

Tabelle 1. Pyrimidine (6) und Pyrimidinone (7) aus N-Alkyl-2-cyanamiden (1) und N,N-Dialkylamiden (4) [6].

	Edukte		R ³	Produkte		R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Fp [°C]
	R ¹	R ²		R ¹	R ³					
(1a)	Me	Me	(4a)	Ph	(6a)	Me	Ph	(7a)	Me	109–110
(1b)	sBu	Me	(4a)	Ph	(6b)	sBu	Ph	(7b)	sBu	143–144
(1c)	Et	iPr	(4a)	Ph	(6c)	Et	Ph			52
(1d)	Et	C ₆ H ₁₁	(4a)	Ph	(6c)	Et	Ph			68–69
(1e)	Pr	C ₆ H ₁₁	(4a)	Ph	(6d)	Pr	Ph			73–75 (74–75 [5])
(1e)	Pr	C ₆ H ₁₁	(4b)	Me	(6e)	Pr	Me			60
(1e)	Pr	C ₆ H ₁₁	(4c)	H	(6f)	Pr	H			25
								(7c)	Pr	Öl
									C ₆ H ₁₁	37
									H	19
										102–103

Vorzugsweise werden *N*-Cyclohexylamide als Verbindung (1) verwendet, da sie sich gut und in hohen Ausbeuten durch gemeinsames Erhitzen des jeweiligen Ethyl-2-cyanalkanoats mit einem geringen Überschuß von Cyclohexylamin unter Rückfluß erhalten lassen. Die Ester werden ihrerseits durch reduktive Alkylierung von Ethylcyanacetat dargestellt^[2].

Entscheidend scheint die gleichzeitige Erzeugung der Zwischenstufen (2) und (5) zu sein; wenn die hochreaktiven Amide (4b) oder (4c) verwendet werden, tritt die gewünschte Reaktion erst dann ein, wenn Verbindung (1) vor der Addition 5 min mit POCl₃ auf 100°C erhitzt wird.

Die Ausbeuten sind bei R³ = Aryl am besten; in diesem Fall ergänzt die Synthese die üblichen base-katalysierten Reaktionen zur Synthese der Verbindungen (6) und (7)^[3]. Der Hauptnachteil ist, daß ein Alkyl- oder Arylsubstituent am α-Kohlenstoffatom des Ausgangsamids (1) vorhanden sein muß (und demgemäß an C-5 der Produkte erscheint), um die alternative Selbstkondensation von (1) zu verhindern^[4].

Arbeitsvorschriften

4,6-Dichlor-2-phenyl-5-propylpyrimidin (6d): 31 g (0.2 mol) Ethyl-2-cyanpentanoat^[2] und 21 g (0.21 mol) Cyclohexylamin wurden 5 h unter schwachem Rückfluß erhitzen. Nach Entfernen von Ethanol und überschüssigem Cyclohexylamin im Vakuum (Rotationsverdampfer) ließ man die Mischung abkühlen; das ausgefallene Amid (1e) (40 g, 96 %) wurde ungereinigt weiter verwendet. [Farblose Nadeln (aus Ethanol), Fp = 90–92°C.] – 2.1 g (0.01 mol) (1e) und 1.5 g (0.01 mol) *N,N*-Dimethylbenzamid (4a) wurden in 5 ml POCl₃ gelöst und zusammen auf dem Dampfbad ca. 12 h erhitzt. Die Mischung wurde unter Röhren in Eiswasser eingegossen und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wurde auf eine kurze (100 × 15 mm) Silicagelsäule gegeben und der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels aus Methanol/Wasser umkristallisiert; (6d) entstand in Form langer, seidiger Nadeln (1.6 g).

