

Über Heterocyclen, 2. Mitt.:

Über das 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydro-
pyrimidin und das 2,7-Dioxo-3,4,5,8-tetramethyl-dekahydro-
pyrimido[4,5-*d*]pyrimidin

Von

G. Zigeuner, M. Wilhelmi und B. Bonath

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 12. Oktober 1960)

Die Reaktion von Acetaldehyd und Methylcarbamid verläuft im sauren Medium unter Aldolkondensation und Ausbildung von hydrierten Pyrimidinen. Bei Umsetzung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Carbamiden tritt primär Addition zu β -Ureidoaldehyden ein.

Ebenso wie mit Carbamid¹ reagiert Acetaldehyd mit Methylcarbamid im sauren Medium zu cyclischen Verbindungen, dem 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahidropyrimidin I und 2,7-Dioxo-3,4,5,8-tetramethyl-dekahidropyrimido[4,5-*d*]pyrimidin VI.

2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydro-
pyrimidin I

Das Ureidopyrimidin I bildet sich in guten Ausbeuten aus Crotonaldehyd oder Aldol mit Methylharnstoff und wenig Salzsäure und kann weiters aus dem β -(3-Methylureido)-butyraldehyd III mit Methylcarbamid sowie als Nebenprodukt der Umsetzung von Acetaldehyd mit Methylcarbamid gewonnen werden.

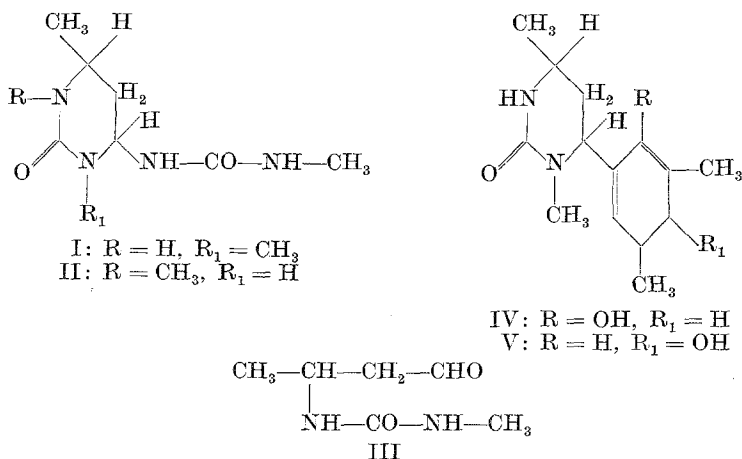
Der Verlauf der Synthese von I aus Crotonaldehyd und Methylharnstoff wurde aufgeklärt. Bei Reaktion der Komponenten in wässriger Oxalsäure tritt Addition eines Methylharnstoffes an die C—C-Doppel-

¹ G. Zigeuner, E. A. Gardziella und G. Bach, 1. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **92**, 31 (1961).

bindung des Crotonaldehydes zum β -(3-Methylureido)-butyraldehyd III ein; III kann mit weiterem Methylcarbamid zum Ureidokörper I umgesetzt werden.

Die Struktur des Ureidopyrimidins I geht aus folgenden Tatsachen hervor: Das 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-pyrimidin I ist mit dem aus β -(1-Methylureido)-butyraldehyddiäthylacetal und Methylcarbamid gewonnenen 2-Oxo-3,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin II² nicht identisch.

Bei Umsetzung von I mit 2,4-Xylenol (OH = 1) entsteht das 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin IV, welches im Gegensatz zu dem aus β -(1-Methylureido)-butyracetal und 2,4-Xylenol gewonnenen 2-Oxo-3,4-dimethyl-6-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin² durch Acetaldehyd nicht verändert wird. Nach diesen Ergebnissen muß die N-Methylgruppe von I bzw. IV in Position 1 des hydrierten Pyrimidinringes liegen.



