

Chem. Ber. 117, 585 – 621 (1984)

Heterocyclische  $\beta$ -Enaminoester, 31<sup>1)</sup>**Neue 6:7-, 6:8- und 5:6:7-Kombinationen heterokondensierter Pyrimidine aus den Iminophosphoranen heterocyclischer  $\beta$ -Enaminoester. – Stabile heterocyclische Ylide**Heinrich Wamhoff\* und Günter Haffmanns<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 18. April 1983

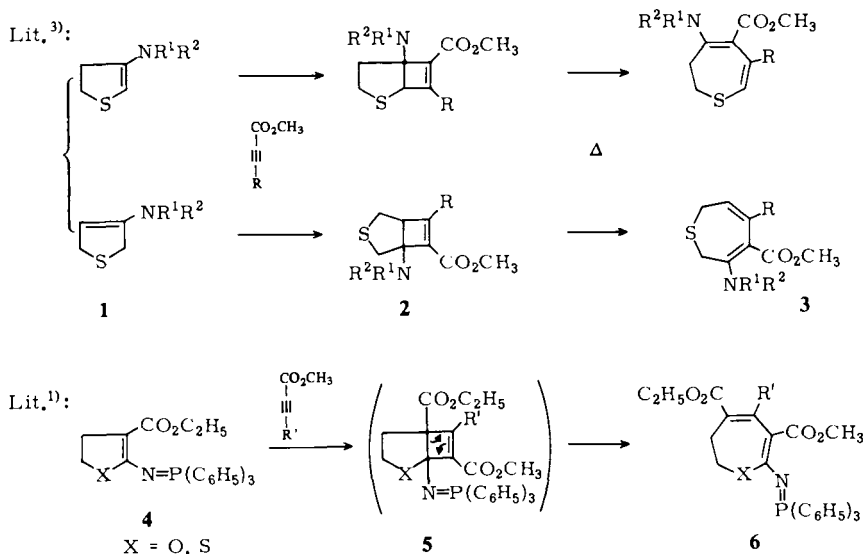
Die (5-Azolylimino)triphenylphosphorane **10a–d** zeigen mit Acetylendicarbonsäureestern keine Tendenz zur Cycloaddition, während die (2-Thienylimino)triphenylphosphorane **8a, b** zu den stabilen Yliden **13a, b** reagieren. Mit Phenylisocyanat ergeben die Iminophosphorane **16a–m**, **17** und **18a, b** die Carbodiimide **19a–m**, **20** und **21a, b**; **10b–d** liefern statt dessen die *O*-Ethylisoureas **24b–d**. In wäßrigem Ethanol werden **19a, b, e, f, h** in 6:7-Bicyclen, nämlich in die Oxepino[2,3-*d*]pyrimidine **25a, b, e, f, h** umgewandelt. Mit Isopropylamin bilden sich die 2-Isopropylamino-6:7-Bicyclen **31a–c, e–h** und im Fall des Thiocins **21a** der 6:8-Bicyclus **34**. Die Salze **33f, g** entstehen durch Einwirkung von wäßrigem Diethylamin auf **19f, g** bzw. auf **25f**. 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol und Ethylendiamin ergeben mit **19a, b, f, l** analog die 2-Hydroxy- und 2-Aminoalkyl-6:7-Bicyclen **36a–f**; mit Hydrazin werden die 2-Hydrazinooxepino- und -thiepino[2,3-*d*]pyrimidine **38a–h** und **39** erhalten, die mit funktionellen  $C_1$ -Bausteinen zu den 5:6:7-Tricyclen **43a–d**, **45'a, b** führen.

**Heterocyclic  $\beta$ -Enamino Esters, 31<sup>1)</sup>****Novel 6:7-, 6:8-, and 5:6:7-Combinations of Heterocondensed Pyrimidines from Iminophosphoranes of Heterocyclic  $\beta$ -Enamino Esters. – Stable Heterocyclic Ylides**

With acetylenic esters the (5-azolylimino)triphenylphosphoranes **10a–d** do not show any cycloaddition tendency, while the (2-thienylimino)triphenylphosphoranes **8a, b** yield the stable ylides **13a, b**. By treatment with phenyl isocyanate the iminophosphoranes **16a–m**, **17**, and **18a, b** afford the carbodiimides **19a–m**, **20**, and **21a, b**; however, **10b–d** give the *O*-ethylisoureas **24b–d**. **19a, b, e, f, h** are transformed in aqueous ethanol into 6:7-bicycles, namely into oxepino[2,3-*d*]pyrimidines **25a, b, e, f, h**. With isopropylamine the 2-isopropylamino-6:7-bicycles **31a–c, e–h** are formed analogously, while in the case of thiocin **21a** the 6:8-bicycle **34** is obtained. The salts **33f, g** are formed by treating **19f, g** or **25f** with aqueous diethylamine. Accordingly, 2-aminoethanol, 3-aminopropanol, and ethylenediamine react with **19a, b, f, l** to afford the 2-hydroxy- and 2-aminoalkyl-6:7-bicycles **36a–f**; by treatment with hydrazine the 2-hydrazinooxepino- and -thiepino[2,3-*d*]pyrimidines **38a–h** and **39** are obtained, which are converted with functional  $C_1$ -units into 5:6:7-tricycles **43a–d**, **45'a, b**.

Kürzlich haben wir über die Synthese von Dihydrooxepinen, Dihydrothiepinen und Dihydrothiocinen aus den Iminophosphoranen heterocyclischer  $\beta$ -Enaminoester und  $\beta$ -Enaminonitrile durch eine Cycloadditions-Ringerweiterungs-Sequenz berichtet<sup>1)</sup>.

Dieser Vorstoß in den Bereich von Heterocyclen mittlerer Ringgröße wurde von *Reinhoudt* und *Kouwenhoven*<sup>3)</sup> erstmals an Gemischen partiell hydrierter 3-Enaminoderivate des Tetrahydro-3-thiophenons (z. B. **1**) sowie des 1-Thia-4-cyclohexanons verifiziert. Dieser Reaktionstyp wurde jetzt von uns erstmals auf push-pull-substituierte<sup>4)</sup> 2-Aminoheterocyclen **4** übertragen. Signifikante Unterschiede sind dabei, daß im Fall von **4** die primär anzunehmenden [2 + 2]-Addukte **5** nicht faßbar sind und daß die polare [2 + 2]-Cycloaddition mit inverser Regioselektivität stattfindet.

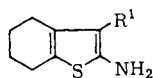


Verantwortlich dafür ist der stark polarisierende Effekt der 2-Amino- bzw. 2-Iminophosphorgruppe im Zusammenwirken mit der 3-ständigen Acceptorgruppe. Im Fall der gebildeten 7-Ringe (z. B. **6**) beobachtet man als Folge dieses Substitutions- und Polarisationsmusters eine charakteristische, starke Alternanz der <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Ringatome C-2 bis C-5<sup>5)</sup>. Ferner wird als Folge dieses push-pull-Effektes die Ringöffnung des Cyclobuten-Adduktes **5** – via dipolare Zwischenstufe – dermaßen erleichtert, daß die von *Reinhoudt* und *Kouwenhoven* noch gut faßbaren Addukte **2** in unserem Fall sogleich unter Ringöffnung zum 7-gliedrigen Ring **6** weiterreagieren.

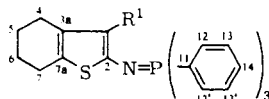
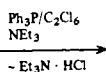
Nachdem später die Reaktion von 3-Pyrrolidinothiophenen mit Acetylcyclohexadienen studiert worden ist, wobei bei  $-30^\circ\text{C}$  2-Thiabicyclo[3.2.0]heptadiene entstehen, die nach Ringverweiterung in Thiopine und unter langsamer S-Extrusion in Benzolderivate umgewandelt werden<sup>6)</sup>, haben wir vornehmlich unter dem Aspekt einer besseren Stabilisierung des erwarteten Thiopins zunächst untersucht, ob entsprechend push-pull-substituierte Derivate aus der Thiophen-, Pyrazol- und 1,2,3-Triazolreihe dieser Reaktionssequenz zugänglich sind.

## A. Heteroaromatische Iminotriphenylphosphorane

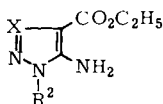
Die Thiophene **7a, b** und die Azole **9a – d** reagieren im System Triphenylphosphan/Hexachlorethan/Triethylamin<sup>7)</sup> in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den erwarteten Iminophosphoranen **8a, b** und **10a – d**.



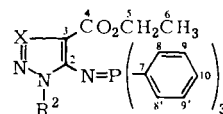
7a, b



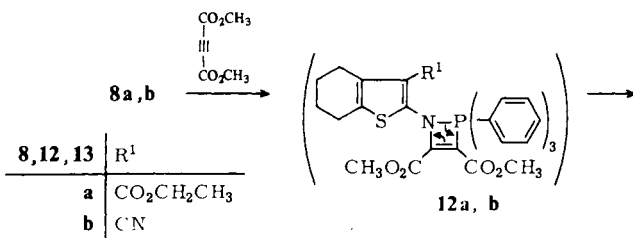
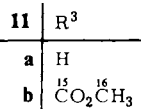
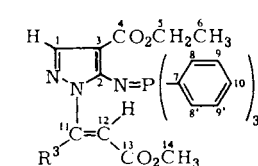
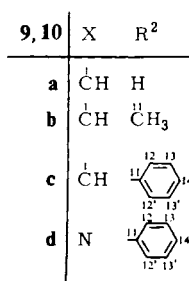
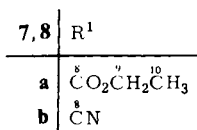
8a, b



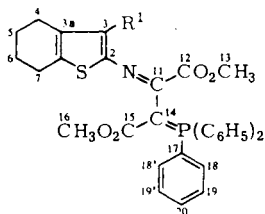
9a-d



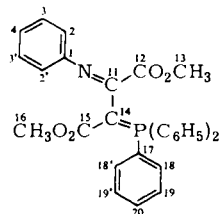
10a-d



12a, b



13a, b



14

Die Pyrazole **10b** – **d** zeigen gegenüber reaktiven Dreifachbindungen keine Reaktion; **10a** reagiert an der NH-Gruppe, wobei die Additionsprodukte **11a**, **b** entstehen. Durch Vergleich mit analogen Additionsprodukten und aufgrund des Auftretens nur eines Vinylsignals bei  $\delta = 5.87$  kann man für **11b** ein Vorliegen in der *Z*-Form postulieren; **11a** weist eine vicinale Kopplungskonstante  $J = 13.8$  Hz auf und besitzt entsprechend die Konstitution eines *trans*-Additionsproduktes (siehe Tab. 1 und 2).

Tab. 1. UV-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Iminophosphorane **8a**, **b**, **10a** – **d** und der Addukte **11a**, **b**<sup>a)</sup>

Verb.	UV (CHCl <sub>3</sub> ) λ <sub>max</sub> (nm) (lg ε)	IR [cm <sup>-1</sup> ] (KBr)		<sup>1</sup> H-NMR (Solvens, CDCl <sub>3</sub> , δ-Werte, J [Hz] in Klammern)					R <sup>2</sup>			
		C≡N	C=O	C=C	4-H	5-H	6-H	7-H		9-H	10-H	12-H
<b>8a</b>	313 (3.93) 263 (3.93) 255 (3.95)	–	1655	1585	2.34 m	1.60 m	1.66 m	2.70 m	4.29 q (7.9)	1.34 t (7.0)	7.84 m	7.50 m
<b>8b</b>	372 (4.04) 275 (3.79)	2190	–	1580	2.33 m	1.70 m	1.70 m	2.54 m	–	–	–	7.15 – 7.95 m
<b>10a</b>	267 (4.01) 262 (4.01) 264 (4.00)	3320 (NH)	1685	1585	7.75 s	4.39 q (7.3)	1.24 (7.3)	–	7.33 – 7.91 m	–	b)	–
<b>10b</b>	274 (3.90) 267 (3.94) 260 (3.94)	–	1680	1585	7.47 s	3.69 q (7.3)	0.93 t (7.3)	–	7.20 – 7.84 m	–	3.63 s	–
<b>10c</b>	295 (3.83) 273 (4.08) 267 (4.08)	–	1680	1590	7.78 s	3.70 q (7.0)	0.96 (7.0)	–	7.18 – 7.78 m	–	7.18 – 7.78 m	–
<b>10d</b>	273 (4.08) 267 (4.09) 262 (4.01)	–	1700	1595	–	3.91 q (7.3)	1.05 t (7.3)	–	7.28 – 7.82 m	–	7.28 – 7.82 m	–
<b>11a</b>	348 (4.37) 273 (4.22) 267 (4.26)	–	1700 1640	1585	1330	7.49 s 4.33 q (7.3)	1.40 t 7.71 – 8.02 m	7.27 – 7.67 m	7.34 d (13.8)	5.41 d (13.8)	3.72 s	–
<b>11b</b>	363 (4.24) 273 (4.10) 267 (4.12)	–	1700	1580	1355	7.48 s 4.31 q (7.3)	1.40 t 7.67 – 8.04 m	7.36 – 7.58 m	–	5.87 s 3.67 s	3.78 s	–

a) Die Bezeichnung der Atome stimmt nicht in allen Fällen mit den IUPAC-Regeln überein, siehe das entsprechende Formelbild. – b) Überlagert.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Iminophosphorane **8a**, **b**, **10a** – **d** und der Addukte **11a**, **b** (Solvens  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz] in Klammern)<sup>a)</sup>

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a
<b>8a</b>	–	160.9 d (4.3)	114.1 d (17.7)	132.2 s	24.8 t	23.0 t	23.1 t	26.2 t	119.1 s
<b>8b</b>	–	164.3 d (4.9)	94.6 d (21.4)	131.5 s	24.3 t	22.3 t	23.3 t	24.3 t	119.7 s
<b>10a</b>	140.9 d	151.8 s	101.2 d (10.0)	–	164.2 s	58.6 t	14.3 q	129.4 d (100.1)	–
<b>10b</b>	140.0 d	149.9 d (7.9)	99.7 d (2.4)	–	163.5 s	58.0 t	14.1 q	131.6 d (105.0)	–
<b>10c</b>	141.8 d	137.3 d (11.0)	100.0 s	–	163.7 s	58.3 t	14.3 q	128.8 d (103.7)	–
<b>10d</b>	–	147.7 d (11.0)	123.1 d (24.0)	–	162.0 s	59.3 t	14.2 q	130.7 d (106)	–
<b>11a</b>	138.3 d	159.3 d (4.9)	109.8 d (18.9)	–	162.4 s	58.7 t	13.6 q	128.5 d (100.7)	–
<b>11b</b>	142.7 d	160.0 d (4.9)	111.6 d (20.0)	–	163.3 s	59.8 t	14.3 q	129.2 d (100.7)	–

Verb.	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16
<b>8a</b>	165.4 d (1.8)	58.6 t / 14.5 q		129.3 d (98.9)	132.9 d (9.8)	128.5 d (12.2)	132.0 d (3.7)	–	–
<b>8b</b>	128.1 d (1.2)	–	–	128.1 d (102)	132.9 d (10.4)	128.8 d (12.8)	131.4 d (3.0)	–	–
<b>10a</b>	132.4 dd (10.3)	128.5 dd (12.8)	132.1 dd (3.1)	–	–	–	–	–	–
<b>10b</b>	132.3 dd (10.4)	128.2 dd (12.8)	131.5 dd (3.1)	34.3 q	–	–	–	–	–
<b>10c</b>	132.5 dd (10.4)	128.1 dd (12.2)	131.5 d	134.2 s	125.3 d	128.2 d	128.3 d	–	–
<b>10d</b>	132.4 dd (9.8)	128.3 dd (12.2)	131.7 dd	136.8 s	125.7 s	128.5 d	127.7 d	–	–
<b>11a</b>	132.3 dd (10.4)	127.5 dd (12.2)	131.1 dd (3.7)	136.7 d	102.3 d	166.5 s	50.4 q	–	–
<b>11b</b>	133.1 dd (9.8)	128.3 dd (12.8)	131.8 dd (3.0)	133.1 s	101.2 d	165.9 s	51.5 q	163.1 s	53.0 q

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Die Iminophosphorane **8a**, **b** reagieren mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Acetonitril zu einer tiefroten Lösung, aus der hellgelbe 1:1-Addukte isoliert werden, die abweichend von unseren früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> nicht mit der Konstitution von 6,7,8,9-Tetrahydro-1-benzothiepinen vereinbar sind. Aus den spektroskopischen Daten folgt vielmehr, daß eine Cycloaddition an die Iminophosphorgruppe (**12a**, **b**) mit nachfolgender Ringspaltung zu den stabilen heterocyclischen Yliden **13a**, **b** stattgefunden hat.

