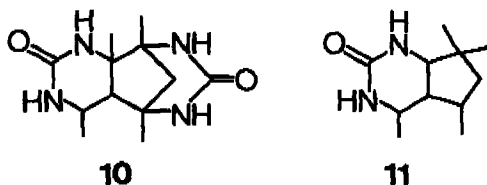


erst einmal zu der im *Schema 2* dargestellten säurekatalysierten Umlagerung. Der eigentliche Angriff der salpetrigen Säure erfolgt dann auf **6** oder **7**. Das Ausgangsmaterial **1** liefert dagegen nur ein Monoxim [3].

Schema 3



Als zusätzlicher Strukturbeweis für **6** und **8** dient die mit spektroskopischen Methoden durchgeführte Identifizierung der daraus durch katalytische Hydrierung entstandenen Verbindungen **10** und **11**.



Zu den erstmals von uns an Pyrimidinen beobachteten Photoreaktionen gibt es Parallelen in anderen Stoffklassen. So bilden auch einige Aza-Aromaten bei der Belichtung in niederen aliphatischen Alkoholen partiell hydrierte Dimere [4] und gewisse *Schiff*-Basen lagern Methanol in der gleichen Weise an [5], wie sie hier beschrieben worden ist. Allen Fällen gemeinsam ist die Beteiligung der C=N-Gruppe an den Reaktionen. *Padwa et al.* [6] haben auf die Ähnlichkeit des photochemischen

Verhaltens der im Ring fixierten C=N-Gruppe mit demjenigen von Ketogruppen hingewiesen. Die photochemische Analogie zwischen Imino- und Ketogruppe schliesst jedoch eine n, π^* -Anregung ein, mit der im vorliegenden Fall nicht zu rechnen ist. Die Tatsache, dass das in 2-Propanol oder Methanol gelöste Pyrimidin **1** nach der Einstrahlung in seine bei $\lambda_{\max} = 299$ nm liegende n, π^* -Absorptionsbande unverändert vorliegt, deutet vielmehr daraufhin, dass für die Photoreaktionen mit der Hg-Resonanzlinie 253,7 nm vermutlich ein π, π^* -Triplet verantwortlich ist.

Den Herren *K. Schaffner* und *J. Foricher* danke ich für die Durchführung der Versuche, den Dres. *W. Arnold* und *W. Vetter* sowie Frl. Dr. *M. Grosjean* für die Aufnahme der Spektren und unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. *A. Dirscherl*) für die Analysen.

Experimenteller Teil

4, 4', 6, 6'-Tetramethyl-3, 3', 4, 4'-tetrahydro-1 H, 1' H-[4, 4'-bipyrimidin]-2, 2'-dion (3). 4 g 4,6-dimethyl-2-pyrimidinol²⁾ **1** werden in 1 l 2-Propanol *p.a. Merck* gelöst und unter Argon 80 Std. mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe³⁾ (*Hanau NK6/20*) bestrahlt. Das ausgefallene Produkt wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2,1 g (52,5%), Smp. 262° (Zersetzung).

$C_{12}H_{18}N_4O_2$ (250,30) Ber. C 57,58 H 7,25 N 22,39% Gef. C 57,67 H 7,33 N 22,28%

NMR.⁴⁾ (100 MHz, DMSO) in ppm: 1,08 s (3 H, $CH_3-C(4)$); 1,63 d, $J < 1$ Hz (3 H, $CH_3-C(6)$); 4,38 s br. (1 H, N—H in 3-Stellung); 6,23 m (1 H, H—C(5)); 8,04 s br. (1 H, N—H in 1-Stellung). — MS.: Signifikante Signale bei m/e 250 (0,2%, M^+); 235 (0,8%); 125 (100%); nach Austausch mit D_2O : 127 (66%, D_2); 126 (100%, D_1); 125 (45%, D_0). — IR. (KBr) cm^{-1} : 3430, 3244 (N—H); 1670 (Amid-C=O).

4, 4', 6, 6'-Tetramethyl-3, 3', 4, 4'-tetrahydro-1 H, 1' H-[4, 4'-bipyrimidin]-2, 2'-dithion (4). 3,15 g 4,6-Dimethyl-2-pyrimidinthiol⁵⁾ werden in 1 l 2-Propanol *p.a. Merck* gelöst und wie oben bestrahlt. Das ausgefallene Produkt wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,2 g (6,3%), Smp. 274°.

$C_{12}H_{18}N_4S_2$ (282,30) Ber. C 51,05 H 6,43 N 19,85% Gef. C 50,80 H 6,28 N 19,75%

MS.⁶⁾: Signifikante Signale bei m/e 282 (1%, M^+); 141 (87%); 140 (100%); 127 (14%); 125 (32%); 109 (19%); 82 (66%); 42 (61%).

