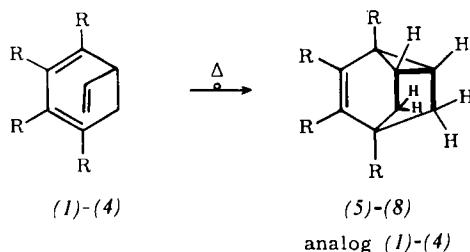


stituiertes Derivat^[6] bereits beschrieben worden. (1a) steht bei 180°C im Verhältnis 70:30 im Gleichgewicht mit (5a).



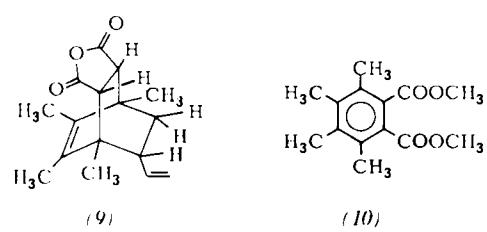
Die aus Butadien und Alkinen über (1)–(4) dargestellten Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (5)–(8) haben alle eine Symmetrieebene. Ihre IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren belegen die angegebenen Strukturen (Tabelle).

Tabelle. Chemische Verschiebung der Protonen im Dreiring und den Methylengruppen der Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (HA-100). Die Kopplung der Protonen in den Methylengruppen beträgt \approx 11–12 Hz. Durch Spreizung des Spektrums kann in einigen Verbindungen eine schwache Kopplung (\approx 1 Hz) jeweils eines Protons der Methylengruppen mit den Protonen des Dreirings nachgewiesen werden. (7d) wurde nicht isoliert: Zuordnung aufgrund des Retentionsverhaltens bei der gaschromatographischen Untersuchung des Reaktionsproduktes vor dem Umkristallisieren.

Verb.	Protonen im Dreiring τ (ppm)	Protonen in den Methylengruppen τ (ppm)
(5a)	8.09	8.02 u. 8.13; 8.65 u. 8.76
(5b)	7.96	8.10 u. 8.22; 8.73 u. 8.84
(6b)	7.84	8.48 u. 8.60; 8.93 u. 9.04
(5c)	7.96	8.04 u. 8.16; überlagert
(6c)	7.84	8.43 u. 8.55; überlagert
(5d)	7.69	7.78 u. 7.90; 8.27 [a] u. 8.39 [a]
(6d)	7.55	7.87 u. 7.98; 8.16 u. 8.27
(8d)	7.94	7.78 u. 7.90; 8.27 [a] u. 8.39 [a]
(5e)	8.53	8.40 u. 8.52; 9.10 u. 9.22
(5f)	8.98	8.75 u. 8.86; 9.19 u. 9.30

[a] Schwach aufgespalten.

Die Reaktionsbedingungen bei der Katalyse haben einen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf. Tropft man z.B. Phenylacetylen bei 40°C in eine mit Butadien gesättigte, benzolische Katalysatorlösung $[\text{Ni}^0\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, so läßt sich die Ausbeute an (1a) von 25 auf 78% steigern^[2]. Aus 1,4-Dimethoxy-2-butin bildet sich am Ni^0 -Tricyclohexylphosphan-Katalysator mit Butadien bei 20°C (1e) in 25-proz. Ausbeute. Am Nickel ohne phosphorhaltigen Liganden^[7] entsteht, wenn 2-Butin vorgelegt und Butadien



[1] W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner u. F. Thömel, Angew. Chem. 81, 744 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 753 (1969).

[2] Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Alkin bei \approx 100-proz. Umsatz.

[3] Teil der Dissertation von F. Thömel, Universität Bochum 1970.

[4] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[5] W. R. Roth u. B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).

[6] K. Alder et al., Liebigs Ann. Chem. 593, 1 (1955).

[7] B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner u. G. Wilke sowie E.G. Hoffmann u. J. Brandt, Liebigs Ann. Chem. 727, 143 (1969).

langsam eingeleitet wird, bei 30°C in ca. 20-proz. Ausbeute (1f).

Sowohl die 5-Vinylcyclohexa-1,3-diene als auch die Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene reagieren mit Dienophilen. (1f) liefert bei 20°C mit Maleinsäureanhydrid das Addukt (9). (5f) reagiert – ohne daß Zwischenprodukte bisher nachgewiesen werden konnten – bei 40°C mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu (10).

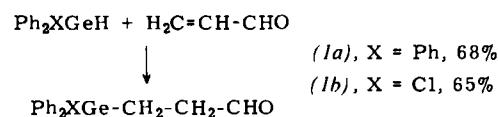
Eingegangen am 21. Dezember 1970 [Z 339]

1-Germylallylalkohole und Germacycloalkanole

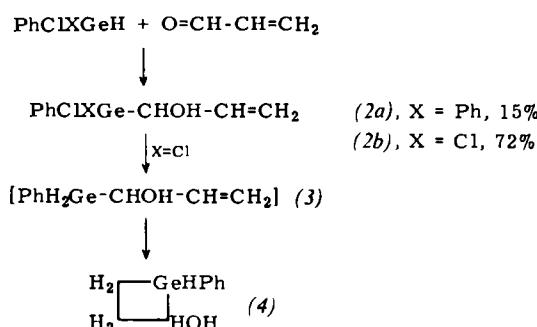
Von Pierre Rivière und Jacques Satgé^[8]

Substituierte Germane können mit Verbindungen wie Acrolein unter Addition an die C=C- oder an die C=O-Doppelbindung reagieren.

