

Heterocyclen aus Lactonen, Lactamen und Thiollactonen, XV¹⁾

Zur Reaktion von α -Acyl- und α -Alkoxyäthyliden- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenoliden mit Amidinen, Guanidinen und Hydrazinen

Heinrich Wolfers, Udo Kraatz* und Friedhelm Korte

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee
Eingegangen am 25. September 1972

Mit Amidinen, Guanidinen oder Hydrazinen reagieren die α -Acyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolide **2a, b** nur zu den Enolaten **3a–e**. Dagegen bilden die Enoläther **4a–c** der α -Acylbutenolide mit Amidinen sowie Guanidinen unter Lactonringöffnung 5-Phenacyl- bzw. 5-Acetyl-6-pyrimidone **6a–n** und mit Hydrazinen die entsprechenden 5-Pyrazolone **7a, b**. Von den 6-Pyrimidonderivaten cyclisieren **6l–n** spontan oder bereits unter milden Bedingungen zu den Furo[2,3-*d*]pyrimidinen **8a–c**. Die IR- und NMR-Spektren der erhaltenen Verbindungen werden beschrieben.

Heterocycles from Lactones, Lactams and Thiollactones, XV¹⁾

On the Reaction of α -Acyl- and α -Alkoxyethyliden- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolides with Amidines, Guanidines and Hydrazines

The α -acyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolides **2a, b** react with amidines, guanidines or hydrazines to give only the enolates **3a–e**. The enol ethers **4a–c** of the butenolides **2a, b**, however, react with amidines as well as guanidines to yield 5-phenacyl- or 5-acetyl-6-pyrimidones **6a–n** and with hydrazines to give 5-phenacyl-5-pyrazolones **7a, b**. The thermally instable 6-pyrimidones **6l–n** readily cyclize to the furo[2,3-*d*]pyrimidines **8a–c**. The structures of the compounds are confirmed by their n.m.r. and i.r. spectra.

Wie frühere Arbeiten^{2–6)} gezeigt haben, lassen sich α -Acyllactone mit bifunktionellen Stickstoffbasen wie Hydrazinen, Amidinen oder Harnstoffen in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumalkoholat zu Pyrazolon- bzw. Pyrimidonderivaten umsetzen. Für uns war es nun von Interesse, solche Reaktionen auch mit ungesättigten α -Acyllactonen, den α -Acyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenoliden, analog durchzuführen.

Im Gegensatz zum α -Acetyl- γ -butyrolacton⁷⁾ liegen die α -Acyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -butenolide^{8,9)} **1a, b** ausschließlich in ihrer tautomeren Enolform **2a, b** vor.

¹⁾ XIV. Mitteil.: J. Willenbrock, H. Wamhoff und F. Korte, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ A. Schrage und G. H. Hitchings, J. org. Chemistry **16**, 1153 (1951).

³⁾ H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. **99**, 876, 2962 (1966).

⁴⁾ H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. **100**, 1324 (1967).

⁵⁾ H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. **101**, 772 (1968).

⁶⁾ H. Wamhoff und F. Korte, Synthesis **1972**, 151.

⁷⁾ H. Wamhoff, H. Lander und F. Korte, Liebigs Ann. Chem. **715**, 23 (1968).

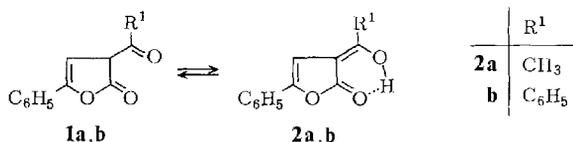
⁸⁾ W. Borsche und A. Fels, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1809 (1906).

⁹⁾ S. Kapf und C. Paal, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1485 (1888).

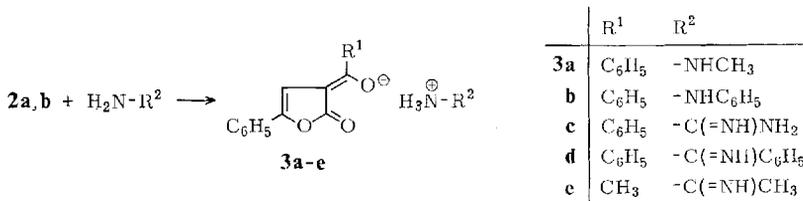
¹⁰⁾ pK_s -Wert für **2a** 5.25 und für **2b** 5.80; gemessen in Aceton/Wasser (90:10) bei 20°.

