

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.

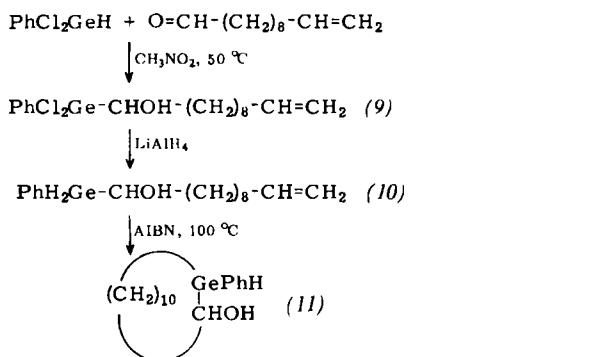
Beim Erhitzen zersetzt sich (6) wie analoge 1-Chlorgermyl-alkohole^[2]. Ähnlich zersetzt sich der Alkohol (5) bei 80°C. Das Phenylchlorgermylen (PhGeCl) wurde durch Anlagerung an Dimethylbutadien nachgewiesen^[3, 4].

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).

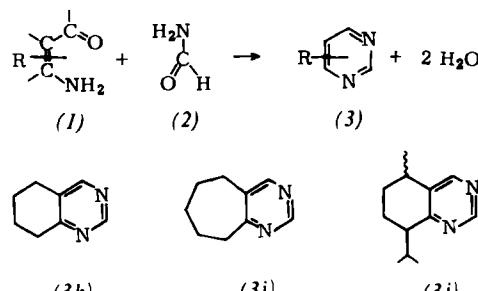
Eingegangen am 11. Januar 1971 [Z 357]

- [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

Die Heterocyclen können aufgrund ihrer Identität mit bekannten Pyrimidinen sowie ihrer Elementaranalysen und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert werden. So erscheint in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 5-Alkylpyrimidine (3b)–(3g) das Signal des Protons an C-2 bei $\tau = 0.9$, das der äquivalenten Protonen an C-4 und C-6 bei $\tau = 1.35$ [in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als internen Standard; Intensitätsverhältnis: H-2:(H-4+H-6) = 1:2]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Bicyclen (3h)–(3j) verschieben sich diese Signale nach höherem Feld (H-2: $\tau = 1.0$ –1.1; H-4: $\tau = 1.5$ –1.6; Intensitätsverhältnis: H-2:H-4 = 1:1).

Die Methode öffnet nicht nur den Weg zu einer effektiven Synthese interessanter und bisher schwer zugänglicher Pyrimidine, z.B. (3h)–(3j), sondern stützt auch den vorgeschlagenen Ablauf der Pyrimidinsynthese aus 1,3-Diketonen oder 1,3-Dialdehyden nach Bredereck, Gompper und Morlock^[1a, 3], insofern bei dieser Reaktion *N,N*-unsubstituierte β -Enaminocarbonylverbindungen als zentrale Zwischenstufen formuliert werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.1 mol (1)^[4–6] und 18 g (0.4 mol) Formamid (2) werden mit 100 mg Piperidiniumacetat 12–14 Std. im Ölbad von 140°C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man das gelbe Öl in 50 ml Chloroform. Die untere, aus Chloroform und dem Pyrimidin (3) bestehende Phase wird abgetrennt, die obere, aus Formamid und Wasser bestehende Phase wird dreimal mit je 25 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformlösungen werden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum destilliert (Ergebnisse siehe Tabelle). Die zur Darstellung der 2-Aminomethylencycloalkanone (1h) bis (1j)^[6] erforderlichen 2-Hydroxymethylencycloalkanone können aus den entsprechenden Cycloalkanonen nach Prelog et al.^[7] dargestellt werden.

Eingegangen am 12. Januar 1971 [Z 358]

[1] a) H. Bredereck, R. Gompper, H. G. v. Schuh u. G. Teilig, *Angew. Chem.* 71, 753 (1959); b) H. Bredereck, H. Herlinger u. J. Renner, *Chem. Ber.* 93, 230 (1960); c) H. Bredereck, H. Herlinger u. E. H. Schweizer, *ibid.* 93, 1208 (1960).

[2] J. D. Brown in A. Weissberger u. E. C. Taylor: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Wiley-Interscience, New York, Bd. 16, S. 503–505 (1962) und Bd. 16, Suppl. I, T 2 (1970).

[3] Vgl. L. A. Paquette: *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*. Benjamin, New York 1968, S. 314; H. Beyer: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Hirzel, Leipzig 1968, S. 677.

[4] A. P. Skoldinow, T. V. Protopova u. V. T. Klimko, UdSSR-Pat. 136351 (1961); *Chem. Abstr.* 56, 3359 (1962).

[5] E. Breitmaier u. S. Gassenmann, *Chem. Ber.* 104, 665 (1971).

