

Über Imidoalketenimine, V<sup>1)</sup>

## Herstellung durch Schwefelextusion, Umlagerung zu 1,2-Dihydropyrimidinen

Joachim Goerdeler\*, Christian Lindner und Frank Zander

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

Eingegangen am 31. März 1980

Eine größere Zahl Imidoalketenimine der speziellen Konstitution **3** wurde über entsprechende Imidoalkthioamide **1** und Iminoisothiazoline **2** hergestellt und auf ihre Umlagerungsfähigkeit geprüft. Die meisten bilden schon bei Raumtemperatur unter 1,5-H-Verschiebung die Dihydropyrimidine **4**. Bei den Ausnahmen ist die in einem Fall auftretende Bildung eines Pyridin-Derivates **6** interessant. Die Konstitution der Dihydropyrimidine wird besonders aus ihren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gefolgert.

### Imidoalketene Imines, V<sup>1)</sup>

#### Preparation through Extrusion of Sulfur, Rearrangement to 1,2-Dihydropyrimidines

Via imidoalkthioamides **1** and iminoisothiazolines **2** a series of imidoalketene imines **3** was prepared; their ability to rearrange was examined. Most of them form 1,2-dihydropyrimidines **4** at ambient temperature through a 1,5-H shift. Of the exceptions the formation of the pyridine **6** is interesting. <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra demonstrate the constitution of the dihydropyrimidines.

In der IV. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> wurde ausgeführt, daß Imidoalketenimine mit dem Strukturelement  $\text{Alkyl-N}=\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{C}=\text{N}-$  meist wesentlich instabiler sind als solche mit Aryl an dieser Stelle. Als Ursache wurde eine Umlagerung in die Dihydropyrimidine **4** erkannt<sup>2)</sup>.

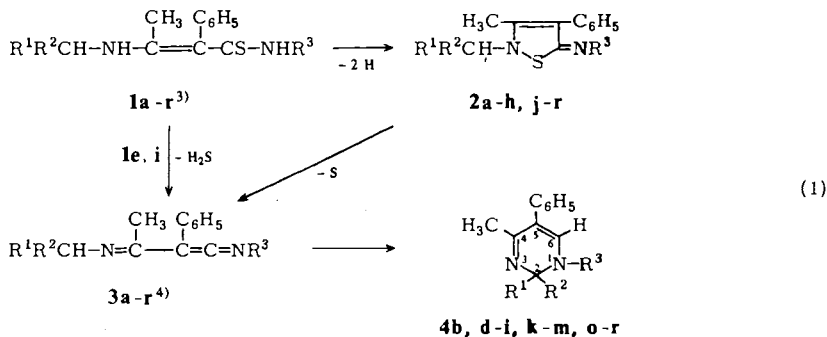
In dieser Arbeit werden wir unter dem Gesichtspunkt der Herstellung geeigneter Dihydropyrimidine und ihrer Vorstufen näher auf diesen Komplex eingehen.

Der Gesamtvorgang wird durch Schema (1) wiedergegeben.

Im Normalfall wurde, wie das Schema zeigt, der bereits beschriebene Weg<sup>6)</sup> über die Isothiazoline **2** gegangen, weil er – obwohl länger – eine schonende und eindeutige Herstellung der Ketenenimine **3** erlaubt. Wenn es aber nur auf die Gewinnung der Dihydropyrimidine ankommt, kann der kürzere Weg durchaus in Frage kommen.

### 3-Aminocrotonthioamide **1**

Auch die in dieser Arbeit aufgeführten Thioamide **1** bestätigen die frühere Feststellung<sup>7)</sup>, daß sie in den meisten Fällen in *einer* (chelatisierten) Form vorliegen.



1-4	a	b	c	d <sup>5)</sup>	e	f	g
R <sup>1</sup>	H	H	H	H	H	H	H
R <sup>2</sup>	H	CH <sub>3</sub>	N≡C-	H <sub>2</sub> C=CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
R <sup>3</sup>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1-4	h <sup>5)</sup>	i	j	k <sup>5)</sup>	l	m	n
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>3</sup>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1-4	o	p	q	r			
R <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			
R <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>			

Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale (Tab. 1) zeigen u. a. die starke Abschirmung des C-Atoms in Position 2, den geringen Einfluß der Substituenten R<sup>1</sup> – R<sup>3</sup> und die etwas geringere Abschirmung des Thiocarbonyl-C-Atoms in diesen vinylogenen Thioharnstoffen, verglichen mit der in Thioharnstoffen (165 – 185 ppm<sup>8)</sup>).

Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Signale einiger Thioamide **1** (ppm, CDCl<sub>3</sub>)  
 $\text{R}^3\text{NH}-\text{CS}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{NH}-\text{CHR}^1\text{R}^2)-\text{CH}_3$

	1	2	3	4	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> CH	R <sup>3</sup>
<b>1a</b>	185.6	106.9	160.0	18.4	29.6	44.4, 22.0
<b>1d</b>	186.8	108.3	157.7	18.5	134.2, 116.6, 46.0	Ar, 55.4
<b>1h</b>	188.0	109.4	158.0	18.6	Ar, 47.0	Ar, 55.4
<b>1k</b>	186.3	107.4	158.2	18.9	Ar, 54.4, 25.1	44.6, 22.0
<b>1n</b>	188.5	109.3	157.3	19.1	Ar, 63.2	54.3, 28.7
<b>1p</b>	187.4	108.9	157.8	19.0	Ar, 63.4	Ar, 55.4

Signale des Phenyl-Restes in Position 2:

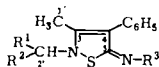
v: 139.7 – 140.8 o: 129.4 – 130.0 m: 132.5 p: 127.3 – 127.9

## 5-Iminoisothiazoline 2

Die Herstellung der Verbindungen geschah, wie schon früher<sup>6,9)</sup>, durch Dehydrierung der Thiocrotonsäure-amide mit Brom und Ausfällen der Isothiazoline mit geeigneten Basen. Die meisten Isothiazoline sind im festen Zustand lange Zeit beständig. Sie besitzen charakteristische starke IR-Banden bei 1570–1520 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>). Interessant ist, daß die chirale Verbindung **2k** zwei magnetisch nichtäquivalente Methylgruppen in ihrem Isopropylrest besitzt (<sup>1</sup>H-NMR-Signale bei δ = 1.12 d und 1.15 d in CDCl<sub>3</sub>, Intensitätsverhältnis ca. 1:1; im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur ein Signal), trotz der großen Entfernung zwischen asymmetrischem C-Atom und den Methylgruppen. Verbindung **2a** zeigt im Einklang mit dieser Annahme keine Verdoppelung der Isopropyl-Signale.