¹¹⁾ T. Müller, U. Kraatz und F. Korte, Chem. Ber. **106**, 62 (1973).

¹²⁾ T. A. Favorskaya, S. L. Yakimovich und L. N. Ignatyuk, Zh. org. Khim. **7**, 1184 (1971); Chem-Inform **39–272** (1971).

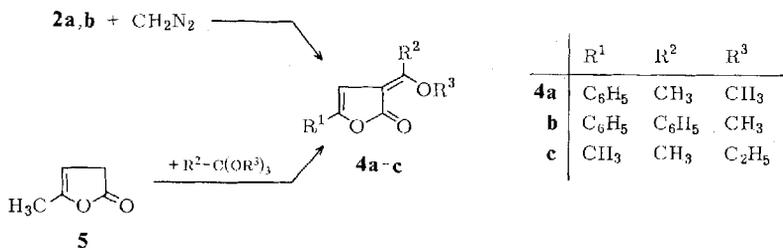


Aus diesem Grunde verhalten sich diese α -Acylbutenolide **2a, b** wie Säuren¹⁰ und reagieren mit Basen wie Amidinen, Guanidinen oder Hydrazinen nur zu den Enolaten **3a–e**.



Die erwartete Enaminbildung und anschließende Lactonringöffnung tritt auch mit einem Überschuß der eingesetzten Base nicht ein. Selbst durch Zugabe von Natriumalkoholat, in Analogie zu früheren Arbeiten, konnte keine Ringöffnung erreicht werden, da sich in diesem Fall die stabilen Natriumenolate von **2a, b** bilden. Aus den Enolaten **3a–e** lassen sich mit Mineralsäuren die Butenolide **2a, b** quantitativ wiedergewinnen. Damit ähneln die α -Acylbutenolide in ihrem Verhalten gegenüber Basen weitgehend den α -Acylisoxazolonen¹¹. Eine derartige Enolatbildung ist mit α -Acyl- γ -butyrolactonen nur unter sehr milden Bedingungen möglich, wobei die gebildeten Enolate jedoch schnell in die entsprechenden Enamine übergehen¹².

Um diese Reaktionsweise zu umgehen, haben wir die enolische OH-Gruppe in **2a, b** alkyliert. Die Darstellung der Enoläther **4a–c** erfolgte dabei nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden. Einmal wurden die Lactone **2a, b** mit Diazomethan in ätherischer Lösung zu **4a, b** umgesetzt, und zum anderen ist das α -unsubstituierte Butenolid **5** in einer Art Esterkondensation fähig, mit Orthoestern direkt den Enoläther **4c** zu bilden. Solche Kondensationen mit Orthoestern sind schon an vergleichbaren Systemen wie Pyrazolonen und Isoxazolonen mit Erfolg durchgeführt worden^{13–16}.



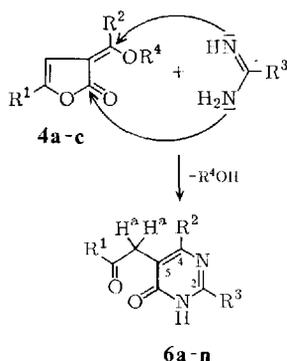
¹³ F. Korte und K. Störiko, Chem. Ber. **94**, 1957 (1961).

¹⁴ Y. S. Rao und R. Filler, Chem. and Ind. **1964**, 280.

¹⁵ E. B. Knott, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1482.

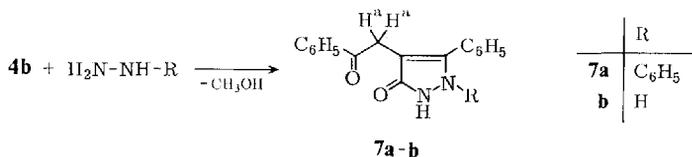
¹⁶ W. Müller, U. Kraatz und F. Korte, Tetrahedron [London], in Vorbereitung.

