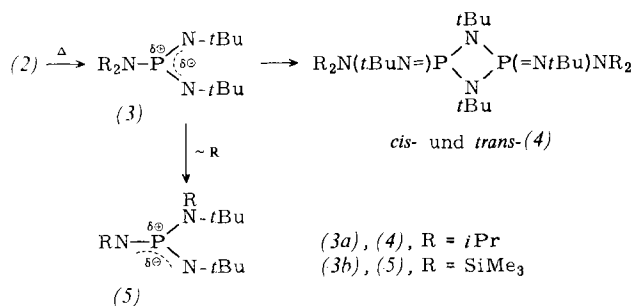


giert weiter zu den *cis*- und *trans*-[2+2]-Cycloaddukten (4), (3b) zum Diiminophosphoran (5)^[11].



Unsere Befunde lassen vermuten, daß über kinetisch stabilisierte Dreiringe mit λ^3 -Phosphor und mit Sauerstoff und/oder Kohlenstoff als Heteroatomen durch electrocycliche Ringöffnung weitere hochreaktive Phosphor-Element-Ylid-Systeme zugänglich sind.

Arbeitsvorschrift

(2a, b): 14.4 g (50 mmol) *N,N'*-Di-*tert*-butylhydrazin^[12], gelöst in 100 mL *n*-Hexan, werden mit der äquivalenten Menge *n*-C₄H₉Li (15proz. in *n*-Hexan) metalliert. Die Lösung wird tropfenweise mit 8.8 g (50 mmol) Diisopropylamino(difluor)phosphan bzw. mit 11.5 g (50 mmol) Bis(trimethylsilyl)amino(difluor)phosphan versetzt und bei Raumtemperatur unter ³¹P-NMR-Kontrolle bis zum vollständigen Umsatz des Difluorphosphans [(2a): ca. 90 h; (2b): 180 h] gerührt.

Nach Zugabe von 50 mmol CH₃Li (5proz. in *n*-Hexan) wird der größte Teil LiF entweder [(2a)] durch Filtration über eine G4-Fritte abgetrennt oder [(2b)] mit 2 Äquivalenten BF₃·Et₂O als LiBF₄ gebunden; das Filtrat wird weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Die so erhaltenen Rohprodukte werden aus wenig *n*-Hexan bei 0 °C umkristallisiert. (2a): 8.2 g (60%), Fp = 60–63 °C; (2b): 4.2 g (25%), Zers. 50–55 °C

Eingegangen am 5. Mai 1981,
in erweiterter Form am 26. August 1981 [Z 905]