Auffällig ist ferner die starke Abschirmung des Methinprotons in den *N*-Isopropylgruppen von **2a**, **k** (δ = 2.8) beim Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Vorstufen **1a**, **k** (δ = 4.3–4.9)<sup>10)</sup>.

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Signale einiger Isothiazoline **2** (ppm, CDCl<sub>3</sub>)



	3	4	5	2'	3'	R <sup>3</sup>
<b>2a</b>	155.7	115.8	162.3	36.8	13.8	60.8, 22.8
<b>2k</b>	154.5	117.2	161.9	56.9	14.6	60.6, 23.0
<b>2p</b>	155.3	118.2	164.9	65.1	14.6	Ar, 55.4
<b>2q</b>	154.8	118.4	163.5	65.0	14.6	Ar, 41.0

In heißem Ethanol/Wasser gibt **2c** eine neue schwefelfreie Verbindung. **2n** bildet beim Erhitzen in Ethanol ein möglicherweise offenkettiges Isomeres. Von beiden ist die Konstitution bisher nicht eindeutig geklärt.

## Imidoalketenimine 3

Alle Isothiazoline **2** ließen sich mit Tributylphosphan (nicht Triphenylphosphan) bei Raumtemperatur in die entsprechenden Ketenimine **3** verwandeln (IR-Bande bei ca. 2000 cm<sup>-1</sup>). Die Geschwindigkeit der Schwefelextrusion ist konstitutionsabhängig: Isothiazoline mit R<sup>3</sup> = Phenyl reagieren schneller als solche mit Alkyl oder 2,6-Dimethylphenyl; elektronenziehende Reste R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> beschleunigen ebenfalls. Diese Beobachtungen stützen die frühere Feststellung<sup>6)</sup>, daß Elektronenmangel im 5-gliedrigen Heterocyclus die Schwefelextrusion begünstigt.

Die Isolierung und Reindarstellung der Imidoalketenimine **3** ist meist schwierig. Das hängt mit der Abtrennung von Tributylphosphansulfid, dem schlechten Kristallisationsvermögen und den Weiterreaktionen zusammen. Analysenrein dargestellt wurden **3c** und **p**, sie bilden blaßgelbe Kristalle, die trocken aufbewahrt länger haltbar sind. Ihre Spektren (exp. Teil) stehen im Einklang mit den früher<sup>1)</sup> publizierten; auch sie zeigen z. B. die sehr charakteristischen <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Heterocumulen-Gruppe. – **3c** läßt – wie auch seine Vorstufe **2c** – im IR-Spektrum nicht die Nitril-Bande erkennen.

## 1,2-Dihydropyrimidine 4

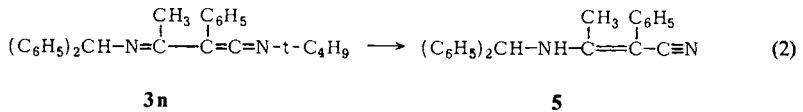
Die Umlagerung **3**→**4** wurde im Normalfall durch Stehenlassen der rohen Ketenimin-Lösungen bis zum Verschwinden der Cumulen-Bande vollzogen (Weitere Kriterien: Verschiebung der Imin-Bande zu höherer Wellenzahl (IR); Verschwinden der CH- bzw. CH<sub>2</sub>-Signale der CHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-Gruppe (<sup>1</sup>H-NMR)). Hierzu sind bei Verbindungen mit R<sup>3</sup> = Alkyl oder 2,6-Dimethylphenyl wenige Tage, bei R<sup>3</sup> = Aryl einige Stunden erforderlich.

Auf Kinetik, Katalyse und Mechanismus der Umlagerung werden wir in der folgenden Mitteilung eingehen. Als ersten Reaktionsschritt nehmen wir eine 1,5-H-Verschiebung an.

Die Ausbeuten sind im allgemeinen hoch, doch bereitet die Isolierung der Dihydropyrimidine, besonders solcher mit R<sup>1</sup> = H, oft Schwierigkeiten (Trennung, Kristallisation). Abscheidung als Pikrat kann dann hilfreich sein.

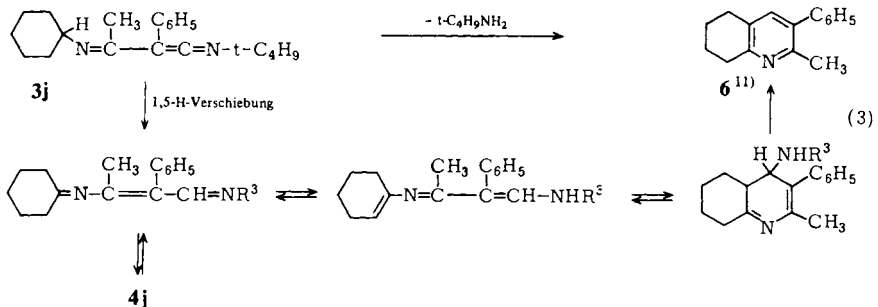
Zweifelhaft ist eine Umlagerung von **3c**; bei **3a** und den früher<sup>1)</sup> beschriebenen Imidoylketenimininen mit Acylgruppen verschwindet zwar die Cumulen-Bande, doch treten nicht die charakteristischen Merkmale der Dihydropyrimidine auf.

Eine Fragmentierung zu **5** erleidet **3n**:



Im Gegensatz zu früheren Beispielen<sup>1)</sup> erfolgt sie ohne Säure-Katalyse. Bei den ähnlichen Verbindungen **3e**, **g**, **i** wurde sie nicht beobachtet, sie ergeben Dihydropyrimidine. Vielleicht verhindert die starke sterische Belastung bei **3n** die Cyclisierung.

Endprodukt der Selbstreaktion von **3j** war das Tetrahydrochinolin **6**. In (3) wird versucht, eine Deutung der Reaktion zu geben. Nachweise der angenommenen Intermediärverbindungen fehlen jedoch bisher. Ferner muß in Betracht gezogen werden, daß die Säurepassage bei der Isolierung des Chinolins **6** eine Rolle spielen könnte (Beschleunigung der Amin-Eliminierung).