5-sec-Butyl-4,6-dichlor-2-phenylpyrimidin (6b) und 5-sec-Butyl-6-chlor-3-methyl-2-phenyl-4-pyrimidinon (7b): 3.0 g (0.02 mol) (1b) und 3.0 g (0.02 mol) (4a) wurden in POCl₃ wie bei (6d) beschrieben umgesetzt. Chromatographie an Silicagel mit Chloroform/Petrolether (Kp = 60–80°C) (1 : 1) als Elutionsmittel ergab (6b) als blaßgelbes Öl (2.9 g), das nach Festwerden aus Ethanol in Form farbloser Nadeln kristallisierte. Durch anschließende Elution mit Chloroform wurde (7b) als gelbes Öl erhalten (1.2 g), das fest wurde. Durch Umkristallisieren aus Petrolether (Kp = 60–80°C) entstanden farblose Prismen.

Eingegangen am 18. Juli 1977 [Z 806]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 53260-43-8 / (1b): 63797-45-5 / (1c): 63797-46-6 / (1d): 63797-47-7 / (1e): 63797-48-8 / (4a): 611-74-5 / (4b): 127-19-5 / (4c): 68-12-2 /

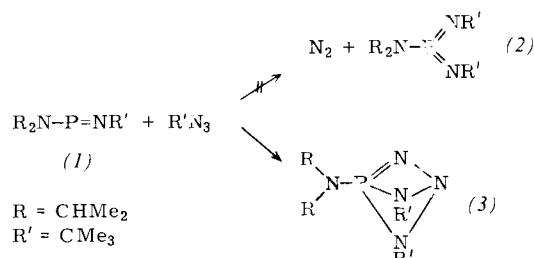
(6a): 33655-33-3 / (6b): 63797-49-9 / (6c): 33655-34-4 / (6d): 33655-35-5 / (6e): 63797-50-2 / (6f): 63797-51-3 / (7a): 63797-52-4 / (7b): 63797-53-5 / (7c): 63797-54-6 / Ethyl-2-cyanpentanoat: 6967-47-1 / Cyclohexylamin: 108-91-8.

- [1] A. L. Cossey, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, J. N. Phillips, Angew. Chem. 82, 898 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 809 (1974).
- [2] E. D. Alexander, A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc. 66, 886 (1944).
- [3] D. J. Brown: The Pyrimidines, Interscience, New York 1962, Kap. 2–3.
- [4] A. L. Cossey, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, J. N. Phillips, Aust. J. Chem. 29, 1039 (1976).
- [5] S. Yanagida, M. Yokoe, M. Ohoka, S. Komori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2182 (1971).
- [6] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte analytische sowie NMR- und MS-Daten.

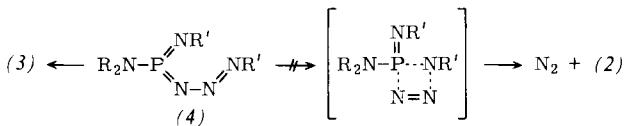
Ein imino-überbrücktes Triaza-λ⁵-phosphetin^[**]

Von Edgar Niecke und Hans-Günther Schäfer^[*]

Die Umsetzung von *tert*-Butyliminodi(isopropyl)aminophosphan^[1] (1) mit *tert*-Butylazid führt nicht zum vollständig alkylierten Aminodiaminophosphoran (2), sondern zu einem thermisch stabilen Addukt (3) mit bicyclischer Konstitution.



Wir vermuten, daß (3) durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition aus einem den Staudinger-Addukten aus *tertiären* Phosphanen und organischen Aziden^[2] entsprechenden Intermediärprodukt (4) hervorgeht. Die Bildung eines zur N₂-Eliminierung führenden Übergangszustandes mit viergliedrigem Ring^[3] wird offenbar durch elektronische und sterische Effekte der N-Alkylsubstituenten unterdrückt.



[*] Priv.-Doz. Dr. E. Niecke, cand. chem. H.-G. Schäfer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] 13. Mitteilung über Untersuchungen an Phosphazenen der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 12. Mitteilung: E. Niecke, G. Ringel, Angew. Chem. 89, 501 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 486 (1977).

