

## 4-Aryl-pyrimidine

Von GÜNTHER DREFAHL und HELMUT HANSCHMANN

### Inhaltsübersicht

Durch Kondensation der entsprechenden Methylketone mit Trisformylaminomethan wurden Pyrimidin-Analoga einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe dargestellt.

In Ergänzung unserer Arbeiten über szintillationsfähige Kohlenwasserstoffe synthetisierten wir Pyrimidin-Analoga des Terphenyls, Quaterphenyls, 4-Phenyl-stilbens, Phenyl-naphthalins, Phenyl-anthracens und Phenyl-fluorens. Ganz allgemein erreicht man durch den Ersatz von Phenylringen durch Heterocyclen eine bessere Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe, ohne die Szintillationseigenschaften wesentlich zu verändern. Aus diesem Grunde wurden 1960 von R. WILEY und Mitarbeitern<sup>1)</sup> Pyrimidin-Analoga des Terphenyls und p-Quaterphenyls hergestellt.

Zur Darstellung der 4 arylsubstituierten Pyrimidine erwies sich die Methode von H. BREDERECK und R. GOMPPER<sup>2)</sup>, ausgehend von den entsprechenden Methylketonen, als besonders geeignet. Die Methylketone reagieren mit Trisformylaminomethan bei Anwesenheit eines sauren Katalysators (p-Toluolsulfosäure) bei Temperaturen zwischen 130 und 160° unter Bildung von Pyrimidinderivaten. Aus den anfangs klaren tiefgefärbten Reaktionslösungen scheiden sich nach einiger Zeit mehr oder weniger feinkristalline Niederschläge ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde das erkaltete Produkt mit 1proz. Natronlauge versetzt und anschließend mehrfach mit kleinen Portionen Chloroform ausgeschüttelt. Zur Extraktion des 4,4'-(4,4-Dipyrimidyl)-diphenyls (III) mußte warmes Chloroform verwendet werden. Nach Abdestillieren des Chloroforms blieben gelb bis braun gefärbte Rohprodukte zurück, die auf verschiedene Weise gereinigt wurden.

So konnten als Analoga des 4-Phenyl-stilbens, Terphenyls und Quaterphenyls p-[4-Pyrimidyl]-stilben(IV), 4-[4-Pyrimidyl]-diphenyl (I), p-[4,4-Dipyrimidyl]-benzol (II) und geringe Mengen von 4,4'-[4,4-Dipyrimidyl]-

<sup>1)</sup> R. WILEY u. Mitarb., J. org. Chemistry **25**, 366 (1960).

<sup>2)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER u. B. GEIGER, Chem. Ber. **93**, 1402 (1960).

diphenyl (III) erhalten werden. In der Klasse kondensierter polycyclischer Kohlenwasserstoffe ließen sich ohne Schwierigkeiten 1- und 2-[4-Pyrimidyl]-naphthalin (V, VI) sowie 2-(4-Pyrimidyl)-fluoren (VIII) herstellen, während Bemühungen, die 1- bzw. 2- und 9-(4-Pyrimidyl)-anthracene (VII) zu erhalten, nur im Falle des 2-(4-Pyrimidyl)-derivates erfolgreich verliefen.

In der Tabelle wird eine Übersicht über Fluoreszenzeigenschaften und UV-Absorptionsmaxima der dargestellten Verbindungen gegeben:

Verbindung	Schmp.	Fluoreszenz		UV-Absorptionsmaxima		
		in Lösung	im festen Zustand	$\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ]	lg $\epsilon$	Lösungsmittel
I 4-[4-Pyrimidyl]-diphenyl	193°	blau	blau	297	(4,50)	M
II p-[4,4-Dipyrimidyl]-benzol	266°	schwach violett	—	296	(4,51)	D
III 4,4'-[4,4-Dipyrimidyl]-diphenyl	335°	violett	—	310	(4,64)	D
IV p-[4-Pyrimidyl]-stilben	214°	intensiv blau	intensiv*) blau	335	(4,61)	D
V 1-[4-Pyrimidyl]-naphthalin	67°	schwach violett	schwach violett	300	(4,01)	D
VI 2-[4-Pyrimidyl]-naphthalin	129°	intensiv blau	blau	255 296	(4,57) (4,31)	D D
VII 2-[4-Pyrimidyl]-anthracen	227°	intensiv blaugrün	blaugrün	245 260 300	(4,47) (4,52) (4,73)	D D D
VIII 2-[4-Pyrimidyl]-fluoren	180°	intensiv blau	intensiv blau	320	(4,65)	D

\*) fluoresziert schon bei Anregung durch Tageslicht. D = Dioxan, M = Methanol.