3, 4-Dihydro-2-hydroxy-4, 6-dimethyl-4-pyrimidinyl-methanol (5). 1,5 g 4,6-Dimethyl-2-pyrimidinol werden in 350 ml Methanol *p.a. Merck* gelöst und unter Argon 13 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Hanau TQ 150*) in einem Quarzgefäss belichtet. Man filtriert vom ausgefallenen Dimeren **3** ab (0,4 g) und dampft i.V. zur Trockne ein. Der Rückstand wird in heissem Aceton aufgenommen. Daraus kristallisieren beim Abkühlen 0,45 g **5** vom Smp. 152°. Die Mutterlauge enthält neben wenig **5** zur Hauptsache nicht umgesetztes **1**.

$C_7H_{12}N_2O_2$ (156,19) Ber. C 53,83 H 7,74 N 17,94% Gef. C 54,01 H 7,77 N 18,05%

NMR.⁴⁾ (60 MHz, DMSO) in ppm: 1,07 s (3 H, $CH_3-C(4)$); 1,65 d, $J = 1,2$ Hz (3 H, $CH_3-C(6)$); 3,16 d (mit D_2O : s); $J = 5,5$ Hz (2 H, Methanol- CH_2); 4,25 m (mit D_2O : q, $J = 1,2$ Hz) (1 H, H—C(5)); 4,65 t (verschwindet mit D_2O , $J = 5,5$ Hz (1 H, O—H)); 6,25 s br. (1 H) und 8,0 s br. (1 H) (2 N—H). — MS.: Signifikante Signale bei m/e 141 (2%); 125 (100%, $M - CH_2OH$); 111 (22%); 82 (15%); 42 (24%). — IR. (KBr) cm^{-1} : 3250 (N—H); 1678 (Amid-C=O); 1069 (Alkohol II-Bande).

4, 5, 9, 9a-Tetramethyl-1, 2, 4a, 5, 6, 8, 9, 9a-octahydro-5, 9-methano-pyrimido[e][1, 3]diazepin-2, 7-dion 6. 5 g **3** werden in einer Mischung aus 100 ml Wasser und 1 ml konz. Schwefelsäure gelöst und

²⁾ Hergestellt nach [8].

³⁾ Mit dem vollen Licht einer 2000 Watt Hg-Hochdrucklampe (*Hanau TQ 2024*) erhält man aus 20 g **1** nach 6 Std. 7,5 g **3**.

⁴⁾ Angegeben werden die signifikanten Signale. Interner Standard Tetramethylsilan.

⁵⁾ Hergestellt aus Acetylaceton und Thioharnstoff und identisch mit der in [9] beschriebenen Substanz.

⁶⁾ Das NMR.-Spektrum wird nicht angegeben, da in DMSO teilweise Zersetzung eintritt.

bei RT. über Nacht gerührt. Dann neutralisiert man mit Natronlauge, entfärbt die gelbe Lösung mit Aktivkohle (Norit SX1) und engt i.V. bei 20° stark ein. Dabei kristallisieren 2 g **7** (mit 3 mol Wasser), Smp. 251°.

$C_{12}H_{18}N_4O_3 \cdot 3 H_2O$ Ber. C 47,36 H 7,95 N 18,41 H_2O 17,76%
 (250,30 + 54,05) Gef. „ 47,79 „ 8,19 „ 18,69 „ 18,44%

NMR. (100 MHz, D_2O^7) in ppm: 1,22 s (3 H), 1,32 s (3 H) und 1,46 (3 H) ($CH_3-C(5)$, $CH_3-C(9)$ und $CH_3-C(9a)$); 1,60 s (3 H, $CH_3-C(4)$); 1,74 d und 2,21 d, $J = 12,5$ Hz (2 H, Brücken- CH_2); 2,22 s (1 H, H-C(4a)). - MS.: Signifikante Signale bei: 250 (8%, M^+); 235 (29%); 190 (11%); 175 (26%); 125 (100%); 124 (28%); 111 (34%); 42 (39%). - IR. (KBr) cm^{-1} : 3390, 3290, 3100 (H_2O , N-H), 1695 (Amid-C=O).

4,5,9,9a-Tetramethyl-1,2,3,5,6,8,9,9a-octahydro-5,9-methano-pyrimido[e][1,3]diazepin-2,7-dion (**7**). 3 g **3** werden in 8 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 5 Tropfen Eisessig versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei löst sich **3**, während **6** gleichzeitig auskristallisiert. Nach dem Abkühlen erhält man 1 g (33,3%) **6**, Smp. 266° (Zers.).