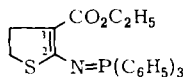
Durch Einbeziehung der Enaminocarbonyl- bzw. Enaminonitril-Gruppierung in die Resonanz des Heteroaromaten ist die für eine erfolgreiche Cycloaddition notwendige

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **13a**, **b** und **14** (Solvens  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte; Multiplizitäten in Relation zu  $^1\text{H}$  „off resonance“-Spektren;  $J_{\text{C-P}}$  [Hz] in Klammern)<sup>a)</sup>

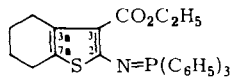
	C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-8	C-9
<b>13a</b>	—	156.0 s	116.8 s	133.4 s	24.5 t	22.5 t	22.9 t	26.0 t	125.7 s	163.8 s	59.2 t
<b>13b</b>	—	157.1 s	100.2 s	132.8 s	23.9 t	22.0 t	23.0 t	24.4 t	127.1 s	115.2 s	—
<b>14</b>	151.3 s	120.9 d	128.6 d	—	122.9 d	—	—	—	—	—	—
	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
<b>13a</b>	14.3 q	161.4 d (6.7)	167.8 d (14.6)	51.5 q	61.4 d (118.4)	165.7 d (12.8)	49.7 q	125.4 d (94.0)	133.8 dd (9.8)	127.9 dd (12.8)	131.9 dd (3.0)
<b>13b</b>	—	160.1 d (6.1)	167.6 d (14.0)	52.3 q	65.4 d (116.6)	166.8 d (12.8)	50.0 q	124.9 d (94.6)	133.6 dd (9.8)	128.6 dd (12.8)	132.0 dd (3.0)
<b>14</b>	—	160.3 d (6.9)	163.4 d (14.9)	51.4 q	59.0 d (119.6)	167.3 d (12.6)	49.9 q	126.9 dd (93.8)	133.7 dd (9.7)	128.3 dd (12.6)	131.7 dd (2.9)

a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Polarisierung so weit zurückgedrängt, daß sich der Acetylenester an die P = N-Gruppierung addiert; ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **8a** mit einem entsprechenden 4,5-Dihydrothiophen **15**<sup>1)</sup> erhärtet diese Annahme, indem besonders für C-3 eine Verschiebungsdifferenz von 13 ppm resultiert.

**15**

C-2:  $\delta = 163,37$   
C-3:  $\delta = 101,44$

**8a**

C-2:  $\delta = 160,89$   
C-3:  $\delta = 114,06$   
C-3a:  $\delta = 132,19$   
C-7a:  $\delta = 119,09$

Die Ylid-Struktur von **13a, b** folgt aus den spektroskopischen Daten, insbesondere durch  $^{13}\text{C}$ -NMR. Durch „Inverse Gated Decoupling“-Technik konnte für **13a** ein Resonanzsignal des ylidischen C-14<sup>8)</sup> bei  $\delta = 61,37$  ( $J_{\text{C-P}} = 118,4$  Hz), für **13b** bei  $\delta = 65,38$  ( $J_{\text{C-P}} = 116,6$  Hz) (siehe Tab. 3) ermittelt werden. Diese Daten stimmen ausgezeichnet mit dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des nach Cookson et al.<sup>9)</sup> dargestellten aromatischen Analogons **14** überein.

**8a, b** reagieren nicht mit Propiolsäure-methylester, was in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>9)</sup> ist, daß nämlich die Cycloaddition an die P = N-Doppelbindung stark von elektronischen Effekten, wie z. B. elektronenziehenden Gruppen am N-Atom, abhängig ist.

## B. Folgereaktionen der Iminotriphenylphosphorgruppe: Carbodiimide und kondensierte Pyrimidine

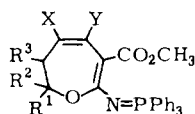
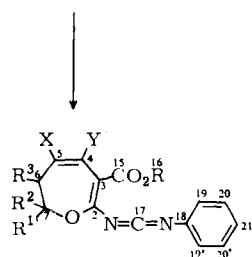
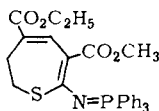
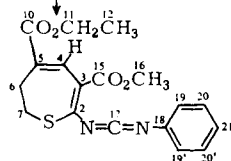
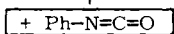
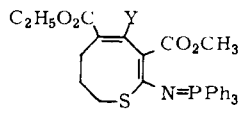
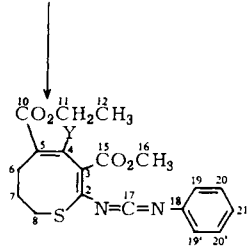
Als Schutzgruppe mit latenter Funktionalität ist die 2-ständige Iminotriphenylphosphorgruppe jedoch nicht nur durch Polarisierung des Enaminocarbonyl-Chromophors für die Erleichterung von [2 + 2]-Cycloaddition und nachfolgende Ringerweiterungsreaktion maßgeblich beteiligt, sondern läßt sich vor oder nach der Ringerweiterung mit reaktiven Dreifachbindungen auf vielfältige Weise selbst weiter umsetzen. So reagieren aromatische und aliphatische Iminophosphorane bekanntlich<sup>10)</sup> mit Sauerstoffverbindungen unter Phosphanoxid-Abspaltung; mit Isocyanaten entstehen auf diese Weise Carbodiimide<sup>11)</sup>.

Die Iminophosphorane **16a – m**, **17** und **18a, b** ergeben mit dem reaktiven<sup>12)</sup> Phenylisocyanat nach mehrstündigem Erwärmen in Benzol die Carbodiimide **19a – m**, **20** und **21a, b**.

Für sämtliche Produkte werden korrekte Elementaranalysen und massenspektroskopisch die berechneten Molmassen erhalten; dennoch fehlt in den IR-Spektren (Tab. 4) im Bereich von ca.  $2150\text{ cm}^{-1}$  die typische Carbodiimid-Schwingung. Dieses Verhalten erklären wir durch eine starke Resonanzbeteiligung der Carbodiimidgruppierung am Enaminocarbonyl-System. Als Folge davon ist bei **19 – 21** das typische Heterocumulensystem zugunsten einer Zahl dipolarer Grenzstrukturen entartet.

**19 – 21** zeigen dementsprechend im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tab. 5) für das Carbodiimid-C-17 einen  $\delta$ -Wert von ca. 156; das Resonanzsignal ist wegen seiner geringen Intensität und der typischen Linienverbreiterung durch die benachbarten N-Atome leicht zu identifizieren. Durch die Einbeziehung in die Enaminocarbonyl-Resonanz ist dieser  $\delta$ -Wert zu deutlich tieferem Feld ver-

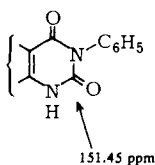
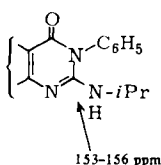
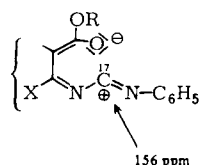
schofen (üblicher Wert: ca. 140 ppm<sup>13</sup>); nicht vereinbar ist diese Signallage jedoch mit einem Cyanamid-C-Atom, wobei die primär entstandenen Carbodiimide thermisch in Cyanamide umgelagert worden wären (Cyanamid-Verschiebung: 117 ppm<sup>14</sup>). Ein Vergleich der für **19**–**21** gefundenen Carbodiimid-Verschiebung von ca. 156 ppm mit dem C-2-Signal der Pyrimidindione **22** sowie mit den später beschriebenen 2-(Isopropylamino)pyrimidinen **31a**–**c**, **e**–**h** erklärt hingegen zwanglos die Tieffeldverschiebung für das Carbodiimid-C-17.

**16 a - m****19 a - j, m**: R = CH<sub>3</sub>**19 k, l**: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**17****20****18 a, b****21 a, b**

<b>16, 19</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Y
<b>a</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>10</sup> CO <sub>2</sub> <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>10</sup> CO <sub>2</sub> <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>10</sup> CO <sub>2</sub> <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	H	H	H	<sup>10</sup> CO <sub>2</sub> <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>10</sup> CO <sub>2</sub> <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	H
<b>f</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>10</sup> CO <sub>2</sub> <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>10</sup> CO <sub>2</sub> <sup>11</sup> CH <sub>2</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	H

<b>16, 19</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Y
<b>h</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>10</sup> CN	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>i</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>10</sup> CN	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>j</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>10</sup> CN	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>k</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>10</sup> CN	H
<b>l</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>9</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>10</sup> CN	H
<b>m</b>	<sup>8</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>10</sup> CN	H

<b>18, 21</b>	Y
<b>a</b>	H
<b>b</b>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>

**22****31 a - c, e - h****19 - 21**



Tab. 4. UV-, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 19a–m, 20, 21a, b und 24b–d<sup>a)</sup>

Verb.	UV ( $\text{CHCl}_3$ ) $\lambda_{\text{max}}$ (nm) (lg $\epsilon$ )	IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$^1\text{H-NMR}$ (Solvens $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ -Werte, $J$ [Hz] in Klammern)											
		$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{N}$	$\text{C}=\text{C}$	4-H	6-H	7-H	8-H	9-H	11-H	12-H	14-H	16-H	19-H
19a	317 (4.07)	1725	1600	1590	—	2.79 s	—	1.53 s	1.53 s	4.25 q	1.30 t	3.74 s	3.93 s	7.21 m	7.48 m
	267 (3.62)	1690	1575	1575	—	—	—	—	—	(7.1)	(7.1)	—	—	—	—
19b	315 (4.10)	1735	1605	1600	—	3.03 q	4.67 q	1.29 d	1.20 d	4.20 q	1.30 t	3.71 s	3.93 s	7.20 m	7.44 m
	264 (3.81)	1715	1585	1585	—	(7.0)	(6.4)	(6.4)	(7.0)	(7.3)	(7.3)	—	—	—	—
19c	315 (4.13)	1725	1615	1595	—	2.81 m	5.0 m	1.49 d	—	4.22 q	1.29 t	3.73 s	3.93 s	7.28 m	7.44 m
	265 (3.77)	1705	1570	1570	—	—	—	(6.0)	—	(7.3)	(7.3)	—	—	—	—
19d	317 (4.13)	1720	1600	1600	—	2.97 t	4.71 t	—	—	4.26 q	1.30 t	3.74 s	3.93 s	7.22 m	7.44 m
	265 (3.77)	1695	1580	1580	—	(3.0)	(3.0)	—	—	(7.1)	(7.1)	—	—	—	—
19e	330 (4.27)	1680	1620	1595	8.12 s	2.89 s	—	1.48 s	1.48 s	4.31 q	1.29 t	—	3.93 s	7.20 m	7.47 m
	263 (3.86)	1665	1585	1585	—	—	—	—	—	(7.3)	(7.3)	—	—	—	—
19f	350 (4.29)	1685	1620	1600	8.03 s	3.23 q	4.44 q	1.12 d	1.59 d	4.18 q	1.29 d	—	3.96 s	7.21 m	7.44 m
	270 (4.01)	1675	1580	1580	—	(7.0)	(7.0)	(7.0)	(7.0)	(7.3)	(7.3)	—	—	—	—
19g	333 (3.96)	1680	1625	1595	8.03 s	2.92 m	4.51 m	1.58 d	—	4.17 q	1.28 t	—	3.92 s	7.21 m	7.44 m
	267 (3.87)	1667	1580	1580	—	—	—	(7.0)	—	(7.3)	(7.3)	—	—	—	—
19h	323 (4.22)	1725	1650	1595	—	2.65 s	—	1.55 s	1.55 s	—	—	3.81 s	3.91 s	7.17 m	7.40 m
	267 (4.07)	1670	1580	1580	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19i	330 (4.30)	2200	—	—	—	2.91 q	4.73 q	1.72 d	1.31 d	—	—	3.83 s	3.93 s	7.17 m	7.47 m
	267 (3.81)	—	—	—	—	(7.3)	(6.3)	(6.3)	(7.3)	—	—	—	—	—	—
19j	323 (4.33)	2200	1725	1650	1600	—	2.81 m	4.81 m	1.56 d	—	—	3.83 s	3.93 s	7.13 m	7.47 m
	267 (3.83)	1670	1585	1585	—	—	—	(6.0)	—	—	—	—	—	—	—
	260 (3.84)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verb.	UV (CHCl <sub>3</sub> )		IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]				<sup>1</sup> H-NMR (Solvens CDCl <sub>3</sub> , δ-Werte, J [Hz] in Klammern)										
	λ <sub>max</sub> (lg ε)	[nm]	C≡N	C=O	C=N	C=C	4-H	6-H	7-H	8-H	9-H	11-H	12-H	14-H	16-H	19-H	20/21-H
<b>19k</b>	275 (3.10) 267 (3.71) 262 (3.75)		2200	1677	1615	1595 1575	7.68 s	2.72 m	--	1.74 s	1.74 s	--	--	--	1.22 t 4.43 q (7.3)	7.20 m	7.42 m
<b>19l</b>	333 (4.24) 263 (3.89)		2200	1685	1625	1605 1585	7.37 s (7.0)	2.73 q	4.52 q (6.6)	1.52 d (6.6)	1.27 d (7.0)	--	--	--	1.22 t 4.44 q (7.3)	7.18 m	7.49 m
<b>19m</b>	332 (4.15) 267 (3.84) 260 (3.86)		2200	1670	1620	1595 1580	7.91 s	2.44 m	4.28 m	1.84 d (6.4)	--	--	--	--	3.76 s	7.15 m	7.47 m
<b>20</b>	350 (4.02) 267 (4.28) 264 (4.25)		1685 1665	1620	1595	1565	8.07 s	3.17 s	3.17 s	--	--	4.22 q (7.3)	1.27 t (7.3)	--	3.90 s	7.17 m	7.42 m
<b>21a</b>	335 (4.02) 263 (4.32)		1685 1665	1625	1590	1570	7.80 s	2.91 m	1.76 m	3.26 m	--	4.19 q (7.2)	1.27 t (7.2)	--	3.90 s	7.18 m	7.44 m
<b>21b</b>	313 (4.01) 257 (4.37)		1710 1660	1630	1590	1565	--	2.60 m	1.91 m	2.82 m	--	4.27 q (7.2)	1.27 t (7.2)	3.68 s 3.89 s	7.18 m	7.44 m	
<b>24b</b>	265 (4.00)		NH	C=O	C=N	C=C	1-H	5-H	6-H	8-H	9-H	Aromaten-H	14-H	NH			
			3210	1710	1645	1595 1590	7.82 s	4.18 q	1.40 t (7.3)	4.67 q (7.3)	1.28 t (7.3)	6.82-7.78 m	3.64 s	7.11 s			
<b>24c</b>	270 (4.22)		3310	1685	1635	1585	7.93 s	4.22 q	1.33 t (7.3)	4.35 q (7.3)	1.26 t (7.3)	7.00-7.75 m	--	6.51 s			
<b>24d</b>	293 (4.19)		3330	1695	1650	1580	--	4.19 q (7.3)	1.33 t (7.3)	4.26 q (7.3)	1.14 t (7.3)	7.02-7.64 m	--	7.89 s			