- [1] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 93, 406 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 385 (1981); *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [2] (1a): ³¹P-NMR: $\delta = 154.8$, ¹J_{PF} = 1057 Hz; ¹³C-NMR: $\delta = 23.2$ (²J_{CP}, ²J_{CF} = 4.9 bzw. 2.3 Hz, PNCC₂) und 25.1 (²J_{CP}, ⁴J_{CF} = 10.6 bzw. 1.4 Hz, PNCC₂); 30.0 (²J_{CP}, ⁴J_{CF} = 4.9 bzw. 2.4 Hz, PNCC₃); 30.1 (²J_{CP}, ²J_{CF} = 0.5 bzw. 2.3 Hz, PNNCC₃); 45.2 (²J_{CP} = 10.2 Hz, PNCC₂); 53.6 (²J_{CP} oder ³J_{CF} = 1.5 Hz, PNCC₃); 59.5 (²J_{CP} oder ⁴J_{CF} = 0.6 Hz, PNNCC₃). - (1b): ³¹P-NMR: $\delta = 170.0$ (¹J_{PF} = 1011 Hz); ¹³C-NMR: $\delta = 4.4$ (²J_{CP} = 9.2 Hz, PN(SiC₃)₂) und 4.5 (²J_{CP} = 3.7 Hz, PN(SiC₃)₃); 30.8 (²J_{CP}, ⁴J_{CF} = nicht aufgelöst PNCC₃ und PNNCC₃); 53.4 (²J_{CP} oder ³J_{CF} = 6.3 Hz PNCC₃); 60.0 (²J_{CP} oder ⁴J_{CF} = 1.1 Hz, PNNCC₃).
- [3] Varian 311 A, 70 eV, Direktinlaß, 40 °C. (2a): *m/z* 273 (M⁺, 3%); 258 (M⁺ - Me, 1); 202 (2); 159 (3); 131 (53); 88 (100).
- [4] Für 1,2,3,5-Diazaphosphiridine konnte die *trans*-Konfiguration der am Ringsstickstoff gebundenen Substituenten bewiesen werden: a) H. Quast, M. Heuschmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 967; b) E. Niecke, H. G. Schäfer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] A. H. Cowley, M. S. J. Dewar, W. R. Jackson, W. B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1085, 5206 (1970); M. P. Simonin, R. M. Lequan, F. W. Wehrli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1204.
- [6] Hochtemperatur-¹H-NMR-Studien an (2b) in Toluol lassen im Existenzbereich des Heterocyclus keine freie Rotation um die PN-Bindung erkennen.
- [7] Übersichten: H. Quast, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27, 120 (1979); M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52, 755 (1980).
- [8] E. Niecke, A. Seyer, D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 93, 687 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 675 (1981).
- [9] (2a) kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/c, mit *a* = 9.637(3), *b* = 11.840(3), *c* = 16.301(4) Å, $\beta = 107.85(3)^\circ$, *Z* = 4. Die Kristallstruktur wurde aus Vierkreisdiffraktometerdaten mit direkten Methoden ermittelt und bis zu *R* = 6.3% verfeinert.
- [10] Übersicht: O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28, 392 (1980).

- [11] Die Verbindungen (3a, b), (4) (siehe [4b]) und (5) (W. Flick, Dissertation, Universität Göttingen 1975; L. N. Markovski, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Synthesis* 1979, 811) konnten bereits auf anderen Wegen hergestellt werden.
- [12] J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* 32, 2361 (1967).

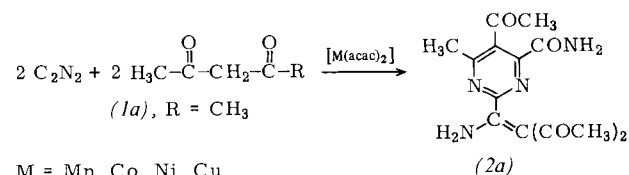
Einfache, metallkatalysierte Synthese funktionalisierter Pyrimidine aus Dicyan und 1,3-Dicarbonylverbindungen^[**]

Von Benedetto Corain, Marino Basato und Hans-Friedrich Klein^[*]

Herkömmliche Pyrimidin-Synthesen basieren auf den schematischen Ringschlußreaktionen A–C^[1], wobei im allgemeinen die Synthesebausteine vor der Cyclisierung funktionalisiert werden, was mitunter mühsam ist.

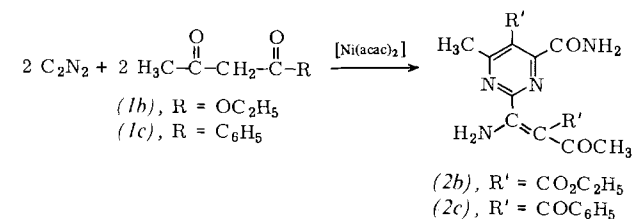


Wir haben kürzlich über die Herstellung des hochfunktionalisierten Pyrimidin-Derivats (2a) berichtet^[2], bei der wir unter milden Bedingungen und in Gegenwart katalytischer Mengen Metall-acetylacetonat von Dicyan und 2,4-Pentandion ausgehen.



Bei der neuen Pyrimidin-Synthese, die als Eintopfreaktion unter milden Bedingungen durchführbar ist, wird der Heterocyclus durch die schematische Ringschlußreaktion D aufgebaut.

Wir haben gefunden, daß auch andere leicht zugängliche 1,3-Dicarbonylverbindungen für die Herstellung funktionalisierter Pyrimidine verwendet werden können. Einfache Durchführung und hohe Ausbeuten machen die katalytische Pyrimidin-Synthese zu einer vielversprechenden Methode (Tabelle 1).



