

Imidester und ihre Reaktionen, 3<sup>1)</sup>

## Umsetzungen von 2-Azetidinonen mit Imidestern

Dieter Bormann

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius und Brüning,  
D-6230 Frankfurt/M. 80, Postfach 800320

Eingegangen am 13. August 1973

2-Azetidinone reagieren je nach Art der Substituenten mit Imidestern beim Erwärmen zu Tetrahydro-4-pyrimidinonen bzw. Dihydro-4-pyrimidinonen. Der Einfluß der Substituenten wird erläutert.

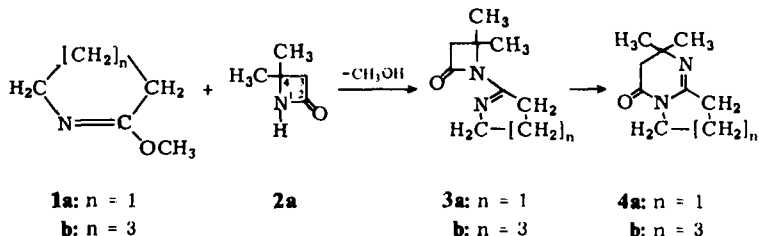
Imidic Esters and their Reactions, 3<sup>1)</sup>

### Reactions of 2-Azetidinones with Imidic Esters

Depending on the substituents, 2-azetidinones react with imidic esters on heating to give tetrahydro-4-pyrimidinones or dihydro-4-pyrimidinones. The influence of the substituents is discussed.

Bei der Umsetzung von Lactimäthern wie  $\gamma$ -Butyrolactimäther **1a** oder  $\epsilon$ -Caprolactimäther **1b** mit 4,4-Dimethyl-2-azetidinon (**2a**) entsteht unter Alkoholabspaltung 1-(1-Pyrrolin-2-yl)-2-azetidinon **3a** bzw. 1-(4,5,6,7-Tetrahydro-3H-2-azepinyl)-2-azetidinon **3b**.

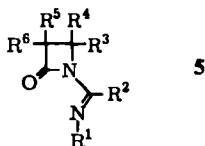
Beim Erwärmen oder bei Zusatz von Basen erfolgt eine irreversible Umlagerung, bei der der 2-Azetidinon-Ring geöffnet wird. Dabei entsteht aus **3a** Hexahydropyrrolo-[1,2-*a*]pyrimidin-4-on **4a** und aus **3b** Octahydropyrimido[1,2-*a*]azepin-4-on **4b**<sup>1)</sup>.



Die an der Umlagerung beteiligte Gruppierung ist ein Azavinylazetidinon **5**. **5** trägt die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  aus dem Imidester und die Reste  $\text{R}^3$  bis  $\text{R}^6$  aus dem 2-Azetidinon. Nun sind 2-Azetidinone nach der Reaktion von Graf<sup>2)</sup> aus *N*-Chlor-sulfonylisocyanat und Olefinen in großer Vielfalt leicht zugänglich geworden, so daß andererseits durch die Umsetzung mit Lactimäthern auch eine Vielzahl von 4-Pyrimidinon-Derivaten herstellbar ist.

<sup>1)</sup> 2. Mitteil.: D. Bormann, Chem. Ber. 103, 1797 (1970).

<sup>2)</sup> R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1957).



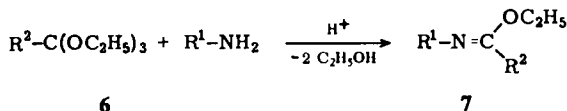
In der folgenden Arbeit sollen Untersuchungen über den Einfluß der 6 Substituenten auf den Reaktionsablauf der Kondensation und der Umlagerung mitgeteilt werden.

### A. Die Imidester-Komponente

Bei der Reaktion der Lactimäther **1a, b** mit 2-Azetidinonen sind die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  des Imidesters cyclisch miteinander verbunden. Die Endprodukte der Umlagerung sind bicyclische Verbindungen wie **4a, b**.