Mit den Enoläthern **4a–c** reagieren nun Amidine oder Guanidine unter Enaminbildung und gleichzeitiger Lactonringöffnung zu 5-Acetyl- bzw. 5-Phenacyl-6-pyrimidonen¹⁷⁾ **6a–n**.



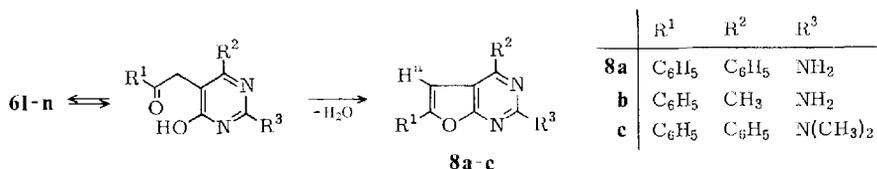
	R ¹	R ²	R ³
6a	CH ₃	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
c	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃ S
e	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
f	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂
k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃ S
l	C ₆ H ₅	CH ₃	NH ₂
m	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂
n	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NH ₂

Entsprechend verlaufen auch die Umsetzungen von **4b** mit Hydrazinen zu den 4-Phenacyl-5-pyrazolonen **7a, b**.



Dagegen setzen sich die Enoläther **4a–c** nicht mehr mit Harnstoffen oder Thioharnstoffen um, deren Basizität offensichtlich zu gering ist. Höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten führen ebenfalls nicht zum Erfolg, da dann bereits die Zersetzung der Enoläther eintritt. Hingegen reagiert *S*-Methylisothioharnstoff wieder mit **4b** und **4c** zu den Pyrimidonen **6k** und **6d**.

Von solchen Pyrimidonen **6a–k** ist bekannt, daß sie unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure intramolekular zu Furo[2,3-*d*]pyrimidinen cyclisieren¹⁷⁾. Phosphoroxichlorid als häufig benutztes Dehydratisierungsmittel¹⁸⁾ führt dagegen unter Substitution zu den 6-Chlorpyrimidinen^{17, 19, 20)}. Bei den 2-aminosubstituierten Pyrimidonen **6l–n** beobachteten wir bereits bei mäßig erhöhter Temperatur und ohne jegliche sauren Kondensationsmittel eine bevorzugte bis spontane Bildung der Furo[2,3-*d*]pyrimidine **8a–c**.



¹⁷⁾ E. Bisagni, J.-P. Marquet und J. Andre-Louisfert, Bull. Soc. chim. France **1969**, 803.

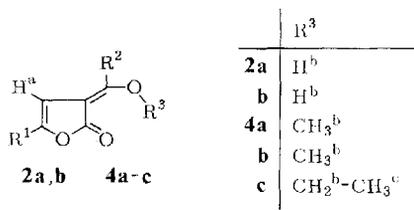
Diese Ringschlußtendenz ist teilweise schon so ausgeprägt, daß das zu **8a** entsprechende 5-Phenacyl-6-pyrimidon **6n** auch unter schonendsten Bedingungen gar nicht mehr gefaßt werden kann. Zu den Furo[2,3-*d*]pyrimidinen **8b, c** konnten die jeweiligen 6-Pyrimidone **6l, m** noch isoliert werden.

Als Grund für die Leichtigkeit des Ringschlusses **6l** → **8a** — **c** nehmen wir eine stärkere Ausbildung der zu **6l** — **n** tautomeren 6-Hydroxypyrimidin-Form an, die hier besonders durch den +M-Effekt der 2-Aminogruppe begünstigt wird. Auch bei ähnlichen Cyclisierungsreaktionen wurden solche elektronischen Substituenteneinflüsse am Pyrimidonring beobachtet²¹⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der enolisiert vorliegenden α -Acylbutenolide **2a, b** erscheint die Lactoncarbonylbande bei 1700 cm^{-1} und liegt damit niedriger als bei den Enoläthern **4a** — **c** und besonders beim α -unsubstituierten Butenolid **5** (1790 cm^{-1}). Im wesentlichen ist dies auf eine Chelatisierung des enolischen Protons mit der Lactoncarbonylgruppe zurückzuführen, wodurch auch die breiten OH-Banden von 2500 — 3400 cm^{-1} verursacht werden. Im NMR-Spektrum erscheint das Resonanzsignal dieses Protons bei niedrigen τ -Werten, in einer sonst für Carbonsäuren typischen Lage. Zu weiteren Daten der Verbindungen **2a, b** und **4a** — **c** siehe Tab. 1.