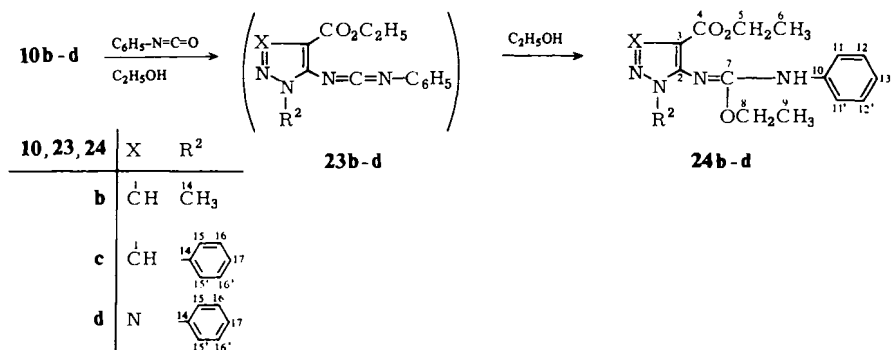
a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **19a** – **m**, **20**, **21a**, **b** und **24b** – **d** (Solvens  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte)<sup>a)</sup>

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8 C-9	C-10	C-11	C-12
<b>19a</b>	162.5 s	99.9 s	136.7 s	133.7 s	40.5 t	96.7 s	23.3 q	167.0 q	61.3 t	13.8 q
<b>19b</b>	163.0 s	95.5 s	137.5 s	133.5 s	41.3 d	80.9 d	{ 19.3 q 11.3 q	168.1 s	61.1 t	13.8 q
<b>19c</b>	162.8 s	98.0 s	135.7 s	133.7 s	36.1 t	85.4 d	21.7 q	167.4 s	61.3 t	13.8 q
<b>19d</b>	166.7 s	97.4 s	135.0 s	133.7 s	30.9 t	75.5 t	–	167.6 s	61.3 t	13.8 q
<b>19e</b>	164.1 s	97.5 s	134.4 d	123.8 s	40.3 t	81.2 s	27.3 q	167.7 s	60.6 t	14.1 q
<b>19f</b>	164.2 s	96.5 s	134.4 d	132.9 s	39.8 d	79.4 d	{ 19.8 q 12.6 q	167.8 s	60.5 t	14.1 q
<b>19g</b>	164.2 s	97.0 s	134.0 d	125.6 s	37.1 d	77.2 d	21.2 q	167.9 s	60.6 t	14.0 q
<b>19h</b>	162.3 s	97.2 s	144.1 s	110.3 s	42.6 t	90.9 s	28.1 q	117.9 s	–	–
<b>19i</b>	162.5 s	95.9 s	142.2 s	114.7 s	41.4 d	82.5 d	{ 17.8 q 13.0 q	117.1 s	–	–
<b>19j</b>	162.6 s	96.3 s	143.5 s	110.3 s	39.0 t	80.9 d	21.3 q	117.9 s	–	–
<b>19k</b>	163.3 s	97.9 s	137.0 d	103.6 s	43.4 t	80.1 s	24.7 q	121.0 s	–	–
<b>19l</b>	163.5 s	97.1	134.2 d	112.7 s	43.1 t	78.6 d	{ 18.3 q 12.9 q	120.5 s	–	–
<b>19m</b>	166.3 s	105.6 s	135.9 d	120.5 s	39.9 t	76.3 d	20.9 q	120.5 s	–	–
<b>20</b>	162.6 s	112.9 s	134.4 d	125.6 s	31.5 t	31.8 t	–	169.9 s	61.0 t	14.3 q
<b>21a</b>	161.7 s	111.0 s	134.0 d	128.7 s	25.0 t	25.6 t	29.1 t	165.2 s	60.6 t	14.0 q
<b>21b</b>	161.4 s	111.1 s	139.9 s	128.9 s	28.9 t	22.6 t	28.9 t	168.4 s	61.1 t	13.9 q
Verb.	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	
<b>19a</b>	166.8 s	52.1 q	167.0 s	56.1 q	156.1 s	131.7 s	127.9 d	129.2 d	129.0 d	
<b>19b</b>	166.9 s	52.0 q	167.9 s	56.0 q	155.2 s	131.0 s	127.9 d	129.2 d	128.9 d	
<b>19c</b>	166.8 s	52.1 q	166.9 s	56.1 q	155.9 s	131.7 s	127.8 d	129.2 d	129.0 d	
<b>19d</b>	166.7 s	52.2 q	167.2 s	56.1 q	155.7 s	133.4 s	127.9 d	129.2 d	129.0 d	
<b>19e</b>	–	–	165.9 s	55.9 q	155.3 s	131.5 s	127.9 d	129.2 d	128.9 d	
<b>19f</b>	–	–	167.1 s	56.1 q	155.2 s	129.0 s	127.8 d	128.9 d	129.3 d	
<b>19g</b>	–	–	167.4 s	56.0 q	155.3 s	130.4 s	127.8 d	129.3 d	129.0 d	
<b>19h</b>	165.1 s	52.5 q	166.2 s	56.3 q	156.4 s	133.4 s	127.6 d	129.3 d	129.1 d	
<b>19i</b>	167.5 s	52.7 q	166.5 s	56.4 q	156.2 q	133.4 s	127.7 d	129.3 d	129.2 d	
<b>19j</b>	167.1 s	52.8 q	166.9 s	56.4 q	156.3 q	133.4 s	127.8 d	129.4 d	129.3 d	
<b>19k</b>	–	–	166.2 s	{ 65.5 t 13.7 q	155.8 s	134.0 s	127.7 d	129.2 d	129.0 d	
<b>19l</b>	–	–	168.3 s	{ 65.8 t 13.7 q	155.4 s	129.1 s	127.8 d	129.3 d	128.3 d	
<b>19m</b>	–	–	168.1 s	56.3 q	155.8 s	134.0 s	127.7 d	129.3 d	129.1 d	
<b>20</b>	–	–	168.1 s	56.2 q	152.8 s	130.8 s	128.0 d	129.5 d	129.2 d	
<b>21a</b>	–	–	166.6 s	55.8 q	152.6 s	132.6 s	127.8 d	129.2 d	128.9 d	
<b>21b</b>	165.5 s	52.1 q	166.8 s	55.9 q	153.0 s	133.6 s	127.8 d	129.1 d	127.8 d	
Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	
<b>24b</b>	140.8 d	153.2 s	101.5 s	163.4 s	59.6 t	14.2 q	147.9 s	68.8 t	14.2 q	
<b>24c</b>	142.2 d	153.1 s	102.6 s	163.2 s	61.0 t	14.2 q	148.1 s	64.0 t	14.2 q	
<b>24d</b>	–	154.1 s	118.7 s	161.0 s	60.2 t	14.1 q	145.2 s	64.1 t	13.8 q	
Verb.	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17		
<b>24b</b>	137.7 s	123.9 d	128.7 d	125.5 d	34.6 q	–	–	–		
<b>24c</b>	137.4 s	123.6 d	128.8 d	127.0 d	131.8 s	121.8 d	128.6 d	124.3 d		
<b>24d</b>	138.0 s	122.6 d	128.5 d	128.9 d	135.9 s	123.9 d	128.7 d	124.0 d		

a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

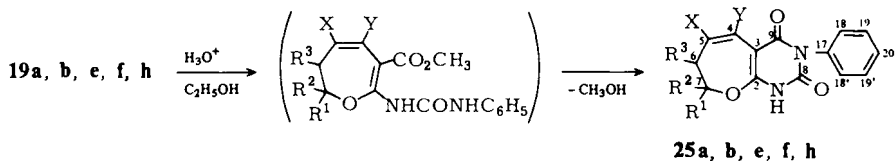
Die Iminophosphorane **10b–d** reagieren unter obigen Bedingungen mit Phenylisocyanat sowie nach Aufarbeitung der ethanolischen Lösung überraschenderweise nicht zu den Carbodiimiden **23b–d**, sondern unter Ethanoladdition zu den *O*-Ethylisoharnstoffen **24b–d**, die eigentlich nur unter energischen Reaktionsbedingungen oder  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Katalyse – via Chloramidinium-Ionen – entstehen<sup>15)</sup>.



In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **24b–d** findet man entsprechend die Resonanzsignale der zusätzlichen *O*-Ethylgruppe. Im Vergleich zu C-17 in **19–21** wird das entsprechende C-7 in **24b–d** zu etwas höherem Feld,  $\delta = 145–148$ , verschoben (siehe Tab. 4, 5).

Die Addition von Isocyanaten an heterocyclische  $\beta$ -Enaminoester sowie der basenkatalysierte Ringschluß zu heterokondensierten Uracilen stellt ein bequemes Syntheseprinzip für neuartige kondensierte Heterocyclensysteme dar und hat eine breite Anwendung gefunden<sup>16)</sup>. Auch die Carbodiimide **19–21** stellen geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung heterokondensierter Pyrimidine dieses Bautyps dar, indem sie Wasser oder Amine glatt addieren und die so entstandenen Additionsprodukte eine hohe Tendenz zur Heterocyclisierung zeigen. Hierdurch wird ein eleganter Zugang zu neuartigen 7:6- und 8:6-Kombinationen zweier heterocyclischer Ringe möglich.

Die Carbodiimide **19a, b, e, f, h** werden durch 4stündiges Erhitzen in wäßrigem Ethanol und mit katalytischen Mengen an HCl in 70–88% Ausbeute in die Oxepino[2,3-*d*]pyrimidine **25a, b, e, f, h** übergeführt.



<b>25</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Y
<b>a</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H
<b>f</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H
<b>h</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CN	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>

Tab. 6. UV-, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen 25a, b, e, f, h<sup>a)</sup>

Verb.	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	UV (CHCl <sub>3</sub> )	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		NMR (Solvens DMSO, $\delta$ -Werte, J [Hz] in Klammern)												
			C $\equiv$ N	C=O	C=C	4-H	6-H	7-H	10-H	11-H	13-H	14-H	16-H	18-H	19-H 20-H	NH	
25a	303 (4.15)	1725	1605	-	2.76 s	-	1.38 s	1.38 s	4.24 q	1.28 t	3.74 s	7.23 m	7.48 m	9.73 s			
	267 (4.08)	1710	1570	-	-	-	-	(7.3)	(7.3)	-	-	-	-	-			
		1695	1660	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
25b	312 (4.07)	1730	1575	-	2.99 q	4.74 q	1.37 d	1.21 d	4.20 q	1.29 t	3.71 s	7.23 m	7.47 m	9.02 s			
	263 (3.89)	1700	1575	-	(7.3)	(6.6)	(7.3)	(6.6)	(7.3)	(7.3)	-	-	-	-			
		1690	1660	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
25e	314 (4.16)	1710	1580	8.00 s	2.88 s	-	1.41 s	1.41 s	4.20 q	1.28 t	-	7.23 m	7.47 m	8.96 s			
	263 (4.10)	1690	1580	-	-	-	-	(7.3)	(7.3)	-	-	-	-	-			
		1650	1650	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
25f	316 (4.19)	1715	1585	7.90 s	3.24 q	4.49 q	1.44 d	1.07 d	4.20 q	1.28 t	-	7.24 m	7.47 m	9.38 s			
	263 (4.12)	1690	1585	-	(6.6)	(6.3)	(6.3)	(6.3)	(7.3)	(7.3)	-	-	-	-			
		1645	1645	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
25h	318 (4.15)	2205	1725	1600	-	2.80 s	-	1.49 s	-	-	3.64 s	7.09-7.60 m	-	-			
	260 (3.79)	1650	1580	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11							
25a	158.7 s	100.1 s	136.5 s	133.9 s	40.5 t	93.8 s	150.6 s	162.3 s	28.1 q	28.1 q							
25b	157.8 s	90.1 s	136.6 s	134.0 s	40.6 d	83.7 d	149.6 s	162.5 s	19.2 q	10.4 q							
25f	159.6 s	91.0 s	134.5 d	128.6 s	39.5 d	81.6 d	149.6 s	163.6 s	18.2 q	12.2 q							
25h	159.2 s	90.8 s	143.3 s	108.2 s	41.7 t	94.5 s	148.9 s	161.5 s	27.2 q	27.2 q							
Verb.	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20								
25a	166.8 s	61.5 t	13.8 q	166.7 s	52.3 q	130.4 s	128.4 d	129.0 d	128.7 d								
25b	167.5 s	61.5 t	13.9 q	167.5 s	52.4 q	131.1 s	129.0 d	129.2 d	128.8 d								
25f	166.9 s	60.8 t	14.1 q	-	-	131.3 s	128.4 d	129.2 d	128.8 d								
25h	117.1 s	-	-	164.3 s	51.9 q	133.6 s	127.8 d	128.4 d	127.9 d								

a) Siehe Fußnote a) in Tab. 1.

