

Heterocyclische  $\beta$ -Enaminoester, 21<sup>1)</sup>

## Halogenierung und weitere Umsetzungen von Furo[2,3-*d*]pyrimidinen

Heinrich Wamhoff\* und Christopher von Waldow<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 2. August 1976

Die Ringöffnungsreaktion der 2,4-Dioxofuro[2,3-*d*]pyrimidine **2a–f** mit Phosphorylchlorid liefert nicht, wie früher angenommen<sup>4)</sup>, die Pyrimidine **1a–f**, sondern deren Isomere **3a–f**. Aus dem an C-6 tertiären Furo-pyrimidin **12** erhält man dabei durch nachfolgende Eliminierung vorwiegend die isomeren Olefine **13a, b**. Aus **3a–f** entstehen durch Einwirkung von Triethylamin die 4-Chlorfuro[2,3-*d*]pyrimidine **16a–f**, die mit Phosphorylchlorid erneut **3a–f** ergeben. Die *N*-Methylderivate **5a, b** werden mit Na<sub>2</sub>S zu den Thieno[2,3-*d*]pyrimidinen **8a, b** ringgeschlossen, während aus **3a, b, d** die Thiouracile **19a–c** gebildet werden. Nucleophiler Austausch des 4-Chloratoms in **16** liefert die Piperidino- (**21**), Amino- (**22**), Azido- (**23**) und Aziridino-Derivate (**24**). Methylamin substituiert **16b** glatt zu **25**, während **16a, c** zu den Hydroxypyrimidinen **26a, b** aminolysiert werden. – UV-Bestrahlung des Azids **23a** führt unter Einschub des intermediären Nitrens an den benachbarten Phenylkern zum Imidazolo-pyrimidin **28** (neben **22a**). – UV-, IR- und NMR-Daten werden beschrieben.

Heterocyclic  $\beta$ -Enamino Esters, 21<sup>1)</sup>

### Halogenation and Additional Reactions of Furo[2,3-*d*]pyrimidines

Ring cleavage of the furo[2,3-*d*]pyrimidine-2,4-diones **2a–f** with phosphoryl chloride does not yield the pyrimidines **1a–f**, as supposed earlier<sup>4)</sup>, but the isomers **3a–f**. From the furo-pyrimidine **12**, tertiary at C-6, by subsequent elimination preferably the isomeric olefins **13a, b** are formed. **3a–f** react with triethylamine to give the 4-chlorofuro[2,3-*d*]pyrimidines, which in turn can be transformed with phosphoryl chloride into **3a–f**. The *N*-methyl derivatives **5a, b** are ring-closed with Na<sub>2</sub>S to the thieno[2,3-*d*]pyrimidines **8a, b** whereas **3a, b, d** yield the thiouraciles **19a–c**. Nucleophilic displacement of the 4-Cl of **16** leads to the piperidino- (**21**), amino- (**22**), azido- (**23**), and aziridino derivatives (**24**). Methylamine substitutes **16b** smoothly to **25**, whereas **16a, c** are aminolyzed to the hydroxypyrimidines **26a, b**. – Upon u. v. irradiation of the azide **23a** the intermediary nitrene inserts the neighbouring phenyl ring to give the imidazolo-pyrimidine **28** (besides **22a**). – U. v., i. r., and n. m. r. data are described.

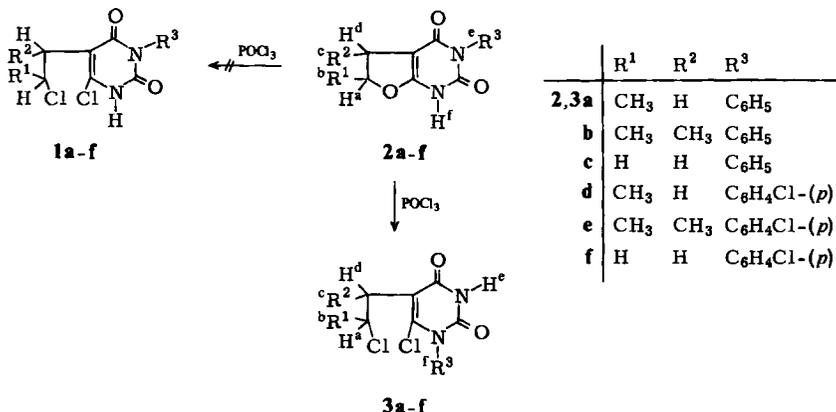
Eingehende Untersuchungen der Reaktion der Furo[2,3-*d*]pyrimidindione **2a–f**<sup>3)</sup> mit Phosphorylchlorid haben ergeben, daß entgegen früheren<sup>4)</sup> Annahmen hierbei nicht die Pyrimidine **1a–f**, sondern deren Isomere **3a–f** gebildet werden.

<sup>1)</sup> 20. Mittel.: H. Wamhoff und K. Wald, Chem. Ber. 110, 1716 (1977), vorstehend.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation Ch. von Waldow, Univ. Bonn 1976.

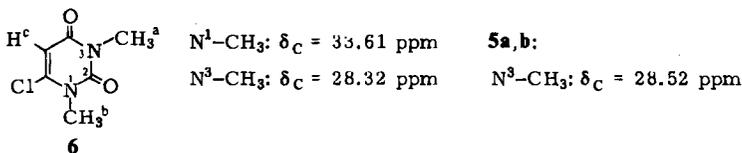
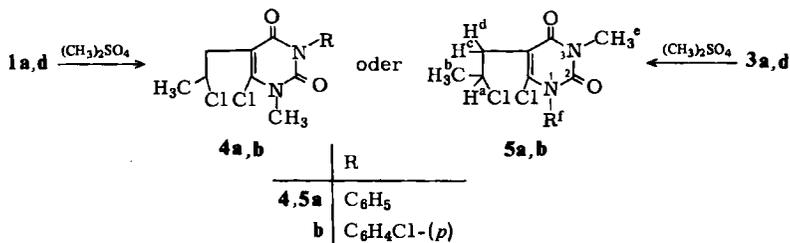
<sup>3)</sup> H. Wamhoff, Chem. Ber. 101, 3377 (1968).

<sup>4)</sup> H. Wamhoff und Ch. von Waldow, Chem. Ber. 107, 2265 (1974).



Die Konstitution der Pyrimidine vom Typ 3 konnte vornehmlich durch folgende Untersuchungen gesichert werden:

1. Methylierung der obigen Chlorierungsprodukte (1 a, d bzw. 3 a, d) mit überschüssigem Dimethylsulfat führt erwartungsgemäß<sup>5)</sup> zu *N*-Methylderivaten, für die die Konstitutionsformeln 4 a, b bzw. 5 a, b diskutiert werden können.



Ein Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Signallage der *N*-Methylgruppe für 4 a, b oder 5 a, b mit den Werten für *N*-CH<sub>3</sub> und *N*-CH<sub>3</sub> in 6-Chlor-1,3-dimethyluracil (**6**)<sup>6)</sup> läßt eine Entscheidung zugunsten des Strukturtyps 5 a, b zu.