Bei radikalischer Initiierung (UV, Azoisobutyronitril) lagern sich Triphenylgerman und Diphenylchlorgerman an die C=C-Doppelbindung des Acroleins zu den 1-Germylpropionaldehyden (1a) bzw. (1b) an. Diese Reaktionen werden vom Galvinoxyl-Radikal inhibiert und laufen auch in Nitromethan nicht ab. In diesem polaren Lösungsmittel wird die schwache positive Partialladung des geraniumgebundenen Wasserstoffatoms im Ph_2ClGeH verstärkt, so daß in Gegenwart von H_2PtCl_6 eine 1,2-dipolare Addition an die Carbonylgruppe unter Bildung des 1-Germylallylalkohols (2a) stattfindet. Aus Phenylchlorgerman bildet sich unter diesen Bedingungen der 1-Germylallylalkohol (2b). Die recht deutliche Polarisierung der Ge—H-Bindung in PhCl_2GeH aufgrund der elektronenanziehenden Wirkung der Chloratome und der Phenylgruppe begünstigt die vermutlich konzertierte dipolare Addition.

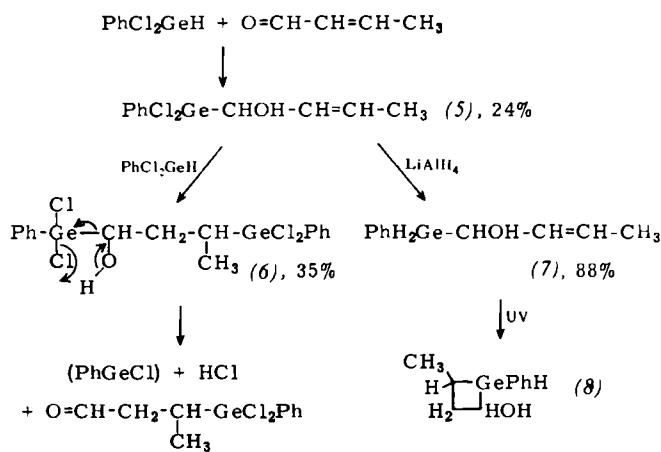


Bei der Reduktion von (2b) mit LiAlH_4 in sehr verdünnter ätherischer Lösung konnte der gewünschte Alkohol (3) nicht isoliert werden. Neben Polymerem beobachteten wir aber kleine Mengen des 1-Phenyl-1-germa-2-cyclobutanols (4), das durch intramolekulare Addition aus (3) entstanden war (siehe Tabelle).



Phenyldichlorgerman reagiert mit Crotonaldehyd beim Erhitzen zum Mono- und zum Diaddukt (5) bzw. (6). Im Gegensatz zur Reaktion mit 1-Vinylketonen fanden wir keine 1,4-Addition^[11]. In Nitromethan und in Gegen-

[*] Dr. P. Rivière und Prof. Dr. J. Satgé
Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Université Paul Sabatier
118 route de Narbonne, F-31 Toulouse (Frankreich)



wart von H_2PtCl_6 ist die 1,2-dipolare Addition an die Carbonylgruppe zu (5) stark bevorzugt (95% Ausbeute), denn das Lösungsmittel unterdrückt die radikalische Sekundärreaktion zu (6). Das Diaddukt (6) kann aber in hoher Ausbeute isoliert werden, wenn man die Reaktion unter Radikal-Initiierung (UV-Bestrahlung) ausführt.

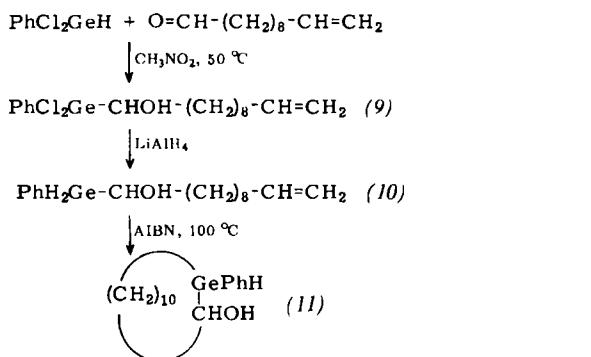
Beim Erhitzen zersetzt sich (6) wie analoge 1-Chlorgermyl-alkohole^[2]. Ähnlich zersetzt sich der Alkohol (5) bei 80°C. Das Phenylchlorgermylen (PhGeCl) wurde durch Anlagerung an Dimethylbutadien nachgewiesen^[3, 4].

Tabelle. Physikalische Daten der Germacycloalkane (4), (8) und (11).