Über die Lage der Methylgruppe im Ureidorest von I geben Versuche Auskunft, die von Zigeuner und Pitter³ über die Umsetzung von Methylcarbamid mit Formaldehyd durchgeführt wurden: Es zeigte sich, daß der Methylharnstoff mit dem Carbamid primär ausschließlich an der NH₂-Gruppe reagiert. Demnach wird auch bei Synthese des Ureidopyrimidins I der Ureidoaldehyd III mit der NH₂-Gruppe des Methylharnstoffes kondensieren. Die Methylgruppe des Methylureidorestes von I befindet sich also in β -Stellung. Für diese Ansicht spricht auch die Tatsache, daß das aus I und Acetaldehyd entstehende Pyrimidopyrimidin VI asymmetrisch gebaut ist.

² G. Zigeuner und M. zur Hausen, 4. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **92**, (1961) im Druck.

³ G. Zigeuner und R. Pitter, Mh. Chem. **86**, 524 (1955).

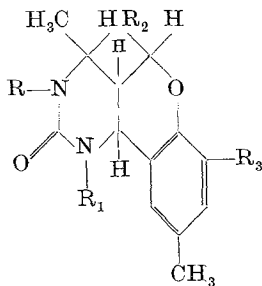
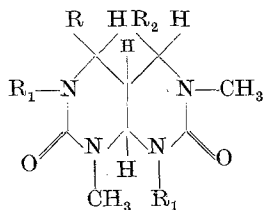
Reaktive Phenole ersetzen den Methylureidorest von I; 2,4-Xylenol gibt so, wie schon berichtet, den Hydroxyphenylkörper IV, 2,6-Xylenol führt I in das 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin V über.

Hingegen tritt bei Umsetzung von I mit Dimedon Abspaltung beider Methylcarbamidreste unter Bildung des Crotyliden-bisdimedons ein. Hier verhält sich I dem 2-Oxo-4-methyl-6-ureido-hexahydropyrimidin ähnlich, welches durch Dimedon unter Ablösung des Ureidorestes und Aufspaltung des Pyrimidinringes in eine Verbindung $C_{20}H_{29}NO_3$ umgewandelt wird.

Durch Einwirkung von Acetaldehyd und wenig Salzsäure wird I in das 2,7-Dioxo-3,4,5,8-tetramethyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin VI übergeführt; Butyraldehyd und Benzaldehyd geben das entsprechende 4-n-Propyl- bzw. 4-Phenylderivat VII bzw. VIII.

2,7-Dioxo-3,4,5,8-tetramethyl-dekahydro-
pyrimido[4,5-d]pyrimidin VI

Das Pyrimidopyrimidin VI entsteht in guter Ausbeute aus Acetaldehyd und Methylcarbamid mit wenig Salzsäure. Seine Struktur geht aus der Synthese aus I und Acetaldehyd hervor, wobei Reaktion der aktivierten CH_2 -Gruppe in Position 5 des Pyrimidinringes und der



VI: $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = H$

VII: $R = CH_3$, $R_1 = H$, $R_2 = n-C_3H_7$

VIII: $R = CH_3$, $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$

IX: $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = CO-CH_3$

X: $R = CH_3$, $R_1 = CO-CH_3$,
 $R_2 = n-C_3H_7$

XI: $R = CH_3$, $R_1 = CO-CH_3$,
 $R_2 = C_6H_5$

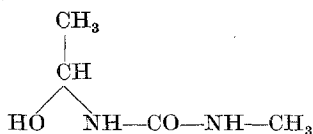
XII: $R = R_3 = H$, $R_1 = R_2 = CH_3$

XIII: $R_1 = R_3 = H$, $R = R_2 = CH_3$

XIV: $R = H$, $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

XV: $R = R_2 = R_3 = CH_3$, $R_1 = H$

XVI: $R = H$, $R_1 = R_3 = CH_3$,
 $R_2 = n-C_3H_7$



XVII

Methylaminogruppe des Ureidorestes von I mit dem Acetaldehyd erfolgt. Essigsäureanhydrid führt VI unter Erfassung beider NH-Gruppen in das Diacetat IX über. Auch dieses Ergebnis spricht für die Pyrimidopyrimidinstruktur VI.

