

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 10

S. 2975—3356

Rudolf M. Wagner und Christian Jutz

Umsetzung von vinylogen Formamidinium-Salzen mit Nucleophilen, I

Eine Variante der Pyrimidin-Synthese

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 24. Mai 1971)

Die Einwirkung von Amidin- bzw. Guanidinbasen **2** auf verschiedene Bis-dimethylamino-trimethinium-Salze **1** führt unter Abspaltung von Dimethylamin in Ausbeuten von 62–97% zu substituierten Pyrimidinen **3**.

Reaction of Vinylogous Formamidinium Salts with Nucleophiles, I

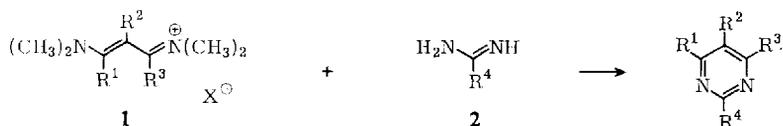
A Variance of the Pyrimidine Synthesis

Treatment of bis(dimethylamino)trimethinium salts **1** with amidine or guanidine bases **2** led by elimination of dimethylamine to substituted pyrimidines **3** in yields from 62–97%.

Die leicht zugänglichen Trimethinsalze **1** als Derivate von 1,3-Dicarbonylverbindungen sollten bei der Kondensation mit Amidin- und Guanidin-Basen **2** glatt zu substituierten Pyrimidinen führen. Die Kationen **1** besitzen ein höheres elektrophiles Potential als die von ihnen abgeleiteten, elektroneutralen Aminopropenale, Aminopropenone, Chlorvinylketone und diesen entsprechenden 1,3-Dicarbonylverbindungen, die bisher zum Aufbau von Pyrimidinen¹⁾ eingesetzt wurden. Dementsprechend reagieren sie als Komponenten der Pyrimidin-Synthese mit den Basen **2** rascher und bei niedrigeren Temperaturen.

Die in der Tab. aufgeführten Pyrimidine **3** konnten so in meist guten bis sehr guten Ausbeuten bereits durch zweistündiges Erhitzen am Siedepunkt des Methanols, d. h. unter sehr schonenden Bedingungen, gewonnen werden. Sehr zahlreiche Vertreter von **1** sind heute nach verschiedensten Methoden bequem darstellbar, so daß diese Variante der Pyrimidin-Synthese einen Zugang zu anderweitig schwer darstellbaren bzw. noch unbekanntem Derivaten von **3** eröffnet. Die Liste der eingesetzten Salze **1** bzw. der Basen **2** in dieser Arbeit ist keineswegs erschöpfend.

¹⁾ J. D. Brown in A. Weissberger und E. C. Taylor, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Wiley-Interscience, New York, Bd. 16 (1962) und Bd. 16, Suppl. I (1970).



	R ¹	R ²	R ³	Lit.	R ⁴	Lit.	
1a	H	H	H	2,6)	2a	H	11)
b	H	C ₆ H ₅	H	3,4)	b	CH ₃	11)
c	C ₆ H ₅	H	H	5)	c	C ₆ H ₅	x)
d	Thienyl-(2)	H	H		d	NH ₂	x)
e	H	CH ₃	H	4,6,7)	e	SCH ₃	12)
f	CH ₃	H	H	4,7)	f	SH	x)
g	CH ₃	H	CH ₃	7)			
h	H	Cl	H	4,8)			
i	H	NO ₂	H	4,9)			
j	Ferrocenyl	H	H				

X = ClO₄, bei **1d** BF₄

Zur Gewinnung von **1d** wurde 2-Acetyl-thiophen mit Dimethylformamid-diäthylacetal zu 2-[3-Dimethylamino-acryloyl]-thiophen kondensiert und dieses Enamin-keton durch Behandlung mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat und Dimethylamin in das Trimethinsalz übergeführt; **1j** wurde aus Acetylferrocen¹⁰⁾ nach l. c.⁵⁾ gewonnen.

Die Basen **2a**–**e** wurden aus den angegebenen Salzen durch Zugabe äquivalenter Mengen Natriummethylat in situ freigesetzt.