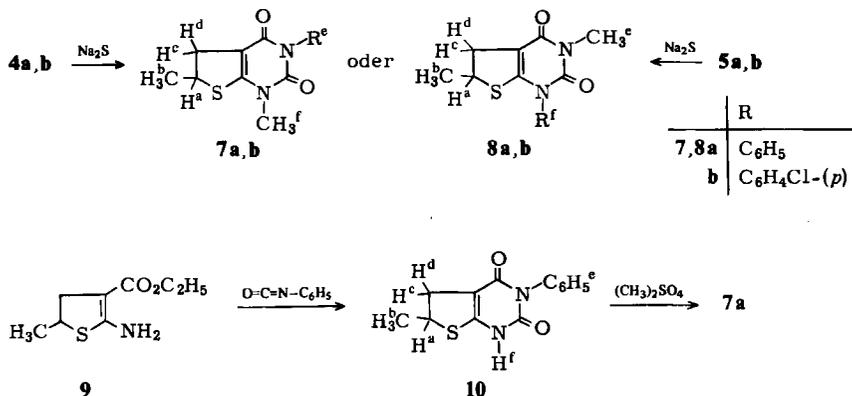
2. 4 a, b bzw. 5 a, b können mit Natriumsulfid in ein Thieno[2,3-*d*]pyrimidin übergeführt werden<sup>7,8)</sup>, dem entsprechend die Konstitutionsformeln 7 a, b oder 8 a, b zugeordnet werden können.

<sup>5)</sup> H. Schnell und J. Nentwig in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XI/2, S. 569, Thieme Stuttgart 1958.

<sup>6)</sup> W. Pfeleiderer und K. H. Schünlehütte, Liebigs Ann. Chem. **612**, 158 (1958).

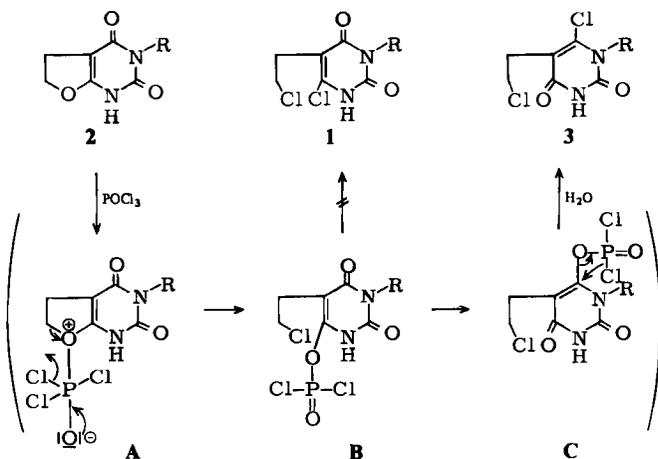
<sup>7)</sup> A. Schöberl und A. Wagner in Lit.<sup>5)</sup>, Bd. IX, S. 97.

<sup>8)</sup> S. Sadeh und Y. Gaoni, Tetrahedron Lett. **1973**, 2365.



Da nun **7a** auf unabhängigem Wege aus dem Dihydrothiophen **9**<sup>9)</sup> über das Thieno-[2,3-*d*]pyrimidin **10** durch anschließende Methylierung zugänglich ist und sich mit dem durch  $Na_2S$ -Ringschluß gebildeten Thieno-pyrimidin als nicht identisch erweist, scheidet somit der Strukturvorschlag **7a** zugunsten von **8a** aus.

Der Mechanismus dieser Chlorierungsreaktion steht demnach nicht mit den bisherigen Erfahrungen am Furanring<sup>10-14)</sup> in Einklang. Der Ringsauerstoff von **2** wird nicht durch zwei Chloratome ersetzt, sondern wird nach Ringspaltung Bestandteil einer Carbonylgruppe, während ein zweiter Angriff des Chlorierungsreagens an die 4-Oxo-Gruppe des Pyrimidinringes erfolgt (C → 3).



<sup>9)</sup> H. R. Snyder und W. Alexander, J. Am. Chem. Soc. **70**, 217 (1948).

<sup>10)</sup> J. R. Stevens, R. H. Beutel und E. Chamberlin, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1093 (1942).

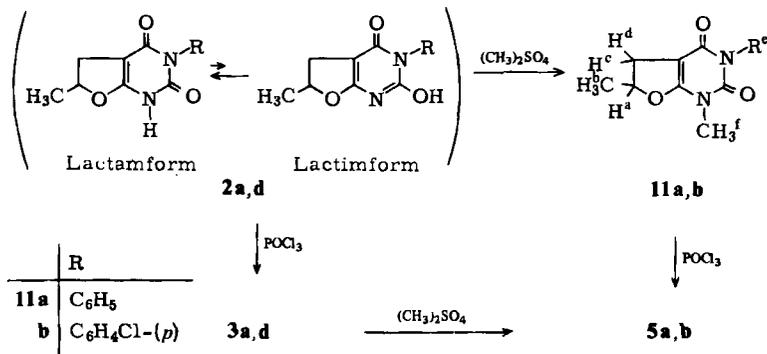
<sup>11)</sup> BASF (Erf. H. Krzikalla und E. Woldan), D. B. P. 857369 (1941) [C. **1953**, 8984].

<sup>12)</sup> R. Hueter, Dtsch. Pat. (DDR) 10675 (1952) [C. **1956**, 13843].

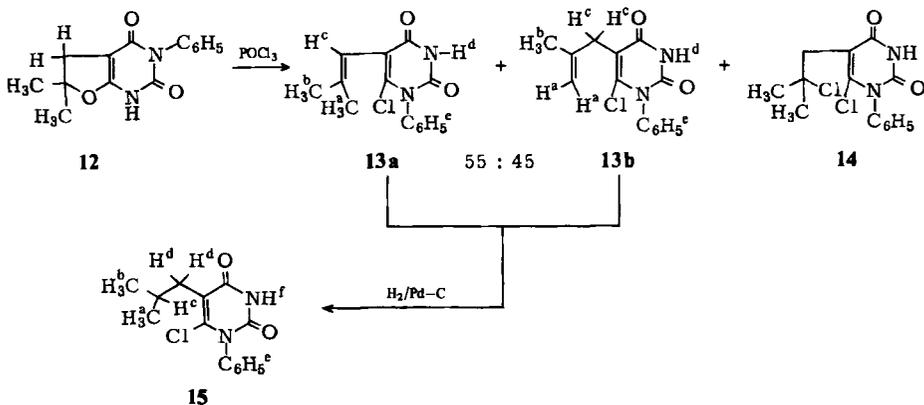
<sup>13)</sup> W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **596**, 89, 118 (1955).

<sup>14)</sup> BASF (Erf. H. Kröper), D. B. P. 859884 (1939) [C. **1953**, 7403].