### UV-Absorptionsspektren

Beim Ersatz der CH-Gruppen im Benzolring durch ein oder mehrere Stickstoffatome bleibt der aromatische Charakter der entstandenen Heterocyclen erhalten. Erfahrungsgemäß ändern sich dabei die Lagen der Absorptionsbanden von  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen nicht wesentlich. Man beobachtet meistens eine geringe bathochrome Verschiebung.

Bei vergleichenden Betrachtungen der Spektren von reinen Kohlenwasserstoffen, mit denen der entsprechenden heterocyclisch substituierten Verbindungen, zeigt sich wie erwartet, die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima (bei den nichtkondensierten um 15–20 m $\mu$ ) bei gleichbleibender Kurvenform. Der Ersatz eines zweiten Phenylkernes im Terphenylsystem hat praktisch keinen Einfluß auf den Verlauf des Spektrums.

### Beschreibung der Versuche

Allgemeine Hinweise: Die Isolierung der Verbindungen aus den Reaktionslösungen wurde stets durch Zusatz von 1proz. Natronlauge und anschließendes Ausschütteln aus Chloroform erreicht.

Die Trocknung der Substanzen für die Analyse erfolgte in der Trockenpistole, deren Füllung durch Zusatz von Ammoniumcarbonat ergänzt wurde. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### 4-[4-Pyrimidyl]-diphenyl (I)

Ein Reaktionsgemisch aus 5 g 4-Acetyldiphenyl, 7,25 g Trisformylaminomethan, 5 cm<sup>3</sup> Formamid und 0,5 g p-Toluolsulfosäure wird 6—7 Stunden auf 160° erhitzt. Nach 2 Stunden kristallisiert das entstandene Pyrimidinderivat aus der orangefarbenen Lösung aus. Nach beendeter Umsetzung wird mit 1proz. Natronlauge versetzt, mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man mehrmals aus Essigester oder Benzol unter Aktivkohlezusatz um. Man erhält I als farblose Nadeln vom Schmp. 192—193°, Ausbeute 55% d. Th.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (232,3) ber.: C 82,75; H 5,21; N 12,07;  
gef.: C 82,48; H 5,40; N 11,87.

#### p-[4,4-Dipyrimidyl]-benzol (II)

Nach 10stündigem Erhitzen einer Mischung von 4,3 g p-Diacetylbenzol, 15,3 g Trisformylaminomethan, 1 g p-Toluolsulfosäure und 20 cm<sup>3</sup> Formamid auf 140°, isoliert man die abgeschiedenen amorphen Produkte und versetzt sie mit 1proz. Natronlauge. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Rückstand mehrmals gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Pyridin unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. Um die Ausbeute zu erhöhen, isoliert man aus obiger Reaktionslösung durch Versetzen mit Natronlauge und Extrahieren mit Chloroform einen weiteren Anteil des Pyrimidinderivates. In beiden Fällen erhält man nach dem Umkristallisieren weiße Nadeln vom Schmp. 266° (sintert ab 260°), Ausbeute 21% d. Th.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (234,3) ber.: C 71,76; H 4,31; N 23,92;  
gef.: C 72,05; H 4,27; N 23,82.

#### 4,4'-[4,4-Dipyrimidyl]-diphenyl (III)

6 g Diacetyldiphenyl, 14,5 g Trisformylaminomethan, 1 g p-Toluolsulfosäure und 20 cm<sup>3</sup> Formamid werden 30 Stunden auf 155° erhitzt. Die Isolierung erfolgt mit Natronlauge und warmem Chloroform. Der Rückstand der eingedampften Chloroformlösung wird getrocknet und in Xylol mit Aktivkohle behandelt. Danach wird in Chloroform aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mittlere Fraktion wird eingedampft und der Rückstand in Pyridin gelöst. Das beim Erkalten zuerst anfallende Produkt saugt man schnell an und kristallisiert nochmals um. Man erhält eine weiße, feinkristalline Substanz vom Schmp. 335° in geringer Ausbeute.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (310,3) ber.: N 18,06; gef.: N 18,18.