Zur Pyrimidin-Synthese wurde ein Gemisch der Salze **1** und **2** im Molverhältnis 1 : 1,5 in absol. Methanol mit 1,5 Äquiv. Natriummethylat in Methanol 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit einem weiteren Äquiv. Natriummethylat 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei eine kräftige Dimethylamin-Entwicklung beobachtet wurde. Soweit die Löslichkeit es erlaubte, wurden **3a**–**s** durch ihre 60-MHz-NMR-Spektren charakterisiert.

Um den Anwendungsbereich der Methode abzugrenzen, haben wir auch die cyclischen Trimethinsalze **4**–**7** dargestellt und mit **2a** kondensiert. 1-Dimethylamino-methylen-cyclohexanon-(2) ist aus 1-Hydroxymethylen-cyclohexanon-(2) und Dimethylamin nach Benary¹³⁾ leicht zugänglich und wird nach l. c.⁷⁾ in **4** umgewandelt.

2) S. S. Malhotra und N. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3812.

3) Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 3091 (1961).

4) Ch. Jutz, R. Kirchlechner und H.-J. Seidel, Chem. Ber. **102**, 2313 (1969).

5) Z. Arnold und A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 869 (1963).

6) Z. Arnold und F. Sorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 452 (1958).

7) Z. Arnold und A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 2040 (1963).

8) Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 2125 (1965).

9) J. Kucera und Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **32**, 1704 (1967).

10) P. J. Graham, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3416 (1957).

11) E. C. Taylor und W. A. Ehrhart, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3138 (1960).

12) E. Brand und C. Brand, Org. Syntheses, Coll. Vol. **3**, 440 (1955).

13) In Analogie nach E. Benary, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1573 (1930).

Die Kondensation von Indanon-(1), Tetralon-(1) und Acenaphthenon mit Dimethylformamid-diäthylacetal liefert die entsprechenden Dimethylaminomethylen-ketone mit Ausbeuten von 85, 86 bzw. 81 %, die nach Umsetzung mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat und Dimethylamin die Salze **5a**, **b** und **7** ergaben.

Dargestellte Pyrimidine 3

Komponenten		-pyrimidin	Ausb. %	Schmp. bzw. Sdp./Torr
3a	1e + 2a	5-Methyl-	88	151–153°/760
b	1a + 2c	2-Phenyl-	78	37.5–38.5°
c	1c + 2a	4-Phenyl-	79	64°
d	1b + 2a	5-Phenyl-	78	40–41°
e	1b + 2c	2.5-Diphenyl-	65	180–181°
f	1c + 2c	2.4-Diphenyl-	66	71°
g	1b + 2b	2-Methyl-5-phenyl-	85	69.5–70°
h	1f + 2c	4-Methyl-2-phenyl-	75	21–22°
i	1d + 2a	4-[Thienyl(2)]-	86	61.5–63°
j	1j + 2a	4-Ferrocenyl-	62*)	108–109°
k	1h + 2c	5-Chlor-2-phenyl-	95	96°
l	1c + 2d	2-Amino-4-phenyl-	97	165°
m	1b + 2d	2-Amino-5-phenyl-	91	162–163°
n	1g + 2d	2-Amino-4.6-dimethyl-	57	152°
o	1b + 2e	2-Methylmercapto-5-phenyl-	80	95–96°
p	1b + 2f	2-Mercapto-5-phenyl-	84	212–214°
q	1h + 2d	5-Chlor-2-amino-	78	237–238°
r	1i + 2d	5-Nitro-2-amino-	82	233–234°
s	1h + 2f	5-Chlor-2-mercapto-	72	222°

*) Bezogen auf Acetylferrocen.

Aus Indanon-(2) ist **6** jedoch nicht auf diesem Weg erhältlich. Wir konnten es durch direkte Formylierung von 2-Dimethylamino-inden mit Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid gewinnen.

