

Orthoamide, XXVI<sup>1)</sup>

## Synthese und Reaktionen von 1,2-Bis(dialkylamino)äthylenen

Hellmut Brederick\*, Gerhard Simchen und Werner Griebenow<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 18. Dezember 1973

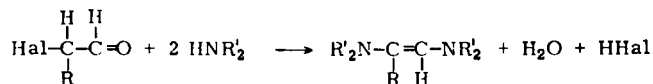
CH<sub>2</sub>-aktive Dimethylaminomethylen-Verbindungen bilden mit dem Aminal-*tert*-butylester 2 1,2-Bis(dimethylamino)äthylene 3. Eine Umaminierung von 3 erfolgt nur an der 2-Dimethylamino-Gruppe unter saurer Katalyse. 1-Benzoyl- (3a), 1-Cyan- (3d) und 1-Äthoxycarbonyl-1,2-bis(dimethylamino)äthylen (3e) reagieren mit Amidinen, Guanidin sowie Thioharnstoff unter Ringschluß zu den entsprechenden 5-Dimethylaminopyrimidinen (9a–f, 11), mit Hydrazin entsteht 4-Dimethylamino-3-phenylpyrazol (10).

Orthoamides, XXVI<sup>1)</sup>

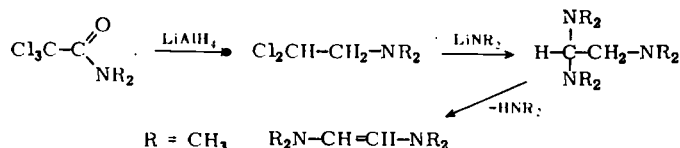
## Synthesis and Reactions of 1,2-Bis(dialkylamino)ethylenes

CH-active dimethylaminomethylene compounds react with the aminal *tert*-butyl ester 2 to give 1,2-bis(dimethylamino)ethylenes (3). Reamination of 3 takes place only in the presence of an acid catalyst and only at the 2-dimethylamino group. 1-Benzoyl- (3a), 1-cyano- (3d), and 1-ethoxycarbonyl-1,2-bis(dimethylamino)ethylene (3e) undergo cyclization with amidines, guanidine, or thiourea to give the corresponding 5-dimethylaminopyrimidines (9a–f, 11) and with hydrazine to yield 4-dimethylamino-3-phenylpyrazole (10).

Bis(dialkylamino)äthylene wurden erstmals 1959 durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenaldehyden mit sekundären Aminen erhalten<sup>3)</sup>.



1968 stellten Halleux und Viehe<sup>4)</sup> durch Reduktion von *N,N*-Dimethyltrichloracetamid mit Lithiumaluminiumhydrid *N*-(2,2-Dichloräthyl)dimethylamin und durch weitere Umsetzung mit Lithium-dimethylamid 1,1,2-Tris(dimethylamino)äthan her. Die Verbindung spaltet beim Erhitzen unter Stickstoff auf 100°C Dimethylamin ab und bildet das 1,2-Bis(dimethylamino)-äthylen.



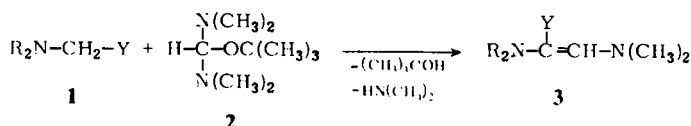
1) XXV. Mittell.: H. Brederick, G. Simchen und W. Griebenow, Chem. Ber. 106, 3732 (1973).

2) W. Griebenow, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

3) Phillips Petroleum Company (Erf. R. C. Doss und H. W. Bost), US-Pat. 2881217 (1959) [C. A. 53, 19886a (1959)].

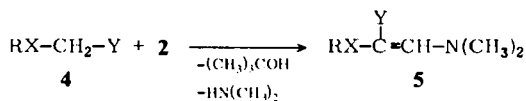
4) A. Halleux und H. G. Viehe, J. Chem. Soc. C 1968, 1726.