[*] Prof. Dr. B. Corain^[+], Dr. M. Basato
C.N.R., Centro di Studio della Stabilità e Reattività dei Composti di Coordinazione
1 Via Marzolo, I-35100 Padova (Italien)
Prof. Dr. H.-F. Klein
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für B. C.) unterstützt.

Tabelle 1. Bedingungen, Ausbeuten und Umsätze der Synthesen der Pyrimidin-Derivate (2) in 1,2-Dichlorethan.

| Edukt (1) [a] | Katalysator [b] | t [h] | Ausb. an (2) [%] [c] |
|---------------|-----------------------|-------|----------------------|
| (a) | Ni(acac) ₂ | 24 | 78 (100) |
| | | 140 | 100 (100) |
| (a) | Cu(acac) ₂ | 24 | 58 (100) |
| | | 288 | 100 (100) |
| (b) | Cu(acac) ₂ | 288 | 20 (44) |
| (b) | Ni(acac) ₂ | 288 | 41 (49) |
| (c) | Ni(acac) ₂ | 288 | 22 |

[a] 0,35 mol L⁻¹; [(CN)₂] 0,40 mol L⁻¹. [b] 1,2 · 10⁻³ mol L⁻¹. [c] Isoliertes Produkt. In Klammern: Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Edukt.

Die neuen Pyrimidin-Derivate sind durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und UV/VIS-Spektren sowie ein Massenspektrum charakterisiert. Für (2a) und (2b) konnte die Struktur auch durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt werden.

(1b) und (1c) cyclisieren mit Dicyan in Gegenwart von Cu- und Ni-Komplexen langsamer und weniger selektiv als (1a) (Tabelle 1). Ist die Ausbeute an (2), bezogen auf eingesetztes Edukt, in Gegenwart von Ni(acac)₂ höher als bei Cu(acac)₂, so ist sie, bezogen auf umgesetztes Edukt etwa gleichgroß. Um hohe Ausbeuten an Pyrimidinen zu erhalten, sind also lange Reaktionszeiten nötig.

(2a) bildet sich besonders rasch (80% Umsatz nach 1h) bei folgenden Konzentrationen: 2 mmol Cu(acac)₂ in 20 mL 1,2-Dichlorethan, 0,30 mol L⁻¹ Hacac und 0,80 mol L⁻¹ (CN)₂; es muß kräftig gerührt und die Reaktion nach

1 h abgebrochen werden, weil sonst eine Nachfällung von grünem Bis[1-cyan-2-(1-iminoethyl)-1,3-butandionato]kupfer das Produkt (2a) verunreinigt.

Die katalytische Pyrimidin-Synthese verläuft zweistufig: Auf die basekatalysierte Addition von Dicyan an die 1,3-Dicarbonylverbindungen^[3], die auch bei Malonsäureestern durchführbar ist, folgt nur dann die metallkatalysierte Cyclisierung, wenn im Substrat mindestens eine Keto-Funktion vorhanden ist.

Arbeitsvorschrift

(2b): 10 mg Ni(acac)₂ werden in 40 mL einer standardisierten^[4] 0,6 M Lösung von Dicyan in 1,2-Dichlorethan unter Rühren gelöst. Zu der orangefarbenen Lösung werden 2,5 mL (19,2 mmol) (1b) pipettiert. Langsames Rühren (ca. 100 U/min) bei 20 °C liefert nach 12 d einen gelben Niederschlag; er wird von der überstehenden dunkelroten Lösung abfiltriert, zweimal mit 10 mL 1,2-Dichlorethan gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1,5 g gelbes Pulver, 41%, bez. auf (1b). Umkristallisieren aus 100 mL heißem 1,2-Dichlorethan liefert 1,3 g analysenreines (2b). Fp = 206–208 °C. IR (Nujol, cm⁻¹): 3485, 3450, 3345, 3245 (ν_{NH}); 1740, 1705, 1680, 1610 (ν_{C=O}, ν_{C=C}, ν_{NH₂}).