$C_{12}H_{18}N_4O_2$ (250,30) Ber. C 57,58 H 7,25 N 22,39% Gef. C 58,01 H 7,25 N 22,20%

NMR.⁴⁾ (100 MHz, DMSO) in ppm: 1,02 s (3 H); 1,14 s (3 H) und 1,39 s (3 H) ($CH_3-C(5)$, $CH_3-C(9)$ und $CH_3-C(9a)$); 1,78 s (3 H, $CH_3-C(4)$); 1,53 d und 2,09 d br., $J_{gem} = 12$ Hz, (2 H, Brücken- CH_2); 5,87 s br. (1 H) und 6,90 s br. (1H), (N-H in 6- und in 8-Stellung⁸⁾); 6,68 s br. (1 H, N-H in 1-Stellung⁸⁾); 8,02 s br (1 H, N-H in 3-Stellung⁸⁾). - MS.: Signifikante Signale bei m/e : 250 (25%, M); 235 (90%); 209 (20%); 207 (27%); 190 (68%); 166 (37%); 149 (35%); 125 (100%); 111 (24%); 42 (48%). - IR. (KBr) cm^{-1} : 3448, 3236, 3100 (N-H); 1696, 1653 (Amid-C=O).

4,5,7,7-Tetramethyl-2,3-dihydro-7H-cyclopentapyrimidin-2-on (**8**). In die Suspension von 3 g **3** in 6 ml Wasser werden ohne zu kühlen unter Rühren 4 ml konz. Schwefelsäure eingetropt. Dabei steigt die Temperatur auf 80° an. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf 35 ml und neutralisiert durch Zugabe von konz. Natronlauge. Es fällt 1 g **8** aus, das abfiltriert und in heissem Aceton aufgenommen wird. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit siedendem Aceton extrahiert. Aus den vereinigten Acetonlösungen kristallisieren beim Abkühlen 1,6 g (70,1%) **8**, Smp. 242° (Zers.).

$C_{11}H_{14}N_2O$ (190,24) Ber. C 69,44 H 7,42 N 14,73% Gef. C 69,58 H 7,56 N 14,77%

NMR.⁴⁾ (100 MHz, $CDCl_3$) in ppm: 1,28 s (6 H, 2 CH_3 an C(7)); 2,15 d, $J = 1,5$ Hz (3 H, $CH_3-C(5)$); 2,57 s (3 H, $CH_3-C(4)$); 5,84 q, $J = 1,5$ Hz (1H, H-C(6)); 13,55 br. (1 H, N-H). - MS.: Signifikante Signale bei m/e 190 (71%, M^+); 189 (15%); 175 (100%); 149 (24%); 148 (20%); 134 (14%); 132 (18%); 42 (20%). - IR. (KBr) cm^{-1} : 3152 (N-H); 1654 (Amid-C=O); 1698, 1577 (-C=N-, -C=C-, konjugiert).

Dioxim des 2-Hydroxy-4,6-pyrimidinicarbaldehyds (**9**). a) Aus **3**: in eine Lösung von 2,2 Natriumnitrit in 10 ml Wasser trägt man 2 g **3** ein und gibt unter Rühren tropfenweise 6 ml verd. Essigsäure (pH = 3-4) zu. Die Mischung wird bei RT. 30 Min. gerührt, dann filtriert man vom nicht gelösten Ausgangsmaterial ab. Aus dem mit Aktivkohle (Norit SX1) behandelten Filtrat kristallisieren 0,75 g **9** als hellgelbes, feines Pulver aus.

b) Aus **6**: In eine Natriumnitrit-Lösung wie oben werden 2 g **6** eingetragen. Dann versetzt man wie bei a) mit verd. Essigsäure und rührt weiter. Allmählich geht alles in Lösung. Dann neutralisiert man mit einigen Tropfen Natronlauge. Nach einiger Zeit fallen 0,9 g **9** aus, Smp. 247° (Zers.).

$C_8H_8N_4O_3$ (182,14) Ber. C 39,56 H 3,32 N 30,76% Gef. C 39,82 H 3,46 N 30,33%

NMR.⁴⁾ (60 MHz, DMSO) in ppm: 7,00 s und 7,90 s (2 H, Aldehyd-H); 12,3 s, sehr breit (3 H, 2 O-H, 1 N-H). - MS.: Signifikante Signale bei: 182 (65%, M^+); 164 (75%); 146 (75%); 139 (76%); 121 (100%); 118 (90%); 93 (80%).

⁷⁾ Mit Tetramethylsilan als externen Standard.

⁸⁾ Die Zuordnung erfolgt aufgrund von Ergebnissen der Doppelresonanz, durch die gezeigt werden konnte, dass ein Proton der Brücken- CH_2 -Gruppe mit den N-H in 6- und 8-Stellung gekoppelt ist sowie aufgrund von Austauschexperimenten mit CF_3COOD , in denen das br. Dublett bei 2,09 ppm scharf wurde.