Wir versuchten nun, diese Verbindungsklasse durch „Formylierung“<sup>2,5-7)</sup> methylenaktiver  $\alpha$ -Dimethylaminomethyl-Verbindungen mit dem Aminal-*tert*-butylester **2** [*tert*-Butoxybis(dimethylamino)methan] zu synthetisieren. Als  $\text{CH}_2$ -aktive Dimethylamino-Verbindungen wurden  $\omega$ -Dimethylamino- (**1a**),  $\omega$ -Dimethylamino-4-methoxy- (**1b**), 4-Brom- $\omega$ -dimethylaminoacetophenon (**1c**), Dimethylaminoacetonitril (**1d**), Dimethylaminoessigsäure-äthylester (**1e**) und Piperidinoessigsäure-äthylester (**1f**) eingesetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen der Reaktionspartner erhielten wir die entsprechenden Bis(dimethylamino)äthylene **3a**–**f**.



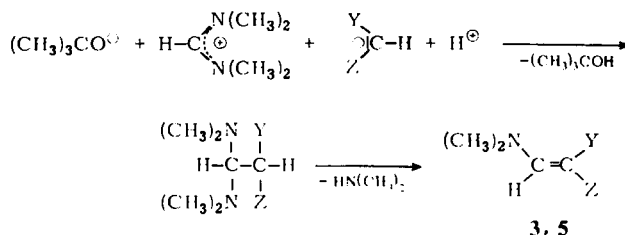
	a	b	c	d	e	f
R	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_5-$
Y	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-(4)$	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}-(4)$	CN	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Geht man von Verbindungen aus, die anstelle der  $\beta$ -Dimethylamino- eine Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppe tragen (**4a**–**d**), so erhält man mit **2** die entsprechenden Dimethylaminoäthylene **5**.



	a	b	c	d
Y	CN	CN	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
X	O	S	O	S
R	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$

Den Reaktionsablauf formulieren wir über die Dissoziation des Aminalesters **2** und einen nucleophilen Angriff des mesomeriestabilisierten Carbanions der  $\text{CH}$ -aciden Verbindung am Tetramethylformamidinium-Kation des Aminalesters.



Y = CO-Aryl, CN,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$     Z =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , OR, SR

<sup>5)</sup> H. Bredereck, F. Effenberger und H. Botsch, Chem. Ber. **97**, 3397 (1964).

<sup>6)</sup> H. Bredereck, G. Simchen und R. Wahl, Chem. Ber. **101**, 4048 (1968).

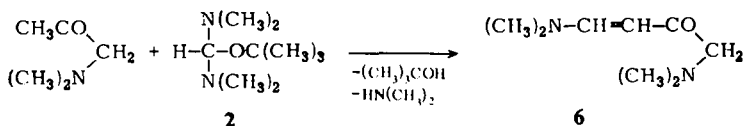
<sup>7)</sup> H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, Chem. Ber. **103**, 210 (1970).

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten in τ (TMS als int. Standard)<sup>a)</sup> und IR-Daten in cm<sup>-1</sup> der Verbindungen 3 und 5