Neben den Lactimäthern sind verschiedene Imidester bekannt, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  nicht miteinander verbunden sind.

Alkylamine, Aniline und andere primäre Amine lassen sich besonders leicht mit Orthoestern **6** unter Alkoholabspaltung in Imidester des Typs **7** überführen<sup>3,4)</sup>.



Andererseits liefern Nitrile bei der Reaktion mit Äthanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff Imidester-hydrochloride, die sich mit Basen in Imidester überführen lassen<sup>5)</sup>.

Erhitzt man Imidester **7** mit 2-Azetidinonen **2**, so erhält man unter Äthanolabspaltung die erwarteten Azavinyl-2-azetidinone **5**. Dabei fällt auf, daß die Reaktion unter wesentlich schärferen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden muß als im Fall der Umsetzung mit Lactimäthern **1a, b**.

Mit 4,4-Dimethyl-2-azetidinon (**2a**) und den Imidestern **7a–e** erhält man die 2-Azetidinon-Derivate **5a–e**. 2-Azetidinon-Derivate wie **5a–e** sind als stabile Zwischenprodukte bei der Umsetzung von Imidestern mit 4,4-di-, 3,4,4-tri- oder tetrasubstituierten 2-Azetidinonen isolierbar (vgl. Lit.<sup>1)</sup>). Beim Erhitzen auf 200–220°C oder in Gegenwart von Basen gehen **5a–e** in die entsprechenden Tetrahydro-4-pyrimidinone **8a–e** über.

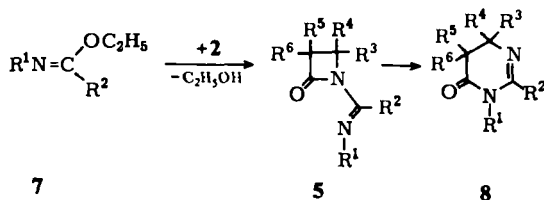
Setzt man dagegen 4-monosubstituierte oder 3,4-disubstituierte Azetidinone **2b–d** mit Imidestern **7a** um, so erhält man bereits unter den Kondensationsbedingungen neben den Azetidinonderivaten **5g–i** die umgelagerten Tetrahydro-4-pyrimidinone **8g–i**. Durch längeres Erhitzen auf 130–150°C oder durch Zusatz von Basen erhält man einheitliche Produkte **8g–i**.

<sup>3)</sup> L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **287**, 362 (1895).

<sup>4)</sup> E. C. Taylor und W. A. Ehrhart, J. Org. Chem. **28**, 1108 (1963).

<sup>5)</sup> H. Henecka und P. Kurtz, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 8, S. 697ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

Besonders drastische Reaktionsbedingungen erfordert die Umsetzung des Imidesters **7f** mit 4,4-Dimethyl-2-azetidinon (**2a**). Jedoch läßt sich auch in diesem Fall das Kondensationsprodukt **5f** in das Tetrahydro-4-pyrimidinon **8f** umlagern.



7	5,8	R <sup>1</sup> Imidesterteil	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> R <sup>5</sup> R <sup>6</sup> Azetidinonteil				2
a	a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	a
b	b	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	a
c	c	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	a
d	d	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	a
e	e	2-Pyridyl	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	a
f	f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	a
a	g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	b
a	h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	c
a	i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	d
g	k	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	b

Die Konstitutionen der Produkte **5** und **8** lassen sich durch IR- und NMR-Spektren beweisen (Tab. 1 und 2).

