

Neue elektrophile Substitutionen und 1,4-Dipolare Cycloadditionen in der Pyrimidinium-4-olat-Reihe

Hans Gotthardt* und Joachim Blum

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 20. Februar 1985

Erste Azokupplungen von tri-, bi- und monocyclischen 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten vom Typ **1**, **6** und **9** mit 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat (**2**) werden beschrieben. Mit 1,4-Benzolbis(diazonium-tetrafluorborat) (**13**) reagiert das mesomere Betain **9a** zu **14**, das durch Deprotonierung in das Bisbetain **16** übergeht. Während die Formylierung von **1** nur in 22proz. Ausbeute **15** ergibt, erfolgen die Trifluoroacetylierungen von **1** und **9a, b** in hohen Ausbeuten zu **17** bzw. **18a, b**. Weiterhin liefert die Umsetzung der Trifluoroacetyl-Verbindung **17** mit den Inaminen **19a, b** die Pyridon-Derivate **21a, b** als Ergebnis einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition mit *inverser* Elektronenbedarf und anschließender Methylisocyanat-Abspaltung.

Novel Electrophilic Substitutions and 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions in the Pyrimidinium-4-olate Series

The first azo couplings of tri-, bi-, and monocyclic 3,6-dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olates of type **1**, **6**, and **9** with 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (**2**) are described. 1,4-Benzenebis(diazonium tetrafluoroborate) (**13**) reacts with the mesomeric betaine **9a** to produce **14**, which on deprotonation yields the bisbetaine **16**. Whereas the formylation of **1** leads to **15** in only 22% yield, the trifluoroacetylation of **1** and **9a, b** proceeds in high yields with formation of **17** or **18a, b**, respectively. Furthermore, the reaction of the trifluoroacetyl derivative **17** with the ynamines **19a, b** produces the pyridone derivatives **21a, b** as a result of a 1,4-dipolar cycloaddition reaction with *inverse* electron demand and subsequent elimination of methyl isocyanate.

Über elektrophile Substitutionen an Pyrimidinium-olaten¹⁾ ist noch wenig bekannt. Lediglich am Beispiel des 8-Ethyl-5-oxo-5H-thiazolo[3,2-a]pyrimidinium-7-olats wurde 1973 die Bromierung, Mercurierung und Nitrierung erfolgreich durchgeführt²⁾. Über weitere elektrophile Substitutionen an anderen Systemen fehlen dagegen entsprechende Untersuchungen.

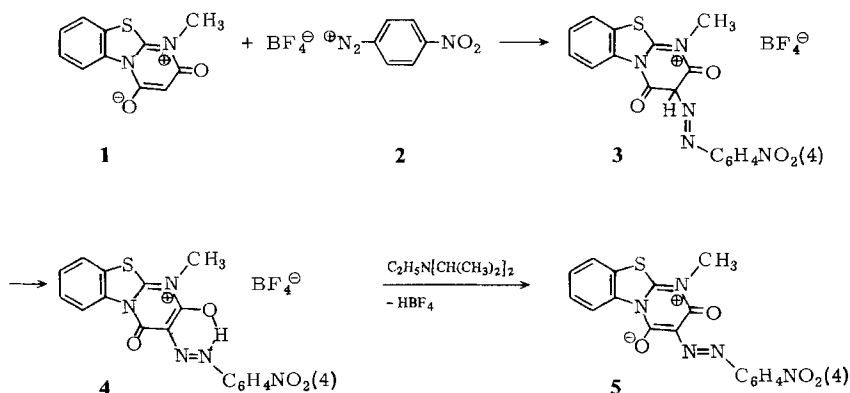
Wir berichten über die Realisierung erster elektrophiler Substitutionen an den Pyrimidinium-olat-Abkömmlingen vom Typ **1**, **6** und **9** sowie über 1,4-Dipolare Cycloadditionen an elektronenreiche Alkine.

1. Azokupplungen und Formylierung von Pyrimidinium-olaten

Pyrimidinium-olate vom Typ **1**, **6** und **9**, die am C-Atom zwischen den beiden Carbonylkohlenstoffen unsubstituiert sind, sollten an dieser elektronenreichen Po-

sition zu elektrophilen Substitutionen befähigt sein. Solche Pyrimidinium-olate, insbesondere **1**³⁾ und **9**⁴⁾, sind jüngst präparativ bequem zugänglich gemacht und ihre Bereitschaft zu 1,4-Dipolaren Cycloadditionen an einigen ausgewählten Beispielen getestet worden. In einer weiteren Studie über die Chemie dieser synthetisch interessanten Verbindungsklasse untersuchten wir auch die Möglichkeit, durch elektrophile Substitutionen am Betain-Ringsystem neue Funktionalisierungen zu erzielen.

Tatsächlich führt die Umsetzung des Pyrimido[2,1-*b*]benzothiazolium-olats **1**^{*} mit 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat (**2**) in absol. Acetonitril bei 25 °C in 87proz. Ausbeute zum isolierten orangefarbenen Salz **4**, aus dem durch Behandlung mit Ethyldiisopropylamin das in 3-Stellung substituierte Betain **5** (88%) hervorgeht.