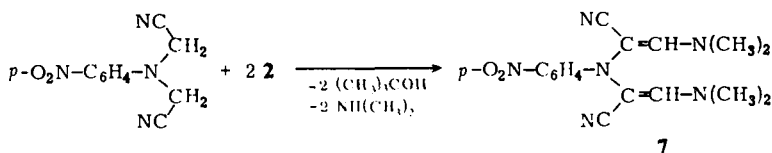
	<sup>1</sup> H-NMR	Lösungs- mittel	ν	IR	Aufnahme- technik	
<b>3a</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.71 s (6) 3.11 s (6)	CDCl <sub>3</sub>	C=O	1630	KBr
	C=CH	6.52 s (1)				
<b>3b</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.71 s (6) 3.13 s (6)	CDCl <sub>3</sub>	C=O	1624	KBr
	OCH <sub>3</sub>	3.84 s (3)				
	C=CH	6.52 s (1)				
<b>3c</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.70 s (6) 3.13 s (6)	CDCl <sub>3</sub>	C=O	1675— 1690	KBr
	C=CH	6.47 s (1)				
<b>3d</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.35 s (6) 3.01 3.07 2 s (zus. 6)	CCl <sub>4</sub>	C=C C≡N	1642 2172	fl. kap.
	C=CH	5.98 s 6.70 s (1)				
<b>3e</b>	CH <sub>3</sub>	1.23 t (3)	CCl <sub>4</sub>	C=C	1615	fl. kap.
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.50 s (6) 3.09 s (6)				
	CH <sub>2</sub>	4.06 q (2)				
	C=CH	6.77 s (1)				
<b>3f</b>	CH <sub>3</sub>	1.22 t (3)	CCl <sub>4</sub>	C=C C=O	1608 1630 1685	fl. kap.
	Piperidin- Protonen	1.48 breit (6) 2.86 breit (4)				
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.12 s (6)				
	CH <sub>2</sub>	4.04 q (2)				
	C=CH	6.81 s (1)				
<b>5a</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.96 s (6)	CCl <sub>4</sub>	C=C C≡N	1653 2184	fl. kap.
	OCH <sub>3</sub>	3.45 3.52 2s (zus. 3)				
	C=CH	5.83 s 6.67 s (1)				
<b>5b</b>	CH <sub>3</sub>	1.26 t (3)	CCl <sub>4</sub>	C=C C≡N	1610 2182	fl. kap.
	CH <sub>2</sub>	2.59 q (2)				
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.17 s (6)				
	C=CH	6.88 s (1)				
<b>5c</b>	2CH <sub>3</sub>	1.25 t (6)	CDCl <sub>3</sub>	C=C C=O	1630 1692	fl. kap.
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.03 s (6)				
	CH <sub>2</sub>	3.73 q (2) 4.13 q (2)				
	C=CH	6.81 s (1)				
<b>5d</b>	2CH <sub>3</sub>	1.22 q (6)	CDCl <sub>3</sub>	C=C	1600	fl. kap.
	CH <sub>2</sub>	2.53 q (2)				
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.25 s (6)				
	CH <sub>2</sub>	4.16 q (2)				
	C=CH	7.82 s (1)				

<sup>a)</sup> s Singulett, t Triplett, q Quadruplett, in Klammern Anzahl der Protonen.

Bei der Umsetzung von Dimethylaminoacetone mit dem Amino-*tert*-butylester **2** erfolgt eine Reaktion an der  $\text{CH}_3$ -Gruppe unter Bildung von 1,4-Bis(dimethylamino)-3-buten-2-on (**6**). Offensichtlich hemmt die Dimethylamino-Gruppe aufgrund ihres mesomeren Effektes die Abspaltung eines Protons an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe.

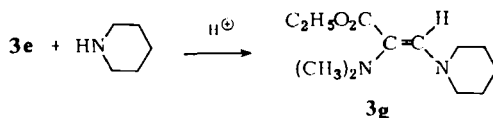


Am Beispiel der Umsetzung des Amino-*tert*-butylesters **2** mit *N,N*-Bis(cyanmethyl)-4-nitroanilin – einem tertiären Amin, das zwei aktivierte Methylene-Substituenten besitzt – konnten wir zeigen, daß auch eine doppelte „Formylierung“ – allerdings in schlechter Ausbeute – zum *N,N*-Bis(1-cyan-2-dimethylaminovinyl)-4-nitroanilin (**7**) erfolgt.



Wir untersuchten nun das Verhalten der synthetisierten Äthylene **3** gegenüber nucleophilen Reaktionspartnern.