Tab. 7. UV-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen 31a - c, e - h und 34

Verb.	UV (CHCl <sub>3</sub> )		IR (KBr)		C=N		C=C		4-H	6-H	7-H	10-H	11-H	13-H	14-H	16-H	17-H	18-H	20-H	21-H	22-H
	λ <sub>max</sub>	(lg ε)	NH	C=O	C=N	C=C															
<b>31a</b>	334 (4.27) 287 (3.84)		3390 1700 1690	1715 1660 1600					2.72 s			1.48 s	1.48 s	4.24 q (7.3)	1.29 t (7.3)	3.73 q	4.17 m	1.09 d (6.0)	7.23 m		7.57 m
<b>31b</b>	330 (4.31) 277 (3.92)		3400 1725 1705	1730 1655 1585					3.07 q (7.3)	4.46 q (7.3)		1.49 d (7.3)	1.27 d (7.3)	4.16 q (7.3)	1.21 t (7.3)	3.70 s	4.17 m	1.09 d (6.0)	7.24 m		7.56 m
<b>31c</b>	333 (4.30) 283 (3.86)		3390 1710 1700	1730 1660 1590					2.82 m	4.99 m		1.46 d (7.3)		4.22 q (7.3)	1.29 t (7.3)	3.72 s	4.22 m	1.09 d (6.0)	7.24 m		7.56 m
<b>31e</b>	343 (4.37) 278 (3.91)		3400	1660 1610 1590					8.15 s 2.87 s			1.48 s	1.48 s	4.20 q (7.3)	1.27 t (7.3)		4.30 m	1.09 d (6.0)	7.23 m		7.57 m
<b>31f</b>	345 (4.44) 277 (3.99)		3400	1675 1610 1590					8.04 s 3.19 q (7.0)	4.46 q (7.0)		1.53 d (7.0)	1.11 d (7.0)	4.18 q (7.3)	1.27 t (7.3)		4.17 m	1.13 d (6.0)	7.25 m		7.57 m
<b>31g</b>	347 (4.34) 280 (3.89)		3410	1680 1620 1585					8.17 d (2.0)	4.49 m		1.54 d (7.0)		4.18 q (7.3)	1.26 t (7.3)		4.17 m	1.09 d (6.0)	7.25 m		7.57 m
<b>31h</b>	342 (3.42) 280 (3.81)		3360	1725 1665 1585					2.70 s			1.42 s				3.62 s	4.33 m	1.05 d (6.0)	7.28 m		7.54 m
<b>34</b>	350 (4.17) 272 (4.36)		3420	1700 1625 1590					7.82 s 2.87 m	1.75 m		3.13 m		4.17 q (7.3)	1.27 t (7.3)			1.09 d (6.0)	7.24 m		7.56 m

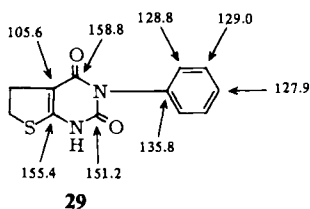
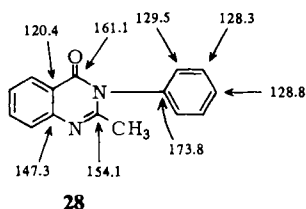
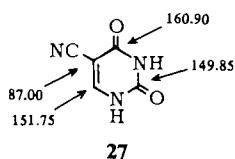
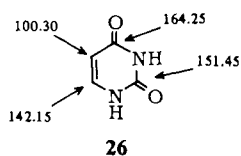
Tab. 7 (Fortsetzung)

Verb. <sup>b)</sup>	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10 C-11	C-12
31a	167.8 s	97.1 s	138.4 s	129.7 s	40.8 t	96.5 s	152.3 s	162.8 s	28.3 q	168.4 s
31b	168.3 s	92.0 s	133.8 s	128.5 s	41.4 t	79.9 d	151.1 s	162.9 s	{ 19.3 q 11.9 q }	169.1 s
31c	168.2 s	94.9 s	137.3 s	129.1 s	36.4 t	85.0 d	152.0 d	162.7 s	21.7 q	168.5 s
31e	167.2 s	94.5 s	134.2 d	120.7 d	40.3 t	80.1 s	151.2 s	164.1 s	27.3 q	168.1 s
31f	167.5 s	93.4 s	134.3d	128.5 s	39.7 d	78.6 d	151.1 s	164.3 s	{ 19.9 q 12.8 q }	169.3 s
31g	167.9 s	93.8 s	134.2 d	122.5 s	37.2 t	76.6 d	151.3 s	164.3 s	21.4 q	169.4 s
34	167.1 s	108.9 s	133.8 s	126.8s	24.9 t	21.4 t	149.0 s	161.5 s	29.1 q	167.4 s
Verb. <sup>b)</sup>	C-13	C-14	C-15 C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	
31a	61.1 t	14.0 q	{ 167.3 s 52.1 q }	43.7 d	22.4 q	133.7 s	128.6 d	130.7 d	130.1 d	
31b	61.0 t	13.9 q	{ 168.3 q 52.1 q }	43.5 d	22.6 q	132.2 s	128.7 d	130.6 d	130.0 d	
31c	61.2 t	14.0 q	{ 162.3 q 52.2 q }	43.7 d	22.5 q	133.7 s	128.6 d	130.7 d	130.1 d	
31e	60.3 t	14.1 q		43.3 d	22.5 q	132.2 s	128.5 d	130.5 d	129.8 d	
31f	60.3 t	14.2 q		43.5 d	22.8 q	130.0 s	128.6 d	130.7 d	129.8 d	
31g	60.3 t	14.1 q		43.5 d	22.4 q	131.3 s	128.6 d	130.6 d	130.0 d	
34	60.3 t	14.1 q		43.6 d	22.4 q	133.5 s	128.4 d	130.4 d	129.9 d	

a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1. — b) Solvens CDCl<sub>3</sub>, TMS  $\delta$  = 10 ppm.

Diese neuartige Verknüpfung eines Pyrimidins mit einem Oxepin wurde bisher erst einmal in Form eines Nebenproduktes bei Synthesen in der Barbituratreihe gefunden<sup>17)</sup>. Das hier aufgezeigte Verfahren ermöglicht einen breiten Zugang zu kondensierten Systemen dieses Typs mit beträchtlicher Variationsbreite.

Die Konstitution von **25a, b, e, f, h** wird durch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten gestützt. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren findet man die typischen Signale des Dihydrooxepinringes; im Vergleich zu **19a, b, e, f, h** fehlt jedoch das Signal der Methylestergruppe ( $\delta = 3.9$ ). Bei den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren kann man eine Reihe von Vergleichsdaten von (5-substituierten) Uracilen **26** und **27**<sup>18)</sup> und Chinazolinen **28**<sup>19)</sup> sowie früher selbst beschriebener<sup>16)</sup> Thieno[2,3-*d*]pyrimidine **29** heranziehen (siehe Tab. 6).



Somit können bei **25a, b, e, f, h** die Resonanzsignale bei  $\delta = 148.9 - 150.6$  C-8 sowie  $\delta = 161.5 - 163.6$  C-9 zugeordnet werden. Ein Vergleich mit **28** ermöglicht eine leichte Zuordnung der C<sub>arom.</sub> (C-18/C-20 austauschbar), während die Signale des Dihydrooxepin-Teils durch Vergleich mit den Ausgangsverbindungen identifiziert werden können (siehe Tab. 6).

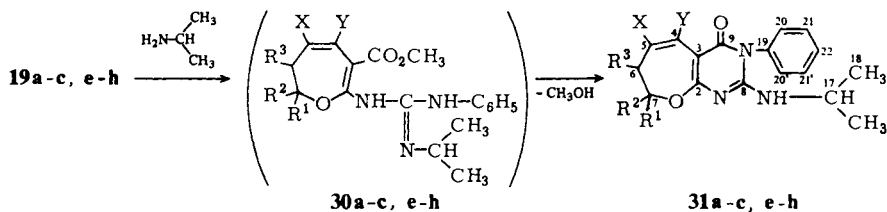
Beim Erhitzen der Carbodiimide **19a - c, e - h** in überschüssigem Isopropylamin entstehen zunächst, wie aus der Literatur bekannt<sup>20)</sup>, die Guanidinderivate **30a - c, e - h**, die sodann unter Abspaltung von Methanol zu den 2-(Isopropylamino)oxepino[2,3-*d*]pyrimidinen **31a - c, e - h** ringschließen.

Eine denkbare Tautomerie von **31a - c, e - h** zur 2-Imino-Verbindung sowie die Bildung des Isomeren **32** können aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ausgeschlossen werden, wie bei **31h** die typische Dublettaufspaltung für das 2-NH belegt. Die Entstehung von **32** bzw. seines 2-Imino-Tautomeren wird ferner <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>20c)</sup> eindeutig ausgeschlossen (siehe Tab. 7).

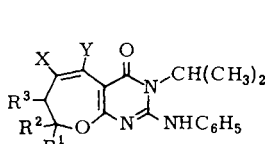
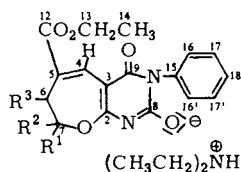
Bei Behandlung von **19f, g** mit wäßrigem Diethylamin entstehen die salzartigen Verbindungen **33f, g**, was im IR-Spektrum durch eine typische breite  $>NH_2^+$ -Bande bei  $2400\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 8) sowie durch das Massenspektrum ( $M^+$  jeweils Molmasse des Anions **33f, g**) belegt wird. Offensichtlich reagieren die intermediär entstehenden Oxepino[2,3-*d*]pyrimidindione **25f, g** mit Diethylamin zu den Salzen **33f, g**, was durch unabhängige Experimente, z. B. mit **25f** und Diethylamin, leicht zu belegen ist.

In analoger Weise entsteht aus dem Thiocin **21a** mit Isopropylamin das noch unbekannte Ringgerüst des 3,4,7,8-Tetrahydro-2*H*-thiocino[2,3-*d*]pyrimidins **34**.

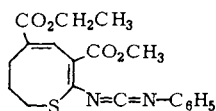
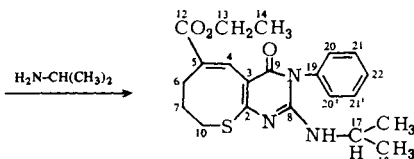




<b>31</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Y
<b>a</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H
<b>f</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H
<b>h</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CN	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>

**32****33f, g**

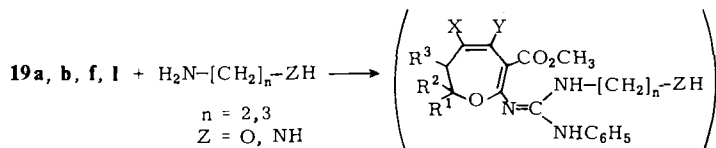
<b>33</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>f</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>
<b>g</b>	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	H

**21a****34**

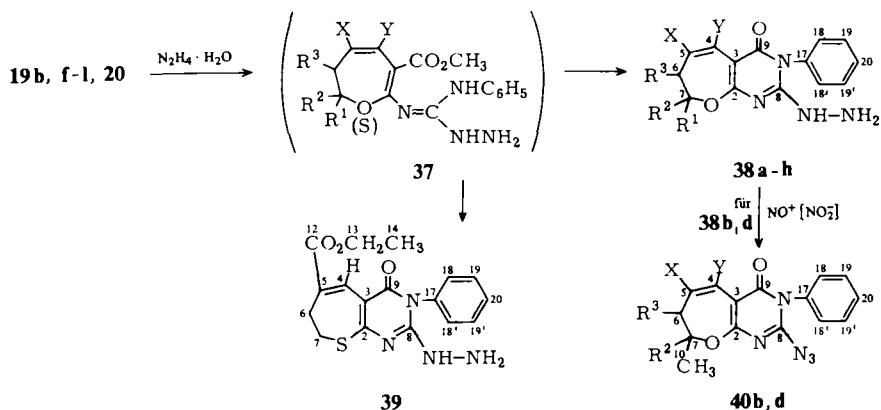
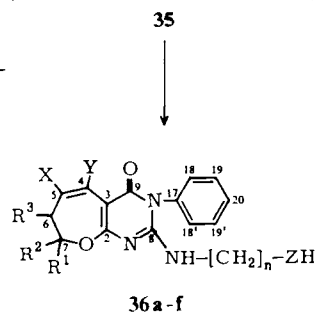
2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol und Ethylendiamin reagieren folgerichtig mit den Carbodiimiden **19a, b, f, l** über die 1:1-Addukte **35** zu den Hydroxy- und Aminoalkylamino-Derivaten **36a–f**. Eine Reaktion der terminalen Hydroxy- bzw. Amino-gruppen mit überschüssigem Carbodiimid unter Bildung von 2:1-Addukten wird nicht beobachtet. Mit Hydrazinhydrat entstehen entsprechend aus **19b, f–l** sowie **20** – via **37** – die Hydrazinooxepino- und -thiepiro[2,3-*d*]pyrimidine **38a–h** und **39**; diese Hydrazino-Derivate sind geeignete Ausgangsverbindungen für weitere Heterocyclisierungsschritte, wie z. B. die Ancondensierung eines *s*-Triazolrings mit funktionellen C<sub>1</sub>-Gruppierungen<sup>21)</sup>.

Die Konstitutionen von **36a–f** folgen aus ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe Tab. 10). Im Bereich von  $\delta = 4.8–5.5$  erscheint das NH-Signal erwartungsgemäß als breites, schlecht aufgelöstes

Triplet; bei den Hydrazino-Derivaten **38a-h** und **39** findet man das Resonanzsignal des NH-Protons bei  $\delta = 5.4-5.9$ , das der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei  $3.8-3.9$ . Im übrigen ermöglicht die enge konstitutionelle Verwandtschaft von **31a-c, e-h**, **36a-f** und **38a-h** sowie **39** eine sichere Zuordnung der Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (siehe Tab. 8-13).