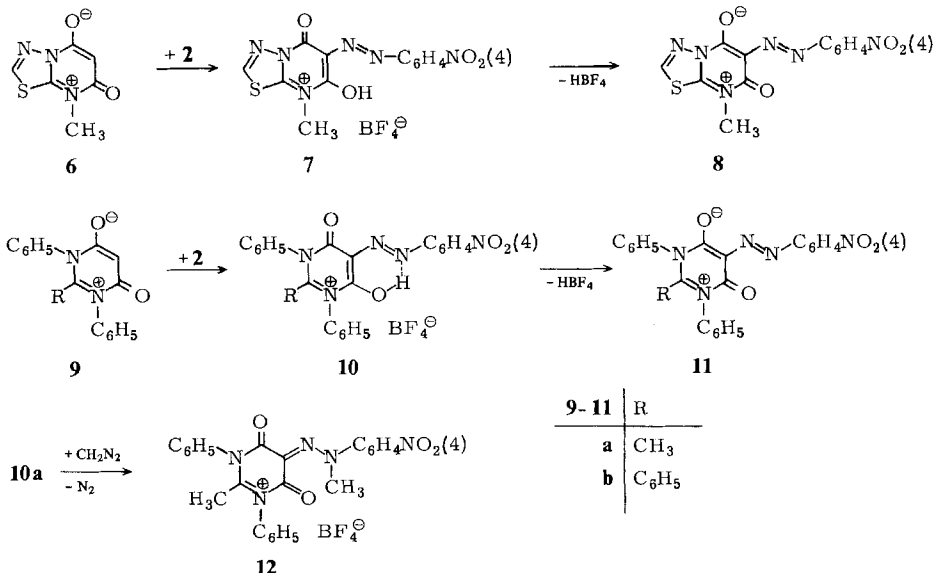


Neben der breiten OH-Bande bei 3600–2300 und den Carbonylstreckschwingungen bei 1742 und 1680 cm^{-1} im IR-Spektrum zeigt **4** im ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) neben weiteren Signalen das Aromaten-6-H wie im Falle von **1**³⁾ durch den exocyclischen Sauerstoff in 4-Stellung als Multiplett nach $\delta = 8.77\text{--}8.94$ tieffeldverschoben. Das Betain **5** bietet dagegen im IR-Spektrum die C=O-Banden bei 1700 und 1645 cm^{-1} , und im UV-Spektrum befindet sich der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang bei λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 399 (4.35), während im Salz **4** diese Absorptionsbande bathochrom nach 418 nm (4.50) verschoben ist.

Mit dem 1,3,4-Thiadiazolo[3,2-*a*]pyrimidinium-olat **6** reagiert **2** ebenfalls zum Tetrafluoroborat **7**, dessen Konstitution mit spektroskopischen Daten in Einklang ist (s. Exp. Teil). Abweichend von den übrigen protonierten Betain-Salzen bietet das IR-Spektrum (KBr) von **7** als Besonderheit diesmal eine mittelstarke und eine schwache OH-Valenzschwingung bei 3650 bzw. 3568 cm^{-1} , also in einem Bereich, wo bevorzugt freie OH-Gruppen absorbieren, was zumindest in der festen Phase gegen das Vorliegen eines OH-Chelats, wie beispielsweise für **4** formuliert, spricht. Auch hier gelingt die Deprotonierung von **7** zum Betain **8** glatt mit Ethyldiisopropylamin. Die in 79proz. Ausbeute anfallenden weinroten Kristalle von **8** zeigen

*¹⁾ Statt als Pyrimido[2,1-*b*]benzothiazol ist dieses Ringsystem in Lit.³⁾ versehentlich als Benzothiazolo[3,2-*a*]pyrimidin bezeichnet.

im IR-Spektrum die für Pyrimidin-Betaine charakteristische Lage der C=O-Valenzschwingungen bei 1721 und 1670 cm^{-1} , und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt die Resonanz des 2-H wegen der benachbarten Heteroatome als Singulett bei $\delta = 9.36$, also nach kleinerer magnetischer Feldstärke verschoben, auf.

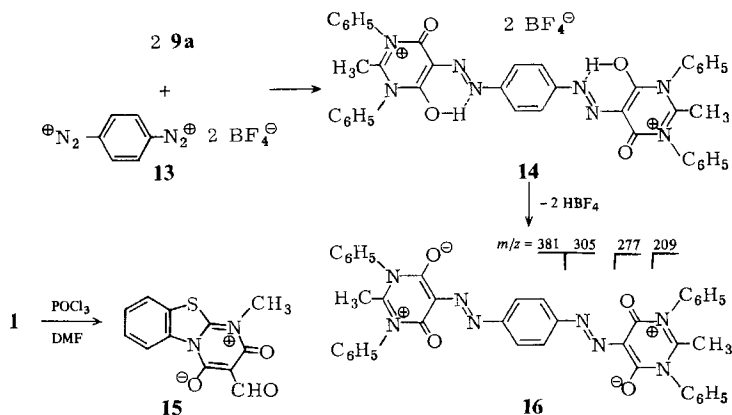


Analog erhält man aus **9a** oder **b** und **2** die kristallisierten Tetrafluoroborate **10a** bzw. **b**, die bei der Deprotonierung in die substituierten Betaine **11a** bzw. **b** übergehen. Auch in diesen Fällen bieten die IR-Spektren von **10** bzw. **11** typische C=O-Banden bei 1741–1737 und 1682–1674 bzw. 1688–1667 und 1637 (**11a**) cm^{-1} , und die übrigen spektroskopischen Daten stimmen ebenfalls mit den vorgeschlagenen Konstitutionen überein.