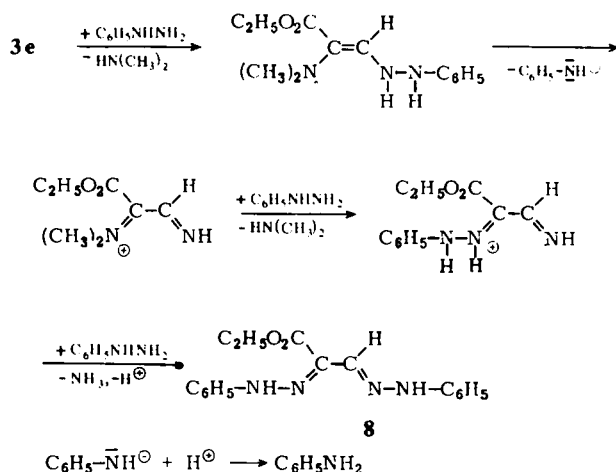
Eine Umaminierung der Bis(dimethylamino)äthylene **3d** und **e** mit absol. überschüssigem Piperidin gelang nicht. Erst in Gegenwart einiger Tropfen Eisessig erfolgte bei 2,3-Bis(dimethylamino)acrylsäure-äthylester (**3e**) der Austausch der 3-Dimethylamino-Gruppe gegen die Piperidino-Gruppe unter Bildung von 2-Dimethylamino-3-piperidinoacrylsäure-äthylester (**3g**). Daß nur die 3-Dimethylamino-Gruppe ausgetauscht wird, konnten wir durch Siedepunkt, Brechungsindex sowie IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beweisen, die nicht identisch sind mit dem aus Piperidinoessigsäure-äthylester und dem Amino-*tert*-butylester **2** dargestellten 3-Dimethylamino-2-piperidinoacrylsäure-äthylester (**3f**).



Überraschend verlief die Umsetzung von **3e** mit überschüssigem Phenylhydrazin. Unter Stickstoff in Benzol erhielten wir das Osazon **8**<sup>8,9)</sup> des Hydroxybrenztraubensäure-äthylesters, dessen Bildung nach folgendem Reaktionsablauf denkbar ist. Neben **8** konnten wir Anilin als Hydrochlorid nachweisen.

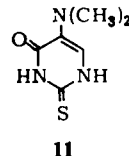
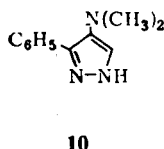
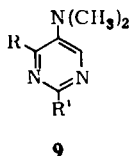
<sup>8)</sup> W. Will, Ber. Deut. Chem. Ges. **24**, 3833 (1891).

<sup>9)</sup> W. Wislicenus, Ber. Deut. Chem. Ges. **43**, 3528 (1910).



Bei der Umsetzung von 1-Benzoyl- (**3a**) und 1-Cyan-1,2-bis(dimethylamino)-äthylen (**3d**) mit Amidinen und Guanidin erhielten wir unter Ringschluß Derivate des 5-Dimethylaminopyrimidins **9**, aus **3a** und Hydrazin entstand das 4-Dimethylamino-3-phenylpyrazol (**10**) und aus 2,3-Bis(dimethylamino)acrylsäure-äthylester (**3e**) und Thioharnstoff das Thiouracil-Derivat **11**.

	R	R'
<b>9a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>
<b>e</b>	NH <sub>2</sub>	H
<b>f</b>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>



## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60, IR-Spektren: Perkin-Elmer 221.

Umsetzung der CH<sub>2</sub>-aktiven Verbindungen **1** und **4** mit dem Amino-*tert*-butylester **2** (Tab. 2, 3): Die Reaktionspartner werden im Ölbad unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt, anschließend die leicht flüchtigen Bestandteile und überschüss. Amino-*tert*-butylester i. Wasserstrahlvak. bei 110°C (Badtemp.) abdestilliert. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert, die erhaltenen Flüssigkeiten oder Öle erstarren zum Teil nach Erkalten und Anreiben, die so erhaltenen Kristalle werden umkristallisiert. Flüssige Produkte werden über eine Einstichkolonne redestilliert. Die erhaltenen Verbindungen verfärben sich im allgemeinen schnell an der Luft.

1,4-Bis(dimethylamino)-3-buten-2-on (**6**): Aus 10.1 g (0.1 mol) Dimethylaminoaceton und 20.3 g (0.116 mol) des Amino-*tert*-butylesters **2** erhält man nach 3 h Erhitzen auf 120 bis 140°C und Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bei 110°C (Badtemp.) i. Wasserstrahlvak. einen Rückstand, der über eine 25 cm lange Einstichkolonne fraktioniert wird. Das bei Sdp. 142–146°C/10 Torr übergende gelbe Öl (11.5 g) wird nochmals fraktioniert. Ausb. 10.0 g (64%),  $n_D^{20}$  1.5456 (Tab. 3).