	(4)	(8)	(11)
Kp (°C/Torr)	96/4·10 ⁻²	98–103/5·10 ⁻²	150–160/6·10 ⁻²
IR [a] (cm ⁻¹)			(Zers.)
vOH	3340	3300	3340
vGeH	2040	2030	2045
NMR [b] (ppm)			
δGeH	4.37	4.38	4.40
δHCO	3.45	3.45	3.48
δCH ₂	1.0–1.80		
δCH ₃		0.90–1.30	
Ausb. (%)	10	12	70 [c]

- [a] Film.
- [b] In CCl_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ intern; alle Signale sind Multipletts
- [c] Ausbeute NMR-spektroskopisch bestimmt.

Durch Reduktion von (5) mit LiAlH₄ erhält man 1-Phenylgermyl-2-butanol (7) ($K_p = 78^\circ\text{C} \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ Torr), das IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Im Gegensatz zu (2) polymerisiert (7) nicht beim Erwärmen, geht aber unter UV-Bestrahlung in 4-Methyl-1-phenyl-1-germa-2-cyclobutanol (8) über (Tabelle). Daneben bilden sich Polymere.



Eine Addition des gleichen Typs wird mit 10-Undecenal beobachtet. Der instabile Phenylchlorgermylkohol (9) lässt sich zum Phenylgermylkohol (10) reduzieren. (10) cyclisiert bei 100°C in Gegenwart von Azoisobutyro-

nitril zum 1-Phenyl-1-germyle-2-cyclododecanol (11) (Tabelle).

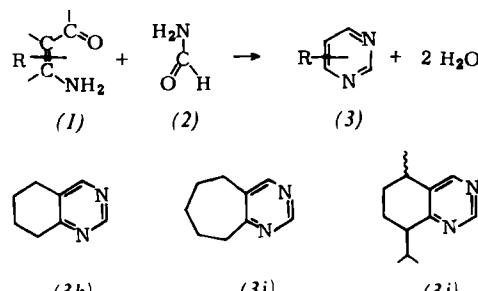
Eingegangen am 11. Januar 1971 [Z 357]

- [1] *J. Satgé u. P. Rivière, J. Organometal. Chem. 16, 71 (1969).*
 - [2] *P. Rivière u. J. Satgé, C. R. Acad. Sci. Paris 272 C, 413 (1971).*
 - [3] *M. Massol, P. Rivière, J. Barrau u. J. Satgé, C. R. Acad. Sci. Paris 270 C, 237 (1970).*
 - [4] *M. Massol, J. Satgé, P. Rivière u. J. Barrau, J. Organometal. Chem. 22, 599 (1970).*

Pyrimidine aus *N,N*-unsubstituierten β -Enaminocarbonylverbindungen und Formamid-

Von Eberhard Breitmaier^[1]

Außer *N*-Alkyl- und *N,N*-Dialkyl- β -enaminocarbonylverbindungen¹¹ cyclo kondensieren auch *N,N*-unsubstituierte β -Enaminoaldehyde und -ketone (β -Aminovinylaldehyde und -ketone) (1) mit Formamid (2) zu Pyrimidinen (3). R kann auch durch H ersetzt werden oder Teil ankondensierter Ringe sein.



(1)	(3)	Ausb. %	Kp (°C/Torr)	Lit.
(a) 3-Aminoacrolein	Pyrimidin	60	124-126/760	[2]
(b) 2-Methyl-3-aminoacrolein	5-Methyl-pyrimidin	88	154-155/760	[1b,2]
(c) 2-Äthyl-3-aminoacrolein	5-Äthyl-pyrimidin	83	175-176/760	[1b,2]
(d) 2-Isopropyl-3-aminoacrolein	5-Isopropyl-pyrimidin	75	96-97/40	[1b,2]
(e) 2-n-Propyl-3-aminoacrolein	5-n-Propyl-pyrimidin	81	68-69/11	—
(f) 2-n-Butyl-3-aminoacrolein	5-n-Butyl-pyrimidin	85	79-80/11	—
(g) 2-n-Amyl-3-aminoacrolein	5-n-Amyl-pyrimidin	92	94-95/11	—
(h) 2-Aminomethylene-cyclohexanon [6,7]	5,6,7,8-Tetrahydro-chinazolin	87	89-90/11	[8]
(i) 2-Aminomethylene-cycloheptanon [analog 6,7]	5H-6,7,8,9-Tetrahydro-cyclo-hepta[d]-pyrimidin	85	94-95/11	—
(j) 2-Aminomethylene-3-methyl-6-isopropyl-cyclohexanon [analog 6,7] [a]	5-Methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinazolin [a]	78	135-138/11 98-101/1	—

[a] Gemisch der Stereoisomeren und optischen Isomeren.

Diese Reaktion läßt sich zur Synthese der in der Tabelle gezeigten Pyrimidine (3a)–(3j) anwenden, wobei die Verbindungen (3e)–(3j) bisher nicht zugänglich waren^[2].

[*] Dr. E. Breitmaier
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33