Die Salze **4** und **5b** führen bei der Umsetzung mit **2a** nach der allgemeinen Methode glatt zu den erwarteten Heterocyclen 5.6.7.8-Tetrahydro-chinazolin (**8**) mit 67% und 5.6-Dihydro-benzo[*h*]chinazolin (**9b**) mit 80% Ausb. Die einen Fünfring enthaltenden Salze **5a**, **6** und **7** ergaben bei dieser Arbeitsweise jedoch nur tieffarbige Verharzungsprodukte. Kochte man dagegen die Komponenten ohne jeden Basenzusatz in Acetonitril, so war die auftretende Farbstoffbildung sehr vermindert und 5*H*-Indeno[1.2-*d*]pyrimidin (**9a**) konnte mit 36%, 9*H*-Indeno[2.1-*d*]pyrimidin (**10**) mit 4% und Acenaphtho[1.2-*d*]pyrimidin (**11**) mit 43% Ausbeute isoliert werden.

Die bisher unbekanntenen Heteroaromaten **9a**, **b**, **10** und **11** wurden durch ihre ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

Erwartungsgemäß können auch in den Heterocyclen **8**–**11** die Signale des Pyrimidin-Kerns wegen ihrer Lage bei tiefem Feld gut erkannt werden. Während im 5.6.7.8-Tetrahydro-chinazolin (**8**) die Absorptionen von 2-H und 4-H mit τ 1.10 und 1.60 entsprechenden mono- und dialkylsubstituierten Pyrimidinen gleichen, zeigen die

1-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon-(2): 20 g *1-Hydroxymethylen-cyclohexanon-(2)* in wenig Benzol versetzte man mit überschüssiger *Dimethylamin-Benzol-Lösung*, fügte dann noch 5 g K_2CO_3 hinzu, filtrierte und erhielt bei $Sdp_{0.1}$ 102° 21.2 g (84%) eines blaßgelben, in der Kälte kristallinen erstarrenden Öls.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.6 (1); δ 6.93 (6); δ 7.32 (2); δ 7.76 (2); δ 8.3 (4).

2-Dimethylamino-1-dimethylimoniomethyl-cyclohexen-(1)-perchlorat (4): 23 g (0.15 Mol) des vorstehenden *Enaminketons* wurden unter Eiskühlung mit 18.9 g (0.15 Mol) *Dimethylsulfat* versetzt und über Nacht stehengelassen. Zu dem in 150 ccm CH_2Cl_2 gelösten, dunkelroten Sirup tropfte man 9 g *Dimethylamin* (0.2 Mol) in 30 ccm CH_2Cl_2 . Nach 2stdg. Stehenlassen wurde im Rotavapor eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit 20 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ versetzt. Der abgeschiedene hellbraune Kristallbrei ergab nach Trocknen und Kristallisation aus Äthanol/Äther 30 g (72%) beigefarbene Nadeln vom Schmp. 88–89.5°.

$C_{11}H_{21}N_2]ClO_4$ (280.8) Ber. C 47.05 H 7.54 N 9.98 Gef. C 46.89 H 7.68 N 10.00

1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-1-ferrocenyl-propen-(1)-perchlorat (1j): 3.25 g *Acetylferrocen* wurden in das Formylierungsgemisch aus 5 g *DMF* und 4.6 g $POCl_3$ eingetragen und unter Rühren 1 Stde. auf 65° erhitzt. Den tiefblauen Reaktionsansatz zersetzten wir mit Eis, fügten 5 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ in 5 ccm Wasser zu und saugten das ausgeschiedene Salz ab. Versetzte man dieses mit 3 ccm 50proz. wäßr. *Dimethylamin-Lösung*, so erfolgte beim Erhitzen Farbumschlag, und es schied sich ein dunkelrotes Öl ab. Das daraus mit CH_2Cl_2 extrahierte Reaktionsprodukt wurde nach Trocknen über K_2CO_3 und Verdampfen des CH_2Cl_2 noch mit Äther digeriert – eine Kristallisation konnte nicht erzielt werden – und direkt weiter verwendet.

2-Dimethylaminomethylen-indanon-(1): 6.6 g *Indanon-(1)* und 8.9 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* wurden zusammen 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schied sich das rohe *Enaminketon* kristallin ab. Flüchtige Bestandteile wurden i. Vak. verdampft und das Produkt aus Benzol/Hexan (4:1) umkristallisiert: 7.9 g (85%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 158°.