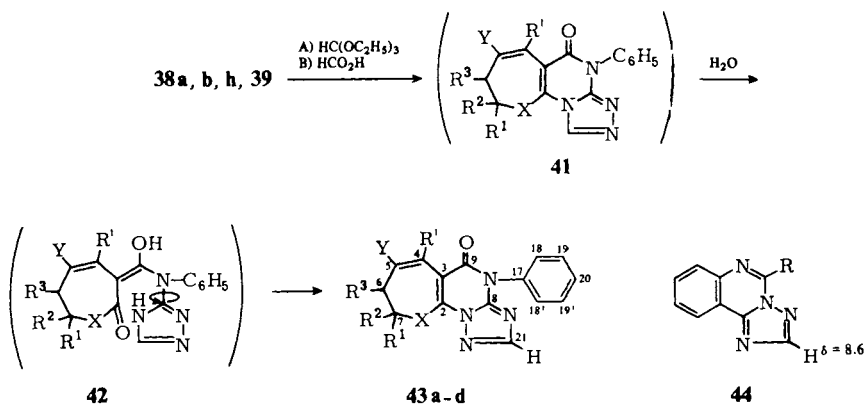
36	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Y	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -ZH
a	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>	- <sup>21</sup> CH <sub>2</sub> <sup>22</sup> CH <sub>2</sub> OH
b	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CN	H	- <sup>21</sup> CH <sub>2</sub> <sup>22</sup> CH <sub>2</sub> OH
c	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H	- <sup>21</sup> CH <sub>2</sub> <sup>22</sup> CH <sub>2</sub> <sup>23</sup> CH <sub>2</sub> OH
d	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CN	H	- <sup>21</sup> CH <sub>2</sub> <sup>22</sup> CH <sub>2</sub> <sup>23</sup> CH <sub>2</sub> OH
e	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>	- <sup>21</sup> CH <sub>2</sub> <sup>22</sup> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
f	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>	- <sup>21</sup> CH <sub>2</sub> <sup>22</sup> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>



38	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Y	40	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Y
a	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>	b	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H
b	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H	d	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CN	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>
c	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>	H					
d	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CN	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>					
e	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CN	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>					
f	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	H	<sup>12</sup> CN	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>					
g	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>12</sup> CN	H					
h	<sup>10</sup> CH <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> CH <sub>3</sub>	<sup>12</sup> CN	H					

Die Diazotierung von **38b, d** verläuft glatt und liefert die erwarteten 2-Azido-Derivate **40b, d** mit einer intensiven Heterocumulenbande bei  $2140\text{ cm}^{-1}$ ; die Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergibt keinen Hinweis auf das Vorliegen eines Isomerengemisches (kondensiertes Tetrazol)<sup>22)</sup>, womit eine Ähnlichkeit mit den von *Sauter* und *Mitarb.*<sup>23)</sup> studierten Systemen besteht (Tab. 16).

Die 2-Hydrazinooxepino- und -thiépino[2,3-*d*]pyrimidine **38a, b, h** und **39** reagieren mit Orthoameisensäure-triethylester oder Ameisensäure in der Siedehitze über einen intermediären Tricyclus **41** nach *Dimroth*-analoger<sup>24)</sup> Umlagerung (**42**) zu den [1,2,4]-Triazolo[3,2-*b*]oxepino- und -thiépino[2,3-*d*]pyrimidinen **43a-d**.



<b>43</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
<b>a</b>	<sup>10</sup> C <sup>11</sup> H <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> C <sup>12</sup> H <sub>3</sub>	<sup>15</sup> CO <sub>2</sub> <sup>16</sup> CH <sub>3</sub>	O	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	<sup>10</sup> C <sup>11</sup> H <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> C <sup>12</sup> H <sub>3</sub>	H	O	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	<sup>10</sup> C <sup>11</sup> H <sub>3</sub>	H	<sup>11</sup> C <sup>12</sup> H <sub>3</sub>	H	O	<sup>12</sup> C <sup>13</sup> N
<b>d</b>	<sup>10</sup> C <sup>11</sup> H <sub>3</sub>	H	H	H	S	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>14</sup> CH <sub>3</sub>

Umlagerungen dieses Typs sind in der Literatur bekannt, wie z. B. für *s*-Triazolo-pyrimidine<sup>25)</sup>, *s*-Triazolo[4,3-*c*]chinazoline<sup>26)</sup> sowie für die Reaktion des 4-Hydrazino-5,6,7,8-tetrahydrobenzothieno[2,3-*d*]pyrimidins mit den gleichen C<sub>1</sub>-Reagentien<sup>27)</sup>.

Die Konstitutionen von **43a-d** befinden sich in Einklang mit ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Besonders charakteristisch ist dabei das tieffeldverschobene Resonanzsignal des Triazol-H, welches bei  $\delta = 8.4 - 8.6$  gefunden wird und sich damit in guter Übereinstimmung mit ähnlich strukturierten kondensierten *s*-Triazolen, wie z. B. **44** ( $\delta = 8.6$ ) befindet<sup>26,27)</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen praktisch keine Veränderung auf; jedoch erscheint bei  $\delta = 133$  zusätzlich das Resonanzsignal des hinzugekommenen Triazol-C-Atoms mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{\text{C-H}}$  von 219 - 225 Hz (siehe Tab. 14).

Bei der Reaktion von **38b, c** mit Orthoessigsäure-triethylester erlauben hingegen die gewonnenen spektroskopischen Daten keine eindeutige Konstitutionsbestimmung der erhaltenen tricyclischen Reaktionsprodukte **45a, b** oder **45'a, b**.

Tab. 8. UV- und IR-Daten der Verbindungen **33f, g** und **36a–f**

Verb.	UV (CHCl <sub>3</sub> ) $\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	N <sup>+</sup> H	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]					
			C=O	C=N	C=C			
<b>33f</b>	317 (4.29) 263 (4.15)	2400	1680 1660	1610	1570			
<b>33g</b>	317 (4.25) 263 (4.15)	2350	1675 1660	1615	1575			
		OH	NH	C≡N	C=O	N=N	C=C	
<b>36a</b>	327 (4.20) 270 (3.93)	3380	3270	–	1705 1697	1665	1565	
<b>36b</b>	340 (4.44) 272 (4.04)	3360	3280	2200	1655	1605	1570	
<b>36c</b>	343 (4.39) 275 (3.97)	3500	3310	–	1690 1660	1620	1590	
<b>36d</b>	338 (4.26) 260 (3.77)	3460	3260	2195	1665	1605	1560	
<b>36e</b>	333 (4.31) 285 (3.93)	–	3360 3300 3160	–	1725 1700 1660	1650	1590	
<b>36f</b>	328 (4.30) 275 (3.92)	–	3700 3310 3110	–	1730 1705 1670	1650	1592	

Tab. 9. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **33f, g** und **36a–e** (Solvens CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Werte)<sup>a)</sup>

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	
<b>33f</b>	169.6 s	90.6 s	138.0 d	126.5 s	39.3 d	78.0 d	156.8 s	166.4 s	19.8 q	12.3 q	
<b>33g</b>	169.9 s	91.2 s	138.0 d	119.1 s	37.4 t	75.9 d	157.0 s	166.4 s	21.7 q	–	
Verb.	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	
<b>33f</b>	167.9 s	60.0 t	14.2 q	131.2 s	128.8 d	128.8 d	127.5 d	11.0 q	41.7 t		
<b>33g</b>	168.3 s	60.1 t	14.2 q	132.6 s	128.8 d	128.8 d	127.6 d	11.1 q	41.7 t		
Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	
<b>36a</b>	168.9 s	92.3 s	134.8 s	128.6 s	42.0 d	80.0 d	152.3 s	162.9 s	19.4 q	11.7 q	
<b>36b</b>	169.1 s	94.0 s	137.7 d	109.3 s	42.7 d	78.2 d	152.7 s	163.5 s	18.7 q	12.9 q	
<b>36c</b>	169.0 s	93.4 s	134.4 d	127.9 s	39.7 d	79.0 d	152.4 s	164.3 s	19.9 q	12.7 q	
<b>36d</b>	169.2 s	93.8 s	134.8 d	109.0 s	42.7 d	78.2 d	152.7 s	163.5 s	18.8 q	12.9 q	
<b>36e</b>	168.3 s	96.9 s	138.2 s	129.6 s	40.8 t	96.3 s	153.2 s	162.5 s	28.3 q	28.3 q	
Verb.	C-12	C-13 C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23
<b>36a</b>	168.5 s	61.1 t 13.9 q	168.3 s	52.1 q	133.7 s	130.0 d	132.0 d	130.6 d	44.0 t	61.1 t	–
<b>36b</b>	120.1 s	–	–	–	133.7 s	128.4 d	130.6 d	130.1 d	43.9 t	60.1 t	–
<b>36c</b>	167.5 s	60.3 t 14.2 q	–	–	130.1 s	129.1 d	130.6 d	128.7 d	39.7 t	31.2 t	60.3 t
<b>36d</b>	121.1 s	–	–	–	133.8 s	128.4 d	130.5 d	130.0 d	40.0 t	30.6 t	60.3 t
<b>36e</b>	167.8 s	61.1 t 13.9 q	167.3 s	52.1 q	133.8 s	128.6 d	130.6 d	130.0 d	40.4 t	43.7 t	–

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Tab. 10.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **33f**, **g** und **36a-f** (Solvens  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz] in Klammern)<sup>a)</sup>

	4-H	6-H	7-H	10-H	11-H	13-H	14-H	Aromaten-H	19-H	20-H	NH
<b>33f</b>	8.07 s	3.11 q (7.0)	4.40 q (6.0)	1.37 d (6.0)	1.02 d (7.0)	4.16 q (7.3)	1.26 t (7.3)	7.13–7.49 m	1.04 t (7.3)	2.43 q (7.3)	8.11 s
<b>33g</b>	8.07 s	2.93 m	4.36 m	1.40 d (7.0)	–	4.14 q (7.3)	1.26 t (7.3)	7.09–7.53 m	1.03 t (7.3)	2.42 q (7.3)	7.78 s
<b>36a</b>	–	3.03 q (6.5)	4.61 q (7.0)	1.17 d (6.5)	4.18 q (7.3)	1.29 t (7.3)	7.13– 7.33 m	7.34– 7.62 m	3.40–3.75 m	–	4.81 t (5.0)
<b>36b</b>	7.40 s	2.70 q (7.0)	4.46 q (6.7)	1.21 d (7.0)	–	–	7.11– 7.38 m	7.38– 7.73 m	3.33–3.76 m	–	5.01 t (5.0)
<b>36c</b>	8.02 s	3.17 q (7.0)	4.44 q (7.0)	1.11 d (7.0)	4.18 q (7.3)	1.27 t (7.3)	7.11– 7.42 m	7.42– 7.67 m	3.62 t (5.5)	1.56 m	5.22 t (5.5)
<b>36d</b>	7.47 s	2.72 q (7.0)	4.45 q (7.0)	1.23 d (7.0)	–	–	7.16– 7.38 m	7.36– 7.67 m	3.58 t (5.0)	1.67 m	5.47 t (5.0)
<b>36e</b>	–	3.11 s	–	1.49 s	4.23 q (7.3)	1.29 t (7.3)	7.10– 7.36 m	7.37– 7.67 m	3.40 q (6.0)	2.78 t (6.0)	5.18 t (5.0)
<b>36f</b>	–	3.06 q (7.1)	4.63 q (6.8)	1.18 d (6.8)	4.18 d (7.3)	1.28 t (7.3)	7.15– 7.35 m	7.42– 7.65 m	3.38 q (5.5)	2.76 t (5.5)	5.11 t (5.0)

a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Tab. 11. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen **38a-h** und **39a)** (Solvens: **38a-d, h** und **39** in CDCl<sub>3</sub>, **38e-g** in DMSO (δ-Werte))

Verb.	4-H	6-H	7-H	10-H	11-H	13-H	14-H	16-H	18-H	19-H 20-H	NH	NH <sub>2</sub>
<b>38a</b>	—	3.04 q (7.3)	4.67 q (6.6)	1.49 d (6.6)	1.11 d (7.3)	4.18 q (7.3)	1.28 t (7.3)	3.68 s	7.21 m	7.54 m	5.71 s	3.99 s
<b>38b</b>	8.01 s	3.20 q (7.0)	4.48 q (6.6)	1.55 d (6.6)	1.11 d (7.0)	4.19 q (7.0)	1.27 t (7.0)	—	7.24 m	7.57 m	5.86 s	3.88 s
<b>38c</b>	8.02 d (2.0)	2.88 m	4.51 m	1.57 d (7.0)	—	4.17 q (7.3)	1.27 t (7.3)	—	7.22 m	7.53 m	5.93 s	3.84 s
<b>38d</b>	—	2.69 s	—	1.59 s	1.59 s	—	—	3.83 s	7.24 m	7.55 m	5.84 s	3.89 s
<b>38e</b>	—	2.86 q (7.0)	4.69 q (6.5)	1.47 d (6.5)	1.27 d (7.0)	—	—	3.72 s	7.22 m	7.54 m	—	—
<b>38f</b>	—	2.83 m	4.60 m	1.39 d (6.6)	—	—	—	3.56 s	7.13 m	7.54 m	—	—
<b>38g</b>	7.37 s	2.67 s	—	1.39 s	1.39 s	—	—	—	7.16 m	7.43 m	—	—
<b>38h</b>	7.48 s	2.73 q (7.0)	4.53 q (7.0)	1.51 d (7.0)	1.26 d (7.0)	—	—	—	7.27 m	7.63 m	5.41 s	3.88 s
<b>39</b>	8.13 s	3.16 q (7.1)	4.39 q (7.1)	—	—	4.20 q (7.3)	1.27 t (7.3)	—	7.24 m	7.56 m	7.53 s	3.89 s

a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Tab. 12. UV- und IR-Daten der Verbindungen **38a** – **h** und **39**

Verb.	UV (CHCl <sub>3</sub> ) $\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	NH	C $\equiv$ N	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		
				C=O	C=N	C=C
<b>38a</b>	325 (4.22) 273 (3.86)	3320, 3200	–	1715, 1665	1650	1595, 1570
<b>38b</b>	343 (4.42) 270 (4.01)	3320, 3250	–	1685, 1675	1625	1590
<b>38c</b>	343 (4.24) 277 (3.97)	3320, 3250	–	1700, 1670	1625	1585, 1560
<b>38d</b>	337 (4.44) 273 (3.93)	3310, 3220	2200	1715, 1663	1632	1565
<b>38e</b>	337 (4.37) 274 (3.82)	3320, 3210	2200	1730, 1660	1650	1590
<b>38f</b>	335 (4.40) 273 (4.00)	3330, 3240	2200	1730, 1670	1650	1690, 1675
<b>38g</b>	338 (4.37) 273 (3.96)	3330, 3240	2190	1650	1605	1590
<b>38h</b>	340 (4.35) 270 (4.00)	3330, 3240	2190	1665	1605	1560
<b>39</b>	360 (4.19) 273 (4.38)	3330, 3200	–	1700, 1667	1605	1590, 1555

Tab. 13. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **38a** – **h** (Solvens DMSO,  $\delta$ -Werte)<sup>a)</sup>

