

Die Heterocyclen können aufgrund ihrer Identität mit bekannten Pyrimidinen sowie ihrer Elementaranalysen und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert werden. So erscheint in den ^1H -NMR-Spektren der 5-Alkylpyrimidine (3h)–(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 ^1H -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. 1, 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. Protopowa 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).

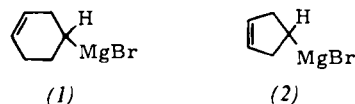
[8] H. Bredereck, H. Gompper u. B. Geiger, *Chem. Ber.* 93, 1402 (1960).

Inversion sekundärer, cyclischer Grignardverbindungen^[**]

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-

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

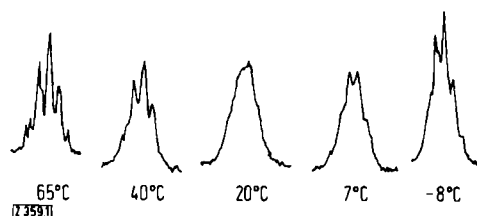


Abb. 1. NMR-Signal (60 MHz) des α -Protons von (1); $[\text{D}_6]$ -THF-Lösung, 1.5 mol/l, in Abhängigkeit von der Temperatur.

–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

[*] 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.