$C_{12}H_{13}NO$ (187.3) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 77.13 H 7.02 N 7.61

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.2 (1); δ 2.6 (4); δ 6.22 (2); δ 7.0 (6).

*2-Dimethylaminomethylen-tetralon-(1)*¹⁴⁾: In gleicher Weise erhielten wir aus 7.3 g *Tetralon-(1)* und 10.0 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* nach 5stdg. Erhitzen auf 140° und Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. ein rohes *Enaminketon*, das zur Reinigung mit Petroläther (40–80°) digeriert, abgesaugt und an Al_2O_3 (bas., Akt.-St. III) in Benzol/Hexan (1:1) chromatographiert wurde. Die Kristallisation aus Äther lieferte 8.6 g (86%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 65–66°.

$C_{13}H_{15}NO$ (201.3) Ber. C 77.57 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.64 H 7.68 N 6.67

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 1.91–2.05 8-H (1); δ 2.30 (1); δ 2.60–2.97 (3); δ 6.96 (6); δ 7.17 (4).

1-Dimethylaminomethylen-acenaphthenon-(2): Eine Suspension von 16.8 g *Acenaphthenon* in 50 ccm Benzol wurde mit 20 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* unter schwachem Erwärmen versetzt und 2 Tage stehengelassen. Man erhitzte dann den gelbbraunen Ansatz noch 1 Stde. auf dem Wasserbad, zog i. Vak. die flüchtigen Bestandteile weitgehend ab und versetzte mit 50 ccm Petroläther (60–90°). Dabei schied sich das rohe *Enaminketon* kristallin ab; aus CCl_4 /Hexan (1:1) 18 g (81%) gelbe Kristalle vom Schmp. 98°.

$C_{15}H_{13}NO$ (223.2) Ber. C 80.69 H 5.87 N 6.27 Gef. C 80.54 H 5.95 N 6.16

3-Dimethylamino-2-dimethylimonomethyl-inden-tetrafluorborat (5a): 7.0 g *2-Dimethylaminomethylen-indanon-(1)* wurden mit 7.8 g *Triäthylloxonium-tetrafluorborat* und 2.1 g *Dimethylamin* in CH_2Cl_2 , wie bei **1d** beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Acetonitril/Äther kristallisierten 7.5 g (67%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 177–178°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{]BF}_4$ (302.1) Ber. C 55.66 H 6.34 N 9.28 Gef. C 55.46 H 6.74 N 9.17

1-Dimethylamino-2-dimethylimonomethyl-3,4-dihydro-naphthalin-tetrafluorborat (5b)¹⁴⁾: Wie vorstehend ergaben 6.4 g *2-Dimethylaminomethylen-tetralon-(1)* mit 6.3 g *Triäthylloxonium-tetrafluorborat* und 1.6 g *Dimethylamin* nach der Umsetzung in CH_2Cl_2 und Aufarbeiten 7.9 g (79%) blaßgelbe Nadeln aus Äthanol/Äther vom Schmp. 87–90°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{]BF}_4$ (316.1) Ber. C 56.99 H 6.70 N 8.87 Gef. C 56.74 H 6.90 N 8.76

2-Dimethylamino-1-dimethylimonomethyl-acenaphthylen-tetrafluorborat (7): Aus 6.69 g *1-Dimethylaminomethylen-acenaphthenon-(2)*, 6.70 g *Triäthylloxonium-tetrafluorborat* und 1.8 g *Dimethylamin* in CH_2Cl_2 erhielten wir in gleicher Weise 6.8 g (67%) rotorangefarbene Nadeln aus Acetonitril/Essigester vom Schmp. 190°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{]BF}_4$ (338.2) Ber. C 60.37 H 5.67 N 8.29 Gef. C 60.25 H 5.74 N 8.38