Tab. 2. Umsetzungen der CH<sub>2</sub>-aktiven Verbindungen 1 und 4 mit dem Amino-*tert*-butylester 2

2 g	mol	CH <sub>2</sub> -aktive Verbindung g	mol	Reaktions- zeit h	Reaktions- temp. °C	Reaktionsprodukt		Ausb. g (%)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>			
						roh	Form (umkrist. aus Ausb. g (%))					
34.8	0.2	1a	16.3	0.1	2	130°C	3a	rotes Öl — gelbe Kristalle	20.1 (92)	farbl. Nadeln (tiefs. Petroläther)		
17.4	0.1	1b	9.65	0.05	1	120—130°C	3b	gelborangefarbenes Öl — gelbe Kristalle	13.5 (90)	zitronengelbe Nadeln (tiefs. Petroläther)	11.2	
17.4	0.1	1c	12.1	0.05	1	120—125°C	3c	rotes Öl — gelbe Kristalle	15.9 (92)	gelbe Nadeln (tiefs. Petroläther)	13.7	
34.8	0.2	1d	16.8	0.2	2	135—140°C	3d	gelbe Flüssigkeit		farbl. Flüssigkeit, die im Kühler erstarrt	20.8 (75)	1.5119
34.8	0.2	1e	26.2	0.2	17	160°C	3e	farbl. Flüssigkeit		farbl. Flüssigkeit	20.65 (55)	1.5020
17.4	0.1	1f	17.1	0.1	12	150—160°C	3f			farbl. Flüssigkeit	12.1 (54)	1.5204
27.2	0.156	4a	10.05	0.141	1 1/4	130—140°C	5a	farbl. Flüssigkeit	14.6 (69)	farbl. Flüssigkeit	12.3	1.5085
17.2	0.099	4b	8.0	0.088	1	160°C	5b	farbl. Öl	10.9 (67)	farbl. Flüssigkeit	9.2	1.5610
17.4	0.1	4c	13.2	0.1	14	160°C	5c	farbl. Öl		wasserklare Flüssigkeit	10.7 (57)	
24.6	0.141	4d	17.4	0.118	16	160—170°C	5d	gelbl. Öl	13.2 (48)	farbl. Flüssigkeit	11.4	1.5428

Tab. 3. Schmelzpunkte und Analysen der Verbindungen 3 und 5—7

Systematischer Name	Schmp. (Sdp./Torr)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N
<b>3a</b> 2,3-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-2-propen-1-on	60—62°C	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (218.3)	Ber. 71.52 Gef. 71.80	8.31 8.31	12.83 12.81
<b>3b</b> 2,3-Bis(dimethylamino)-1-(4-methoxyphenyl)-2-propen-1-on	86—88°C	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (248.3)	Ber. 67.71 Gef. 67.69	8.12 8.13	11.28 11.43
<b>3c</b> 1-(4-Bromphenyl)-2,3-bis(dimethylamino)-2-propen-1-on	84—86°C	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O (297.2)	Ber. 52.54 Gef. 52.24	5.77 5.75	9.43 8.91
<b>3d</b> 2,3-Bis(dimethylamino)acrylonitril	32—36°C (109—110°C/10)	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> (139.2)	Ber. 60.40 Gef. 60.23	9.41 9.51	30.19 30.43
<b>3e</b> 2,3-Bis(dimethylamino)acrylsäure-äthylester	(110—111°C/11)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (186.3)	Ber. 58.04 Gef. 58.13	9.74 9.47	15.04 15.05
<b>3f</b> 3-Dimethylamino-2-piperidinoacrylsäure-äthylester	(157—158°C/12)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (226.3)	Ber. 63.69 Gef. 63.90	9.80 9.56	12.38 12.58
<b>5a</b> 3-Dimethylamino-2-methoxyacrylonitril	(105—106°C/ 11—12)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O (126.2)	Ber. 57.12 Gef. 56.94	7.99 8.03	22.21 21.94
<b>5b</b> 2-Äthylthio-3-dimethylaminoacrylonitril	30°C (160—161°C/11)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S (156.2)	Ber. 53.81 Gef. 54.14	7.74 7.86	20.52 20.48
<b>5c</b> 2-Äthoxy-3-dimethylaminoacrylsäure-äthylester	(121.5°C/9)	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (187.2)	Ber. 57.73 Gef. 57.46	9.15 8.85	7.48 7.53
<b>5d</b> 2-Äthylthio-3-dimethylaminoacrylsäure-äthylester	(154°C/9) (91—93°C/0.0005)	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S (203.3)	Ber. 53.17 Gef. 53.32	8.43 8.16	6.89 7.10
<b>6</b> 1,4-Bis(dimethylamino)-3-buten-2-on	(147°C/10)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (156.2)	Ber. 61.50 Gef. 61.35	10.32 10.20	17.93 17.94
<b>7</b> N,N-Bis(1-cyan-2-dimethylamino-vinyl)-4-nitroanilin	187—189°C	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (326.4)	Ber. 58.88 Gef. 58.93	5.56 5.46	25.75 25.69