Eine mögliche Reaktion von **2** aus der Lactam- oder Lactimform kann bei dieser Chlorierung nicht von Einfluß sein, da nach Fixierung der Lactamform durch *N*-Methylierung<sup>5)</sup> zu **11a, b** die Einwirkung von Phosphorylchlorid die gleichen Dichlor-Derivate **5a, b** ergibt wie die Methylierung von **3a, d**.



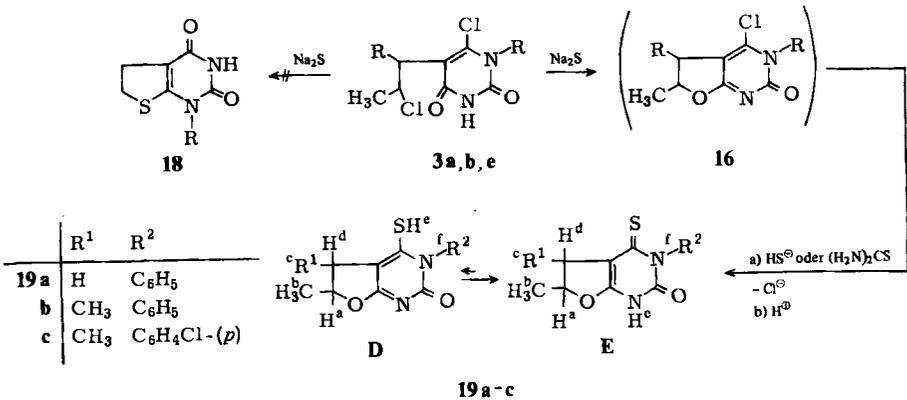
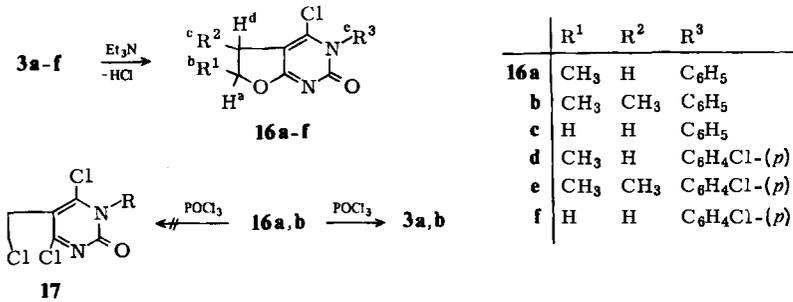
Abweichend von **2a-f** und **11a, b** verhält sich 6,6-Dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-*d*]pyrimidin (**12**)<sup>3)</sup> bei Einwirkung von Phosphorylchlorid; nach schonender Aufarbeitung und chromatographischer Trennung isoliert man als Hauptprodukte die beiden isomeren Olefine **13a, b**. Das Dichloro-pyrimidin **14**, eine denkbare Vorstufe von **13a, b**, kann im Rohprodukt massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Gemeinsame Hydrierung der chromatographisch nicht trennbaren Olefine **13a, b** führt zum Uracilderivat **15**.



Bekanntlich<sup>4)</sup> entstehen bei der Einwirkung von Triethylamin auf **3a-f** unter intramolekularer Cyclisierung die Furo[2,3-*d*]pyrimidine **16a-f**, die auf Grund obiger Erkenntnisse die jetzt angegebene Konstitution haben müssen.

**16a, b** reagieren mit Phosphorylchlorid gemäß obigem Mechanismus; man erhält nicht etwa Trichlorderivate wie z. B. **17**, sondern unter Monochlorierung **3a, b**.

Während **5a, b** mit Natriumsulfid zum Gerüst der Thieno[2,3-*d*]pyrimidine **8a, b** ringschließen, beobachtet man für **3a, b, e** ein abweichendes Verhalten, indem man nicht die zu **8a, b** analogen Pyrimidine **18**, sondern die Thiouracile **19a–c** erhält.



**19a–c** liegen erwartungsgemäß<sup>15)</sup> in der Thioxoform **E** vor. Bei dieser Reaktion dürfte **16** als Zwischenstufe auftreten, bei der das 4-Chloratom anschließend durch das Hydrosulfid-Ion ersetzt wird; spätere Versuche zeigten, daß **19** direkt aus **16** zugänglich ist, Umsetzung mit Thioharnstoff<sup>16)</sup> ergibt jedoch dann die besseren Ausbeuten.

Versuche, **5** (analog **5** → **8**) mit nucleophilen Stickstoffbasen, wie z. B. Acetamidin, Hydrazin oder Benzylamin in Diazepino-, Pyridazino- und Pyrrolo-pyrimidine<sup>17, 18)</sup> zu überführen, blieben erfolglos.

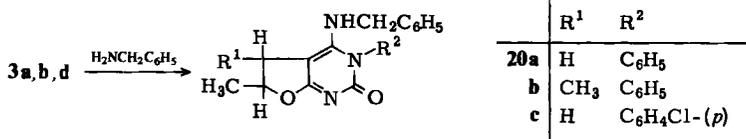
Einwirkung von Benzylamin auf **3a, b, d** führt zu den ringgeschlossenen Substitutionsprodukten<sup>4)</sup>, denen nunmehr die Konstitution **20a–c** zukommt.

<sup>15)</sup> V. I. Slesarev, N. A. Smorygo und B. A. Ivin, Zh. Org. Khim. **10**, 109 (1974); Chem. Informationsdienst **1974**, 19-334.

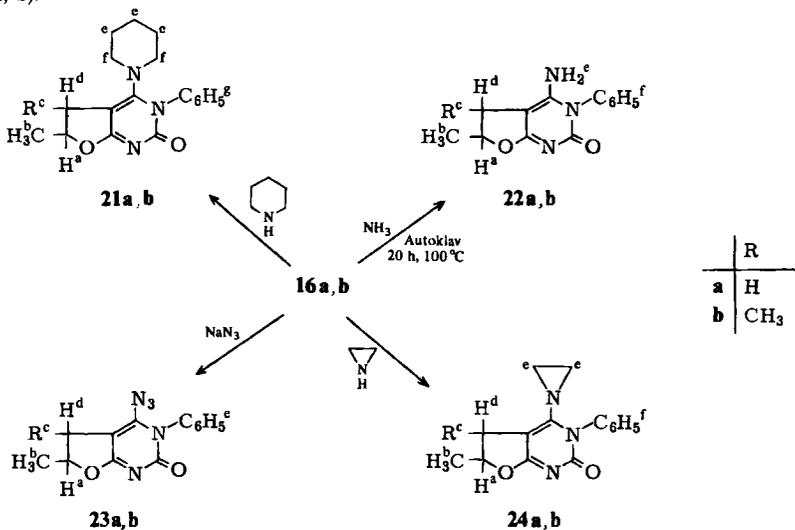
<sup>16)</sup> M. P. V. Boarland und J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc. **1951**, 1218.

<sup>17)</sup> A. Attar, H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. **106**, 3524 (1973).