Obwohl die Methylenchlorid-Lösung von **10a** im IR-Spektrum eine chelatisierte OH-Valenzschwingung bei 3230–1800 cm^{-1} aufweist, liefert die Behandlung von **10a** in Acetonitril mit etherischer Diazomethan-Lösung ein Methylierungsprodukt **12**, das unter anderem im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei CH₃-Singulets bei $\delta = 1.99$ und 3.44 zeigt, und im IR-Spektrum von **12** finden sich C=O-Banden bei 1715 (Sch), 1691, 1675 (Sch) und 1643. Aufgrund dieser Daten nehmen wir an, daß die Methylierung am Stickstoff entsprechend Formel **12** und nicht am Sauerstoff stattfand.

Die leicht ablaufende Azokupplung sollte es gestatten, durch Einsatz eines bifunktionellen Diazonium-Salzes auch zweikernige Pyrimidin-Betaine, die über eine Phenylenbisazo-Einheit verknüpft sind, zugänglich zu machen. In der Tat erzielt man den gewünschten Reaktionsabschluß, wenn man 2.02 Moläquiv. des Betains **9a** mit dem Bisdiazonium-Salz **13** bei 25°C 3 Stunden in Acetonitril behandelt. Die Fällung mit Ether ergibt 85% kristallisiertes **14**, dessen dunkelrote Farbe auf

das Konto des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs bei $\lambda_{\max} = 513$ nm im UV-Spektrum geht. Die C=O-Valenzschwingungen bei 1735 und 1673 cm^{-1} im IR-Spektrum sowie die neben dem Multipllett der 20 aromatischen Wasserstoffe noch auftretenden zwei Singulettts bei $\delta = 2.20$ und 7.83 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die zwei Methylgruppen bzw. vier Aromaten-H entsprechen, bestätigen die Konstitution **14**.



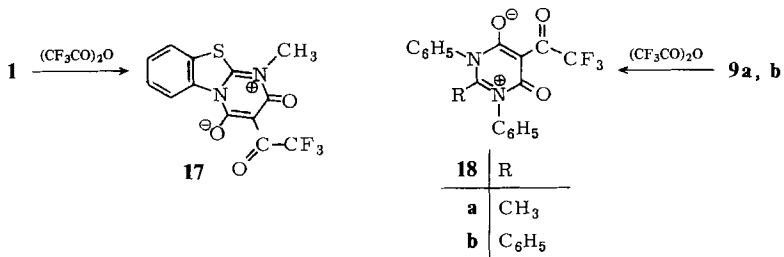
Durch Deprotonierung geht **14** in das ebenfalls dunkelrote zweikernige Betain **16** über, dessen längstwellige UV-Absorptionsbande gegenüber **14** nach $\lambda_{\max} = 468$ nm hypsochrom verschoben ist. **16** zeigt im IR-Spektrum die C=O-Banden bei 1695 und 1637 cm^{-1} , und im Massenspektrum sind die Schlüsselfragment-Ionen mit Formel **16** (zur Fragmentierung siehe dort) in Einklang. Wegen der Schwerlöslichkeit von **16** in den üblichen Lösungsmitteln konnte kein auswertbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum registriert werden; auch die C-Daten mehrfach wiederholter Elementaranalysen zeigen zu niedrige Werte.

Weniger glatt als die Azokupplungen verläuft dagegen die Formylierung von **1** nach *Vilsmeier*. So erbringt die Reaktion von **1** mit Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid in Acetonitril lediglich 22% hellbeige Kristalle von **15**, die im IR-Spektrum C=O-Absorptionen bei 1712 und 1703 (Aldehyd) sowie bei 1670 (Sch) und 1653 cm^{-1} aufweisen.

2. Acylierungen von **1** und **9**

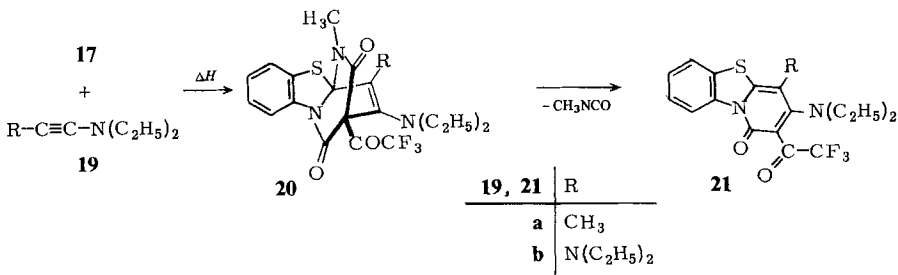
Trotz der Schwerlöslichkeit der meisten Pyrimidinium-olate sind Acylierungen präparativ bequem in Suspension mit Trifluoressigsäure durchführbar. So liefert die Behandlung von **1** mit 1.21 Moläquiv. Trifluoressigsäure in Chloroform bei Raumtemperatur das blaßgelbe Trifluoressigsäure-Derivat **17** in 86% Ausbeute, für dessen Konstitution die spektroskopischen Daten sprechen. Beispielsweise bietet **17** im IR-Spektrum die C=O-Valenzschwingung der Trifluoressigsäuregruppe bei 1728, während die Banden bei 1683 und 1626 den Pyrimidin-Carbonylgruppen entsprechen.

Analog setzt sich **9a** oder **b** mit Trifluoressigsäureanhydrid zu dem farblosen trifluoressigsäureacetylierten Betain **18a** (81%) bzw. **b** (76%) um, die ebenfalls im IR-Spektrum drei verschiedene C=O-Banden im für **18** erwarteten Bereich aufweisen. Auch die übrigen spektroskopischen Daten stimmen mit den Formeln **18a, b** gut überein (s. Exp. Teil).