*N,N*-Bis(1-cyan-2-dimethylaminovinyl)-4-nitroanilin (7): Aus 5.4 g (0.025 mol) *N,N*-Bis(cyanmethyl)-4-nitroanilin und 17.4 g (0.1 mol) des Amino-*tert*-butylesters 2 erhält man nach 1 h Erhitzen auf 150–155°C und Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Wasserstrahlvak. bei 110°C (Badtemp.) einen schwarzen Rückstand, dessen Lösung in 100 ml heißem Äthanol auf Eis gegossen wird. Die gebildeten grünen Schmierer werden abgetrennt und verworfen, die Lösung wird mit viel Äther extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die gelben Kristalle (2.1 g) werden mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und über CaCl<sub>2</sub> i. Vak. getrocknet, Ausb. 1.1 g (14%) (Tab. 3).

*Umsetzung einiger Äthylene 3 mit nucleophilen Reaktionspartnern*

2-Dimethylamino-3-piperidinoacrylsäure-äthylester (3g): 9.3 g (0.05 mol) 3e und 25.5 g (0.3 mol) absol. Piperidin werden mit einigen Tropfen Eisessig 29 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend wird zunächst überschüss. Piperidin und dann überschüss. 3e abdestilliert. Der Rückstand wird über eine 25 cm lange Einstichkolonne fraktioniert, Ausb. 7.1 g (63%), Sdp. 153°C/11 Torr,  $n_D^{20}$  1.5177.

<sup>1</sup>H-NMR (TMS int. Standard, CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 1.60 ppm m (6) 3CH<sub>2</sub> Piperidin; 3.61 m (4) 2CH<sub>2</sub> Piperidin; 2.50 s (2) N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. - IR (flüssig-kapillar):  $\nu_{C=O}$  1690,  $\nu_{C-C}$  1623, Schulter bei 1603 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (226.3) Ber. C 63.68 H 9.80 N 12.38 Gef. C 63.53 H 9.74 N 12.23

Spektren von 3-Dimethylamino-2-piperidinoacrylsäure-äthylester (3f): <sup>1</sup>H-NMR (TMS int. Standard, CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 1.48 ppm m (6) 3CH<sub>2</sub> Piperidin; 2.86 m (4) 2CH<sub>2</sub> Piperidin; 3.12 s (6) N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. - IR (flüssig-kapillar):  $\nu_{C=O}$  1685,  $\nu_{C=C}$  1630, Schulter bei 1608 cm<sup>-1</sup>.

2,3-Bis(phenylhydrazono)propionsäure-äthylester (Osazon des Hydroxybrenztraubensäure-äthylesters) (8): 18.6 g (0.1 mol) 3e, 32.4 g (0.3 mol) frisch dest. Phenylhydrazin und 50 ml absol. Benzol werden 4 h unter Reinstickstoff und Rühren auf 100–110°C (Badtemp.) erhitzt. Unter Dimethylamin-Entwicklung verfärbt sich das Gemisch von gelb über grün nach rot. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen (Rohausb. 20.5 g, Schmp. 223–224°C). Aus Benzol erhält man gelbe Kristalle, die zur Analyse über eine mit Kieselgel ( $\varnothing$  0.05–0.2 mm) gefüllte Säule chromatographiert und mit Chloroform eluiert werden. Die Chloroformlösung wird filtriert und eingeengt, die gelben Kristalle werden nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 221°C (Zers.). Das rote Kristallgemisch (0.82 g) kann auch mit 4.0 g Zinnchlorid in 50 ml 20proz. wäbr. Äthanol und einigen Tropfen konz. Salzsäure mehrere h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das gelbe Osazon mit viel Äther extrahiert werden. Die äther. Lösung wird eingeengt, die zurückbleibende Kristallmasse mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Reinausb. 0.65 g, Schmp. 222°C (Zers.) (Lit.<sup>9)</sup> 222–223°C).