In diesem Zusammenhang stehen vermutlich die Mitteilungen, daß 4-Methyl-2,4,6-triphenyl-3,4-dihydropyrimidin thermisch 2,4,6-Triphenylpyridin + NH<sub>3</sub> liefert<sup>12)</sup> und daß gewisse Iminoazetidinone via hypothetische Amidinoketene unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung 2-Aminopyridine ergeben<sup>13)</sup>.

Die Dihydropyrimidine **4** bilden schwachgelbe Öle oder unter Zersetzung schmelzen- de Kristalle. Erstere verändern sich allmählich, auch in Lösung, unter Braunfärbung. Sie sind auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar. Die Verbindungen sind praktisch in allen organischen Medien, außer Petrolether, sowie (reversibel) in wäßri- gen Säuren löslich. Die zur Abscheidung und Identifizierung brauchbaren Pikrate sind meist stabile Verbindungen. Die Protonierung der Verbindungen geschieht in Position 3, dieses geht aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4e** in TFA hervor (Tab. 3). Die Zuord- nung der  $^{13}\text{C}$ -Signale (Tab. 4) wurde mit Hilfe von Off-resonance-Aufnahmen vorge- nommen. Die Signale von C-4 und C-5 ähneln denen entsprechender C-Atome (C-3 und -4) der Isothiazoline **2**. Auffallend ist die verhältnismäßig starke Abhängigkeit der C-5-Signale von  $\text{R}^3$  (Donoreigenschaften verschieben zu höherem Feld).

Tab. 3. Spektroskopische Daten von einigen Dihydropyrimidinen **4**

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CHCl}_3$ )	UV ( $\text{CHCl}_3$ ) nm (lg $\epsilon$ )	=CH-N	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ ) ( $J$ in Hz) $\text{R}^1$ $\text{R}^2$ $\text{R}^3$			NH
<b>4b</b>	1630 s 1590 s 1535 m-s 1482 s		6.83 d ( $J=1.5$ )	5.77 unscharf (1, $J=6$ )	1.47 d (3, $J=6$ )	Ar	-
<b>4e</b>	1620 ss 1590 m-s 1520 m-s 1482 m	250 (4.0) 362 (3.7) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	7.01 d <sup>14)</sup> ( $J=2$ )	6.38 d (1, $J=2$ )	Ar	1.38 s (9)	-
<b>4e</b>		in TFA	8.15 s unscharf	6.79 d unscharf (1, $J=5$ )	Ar	1.62 s (9)	8.43 breit
<b>4f</b>	1632 s 1590 s 1530 m 1485 s		6.96 d <sup>14)</sup> ( $J=1.5$ )	6.66 d (1, $J=1.5$ )	Ar	Ar	-
<b>4i</b>	1625 s 1590 m 1515 s 1490 w	287 (4.0) 350 (3.7) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6.85 s	1.63 s (3)	1.63 s (3)	1.44 s (9)	-
<b>4i</b> Pikrat			7.63 s	1.95 s (3)	1.95 s (3)	1.65 s (9)	-
<b>4k</b>	1635 s 1590 m 1520 m 1485 m		6.70 s	1.89 s (3)	Ar	1.03 d(3) 1.19 d(3) 3.22 sept(1)	-
<b>4l</b>	1630 s 1590 s 1520 m-s 1480 s	276 (4.0) 364 (4.0)	6.64 s	1.91 s (3)	Ar	Ar	-
<b>4l</b>		in TFA	7.61 s	2.21 s (3)	Ar	Ar	8.30
<b>4o</b>	1630 s 1590 s 1520 m-s 1485 s	274 (4.0) 366 (4.0)	6.85 s <sup>14)</sup>	Ar	Ar	Ar	-
<b>4o</b> Pikrat	1620/05 s 1555/30 m 1465 m		7.53 s	Ar	Ar	Ar	-
<b>4o</b>		in TFA	7.75 s	Ar	Ar	Ar	8.80

Als Konstitutionsbeweise sehen wir insbesondere an: 1) Die Lage des Protonensignals in Position 2 (**4b**, **e**, **f**) bei  $\delta = 5.8 - 6.6$ . Ein Strukturelement  $\text{ArCH}=\text{N}$  ließe ein Signal bei ca. 8.5 erwarten. 2) Die Diastereotopie der  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Gruppen in der Verbindung **4k** (Tab. 3). 3) Die Lage des C-2-Signals (Tab. 4),  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung anzeigend. 4) Die (schwache) Koppelung der H-Atome in den Positionen 2 und 6 (**4b**, **e**, **f**).

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale einiger Dihydropyrimidine **4** (ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

	C-2	C-4	C-5	C-6	R <sup>3</sup>	4-CH <sub>3</sub>
<b>4f</b>	75.4	161.8	117.5	134.7	Ar	23.3
<b>4m</b>	82.0	161.8	111.4	138.3	41.1	23.1
<b>4o</b>	84.2	162.0	116.9	138.5	Ar	23.1
<b>4p</b>	84.2	162.0	116.1	138.8	55.2 + Ar	23.0
<b>4q</b>	84.3	161.9	115.6	139.3	40.4 + Ar	23.0
<b>4r</b>	83.9	161.4	119.6	139.9	19.7 + Ar	22.7

Einige 1,2-Dihydropyrimidine vergleichbarer Konstitution wurden von *Reynolds, Hawks* und *Drexhage*<sup>15)</sup> auf anderem Weg hergestellt.

Dem *Land Nordrhein-Westfalen* danken wir für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop, korrigiert. – Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3s nach dem Aufstreuen. – Molmassen: Dampfdruckosmometrisch ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oder massenspektrometrisch (MS). – IR-Spektren: in  $\text{CHCl}_3$ , Perkin-Elmer 021. – NMR-Spektren: in  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ : Perkin-Elmer R24,  $^{13}\text{C}$ : Bruker WP 60. – MS: MS 9 AEI.

Die verwendeten 3-Oxothiobutyramide wurden früher beschrieben<sup>7,16)</sup>.

### A. 3-Aminocrotonthioamide (**1**)<sup>3)</sup>

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) 3-Oxothioamid, Amin und wenig HCl werden in Dichlormethan wie in Lit.<sup>7)</sup> umgesetzt.  
 b) Zum Gemisch von 0.10 mol 3-Oxothioamid, 0.20 mol Aminhydrochlorid und 150 ml Ethanol werden unter Rühren zuerst 20.2 g (0.20 mol) Triethylamin, dann nach 24 h 5 ml Wasser gegeben. Die Mischung bleibt einige h bei 0°C stehen, dann filtriert man das Ausgefallene ab und kristallisiert es um.