Tab. 1. Charakteristische IR- und NMR-Daten der Butenolide **2a, b** und **4a** — **c** (IR in CHCl_3 , cm^{-1} ; NMR in CDCl_3 , τ -Werte)



Substanz	IR-Daten			NMR-Daten				
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{aromat.}}$	H^a	R^1	R^2	H^b	H^c
2a	1700	1635	1600	3.7	~ 2.7	7.8	$-0.6^*)$	—
2b	1700	1620	1590	3.4	~ 2.5	~ 2.5	$-1.5^*)$	—
4a	1735	1635	1610	3.1	~ 2.6	7.65	5.85	—
4b	1740/ 1760	1640	1610	3.2	~ 2.5	~ 2.5	5.90	—
4c	1730	1620	—	4.2 ^{**)}	8.0 ^{**)}	7.5	5.9	8.7

^{*)} Mit D_2O austauschbar.

^{**)} Beobachtete Allylkopplung mit $J = 1.7\text{ Hz}$.

Wenig charakteristisch sind die IR- und NMR-Spektren der Enolate **3a** — **e**. Erwartungsgemäß findet man die Lactoncarbonylbande hier zu noch niedrigeren

¹⁸⁾ M. Samimi, U. Kraatz und F. Korte, Tetrahedron Letters [London] **1972**, 3457.

¹⁹⁾ E. Bisagni, J.-P. Marquet und J. Andre-Louisfert, Bull. Soc. chim. France **1972**, 1483.

²⁰⁾ H. Wolfers, Dissertation, Univ. Bonn, voraussichtlich 1973.

²¹⁾ H. Wamhoff und C. Materne, Liebigs Ann. Chem. **754**, 113 (1971).

Wellenzahlen auf 1670 cm^{-1} verschoben, während die NH-Valenzschwingungen der Hydrazinium-, Guanidinium- und Amidiniumkationen die intensiven und breiten Banden von $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ hervorrufen.

Im IR-Spektrum der Pyrimidone **6a–m** erscheint die Carbonylschwingung der Acetylgruppe bei $1695\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ und die der Phenacylgruppe bei 1680 cm^{-1} . Auf Grund der Lactam-Lactim-Tautomerie sowie inter- und intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung sind hier die Carbonylbanden des Pyrimidonringes auf $1635\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ verschoben, bei **6l** sogar in den Bereich der aromatischen Ring-C=C-Schwingungen. So ist im NMR-Spektrum der Pyrimidone auch das NH-Proton nur in einzelnen Fällen zu erkennen und dann auch nur als breites unstrukturiertes Signal bei negativen τ -Werten. Eine NH-Valenzschwingungsbande ist im IR-Spektrum nur sehr schwach bei $3000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ angedeutet. Weitere Daten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Charakteristische IR- und NMR-Daten der 6-Pyrimidone **6a–m** (IR für **6a–c**, **g** und **f** in CHCl_3 sonst KBr, cm^{-1} ; NMR für **6a–c**, **g** und **f** in CDCl_3 sonst in DMSO-D_6 , τ -Werte)

Substanz	IR-Daten		NMR-Daten			
	$\nu_{\text{C}=\text{O}^{\text{a)}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}^{\text{b)}}$	H ^a	R ¹	R ²	R ³
6a	1705	1640	6.38	7.60	7.77	7.77
b	1720	1635	6.33	7.63	7.77	~2.2
c	1710	1640	6.40	7.75	7.80	6.12 ^{c)}
d	1695	1635	6.50	7.55	7.89	7.92
e	1675	1635	5.73	~2.3	7.75	~2.3
f	1680	1640	5.80	~2.3	7.75	7.68
g	1680	1640	5.85	~2.3	~2.7	7.70
h	1680	1635	5.75	~2.3	~2.6	~2.6
i	1680	1640	5.85	~2.3	~2.6	6.20 ^{c)}
k	1675	1640	5.93	~2.3	~2.6	7.50
l	1645	1600	6.62	~2.5	~7.50	3.30 ^{d)}
m	1680	1620	6.07	~2.3	~2.7	6.97

a) Acetyl- bzw. Phenacylcarbonyl.

b) 6-Pyrimidoncarbonyl.

c) Aromatenprotonen der Benzylgruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ - bei τ 2.80.

d) Mit D_2O austauschbar.