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
<b>38a</b>	168.0 s	92.6 s	135.3 s	132.9 s	41.1 d	80.0 d	153.3 s	162.5 s	18.0 q	11.3 q
<b>38b</b>	167.2 s	94.0 s	133.4 d	128.5 s	39.7 d	79.1 d	153.7 s	163.8 s	19.9 q	12.6 q
<b>38c</b>	166.2 s	92.2 s	132.8 d	120.8 s	36.2 t	75.1 d	152.8 s	162.8 s	20.3 q	–
<b>38d</b>	167.1 s	94.9 s	144.7 s	108.7 s	42.9 t	90.4 s	154.9 s	162.1 s	28.3 q	28.3 q
<b>38e</b>	167.7 s	89.1 s	143.1 s	105.8	41.4 d	78.3 d	156.3 s	162.5 s	18.2 q	12.5 q
<b>38f</b>	167.5 s	101.3 s	144.4 s	101.3 s	39.0 d	77.6 d	156.2 s	162.7 s	18.5 q	–
<b>38g</b>	166.7 s	92.9 s	135.3 d	96.7 s	42.4 t	78.5 s	155.7 s	163.2 s	26.7 q	26.7 q
<b>38h</b>	167.6 s	91.0 s	133.0 d	105.9 s	40.6 d	75.9 d	152.9 s	161.7 s	17.2 q	11.2 q
Verb.	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	
<b>38a</b>	168.5 s	60.9 t	13.7 q	168.0 s	51.9 q	131.7 s	128.4 d	130.3 d	129.9 d	
<b>38b</b>	168.7 s	60.3 t	14.1 a	–	–	130.9 s	130.1 d	130.5 d	129.3 d	
<b>38c</b>	168.1 s	58.9 t	13.1 q	–	–	130.2 s	127.5 d	129.0 d	128.6 d	
<b>38d</b>	118.4 s	–	–	165.7 s	52.8 q	132.5 s	128.4 d	130.8 d	130.6 d	
<b>38e</b>	119.3 s	–	–	168.9 s	51.9 q	135.3 s	128.9 d	129.4 d	128.6 d	
<b>38f</b>	119.6 s	–	–	168.5 s	52.0 q	135.3 s	129.0 d	129.5 d	128.6 d	
<b>38g</b>	122.5 s	–	–	–	–	137.2 s	129.0 d	129.5 d	128.7 d	
<b>38h</b>	119.7 s	–	–	–	–	132.7 s	127.2 d	128.3 d	127.6 d	

a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Tab. 14. UV-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen 43a-d, und 45'a, b<sup>a)</sup>

Verb.	UV (CHCl <sub>3</sub> ) λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]			<sup>1</sup> H-NMR (Solvens CDCl <sub>3</sub> , δ-Werte, J [Hz] in Klammern)											
		C≡N	C=O	C=N	C=C	4-H	6-H	7-H	10-H	11-H	13-H	14-H	16-H	Aromaten-H	21-H	22-H
43a	292 (4.04)	-	1740	1635	1595	-	3.50 q (7.3)	5.04 q (6.6)	1.59 d (6.6)	1.27 d (7.3)	4.26 q (7.3)	1.32 t (7.3)	3.72 s	7.27-7.61 m	8.41 s	-
	1725	-	1700	1635	1605	8.03 s	3.45 q (6.6)	4.71 q (6.6)	1.66 d (6.6)	1.15 d (6.6)	4.27 q (7.3)	1.31 t (7.3)	-	7.29-7.71 m	8.51 s	-
	1680	-	1675	1590	1590	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43b	338 <sup>b)</sup> (3.98)	-	1700	1635	1605	8.03 s	3.45 q (6.6)	4.71 q (6.6)	1.66 d (6.6)	1.15 d (6.6)	4.27 q (7.3)	1.31 t (7.3)	-	7.29-7.71 m	8.51 s	-
	319 (4.20)	-	1675	1590	1590	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	310 (4.21)	-	260 (4.01)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43c	335 <sup>b)</sup> (3.90)	2220	1680	1630	1600	7.65 s	2.93 q (7.3)	4.81 q (6.7)	1.61 d (6.7)	1.32 d (7.3)	-	-	-	7.36-7.73 m	8.49 s	-
	315 (4.17)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	307 (4.19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43d	260 (3.93)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	334 (4.12)	-	1700	1650	1595	8.13 s	3.11- 3.33 m	3.41- 3.63 m	-	-	4.27 q (7.3)	1.24 t (7.3)	-	7.33-7.69 m	8.59 s	-
	318 (4.18)	-	1665	1580	1580	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45'a	335 <sup>b)</sup> (3.96)	-	1695	1635	1605	8.05 s	3.40 q (7.0)	4.69 q (6.3)	1.66 d (6.3)	1.17 d (7.0)	4.23 q (7.3)	1.31 t (7.3)	-	7.29-7.64 m	-	2.73 s
	318 (4.18)	-	1670	1565	1565	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	312 (4.19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45'b	263 (4.03)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	317 (4.23)	-	1675	1635	1605	8.04 d (2.0)	2.80- 3.47 <sup>c)</sup>	4.71 m	1.68 d (7.2)	-	4.22 q (7.3)	1.31 t (7.3)	-	7.24-7.62 m	-	2.71 s
	312 (4.24)	-	1565	1565	1565	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
265 (4.00)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1. - b) Schulter. - c) ABX-System mit J<sub>AB</sub> = 18 Hz, J<sub>AX</sub> = 8 Hz und J<sub>BX</sub> = 1 Hz.



Tab. 15.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **43 a - d** und **45' a, b** (Solvens  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J_{\text{C-H}}$  [Hz] in Klammern)<sup>a)</sup>

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
<b>43 a</b>	170.9 s	94.7 s	140.2 s	149.9 s	40.4 d	87.6 d	147.7 s	159.8 s	18.7 q	10.9 q	167.0 s	61.6 t	13.8 q	166.4 s
<b>43 b</b>	169.8 s	94.8 s	134.2 d	151.2 s	39.9 d	82.9 d	147.3 s	160.5 s	19.3 q	12.2 q	166.2 s	61.1 t	14.0 q	—
<b>43 c</b>	—	95.6 s	133.7 d	116.0 s	42.9 d	82.7 d	147.5 s	159.7 s	17.9 q	12.9 q	119.1 s	—	—	—
<b>43 d</b>	—	115.2 s	130.2 d	146.1 s	34.3 t	32.8 t	147.7 s	158.2 s	—	—	166.9 s	61.4 t	14.0 q	—
Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-17
<b>45' a</b>	170.3 s	94.6 s	134.9 d	128.2 s	40.0 d	83.0 d	153.3 s	160.7 s	18.8 q	12.4 q	166.3 s	61.0 t	14.5 q	134.2 s
<b>45' b</b>	170.6 s	95.3 s	144.9 d	127.8 s	37.3 t	81.1 d	153.4 s	160.7 s	20.8 q	—	166.6 s	61.2 t	14.0 q	134.2 s
Verb.	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	<i>J</i>	Verb.	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	
<b>43 a</b>	52.3 q	133.7 s	127.9 d	129.5 d	129.7 d	133.5 d		<b>45' a</b>	127.9 d	129.4 d	129.3 d	134.9 s	14.0 q	
<b>43 b</b>	—	135.6 s	127.8 d	129.6 d	129.4 d	133.4 d	(219)	<b>45' b</b>	127.9 d	129.6 d	129.3 d	129.9 s	14.6 q	
<b>43 c</b>	—	133.5 s	127.7 d	129.6 d	129.6 d	133.5 d	(225)							
<b>43 d</b>	—	135.3 s	127.7 d	129.6 d	129.5 d	133.9 d	(221)							

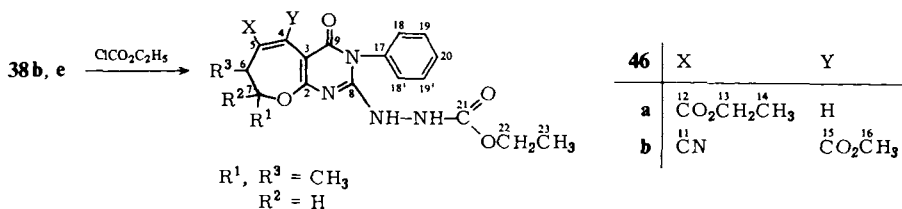
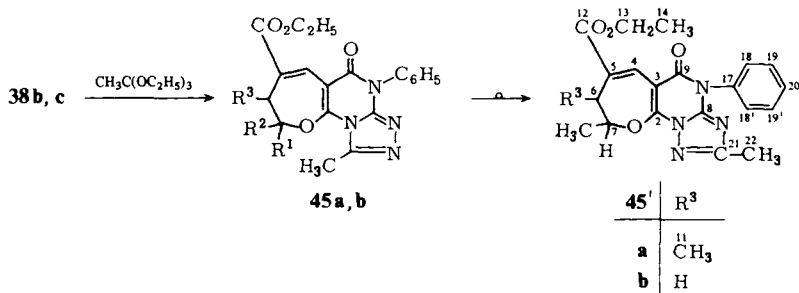
a) Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1.

Tab. 16. UV-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen 40b, d und 46a, b<sup>a</sup>

Verb.	UV (CHCl <sub>3</sub> )		IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		NMR (Solvens CDCl <sub>3</sub> , δ-Werte, J <sub>C-H</sub> [Hz] in Klammern)											
	λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)	C≡N	N <sub>3</sub> / N-H	C=O	C=N	C=C	4-H	6-H	7-H	10-H	11-H	13-H	14-H			
<b>40b</b>	325 (3.81)		2260	1685	1625	1595	7.99 s	3.24 q (7.0)	4.42 q (6.7)	1.58 d (6.7)	1.13 d (7.0)	4.18 q (7.3)	1.28 t (7.3)			
<b>40d</b>	280 (3.69)		2220	1675	1580	1580										
	265 (3.79)		2140													
<b>40d</b>	340 (4.23)	2220	2140	1725	1600	1595	—	2.71 s	—	1.60 s	1.60 s	—	—			
			1675		1575											
<b>46a</b>	332 (4.32)		3370	1745	1625	1590	7.80 s	3.63 q (7.0)	4.40 q (6.7)	1.42 d (6.7)	0.99 d (7.0)	4.13 q (7.3)	1.21 t (7.3)			
	215 (3.80)		3270	1720												
<b>46b</b>	335 (4.38)	2190	3330	1735	1675	1580	—	2.92 q (7.0)	4.62 q (6.4)	1.35 d (6.4)	1.14 d (7.0)	—	—			
	270 (3.85)		3280													
Verb.		16-H	18-H	19/20-H	22-H	23-H	NH	NH								
<b>40b</b>	—	—	7.09–7.31 m	7.40–7.62 m	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
<b>40d</b>	3.83 s	—	7.07–7.27 m	7.36–7.55 m	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
<b>46a</b>	—	—	7.04–7.34 m	7.40–7.64 m	4.04 q (7.3)	1.18 t (7.3)	8.53 s	9.28 s	—	—	—	—	—			
<b>46b</b>	3.61 s	—	7.09–7.34 m	7.34–7.64 m	4.04 q	1.18 t	8.74 s	9.34 s	—	—	—	—	—			
Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12					
<b>40b</b>	169.2 s	98.2 s	129.4 d	134.8 s	39.9 d	79.4 d	152.2 s	163.4 s	19.6 q	12.5 q	166.7 s					
<b>40d</b>	165.5 s	99.0 s	143.7 s	111.6 s	42.7 t	91.7 s	154.3 s	161.8 s	28.2 q	28.2 q	117.8 s					
<b>46a</b>	169.0 s	93.0 s	129.0 d	130.0 s	39.1 d	71.9 d	156.1 s	163.5 s	19.4 q	12.7 q	167.0 s					
<b>46b</b>	169.2 s	92.4 s	142.3 s	110.9 s	41.2 d	79.9 d	156.0 s	161.9 s	17.9 q	12.7 q	118.4 s					
Verb.	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23					
<b>40b</b>	60.6 t	14.0 q	—	—	134.4 s	127.7 d	129.4 d	128.2 d	—	—	—					
<b>40d</b>	—	—	165.0 s	52.8 q	133.9 s	127.6 d	129.6 d	129.8 d	—	—	—					
<b>46a</b>	59.9 t	14.2 q	—	—	133.9 s	129.0 d	129.5 d	128.4 d	153.4 s	60.6 t	14.4 q					
<b>46b</b>	—	—	167.1 s	52.2 q	133.2 s	128.7 d	130.2 d	129.9 d	154.1 s	60.8 t	14.4 q					

a) Siehe Fußnote<sup>a</sup>) in Tab. 1.

Aufgrund der Tatsache, daß nach Einwirkung von Essigsäure auf diese Produkte keine Veränderung des Substrates festzustellen ist, und daß andererseits Umlagerungen dieses Typs bekanntlich sehr leicht eintreten, läßt sich jedoch mutmaßen, daß bereits unter den Reaktionsbedingungen die umgelagerten Produkte **45'a, b** entstehen.



Nach *Kottke* und *Kühmstedt*<sup>28)</sup> ergeben 3-Aryl-2-hydrazino-4-chinazolone mit Chlorameisensäure-ethylester Ringschluß zu 4-Aryl-1,5-dioxo-1,2,4,5-tetrahydro-s-triazolo[4,3-a]chinazolinen. Überraschenderweise erhält man jedoch aus **38 b, e**, auch nach mehrstündigem Erhitzen in überschüssigem Chlorameisensäure-ethylester, ausschließlich die Carbazate **46 a, b** (siehe Tab. 16).

Dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Bayer AG* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 157-G. – UV-Spektren: Cary-15 und Cary-17. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM-360 und Bruker WH-90, TMS als innerer Standard. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP-80, TMS als innerer Standard. – MS: MS-9 und MS-30 der AEI (Kratos). – Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Instituts und Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Iminophosphorane 8 a, b und 10 a – d:* In 300 ml trockenem Acetonitril werden unter Inertgas (Argon) 100 mmol **7 a, b** bzw. **9 a – d** gelöst. Nacheinander fügt man 31.4 g (120 mmol) Triphenylphosphan, 20.2 g (200 mmol) Triethylamin und 23.7 g (100 mmol) Hexachlorethan zu. Die Reaktion setzt unmittelbar unter Erwärmung ein, und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Man rührt noch 10 h bei Raumtemp. weiter und arbeitet das Reaktionsgemisch anschließend ohne Inertgas auf, indem man zunächst auf die Hälfte einengt und anschließend vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Nach kurzem Stehenlassen fallen die Produkte kristallin aus und werden aus Ethanol umkristallisiert (siehe Tab. 17).