2-Dimethylamino-3-dimethylimonomethyl-inden-perchlorat (6): 10 g *Indanon-(2)* in wenig Methanol versetzte man unter Eiskühlung mit 3.76 g *Dimethylamin* in Methanol. Nach kurzem Stehenlassen fiel das *2-Dimethylamino-inden* praktisch analysenrein aus. Man isolierte nach Absaugen und Waschen mit wenig eiskaltem Methanol 10.4 g (86.5%) fast farblose Kristalle. Die Lösung dieses Enamins in 50 ccm CH_2Cl_2 wurde bei -60° mit einem Formylierungsgemisch aus 9.6 g *DMF* und 10.1 g *POCl_3* versetzt. Nach 20 Min. Stehenlassen zerlegten wir den Ansatz mit reichlich Eiswasser, zogen das CH_2Cl_2 ab und filtrierten die mit A-Kohle geschüttelte wäbr. Lösung. Bei Zugabe von $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum Filtrat fielen 16.7 g (80.5%) des *Perchlorats* in gelben Nadeln aus, die nach Kristallisation aus Acetonitril/Essigester den Zers.-P. 196–198° zeigten. Das Salz konnte nicht analysenrein erhalten werden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{]ClO}_4$ (314.8) Ber. C 53.41 H 6.08 N 8.90 Gef. C 52.58 H 6.39 N 8.59

Pyrimidine

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension bzw. Lösung des *Trimethylsalzes 1a–j* und dem Salz der Base **2a–e** im Molverhältnis 1 : 1.5 in Methanol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 1.5 Äquiv. einer ca. 2*n* *Natriummethylat*-Lösung. Nach 30 Min. fügt man ein weiteres Äquiv. *Natriummethylat* zu und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei eine kräftige *Dimethylamin*-Entwicklung beobachtet wird. Dann wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die *Pyrimidine 3a–s* werden durch Extraktion bzw. Filtration isoliert und weiter gereinigt.

5-Methyl-pyrimidin (3a)¹⁾: Aus 4.8 g **1e** und 3.1 g **2a** erhielt man nach Destillation und Redestillation bei Sdp.₇₆₀ 151–153° 1.6 g (88%) farbloses Öl, das im Kältebad erstarrte und bei ca. 30° schmolz.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$ (94.1) Ber. C 63.82 H 6.42 N 29.77 Gef. C 63.67 H 6.53 N 29.61

¹H-NMR (CDCl_3): δ 2.0 (1); δ 2.4 (2); δ 7.7 (3).

2-Phenyl-pyrimidin (3b)¹⁾: 3.4 g **1a** und 4.25 g **2c** ergaben nach Extraktion und Chromatographie (Kieselgel/ CH_2Cl_2) sowie Kristallisation aus *n*-Hexan 1.82 g (78%) farblose Nadeln vom Schmp. 37.5–38.5°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (156.2) Ber. C 76.91 H 5.17 N 17.94 Gef. C 77.27 H 5.32 N 18.13

¹H-NMR (CDCl_3): δ 1.35 (2), $J = 5.0$ Hz; δ 1.5 (2); δ 2.55 (3); δ 3.0 (1), $J = 5.0$ Hz.

4-Phenyl-pyrimidin (3c)¹¹: Aus 7.5 g **1c** und 3.5 g **2a**; nach Sublimation und Kristallisation aus n-Hexan 7.5 g (79%) farblose Nadeln vom Schmp. 64°.

$C_{10}H_8N_2$ (156.2) Ber. C 76.91 H 5.17 N 17.94 Gef. C 77.08 H 5.18 N 17.75

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.8 (1); d 1.35 (1), $J = 5.5$ Hz; m 1.8–2.0 (2); m 2.3–2.65 (4).

5-Phenyl-pyrimidin (3d)¹¹: Aus 22.75 g **1b** und 10.6 g **2a** nach Destillation, Sdp._{0.1} 78°, und Kristallisation aus n-Hexan 9.79 g (78%) farblose Nadeln vom Schmp. 40–41°.

$C_{10}H_8N_2$ (156.2) Ber. C 76.91 H 5.17 N 17.94 Gef. C 76.63 H 5.38 N 17.96

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.93 (1); s 1.17 (2); m 2.6 (5).

2,5-Diphenyl-pyrimidin (3e): Durch Extraktion und Kristallisation aus Benzol/Hexan (1 : 2) isolierte man nach Reaktion von 4.5 g **1b** mit 4.25 g **2c** 3.25 g (65%) farblose Nadeln vom Schmp. 180–181°.