Tab. 1. IR-Frequenzen (cm<sup>-1</sup>) der Produkte **5a, b** im Vergleich zu **8a, b**

	C—O	C=N		C=O	C=N
<b>5a</b>	1770	1645	<b>8a</b>	1709	1653
<b>5b</b>	1776	1647	<b>8b</b>	1704	1642

Tab. 2. NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> (δ-Werte in ppm)

	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C	CH <sub>2</sub>	—CH=	Aromaten
<b>5a</b>	1.72 (s)	2.95 (s)	8.18	7.2 m, 5H
<b>5b</b>	1.70	2.95	8.12	7.0 (d, 2H), 7.28 (d, 2H)
<b>8a</b>	1.35	2.61	7.4	7.4 (m, 5 + 1H)
<b>8b</b>	1.33	2.58	7.29	7.19 (d, 2H), 7.40 (d, 2H)

Nach diesen Untersuchungen steht fest, daß der Einfluß der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> der Imidester-Komponente auf die Reaktion mit 2-Azetidinonen und die Umlagerung zu 4-Pyrimidinonen nicht wesentlich ist. Die cyclischen Lactimäther **1a, b** reagieren

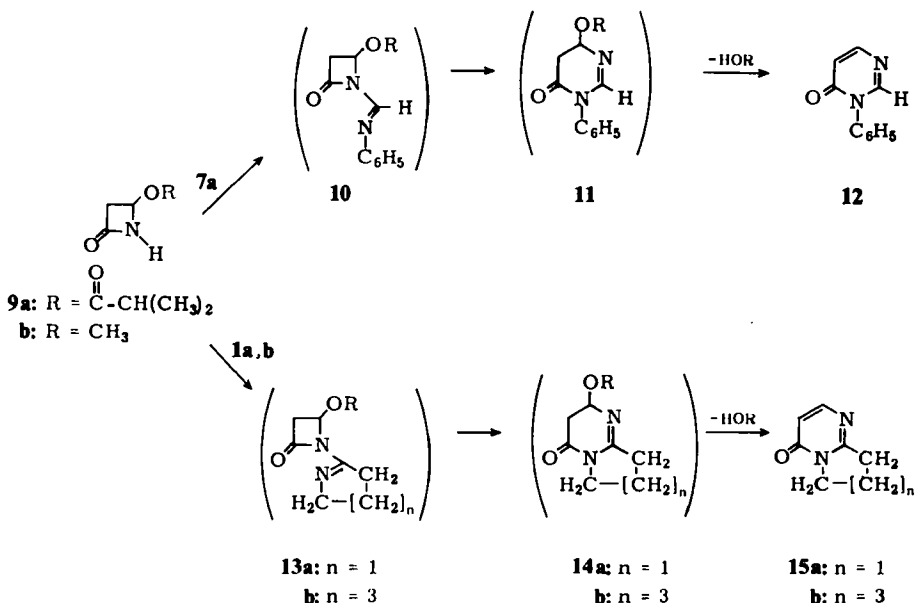
schneller als die offenen Imidester **7** mit 2-Azetidinonen. Die entsprechenden Kondensationsprodukte **3a, b** lagern leichter um als die Azavinylazetidinone **5**. Prinzipiell reagieren beide Substanzklassen gleich.

## B. Substituenten im 2-Azetidinon Ring

Die Substituenten des 2-Azetidinon-Teils haben einen größeren Einfluß auf den Reaktionsablauf. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Leichtigkeit der Umlagerung der Azavinylazetidinone **5** in die Tetrahydro-4-pyrimidinone **8** durch die Substituenten beeinflußt wird (vgl. auch Lit.<sup>1)</sup>).

Eine Besonderheit beobachtet man bei der Umsetzung von 2-Azetidinonen, die in 4-Stellung einen Substituenten tragen, der leicht nucleophil ausgetauscht werden kann. Ausgangsprodukte für diese Umsetzungen sind z. B. 4-Isobutyryloxy-2-azetidinon (**9a**) und das daraus herstellbare 4-Methoxy-2-azetidinon (**9b**)<sup>6)</sup>.

