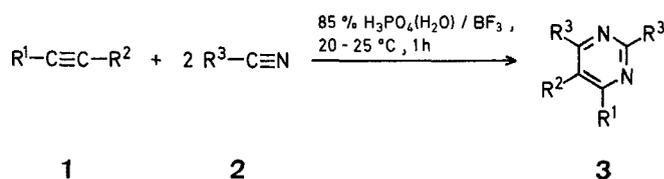


und erheblichen präparativen Aufwand erfordern. Nach diesen Methoden synthetisiert man Pyrimidine zum Beispiel aus Aziridinen^{2,3,4}, aus Diketonen, Aldehyden und Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen^{5,6,7}, aus Tetraphenylpyrrol^{8,9}, durch Thermolyse von Triazin-Derivaten¹⁰, aus *in situ* erzeugten 1,3-Diaryl-2-propeniminy-Radikalen¹¹ und durch Addition von Nitrilen an Ketimine bzw. *N*-Aluminiumketimine¹².

Wir haben beobachtet, daß 85%ige Phosphorsäure/Bortrifluorid in Acetonitril als Lösungsmittel die Hydratisierung von Alkynen zu den entsprechenden Ketonen bewirkt¹³. Bei Anwendung von aromatischen Nitrilen an Stelle von Acetonitril oder anderen aliphatischen Nitrilen findet jedoch eine [2 + 2' + 2']-Cycloaddition des Alkyns mit zwei Molekülen Nitril statt; diese Reaktion läßt sich zu einer allgemeinen und ergiebigen Synthese von 2,4,6-tri- bzw. 2,4,5,6-tetra-substituierten Pyrimidinen ausnutzen.



Bortrifluorid-katalysierte [2 + 2' + 2']-Cycloaddition von Alkynen und Nitrilen zu Pyrimidinen

Ali-Akbar POURZAL

Universität - GH - Duisburg, Fachgebiet Organische Chemie,
Postfach 10 1629, D-4100 Duisburg 1

Neben den klassischen Pyrimidin-Synthesen¹ gibt es einige neuere Methoden, die zum Teil relativ komplexe Substrate

Somit ist es möglich, durch Variation der Cosubstrate eine Reihe von Pyrimidinen relativ leicht und in guter Ausbeute herzustellen.

Die Reaktion verläuft bei 20–25 °C innerhalb einer Stunde. Die Einhaltung dieser Temperatur ist wichtig, da die im Überschuß eingesetzten, gleichzeitig als Lösungsmittel fungierenden Nitrile **2** unter den Reaktionsbedingungen bei Temperaturen um 40 °C zur Cyclotrimerisierung unter Bildung von 1,3,5-Triazinen neigen¹⁴. Außerdem kann (nach eigener Erfahrung) bei noch höheren Temperaturen als Konkurrenz-

Tabelle. Pyrimidine (3)^a aus Alkynen (1) und Nitrilen (2), Katalysator: 85%ige Phosphorsäure/Bortrifluorid

3	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute ^b [%]	F [°C] ^c	Summenformel ^d oder F [°C] aus Lit.	MS (70 eV) m/e (M ⁺ , rel. Int.)	¹ H-N.M.R. ^e (CDCl ₃ /TMS _{int}) δ [ppm]
a	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	76	186°	185–187 ⁹⁷	308 (100)	8.78 (m, 2H); 8.34 (m, 3H); 8.00 (s, 1H); 7.80–7.20 (m, 10H)
b	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	73	182°	181 ⁹¹²	322 (100)	8.6 (m, 2H); 7.95–7.25 (m, 13H); 2.32 (s, 3H)
c	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	72	129°	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ (336.4)	336 (100)	8.5 (m, 2H); 7.85–7.15 (m, 13H); 2.75 (q, 2H); 0.73 (t, 3H)
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	58	193°	194–195 ⁹⁹	384 (100)	3.7 (m, 2H); 7.80–6.82 (m, 18H)
e	C ₆ H ₅	CH ₃	4-H ₃ C–C ₆ H ₄	64	112°	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ (350.5)	350 (100)	8.5 (m, 2H); 7.96–7.18 (m, 11H); 2.47 (s, 6H); 2.37 (s, 3H)
f	C ₆ H ₅	CH ₃	4-H ₃ C–C ₆ H ₄	67	145°	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ (350.5)	350 (100)	8.6 (m, 2H); 7.95–7.10 (m, 11H); 2.40 (br. s, 9H)
g	n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	73	71°	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ (288.4)	288 (3)	8.66 (m, 2H); 8.2 (m, 2H); 7.8–7.2 (m, 7H); 2.85 (t, 2H); 2.2–0.5 (m, 7H)
h	n-C ₄ H ₉	H	3-H ₃ C–C ₆ H ₄	65	56°	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ (316.5)	316 (3)	8.5 (m, 2H); 8.05 (m, 2H); 7.8–7.05 (m, 5H); 2.86 (t, 2H); 2.48 (br. s, 6H); 2.04–0.52 (m, 7H)
i	n-C ₅ H ₁₁	H	3-H ₃ C–C ₆ H ₄	63	48°	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ (330.5)	330 (5)	8.5 (m, 2H); 8.1 (m, 2H); 7.75–7.05 (m, 5H); 2.90 (t, 2H); 2.42 (br. s, 6H); 2.24–0.73 (m, 9H)
j	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	69	125°	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ (260.3)	260 (58)	8.6 (m, 2H); 7.9–7.1 (m, 8H); 2.60 (s, 3H); 2.27 (s, 3H)
k	–(CH ₂) ₆ –		C ₆ H ₅	64	146°	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ (314.4)	314 (100)	8.6 (m, 2H); 7.75–7.06 (m, 8H); 3.23–2.45 (m, 4H); 2.17–1.02 (m, 8H)