$C_{16}H_{12}N_2$ (232.3) Ber. C 82.73 H 5.20 N 12.06 Gef. C 83.05 H 5.12 N 12.12

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 1.0 (2); m 1.4–1.6 (2); m 2.3–2.6 (8).

IR (KBr): 3000, 1575, 1530, 1430, 1360, 1320, 1270, 1240, 1170, 1160, 1070, 1020, 1000, 960, 925, 910, 817, 755, 748, 695/cm.

2,4-Diphenyl-pyrimidin (3f)¹¹: Aus 4.5 g **1c** und 4.25 g **2c**. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ und Chromatographie (Al₂O₃, bas., Akt.-St. II in CH₂Cl₂) 2.3 g (66%) farblose Nadeln vom Schmp. 71° aus n-Hexan.

$C_{16}H_{12}N_2$ (232.3) Ber. C 82.73 H 5.20 N 12.06 Gef. C 82.85 H 5.17 N 12.57

¹H-NMR (CDCl₃): d τ 1.2 (1), $J = 5$ Hz; m 1.3–1.5 (2); m 1.7–1.9 (2); m 2.35–2.55 (7).

2-Methyl-5-phenyl-pyrimidin (3g): Aus 3.0 g **1b** und 1.8 g **2b**. Durch Extraktion mit CH₂Cl₂ und Kristallisation aus n-Hexan isolierte man 1.45 g (85%) farblose Säulen vom Schmp. 69.5–70°.

$C_{11}H_{10}N_2$ (170.2) Ber. C 77.63 H 5.92 N 16.40 Gef. C 77.49 H 5.78 N 16.56

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 1.2 (2); m 2.5 (5); s 7.25 (3).

4-Methyl-2-phenyl-pyrimidin (3h)¹¹: Aus 4.8 g **1f** und 5.7 g **2c**. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ und Destillation (Sdp._{0.2} 82°) Ausb. 2.55 g (75%) farbloses, kristallin erstarrendes Öl vom Schmp. 21–22°.

¹H-NMR (CDCl₃): d τ 1.45 (1), $J = 5.0$ Hz; m 2.45–2.7 (5); d 3.2 (1), $J = 5.0$ Hz; s 7.4 (3).

4-[Thienyl-(2)]-pyrimidin (3i)¹⁴: Aus 4.45 g **1d** und 2.3 g **2a**. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol erhielten wir durch Sublimation 2.1 g (86%) farblose Blättchen vom Schmp. 61.5–63°.

$C_8H_6N_2S$ (162.2) Ber. C 59.24 H 3.73 N 17.27 Gef. C 59.36 H 3.85 N 17.09

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.88 2-H (1); d 1.33 6-H (1); d 2.24 5-H (1), $J_{5,6} = 5.0$ Hz; m 2.22–2.95 Thienyl-H (3).

4-Ferrocenyl-pyrimidin (3j): Aus dem rohen *Trimethinsalz* **1j** und 2.1 g **2a**. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ und Chromatographie (Al₂O₃, bas., Akt.-St. III) in n-Hexan und nachfolgende Elution mit Hexan/Benzol (1 : 1) und Benzol erhielt man 2.3 g (62%) tieforangefarbene Nadeln, nach Sublimation Schmp. 108–109°.

$C_{14}H_{12}FeN_2$ (264.1) Ber. C 63.68 H 4.58 N 10.60 Gef. C 63.66 H 4.56 N 10.62

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.93 2-H (1); d 1.45 6-H (1); d 2.68 5-H (1), $J_{5,6} = 5.5$ Hz; subst.-C₅H₄-Ring: t 4.98 α-H (2); t 5.45 β-H (2), $J_{\alpha,\beta} = 3.6$ Hz, $J_{\alpha,\beta'} = J_{\alpha',\beta} = 1.8$ Hz; s 5.95 C₅H₅-Ring (5).