#### p-[4-Pyrimidyl]-stilben (IV)

Wie oben werden 2,2 g Styrylacetophenon, 2,9 g Trisformylaminomethan, 0,5 g p-Toluolsulfosäure und 5 cm<sup>3</sup> Formamid 9 Stunden auf 155° erhitzt. Der Rückstand der Chloro-

formlösung wird in Petroläther unter Aktivkohlezusatz gereinigt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 214°, Ausbeute 24% d. Th.

$C_{18}H_{14}N_2$  (258,3) ber.: C 83,69; H 5,46; N 10,85;  
gef.: C 83,83; H 5,64; N 10,78.

### 1-[4-Pyrimidyl]-naphthalin (V)

9 g 1-Acetylnaphthalin, 15,3 g Trisformylaminomethan, 1 g p-Toluolsulfosäure und 10 cm<sup>3</sup> Formamid erhitzt man 10 Stunden auf 155°. Der Rückstand der Chloroformlösung ist eine braune, sirupartige Flüssigkeit, die neben nicht umgesetztem 1-Acetylnaphthalin das 1-Pyrimidylderivat enthält. Die Trennung erfolgt durch fraktionierte Destillation. Bei einem Sdp.<sub>2mm</sub> von 130–142° geht das Ausgangsprodukt und bei einem Sdp.<sub>2mm</sub> von 180–182° das 1-[4-Pyrimidyl]-naphthalin über. Nach nochmaliger Destillation erhält man ein helles, grünlich fluoreszierendes Produkt, das nach einiger Zeit zur Kristallisation gebracht werden kann. Durch Umkristallisieren aus absolutem Äthanol entstehen farblose Nadeln vom Schmp. 67°, Ausbeute 18% d. Th.

$C_{14}H_{10}N_2$  (206,2) ber.: C 81,56; H 4,89; N 13,59;  
gef.: C 81,61; H 5,07; N 13,11.

### 2-[4-Pyrimidyl]-naphthalin (VI)

5 g 2-Acetylnaphthalin, 8,5 g Trisformylaminomethan, 1 g p-Toluolsulfosäure und 10 cm<sup>3</sup> Formamid werden 9 Stunden auf 155° erhitzt. Nach Abdampfen des Chloroforms bleibt eine braune Masse zurück, die nach gründlichem Trocknen in absolutem Äthanol gelöst, zwei- bis dreimal mit Aktivkohle behandelt und nochmals aus absolutem Äthanol umkristallisiert wird. Es scheiden sich farblose Blättchen mit starkem Oberflächenglanz vom Schmp. 129° ab. Ausbeute 39% d. Th.

$C_{14}H_{10}N_2$  (206,2) ber.: C 81,56; H 4,89; N 13,59;  
gef.: C 81,70; H 4,87; N 13,85.

### 2-[4-Pyrimidyl]-anthracen (VII)

Man erhitzt 4 g 2-Acetylanthracen, 5,7 g Trisformylaminomethan, 1 g p-Toluolsulfosäure und 20 cm<sup>3</sup> Formamid 35 Stunden auf 155–160°. Der gut getrocknete braungelbe Rückstand der Chloroformlösung wird in wenig absolutem Äthanol gelöst. Nach einiger Zeit scheiden sich Kristalle vom Schmp. 220° ab, die durch Umkristallisation aus Toluol weiter gereinigt werden. Man erhält gelbe, sternchenförmige Kristalle vom Schmp. 227°, Ausbeute 6,5% d. Th.

$C_{18}H_{12}N_2$  (256,3) ber.: C 84,35; H 4,73; N 10,93;  
gef.: C 84,41; H 4,66; N 10,64.

### 2-[4-Pyrimidyl]-fluoren (VIII)

5 g 2-Acetylfluoren, 7,2 g Trisformylaminomethan, 1 g p-Toluolsulfosäure und 20 cm<sup>3</sup> Formamid werden 10 Stunden auf 140° erhitzt. Der hellbraune Rückstand der Chloroformlösung wird in heißem Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit fallen dunkle Kristalle aus, die man

abfiltriert, ehe eine weitere Trübung der Lösung durch ausfallendes 2-Acetylfluoren eintritt. Die anfallenden Kristalle werden zweimal in Aceton mit Aktivkohle behandelt und durch Umkristallisieren aus reichlich Aceton gereinigt. Hellgelbe Blättchen mit starkem Oberflächenglanz vom Schmp. 180°, Ausbeute 10% d. Th.

$C_{17}H_{12}N_2$  (244,3) ber.: C 83,58; H 4,96; N 11,47;  
gef.: C 83,10; H 4,93; N 11,43.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1963.