*N*-Isopropyl-3-methylamino-2-phenylcrotonthioamid (**1a**): Nach b) erhält man aus 23.5 g (0.10 mol) *N*-Isopropyl-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid und 13.5 g (0.20 mol) Methylaminhydrochlorid 15.9 g (64%) farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. 146°C. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.00$  d (6), 1.67 s (3), 2.99 d (3), 4.32–4.93 m (1), 5.45 d breit (NH), 7.0–7.6 m (5), 12.38 breit (NH). –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tab. 1. – IR: 3375 m, scharf . . . 1590 s, 1500 m . . . 1240–1200  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$  (248.4) Ber. C 67.70 H 8.12 N 11.28

Gef. C 67.68 H 8.19 N 11.29 Molmasse 248 (MS)

3-Ethylamino-*N*,2-diphenylcrotonthioamid (**1b**): Nach b) erhält man aus 26.9 g (0.10 mol) 3-Oxo-*N*,2-diphenylbutyrthioamid und 16.2 g (0.20 mol) Ethylaminhydrochlorid 17.1 g (58%) gelbe Plättchen (Ethanol), Schmp. 119°C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$  (296.4) Ber. S 10.80 Gef. S 10.89

**3-[(Cyanmethyl)amino]-N-(4-methoxyphenyl)-2-phenylcrotonthioamid (1c):** Nach b) erhält man aus 29.9 g (0.10 mol) *N*-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid und 18.5 g (0.20 mol) Aminoacetonitril-hydrochlorid 29.0 g (86%) blaßgelbe Nadeln (Ethanol/Aceton), Schmp. 161 °C (Zers.).

$C_{19}H_{19}N_3OS$  (337.5) Ber. C 67.63 H 5.68 N 12.45  
Gef. C 67.45 H 5.68 N 12.35 Molmasse 337 (MS)

**3-Allylamino-N-(4-methoxyphenyl)-2-phenylcrotonthioamid (1d):** Nach a) erhält man aus 29.9 g (0.10 mol) *N*-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid und 5.7 g (0.10 mol) Allylamin 30.1 g (89%) gelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 99 °C.

$C_{20}H_{22}N_2OS$  (338.5) Ber. C 70.97 H 6.55 N 8.28  
Gef. C 70.74 H 6.54 N 8.18 Molmasse 349

**3-Benzylamino-N,2-diphenylcrotonthioamid (1f):** Nach a) erhält man aus 26.9 g (0.10 mol) 3-Oxo-N,2-diphenylbutyrthioamid und 10.7 g (0.10 mol) Benzylamin 24.7 g (69%) gelbe Nadeln (Aceton/Ethanol), Schmp. 139 °C (Zers.).

$C_{23}H_{22}N_2S$  (358.4) Ber. S 8.93 Gef. S 9.07 Molmasse 348

**N-tert-Butyl-3-(4-chlorbenzylamino)-2-phenylcrotonthioamid (1g):** Nach a) erhält man aus 24.9 g (0.10 mol) *N*-tert-Butyl-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid und 14.2 g (0.10 mol) 4-Chlorbenzylamin 30.0 g (81%) hellgelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 142 °C (Zers.).

$C_{21}H_{25}ClN_2S$  (372.4) Ber. S 8.59 Gef. S 8.23

**N-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-nitrobenzylamino)-2-phenylcrotonthioamid (1h):** Nach b) erhält man analog 1c aus 37.7 g (0.20 mol) 4-Nitrobenzylamin-hydrochlorid 22.5 g (52%) gelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 147 °C (Zers.).

$C_{24}H_{23}N_3O_3S$  (433.5) Ber. C 66.49 H 5.35 N 9.69  
Gef. C 66.23 H 5.29 N 9.72 Molmasse 404

**N-tert-Butyl-3-cyclohexylamino-2-phenylcrotonthioamid (1j):** Nach a) erhält man analog 1g aus 9.9 g (0.10 mol) Cyclohexylamin 25.7 g (78%) hellgelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 94 °C (Zers.).

$C_{20}H_{30}N_2S$  (330.5) Ber. S 9.68 Gef. S 9.77 Molmasse 322

**N-Isopropyl-2-phenyl-3-(1-phenylethylamino)crotonthioamid (1k):** Nach a) erhält man aus 23.5 g (0.10 mol) *N*-Isopropyl-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid und 12.1 g (0.10 mol) 1-Phenylethylamin 24.0 g (71%) blaßgelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 108 °C (Zers.). –  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 1.02 d (6), 1.54 s und 1.65 d (zus. 6), 4.40–4.96 m (2), 5.56 d (NH), 7.00–7.63 m (10), 13.15 d (NH). –  $^{13}C$ -NMR: Tab. 1. – IR: 3375 m scharf . . . 1580 s, 1490 s, 1440 m, 1410 m . . . 1230–1200 s, 1180 s, 1100 s  $cm^{-1}$ .

$C_{21}H_{26}N_2S$  (338.5) Ber. S 9.47 Gef. S 9.77 Molmasse 329

**N,2-Diphenyl-3-(1-phenylethylamino)crotonthioamid (1l):** Nach a) erhält man analog 1f aus 12.1 g (0.10 mol) 1-Phenylethylamin 31.7 g (85%) gelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 128 °C (Zers.).

$C_{24}H_{24}N_2S$  (372.5) Ber. S 8.59 Gef. S 8.63 Molmasse 359

**3-[(Diphenylmethyl)amino]-N-methyl-2-phenylcrotonthioamid (1m):** Nach a) erhält man aus 20.7 g (0.10 mol) *N*-Methyl-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid und 18.3 g (0.10 mol) (Diphenylmethyl)amin 27.9 g (75%) blaßgelbe Würfel (Ethanol/Aceton), Schmp. 210 °C (Zers.). –  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 1.60 s (3), 2.90 d (3), 5.6–6.0, darin Dublett bei 5.74 (CH + NH), 6.9–7.5 m (15), 13.10 d (NH). – IR: 3375 m, scharf . . . 1585/75 s, 1490 s, 1430 m, 1305 m, 1235 s  $cm^{-1}$ .

$C_{24}H_{24}N_2S$  (372.5) Ber. S 8.61 Gef. S 8.70 Molmasse 390

*N*-*tert*-Butyl-3-[(diphenylmethyl)amino]-2-phenylcrotonthioamid (**1n**): Nach a) erhält man analog **1g** aus 18.3 g (0.10 mol) (Diphenylmethyl)amin 36.5 g (88%) farblose, feine Nadeln (Ethanol), Schmp. 145 °C.