Bei der Umsetzung von **9a, b** mit Imidestern z. B. **7a** oder Lactimäthern **1a, b** erhält man weder die Azetidinonderivate **10** bzw. **13** noch die umgelagerten Tetrahydro-4-pyrimidinone **11, 14** mit einem nucleophil austauschbaren Rest in 2-Stellung. Statt dessen isoliert man Dihydro-4-pyrimidinone **12** bzw. **15**, die aus **11, 14** unter Abspaltung von Isobuttersäure bzw. Methanol entstanden sind. Die Konstitutionen der Dihydroverbindungen lassen sich durch Analyse, IR- und NMR-Spektren beweisen.



Die Bildung der Dihydro-4-pyrimidinone **12, 15** erfolgt überraschend leicht und in stark exothermer Reaktion; dieses beachtlich mesomeriestabilisierte System ist zweifellos wesentlich energieärmer als die durch einen Acetatrest in 2-Stellung substituierten Tetrahydro-4-pyrimidinone.

<sup>6)</sup> K. Clauß, D. Grimm und G. Prossel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

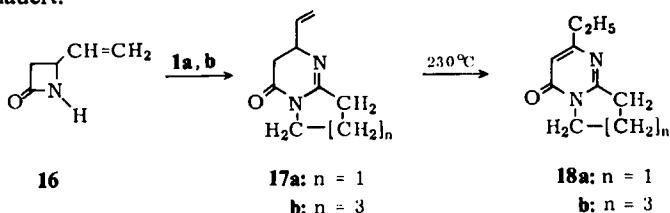
Eine Überprüfung der Aussage erlaubt die Untersuchung der Reaktionsprodukte aus 4-Vinyl-2-azetidinon (**16**) mit  $\gamma$ -Butyrolactimäther (**1a**) bzw.  $\epsilon$ -Caprolactimäther (**1b**).

Bei der Umsetzung entstehen unter milden Bedingungen 2-Vinyltetrahydro-4-pyrimidinon-Derivate **17a, b**<sup>1)</sup>. Erhitzt man die beiden 2-Vinylverbindungen **17a, b** auf 230°C, so beobachtet man eine Isomerisierung, die sich spektroskopisch verfolgen und nachweisen läßt. Im IR-Spektrum (Tab. 3) werden 2 Banden sichtbar, die in den Dihydropyrimidinderivaten **12, 15** besonders auffallen.

Tab. 3. IR-Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der bicyclischen Produkte **17, 18** im Vergleich zu **15**

	C=O	C=N/C=C		C=O	C=N/C=C	
<b>17a</b>	1709 (s)	1695	<b>18a</b>	1681	1603	1553
<b>17b</b>	1695	1658	<b>18b</b>	1681	1603	1553
			<b>15b</b>	1681	1587	1527

Besonders eindrucksvoll ist die Veränderung im NMR-Spektrum. Die komplizierten Spektren der 2-Vinylverbindungen **17a, b** gehen in leicht interpretierbare Spektren der isomeren Verbindungen über, in denen eine Äthylgruppe und das Auftreten eines Signals für 1 Vinylproton (**18a** bei  $\delta$  6.05 ppm, **18b** bei  $\delta$  6.16 ppm) auffallen. Die beiden Signale beweisen, daß sich beim Erhitzen der 2-Vinyltetrahydro-4-pyrimidinone **17a, b** die thermodynamisch stabilen 2-Äthylidihydro-4-pyrimidinone **18a, b** gebildet haben. Damit wird die besondere Stabilität der Dihydro-4-pyrimidinone **12, 15** und **18** untermauert.



## Ergebnis

Die Untersuchungen zeigen, daß bei der Umsetzung von Imidestern mit 2-Azetidinonen je nach Wahl der Substituenten der 2-Azetidinone Tetrahydro-4-pyrimidinone **4, 8, 17** oder auch Dihydro-4-pyrimidinone **12, 15, 18** zugänglich sind. Je nach Wahl der Imidester erhält man monocyclische oder bicyclische Verbindungen.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert. Die Siedepunkte wurden in normalen Destillationen ermittelt und sind ebenfalls unkorrigiert. Die Substanzen wurden zur Analyse i. Hochvak. getrocknet.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 137 in Methylenechlorid, die NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung mit einem Varian A-60-Gerät aufgenommen, mit TMS als innerem Standard.