<sup>18)</sup> T. Tanaka, T. Iwakuma, M. Miyazaki, M. Wagatsuma und I. Ijima, Chem. Pharm. Bull. **20**, 109 (1972) [C. A. **76**, 126738j (1972)].

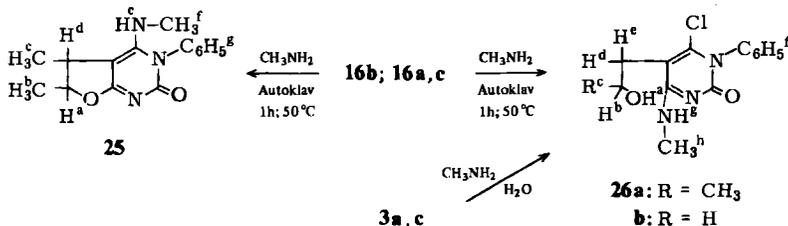


Das 4-Chloratom von **16a, b** ist nucleophil substituierbar; so gelingt die Synthese entsprechender Piperidino- (**21a, b**), Amino- (**22a, b**), Azido- (**23a, b**) und Aziridinoderivate (**24a, b**).



**24a, b** lassen sich im Unterschied zu **21–23a, b** nur chromatographisch<sup>19,20)</sup> in reiner Form gewinnen; auch der Einsatz von Phasen-Transfer-Katalysatoren<sup>21)</sup> ist hier ohne Einfluß.

**16a–c** zeigen mit Methylamin ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Während sich aus **16b** wie erwartet das Methylaminoderivat **25** bildet, erhält man unter den gleichen Bedingungen aus **16a, c** nach aminolytischer Ringöffnung die Hydroxyethylpyrimidone **26a, b**, die gleichfalls bei der Einwirkung wäßriger Methylaminlösung auf **3a, c** gebildet werden<sup>4)</sup>.

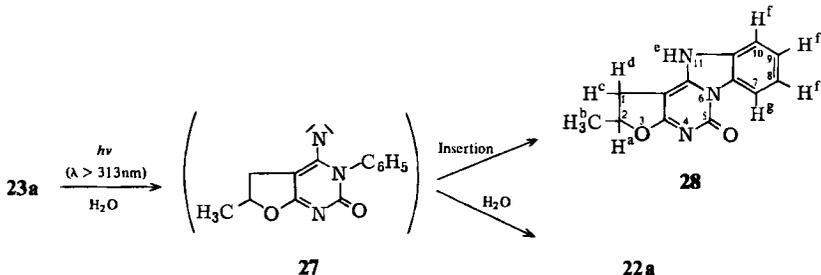


<sup>19)</sup> F. Claudi, P. Franchetti, M. Grifantini und S. Martelli, J. Org. Chem. **39**, 3508 (1974).

<sup>20)</sup> G. E. Hardtmann und H. J. Ott, J. Org. Chem. **39**, 3599 (1974).

<sup>21)</sup> M. Makosza und B. Serafin, Roczn. Chem. **40**, 1647 (1966) [C. A. **66**, 94792 (1967)]; J. Dockx, Synthesis **1973**, 441; E. V. Dehmlow, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974).

Bei der UV-Bestrahlung des Azids **23a** (Pyrex  $\lambda > 313$  nm) findet rasche Denitrierung statt. Man isoliert zwei Hauptprodukte, das tetracyclische Benzimidazo[1,2-*c*]-furo[3,2-*e*]pyrimidin **28** (8%) und eine Verbindung, die sich in allen spektroskopischen und analytischen Eigenschaften mit dem oben erwähnten Amin **22a** (14%) als identisch erweist.



Als Zwischenstufe wird das Nitren **27** angenommen, das unter Einschub in die *o*-Stellung des benachbarten Phenylrestes<sup>22-25</sup> zu **28** reagiert und daneben mit dem Solvens<sup>22</sup> **22a** ergibt.

## Spektren

Über die spektroskopischen Eigenschaften von **2a-c**<sup>3)</sup> und **12** sowie **2d, e, 3a-e, 16a-d, 20a-c** und **21a**<sup>4)</sup> wurde bereits berichtet. Daß bei **5a, b, 7a** und **11a, b** mit Dimethylsulfat ausschließlich *N*-Methylierung erfolgt ist, läßt sich an folgenden Kriterien ablesen: 1. das UV-Spektrum bleibt gegenüber der Ausgangssubstanz praktisch unverändert<sup>26)</sup>; 2. Anzahl und Lage der Carbonylbanden bleiben erhalten; 3. im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird nur ein Singulett für die Methylprotonen beobachtet; die chemische Verschiebung entspricht dem Wert für CH<sub>3</sub> des Pyrimidins **6** (s. Tab. 1). — Das molare Verhältnis der isomeren Olefine **13a, b** (55:45) läßt sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ablesen. **14** konnte zwar nicht isoliert werden, jedoch zeigt das Massenspektrum des bei der Hydrolyse anfallenden Rohproduktes ein Molekül-Ion *m/e* = 312 (<sup>35</sup>Cl), das **14** entspricht und das für Dichlorverbindungen typische Isotopenverteilungsmuster aufweist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen, der Bayer AG für die Überlassung von Isocyanaten, Buten- und Isobutenoxid.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 237, 221 und 157 G. — <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60 und EM 360, Bruker WH 90. — <sup>13</sup>C-NMR: Varian CFT 20. — UV: Cary 15. — MS: MS 9 und MS 30 der A. E. I. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; die Analysen wurden ausgeführt vom Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

<sup>22)</sup> C. Grundmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 824ff., Thieme, Stuttgart 1965.

<sup>23)</sup> L. Horner und A. Christmann, Angew. Chem. **75**, 707 (1963).

<sup>24)</sup> P. A. S. Smith und B. B. Brown, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2435 (1951).

<sup>25)</sup> P. A. S. Smith, J. Org. Chem. **23**, 524 (1958).

<sup>26)</sup> Vgl. H. Wamhoff in Methodicum Chemicum, Bd. 1/1, S. 641, Thieme, Stuttgart 1973.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (für TMS  $\delta = 0$  ppm;  $J$  in Hz)