Wie nach dem asymmetrischen Bau des Pyrimidopyrimidins VI zu erwarten war, entsteht bei Einwirkung von 2,4-Xylenol unter Eliminierung eines Methylcarbamidrestes ein Gemisch der Isomeren XIV und XV, aus welchem XIV als Hauptprodukt isoliert werden konnte. Das 3-Oxo-1,4,6,8,10-pentamethyl-9-oxa-2,4-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthren XIV ist laugenunlöslich und wird durch PbO₂-Alkalischmelze u. a. zu Hydroxytrimesinsäure abgebaut. Die Stellung der N-Methylgruppe von XIV kann aus Versuchen über die Einwirkung von 2,4-Xylenol auf das 2,7-Dioxo-3,4a,8-trimethyl-4,5-diäthyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin⁴ abgeleitet werden, wobei der Ring mit der N-Methylgruppe in Position 3 bevorzugt aufgesprengt wird.

Die Einwirkung von p-Kresol auf VI führt ebenfalls zu einem Isomeren-gemisch XII, XIII; dem hier isolierten Hauptprodukt kommt nach den obigen Überlegungen die Struktur eines 3-Oxo-1,4,6,10-tetramethyl-9-oxa-2,10-diaza-oktahydrophenanthrens XII zu. XII reagiert wie XIV zu einem Monoacetat und wird durch oxydative Alkalischmelze zu 4-Hydroxyisophthalsäure gespalten. Die Struktur von XIV und XII soll noch durch Synthese gesichert werden.

Aus dem Pyrimidopyrimidin VI und 2,6-Xylenol entstehen 2 laugen-lösliche Produkte der Summenformel C₁₆H₂₂N₂O₂, die über ihre Diacetate getrennt werden konnten. Versuche zur Aufklärung dieser Verbindungen sind im Gange.

2,7-Dioxo-3,5,8-trimethyl-4-n-propyl-dekahydropyrimido-
[4,5-d]pyrimidin VII und 2,7-Dioxo-3,5,8-trimethyl-4-
phenyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin VIII

VII bildet sich in relativ guten Ausbeuten aus dem Ureidopyrimidin I und Butyraldehyd; durch Essigsäureanhydrid wird VII in ein Diacetat X umgewandelt, 2,4-Xylenol gibt unter bevorzugter Aufsprengung des n-propylsubstituierten Ringes das 3-Oxo-1,4,6,8-tetramethyl-10-n-propyl-9-oxa-2,4-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthren XVI, dessen Struktur ebenfalls aus den Ergebnissen von Zigeuner und Nischk⁴ abgeleitet werden kann. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Dekahydropyrimidopyrimidinen wird VIII durch 2,4-Xylenol und Säuren vollständig zersetzt. Essigsäureanhydrid führt VIII in ein Diacetat XI über.

⁴ G. Zigeuner und W. Nischk, 3. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **92**, 79 (1961).

Zur Bildung von I und VI aus Acetaldehyd und Methylcarbamid

Die Synthese von I und VI aus Acetaldehyd und Methylcarbamid verläuft, wie aus dem folgenden Experiment hervorgeht, nicht über das Aldol oder den Crotonaldehyd. Während Acetaldehyd und Methylharnstoff nach Zugabe von wenig Salzsäure nach kurzer Zeit zu viel VI und wenig I reagieren, wird Acetaldehyd allein unter gleichen Bedingungen nur zum Teil zu Paraldehyd trimerisiert. Die Bildung von Aldol oder Crotonaldehyd war nicht zu beobachten. Demnach ist anzunehmen, daß sich aus Acetaldehyd und Methylcarbamid intermediär Äthylolverbindungen XVII bilden, die dann unter dem Einfluß der Salzsäure unter Aldolkondensation und Ringschluß zu VI und I reagieren. Die Ausbildung von I als Zwischenprodukt der Synthese von VI ist hier nicht wahrscheinlich, da VI aus I und Acetaldehyd viel langsamer entsteht, als dies bei der Bildung aus Acetaldehyd und Methylcarbamid der Fall ist.