[6] U. Basu u. B. Banerjee, *Liebigs Ann. Chem.* 516, 243 (1935).

[7] V. Prelog, L. Ruzicka u. O. Metzler, *Helv. Chim. Acta* 30, 1883 (1947); vgl. auch C. Ainsworth, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 536 (1963).

[8] H. Bredereck, H. Gompper u. B. Geiger, *Chem. Ber.* 93, 1402 (1960).

Inversion sekundärer, cyclischer Grignardverbindungen^[1a]

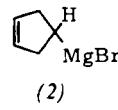
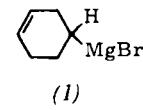
Von Adalbert Maercker und Reinhart Geuß^{*}

Die Inversion am α -Kohlenstoffatom primärer Grignardverbindungen lässt sich kernresonanzspektroskopisch nachweisen^[1]. Besonders gut untersucht sind 3,3-Dimethyl-

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. R. Geuß
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

butyl-(Neohexyl)-Grignardverbindungen (RMgX) und die entsprechenden Dialkylverbindungen (R_2Mg)^[1a–1c] sowie 2-Methylbutylmagnesiumverbindungen^[1d]. Bei sekundären Grignardverbindungen ist die α -Inversion dagegen bisher noch nie beobachtet worden, obwohl man intensiv danach gesucht hat^[1a, 2]. Die Ursache für das – im Sinne der NMR-Zeitskala – langsame Durchschwingen sekundärer carbanionischer Zentren ist ebensowenig wie der Mechanismus der Inversion bekannt, für den bimolekulare^[1a, 1d] oder unimolekulare Ionisations-Rekombinations-Vorgänge^[1b] diskutiert werden.



Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Carbanionen-Umlagerungen cyclischer Homoallyl-Grignardverbindungen^[3] fiel auf, daß das Signal des α -Protons von 3-Cyclohexenylmagnesiumbromid (1) in THF, das erwartungsgemäß im TMS-Bereich liegt, bei Raumtemperatur merkwürdig breit und nicht aufgelöst war, während sowohl bei höherer Temperatur als auch bei tieferer Temperatur gut aufgelöste Signale mit Feinstruktur erhalten wurden (Abb. 1). Das Hochtemperaturspektrum, das sich oberhalb 70°C (bis 110°C) nicht mehr änderte, war dabei verschieden vom Tieftemperaturspektrum, das unterhalb

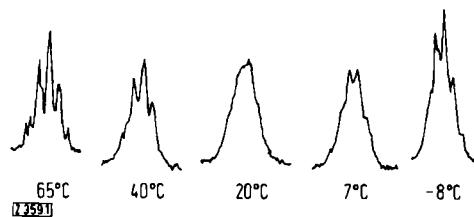


Abb. 1. NMR-Signal (60 MHz) des α -Protons von (1); $[\text{D}_8]\text{-THF}$ -Lösung, 1.5 mol/l, in Abhängigkeit von der Temperatur.

–10°C unverändert blieb. Das Auftreten der Koaleszenz bei 20°C lässt sich nur mit der Inversion am α -Kohlenstoff erklären, d.h. wir haben hier das erste Beispiel einer sekundären Grignardverbindung, deren α -Inversion rasch genug erfolgt, um NMR-spektroskopisch nachweisbar zu sein. Wir vermuten, daß der induktive Effekt der Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 die Elektrophilie des Magnesiums erhöht und damit die Ablösbarkeit des Restes nach einem $\text{S}_{\text{E}}2$ -Mechanismus erleichtert.

Im Einklang mit dieser Vorstellung steht das Kernresonanzspektrum der 3-Cyclopentenyl-Grignardverbindung (2): Das α -Proton liefert sowohl in Diäthyläther als auch in THF ein sauberes Quintett bei $\tau = 10.2$ ($J = 10$ Hz), d.h. im Gegensatz zum Alkohol und zum Bromid haben wir hier nur eine einzige Kopplungskonstante zu sämtlichen vier Nachbarn. Das spricht wiederum für eine rasche Inversion, obwohl der letzte Beweis hier noch aussteht, da die Grignardverbindung (2) unterhalb –20°C ausfällt, noch bevor der Koaleszenzpunkt erreicht ist^[4]. Andererseits ist es durchaus plausibel, daß die Fünfring-Grignardverbindung (2) rascher invertiert als die Sechsring-Verbindung (1), da sich der –I-Effekt der Doppelbindung hier von beiden Seiten über jeweils nur zwei Einfachbindungen auswirken kann. Es ist daher verständlich, daß die Koaleszenztemperatur selbst bei –20°C noch nicht erreicht ist. Homoallyl-Resonanzeffekte dürften neben den induktiven Effekten hier keine allzu große Rolle spielen, zumal es sich beim Anion von (2) – selbst wenn die Stereochemie eine σ -Überlappung mit den π -Elektronen der Doppelbindung