Verb.	Solvens	H <sup>a</sup>	H <sup>b</sup>	H <sup>c</sup>	H <sup>d</sup>	H <sup>e</sup>	H <sup>f</sup>
2f	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.72 t (8)		2.85 t (8)		7.3 m	11.8 s <sup>e)</sup>
3f	[D <sub>6</sub> ]DMSO	3.62 t (7)		2.84 t (7)		11.3 s	7.4 m
5a	CDCl <sub>3</sub>	4.5 m	1.60 d (7)	3.00 d (7)		3.39 s	7.5 m
5b	CDCl <sub>3</sub>	4.5 m	1.60 d (7)	2.96 d (7)		3.38 s	7.4 m
6	CDCl <sub>3</sub>	3.34 s		3.60 s		5.97 s	
7a	CDCl <sub>3</sub>	4.2 m	1.57 d (7)	2.7–3.7 <sup>a)</sup>		7.4 m	3.46 s
8a	CDCl <sub>3</sub>	4.0 m	1.45 d (7)	2.7–3.7 <sup>a)</sup>		3.35 s	7.4 m
8b	CDCl <sub>3</sub>	4.0 m	1.47 d (7)	2.7–3.7 <sup>a)</sup>		3.36 s	7.3 m
10	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.1 m	1.42 d (7)	2.4–3.4 <sup>a, b)</sup>		7.3 m	12.0 m
11a	CDCl <sub>3</sub>	5.2 m	1.53 d (7)	2.5–3.5 <sup>a)</sup>		7.4 m	3.38 s
11b	CDCl <sub>3</sub>	5.2 m	1.57 d (7)	2.5–3.5 <sup>a)</sup>		7.3 m	3.35 s
13a	[D <sub>6</sub> ]DMSO	1.64 s	↔ 1.58 s	5.55 s <sup>e)</sup>	11.5 s <sup>e)</sup>	7.3 m	
13b	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.65 s <sup>e)</sup>	1.80 d (2)	3.05 s <sup>e)</sup>	11.5 s <sup>e)</sup>	7.3 m	
15	[D <sub>6</sub> ]DMSO	0.85 d (7) ↔	0.90 d (7)	1.8 m	2.1 m	7.3 m	11.2 s <sup>e)</sup>
16e	CDCl <sub>3</sub>	5.0 m	1.46 d (7)	1.23 d (7)	3.4 m	7.2 m	
16f	CDCl <sub>3</sub>	4.70 t (7)		3.14 t (7)		7.2 m	
19a	[D <sub>6</sub> ]DMSO	5.1 m	1.45 d (7)	2.3–3.3 <sup>a)</sup>		11.5 s <sup>e)</sup>	7.2 m
19b	[D <sub>6</sub> ]DMSO	5.2 m	1.43 d (7)	1.20 d (7)	3.3 m	11.0 s <sup>e)</sup>	7.3 m
19c	[D <sub>6</sub> ]DMSO	5.2 m	1.43 d (7)	1.20 d (7)	3.3 m	11.0 s <sup>e)</sup>	7.2 m
21b	CDCl <sub>3</sub>	4.8 m	1.45 d (7)	1.05 d (7)	3.2 m	1.2 m <sup>b)</sup>	2.9 m <sup>d)</sup>
22a	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.8 m	1.38 d (7)	2.2–3.2 <sup>a)</sup>		6.3 s <sup>e)</sup>	7.3 m
22b	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.8 m	1.35 d (7)	1.00 d (7)	3.4 m	6.4 s <sup>e)</sup>	7.3 m
23a	[D <sub>6</sub> ]DMSO	5.0 m	1.46 d (7)	2.7–3.7 <sup>a)</sup>		7.3 m	
23b	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.9 m	1.44 d (7)	1.16 d (7)	3.6 m	7.3 m	
24a	CD <sub>3</sub> OD	5.0 m	1.47 d (7)	2.6–3.6 <sup>a)</sup>		8.05 s	7.3 m
24b	CD <sub>3</sub> OD	5.0 m	1.46 d (7)	1.20 d (7)	3.6 m	8.1 m	7.4 m
25	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.7 m	1.36 d (7)	1.00 d (7)	3.4 m	5.5 m	2.80 d (5) <sup>d)</sup>
26a	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.7 d (4)	3.8 m	1.11 d (7)	2.5 d <sup>b)</sup>		7.3 m <sup>e)</sup>
26b	[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.7 t (5)	3.5 m		2.6 m <sup>b)</sup>		7.3 m <sup>e)</sup>
28	TFE/D <sub>2</sub> O	4.85 (m)	1.50 d (7)	2.5–3.4 <sup>a)</sup>			6.6 m <sup>f)</sup>

a) AB-Teil eines ABM-Systems (8 Linien) mit  $J_{AB} = 16$  Hz.

b) Überlagert.

c) Verbreitert.

d) H<sup>s</sup> 7.3 m.

e) H<sup>b</sup> 2.80 d (5).

f) H<sup>s</sup> 7.1 m.

Die Verbindungen **2a–c** und **12** sind in Lit.<sup>3)</sup> **2d, e** in Lit.<sup>4)</sup> beschrieben. — Gegenüber Lit.<sup>4)</sup> müssen die Namen der Verbindungen **3a–e**, **16a–d**, **20a–c**, **21a** und **26a** auf Grund der jetzt ermittelten neuen Konstitutionen wie folgt geändert werden:

**3a:** 6-Chlor-5-(2-chlorpropyl)-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin

**3b:** 6-Chlor-5-(2-chlor-1-methylpropyl)-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin

**3c:** 6-Chlor-5-(2-chlorethyl)-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin

**3d:** 6-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-5-(2-chlorpropyl)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin

**3e:** 6-Chlor-5-(2-chlor-1-methylpropyl)-1-(4-chlorphenyl)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin

**16a:** 4-Chlor-6-methyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**16b:** 4-Chlor-5,6-dimethyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**16c:** 4-Chlor-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**16d:** 4-Chlor-3-(4-chlorphenyl)-6-methyl-2-oxo-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**20a:** 4-Benzylamino-6-methyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**20b:** 4-Benzylamino-5,6-dimethyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**20c:** 4-Benzylamino-3-(4-chlorphenyl)-6-methyl-2-oxo-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**21a:** 6-Methyl-2-oxo-3-phenyl-4-piperidino-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin

**26a:** 6-Chlor-5-(2-hydroxypropyl)-4-methylamino-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrimidin

3-(4-Chlorphenyl)-2,4-dioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (**2f**): 15.7 g (100 mmol) 2-Amino-4,5-dihydro-3-furancarbonsäure-ethylester werden mit 15.3 g (100 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat 2 h auf 70°C erwärmt. Anschließend fügt man 250 ml 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung zu und erhitzt zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird vom Unlöslichen abfiltriert und mit Eisessig neutralisiert; **2f** flockt aus und wird aus 90proz. Ethanol umkristallisiert; Ausb. 8.5 g (31%), farblose Nadeln vom Schmp. 270–275°C.

$C_{12}H_9ClN_2O_3$  (264.7) Ber. C 54.45 H 3.43 Gef. C 54.22 H 3.60

6-Chlor-5-(2-chlorethyl)-1-(4-chlorphenyl)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (**3f**): 2.64 g (10 mmol) **2f** werden mit 30 ml Phosphorylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß 10 min zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der ölig-feste Rückstand mit 200 g zerstoßenem Eis versetzt. Zur vollständigen Hydrolyse wird dann 20 h mit Wasser geschüttelt, die ausgefallene Festsubstanz abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und aus wäbr. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (47%), farblose Nadeln vom Schmp. 197–200°C.