3. 1,4-Dipolare Cycloadditionen von **17** an Inamine

Wie jüngst erstmalig gezeigt worden ist, gehen Pyrimidinium-olate vom Typ **1** sowohl mit elektronenarmen als auch mit elektronenreichen Alkinen 1,4-Dipolare Cycloadditionen mit nachgeschalteter Methylisocyanat-Abspaltung aus dem Primäraddukt unter Bildung von Pyridon-Derivaten ein³⁾. Dabei unterliegen diese Cycloadditionen bei Einsatz *elektronenreicher* Alkine einer HO(Alkin)-LU(1)-Grenzorbitalkontrolle, was einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition mit *inverser* Elektronenbedarf entspricht. Da die Einführung der elektronenanziehenden Trifluoressigsäuregruppe in 3-Stellung von **1** nach den allgemeinen Regeln der MO-Störungstheorie im Vergleich zu **1** eine Verkleinerung der HO(Alkin)-LU(**17**)-Energilücke zur Folge hat, sollte auch **17** bevorzugt mit der elektronenreichen CC-Dreifachbindung von Inaminen zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition mit *inverser* Elektronenbedarf befähigt sein. Dies ist tatsächlich der Fall.



So reagiert **17** mit 1-(Diethylamino)-1-propin (**19a**) schon in 20 min bei 100°C in 53proz. Ausbeute regioselektiv zu den goldgelben Blättchen des Pyridon-Derivats **21a** als Ergebnis einer Methylisocyanat-Eliminierung aus dem Primäraddukt **20**. Die C=O-Valenzschwingungen bei 1696 (Trifluoressigsäuregruppe) und 1621 cm⁻¹ im IR-Spektrum, das nach $\delta = 9.02-9.12$ tieffeldverschobene 9-H-Multiplett im ¹H-NMR-Spektrum sowie weitere spektroskopische Daten stimmen

mit Konstitution **21a** überein. Die skizzierte Additionsrichtung in Formel **21a** entspricht der unlängst an ähnlichen Beispielen ermittelten und stimmt mit der aus den unterschiedlichen Größen der Grenzorbital-Koeffizienten an den Reaktionszentren der Edukte abgeleiteten Regiochemie überein³⁾.

Analog setzt sich **17** mit Bis(diethylamino)ethin (**19b**) zu **21b** um, das nach Säulenchromatographie als gelbe Prismen mit 41% Ausbeute anfällt. Auch Konstitution **21b** ist in Einklang mit den spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir aufrichtig für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 1420. — UV-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 550. — ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 90 MHz registriert. — ¹⁹F-NMR (CCl₃F als externer Standard): Gerät Varian EM 390 (84.67 MHz). — Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Modell Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm) der Fa. Merck.

2-Hydroxy-1-methyl-3-(4-nitrophenylazo)-4-oxo-4H-pyrimido[2,1-b]benzothiazol-1-ium-tetrafluoroborat (4): Zu einer Suspension aus 1.84 g (7.92 mmol) 1-Methyl-2-oxo-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazol-1-ium-4-olat^{*)3)} (**1**) in 150 ml absol. Acetonitril tropft man eine Lösung aus 1.94 g (8.19 mmol) 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat (**2**) in 50 ml absol. Acetonitril und rührt 3 h bei 25°C. Nach Einengen i. Vak. auf 50 ml und Absaugen erhält man 3.25 g (87%) orangefarbene Kristalle mit Zers.-P. 255–257°C. — IR (KBr): 3600 bis 2300 (OH), 1742, 1680 (C=O), 1522, 1320 (a- und sym. NO₂), 1035 cm⁻¹ (BF₄⁻). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 210 (4.54), 268 (3.91), 278 (3.87), 290 (sh, 3.76), 418 nm (4.50). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.80 (s; 3H, CH₃N), 7.70–8.47 (m; 8H, Aromaten-H, OH), 8.77–8.94 (m; 1H, 6-H). — ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = -146.67 (s; 4F, BF₄⁻).

1-Methyl-3-(4-nitrophenylazo)-2-oxo-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazol-1-ium-4-olat (5): Eine Mischung aus 3.22 g (6.86 mmol) **4**, 150 ml absol. Acetonitril und 1.00 g (7.75 mmol) Ethyldiisopropylamin rührt man 5 h bei 25°C, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert aus absol. Acetonitril zu 2.30 g (88%) roten Kristallen mit Schmp. 284–285°C um. — IR (KBr): 1700, 1665 sh, 1645 (C=O), 1504 und 1301 cm⁻¹ (NO₂). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 212 (4.54), 240 (4.29), 399 nm (4.35). — MS (300°C): m/z = 381 (28%, M⁺), 175 (100).