$C_{27}H_{30}N_2S$  (414.6) Ber. S 7.73 Gef. S 7.93 Molmasse 413

3-[(Diphenylmethyl)amino]-*N*,2-diphenylcrotonthioamid (**1o**): Nach a) erhält man analog **1f** aus 18.3 g (0.10 mol) (Diphenylmethyl)amin 35.2 g (81%) gelbe Nadeln (Ethanol/Aceton), Schmp. 165 °C (Zers.).

$C_{29}H_{26}N_2S$  (434.6) Ber. S 7.36 Gef. S 7.36 Molmasse 411

3-[(Diphenylmethyl)amino]-*N*-(4-methoxyphenyl)-2-phenylcrotonthioamid (**1p**): Nach a) erhält man analog **1d** aus 18.3 g (0.10 mol) (Diphenylmethyl)amin 36.7 g (79%) zitronengelbe Rauten (Ethanol/Aceton), Schmp. 157 °C.

$C_{30}H_{28}N_2OS$  (464.6) Ber. S 6.90 Gef. S 6.85 Molmasse 481

*N*-(4-Dimethylaminophenyl)-3-[(diphenylmethyl)amino]-2-phenylcrotonthioamid (**1q**): Nach a) erhält man aus 31.2 g (0.10 mol) *N*-(4-Dimethylaminophenyl)-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid analog **1o** 35.4 g (74%) gelbe Schuppen (Ethanol/Aceton), Schmp. 175 °C (Zers.).

$C_{31}H_{31}N_3S$  (477.7) Ber. S 6.71 Gef. S 6.91 Molmasse 490

*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-3-[(diphenylmethyl)amino]-2-phenylcrotonthioamid (**1r**): Nach a) erhält man aus 29.7 g (0.10 mol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-3-oxo-2-phenylbutyrthioamid analog **1o** 39.3 g (85%) blaßgelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 195 °C (Zers.).

$C_{31}H_{30}N_2S$  (462.7) Ber. S 6.93 Gef. S 7.12 Molmasse 449

### B. 3-Isothiazolin-5-imine (**2**)

Nach bekanntem Verfahren<sup>6,9</sup> werden 50 mmol Thioamid **1** und 3.95 g (50 mmol) Pyridin in ca. 200 ml absol. Essigsäure-ethylester gelöst bzw. suspendiert und unter Rühren bei 0–10 °C tropfenweise mit 8.00 g (50 mmol) Brom in 100 ml absol. Essigester bis zum Bestehenbleiben der Bromfarbe versetzt. Der Niederschlag (**2**·HBr) wird mit Wasser mehrfach extrahiert. Bei Zusatz von 1N NaOH (falls nicht anders angegeben) zu den vereinigten Extrakten fällt das Isothiazolin kristallin oder ölig aus; es wird isoliert und umkristallisiert.

*N*-Isopropyl-2,3-dimethyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (**2a**): Das aus 12.4 g (50 mmol) **1a** erhaltene **2a**·HBr wird isoliert und in Aceton unter Zusatz von Triethylamin gelöst. Nach Verdampfen der Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand mehrfach mit Petrolether (40–60 °C) extrahiert. Nach dessen Verdampfen erhält man 4.8 g (39%) beigefarbene Kristalle (Petrolether), Schmp. 80 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.20 d (6), 2.05 s (3), 2.85 sept (1), 3.16 s (3), 7.36 (5).

$C_{14}H_{18}N_2S$  (246.4) Ber. C 68.25 H 7.36 N 11.37

Gef. C 67.53 H 8.11 N 11.14 Molmasse 246

2-Ethyl-3-methyl-*N*,4-diphenyl-3-isothiazolin-5-imin (**2b**): Aus 14.8 g (50 mmol) **1b** erhält man 8.8 g (60%) goldgelbe Nadeln (Ethanol/Wasser), Schmp. 95 °C.

$C_{18}H_{18}N_2S$  (294.3) Ber. S 10.87 Gef. S 11.17

5-(4-Methoxyphenylimino)-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-2-acetonitril (**2c**): Aus 17.0 g (50 mmol) **1c** werden nach Ausfällen mit NaHCO<sub>3</sub> (statt NaOH) und schnellem Aufarbeiten 13.4 g (80%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 142 °C (Zers.), erhalten.

$C_{19}H_{17}N_3OS$  (335.4) Ber. C 68.03 H 5.11 N 12.53

Gef. C 67.43 H 5.46 N 12.24 Molmasse 340



*2-Allyl-N-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (2d)*: Aus 16.9 g (50 mmol) **1d** werden nach Ausfällen mit  $\text{NaHCO}_3$  (statt  $\text{NaOH}$ ) 14.2 g (85%) gelbes Öl erhalten (Rohprodukt).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$  (336.5) Ber. C 71.40 H 5.99 N 8.33  
Gef. C 68.04 H 6.25 N 7.91 Molmasse 356

*2-Benzyl-N-tert-butyl-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (2e)*: Aus 16.9 g (50 mmol) **1e** erhält man 12.4 g (74%) gelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 108°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$  (336.4) Ber. S 9.51 Gef. S 9.58

*2-Benzyl-3-methyl-N,4-diphenyl-3-isothiazolin-5-imin (2f)*: Aus 17.9 g (50 mmol) **1f** erhält man 11.2 g (62%) goldgelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 149°C (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$  (356.4) Ber. S 8.98 Gef. S 9.09 Molmasse 362

*N-tert-Butyl-2-(4-chlorbenzyl)-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (2g)*: Aus 18.6 g (50 mmol) **1g** erhält man 13.2 g (72%) hellgelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 138°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{S}$  (370.4) Ber. S 8.63 Gef. S 8.76

*N-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-2-(4-nitrobenzyl)-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (2h)*: Aus 21.7 g (50 mmol) **1h** erhält man 12.3 g (57%) orangefarbene Nadeln (Ethanol/Aceton), Schmp. 151°C (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (431.5) Ber. C 66.80 H 4.91 N 9.74  
Gef. C 66.66 H 4.86 N 9.68 Molmasse 431 (MS)

*N-tert-Butyl-2-cyclohexyl-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (2j)*: Aus 16.5 g (50 mmol) **1j** erhält man 12.6 g (77%) gelbe Plättchen (Methanol), Schmp. 120°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$  (328.4) Ber. S 9.74 Gef. S 9.80