$C_{12}H_9Cl_3N_2O_2$  (319.6) Ber. C 45.10 H 2.84 Gef. C 45.55 H 2.90

Die Furo-pyrimidine **16a–f** werden in der gleichen Weise mit Phosphorylchlorid umgesetzt. Die entstandenen Produkte sind in allen spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften identisch mit **3a–f**.

6-Chlor-5-(2-chlorpropyl)-3-methyl-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (**5a**)

a) 0.30 g (1.0 mmol) **3a** in 40 ml absol. Aceton gelöst werden mit 0.28 g (2.0 mmol) Kaliumcarbonat und 0.25 g (2.0 mmol) Dimethylsulfat unter Feuchtigkeitsausschluß 2 h zum Rückflußsieden erhitzt. Nach Abkühlen wird auf 50 g Eis gegeben und zur vollständigen Hydrolyse des Dimethylsulfats über Nacht stehengelassen. Dann wird i. Vak. bis fast zur Trockne eingedampft und die ausgefallene, farblose Festsubstanz abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser wird aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.29 g (92%), farblose Nadeln vom Schmp. 112–115°C.

b) 2.58 g (10 mmol) trockenes **11a** werden analog der Darstellung von **3f** mit 30 ml Phosphorylchlorid umgesetzt. Ausb. 3.0 g (96%), farblose Nadeln vom Schmp. 112–115°C. Die Substanz ist in allen spektroskopischen Eigenschaften mit der unter a) beschriebenen identisch.

$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_2$  (313.2) Ber. C 53.69 H 4.51

Gef. C 53.39 H 4.29 Mol.-Masse 313 (MS)

6-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-5-(2-chlorpropyl)-3-methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (**5b**) entsteht analog **5a** aus a) 3.34 g (10 mmol) **3d**, 2.8 g (20 mmol) Kaliumcarbonat und 2.5 g (20 mmol) Dimethylsulfat. Ausb. 3.2 g (92%), farblose Nadeln vom Schmp. 132–135°C, b) aus 2.92 g (10 mmol) **11b** und 30 ml Phosphorylchlorid. Ausb. 3.1 g (90%), farblose Nadeln vom Schmp. 132–135°C.

$C_{14}H_{13}Cl_3N_2O_2$  (347.6) Ber. C 48.37 H 3.77

Gef. C 48.58 H 3.93 Mol.-Masse 347 (MS)

*1,6-Dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrothieno[2,3-d]pyrimidin (7a)*: 0.26 g (1.0 mmol) **10** (s. unten) in 40 ml Aceton werden mit 0.28 g (2.0 mmol) Kaliumcarbonat und 0.25 g (2.0 mmol) Dimethylsulfat 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt; man gibt auf 50 g Eis und läßt über Nacht stehen. Dann wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der weiße Rückstand in Wasser aufgenommen, abgesaugt und aus Wasser/Ethanol (2:1) umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (55%), hellgelbe Nadeln vom Schmp. 144–147°C.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S$  (274.3) Ber. C 61.28 H 5.14 Gef. C 60.89 H 5.10

*3,6-Dimethyl-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrothieno[2,3-d]pyrimidin (8a)*: Man erhitzt 0.72 g (3.0 mmol)  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  in 100 ml Wasser/Ethanol (1:1) mit 0.31 g (1.0 mmol) **5a** in 100 ml Ethanol 2 h unter Rückfluß und dampft dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die zurückbleibende Festschubstanz wird mit Wasser geschüttelt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser/Ethanol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.1 g (37%), farblose Nadeln vom Schmp. 190–193°C.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S$  (274.3) Ber. C 61.28 H 5.14 S 11.69

Gef. C 60.85 H 5.10 S 11.59 Mol.-Masse 274 (MS)

*1-(4-Chlorphenyl)-3,6-dimethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrothieno[2,3-d]pyrimidin (8b)*: Analog **8a** aus 0.72 g (3.0 mmol)  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  und 0.35 g (1.0 mmol) **5b**. Ausb. 0.080 g (26%), farblose Nadeln vom Schmp. 184–187°C.

$C_{14}H_{13}ClN_2O_2S$  (308.8) Ber. C 54.44 H 4.24

Gef. C 55.26 H 4.32 Mol.-Masse 308 (MS)

*6-Methyl-2,4-dioxo-3-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrothieno[2,3-d]pyrimidin (10)*: 1.87 g (10 mmol) 2-Amino-5-methyl-4,5-dihydro-3-thiophencarbonsäure-ethylester (**9**)<sup>9)</sup> werden mit 1.2 g (10 mmol) Phenylisocyanat 1 h auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 100 ml 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung versetzt und kurz aufgeköcht. Man läßt abkühlen, filtriert vom Unlöslichen ab und neutralisiert mit Eisessig. Die ausgefallene Festschubstanz wird abgesaugt und aus wäbr. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (19%), farblose Blättchen vom Schmp. 283–286°C.

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$  (260.3) Ber. C 59.98 H 4.64 Gef. C 59.88 H 4.66

*1,6-Dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (11a)*: 2.44 g (10 mmol) **2a** und 2.8 g (20 mmol) Kaliumcarbonat werden in 150 ml absol. Aceton suspendiert. Hierzu gibt man 2.5 g (20 mmol) Dimethylsulfat und erhitzt 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß. Dann gibt man auf 200 g Eis, läßt über Nacht stehen, dampft i. Vak. bis fast zur Trockne ein, schüttelt den Rückstand mit Wasser, saugt die ausgefallene Substanz ab, wäscht sie gründlich mit Wasser und kristallisiert aus wäbr. Ethanol um; Ausb. 2.1 g (81%), farblose Nadeln vom Schmp. 171–173°C.

$C_{14}H_{14}N_2O_3$  (258.3) Ber. C 65.10 H 5.46 Gef. C 64.78 H 5.26

*3-(4-Chlorphenyl)-1,6-dimethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (11b)*: Analog **11a** aus 2.87 g (10 mmol) **2d**, 2.8 g (20 mmol) Kaliumcarbonat und 2.5 g (20 mmol) Dimethylsulfat. Ausb. 2.2 g (75%), farblose Nadeln vom Schmp. 157–160°C.

$C_{14}H_{13}ClN_2O_3$  (292.7) Ber. C 57.44 H 4.48 Gef. C 57.28 H 4.39

*6-Chlor-5-(2-methyl-1-propenyl)-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (13a) und 6-Chlor-5-(2-methylallyl)-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (13b)*: 2.58 g (10 mmol) völlig trockenes **12**<sup>3)</sup> werden mit 40 ml Phosphorylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird i. Vak. schonend zur Trockne eingedampft und der dunkle ölige Rückstand mit 200 g Eis versetzt. Zur vollständigen Hydrolyse wird dann 20 h geschüttelt, die ausgefallene Substanz abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Benzol chromatographiert man an Kieselgel

(Woelm) im System Chloroform/Ethanol (20:1); Ausb. 1.8 g (65%) farblose Kristalle: 55% **13a** und 45% **13b** (NMR-spektroskop. durch Integration der Vinylsignale); Schmp. 215–220°C (Zers.).