^a In allen Fällen wurde nur das hier angegebene Isomer beobachtet.

^b Bezogen auf eingesetztes Alkyn (1).

^c Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

^d Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten gut überein: C, ±0,29; H, ±0,07; N, ±0,18; durchgeführt beim Mikroanalytischen Labor Pascher, D-5300 Bonn.

^e Aufgenommen bei 60 MHz mit einem Gerät Varian EM 360 A.

reaktion eine Hydratisierung der Substrate zu Ketonen bzw. Säureamiden erfolgen. Weitere Anwendungen dieser Reaktion werden noch untersucht.

Pyrimidine (3) aus Alkynen (1) und Nitrilen (2); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Herstellung des Katalysators leitet man in 85%ige Phosphorsäure (100 g) bis zur Sättigung Bortrifluorid (~105 g) ein.

Zum Nitril 2 (300 mmol) läßt man unter Eiskühlung (im Fall von 4-Methylbenzonnitril, F: 26–28 °C, bei 25–30 °C) und gutem Rühren den Katalysator (30 g) tropfen; maximale Innentemperatur: 20 °C. Zu diesem Gemisch läßt man dann unter Rühren eine Lösung des Alkyns 1 (40 mmol) im Nitril 2 (100 mmol) tropfen. Man rührt noch 30 min bei 20 °C, gibt gesättigte Natriumchlorid-Lösung (100 ml) zu und extrahiert mit Toluol (3 × 70 ml). Der organische Extrakt wird mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, mit Magesiumsulfat getrocknet und das Toluol im Vakuum abgezogen. Das überschüssige Nitril wird bei 0.1 torr abdestilliert, der Rückstand mit Ethanol (50–80 ml) versetzt und diese Mischung kurz aufgekocht. Beim Abkühlen im Eisbad erhält man das feste farblose Pyrimidin-Derivat 3; es wird aus Ethanol umkristallisiert.

Eingang: 23. Februar 1983

¹ A. Todd, in: R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. VI, John Wiley & Sons, New York, 1957, p. 234 ff.

² H. W. Heine, R. H. Weese, R. A. Cooper, *J. Org. Chem.* **32**, 2708 (1967).

³ J. H. Bowie, B. Nussey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 1693.

⁴ T. C. Gallagher, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2905 (1981).

⁵ F. Kröhnke, E. Schmidt, *Chem. Ber.* **97**, 1163 (1964).

⁶ H. J. Teuber, G. Schütz, W. Kern, *Chem. Ber.* **108**, 383 (1975).

⁷ A. L. Weis, V. Rosenbach, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1453 (1981).

⁸ G. Rio, A. Raujon, O. Pouchot, *C. R. Acad. Sci.* **263**, 634 (1966)

⁹ D. H. R. Barton, I. A. Blair, P. D. Magnus, R. K. Norris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 1037.

¹⁰ L. S. Cook, B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1241.

¹¹ A. R. Forrester, M. Gill, R. H. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 616.

¹² H. Hoberg, J. Barluenga Mur, *Synthesis* **1970**, 363.

¹³ A.-A. Pourzal, P.-H. Bonnet, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

¹⁴ Ali-A. Pourzal, unveröffentlichte Versuche.