Das imino-überbrückte Triaza- λ^5 -phosphetin (3) ist ein gelblicher, kristalliner und gegen Luftfeuchtigkeit praktisch unempfindlicher Feststoff ($F_p = 78^\circ\text{C}$). Die Zusammensetzung sowie der monomolekulare Aufbau der Verbindung in flüssiger und gasförmiger Phase ist durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Massenspektrum^[4] gesichert. Die bicyclische Struktur des Adduktes mit ringinterner Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung wird gestützt durch^[5]:

1. die Äquivalenz der beiden *tert*-Butylgruppen im ^1H - und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1),
2. die Lage des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = +23.9$; ext. H_3PO_4) im Bereich stickstoff-substituierter Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 4,
3. die im IR-Spektrum aufgrund ihrer Lage, Intensität und Kontur charakteristische $\text{P}=\text{N}$ -Absorption bei 1225 cm^{-1} . Temperaturabhängige ^1H - und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zeigen, daß die beiden Isopropylgruppen bereits bei Raumtemperatur anisochron werden ($T_c = 28^\circ\text{C}$). Modellberechnungen legen nahe, daß dieser als gehinderte Rotation um die Phosphor-Stickstoff-Bindung zu wertende Befund aus einer sterischen Wechselwirkung mit den am Ring gebundenen *tert*-Butylgruppen resultiert.

Während viergliedrige Phosphor-Heterocyclen mit ringinternem $\text{P}=\text{N}$ -Strukturelement äußerst selten sind^[6], ist ein Bicyclus dieses Typs bislang ohne Beispiel.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [a] von (3).

	$\delta_{^1\text{H}}$	$J_{^1\text{H}^1\text{H}}$ [Hz]	$\delta_{^{13}\text{C}}$	$J_{^{13}\text{C}^1\text{H}}$ [Hz]
PNCMe ₃	+1.49	0.8	+31.2	7.5
PNCMe ₃	—	—	+56.2	15.1
PN(CHMe ₂) ₂	+0.95	<0.3	+21.9	< 0.3
	+1.39	<0.3	+27.1	12.5
PN(CHMe ₂) ₂	+3.03	16	+44.3	± 28.7 [b]
	+3.16	<1	+47.4	∓ 8.2 [b]

[a] Vermessen als 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 (^1H) bzw. $[\text{D}_8]$ -Toluol (^{13}C) mit TMS als internem Standard bei -10°C .

[b] Bei 45°C beträgt die Kopplungskonstante der beiden tertiären C-Atome 10.5 Hz.

Arbeitsvorschrift

Unter N_2 als Schutzgas werden 4 g *tert*-Butyliminodi(isopropyl)aminophosphan (19.8 mmol) (1) bei Raumtemperatur unter Röhren in eine Lösung von 4 g *tert*-Butylazid (40.4 mmol) in 20 ml CS_2 getropft. Die Lösung färbt sich dabei hellgelb. Man läßt sie 2 h unter Rückfluß sieden, wobei sie dunkelgelb wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird 40 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Azid bei $0^\circ\text{C}/10$ Torr abdestilliert. Der verbleibende gelblich-braune Rückstand wird in 15 ml Toluol aufgenommen und bei -78°C zweimal umkristallisiert. Nach 2 h Trocknen bei $40^\circ\text{C}/0.1$ Torr hat man ein analysenreines Produkt (3) (5.8 g, 95 %).

Eingegangen am 16. August 1977 [Z 816]

- [1] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23, 395 (1975).
[2] H. Bock, M. Schnöller, *Chem. Ber.* 102, 38 (1969); zit. Lit.
[3] Ein entsprechend strukturierter Übergangszustand konnte für die Azid-oxidation tertiärer Phosphane wahrscheinlich gemacht werden [2].
[4] MS (70 eV) in m/e: M = 301 (6 %), M - N(C₃H₇)₂ (100 %).
[5] Eine Kristallstrukturanalyse ist in Arbeit.

- [6] Cl₂P=N-C(=O)-NR: M. V. Kotilo, G. I. Derkach, *J. Gen. Chem. USSR* 39, 437 (1969); Cl₂P=N-C(CCl₃)=N: V. P. Kukhar, T. N. Kasheva, E. S. Kozlov, *ibid.* 43, 741 (1973); die Struktur der zweiten Verbindung wird angezweifelt [7].
[7] G. Schöning, O. Glemser, *Chem. Ber.* 109, 2960 (1976).