**4,4-Dimethyl-1-(phenyliminomethyl)-2-azetidion (5a):** Eine Mischung von 149.2 g (1.0 mol) *N*-Phenylformimidsäure-äthylester (hergestellt aus Anilin und Orthoameisensäure-triäthylester<sup>3)</sup>) und 99 g (1.0 mol) 4,4-Dimethyl-2-azetidion (**2a**) wird unter Stickstoff 20 h bei 80°C und anschließend 1 h bei 150°C gerührt, wobei über einen Kolonnenkopf das entstehende Äthanol kontinuierlich herausdestilliert. Nach Ende der Reaktionszeit werden alle niedrigsiedenden Anteile i. Hochvak. herausdestilliert; der Rückstand liefert aus Diisopropyläther 120.9 g (60%) **5a** als farblose Kristalle vom Schmp. 63–64°C. IR: s. Tab. 1. – NMR: s. Tab. 2.

$C_{12}H_{14}N_2O$  (202.3) Ber. C 71.25 H 6.98 N 13.85 Gef. C 71.4 H 7.0 N 13.9

**1-(4-Chlorphenyliminomethyl)-4,4-dimethyl-2-azetidion (5b):** Zur Mischung aus 63.5 g (0.5 mol) 4-Chloranilin, 49.5 g (0.5 mol) 4,4-Dimethyl-2-azetidion (**2a**) und 100 g Orthoameisensäure-triäthylester gibt man 2 ml einer gesättigten äthanol. Salzsäure und erwärmt 4 h auf 150°C, wobei 86 ml Äthanol über einen Kolonnenkopf abdestillieren. Das beim Abkühlen erhaltene Rohkristallisat liefert aus Hexan 80.2 g (68%) **5b** als farblose Kristalle vom Schmp. 107–108°C.

IR: s. Tab. 1. – NMR: s. Tab. 2.

$C_{12}H_{13}ClN_2O$  (236.7) Ber. C 60.98 H 5.54 Cl 14.98 N 11.83  
Gef. C 60.7 H 5.4 Cl 15.1 N 12.1

**6,6-Dimethyl-3-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-4-pyrimidinon (8a):** Eine Lösung von 20.8 g (0.1 mol) **5a** in 70 ml Methylenchlorid wird bei Raumtemp. mit 4.0 g (0.1 mol) pulverisiertem NaOH versetzt und gerührt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich, kocht einige Zeit unter Rückfluß, wobei alles NaOH in Lösung geht, und wird nach 2 h mit viel Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand liefert aus Diisopropyläther 14.8 g (71.2%) **8a**, farblose Kristalle vom Schmp. 62–63°C.

IR: s. Tab. 1. – NMR: s. Tab. 2.

$C_{12}H_{14}N_2O$  (202.3) Ber. C 71.25 H 6.98 N 13.85 Gef. C 71.2 H 7.1 N 14.2

**3-(4-Chlorphenyl)-6,6-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-4-pyrimidinon (8b):** Eine Lösung von 23.7 g (0.1 mol) **5b** in 150 ml Methylenchlorid wird mit 1 ml einer 5 M Natriummethylatlösung in Methanol versetzt. Die Mischung färbt sich momentan hellgelb und erwärmt sich. Nach 2 h wird mit 100 ml Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet ( $Na_2SO_4$ ), eingengt, und das zurückbleibende Öl aus Diisopropyläther umkristallisiert. Es entstehen 19.5 g (82%) **8b**, farblose Kristalle vom Schmp. 109–110°C.

IR: s. Tab. 1. – NMR: s. Tab. 2.