4,5,9,9a-Tetramethyl-perhydro-5,9-methano-pyrimido[c][1,3]diazepin-2,7-dion (10). 350 mg 6 werden in 20 ml Eisessig mit 100 mg PtO₂ als Katalysator hydriert. Die Reaktion ist nach der Aufnahme von 1,03 Mol-Äquiv. H₂ beendet. Man filtriert vom Katalysator ab, dampft i.V. zur Trockene ein, kristallisiert aus Aceton/Petroläther um und erhält 290 mg 10, das sich ohne zu schmelzen oberhalb 310° zersetzt.

C₁₃H₂₀N₄O₂ (252,32) Ber. C 57,11 H 7,99 N 22,21% Gef. C 56,90 H 8,14 N 21,98%

NMR.⁴⁾ (100 MHz, DMSO) in ppm: 1,07 s (3 H) und 1,09 s (3 H) beide nicht aufgelöst (CH₃-C(5) und CH₃-C(9)); 1,25 s (3 H, CH₃-C(9a)); 1,26 d (3 H, CH₃-C(4)); 1,45 d br. und 1,92 d br. durch Kopplung mit N-H in 6- und 8-Stellung⁹⁾, J_{gem} = 12 Hz (2 H, Brücken-CH₂); 1,64 d (J = 4 Hz, 1 H, H-C(4a)); 3,45 m (1 H, H-C(4)); 5,92 s, 6,17 s, 6,38 s und 6,67 s, alle br., (4 H, 4 × N-H). - MS.: Signifikante Signale bei m/e 252 (2%, M⁺); 127 (21%); 125 (100%); 111 (52%); 42 (15%). - IR. (KBr) cm⁻¹: 3270 (N-H); 1680 (Amid-C=O).

4,5,7,7-Tetramethyl-perhydro-cyclopentapyrimidin-2-on (11). 100 mg 8 werden mit 50 mg Pd/C in 10 ml Eisessig bis zur Aufnahme von 2,87 Mol-Äquiv. H₂ hydriert. Dann filtriert man vom Katalysator ab, dampft i.V. zur Trockene ein und nimmt den Rückstand in heissem Aceton auf. Beim Abkühlen kristallisieren 72 mg 11, Smp. 190°.

C₁₁H₂₀N₂O (196,29) Ber. C 67,30 H 10,27 N 14,27% Gef. C 67,06 H 9,94 N 14,46%

NMR.⁴⁾ (100 MHz, CDCl₃) in ppm: 1,00 s (3 H) und 1,05 s (3 H, 2 CH₃ an C(7)); 1,13 d (J = 6,2 Hz (3 H) und 1,17 d, J = 6,7 Hz, 3 H, CH₃-C(4) und CH₃-C(5)); 1,88-2,5 m (4 H, 2 × H-C(6), H-C(5) und H-C(4a)); 3,79 d (1 H, H-C(7a)); 3,74 m (1 H, H-C(4)); 4,8 s br. und 4,95 s br. (2 H, 2 N-H). - IR. (KBr) cm⁻¹: 3330, 3262, 3138 (N-H); 1687 (Amid-C=O).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. J. Brown & S. F. Mason in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Interscience Publ. 1962, Vol. 16, S. 9 u. S. 464.
- [2] K. Pfoertner, W. Meister, W. E. Oberhänsli, P. Schönholzer & W. Vetter, Helv. 58, 846 (1975).
- [3] G. D. Daves, D. E. O'Brien, L. R. Lewis & C. C. Cheng, J. heterocycl. Chemistry 1, 130 (1964); A. J. Boulton, D. T. Hurst, J. F. W. McOmie & M. S. Tute, J. chem. Soc. (C) 1967, 1202.
- [4] H. Göth, P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 48, 1395 (1965).
- [5] P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 47, 203 (1964).
- [6] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. J. Wetmore, jr., J. Amer. chem. Soc. 95, 1945 (1973).
- [7] K. Pfoertner, Helv. 58, 833 (1975).
- [8] O. Stark, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 699 (1909).
- [9] K. F. M. J. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1578 (1902).

⁹⁾ Zuordnung analog ⁸⁾.

99. Interaction entre chromophores non-conjugués: Diméthylidène-2,3-époxy-5,6(exo)-norbornane et diméthylidène- 2,3-époxy-5,6(exo)-oxa-7-norbornane

par Véra Gergely, Zohreh Akhavin et Pierre Vogel

Institut de chimie organique de l'Université, 2 rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

(30. I. 75)

Summary. Preparation of the title compounds 7 and 17 is described. A hypsochromic shift of the V ← N transition of the *s-cis*-butadiene chromophore in the UV. spectra of the epoxydienes 7 and 17 is observed relative to 2,3-dimethylidene-norbornanes (20, 29), and to 2,3-dimethylidene-7-oxa-norbornanes (22, 23). This effect is discussed in terms of geometry changes of the *s-cis*-butadiene and in terms of variation of the hyperconjugation of this chromophore with the σ -skeleton of the bicyclic system.