C₁₇H₁₁N₅O₄S (381.4) Ber. C 53.54 H 2.91 N 18.36 Gef. C 53.31 H 2.79 N 18.35

7(5)-Hydroxy-8-methyl-6-(4-nitrophenylazo)-5(7)-oxo-5(7)H-1,3,4-thiadiazolo[3,2-a]pyrimidin-8-ium-tetrafluoroborat (7): Durch Zutropfen einer Lösung aus 0.500 g (2.11 mmol) **2** in 20 ml absol. Acetonitril zu 0.370 g (2.02 mmol) 8-Methyl-5-oxo-5H-1,3,4-thiadiazolo[3,2-a]pyrimidin-8-ium-7-olat⁵⁾ (**6**) in 40 ml absol. Acetonitril und 3 h Rühren bei 25°C gelangt man nach Einengen i. Vak. auf 10 ml, Absaugen und Waschen mit Ether zu 0.720 g (85%) gelben Kristallen mit Zers.-P. 238–240°C (ab ca. 175°C Verfärbung). — IR (KBr): 3650, 3568 (OH), 1763, 1678 (C=O), 1510 br. und 1320 cm⁻¹ (NO₂). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 222 (4.19), 293 (3.65), 413 nm (4.36). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.73 (s;

3H, CH₃N), 7.77–8.38 (m; 4H, *p*-disubst. C₆H₄), 8.60 (m, br.; 1H, OH), 9.56 (s; 1H, 2-H). – ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = –147.00 (s; 4F, BF₄[⊖]).

8-Methyl-6-(4-nitrophenylazo)-5-oxo-5H-1,3,4-thiadiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-8-ium-7-olat (8): Eine Lösung aus 1.39 g (3.31 mmol) **7** in 60 ml absol. Acetonitril wird mit 0.650 g (5.03 mmol) Ethyldiisopropylamin versetzt, 3 h bei 25°C gerührt, auf 10 ml i. Vak. eingengt, der Niederschlag abgesaugt und mit Acetonitril, dann mit Ether gewaschen. Durch Lösen in 80°C warmem absol. Dimethylformamid und Versetzen des Filtrats mit absol. Ether erhält man 0.870 g (79%) weinrote, feine Kristalle, die einen fließenden Zers.-P. 190–210°C zeigen. – IR (KBr): 1721, 1670 br. (C=O), 1505 und 1328 cm⁻¹ (NO₂). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 196 (4.40), 234 (4.21), 394 nm (4.32). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.61 (s; 3H, CH₃N), 7.67–8.33 (AA'BB'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄), 9.36 (s; 1H, 2-H). – MS: *m/z* = 332 (1%, M⁺), 210 (5, M⁺ – C₆H₄NO₂), 150 (4, N₂C₆H₄NO₂⁺), 122 (11, C₆H₄NO₂⁺), 76 (100).

C₁₂H₈N₆O₄S (332.3) Ber. C 43.37 H 2.43 N 25.29 Gef. C 43.13 H 2.52 N 25.07

3,4(6)-Dihydro-6(4)-hydroxy-2-methyl-5-(4-nitrophenylazo)-4(6)-oxo-1,3-diphenylpyrimidin-1-ium-tetrafluoroborat (10a): Zur Lösung aus 0.835 g (3.00 mmol) 3,6-Dihydro-2-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat⁴⁾ (**9a**) und 40 ml absol. Acetonitril tropft man 0.735 g (3.10 mmol) **2** in 20 ml absol. Acetonitril, rührt 2 h bei Raumtemp., engt i. Vak. auf 20 ml ein und versetzt mit ca. 200 ml absol. Ether, wobei 1.20 g (78%) zinnberrote Kristalle mit Zers.-P. 207–209°C ausfallen. – IR (KBr): 3660–2800 (OH), 1737, 1674 (C=O), 1603, 1585 (C=C), 1503 und 1333 (NO₂), 1070, 1050 br. cm⁻¹ (BF₄[⊖]). (CH₂Cl₂): 3230–1800 (OH, Chelat), 1756, 1688 (C=O), 1617, 1599 cm⁻¹ (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 207 (4.39) 304 (3.71), 404 nm (4.55). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.20 (s; 3H, CH₃), 7.45–7.74 (m; 11H, 2C₆H₅, OH), 7.80–8.35 (AA'BB'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). – ¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ = –150.00 (s; 4F, BF₄[⊖]).

3,4(6)-Dihydro-6(4)-hydroxy-5-(4-nitrophenylazo)-4(6)-oxo-1,2,3-triphenylpyrimidin-1-ium-tetrafluoroborat (10b): Analog erhält man aus 1.02 g (3.00 mmol) 3,6-Dihydro-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat⁴⁾ (**9b**) und 0.740 g (3.13 mmol) **2** nach Umfällen aus 50 ml absol. Chloroform unter langsamem Zusatz von 100 ml absol. Ether 1.48 g (86%) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 213–216°C. – IR (KBr): 3600–2800 (OH), 3100, 3055 (CH), 1741, 1682 (C=O), 1607, 1590 (C=C), 1506 und 1339 (NO₂), 1050 br. cm⁻¹ (BF₄[⊖]). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 203 (4.61), 289 (3.90), 424 nm (4.46). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 60 MHz): δ = 6.93–8.36 (m; 16H, 3C₆H₅, OH), 8.00–8.55 (AA'BB'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). – ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = –147.00 (s; 4F, BF₄[⊖]).