*N-Isopropyl-3-methyl-4-phenyl-2-(1-phenylethyl)-3-isothiazolin-5-imin (2k)*: Aus 16.9 g (50 mmol) **1k** erhält man 11.1 g (66%) beigefarbene Nadeln (Diisopropylether/Petrolether), Schmp. 62°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.12$  d und  $1.15$  d (zus. 6),  $1.60$  d (3),  $2.05$  s (3),  $2.82$  sept (1),  $5.15$  q (1),  $7.32$  (10). – IR: . . . 1595 s, 1575 (Sch 1565, 1555) ss, 1485 w, 1440 w,  $1390$  m  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$  (336.5) Ber. S 9.53 Gef. S 9.59 Molmasse 327

*3-Methyl-N,4-diphenyl-2-(1-phenylethyl)-3-isothiazolin-5-imin (2l)*: Aus 18.6 g (50 mmol) **1l** erhält man 11.9 g (64%) blaßgelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 138°C (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$  (370.5) Ber. S 8.64 Gef. S 8.69 Molmasse 354

*2-(Diphenylmethyl)-N,3-dimethyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (2m)*: Aus 18.6 g (50 mmol) **1m** erhält man 13.5 g (73%) beigefarbene Nadeln (Ethanol), Schmp. 144°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.05$  s (3),  $2.88$  s (3),  $6.28$  s (1),  $7.23$  s (15). – IR: . . . 1585 s, 1565 ss (Sch 1540), 1475 w, 1430 w,  $1380$  w  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$  (370.5) Ber. S 8.64 Gef. S 8.67 Molmasse 356

*N-tert-Butyl-2-(diphenylmethyl)-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (2n)*: Aus 20.8 g (50 mmol) **1n** erhält man 12.6 g (61%) beigefarbene Kristalle, Schmp. 140°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$  (412.6) Ber. S 7.77 Gef. S 7.81 Molmasse 399

*Isomeres von 2n*: Die Lösung von 2.1 g (5.0 mmol) **2n** in 25 ml Ethanol wird 15 min unter Rückfluß erhitzt; nach Abkühlen und Stehenlassen bei 0°C kristallisieren leuchtend gelbe Würfel, Ausb. 1.7 g (82%); Schmp. 160°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.34$  s (9),  $1.42$  s (3),  $6.75$ – $7.60$  m (15),  $8.0$  sehr flach (1). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 140.1, 137.6, 130.5, 130.3, 128.9, 128.3, 128.0, 126.8, 54.9, 28.0, 20.0$ . – IR: 3370 scharf, 1615 s, 1590 s, 1570 s, 1500 m, . . . 1400 s,

1360  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CHCl}_3$ ): 256 nm ( $\lg \epsilon$  4.29), Schulter ca. 300 nm. – MS: 412 ( $\text{M}^+$ ), 380, 355, 328, 323, 296, 252, 245 . . .

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$  (412.6) Ber. C 78.60 H 6.84 S 7.77 Gef. C 77.83 H 6.76 S 7.94

2-(Diphenylmethyl)-3-methyl-N,4-diphenyl-3-isothiazolin-5-imin (**2o**): Aus 21.7 g (50 mmol) **1o** erhält man 17.3 g (80%) gelbe Rhomben (Ethanol), Schmp. 148 °C (Zers.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$  (432.6) Ber. S 7.40 Gef. S 7.56 Molmasse 440

2-(Diphenylmethyl)-N-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (**2p**): Aus 23.2 g (50 mmol) **1p** erhält man 19.4 g (84%) gelbe Nadeln (Ethanol/Chloroform), Schmp. 199 °C (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$  (462.6) Ber. S 6.93 Gef. S 7.10 Molmasse 471

N-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-(diphenylmethyl)-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (**2q**): Aus 23.9 g (50 mmol) **1q** erhält man nach Ausfällen mit  $\text{NaHCO}_3$  (statt  $\text{NaOH}$ ) 14.5 g (61%) orangefarbene Nadeln (Ethanol), Schmp. 162 °C (Zers.).

$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}$  (475.7) Ber. S 6.74 Gef. S 6.63 Molmasse 451

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(diphenylmethyl)-3-methyl-4-phenyl-3-isothiazolin-5-imin (**2r**): Aus 23.1 g (50 mmol) **1r** erhält man 19.6 g (85%) hellgelbe Prismen (Ethanol), Schmp. 185 °C (Zers.).

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$  (460.7) Ber. S 6.96 Gef. S 6.95 Molmasse 482

### C. Imidoalketenimine (3)

[N-(Cyanmethyl)acetimidoyl]-N-(4-methoxyphenyl)phenylketenimin (**3c**): Zu 0.67 g (2.0 mmol) **2c** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter kräftigem Rühren innerhalb 0.5 min bei Raumtemp. 0.405 g (2.0 mmol) Tributylphosphan in 5 ml Diisopropylether gegeben. Man entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. (Badtemp. 20 °C), schlämmt den festen Rückstand in ca. 15 ml Diisopropylether auf, isoliert ihn in einer geschlossenen Filtrationsapparatur und wäscht dreimal mit Petrolether (30–50 °C). Zur Entfernung von Resten des Phosphansulfids löst man das Rohprodukt bei Raumtemp. in möglichst wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , gibt einen großen Überschuß Petrolether hinzu und läßt bei –80 °C kristallisieren. (Alle Arbeiten sollen unter Argon mit getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt werden.) Man isoliert 0.39 g (64%) blaßgelbe feine Nadeln, Schmp. 165 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.15 s (3), 3.83 s (3), 4.33 s (2), 6.83–7.60 m (ca. 9). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 184.3, 168.7, 160.1, 131.3, 130.5, 129.6, 128.5, 127.1, 126.4, 126.0, 115.1, 81.9 schwach, 55.6, 38.9, 17.9. – IR: u. a. 1990  $\text{ss cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$  (303.4) Ber. C 75.23 H 5.65 N 13.85

Gef. C 74.85 H 5.63 N 13.83 Molmasse 301

[N-(Diphenylmethyl)acetimidoyl]-N-(4-methoxyphenyl)phenylketenimin (**3p**): Analog **3c** erhält man aus 0.93 g (2.0 mmol) **2p** 0.35 g (41%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 119 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.09 s (3), 3.67 s (3), 5.68 s (1), 6.6–7.6 m (ca. 19). – IR (KBr): . . . 2000  $\text{ss}$ , 1620 s, 1580 s, 1490 s . . . 1250 s– $\text{ss cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$  (430.6) Ber. C 83.69 H 6.09 N 6.51