5-Chlor-2-phenyl-pyrimidin (3k): Aus 5.2 g **1h** und 5.7 g **2c**. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 3.6 g (95%) farblose Nadeln vom Schmp. 96°.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2$ (190.6) Ber. C 63.00 H 3.70 N 14.70 Gef. C 63.16 H 3.79 N 14.65

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): s τ 1.35 (2); m 1.5–1.72 (2); m 2.4–2.7 (3).

2-Amino-4-phenyl-pyrimidin (3l)¹⁾: Aus 3.0 g **1c** und 1.8 g **2d**. Man erhielt nach Abfiltrieren aus dem Reaktionsgemisch und Kristallisation aus Äthanol 1.65 g (97%) farblose Nadelchen vom Schmp. 165°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$ (171.2) Ber. C 70.16 H 5.30 N 24.54 Gef. C 70.08 H 5.48 N 24.64

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): d τ 1.6 (1), $J = 5.0$ Hz; m 1.8–2.0 (2); m 2.35–2.6 (3); d 2.9 (1), $J = 5.0$ Hz; s 3.2 (2).

2-Amino-5-phenyl-pyrimidin (3m)¹⁾: Aus 6.0 g **1b** und 3.6 g **2d**. Nach Abfiltrieren aus dem Reaktionsgemisch und Kristallisation aus Äthanol/Hexan (4:1) Ausb. 3.1 g (91%) farblose Blättchen vom Schmp. 162–163°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$ (171.2) Ber. C 70.16 H 5.30 N 24.54 Gef. C 69.79 H 5.29 N 24.55

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): s τ 1.4 (2); m 2.3–2.7 (5); s 3.2 (2).

2-Amino-4,6-dimethyl-pyrimidin (3n)¹⁾: Aus 5.1 g **1g** und 3.7 g **2d**. Nach Abfiltrieren und Kristallisation aus CCl_4 1.35 g (57%) farblose Nadeln vom Schmp. 152°.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$ (123.2) Ber. C 58.50 H 7.37 N 34.11 Gef. C 58.54 H 7.41 N 34.18

2-Methylmercapto-5-phenyl-pyrimidin (3o): Aus dem Ansatz mit 6.0 g **1b** und 3.0 g **2e** isolierte man durch Filtrieren 3.55 g (80%) Produkt, aus Äthanol oder n-Hexan farblose Nadeln vom Schmp. 95–96°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (202.3) Ber. C 65.32 H 4.99 N 13.85 Gef. C 65.59 H 5.09 N 13.59

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): s τ 1.17 (2); m 2.2–2.65 (5); s 7.44 (3).

2-Mercapto-5-phenyl-pyrimidin (3p)¹⁾: Zur Lösung von 2.3 g **Thioharnstoff (2f)** in 30 ccm Methanol fügte man 6.0 g **1b**, tropfte 15 ccm 2*n* Natriummethylat in Methanol zu und erhitze anschließend 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde mit Eisessig neutralisiert, wobei sich sofort ein leuchtendgelber Niederschlag abschied, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Nach Heißextraktion aus Methanol 3.0 g (84%) gelbe Nadeln vom Schmp. 212–214° (sublimiert).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (188.2) Ber. C 63.80 H 4.29 N 14.88 Gef. C 64.02 H 4.60 N 14.45

5-Chlor-2-amino-pyrimidin (3q)¹⁾: Aus 2.6 g **1h** und 1.8 g **2d**. Nach Abfiltrieren und Kristallisation aus Äthanol 1.0 g (78%) farblose Nadeln vom Schmp. 237–238° (geschloss. Kapillare, sublimiert).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{ClN}_3$ (129.6) Ber. C 37.10 H 3.11 N 32.45 Gef. C 37.13 H 3.21 N 32.38

5-Nitro-2-amino-pyrimidin (3r)¹⁾: Aus 4.0 g **1i** und 2.6 g **2d**. Man isolierte nach Extraktion mit CH_2Cl_2 und Kristallisation aus Äthanol 1.6 g (82%) farblose Nadeln vom Schmp. 233–234°.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (140.1) Ber. C 34.29 H 2.88 N 39.99 Gef. C 34.45 H 3.12 N 39.78

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): s τ 0.97 (2); s 1.85 (2).