Ähnliche Verhältnisse der Wasserstoffbrückenbindung findet man auch bei den Pyrazolonen **7a, b** wieder, die offensichtlich ganz in der tautomeren 5-Hydroxyform vorliegen. Hier fällt sogar die Bande der Phenacylcarbonylgruppe mit der der aromatischen C=C-Schwingung zusammen, während man für die NH- und OH-Valenzschwingungen eine breite Bande von $2400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ findet. Dem Pyrazolongerüst ordnen wir die Bande bei 1560 cm^{-1} zu. Wie bei den Pyrimidonen **6a–m** erhält man im NMR-Spektrum auch hier für die NH- bzw. OH-Protonen keine erkennbaren Resonanzsignale. Weitere Daten sind in Tab. 3 enthalten.

Bei den Furo[2,3-*d*]pyrimidinen **8a, b** erhält man im IR-Spektrum für die Amino-Gruppe zwei NH-Valenzschwingungsbanden bei 3500 cm^{-1} , die natürlich bei **8c**

fehlen. Die aromatischen C=C- und Pyrimidin-Gerüstschwingungen erscheinen überlagert als praktisch einheitliche Bande bei 1600 cm^{-1} . Weitere Daten sind in Tab. 4 enthalten.

Tab. 3. Charakteristische IR- und NMR-Daten der Pyrazolone **7a, b**
(IR in KBr, cm^{-1} ; NMR in DMSO- D_6 , τ -Werte)

Substanz	IR-Daten		Haromat.	NMR-Daten	
	$\nu_{\text{OH/NH}}$	$\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{aromat.}}$		H ^a	R
7a	3400—2400	1595	~2.6	6.10	2.9
b	3300—2500	1590	~2.7	6.03	-0.5*)

*) Mit D_2O austauschbar.

Tab. 4. Charakteristische IR- und NMR-Daten der Furo[2,3-*d*]pyrimidine **8a—c**
(IR in CHCl_3 , cm^{-1} ; NMR in CDCl_3 , τ -Werte)

Substanz	IR-Daten			NMR-Daten		
	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	H ^a	R ¹	R ²	R ³
8a	3525/3410	1605	3.00	~2.3	~2.3	4.58*)
b	3500/3380	1610	3.25	~2.5	7.47	4.70*)
c	-	1610	2.98	~2.3	~2.3	6.73

*) Mit D_2O austauschbar.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren (KBr bzw. CHCl_3 -Lösung) wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 237 bzw. 221 (mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit), die NMR-Spektren (CDCl_3 bzw. DMSO- D_6 , $\tau = 10$ für TMS) mit dem Varian-A-60-Spektrometer gemessen. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach/Engelskirchen.

Allgemeine Darstellung der Enolate 3a—d: 10 mmol Guanidin-, Hydrazin- oder Amidinhydrochlorid werden in Äthanol. Lösung zur Freisetzung der Base mit einer äquiv. Menge Natriumäthylat versetzt. Die vom Natriumchlorid abfiltrierte Lösung wird zu 10 mmol α -Acylbutenolid **2h**⁹⁾ gegeben, worauf die Enolate ausfallen. Man läßt noch einige Stunden rühren, filtriert ab und wäscht mehrfach mit Äthanol. Die Ausbeuten betragen durchweg 90—95%.

Acetamidinium-3-(äthyliden-1-olat)-5-phenyl-2(3H)-furanon (3e) erhält man bei obiger Arbeitsweise aus dem α -Acetylbutenolid **2a** mit Acetamidin. Schmp. 198° (Zers.).

