

tionsbehinderung bei der Substitution eines Wasserstoffatoms am Benzolring, das den wechselwirkenden Substituenten nicht benachbart ist, etwa beim Übergang von (6a) zu (4a) oder von (7a) zu (5a), kann als sterischer Stütz- („buttrressing“-) Effekt^[11] gedeutet werden.

Eingegangen am 30. Juli 1974 [Z 111]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 53369-92-9 / (1c): 53403-86-4 / (1d): 53370-11-9 /
 (1f): 53370-12-0 / (1g): 53418-36-3 / (1h): 53370-13-1 /
 (1i): 53370-15-3 / (1k): 53370-14-2 / (2a): 53403-87-5 /
 (3a): 53370-16-4 / (4a): 53370-17-5 / (5a): 53370-18-6 /
 (6a): 53370-19-7 / (7a): 53370-20-0 / (8a): 53370-21-1 /
 (9a): 53370-22-2 / (10): 53370-23-3 / (11): 53370-24-4.

[1] Vorschlag zur Bezeichnung der Kronenäther-Komplexe. P. Neumann u. F. Vögtle, unveröffentlicht.

[2] Übersichten: C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972); J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973); F. Vögtle u. P. Neumann, Chem.-Ztg. 97, 600 (1973); D. J. Cram u. J. M. Cram, Science 183, 803 (1974).

[3] NMR-Signal (ppm) der α -CH₂-Protonen (in CDCl₃, wenn nicht anders angegeben).

[4] Zur Methodik vgl. C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 391 (1970).

[5] Dies gilt auch für die von uns beschriebenen *meta*-verbrückten Kronenäther [F. Vögtle u. E. Weber, Angew. Chem. 86, 126 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 149 (1974)].

[6] H. Würmbach: Lehrbuch der Zoologie. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1970.

[7] H. J. Bäcker, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 745, 905 (1935).

[8] Übersichten: K. Mislow: Einführung in die Stereochemie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 73ff.; H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl. 1966, S. 530ff.; M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956.

[9] Röntgen-Strukturanalyse: P. Marsau, Acta Crystallogr. 18, 851 (1965).

[10] P. Neumann, Dissertation, Universität Heidelberg 1973.

[11] M. Rieger u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 72, 19 (1950); W. Theilacker u. R. Hopp, Chem. Ber. 92, 2293 (1959); W. Theilacker u. H. Böhm, Angew. Chem. 79, 232 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 251 (1967); Übersicht: E. L. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966.

Synthese von Pyrimidinen aus 2,N-Dialkylcyanacetamiden^[1]

Von A. L. Cossey, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz und J. N. Phillips^[*]

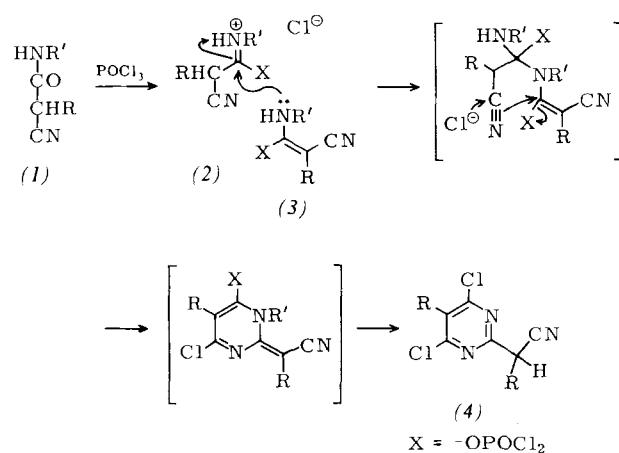
Wir haben bereits über neuartige Synthesen von Pyridinen und Pyridiniumsalzen aus unterschiedlich substituierten Cyanacetamiden berichtet^[2]. Hier beschreiben wir eine Erweiterung dieser Reaktion, die die Synthese von Pyrimidin-Derivaten gestattet.

