

Die Heterocyklen 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).

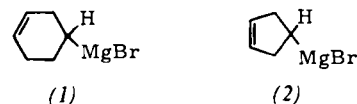
[8] *H. Bredereck, H. Gompper u. B. Geiger*, *Chem. Ber.* 93, 1402 (1960).

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

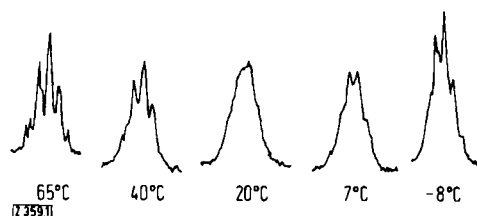


Abb. 1. NMR-Signal (60 MHz) des α -Protons von (1); [D_6]-THF-Lösung, 1.5 mol/l, in Abhängigkeit von der Temperatur.

–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.

zuließe – um ein „bis-homoantiaromatisches“ System^[5] handelte. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß primäre, offenkettige Homoallyl-Grignardverbindungen nicht wesentlich rascher invertieren als die entsprechenden gesättigten Verbindungen^[6].

Die Inversion der cyclischen Verbindung (1) hängt ähnlich wie bei primären Grignardverbindungen vom Medium ab^[1,6]. Besonders bemerkenswert ist, daß nicht nur der Übergang von Diäthyläther zu THF die Inversionsgeschwindigkeit herabsetzt, sondern auch der Übergang zu stärker verdünnten Lösungen. Dies spricht gegen einen Ionisations-Rekombinations-Mechanismus bei der Inversion dieser Grignardverbindungen.

Eingegangen am 13. Januar 1971 [Z 359]

[1] a) G. M. Whitesides u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4878 (1965); b) M. Witanowski u. J. D. Roberts, ibid. 88, 737 (1966); c) G. M. Whitesides, M. Witanowski u. J. D. Roberts, ibid. 87, 2854 (1965); d) G. Fraenkel u. D. T. Dix, ibid. 88, 979 (1966).

[2] a) N. G. Kriehoff u. D. O. Cowan, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1322 (1966); b) F. R. Jensen u. K. L. Nakamaye, ibid. 88, 3437 (1966); c) E. Pechhold, Dissertation, Ohio State University, Columbus 1968.

[3] A. Maercker u. R. Geuß, Angew. Chem. 82, 938 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 909 (1970).

[4] Die Unabhängigkeit der Quintett-Signalform – auch bei 100 MHz als Meßfrequenz – von der Temperatur (–19 bis +94°C), vom Lösungsmittel, von der Konzentration und von Magnesiumbromid-Zusätzen, sowie beim Übergang zur Dialkylmagnesiumverbindung spricht gegen eine zufällige Gleichheit der cis- und trans-Kopplungskonstanten.

[5] R. Breslow, R. Pagni u. W. N. Washburn, Tetrahedron Lett. 1970, 547.

[6] A. Maercker u. K. Weber, noch unveröffentlicht.

Stabile 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen^[1]

Von Werner Betz und Jörg Daub^[*]

Die Untersuchung stabiler 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen sollte Aussagen ermöglichen über den Einfluß des Substituenten an C-1 auf das Gleichgewicht Cycloheptatrien \rightleftharpoons Norcaradien^[2]. Stabile 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Reaktionen an derartigen Cycloheptatriensystemen, die über kationische Zwischenstufen formuliert

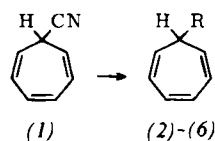


Tabelle 1. Substituierte Cycloheptatriene aus 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonitril (1), Kp = 78–80°C/12 Torr, das aus Tropyliumtetrafluoroborat dargestellt wurde [a].

Verb. [a]	R	Darstellung	Kp (°C/Torr)
(2)	COOCH ₃	HCl/CH ₃ OH	87/12
(3)	COOH	CH ₃ OH/H ₂ O/NaHCO ₃ /NaOH	76/0.005
(4)	COCl	analog [8]	74/1
(5) [b]	CON(CH ₃) ₂	aus (4) mit HN(CH ₃) ₂	93–95/0.001
(6) [c]	CONH(CH ₂) ₂ Cl	aus (4) mit 2 mol Aziridin	Fp. 97°

[a] Alle Verbindungen geben korrekte Elementaranalysen-Werte.

[b] $\nu_{\text{CO}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

[c] $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$.

[*] Dipl.-Chem. W. Betz, Dr. J. Daub
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14

werden können, lieferten meist unter Ringverengung Benzolderivate^[3–6].

2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen, bei denen die positive Ladung durch α -ständige Heteroatome stabilisiert ist, konnten wir aus den Carbonsäurederivaten (5) und (6) darstellen, die wiederum aus 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäurechlorid (4) zugänglich sind (Tab. 1). Zur Darstellung von (3) hat sich unser Reaktionsweg über (1) und (2) als günstiger erwiesen als ältere Synthesen^[5,7,8].

Durch Umsetzung von (5) mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat bzw. von (6) mit AgBF₄ erhält man die öligen Komplexe (7) bzw. (8).

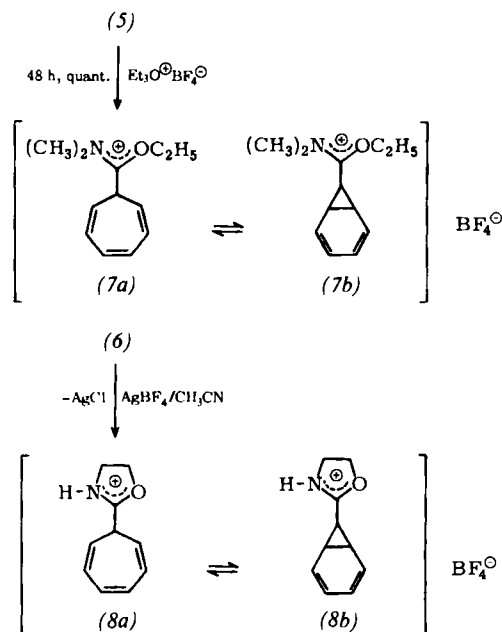


Tabelle 2. Chemische Verschiebungen (τ -Werte in ppm).

Verb.	H ¹	H ^{2,7}	H ^{3,4,5,6}	T(°C)
(5) [a]	7.7 (t)	4.6 (q)	3.2–4.0	30
(6) [b]	7.4 (t)	4.5 (q)	3.2–3.9	30
(7) [c,d]	6.85 [f]	5.3	3.4–3.8	30
(7) [c]	[f]	5.0 (t)	3.15–3.7	–45
(8) [b,e]	6.9 (t)	4.9 [f]	3.25–3.8	30
(8) [b]	7.0 (t)	4.8 [f]	3.1–3.7	–42
(9a) [9]		4.28		
(9b) [9]		7.14		

[a] In CCl₄. [b] In CDCl₃. [c] In CD₃C≡N. [d] >N–CH₃: 6.65 (d); –O–CH₂–CH₃: 8.6 (t); 5.4 (q). [e] >N–H: 0; >N–CH₂–: 5.9 (t); –O–CH₂–: 4.95 (t). [f] τ -Wert nicht genau bestimmbar.

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) geben Auskunft über die Struktur von (7) und (8). Die τ -Werte der H^{2,7}-Protonen von (7) und (8), die in beiden Fällen um 0.4 ppm bei höherem Feld erscheinen als die entsprechenden von