Aus dem Filtrat des Ansatzes wird das Benzol abdestilliert, das zurückbleibende Anilin (6.85 g, 74%, Sdp. 183°C/760 Torr) mit HCl in Äther versetzt; das Anilin-hydrochlorid schmilzt bei 195°C (Lit.<sup>10)</sup> 198°C).

5-Dimethylamino-2,4-diphenylpyrimidin (9a): 10.9 g (0.05 mol) 3a und 6.2 g (0.0516 mol) Benzamidin (frisch dargestellt aus 9.9 g Benzamidin-hydrochlorid-dihydrat) werden 3 h auf 110°C (Ölbadtemp.) erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abdestilliert, anschließend geht bei Sdp. 155–157°C/0.001 Torr ein gelbrotes Öl über, das beim Verreiben mit absol. Äthanol kristallisiert. Ausb. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 7.7 g (56%) farblose Kristalle, die an der Luft schnell gelb werden, Schmp. 83°C.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (275.4) Ber. C 78.51 H 6.22 N 15.26 Gef. C 78.50 H 6.10 N 15.47

<sup>10)</sup> F. Ullmann, Ber. Deut. Chem. Ges. 31, 1698 (1898).



*5-Dimethylamino-2-methyl-4-phenylpyrimidin (9b)*: Zu 11.0 g (50.5 mmol) **3a**, 9.5 g (0.1 mol) Acetamidin-hydrochlorid in 25 ml absol. Äthanol läßt man in 4 h, unter Stickstoff rührend, 0.1 mol Natriumäthylat in 50 ml Äthanol tropfen, läßt 4 h bei Raumtemp. stehen, filtriert vom Natriumchlorid ab und destilliert zunächst das Lösungsmittel und dann bei Sdp. 170–176°C/12–13 Torr den Rückstand. Das Destillat (7.6 g) liefert, in wenig absol. Äther gelöst und in Trockeneis/Äthanol tiefgekühlt, 4.5 g (42%) Kristalle, Schmp. 65–67°C.

$C_{13}H_{15}N_3$  (213.3) Ber. C 73.21 H 7.09 N 19.70 Gef. C 73.00 H 6.92 N 19.51

*5-Dimethylamino-4-phenylpyrimidin (9c)*: 10.9 g (0.05 mol) **3a** und 7.9 g (0.076 mol) Formamidinacetat werden 45 min auf 160–165°C (Ölbadtemp.) erhitzt, die leicht flüchtigen Anteile dann im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther behandelt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem wird das Filtrat eingengt und bei 11 Torr destilliert. Das gelbe Öl kristallisiert aus tiefgekühltem Äther, Ausb. 3.9 g (39%) zartgelbe Kristalle, die über  $CaCl_2$ /Paraffin i. Vak. bei 20°C getrocknet werden, Schmp. 65–66°C.

$C_{12}H_{13}N_3$  (199.3) Ber. C 72.33 H 6.58 N 21.09 Gef. C 72.55 H 6.48 N 21.04

*2-Amino-5-dimethylamino-4-phenylpyrimidin (9d)*: Zu 21.8 g (0.1 mol) **3a** und 15.0 g (0.123 mol) Guanidinnitrat in 100 ml absol. Äthanol läßt man innerhalb 30 min unter magnetischem Rühren eine Lösung von 2.4 g Natrium in 95 ml absol. Äthanol tropfen, erhitzt 3 h zum Sieden, filtriert Natriumnitrat und überschüss. Guanidinnitrat ab, engt das Filtrat zur Trockne ein, behandelt mit Äther, filtriert vom Unlöslichen ab, engt das Filtrat wieder ein und destilliert den Rückstand bei Sdp. 138°C/0.001 Torr. Das viscose orangefarbene Öl wird in Benzol aufgenommen, mit Petroläther das Reaktionsprodukt ausgefällt und noch zweimal mit Benzol/tiefs. Petroläther umgefällt. Ausb. 16.6 g (77%) hellgelbe fluoreszierende Kristalle, die i. Vak. über Paraffin getrocknet werden, Schmp. 87–90°C.