Tab. 17. Analytische Daten von **8a, b**, **10a–d**, **11a, b** und **13a, b**

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	H	N
<b>8a</b>	4,5,6,7-Tetrahydro-2-(triphenylphosphoranyliden-amino)benzo[ <i>b</i> ]thiophen-3-carbonsäure-ethylester	84 181	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>2</sub> PS (485.6)	485	Ber. Gef.	71.25 72.56	5.77 5.87
<b>8b</b>	4,5,6,7-Tetrahydro-2-(triphenylphosphoranyliden-amino)benzo[ <i>b</i> ]thiophen-3-carbonitril	95 198	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> PS (438.5)	438	Ber. Gef.	73.97 73.90	5.25 5.32
<b>10a</b>	5-(Triphenylphosphoranylidenamino)-4-pyrazol-carbonsäure-ethylester	3 147–149	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P (415.4)	415	Ber. Gef.	69.40 69.54	5.30 5.19
<b>10b</b>	1-Methyl-5-(triphenylphosphoranylidenamino)-4-pyrazol-carbonsäure-ethylester	65 134–135	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P (429.5)	429	Ber. Gef.	69.93 69.77	5.59 5.63
<b>10c</b>	1-Phenyl-5-(triphenylphosphoranylidenamino)-4-pyrazol-carbonsäure-ethylester	89 120–123	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P (491.5)	491	Ber. Gef.	73.32 73.31	5.30 5.42
<b>10d</b>	1-Phenyl-5-(triphenylphosphoranylidenamino)-1,2,3-triazol-4-carbonsäure-ethylester	91 192–194	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P (492.5)	492	Ber. Gef.	70.73 70.99	5.08 5.09
<b>11a</b>	4-(Eihoxycarbonyl)-5-(triphenylphosphoranylidenamino)-1-pyrazolacrylsäure-methylester	22 208–210	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P (499.5)	500	Ber. Gef.	67.20 65.98	5.20 5.37
<b>11b</b>	4-(Eihoxycarbonyl)-5-(triphenylphosphoranylidenamino)-1-pyrazolmaleinsäure-dimethylester	20 162–165	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P (557.6)	557	Ber. Gef.	64.52 63.88	5.02 5.46
<b>13a</b>	2-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)ethylenamino]-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[ <i>b</i> ]thiophen-3-carbonsäure-ethylester	65 166	C <sub>35</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>6</sub> PS (627.7)	627	Ber. Gef.	66.98 66.83	5.42 5.52
<b>13b</b>	2-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)ethylenamino]-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[ <i>b</i> ]thiophen-3-carbonitril	71 245–246	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> PS (580.7)	580	Ber. Gef.	68.28 68.30	5.00 5.17

Tab. 18. Analytische Daten von 19a - m

Verb.	-carbodiimid	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	H	N
19a	<i>N</i> -[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3,4-bis(methoxycarbonyl)-7,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	60 205 - 220	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (428.5)	428	Ber. 61.68 Gef. 61.70	5.61 5.80	6.54 6.40
19b	<i>N</i> -[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3,4-bis(methoxycarbonyl)-6,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	78 190 - 195	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (428.5)	428	Ber. 61.68 Gef. 61.37	5.61 5.68	6.54 6.60
19c	<i>N</i> -[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3,4-bis(methoxycarbonyl)-7-methyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	80 210 - 220	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (414.4)	414	Ber. 60.87 Gef. 60.69	5.31 5.44	6.76 6.62
19d	<i>N</i> -[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3,4-bis(methoxycarbonyl)-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	78 194 - 196	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (400.4)	400	Ber. 60.00 Gef. 60.39	5.00 5.10	7.00 6.91
19e	<i>N</i> -[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3-(methoxycarbonyl)-7,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	76 175 - 180	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (370.4)	370	Ber. 64.86 Gef. 64.70	5.94 5.99	7.57 7.59
19f	<i>N</i> -[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3-(methoxycarbonyl)-6,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	72 190 - 195	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (370.4)	370	Ber. 64.86 Gef. 64.66	5.94 6.03	7.57 7.48
19g	<i>N</i> -[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3-(methoxycarbonyl)-7-methyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	55 207 - 212	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (356.4)	356	Ber. 64.04 Gef. 63.38	5.62 5.62	7.87 7.98
19h	<i>N</i> -[5-Cyan-6,7-dihydro-3,4-bis(methoxycarbonyl)-7,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	88 233 - 243	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (381.4)	381	Ber. 62.99 Gef. 63.19	4.99 5.28	11.02 10.76
19i	<i>N</i> -[5-Cyan-6,7-dihydro-3,4-bis(methoxycarbonyl)-6,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	78 210 - 218	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (381.4)	381	Ber. 62.99 Gef. 62.53	4.99 4.95	11.02 11.11
19j	<i>N</i> -[5-Cyan-6,7-dihydro-3,4-bis(methoxycarbonyl)-7-methyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	63 212 - 220	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (367.4)	367	Ber. 62.13 Gef. 61.53	4.63 4.68	11.44 11.38
19k	<i>N</i> -[5-Cyan-3-(ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-7,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	70 200 - 210	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (337.4)	337	Ber. 67.65 Gef. 67.34	5.64 5.74	12.46 12.58
19l	<i>N</i> -[5-Cyan-3-(ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-6,7-dimethyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	80 159 - 160	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (337.4)	337	Ber. 67.65 Gef. 66.54	5.64 5.50	12.46 12.54
19m	<i>N</i> -[5-Cyan-6,7-dihydro-3-(methoxycarbonyl)-7-methyl-2-oxepinyl]- <i>N'</i> -phenyl-	77 190 - 205	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (309.3)	309	Ber. 66.02 Gef. 65.67	4.84 4.83	12.59 13.34

Tab. 19. Analytische Daten von 20, 21a, b und 24b-d

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	H	N
20	N'-[5-(Ethoxycarbonyl)-6,7-dihydro-3-(methoxycarbonyl)-2-thiopynyl]-N'-phenylcarbodiimid	54 174-184	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (358.4)	358	Ber. Gef.	5.03 5.25	7.82 7.54
21a	N'-[5-(Ethoxycarbonyl)-3,4-dihydro-7-(methoxycarbonyl)-2H-thiozin-8-yl]-N'-phenylcarbodiimid	58 187-190	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (372.5)	372	Ber. Gef.	5.03 5.42	7.53 7.65
21b	N'-[5-(Ethoxycarbonyl)-3,4-dihydro-6,7-bis(methoxycarbonyl)-2H-thiozin-8-yl]-N'-phenylcarbodiimid	54 178-180	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S (430.5)	430	Ber. Gef.	5.12 5.31	6.51 6.44
24b	N'-[4-(Ethoxycarbonyl)-1-methyl-5-pyrazolyl]-O-ethyl-N-phenylisoharnstoff	73 122	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (316.4)	316	Ber. Gef.	6.42 6.33	17.72 17.31
24c	N'-[4-(Ethoxycarbonyl)-1-phenyl-5-pyrazolyl]-O-ethyl-N-phenylisoharnstoff	65 135	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (378.5)	378	Ber. Gef.	5.82 5.96	14.81 14.98
24d	N'-[4-(Ethoxycarbonyl)-1-phenyl-1,2,3-triazol-5-yl]-O-ethyl-N-phenylisoharnstoff	43 160	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (379.4)	379	Ber. Gef.	5.58 5.68	18.46 18.62

Tab. 20. Analytische Daten von 25a, b, e, f, h

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	H	N
25a	1,2,3,4,7,8-Hexahydro-8,8-dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5,6-dicarbon-säure-6-ethylester-5-methylester	70 237	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (414.4)	414	Ber. Gef.	5.31 5.32	6.76 6.77
25b	1,2,3,4,7,8-Hexahydro-7,8-dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5,6-dicarbon-säure-6-ethylester-5-methylester	88 235	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (414.4)	414	Ber. Gef.	5.31 5.42	6.76 7.02
25e	1,2,3,4,7,8-Hexahydro-8,8-dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	80 200	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (356.4)	356	Ber. Gef.	5.62 5.86	7.87 8.09
25f	1,2,3,4,7,8-Hexahydro-7,8-dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	83 234	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (356.4)	356	Ber. Gef.	5.62 5.60	7.87 7.88
25h	6-Cyan-1,2,3,4,7,8-hexahydro-8,8-dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5-carbonsäure-methylester	74 230	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (367.4)	367	Ber. Gef.	4.63 4.97	11.44 11.64

Tab. 21. Analytische Daten von **31a** - **c**, **e** - **h** und **34**

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	H	N
<b>31a</b>	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(isopropylamino)-8,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-5,6-dicarbonsäure-6-ethylester-5-methylester	85 185	$C_{24}H_{39}N_3O_6$ (455.5)	455	Ber. 63.30 Gef. 63.20	6.37 6.43	9.23 9.17
<b>31b</b>	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(isopropylamino)-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-5,6-dicarbonsäure-6-ethylester-5-methylester	82 195	$C_{24}H_{39}N_3O_6$ (455.5)	455	Ber. 63.30 Gef. 63.37	6.37 6.39	9.23 8.99
<b>31c</b>	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(isopropylamino)-8-methyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-5,6-dicarbonsäure-6-ethylester-5-methylester	58 173	$C_{23}H_{37}N_3O_6$ (441.5)	441	Ber. 62.59 Gef. 62.36	6.12 6.14	9.52 9.88
<b>31e</b>	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(isopropylamino)-8,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	79 162	$C_{22}H_{27}N_3O_4$ (397.5)	397	Ber. 66.50 Gef. 64.44	6.80 6.73	10.58 10.50
<b>31f</b>	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(isopropylamino)-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	81 220	$C_{22}H_{27}N_3O_4$ (397.5)	397	Ber. 66.50 Gef. 63.95	6.80 6.75	10.58 10.52
<b>31g</b>	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(isopropylamino)-8-methyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	93 195	$C_{21}H_{25}N_3O_4$ (383.5)	383	Ber. 65.80 Gef. 65.02	6.53 6.53	10.97 10.75
<b>31h</b>	6-Cyan-3,4,7,8-tetrahydro-2-(isopropylamino)-8,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-5-carbonsäure-methylester	90 172	$C_{22}H_{24}N_4O_4$ (408.5)	408	Ber. 64.71 Gef. 64.28	5.88 5.92	13.73 13.31
<b>34</b>	3,7,8,9-Tetrahydro-2-(isopropylamino)-4-oxo-3-phenyl-4 <i>H</i> -thiocino[2,3- <i>d</i> ]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	55 170 - 172	$C_{21}H_{25}N_3O_3S$ (399.5)	399	Ber. 63.16 Gef. 62.90	6.27 6.41	10.53 10.59

Tab. 22. Analytische Daten von 33f, g und 36a - f

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	H	N
33f	Diethylammoniumsalz des 1,2,3,4,7,8-Hexahydro-7,8-dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyloxepino-[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	70 228 - 231	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (429.5)	355 (Anion)	Ber. 64.34 Gef. 64.04	7.23 7.29	9.79 9.47
33g	Diethylammoniumsalz des 1,2,3,4,7,8-Hexahydro-8-methyl-2,4-dioxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	69 219 - 221	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (415.5)	341 (Anion)	Ber. 63.61 Gef. 63.86	6.99 6.13	10.12 11.33
36a	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(2-hydroxyethylamino)-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5,6-dicarbonsäure-6-ethylester-5-methylester	38 207 - 209	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (457.5)	457	Ber. 60.39 Gef. 60.37	5.91 6.00	9.19 8.89
36b	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(2-hydroxyethylamino)-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonitril	74 165 - 166	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (352.4)	352	Ber. 64.77 Gef. 63.91	5.68 5.70	15.91 15.94
36c	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(3-hydroxypropylamino)-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethylester	42 240 - 242	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (413.6)	413	Ber. 63.92 Gef. 63.03	6.54 6.55	
36d	3,4,7,8-Tetrahydro-2-(3-hydroxypropylamino)-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonitril	69 175 - 176	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (366.4)	366	Ber. 62.30 Gef. 57.63	5.46 5.23	19.13 20.69
36e	2-(2-Aminoethylamino)-3,4,7,8-tetrahydro-8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5,6-dicarbonsäure-6-ethylester-5-methylester	43 173 - 175	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (456.5)	456	Ber. 60.53 Gef. 59.24	6.14 6.10	12.28 12.05
36f	2-(2-Aminoethylamino)-3,4,7,8-tetrahydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5,6-dicarbonsäure-6-ethylester-5-methylester	46 180	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (456.5)	456	Ber. 60.53 Gef. 59.81	6.14 6.23	12.28 11.73



*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Addukte 11a, b:* 2.0 g (4.8 mmol) **10a** werden in 50 ml Acetonitril gelöst und in der Siedehitze langsam mit einer Lösung von 4.8 mmol Propiolsäure-methylester (0.4 g) bzw. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (0.7 g) in 20 ml Acetonitril versetzt. Nach 1 h Rückflußsieden wird das Solvens verdampft und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Nach kurzem Stehenlassen fallen die Produkte aus und werden durch Auskochen in Ethanol gereinigt (siehe Tab. 17).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ylide 13a, b:* Äquimolare Mengen **8a, b** (10.3 mmol = 5.0 g **8a**; 11.4 mmol = 5.0 g **8b**) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (10.3 mmol = 1.5 g; 11.4 mmol = 1.62 g) werden in 50 ml Acetonitril zum Rückflußsieden erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelrot färbt. Nach ca. 40 h wird mit DC kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen. Man verdampft das Solvens und nimmt den Rückstand in Ethanol auf. Nach kurzem Stehenlassen fallen die blaßgelben Produkte aus und werden aus Ethanol umkristallisiert (siehe Tab. 17).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Carbodiimide 19a – m, 20 und 21a, b:* 5.0 g des entsprechenden Iminophosphorans werden unter Inertgas (Argon) in 100 ml Benzol gelöst, mit der äquivalenten Menge Phenylisocyanat versetzt und 5 h zum Rückflußsieden erhitzt. Sodann wird das Lösungsmittel verdampft und das zurückbleibende Öl in Ethanol aufgenommen. Nach einigem Stehenlassen in der Kälte fällt allmählich ein farbloses Produkt aus, das aus absol. Ethanol umkristallisiert wird (siehe Tab. 18 und 19).

*Darstellung der O-Ethylisoharnstoffe 24b – d:* 5.0 g der Iminophosphorane **10b – d** werden gemäß vorstehender Vorschrift mit Phenylisocyanat umgesetzt. Mit überschüssigem Ethanol reagieren die primär anfallenden Carbodiimide sogleich zu **24b – d** weiter (siehe Tab. 19).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Oxepino[2,3-d]pyrimidine 25a, b, e, f, h:* Jeweils 2.0 g der Carbodiimide **19a, b, e, f, h** werden in 50 ml wäßrigem Ethanol gelöst und mit 3–4 Tropfen konz. Chlorwasserstoffsäure versetzt. Dann wird 4 h zum Rückflußsieden erhitzt. Nach Einengen und Erkalten fallen **25a, b, e, f, h** als farblose Produkte aus und werden aus Ethanol umkristallisiert (siehe Tab. 20).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(Isopropylamino)oxepino- bzw. -thiocino[2,3-d]pyrimidine 31a – c, e – h bzw. 34:* Jeweils 2.0 g der Carbodiimide **19a – c, e – h** bzw. **21a** werden in überschüssigem Isopropylamin gelöst und 2 h zum Rückflußsieden erhitzt. Dann entfernt man das überschüssige Amin i. Vak. und nimmt den Rückstand in Ethanol auf. Umkristallisation aus Ethanol (siehe Tab. 21).