$C_{12}H_{13}ClN_2O$  (236.7) Ber. C 60.98 H 5.54 Cl 14.98 N 11.83  
Gef. C 60.9 H 5.5 Cl 15.2 N 12.0

Das gleiche Produkt erhält man ohne Isolierung der Zwischenstufe **5b**, wenn man eine Mischung aus 184 g (1.0 mol) *N*-(4-Chlorphenyl)formimidsäure-äthylester und 99 g (1.0 mol) 4,4-Dimethyl-2-azetidion (**2a**) unter Stickstoff 16 h bei 160–180°C rührt. Es destillieren 44 ml Äthanol heraus, und man isoliert 154.0 g (65%) **8b**, nach Schmp. 109–110°C, IR- und NMR-Spektren mit der Probe aus der zweistufigen Umsetzung identisch.

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Tetrahydro-4-pyrimidinonen **8** (Tab. 4)

**Variante A:** Eine Mischung aus 0.3 mol Orthoester, 0.2 mol 2-Azetidinon und 0.5 ml gesättigter äthanol. Salzsäure wird innerhalb von 60 min unter Erwärmen auf 150°C mit 0.25 mol primärem Amin umgesetzt. Das freiwerdende Äthanol wird über einen Kolonnenkopf abdestilliert. Nach 5 h bei 150°C wird i. Vak. destilliert. Das hochsiedende Reaktionsprodukt besteht je nach Substitutionsgrad des Azetidions fast ausschließlich aus Azavinylazetidion-Derivat **5**. Die Umlagerung zum Tetrahydro-4-pyrimidinon erfolgt analog den Darstellungen der Präparate **8a, b**.

*Variante B:* Eine Mischung aus 0.3 mol Imidester und 0.2 mol 2-Azetidinon wird 8 h bei 150–160°C gerührt und das freiwerdende Äthanol herausdestilliert. Anschließend werden i. Hochvak. die niedrigsiedenden Bestandteile entfernt und der Rückstand zu Tetrahydro-4-pyrimidinonen umgelagert (vgl. **8a, b**).

Bei *N*-Phenylacetimidssäureester muß die Reaktionstemperatur auf 220°C gesteigert werden (**8f**). Die Umlagerung muß mit Natriummethylat durchgeführt werden (analog **8b**).

Tab. 4. Tetrahydro-4-pyrimidinone **8c–k**

8	-3,4,5,6-tetrahydro-4-pyrimidinon	Verfahren (% Ausb.)	Schmp./Umkrist. Sdp.°C/Torr	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
					C	H	N
c	3-Butyl-6,6-dimethyl-	A (70)	122/10	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (182.3)	Ber. 65.89 Gef. 65.9	9.95 9.8	15.37 15.0
d	3-Cyclohexyl-6,6-dimethyl-	A (42)	108–109/ Diisopropyläther	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (208.3)	Ber. 69.19 Gef. 69.0	9.68 9.6	13.45 13.4
e	6,6-Dimethyl-3-(2-pyridyl)-	B (53)	39–40/ Diisopropyläther	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (203.2)	Ber. 65.02 Gef. 64.7	6.45 6.6	20.67 20.2
f	2,6,6-Trime-thyl-3-phenyl-	B (52)	83–84/ Cyclohexan	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (216.3)	Ber. 72.19 Gef. 71.9	7.46 7.4	12.95 13.1
g	6-Methyl-3-phenyl-	B (55)	70–71/ Diisopropyläther	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (188.2)	Ber. 70.21 Gef. 70.0	6.43 6.4	14.88 14.8
h	3,6-Diphenyl-	B (25)	150–152/ Essigester	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (250.3)	Ber. 76.78 Gef. 76.9	5.63 5.5	11.19 11.1
	<i>trans</i> -5,6-Di-methyl-3-phenyl-	B (62)	67–68/ Cyclohexan	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (202.3)	Ber. 71.25 Gef. 71.3	6.98 6.9	13.85 14.0
k	6-Methyl-2-phenyl-	B (55)	131–132/ Diisopropyläther	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (188.2)	Ber. 70.21 Gef. 70.4	6.43 6.6	14.88 14.7