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: *H. Trutnovsky*

1. *2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin I.* 18,5 g Methylharnstoff, 6,6 ccm Wasser, 11 ccm Alkohol und 0,9 ccm konz. HCl wurden bis zur klaren Lösung verrührt und nach Zugabe von 9 g Crotonaldehyd langsam auf 55—60° erwärmt. Nach Stehen bei Raumtemp. über Nacht wurde mit NaHCO₃ neutralisiert und im Vak. bei 30° eingengt, wobei Kristallisation eintrat. Nach Anreiben mit Dioxan-Methanol (95:5) wurde aus Methanol-Aceton (3:7) umkristallisiert. Balken vom Schmp. 189°. KMnO₄ wird in sodaalkal. Lösung nicht entfärbt.

C₈H₁₆N₄O₂. Ber. C 47,98, H 8,05, N 27,99, C-Methyl 1.
Gef. C 47,64, H 8,40, N 27,65, C-Methyl 1.

Acetat: Schmp. 178°.

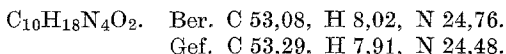
C₁₀H₁₈N₄O₃. Ber. N 23,13. Gef. N 23,42.

2. *2,7-Dioxo-3,4,5,8-tetramethyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin IV.*
a) 10 g Methylharnstoff wurden mit 1 ccm HCl (1:1) und unter Rückfluß mit 20 ccm Acetaldehyd versetzt, wobei heftige Reaktion eintrat. Bei langsamem Erwärmen auf 40—50° löste sich der Methylharnstoff, dann trat erneut heftige Reaktion ein. Schließlich erstarrte der Ansatz nach 5 Min. Reaktionszeit kristallin. Nach Anreiben mit Alkohol wurde aus Methanol umkristallisiert. Würfel bis Prismen, Schmp. 283°. Ausb. 65%. KMnO₄ wird in sodaalkal. Lösung nicht entfärbt.

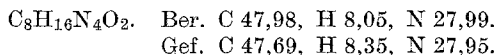
C₁₀H₁₈N₄O₂. Ber. C 53,08, H 8,02, N 24,76.
Gef. C 53,27, C 53,14, H 8,14, H 8,10, N 24,78, N 24,63.

b) 2 g Methylharnstoff und 2 g Acetaldehyd wurden mit 7 Tropfen HCl (1:1) im offenen Kolben versetzt, nach Abklingen der heftigen Reaktion bis zum Auftreten einer Gelbfärbung erhitzt, abgekühlt, bis zur Kristallisation

kräftig gerührt und mit Aceton angerieben. Hierauf wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei VI rein anfiel.



Aus dem Filtrat nach VI konnte durch Einengen, Anreiben mit Methanol-Aceton (3:7) und Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel das 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin I vom Schmp. 189° erhalten werden.



c) 5 g Aldol, 5 g Acetaldehyd und 8,4 g Methylharnstoff wurden in 25 ccm absol. Alkohol mit 5 Tropfen konz. HCl 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, die Lösung mit NaHCO_3 neutralisiert und auf ein Drittel des Volumens eingengt, wobei das Dekahydro-pyrimidopyrimidin VI anfiel. Schmp. 283°.

d) 10 g Acetaldehyd, 12,3 g Methylharnstoff und 8 g Aldol wurden mit 1 ccm konz. HCl 4 Stdn. bei 30° reagieren gelassen. Es entstanden 5 g VI vom Schmp. 283°.

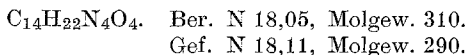
e) 10 g Acetaldehyd, 12,3 g Methylharnstoff und 6,4 g Crotonaldehyd wurden mit 5 Tropfen konz. HCl in 25 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach einigen Min. fiel ein dichter Kristallbrei an. 4,8 g VI vom Schmp. 283°.

f) 10 g Acetaldehyd, 12,3 g Methylharnstoff, 6,4 g Crotonaldehyd mit 1 ccm konz. HCl 4 Stdn. auf 30° erwärmen und aufarbeiten. 2 g stark unreinigtes VI wurden isoliert.