*Salzbildung der Carbodiimide 19f, g in wäßrigem Diethylamin:* Je 2.0 g der Carbodiimide **19f, g** werden mit einem Überschuß an wäßrigem Diethylamin 2 h zum Rückflußsieden erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Amin i. Vak. entfernt und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Die Salze **33f, g** fallen als farblose Pulver an (siehe Tab. 22).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Hydroxyalkyl)pyrimidine 36a – d:* Je 2.0 g der Carbodiimide **19b, f, l** werden in 30 ml absol. Ethanol gelöst, mit 4 ml 2-Aminoethanol bzw. 3-Aminopropanol versetzt und 4 h zum Rückflußsieden erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch gelblich-rot verfärbt. Dann wird das Lösungsmittel verdampft und das zurückbleibende Öl in Ethanol/Wasser aufgenommen. Durch Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser erhält man **36a, c** als farblose Produkte, während **36b, d** gelb sind (siehe Tab. 22).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Aminoalkyl)pyrimidine 36e, f:* 2.0 g der Carbodiimide **19a, b** werden in 30 ml Ethylendiamin 3 h zum Rückflußsieden erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Amin verdampft und der verbleibende Rückstand in Ethanol/Wasser aufgenommen. Umkristallisation aus Ethanol/Wasser ergibt **36e, f** als farblose Produkte (siehe Tab. 22).

Tab. 23. Analytische Daten von 38a-h, 39 und der Azide 40b, d

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	H	N
38a	2-Hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5,6-dicarbonensäure-6-ethyl-ester-5-methylester	75 172-175	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (428.5)	428	Ber. 58.88 Gef. 57.91	5.61 5.74	13.08 12.94
38b	2-Hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethyl-ester	67 140-144	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (370.4)	370	Ber. 61.62 Gef. 61.38	5.95 6.03	15.14 14.86
38c	2-Hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-8-methyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethyl-ester	74 238-242	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (356.4)	356	Ber. 60.67 Gef. 59.94	5.62 5.68	15.73 15.70
38d	6-Cyan-2-hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-8,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5-carbonsäure-methylester	81 >300	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (381.4)	381	Ber. 59.84 Gef. 59.46	4.99 5.11	18.37 18.34
38e	6-Cyan-2-hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5-carbonsäure-methylester	67 245-248	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (381.4)	381	Ber. 59.84 Gef. 59.12	4.99 4.96	18.37 18.12
38f	6-Cyan-2-hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-8-methyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5-carbonsäure-methylester	67 >300	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (367.4)	367	Ber. 58.86 Gef. 56.45	4.63 4.56	19.07 19.28
38g	2-Hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-8,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonitril	71 210-214	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (323.4)	323	Ber. 63.16 Gef. 63.19	5.26 5.42	21.67 21.86
38h	2-Hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonitril	81 >300	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (323.4)	323	Ber. 63.16 Gef. 63.26	5.26 5.39	21.67 21.68
39	2-Hydrazino-3,4,7,8-tetrahydro-4-oxo-3-phenylthiepine[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethyl-ester	67 225-227	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (358.4)	358	Ber. 56.98 Gef. 56.56	5.03 4.99	15.64 15.73
40b	2-Azido-3,4,7,8-tetrahydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethyl-ester	65 170-171	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (381.4)	381	Ber. 59.84 Gef. 59.73	4.99 5.16	18.37 18.26
40d	2-Azido-6-cyan-3,4,7,8-tetrahydro-8,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino[2,3-d]pyrimidin-5-carbonsäure-methylester	69 194-197	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (392.4)	392	Ber. 58.16 Gef. 57.84	4.11 4.14	21.42 20.53

Tab. 24. Analytische Daten von 43a - d, 45' a, b und der Carbazate 46a, b

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	C	Analyse H	N
43a	4,5,8,9-Tetrahydro-8,9-dimethyl-5-oxo-4-phenyl- [1,2,4]triazolo[3,2-b]oxepino[2,3-d]pyrimidin- 6,7-dicarbon säure-7-ethyl ester-6-methyl ester	83 233 - 235	$C_{22}H_{27}N_4O_6$ (438.4)	438	Ber. Gef. 60.27 59.25	5.02 4.93	12.79 12.64
43b	4,5,8,9-Tetrahydro-8,9-dimethyl-5-oxo-4-phenyl- [1,2,4]triazolo[3,2-b]oxepino[2,3-d]pyrimidin- 7-carbonsäure-ethyl ester	81 159 - 160	$C_{20}H_{20}N_4O_4$ (380.4)	380	Ber. Gef. 63.16 60.48	5.26 5.45	14.74 14.22
43c	4,5,8,9-Tetrahydro-8,9-dimethyl-5-oxo-4-phenyl- [1,2,4]triazolo[3,2-b]oxepino[2,3-d]pyrimidin- 7-carbonitril	89 212 - 213	$C_{18}H_{17}N_5O_2$ (333.4)	333	Ber. Gef. 64.86 63.24	4.50 4.36	21.02 20.81
43d	4,5,8,9-Tetrahydro-9-methyl-5-oxo-4-phenyl- [1,2,4]triazolo[3,2-b]thiepiro[2,3-d]pyrimidin- 7-carbonsäure-ethyl ester	87 210 - 214	$C_{18}H_{16}N_4O_3S$ (368.4)	368	Ber. Gef. 58.70 57.40	4.35 4.42	15.22 15.05
45'a	4,5,8,9-Tetrahydro-2,8,9-trimethyl-5-oxo-4- phenyl[1,2,4]triazolo[3,2-b]oxepino[2,3-d]pyri- midin-7-carbonsäure-ethyl ester	67 205 - 208	$C_{21}H_{25}N_4O_4$ (394.5)	394	Ber. Gef. 63.96 61.66	5.58 5.86	14.21 13.79
45'b	4,5,8,9-Tetrahydro-2,9-dimethyl-5-oxo-4-phenyl- [1,2,4]triazolo[3,2-b]oxepino[2,3-d]pyrimidin- 7-carbonsäure-ethyl ester	70 134 - 145	$C_{20}H_{20}N_4O_4$ (380.4)	380	Ber. Gef. 63.16 62.97	5.26 5.20	14.74 14.69
46a	2-[2-(Ethoxycarbonyl)hydrazino]-3,4,7,8-tetra- hydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenyloxepino- [2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäure-ethyl ester	78 240 - 245	$C_{22}H_{26}N_4O_6$ (442.4)	442	Ber. Gef. 59.73 59.63	5.88 6.03	12.67 12.43
46b	6-Cyan-2-[2-(ethoxycarbonyl)hydrazino]-3,4,7,8- tetrahydro-7,8-dimethyl-4-oxo-3-phenylox- epino[2,3-d]pyrimidin-5-carbonsäure-methyl ester	84 255 - 258	$C_{22}H_{23}N_5O_6$ (453.5)	453	Ber. Gef. 58.23 57.72	5.08 5.19	15.45 15.30

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Hydrazinopyrimidine 38a–h und 39:* Je 2.0 g der Carboodiimide **19b**, **f–l** und **20** werden in 30 ml Ethanol mit 2 ml Hydrazinhydrat versetzt und 3 h zum Rückflußsieden erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in Ethanol aufgenommen und umkristallisiert (siehe Tab. 23).

*Darstellung der Azidopyrimidine 40b, d:* Je 2.0 g der 2-Hydrazinopyrimidine **38b, d** werden in 40 ml halbkonz. Chlorwasserstoffsäure suspendiert. Anschließend werden bei 0–5°C 500 mg Natriumnitrit, in 30 ml Wasser gelöst, zugetropft und bei Raumtemp. 6 h weitergerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert (siehe Tab. 23).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Triazolopyrimidine 43a–d*

*Methode A): Mit Orthoameisensäure-triethylester:* 1.0 g der Hydrazinopyrimidine **38a, b, h, 39** wird mit 30 ml Orthoameisensäure-triethylester versetzt und 3 h zum Rückflußsieden erhitzt. Dann wird der überschüssige Ester i. Vak. entfernt und der Rückstand in Ethanol aufgenommen und umkristallisiert (siehe Tab. 24).

*Methode B): Mit Ameisensäure:* Ähnlich der vorstehenden Vorschrift wird 1.0 g des jeweiligen 2-Hydrazinopyrimidins mit 30 ml 98proz. Ameisensäure 4 h zum Rückflußsieden erhitzt. Die überschüssige Ameisensäure wird anschließend entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Das Produkt wird abfiltriert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert (siehe Tab. 24).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Triazolopyrimidine 45'a, b:* 1.0 g der 2-Hydrazinopyrimidine **38b, c** wird mit 30 ml Orthoessigsäure-triethylester 4 h zum Rückflußsieden erhitzt. Der überschüssige Ester wird sodann i. Vak. entfernt und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Die ausgefallenen Produkte **45'a, b** werden abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert (siehe Tab. 24).

*Darstellung der Carbazate 46a, b:* Je 1.0 g Hydrazinopyrimidin **38b, e** wird mit überschüssigem Chlorameisensäure-ethylester zum Rückflußsieden erhitzt. Nach dem Erkalten fallen die Reaktionsprodukte als farblose Niederschläge aus und werden aus Ethanol umkristallisiert. Auch weiteres mehrstündiges Erhitzen ergibt keine kondensierten Produkte; man erhält wiederum **46a, b** (siehe Tab. 24).

- <sup>1)</sup> 30. Mitteil.: H. Wamhoff, G. Haffmanns und H. Schmidt, Chem. Ber. **116**, 1691 (1983). – Zugleich 6. Mitteil. der Reihe: Heterocyclensynthesen mit Dihalogen-triphenylphosphoranen; 5. Mitteil.: Lit.<sup>1)</sup>.
- <sup>2)</sup> Aus der Dissertation G. Haffmanns, Univ. Bonn 1982.
- <sup>3)</sup> D. N. Reinhoudt und C. G. Leliveld, Tetrahedron Lett. **1972**, 3119; D. N. Reinhoudt und C. G. Kouwenhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **92**, 865 (1973).
- <sup>4)</sup> H. Wamhoff, H. W. Dürbeck und P. Sothár, Tetrahedron **27**, 5873 (1971).
- <sup>5)</sup> H. Wamhoff und G. Hendrikx, Chem. Ber., in Vorbereitung; G. Hendrikx Dissertation, Univ. Bonn 1983.
- <sup>6)</sup> Vgl. D. N. Reinhoudt, Adv. Heterocycl. Chem. **21**, 253 (1977); Rec. Roy. Neth. Chem. Soc. **101**, 277 (1982); I. Murata und K. Nakasugi, Top. Curr. Chem. **97**, 35 (1981); D. N. Reinhoudt und C. G. Kouwenhoven, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1233; Tetrahedron **30**, 2093 (1974); D. N. Reinhoudt, W. P. Trompenaars und J. Gevers, Synthesis **1978**, 368.
- <sup>7)</sup> Vgl. R. Appel und M. Halstenberg, in J. I. G. Cadogan (ed.), Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis, S. 387ff., Academic Press Inc., London 1979, und dort zit. Lit.
- <sup>8)</sup> G. A. Gray, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5092, 7736 (1973).
- <sup>9)</sup> G. W. Brown, R. C. Cookson, D. R. Stevens, T. C. W. Mack und J. Trotter, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 87; G. W. Brown, R. C. Cookson und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. **1964**, 1263.
- <sup>10)</sup> H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta **4**, 861 (1921).

- 11) *L. Horner* und *H. Hofmann*, *Angew. Chem.* **68**, 473 (1956); vgl. *F. Kurzer* und *K. Dourághi-Zadeh*, *Chem. Rev.* **67**, 107 (1967).
- 12) Vgl. *S. Petersen* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 8, S. 192 ff., Thieme, Stuttgart 1952.
- 13) Vgl. *E. A. Anet* und *J. Yvari*, *Org. Magn. Reson.* **8**, 327 (1976).
- 14) *J. H. Boyer* und *P. J. A. Frints*, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 59, 71 (1970); *K. Lémpert*, *J. Puskas* und *L. Imre*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **60**, 409 (1969); *I. Ruppert*, *Angew. Chem.* **89**, 336 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 311 (1977).
- 15) *F. Lengfeld* und *J. Stieglitz*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 926 (1894); *E. Däbritz*, *Angew. Chem.* **78**, 483 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 470 (1966).
- 16) Vgl. *H. Wamhoff*, in *R. N. Castle* und *S. W. Schneller* (eds.), *Lectures in Heterocyclic Chemistry*, Vol. V, S. 61 ff., Heterocorporation, Orem/Utah 1980, und dort zit. Lit.
- 17) *S. Senda* und *K. Hirota*, *Yakugaku Zasshi* **91**, 1367 (1971) [*Chem. Abstr.* **76**, 126905m (1972)].
- 18) *P. D. Ellis*, *R. B. Dunlap*, *A. L. Pollard*, *K. Seidman* und *A. D. Cardin*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4398 (1973).
- 19) *S. P. Singh*, *S. S. Parmar*, *V. I. Stenberg* und *T. K. Akers*, *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 53 (1978).
- 20) <sup>20a)</sup> *F. Zetsche* und *G. Voigt*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 183 (1941). – <sup>20b)</sup> *F. Kurzer* und *P. M. Sanderson*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3240. – <sup>20c)</sup> *C. S. Skötsch* und *E. Breitmaier*, *Chem. Ber.* **111**, 2003 (1978).
- 21) Vgl. *E. Enders* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. X/2, S. 521 ff., Thieme, Stuttgart 1967.
- 22) *M. Tisler*, *Synthesis* **1973**, 123; *H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* **103**, 1900 (1970).
- 23) *F. Sauter* und *W. Deinhammer*, *Monatsh. Chem.* **105**, 558 (1974).
- 24) Vgl. *D. J. Brown*, in *B. S. Thyagarajan* (ed.), *Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. I, S. 209, Wiley-Interscience, New York 1968.
- 25) *G. W. Miller* und *F. L. Rose*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5642; *J. A. Bee* und *F. L. Rose*, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 2031.
- 26) *K. T. Potts* und *E. G. Brugel*, *J. Org. Chem.* **35**, 3448 (1970).
- 27) *C. J. Shishoo*, *M. B. Devani*, *G. V. Ullas*, *S. Ananthan* und *V. S. Bhadti*, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 43 (1981).
- 28) *K. Kottke* und *H. Kühmstedt*, *Pharmazie* **33**, 125 (1978).

[135/83]