$C_{14}H_{13}ClN_2O_2$  (276.7) Ber. C 60.77 H 4.74 Cl 12.81  
Gef. C 60.50 H 4.70 Cl 12.84 Mol.-Masse 276 (MS)

6-Chlor-5-(2-methylpropyl)-2,4-dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (**15**): 0.137 g (0.50 mmol) **13a/13b** in 50 ml Ethanol und 20 ml Chloroform werden mit 1 Spatelspitze 5proz. Pd/C bei 1.1 at Wasserstoffdruck bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wird vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft und der graue Rückstand aus wenig Ethanol umkristallisiert; Ausb. 0.12 g (88%), farblose Kristalle vom Schmp. 220°C.

$C_{14}H_{15}ClN_2O_2$  (278.7) Mol.-Masse 278 (MS)

4-Chlor-3-(4-chlorphenyl)-5,6-dimethyl-2-oxo-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (**16e**): 3.47 g (10 mmol) **3e** in 200 ml Chloroform werden mit 5.0 g (50 mmol) Triethylamin 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand aus Wasser/Ethanol (9:1) umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (80%), farblose Nadeln vom Schmp. 239–242°C.

$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_2$  (311.2) Ber. C 54.03 H 3.89 Gef. C 54.04 H 3.90

4-Chlor-3-(4-chlorphenyl)-2-oxo-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (**16f**): Analog **16e** aus 0.32 g (1.0 mmol) **3f**; Ausb. 0.21 g (74%), Schmp. 205–209°C.

$C_{12}H_8Cl_2N_2O_2$  (283.1) Ber. C 50.91 H 2.85 Gef. C 50.92 H 2.99

2-Oxo-4-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (**19a–c**). Allgemeine Vorschrift

Methode A): Zu 0.72 g (3.0 mmol)  $Na_2S \cdot 9H_2O$  in 100 ml Ethanol und 50 ml Wasser werden 2 mmol **3a, b, e** in 100 ml Ethanol gegeben, 2.5 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, das gebildete Natriumsulfat abfiltriert, das Filtrat mit Eisessig neutralisiert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der gelbe Rückstand wird mit wenig Wasser gewaschen und aus Ethanol/Wasser (9:1) umkristallisiert.

Methode B): 2.0 mmol **16** und 1.5 g (20 mmol) Thioharnstoff werden in 100 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird i. Vak. eingedampft, der gelbe feste Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Lösung gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die nach Eindampfen zurückbleibende gelbe Substanz wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

6-Methyl-2-oxo-3-phenyl-4-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (**19a**): Nach A) aus 0.60 g (2.0 mmol) **3a**, Ausb. 0.15 g (29%), oder nach B) aus 0.52 g (2.0 mmol) **16a**, Ausb. 0.18 g (35%). Gelbe Nadeln vom Schmp. 235–238°C.

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$  (260.3) Ber. C 59.98 H 4.64 S 12.32  
Gef. C 59.41 H 4.34 S 11.94 Mol.-Masse 260 (MS)

5,6-Dimethyl-2-oxo-3-phenyl-4-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (**19b**): Nach A) aus 0.63 g (2.0 mmol) **3b**, Ausb. 0.15 g (25%), oder nach B) aus 0.55 g (2.0 mmol) **16b**, Ausb. 0.17 g (31%). Gelbe Kristalle vom Schmp. 215–218°C.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S$  (274.3) Ber. C 61.29 H 5.14 S 11.69  
Gef. C 61.33 H 5.20 S 11.15 Mol.-Masse 274 (MS)

3-(4-Chlorphenyl)-5,6-dimethyl-2-oxo-4-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (**19c**): Nach A) aus 0.70 g (2.0 mmol) **3e**, Ausb. 0.17 g (27%), oder nach B) aus 0.62 g (2.0 mmol) **16e**, Ausb. 0.19 g (31%); gelbe Blättchen vom Schmp. 220–223°C.

$C_{14}H_{13}ClN_2O_2S$  (308.8) Ber. C 54.45 H 4.24 Gef. C 54.75 H 4.37

*5,6-Dimethyl-2-oxo-3-phenyl-4-piperidino-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (21b)*: 0.55 g (2.0 mmol) **16b** werden mit 10 ml Piperidin in 25 ml Ethanol 2 d bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch aus 10 ml Wasser und 2 ml Ethanol aufgenommen und zur Kristallisation bei +4°C aufbewahrt. Die nach 1 d ausgefallene Substanz wird aus wäbr. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.47 g (72%), farblose Kristalle vom Schmp. 223–226°C.

$C_{19}H_{23}N_3O_2$  (325.4) Ber. C 70.13 H 7.12 Gef. C 69.40 H 6.97

*4-Amino-6-methyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (22a)*: 0.26 g (1.0 mmol) **16a** werden mit 30 ml 33proz. ethanol. Ammoniaklösung 20 h im Autoklaven bei 100°C gerührt. Anschließend wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Ethanol/Wasser (19:1) umkristallisiert. **22a** besitzt 1 Molekül Kristallalkohol, der bei 70°C abgespalten wird. Schmp. 273–276°C.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$  (243.3) Ber. C 64.17 H 5.38  
Gef. C 64.30 H 5.22 Mol.-Masse 243 (MS)

*4-Amino-5,6-dimethyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (22b)*: Analog **22a** aus 0.28 g (1.0 mmol) **16b**, Ausb. 0.17 g (56%), farblose Kristalle vom Schmp. 205–220°C (Zers.). **22b** kristallisiert mit 1 Molekül Ethanol.

$C_{14}H_{15}N_3O_2 \cdot C_2H_5OH$  (257.3 + 46) Ber. C 63.35 H 6.98 N 13.85  
Gef. C 63.51 H 6.96 N 14.07

*4-Azido-6-methyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (23a)*: 1.31 g (5.0 mmol) **16a** in 200 ml absol. Methanol werden mit 2.6 g (40 mmol) Natriumazid 20 h im Dunkeln bei Raumtemp. gerührt. Dann wird vorsichtig (Badtemp. 30°C) i. Vak. zur Trockne eingedampft, der gelbrote Rückstand in Essigester aufgenommen, geschüttelt, vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat erneut schonend eingedampft. Der Rückstand ist analysenreines **23a**. Ausb. 1.0 g (74%), leicht gelbliche Nadeln vom Schmp. 152–155°C (Zers.). Nach Umkristallisation aus Ethanol sinkt der Schmp. wegen Anlagerung eines Moleküls Ethanol auf 79–81°C.

$C_{13}H_{11}N_3O_2 \cdot C_2H_5OH$  (269.3 + 46) Ber. C 57.13 H 5.43 N 22.21  
Gef. C 57.27 H 5.40 N 22.11  
Mol.-Masse 241 (MS) [ $M^+$  –  $C_2H_5OH$  –  $N_2$ ]

*4-Azido-5,6-dimethyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (23b)*: Analog **23a** aus 1.38 g (5.0 mmol) **16b**; Ausb. 0.92 g (65%), gelbliche Nadeln vom Schmp. 150°C (Zers.).