3,6-Dihydro-2-methyl-5-(4-nitrophenylazo)-6-oxo-1,3-diphenylpyrimidin-1-ium-4-olat (11a): 0.800 g (1.55 mmol) **10a**, 25 ml absol. Acetonitril und 0.270 g (2.09 mmol) Ethyldiisopropylamin rührt man 3 h bei 25°C, engt i. Vak. auf ca. 5 ml ein, saugt ab, wäscht mit Ether und dann mit Wasser und kristallisiert nach Trocknen aus absol. Acetonitril zu 0.500 g (76%) roten Kristallen mit Zers.-P. 215–217°C um. – IR (KBr): 1688, 1637 (C=O), 1596 (C=C), 1510 und 1329 cm⁻¹ (NO₂). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 205 (4.49), 412 nm (4.56). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.26 (s; 3H, CH₃), 7.27–7.61 (m; 10H, 2C₆H₅), 7.59–8.27 (AA'BB'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). – MS (300°C): *m/z* = 427 (21%, M⁺), 426 (38, M⁺ – 1), 304 (8, M⁺ – C₆H₄NO₂ – H), 276 (13, M⁺ – N₂C₆H₄NO₂ – H), 122 (21, C₆H₄NO₂⁺), 104 (21, C₆H₄N₂⁺), 77 (100, C₆H₅⁺).

C₂₃H₁₇N₅O₄ (427.4) Ber. C 64.63 H 4.01 N 16.39 Gef. C 64.26 H 3.98 N 16.22
 Ber. 427.1277 (M⁺) Gef. 427.1271 (MS)
 Ber. 426.1199 (M⁺ – 1) Gef. 426.1203 (MS)

3,6-Dihydro-5-(4-nitrophenylazo)-6-oxo-1,2,3-triphenylpyrimidin-1-ium-4-olat (11b): Analog liefert die Behandlung von 1.20 g (2.08 mmol) **10b** mit 0.390 g (3.02 mmol) Ethyldiisopropylamin 0.880 g (87%) tiefrote, glänzende Nadeln mit Schmp. 263–264°C (aus Acetonitril). — IR (KBr): 1667 (C=O), 1585, 1575 (C=C), 1527 und 1319 cm⁻¹ (NO₂). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 200 (4.59), 404 nm (4.30). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.66–7.52 (m; 15H, 3C₆H₅), 7.66–8.32 (AA'BB'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). — MS (300°C): *m/z* = 489 (0.5%, M⁺), 473 (0.5, M⁺ - O), 366 (1, M⁺ - C₆H₄NO₂ - H), 338 (1, M⁺ - N₂C₆H₄NO₂ - H), 271 (1, M⁺ - N₂C₆H₄NO₂ - C₃O₂), 122 (3, C₆H₄NO₂⁺), 77 (100).

C₂₈H₁₉N₅O₄ (489.5) Ber. C 68.70 H 3.91 N 14.31 Gef. C 68.80 H 3.97 N 14.23

3,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-5-[methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]-4,6-dioxo-1,3-diphenylpyrimidin-1-ium-tetrafluorborat (12): Eine gerührte Lösung aus 0.500 g (0.97 mmol) **10a** in 25 ml absol. Acetonitril versetzt man bei 0°C portionsweise mit überschüssiger etherischer Diazomethan-Lösung (ca. 5 ml), rührt 30 min bei 0°C, dann 1 h bei Raumtemp. und engt im Rotavapor i. Vak. ein. Trocknen i. Ölpumpenvak. bei 60°C liefert 0.390 g (76%) rote Kristalle mit Zers.-P. 148–150°C (ab 130°C Dunkelfärbung). — IR (KBr): 1715 sh, 1691, 1675 sh, 1643 (C=O), 1597 (C=N?), 1524 und 1331 (NO₂), 1070–1030 cm⁻¹ (BF₄⁻). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.99 (s; 3H, CH₃), 3.44 (s; 3H, CH₃N), 7.18–7.60 (m; 10H, 2C₆H₅), 7.41–8.27 (AA'XX'; 4H, *p*-disubst. C₆H₄).

5,5'-[1,4-Phenylenbis(azo)]bis(3,6-dihydro-4-hydroxy-2-methyl-6-oxo-1,3-diphenylpyrimidin-1-ium-tetrafluorborat) (14): Nach 3stdg. Rühren von 0.550 g (1.98 mmol) **9a**⁴ und 0.300 g (0.98 mmol) 1,4-Benzolbis(diazonium-tetrafluorborat) (**13**) in 20 ml absol. Acetonitril bei 25°C ergibt die Fällung mit Ether 0.720 g (85%) dunkelrote Kristalle mit Zers.-P. 232–234°C. — IR (KBr): 3680–2800 (OH), 1735, 1673 (C=O), 1591 (C=C), 1080, 1060 br. cm⁻¹ (BF₄⁻). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 201 (4.63), 392 (4.15), 513 nm (4.55). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.20 (s; 6H, 2CH₃), 7.12–7.76 (m; 20H, 4C₆H₅), 7.83 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). — ¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ = -149.67 (s; 8F, 2BF₄⁻).

5,5'-[1,4-Phenylenbis(azo)]bis(3,6-dihydro-2-methyl-6-oxo-1,3-diphenylpyrimidin-1-ium-4-olat) (16): Aus 1.44 g (1.67 mmol) **14** und 0.700 g (5.43 mmol) Ethyldiisopropylamin in 60 ml absol. Acetonitril erhält man nach Einengen i. Vak. auf wenige ml und Digerieren mit heißem Acetonitril 0.680 g (59%) dunkelrote Kristalle mit Zers.-P. 282–284°C. — IR (KBr): 1695, 1637 (C=O), 1620 (N=N?), 1590 cm⁻¹ (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 250 (sh, 4.22), 468 nm (4.84). — MS (300°C): *m/z* = 686 (1%, M⁺), 685 (1, M⁺ - 1), 381 (3, M⁺ - C₁₇H₁₃N₄O₂), 305 (2, C₁₇H₁₃N₄O₂⁺), 277 (9, C₁₇H₁₃N₂O₂⁺), 209 (10, C₁₄H₁₃N₂⁺), 132 (6, 209 - C₆H₅), 94 (100).