Gef. C 83.31 H 6.10 N 6.42 Molmasse 439

### D. Dihydropyrimidine (4)

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) Herstellung aus N-Alkylisothiazolin-5-iminen: Zu 10 mmol **2** in 20 ml absol. Methylchlorid werden unter Rühren und Kühlen (Temp. ca. 20 °C) 2.52 g (12.5 mmol) Tributylphosphan gegeben. Das Gemisch bleibt verschlossen unter Argon stehen. Wenn eine Probe zeigt, daß die

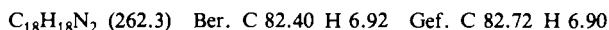
Ketenimin-Bande bei ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$  verschwunden ist (nach ca. 3 d), wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe von etwas Petrolether durch Reiben mit einem Glasstab oder langsames Eindunsten wenn möglich zur Kristallisation gebracht. Bei in Petrolether schwer löslichen Dihydropyrimidinen kann Extraktion des Phosphansulfids mit Petrolether die Kristallisation begünstigen.

b) *Herstellung aus N-Arylisothiazolin-5-iminen*: Zu 10 mmol **2** in 20 ml absol. Methylenchlorid werden 2.10 g (10.4 mmol) Tributylphosphan gegeben. Das Gemisch bleibt unter Argon stehen und wird, wenn kein Ketenimin mehr nachweisbar ist (nach ca. 12 h), wie unter a) aufgearbeitet.

c) *Herstellung aus Amino-acrylthioamiden (1e,i)*: Eine Lösung von 50 mmol **1**, 26.2 g (0.10 mol) Triphenylphosphan, 10.1 g (0.10 mol) Triethylamin und 15.2 g (0.10 mol) Tetrachlormethan in 60 ml absol. Methylenchlorid wird 14 h bei Raumtemp. gerührt (Wasserbad). Nach Abziehen der flüchtigen Komponenten i. Vak. wird der ockerfarbige, öligkristalline Rückstand mehrfach mit insgesamt 400 ml Petrolether (40–60°C) bei Raumtemp. extrahiert. Die vereinigten Extrakte engt man i. Vak. auf ca. 100 ml ein, trennt schnell von geringen Mengen ausfallender Verunreinigungen und verdampft zur Trockne. Das zurückbleibende hellgelbe Öl erstarrt in Gegenwart von 3 ml Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  nach einiger Zeit kristallin.

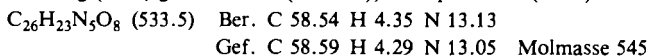
d) *Herstellung der Pikrate*: Das nach a) oder b) erhaltene Rohprodukt (Öl oder Kristalle) wird in 40 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 3.00 g (13 mmol) Pikrinsäure in 50 ml Ethanol versetzt. Hierbei fällt das Pikrat, evtl. nach Anreiben, gleich oder allmählich kristallin aus. Nach Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  läßt sich weiteres Material gewinnen. Bei Ansätzen nach c) wird analog verfahren.

*1,2-Dihydro-2,4-dimethyl-1,5-diphenylpyrimidin (4b)*: 2.94 g (10 mmol) **2b** ergeben nach b) 1.63 g (62%) blaßgelbe Rauten (Diethylether), Schmp.  $129^\circ\text{C}$ .

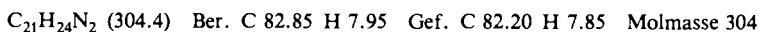


*1,2-Dihydro-1-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-2-vinylpyrimidin (4d)*: 3.40 g (10 mmol) **2d** ergeben nach b) fast quantitativ ein gelbes Öl als Rohprodukt.

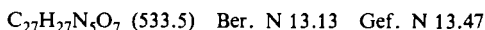
*Pikrat*: Ausb. 4.5 g (85%) gelbe Nadeln (Ethanol), Schmp.  $157^\circ\text{C}$  (Zers.).



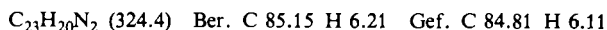
*1-tert-Butyl-1,2-dihydro-4-methyl-2,5-diphenylpyrimidin (4e)*: 3.36 g (10 mmol) **2e** ergeben nach a) 1.40 g (45%) hellgelbe Würfel (Hexan/Diethylether), Schmp.  $89^\circ\text{C}$ . Nach c) werden aus 16.9 g (50 mmol) **1e** 5.2 g (34%) **4e** erhalten.



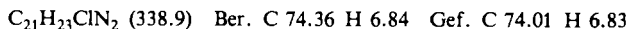
*Pikrat*: Gelbe Nadeln (Ethanol), Schmp.  $170^\circ\text{C}$  (Zers.).



*1,2-Dihydro-4-methyl-1,2,5-triphenylpyrimidin (4f)*: 3.56 g (10 mmol) **2f** ergeben nach b) 2.52 g (78%) blaßgelbe Nadeln (Hexan/Diethylether), Schmp.  $105^\circ\text{C}$ .



*1-tert-Butyl-2-(4-chlorphenyl)-1,2-dihydro-4-methyl-5-phenylpyrimidin (4g)*: 3.70 g (10 mmol) **2g** geben nach a) 1.80 g (52%) blaßgelbe Prismen (Hexan/Diethylether), Schmp.  $113^\circ\text{C}$ .



*1,2-Dihydro-1-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-2-(4-nitrophenyl)-5-phenylpyrimidin (4h)*: 4.32 g (10 mmol) **2h** ergeben nach b) ein tiefrotes Öl als Rohprodukt.

*1-tert-Butyl-1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-5-phenylpyrimidin (4i)*: 14.5 g (50 mmol) **1i** ergeben nach c) 6.10 g (48%) fast farblose Rauten (Hexan/Diethylether), Schmp. 75 °C.

$C_{17}H_{24}N_2$  (256.4) Ber. C 79.64 H 9.44 N 10.93  
Gef. C 79.25 H 9.59 N 10.79 Molmasse 253

*Pikrat*: Goldgelbe Würfel, Schmp. 122 °C (Zers.).

$C_{23}H_{27}N_5O_7$  (485.5) Ber. N 14.43 Gef. N 14.74

*1,2-Dihydro-1-isopropyl-2,4-dimethyl-2,5-diphenylpyrimidin (4k)*: 3.40 g (10 mmol) **2k** ergeben nach a) ein gelbes Öl als Rohprodukt.

*Pikrat*: Ausb. 3.60 g (68%) gelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 147 °C (Zers.).