$C_{14}H_{13}N_3O_2$  (283.3) Ber. C 59.35 H 4.62 Gef. C 58.72 H 4.32

*4-(1-Aziridinyl)-6-methyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (24a)*: 0.26 g (1.0 mmol) **16a** werden in 100 ml absol. Benzol unter Erwärmen gelöst, mit 2 g (20 mmol) Triethylamin und 0.43 g (10 mmol) Aziridin versetzt und 20 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der weiße Rückstand im System Chloroform/Ethanol (20:1) an Kieselgel chromatographiert. Ausb. 0.13 g (46%), leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 198–201°C (Zers.).

$C_{15}H_{15}N_3O_2$  (269.3) Ber. C 66.90 H 5.61  
Gef. C 66.24 H 5.62 Mol.-Masse 269 (MS)

*4-(1-Aziridinyl)-5,6-dimethyl-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (24b)*: Analog **24a** aus 0.28 g (1.0 mmol) **16b**. Ausb. 0.13 g (45%), gelbliche Kristalle vom Schmp. 215–220°C (Zers.).

$C_{16}H_{17}N_3O_2$  (283.3) Ber. C 67.82 H 6.05  
Gef. C 67.29 H 5.98 Mol.-Masse 283 (MS)

*5,6-Dimethyl-4-methylamino-2-oxo-3-phenyl-2,3,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin (25)*: 0.55 g (2.0 mmol) **16b** werden mit 70 ml 33proz. ethanolischer Methylaminlösung 1 h im Autoklaven bei 50°C gerührt. Dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Ethanol/Wasser (19:1) umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (65%), farblose Kristalle vom Schmp. 232–235°C.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (271.3) Ber. C 66.40 H 6.31 N 15.49 Gef. C 66.12 H 6.29 N 15.53

*6-Chlor-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylamino-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyrimidin (26b)*

a) 0.50 g (2.0 mmol) **16c** werden mit 70 ml 33proz. ethanolischer Methylaminlösung 1 h im Autoklaven bei 50°C gerührt. Dann wird i. Vak. eingedampft und aus wäBr. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.42 g (75%), farblose Blättchen vom Schmp. 207–209°C.

b) 0.29 g (1.0 mmol) **3c** werden mit 30 ml 30proz. wäBr. Methylaminlösung im verschlossenen Gefäß bei Raumtemp. gerührt. Bereits nach wenigen min tritt vollständige Lösung ein. Nach 2–4 h beginnt eine farblose flockige Substanz auszufallen. Zur Vervollständigung wird noch weitere 10 h gerührt, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Aus wäBr. Ethanol 0.15 g (54%);

Tab. 2. IR- und UV-Daten (IR in KBr [cm<sup>-1</sup>]; UV in Methanol [nm (lg ε)])

Verb.	N <sub>3</sub>	C=O(I)	C=O(II)	Ringschw.	C=S	λ <sub>max</sub>	lg ε
<b>2f</b>		1720	1625	1485		268, 220	(4.01, 4.17)
<b>3f</b>		1720	1680	1605, 1485		268	(4.08)
<b>5a</b>		1720	1660	1595, 1495		269	(4.06)
<b>5b</b>		1710	1650	1610, 1490		269	(4.12)
<b>6</b>		1705	1650			269	(3.92)
<b>7a</b>		1710	1650	1600, 1490		299, 226	(4.05, 4.16)
<b>8a</b>		1705	1650	1585, 1490		297	(4.07)
<b>8b</b>		1700	1655	1595, 1485		297, 218	(4.01, 4.23)
<b>10</b>		1720	1625	1585, 1490		296, 222	(4.13, 4.20)
<b>11a</b>		1730	1675	1600, 1500		268	(4.13)
<b>11b</b>		1725	1670	1600, 1490		268	(4.09)
<b>13a</b>		1730	1695	1585, 1495		274	(4.02)
<b>13b</b>		1730	1695	1585, 1495		274	(4.02)
<b>15</b>		1730	1670	1590, 1490		273	(4.10)
<b>16e</b>			1670	1590, 1485		293, 208	(3.89, 4.31)
<b>16f</b>			1675	1590, 1480		293, 211	(3.90, 4.34)
<b>19a</b>			1690	1590, 1480	1170	328, 255	(4.43, 3.78)
<b>19b</b>			1685	1590, 1490	1170	328, 253	(4.40, 3.80)
<b>19c</b>			1690	1595, 1490	1170	330, 238	(4.39, 4.03)
<b>21b</b>			1665	1590, 1485		312	(4.17)
<b>22a</b>			1680	1595		285	(4.14)
<b>22b</b>			1670			285	(4.09)
<b>23a</b>	2140		1670	1590, 1485		310	(3.90)
<b>23b</b>	2135		1680	1595, 1495		311	(3.97)
<b>24a</b>			1675			298	(4.00)
<b>24b</b>			1680			297	(4.08)
<b>25</b>			1665	1495		290	(4.20)
<b>26a</b>			1650	1595, 1495		284, 206	(4.00, 4.44)
<b>26b</b>			1660	1595		283	(4.07)
<b>28</b>			1705	1590, 1490		327	(4.40)

farblose Blättchen vom Schmp. 210–213°C. Die Substanz ist in allen spektroskopischen Eigenschaften mit dem unter a) beschriebenen Produkt identisch.

$C_{13}H_{14}ClN_3O_2$  (279.7) Ber. C 55.81 H 5.05 N 15.03

Gef. C 56.04 H 5.05 N 15.11 Mol.-Masse 279 (MS)

*2-Methyl-5-oxo-1,2,5,11-tetrahydrofuro[2',3':4,5]pyrimido[1,6-a]benzimidazol* (**28**): 0.54 g (2.0 mmol) **23a** werden bei Raumtemp. in 180 ml Wasser gelöst und in einer Pyrex-Apparatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) 40 min unter Rühren bestrahlt. Die im Verlaufe der Photoreaktion ausfallende Substanz wird abgesaugt und aus reichlich Ethanol (nötigenfalls unter Zusatz von Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 45 mg (8%), Schmp. 285°C (Zers.).

$C_{13}H_{11}N_3O_2$  (241.2) Ber. C 64.71 H 4.59

Gef. C 64.63 H 4.46 Mol.-Masse 241 (MS)

Das Filtrat der obigen Bestrahlung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der gelbliche ölig-feste Rückstand mit wenig Ethanol angerieben und zur Kristallisation bei –20°C aufbewahrt. Die nach 1–2 d ausgefallene Substanz ist in allen spektroskopischen Eigenschaften mit dem auf anderem Wege erhaltenen Aminoderivat **22a** identisch. Ausb. 71 mg (14%), Schmp. 275–278°C.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$  (243.3) Mol.-Masse 243 (MS)

[351/76]