C₄₀H₃₀N₈O₄ (686.7) Ber. C 69.96 H 4.40 N 16.32 Gef. C 69.03 H 4.41 N 16.12

*3-Formyl-1-methyl-2-oxo-2H-pyrimido[2,1-*b*]benzothiazol-1-ium-4-olat (15)*: Eine bei 0°C bereitete Mischung aus 0.840 g (5.48 mmol) Phosphoroxychlorid und 0.660 g (9.04 mmol) Dimethylformamid wird 2 h bei 10°C gehalten, dann mit 15 ml absol. Acetonitril verdünnt, nach Abkühlen auf 0°C mit 1.16 g (4.99 mmol) **1**³ versetzt und 30 min bei 0°C gerührt. Nach 1tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. hydrolysiert man mit 30 ml Eiswasser, bringt die Mischung mit 2 N NaOH auf pH 6 und saugt den Niederschlag ab. Umkristallisieren aus absol. Acetonitril liefert 0.280 g (22%) hellbeige Kristalle mit Zers.-P. 295–297°C. — IR (KBr): 1712, 1703 (Aldehyd-C=O), 1670 sh, 1653 (C=O), 1615, 1558 (C=C), 760 cm⁻¹ (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 210 (4.57), 227 (4.38), 246 (4.38), 299 (4.03), 392 nm (1.67). — MS (300°C): *m/z* = 260 (22%, M⁺), 232 (50, M⁺ - CO), 164 (15, 232 - C₃O₂), 135 (100, 164 - NCH₃).

C₁₂H₈N₂O₃S (260.3) Ber. C 55.38 H 3.10 N 10.76 Gef. C 55.32 H 3.09 N 10.92
Ber. 260.0254 Gef. 260.0256 (MS)

1-Methyl-2-oxo-3-(trifluoracetyl)-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazol-1-ium-4-olat (17): Eine Suspension aus 0.696 g (3.00 mmol) **13**, 0.760 g (3.62 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid und 30 ml absol. Chloroform rührt man 14 h bei Raumtemp., wobei die zunächst gebildete rote Lösung einen Niederschlag abscheidet. Nach Umkristallisieren aus absol. Toluol erhält man 0.850 g (86%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 227–228°C. — IR (KBr): 1728, 1683, 1626 (C=O), 1587, 1568 (C=C), 789, 762 cm⁻¹ (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging). — UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 210 (4.49), 234 (4.31), 302 nm (3.97). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, externer TMS Standard): δ = 3.48 (s; 3H, CH₃N), 7.33–7.68 (m; 2H, 7-H, 8-H), 8.07–8.16 (m; 1H, 9-H), 8.68–8.80 (m; 1H, 6-H). — ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = -71.67 (s; 3F, CF₃). — MS (300°C): *m/z* = 328 (4%, M⁺), 259 (56, M⁺ - CF₃), 231 (2, M⁺ - COCF₃), 163 (27, M⁺ - C₅F₃O₃), 97 (12, COCF₃⁺), 69 (35, CF₃⁺), 65 (100).

C₁₃H₇F₃N₂O₃S (328.3) Ber. C 47.56 H 2.15 N 8.53 Gef. C 47.75 H 1.96 N 8.61

3,6-Dihydro-2-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-5-(trifluoracetyl)pyrimidin-1-ium-4-olat (18a): Nach 20stdg. Rühren von 2.78 g (10.0 mmol) **9a**⁴⁾ und 6.30 g (30.0 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 90 ml absol. Chloroform bei Raumtemp. engt man i. Vak. auf ca. 15 ml ein und saugt die Kristalle ab. Man löst in ca. 150 ml Chloroform, wäscht mit kalter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral und kristallisiert den Eindampfrückstand aus ca. 150 ml Ethanol zu 3.02 g (81%) farblosen Nadeln mit Zers.-P. 273–275°C um. — IR (KBr): 1729, 1683, 1628 (C=O), 1590, 1555 cm⁻¹ (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 218 (4.61), 316 nm (3.72). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.90 (s; 3H, CH₃), 7.30–7.66 (m; 10H, 2C₆H₅). — ¹⁹F-NMR ([D₆]DMSO): δ = -72.00 (s; 3F, CF₃). — MS (300°C): *m/z* = 374 (27%, M⁺), 373 (43, M⁺ - 1), 305 (48, M⁺ - CF₃), 277 (5, M⁺ - COCF₃), 209 (2, M⁺ - C₅F₃O₃), 165 (7, C₅F₃O₃⁺), 77 (100), 69 (10, CF₃⁺).

C₁₉H₁₃F₃N₂O₃ (374.3) Ber. C 60.97 H 3.50 N 7.48 Gef. C 60.76 H 3.40 N 7.40

3,6-Dihydro-6-oxo-1,2,3-triphenyl-5-(trifluoracetyl)pyrimidin-1-ium-4-olat (18b): Die analoge Umsetzung von 1.02 g (3.00 mmol) **9b**⁴⁾ mit 0.700 g (3.33 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 30 ml absol. Chloroform ergibt nach Umkristallisieren aus 20 ml absol. Ethanol 1.00 g (76%) blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. 268–270°C. — IR (KBr): 1729, 1693, 1622 (C=O), 1590, 1544 cm⁻¹ (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 217 (4.64), 321 nm (3.74). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.03 (s; 5H, C₆H₅), 7.17 (mc; 10H, 2C₆H₅). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -73.33 (s; 3F, CF₃). — MS (300°C): *m/z* = 436 (1%, M⁺), 367 (15, M⁺ - CF₃), 339 (2, M⁺ - COCF₃), 180 (100), 69 (5, CF₃⁺).