Eingegangen am 24. März 1981 [Z 907]

- [1] R. Fusco, V. Rosnati, G. Bianchetti: *Chimica Organica*, Vol. 2, Guadagni, Milano 1975, S. 557.
 [2] B. Corain, C. Crotti, A. Del Pra, F. Filira, G. Zanotti, *Inorg. Chem.* 20, 2044 (1981).
 [3] W. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31, 2938 (1898).
 [4] B. Corain, M. Basato, G. Bontempelli, *Anal. Chem.* 53, 124 (1981).

NEUE BÜCHER

Comprehensive Biochemistry. Von M. Florkin und E. H. Stotz. Section VI: A History of Biochemistry, Part V: The Unravelling of Biosynthetic Pathways. Vol. 33 A, XX, 433 S., 45 Abb.; Vol. 33 B, XIX, 320 S., 30 Abb., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1979. Vol. 33 A, geb. 140,00 dfl.; Vol. 33 B, geb. 108,00 dfl.

Das Monumentalwerk^[*] – selbst schon nahezu historisch geworden – nähert sich erklärtermaßen nach mehr als 15 Jahren seinem Ende. Einen alle Entwicklung nochmals krönend zusammenfassenden historischen Abschluß sollte die breitangelegte Geschichte der Biochemie bilden. Sie wird – und so das ganze Werk – Torso bleiben: Professor Florkin ist, kurz nachdem diese beiden Bände erschienen sind, gestorben; und ob das wohl gesammelte Material für den letzten Band, die physiologischen und biologischen Vorstellungen über den Ursprung des Lebens enthaltend, ohne die erfahrene und ordnend-treibende Kraft des Erzauteurs dieses gigantischen Unternehmens von fremder Hand in der angestrebten Weise zusammengestellt werden kann, erscheint mir fraglich, meint man doch bereits in diesem Teil eine steigende Unsicherheit und Unlust an der überwältigenden selbst-auferlegten Aufgabe zu spüren. Weitausholend, doch mehr additiv als zu einem Ganzen zusammenschauend, wird berichtet, wie und durch wen die heute gültigen Kenntnisse über die Biosyntheseschritte und -ketten zustande gekommen sind, die zu den Zellbau-

steinen führen. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Bänden, in denen die Ursprünge der biochemischen Gedankenwelt aus Chemie und Biologie; die Entwicklung des Konzepts der Eingebundenheit zellulärer Reaktionen in die allgemeine physikalische Chemie; die Erforschung der Stoffwelt im Zusammengehen mit der Organischen Chemie dargestellt wurden und das Miterleben, die persönliche Kenntnis der Forscher und Umstände, der Kontroversen unter dem einigenden angestrebten Ziel, den Gang der Entwicklung plastisch machen, haben wir hier eine von den Kapitelüberschriften her gegliederte nüchterne Aufzählung des Geschehens bis etwa in die Mitte der sechziger Jahre. Es ist ein Lehrbuch des Intermediärstoffwechsels mit Betonung des Werdens der Methoden und Theoreme, nachdem der Griff ins Innere der Zelle durch die Verfahren zur Herstellung wirksamer Zellextrakte um die Jahrhundertwende gelungen war und die Grundlagen der Isolierung von Enzymen, ihrer Chemismen und Thermodynamik, am Beispiel der Glykolyse gelegt waren. Den Anfang machen die Energetik der Biosynthesen und die Aktivierung der Substrate durch Phosphate und Thiole. Im folgenden wird die – aufgrund simplifizierender Vorstellungen über den Einfluß des Massenwirkungsgesetzes auf Zellverhältnisse entdeckte und für wirksam gehaltene – Möglichkeit beschrieben, Peptide und Polysaccharide zu gewinnen, ohne daß auf den folgenschweren Trugschluß genügend hingewiesen würde und die nunmehr klargewordenen Konzepte der Regulation, der Kompartimentierung und der Umgehung energetisch ungünstiger Gleichge-

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 93, 717 (1981).