Nach 16 h Erhitzen von 2-Cyan-N-methylpropionamid (1a) und Phosphoroxidtrichlorid auf 100°C ließ sich ein Produkt isolieren, dem die Struktur (4a) aufgrund folgender Befunde zugeordnet wurde: Mikroanalyse und hochauflösendes Massenspektrum führten zur Summenformel; die IR-Bande bei 2258 cm⁻¹ ist mit einem unkonjugierten Nitril zu vereinbaren, und das NMR-Spektrum (D₆-DMSO) zeigte Signale bei δ = 2.43 (s, 1 Ring-CH₃), 1.65 (d, 1 Seitenketten-CH₃, J = 3.5 Hz) und 4.6 (q, 1 Methin-H, J = 3.5 Hz). Bei der Deuterierung wurde das Methin-Proton ausgetauscht, und das Signal der benachbarten Methylgruppe fiel zu einem Singulett bei δ = 1.7 zusammen. Außerdem entstand bei entsprechender Behandlung von N-Äthyl-2-cyanpropionamid (1b) das gleiche Pro-

[*] Dr. R. L. N. Harris, Dr. J. L. Huppertz, Dr. J. N. Phillips und A. L. Cossey

CSIRO, Division of Plant Industry
Canberra, A. C. T. 2601 (Australien)

dukt. Daraus geht hervor, daß eine Alkylaminogruppe und eine N-Alkylgruppe während der Selbstkondensation abgespalten werden.



Schema 1

Nach unserer Ansicht bilden sich die Pyrimidin-Derivate (4) auf dem in Schema 1 angegebenen Weg (vgl. ^[12]). Der entscheidende Schritt ist die Knüpfung einer C—N-Bindung durch Kondensation des Salzes (2) mit seiner entsprechenden Base (3) (Beispiele siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Pyrimidine (4) aus 2,N-Dialkylcyanacetamiden (1) und POCl₃ [3].

Edukt	R	R'	Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1a)	CH ₃	CH ₃	(4a)	26	83-84
(1b)	CH ₃	C ₂ H ₅	(4a)	23	83-84
(1c)	C ₂ H ₅	CH ₃	(4b)	37	39-40
(1d)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(4b)	40	39-40
(1e)	i-C ₃ H ₇	CH ₃	(4c)	44	43-45

2-(4,6-Dichlor-5-methylpyrimidinyl)propionitril (4a)

5.6 g (0.05 mol) (1a) und 16 g (0.11 mol) POCl₃ werden 16 h auf dem Dampfbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt, vorsichtig in Eiswasser gegossen und mit 20proz. NaOH alkalisch gemacht. Das Rohprodukt wird mit Chloroform (3 × 50 ml) ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der vereinigten Extrakte mit Wasser und Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an einer Silicagelsäule (30 × 4 cm) chromatographiert. Zur Elution dient Chloroform/Petroläther (Kp = 40–60°C (2:1)). Das eluierte (4a) ist ein farbloses Öl (1.4 g), das aus Äthanol in Form farbloser Prismen erhalten werden kann.

Eingegangen am 30. August 1974 [Z 94]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 53260-43-8 / (1b): 53260-44-9 / (1c): 53260-45-0 /
 (1d): 53260-46-1 / (1e): 53260-47-2 / (4a): 53260-48-3 /
 (4b): 53260-49-4 / (4c): 53260-50-7 / POCl₃: 10025-87-3.

[1] Amid-Säurechlorid-Addukte in der Organischen Synthese, 4. Mitteilung – 3. Mitteilung: [2b].

[2] a) A. L. Cossey, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz u. J. N. Phillips, Angew. Chem. 84, 1183 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1098 (1972); b) Angew. Chem. 84, 1185 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1100 (1972); c) Angew. Chem. 84, 1184 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1099 (1972).

[3] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind mit analytischen, NMR- und massenspektrometrischen Daten im Einklang.