C₂₄H₁₅F₃N₂O₃ (436.4) Ber. C 66.06 H 3.47 N 6.42 Gef. C 65.75 H 3.37 N 6.28

3-(Diethylamino)-4-methyl-2-(trifluoracetyl)-1H-pyrido[2,1-b]benzothiazol-1-on (21a): Eine Suspension aus 0.984 g (3.00 mmol) **17**, 0.670 g (6.04 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (**19a**) und 50 ml absol. Toluol wird ca. 20 min bis zum Entstehen einer hellroten Lösung bei 100°C (Bad) unter Inertgas gerührt, heiß filtriert und im Tiefkühlschrank der Kristallisation überlassen. Zweimaliges Umkristallisieren aus je 30 ml absol. Toluol liefert 0.610 g (53%) goldgelbe Blättchen mit Schmp. 213–214°C. — IR (KBr): 1696, 1621 (C=O), 1580, 1552 (C=C), 1190, 1135 (CF), 759 cm⁻¹ (*o*-disubst. C₆H₄-Wagging); starke Banden bei 1440, 1433 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 201 (4.37), 223 (4.31), 236 (sh, 4.23), 280 (4.09), 383 nm (4.23). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H, N(CH₂CH₃)₂), 2.17 (s; 3H, 4-CH₃), 3.08 (q, *J* = 7.0 Hz; 4H, N(CH₂CH₃)₂), 7.27–7.62 (m; 3H, Aromaten-H), 9.02–9.12 (m; 1H, 9-H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -73.00 (s; 3F, CF₃). — MS (300°C): *m/z* = 382 (8%, M⁺), 367 (2, M⁺ - CH₃), 353 (3, M⁺ - C₂H₅), 313 (100, M⁺ - CF₃), 285 (10, M⁺ - COCF₃), 240 (13, M⁺ - CF₃ - HN(C₂H₅)₂), 97 (4, COCF₃⁺), 72 (10, N(C₂H₅)₂⁺), 69 (7, CF₃⁺).

C₁₈H₁₇F₃N₂O₂S (382.4) Ber. C 56.54 H 4.48 N 7.33 Gef. C 56.75 H 4.54 N 7.28

3,4-Bis(diethylamino)-2-(trifluoracetyl)-1H-pyrido[2,1-b]benzothiazol-1-on (**21b**): 0.984 g (3.00 mmol) **17**, 1.00 g (5.95 mmol) Bis(diethylamino)ethin⁶⁾ (**19b**) und 50 ml absol. Toluol rührt man 1 h bei 110 °C (Bad) unter Inertgas, filtriert heiß und engt i. Vak. ein. Trennung des roten Öls durch SC mit Toluol/Essigester (1:1) ($R_F = 0.98$) ergibt nach Umkristallisieren aus 25 ml Hexan 0.540 g (41%) gelbe Prismen mit Schmp. 127–128 °C. – IR (KBr): 1703, 1629 (C=O), 1579, 1547 (C=C), 1194, 1126 (CF), 742 cm^{-1} (*o*-disubst. C_6H_4 -Wagging). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 201 (4.38), 222 (4.31), 246 (4.22), 283 (4.14), 320 (sh, 3.81), 392 nm (4.11). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, 4-N(CH_2CH_3)₂), 1.16 (t, $J = 7.0$ Hz; 6H, 3-N(CH_2CH_3)₂), 3.11 (q, $J = 7.0$ Hz; 4H, 4-N(CH_2CH_3)₂), 3.19 (q, $J = 7.0$ Hz; 4H, 3-N(CH_2CH_3)₂), 7.23–7.57 (m; 3H, Aromaten-H), 8.97–9.10 (m; 1H, 9-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl_3): $\delta = -72.83$ (s; 3F, CF_3). – MS (300 °C): $m/z = 439$ (58%, M^+), 424 (9, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 410 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 370 (59, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 366 (38, $\text{M}^+ - \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 338 (19, $\text{M}^+ - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{C}_2\text{H}_5$), 241 (12, $\text{M}^+ - \text{COCF}_3 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{C}_2\text{H}_5$), 161 (94), 134 (17, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}^+$), 97 (7, COCF_3^+), 72 (47, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$), 69 (14, CF_3^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (439.5) Ber. C 57.39 H 5.50 N 9.56 S 7.30

Gef. C 57.42 H 5.54 N 9.62 S 7.38

¹⁾ Übersicht: W. Friedrichsen, Th. Kappe und A. Böttcher, *Heterocycles* **19**, 1083 (1982).

²⁾ R. A. Coburn und R. A. Glennon, *J. Heterocycl. Chem.* **10**, 487 (1973).

³⁾ H. Gotthardt und J. Blum, *Chem. Ber.* **118**, 2079 (1985).

⁴⁾ H. Gotthardt und K.-H. Schenk, *Chem. Ber.* **118**, 4567 (1985), vorstehend.

⁵⁾ R. A. Coburn, R. A. Glennon und Z. F. Chmielewicz, *J. Med. Chem.* **17**, 1025 (1974).

⁶⁾ S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **103**, 1209 (1970).

[37/85]