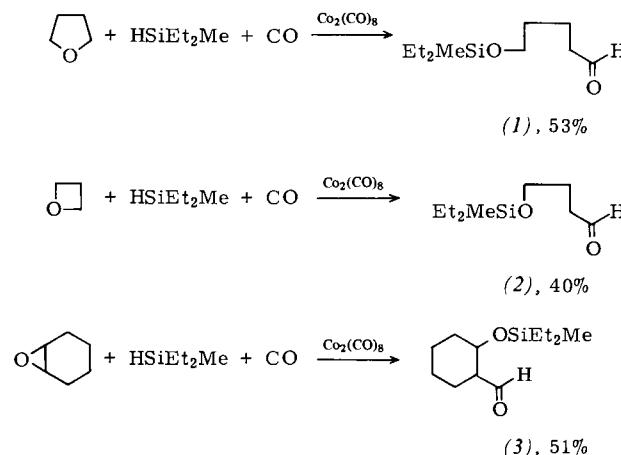
Durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Reaktionen cyclischer Ether mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid^[1]

Von Yoshio Seki, Shinji Murai, Iwao Yamamoto und Noboru Sonoda^[*]

Wir berichteten kürzlich über eine neue Reaktion zwischen Olefinen, Hydrosilanen und Kohlenmonoxid, die zu Enol-silyl-ethern führt^[2] und der Hydroformylierung ähnelt. Um zu prüfen, wie weit sich die Reaktion auf andere Verbindungen als Olefine übertragen läßt, haben wir die Umsetzung cyclischer Ether mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid studiert.

Die Hydroformylierung cyclischer Ether liefert Hydroxyaldehyde als Primärprodukte^[3], doch beeinträchtigen Nebenreaktionen ebenso wie Folgereaktionen der sehr labilen Hydroxyaldehyde den Wert der Umsetzung. Beispielsweise gelingt es nicht, 4-Hydroxybutanal aus Tetrahydrofuran zu erhalten (weitergehende Carbonylierungen führen zu anderen Produkten^[4]), und die Hydroformylierung von 1,2-Epoxyoctahexan liefert nur ein Kondensationsprodukt des erwarteten 2-Hydroxycyclohexancarbaldehyds^[5].

Hingegen erhält man aus Tetrahydrofuran, Oxetan oder 1,2-Epoxyoctahexan mit Diethyl(methyl)silan und Kohlenmonoxid in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ direkt die silyl-geschützten Hydroxyaldehyde (1) bis (3) mit brauchbaren Ausbeuten^[6].



Chalk^[7] hat bereits vor einigen Jahren die durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Polymerisation von Tetrahydrofuran und Triethylsilan (1:2) beschrieben und als ersten Schritt dieser Reaktion die Öffnung des Tetrahydrofuran-Ringes durch Carbonyl(silyl)cobalt vorgeschlagen. Wir haben bei unseren Umsetzungen keine Polymerisationen beobachtet.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): In einen 100-ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl gibt man eine Lösung von 4 ml (50 mmol) Tetrahydrofuran, 1.02 g (10 mmol) Diethyl(methyl)silan und 0.068 g (0.2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml Benzol, spült den Autoklaven nacheinander mit je 60 kg/cm^2 N_2 und CO, belädt ihn mit 60 kg/cm^2 CO und erhitzt unter Röhren auf 140°C . Nach 20 h wird der Autoklav abgekühlt und vom Überdruck befreit. Die Analyse der Reaktionsmischung durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Silicon OV-1, 5%, auf Uniport KS, 3 m \times 3 mm, 135°C) mit *n*-Tetradecan als internem Standard ergab, daß (1) in 53% Ausbeute entstanden war. Eine Ana-

[*] Y. Seki, Prof. Dr. S. Murai [+], I. Yamamoto, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.