$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3$ (260.3) Ber. C 64.60 H 6.20 Gef. C 64.50 H 6.33

3-(1-Methoxyäthyliden)-5-phenyl-2(3H)-furanon (4a) und 3-(α -Methoxybenzyliden)-5-phenyl-2(3H)-furanon (4b): Zu einer Suspension der α -Acylbutenolide **2a** bzw. **2b** in Äther tropft man bei -10° soviel ätherische Diazomethanlösung, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhört und die Substanz vollständig gelöst ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Petroläther ($90/110^\circ$) umkristallisiert.

3-(1-Äthoxyäthyliden)-5-methyl-2(3H)-furanon (4c): 1 mol α -Angelicalacton werden mit 2 mol Orthoessigsäure-triäthylester 72 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren der Nebenprodukte und des überschüss. Orthoesters i. Wasserstrahlvak. wird der Rückstand

Tab. 5. Dargestellte Enolate **3a–d**

-3-(benzyliden- α -olat)- 5-phenyl-2(3 <i>H</i>)-furanon	Schmp.* ¹	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	
Methylhydrazinium- 3a	133°	CH ₇ N ₂]C ₁₇ H ₁₁ O ₃ (310.3)	Ber. 69.66	5.85
			Gef. 69.85	5.96
Phenylhydrazinium- 3b	126°	C ₆ H ₉ N ₂]C ₁₇ H ₁₁ O ₃ (372.4)	Ber. 74.17	5.41
			Gef. 74.04	5.42
Guanidinium- 3c	215–218°	CH ₆ N ₃]C ₁₇ H ₁₁ O ₃ (323.2)	Ber. 66.86	5.30
			Gef. 66.71	5.38
Benzamidinium- 3d	207°	C ₇ H ₉ N ₂]C ₁₇ H ₁₁ O ₃ (384.4)	Ber. 74.98	5.24
			Gef. 74.92	5.05

*) Unter Zersetzung.

Tab. 6. Dargestellte Enoläther **4a, b**

Substanz	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	
4a	40	102°	C ₁₃ H ₁₂ O ₃ (216.2)	Ber. 72.21	5.59
				Gef. 72.10	5.71
4b	95	83–84°	C ₁₈ H ₁₄ O ₃ (278.3)	Ber. 77.68	5.07
				Gef. 77.54	5.07

an der Ölpumpe fraktioniert. Ausb. 70%. Sdp._{0,7} 112–115°, Schmp. 68°. Da zersetzlich, muß die Substanz sofort weiterverarbeitet werden; eine passende Analyse konnte nicht erhalten werden.

Allgemeine Herstellungsvorschrift der 6-Pyrimidone (6a–m): Zu einer Lösung von 20 mmol Natriumäthylat in absol. Äthanol wird eine äquiv. Menge Amidin- oder *S*-Methylisothioharnstoff-hydrochlorid gegeben. Nach einstdg. Rühren wird das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung der freien Base langsam zu einer äthanol. Lösung des Enoläthers **4a–c** getropft. Man läßt dann 2 d unter Rückfluß sieden und danach abkühlen, wobei das Produkt schon ausfällt. Die Kristalle werden abgenutscht, mit wenig Äthanol gewaschen und anschließend aus Äthanol oder Benzol umkristallisiert.

*2-Amino-4-methyl-5-phenacyl-6-pyrimidon (61) und 2-Amino-4-methyl-6-phenylfuro[2,3-*d*]pyrimidin (8b):* 10 mmol (1.0 g) Guanidin-hydrochlorid werden mit einer äquiv. Menge Natriumäthylat in absol. Äthanol 1 h gerührt. Zu der filtrierten Lösung gibt man bei 0° 10 mmol (2.2 g) **4a**, rührt 2 h bei Raumtemperatur und läßt dann in der Tiefkühltruhe (–30°) abkühlen. Dabei kristallisiert **61** aus, das abfiltriert und mit wenig Äthanol gewaschen wird. Ausb. 240 mg (10%). Das Rohprodukt muß spektroskopisch identifiziert werden, da beim Versuch, **61** aus Äthanol umzukristallisieren, bereits Cyclisierung zu **8b** eintritt.

Das Filtrat von **61** wird eingeeengt, wobei sich **8b** kristallin abscheidet. Die Kristalle werden aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (22%), Schmp. 181°.