5-Chlor-2-mercapto-pyrimidin (3s)¹⁾: 3.6 g **1h** und 1.1 g **2f** lieferten nach Umsetzung wie bei **3p** 1.05 g (72%) gelbe Nadeln, die durch Heißextraktion mit Methanol und Sublimation gereinigt wurden, Schmp. 222°.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{ClN}_2\text{S}$ (146.6) Ber. C 32.79 H 2.07 N 19.12 Gef. C 33.04 H 1.98 N 19.14

IR (KBr): 3350, 3050, 2500, 1980, 1600, 1550, 1450, 1350, 1300, 1190, 1170, 1090, 1005, 908, 779, 724/cm.

*5.6.7.8-Tetrahydro-chinazolin (8)*¹¹: Aus 5.6 g *Trimethylsalz 4* und 3.1 g **2a** erhielt man nach Extraktion und 2maliger Destillation 1.75 g (67%) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₁ 102.5°.

C₈H₁₀N₂ (134.2) Ber. C 71.60 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.15 H 7.57 N 21.16

¹H-NMR (CCl₄): s τ 1.10 2-H (1); s 1.60 4-H (1); m 7.23 8-H (2); m 7.28 5-H (2); m 8.05–8.3 6,7-H (4).

*5.6-Dihydro-benzo[*h*]chinazolin (9b)*¹⁴: Aus 5.7 g **5b** und 3.1 g **2a**. Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ und Chromatographie an Kieselgel in Benzol isolierte man 2.55 g (80%) eines blaßgelben, langsam kristallisierenden Öls, nach Sublimation farblose Nadeln vom Schmp. 53–54°.

C₁₂H₁₀N₂ (182.2) Ber. C 79.10 H 5.53 N 15.37 Gef. C 79.01 H 5.73 N 15.15

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.90 2-H (1); s 1.50 4-H (1); m 1.55–1.70 10-H (1); m 2.55–2.90 7,8,9-H (3); m 7.10 5,6-H (4).

*5H-Indeno[1.2-*d*]pyrimidin (9a)*: 1.5 g **5a** wurden in 30 ccm Acetonitril gelöst, unter Eiskühlung und Rühren 1.6 g **2a** zugefügt und der Ansatz 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1*n* NaOH versetzt, das abgeschiedene Öl in Benzol aufgenommen und die wäßr. Phase noch 3 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolextrakte wurden nach Trocknen über K₂CO₃ eingedampft und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. bei 110° sublimiert, wobei man 0.3 g (ca. 36%) farblose Nadeln isolierte, die sich durch nochmalige Sublimation und Kristallisation aus *n*-Hexan reinigen ließen; Schmp. 119–120°.

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.65 Gef. C 78.45 H 4.89 N 16.98

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.85 2-H (1); s 1.25 4-H (1); m 1.95 9-H (1); m 2.5 6,7,8-H (3); s 6.22 5-H (2).

*9H-Indeno[2.1-*d*]pyrimidin (10)*: 9.3 g **6** und 4.7 g **2a** in 100 ccm Acetonitril wurden wie vorstehend umgesetzt, wobei bereits bei Raumtemp. Verfärbung eintrat. Die Reinigung durch 2 malige Sublimation ergab 0.22 g (4%) farblose Nadeln vom Schmp. 75.5–76.5° aus *n*-Hexan.

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.65 Gef. C 78.41 H 4.91 N 16.85

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.9 2-H (1); s 1.0 4-H (1); m 2.55 5,6,7,8-H (4); s 6.10 9-H (2).

*Acenaphtho[1.2-*d*]pyrimidin (11)*: In gleicher Weise ergab die Umsetzung von 1.7 g **7** mit 2.0 g **2a** in 40 ccm Acetonitril nach Chromatographie an Kieselgel in Benzol und Sublimation 0.44 g (43%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 151° aus *n*-Hexan.

C₁₄H₈N₂ (204.2) Ber. C 82.35 H 3.95 N 13.72 Gef. C 82.49 H 4.04 N 13.43

¹H-NMR (CDCl₃): s τ 0.8 8-H (1); s 0.9 10-H (1); m 1.6–2.4 1–6-H (6).