$C_{12}H_{14}N_4$  (214.3) Ber. C 67.26 H 6.58 N 26.15 Gef. C 67.54 H 6.64 N 26.16

*4-Amino-5-dimethylaminopyrimidin (9e)*: 13.5 g (0.097 mol) **3d** und 11.0 g (106 mol) Formamidinacetat werden 1 h bei 115–125°C (Badtemp.) magnetisch gerührt, wobei unter Dimethylamin-Entwicklung Verflüssigung und Rotfärbung erfolgt. Nach Abkühlen wird der Kristallbrei mehrmals mit Äther ausgekocht, die äther. Lösungen werden eingengt, der kristalline Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert und mehrmals i. Vak. bei 110 bis 120°C (Badtemp.)/9–10 Torr sublimiert. Ausb. 3.8 g (28%), Schmp. 121–124°C.

$C_6H_{10}N_4$  (138.2) Ber. C 52.15 H 7.29 N 40.55 Gef. C 52.03 H 7.33 N 40.44

*2,4-Diamino-5-dimethylaminopyridin (9f)*: 13.0 g (3.5 mmol) **3d** und 6.0 g (102 mmol) Guanidin werden 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Stickstoff auf 80°C erhitzt, wobei sich das Gemisch unter Dimethylamin-Entwicklung blutrot färbt. Nach Stehenlassen über Nacht wird überschüssiges **3d** i. Vak. abdestilliert, der Rückstand i. Wasserstrahlvak. bei 140–150°C (Badtemp.)/9 Torr sublimiert und das Rohprodukt (5.1 g, Schmp. 151 bis 154°C) mehrmals aus Benzol umkristallisiert und nochmals sublimiert. Ausb. 4.3 g (30%), Schmp. 159–160°C.

$C_6H_{11}N_5$  (153.2) Ber. C 47.04 H 7.24 N 45.72 Gef. C 47.03 H 7.22 N 45.76

*4-Dimethylamino-3-phenylpyrazol (10)*: 13.2 g (0.065 mol) **3a** und 6.7 g 90proz. Hydrazinhydrat werden 30 min auf 120–130°C (Ölbadtemp.) erhitzt, anschließend werden i. Vak. überschüss. Hydrazinhydrat und Wasser abdestilliert und der Rückstand bei Sdp. 155°C/0.04 Torr destilliert. Das viscose gelbe Öl (8.9 g) wird mit tiefgekühltem absol. Äther verrieben, anschließend gibt man tiefsiedenden Petroläther zu und kühlt mit Trockeneis/Äthanol. Ausb. 7.2 g (59%) nach wiederholter Tiefkühlfällung aus Äther. Schmp. 73.5–75.5°C.

$C_{11}H_{13}N_3$  (187.2) Ber. C 70.56 H 7.00 N 22.44 Gef. C 70.43 H 7.13 N 22.70

*5-Dimethylamino-4-oxo-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (11)*: 15.65 g (84.1 mmol) **3e** und 6.4 g (84.2 mol) Thioharnstoff werden unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig unter Stickstoff und Rühren 2 h auf 130–140°C (Ölbadtemp.) erhitzt; unter starker Dimethylamin-Entwicklung erfolgt Lösung. Nach spätestens 2 h wird abgebrochen, da H<sub>2</sub>S-Entwicklung einsetzt. Der über Nacht gebildete braune Kristallbrei wird mit wenig Äthanol verrieben und abgesaugt. Die braunen blätterigen Kristalle (13.6 g) werden nach Waschen mit Äther mehrmals aus Wasser umkristallisiert, Ausb. 9.5 g (66%) hellbraune blättrige Kristalle, Schmp. 228–230°C.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>OS (171.2) Ber. C 42.09 H 5.30 N 24.55 S 18.72  
Gef. C 42.07 H 5.40 N 24.46 S 18.48

[490/73]