$C_{27}H_{27}N_5O_7$  (533.6) Ber. C 60.78 H 5.10 N 13.13  
Gef. C 60.41 H 5.00 N 13.12 Molmasse 534

*1,2-Dihydro-2,4-dimethyl-1,2,5-triphenylpyrimidin (4l)*: 3.70 g (10 mmol) **2l** ergeben nach b) 2.70 g (79%) blaßgelbe Würfel (Hexan), Schmp. 113 °C (Zers.).

$C_{24}H_{22}N_2$  (338.5) Ber. C 85.17 H 6.55 Gef. C 84.59 H 6.47 Molmasse 349

*1,2-Dihydro-1,4-dimethyl-2,2,5-triphenylpyrimidin (4m)*: 3.70 g (10 mmol) **2m** ergeben nach a) 1.60 g (48%) blaßgelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 136 °C (Zers.).

$C_{24}H_{22}N_2$  (338.5) Ber. C 85.17 H 6.55 N 8.28  
Gef. C 85.09 H 6.56 N 8.24 Molmasse 338

*1,2-Dihydro-4-methyl-1,2,2,5-tetraphenylpyrimidin (4o)*: 4.33 g (10 mmol) **2o** ergeben nach b) 2.60 g (65%) blaßgelbe Würfel (Hexan), Schmp. 125 °C (Zers.).

$C_{29}H_{24}N_2$  (400.5) Ber. C 86.96 H 6.04 Gef. C 86.75 H 5.89 Molmasse 387

*1,2-Dihydro-1-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-2,2,5-triphenylpyrimidin (4p)*: 4.63 g (10 mmol) **2p** ergeben nach b) 3.60 g (84%) blaßgelbe Prismen (Methanol), Schmp. 163 °C (Zers.).

$C_{30}H_{26}N_2O$  (430.6) Ber. C 83.69 H 6.09 Gef. C 83.86 H 6.12 Molmasse 417

*1-(4-Dimethylaminophenyl)-1,2-dihydro-4-methyl-2,2,5-triphenylpyrimidin (4q)*: 4.76 g (10 mmol) **2q** ergeben nach b) 3.40 g (77%) gelbe Nadeln (Aceton), Schmp. 189 °C (Zers.).

$C_{31}H_{29}N_3$  (443.6) Ber. C 83.94 H 6.59 N 9.47  
Gef. C 83.87 H 6.57 N 9.39 Molmasse 443 (MS)

*1-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2-dihydro-4-methyl-2,2,5-triphenylpyrimidin (4r)*: 4.60 g (10 mmol) **2r** ergeben nach b) 3.10 g (72%) blaßgelbe Würfel (Methanol), Schmp. 139 °C (Zers.).

$C_{31}H_{28}N_2$  (428.6) Ber. C 86.88 H 6.58 N 6.56  
Gef. C 86.65 H 6.59 N 6.48 Molmasse 428 (MS)

*3-[(Diphenylmethyl)amino]-2-phenylcrotononitril (5)*: 4.1 g (10 mmol) **2n** werden wie bei der Herstellung der Dihydropyrimidine, Variante a), beschrieben, mit Tributylphosphan umgesetzt. Man erhält 1.68 g (52%) blaßgelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 116 °C. –  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 2.26 s (3), 5.60 d und 5.66 d (zus. 2), 7.0–7.5 m (15). – IR (KBr): 3410 m, . . . 2175 m, 1575 s . . .  $cm^{-1}$ .

$C_{23}H_{20}N_2$  (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64  
Gef. C 84.69 H 6.26 N 8.25 Molmasse 324 (MS)

*5,6,7,8-Tetrahydro-2-methyl-3-phenylchinolin (6) (Pikrat)*: 3.28 g (10 mmol) **2j** werden wie voranstehend umgesetzt. Man erhält ein gelbes Öl, das man in Diethylether aufnimmt. Man schüttelt die Etherlösung mit verd. Salzsäure aus. Beim Alkalisieren fällt **6** als viskose gelbe Flüssigkeit aus.

sigkeit aus. Dieses Rohprodukt ergibt mit ethanolischer Pikrinsäure 3.90 g (86%) gelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 164 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.70\text{--}2.08$  m (4), 2.63 s (3), 2.70–3.25 m (4), 7.15–7.55 m (6), 7.80 s (1), 9.54 s (2). – IR: 3060 w, 3000 m, 2925 m, 2850–2800 w, ca. 2650 (Bauch), 1605 (Sch 1625) s, 1565 m–s, 1540 s . . . 1320 s, 1275 m–s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$  (452.4) Ber. C 58.40 H 4.46 N 12.39 Gef. C 58.64 H 4.33 N 12.39

- 
- 1) IV. Mitteil.: J. Goerdeler, A. Laqua und Ch. Lindner, Chem. Ber. **113**, 2509 (1980).
  - 2) Erste Beobachtung: Ch. Lindner, Dissertation, Univ. Bonn 1973.
  - 3) **1 e**, **i** wurden bereits beschrieben (Lit.<sup>7)</sup>).
  - 4) Nur **3 c** und **p** wurden isoliert, alle übrigen spektroskopisch nachgewiesen.
  - 5) **4 d**, **h**, **k** nur als Rohprodukt erhalten.
  - 6) J. Goerdeler, J. Haag, Ch. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974).
  - 7) J. Goerdeler, A. Laqua und Ch. Lindner, Chem. Ber. **107**, 3518 (1974).
  - 8) E. Breitmaier und G. Bauer,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
  - 9) J. Goerdeler und J. Gnad, Chem. Ber. **98**, 1531 (1965).
  - 10) Auch das analoge 5-Isopropylimino-2-methyl-3-phenyl- $\Delta^3$ -1,2,4-thiadiazolin gibt das Methin-Signal bei  $\delta = 2.7$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (J. Goerdeler und W. Löbach, Chem. Ber. **112**, 517 (1979)).
  - 11) Als Pikrat rein dargestellt.
  - 12) L. S. Cook und B. J. Wakefield, Tetrahedron Lett. **1979**, 1241.
  - 13) C. Metzger und J. Kurz, Chem. Ber. **108**, 233 (1975).
  - 14) Im Aryl-Bereich.
  - 15) G. A. Reynolds, G. H. Hawks und K. H. Drexhage, J. Org. Chem. **41**, 2783 (1976).
  - 16) J. Goerdeler und F. Zander, Chem. Ber. **113**, 2814 (1980).

[105/80]