C₁₃H₁₁N₃O (225.2) Ber. C 69.32 H 4.92 Gef. C 69.27 H 4.97

*2-Dimethylamino-4-phenyl-5-phenacyl-6-pyrimidon (6m) und 2-Dimethylamino-4,6-diphenylfuro[2,3-*d*]pyrimidin (8c):* Zu einer Lösung von 10 mmol (1.25 g) *N,N*-Dimethylguanidin-hydrochlorid in Äthanol wird eine äquiv. Menge Natriumäthylat gegeben. Nach 1 stdg. Rühren filtriert man das ausgefallene Natriumchlorid ab und gibt das Filtrat zu einer Lösung von 10 mmol (2.8 g) **4b**. Nach 2 h werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und vorsichtig aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (36%) **6m**. Schmp. 268°.

C₂₀H₁₉N₃O₂ (333.4) Ber. C 72.05 H 5.74 Gef. C 71.91 H 5.65

Tab. 7. Dargestellte 6-Pyrimidone **6a**–**k**

-6-pyrimidon		% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
					C	H
5-Acetyl-2,3-dimethyl-	6a	22	202°	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ (180.2)	Ber. 59.98 Gef. 59.76	6.71 6.85
5-Acetyl-4-methyl-2-phenyl-	6b	40	227°	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ (242.3)	Ber. 69.40 Gef. 69.27	5.88 5.89
5-Acetyl-2-benzyl-4-methyl-	6c	22	211°	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ (256.3)	Ber. 70.29 Gef. 70.14	6.29 6.18
5-Acetyl-4-methyl-2-methylthio-	6d	14	206°	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (212.2)	Ber. 50.94 Gef. 50.83	5.70 5.63
4-Methyl-5-phenacyl-2-phenyl-	6e	46	270°	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ (304.3)	Ber. 74.98 Gef. 74.80	5.30 5.33
2,4-Dimethyl-5-phenacyl-	6f	12	214°	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ (242.3)	Ber. 69.40 Gef. 69.22	5.83 5.97
2-Methyl-5-phenacyl-4-phenyl-	6g	23	195°	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ (304.3)	Ber. 74.98 Gef. 74.85	5.30 5.38
5-Phenacyl-2,4-diphenyl-	6h	38	264°	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (366.4)	Ber. 78.67 Gef. 78.55	4.95 5.11
2-Benzyl-5-phenacyl-4-phenyl-	6i	29	211°	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ (380.4)	Ber. 78.92 Gef. 78.80	5.30 5.28
2-Methylthio-5-phenacyl-4-phenyl-	6k	15	218°	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (336.3)	Ber. 67.85 Gef. 67.75	4.80 4.74

Aus dem Filtrat von **6m** erhält man nach dem Einengen **8c**, das aus Benzol umkristallisiert wird: gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 166°, Ausb. 9% (285 mg).

C₂₀H₁₇N₃O (315.4) Ber. C 76.17 H 5.43 Gef. C 75.95 H 5.34

2-Amino-4,6-diphenylfuro[2,3-d]pyrimidin (8a): Wie vorherstehend bei **8c**, nur mit Guanidin-hydrochlorid als Base. Das entstehende **8a** liefert aus Äthanol 800 mg (28%) feine gelbe Nadeln vom Schmp. 170–171°.

C₁₈H₁₃N₃O (287.3) Ber. C 75.24 H 4.56 Gef. C 75.09 H 4.70

Allgemeine Darstellung der 5-Pyrazolone 7a, b: 2.8 g (10 mmol) **4b** werden in absol. Äthanol mit der äquiv. Menge Hydrazin 48 h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt das Pyrazolon aus und wird anschließend aus Eisessig umkristallisiert.

Tab. 8. Dargestellte 5-Pyrazolone **7a, b**

-5-pyrazolon		% Ausb.	Schmp.*)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
					C	H
4-Phenacyl-2,3-diphenyl-	7a	37	200°	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ (354.4)	Ber. 77.95 Gef. 77.86	5.12 5.33
4-Phenacyl-3-phenyl-	7b	30	223°	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ (278.3)	Ber. 73.36 Gef. 73.33	5.07 4.97

*) Unter Zers.