*3-Phenyl-3,4-dihydro-4-pyrimidinon (12):* 15.7 g (0.1 mol) 4-Isobutyryloxy-2-azetidion (**9a**) werden mit 16.0 g (0.107 mol) *N*-Phenylformimidssäure-äthylester (**7a**) unter Rühren auf ca. 120°C erhitzt. Bei Erreichen dieser Temperatur setzt eine stark exotherme Reaktion ein, nach deren Ende die Reaktionsmischung weitere 20 min auf 120°C gehalten wird. Anschließend werden die niedrigsiedenden Bestandteile i. Hochvak. herausdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausb. 12.7 g (74%) **12** als farblose Kristalle vom Schmp. 144–145°C.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (172.2) Ber. C 69.75 H 4.68 N 16.27 Gef. C 69.8 H 4.5 N 16.2

*4,6,7,8-Tetrahydropyrrolo[1,2-a]pyrimidin-4-on (15a):* 3.1 g (20 mmol) 4-Isobutyryloxy-2-azetidion (**9a**) und 3.0 g (30 mmol)  $\gamma$ -Butyrolactimäther (**1a**) werden 1 h auf 120°C erhitzt, anschließend i. Vak. die niedrigsiedenden Anteile abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 2.32 g (85%) **15a** als farblose Kristalle vom Schmp. 101°C.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (136.1) Ber. C 61.78 H 5.93 N 20.59 Gef. C 61.5 H 5.9 N 20.5

*4,6,7,8,9,10-Hexahydropyrimido[1,2-a]azepin-4-on (15b):* 13 g (0.13 mol) 4-Methoxy-2-azetidion (**9b**) werden mit 24.1 g (0.19 mol)  $\epsilon$ -Caprolactimäther (**1b**) 8 h auf 120–130°C erhitzt, wobei 8.7 ml Methanol herausdestillieren. Nach Ende der Reaktionszeit werden die niedrigsiedenden Bestandteile i. Vak. herausdestilliert. Der Rückstand liefert aus Diisopropyläther 15.3 g (71.7%) **15b** als farblose Nadeln vom Schmp. 66–67°C.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06 Gef. C 65.6 H 7.4 N 16.8

2-Äthyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo[1,2-a]pyrimidin-4-on (**18a**): 55 g (0.33 mol) 2-Vinyl-2,3,4,6,7,8-hexahydropyrrolo[1,2-a]pyrimidin-4-on (**17a**) (hergestellt aus 4-Vinyl-2-azetidinon (**16**) und Butyrolactimäther (**1a**)) werden unter Stickstoff 1 1/2 h bei 230°C gerührt und anschließend destilliert. Bei 111°C/0.2 Torr gehen 47.0 g (85.5%) **18a** über.

IR: s. Tab. 3. — NMR: 1.21 (t, 3H); 2.3 (m, 2H); 2.53 (q, 2H); 3.13 (t, 2H); 4.11 (t, 2H); 6.05 (s, 1H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06 Gef. C 65.8 H 7.3 N 17.2

2-Äthyl-4,6,7,8,9,10-hexahydropyrimido[1,2-a]azepin-4-on (**18b**): 57 g (0.3 mol) 2-Vinyl-2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido[1,2-a]azepin-4-on (**17b**)<sup>1)</sup> werden unter Stickstoff 3 h auf 230°C erhitzt und anschließend destilliert. Bei 128–129°C/0.8 Torr gehen 49.5 g (86.8%) **18b** als hellgelbes Öl mit  $n_D^{20}$  1.5455 über.

IR: s. Tab. 3. — NMR: 1.21 (t, 3H); 1.84 (br, 6H); 2.52 (q, 2H); 3.01 (m, 2H); 4.33 (m, 2H); 6.16 (s, 1H).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (192.3) Ber. C 68.73 H 8.39 N 14.57 Gef. C 68.6 H 8.3 N 14.7

[313/73]