g) 5 g Acetaldehyd, 6,15 g Methylharnstoff gaben nach 90 Min. Erhitzen mit 5 Tropfen konz. HCl in 13 ccm absol. Alkohol 2,5 g VI vom Schmp. 283°.

h) 2 g 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin I wurden mit 4 g Acetaldehyd in 2,5 ccm 70proz. Alkohol unter Kühlung mit 8 Tropfen HCl (1:1) versetzt und bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach 20 Stdn. trat Kristallisation ein. 600 mg VI vom Schmp. 283°.

i) *Diacetat IX*: Schmp. 131°.



j) 20 ccm Acetaldehyd und 1 ml HCl (1:1) ergaben nach gleicher Behandlung wie a) nur Paraldehyd vom Sdp.₇₃₁ 121°.

3. β -(3-Methylureido)-butyraldehyd III. Zu einer Lösung von 3 g Methylharnstoff und 3 g Oxalsäure in 30 ml Wasser werden 3 g Crotonaldehyd hinzugefügt und der Ansatz 3 Tage bei 0° stehen gelassen. Nach Neutralisation mit NaHCO_3 wird im Vak. eingedampft, mit absol. Methanol extrahiert und aus Aceton-Methanol umkristallisiert. Stäbe vom Schmp. 175°.



2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 158°.



4. 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin IV. a) 1 g 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin I wurde mit 10 ccm 2,4-Xylenol und 6 ccm alkohol. HCl 4 Stdn. bei 50° stehen

gelassen, wasserdampfdestilliert und das kristallwasserhaltige Produkt IV nach Anreiben mit Aceton aus Benzol oder Toluol umkristallisiert. Nach Verreiben des Kristallwassers durch Trocknen bei 100° im Vak. schmolz IV bei 180°. Durch Acetaldehyd und wenig HCl wird IV bei 40° nicht verändert.

$C_{14}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 67,71, H 8,12, N 11,28.

Gef. C 67,37, H 8,28, N 11,27.

b) Analog reagiert der Methylureidobutyraldehyd III.

5. 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin V. 1 g I mit 10 g 2,6-Xylenol wie 3. Nadel-igel aus Benzol, Nadeln aus verd. Alkohol, Schmp. 210°.

$C_{14}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 11,28. Gef. N 11,40.

Diacetat: Schmp. 126°.

$C_{18}H_{24}N_2O_4$. Ber. N 8,72. Gef. N 8,65.

6. 2,7-Dioxo-3,5,8-trimethyl-4-n-propyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin VII. 5 g Hexahydropyrimidin I wurden mit 10 g Butyraldehyd in 25 cem 70proz. Alkohol mit 20 Tropfen HCl (1:1) bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach längerer Zeit kristallisiert VII in Nadelbüscheln aus. 1—2 g, umkristallisiert aus Alkohol. Schmp. 282°.

$C_{12}H_{22}N_4O_2$. Ber. C 56,67, H 8,72, N 22,03.

Gef. C 56,74, H 8,76, N 21,95.

Diacetat X: Schmp. 137°.

$C_{16}H_{26}N_4O_4$. Ber. N 16,56, Molgew. 338. Gef. N 16,74, Molgew. 315.

7. 2,7-Dioxo-3,5,8-trimethyl-4-phenyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin VIII. 5 g I wurden mit 10 g Benzaldehyd vermengt, mit 25 cem Alkohol versetzt und mit 20 Tropfen HCl (1:1) bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach 30 Stdn. beginnt VIII in Würfeln bis Prismen anzufallen. Nach 3 bis 4 Tagen konnten 4,4 g isoliert werden. Stäbchen aus 30proz. Alkohol, Schmelzpunkt 302°.

$C_{15}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 62,48, H 6,99, N 19,43, C-Methyl 1.

Gef. C 62,60, H 7,05, N 19,22, C-Methyl 1.

Durch 2,4-Xylenol (wie 4) wird VIII zersetzt.

Diacetat XI: Schmp. 172°.

$C_{19}H_{24}N_4O_4$. Ber. N 15,05, Molgew. 372. Gef. N 15,42, Molgew. 358.

8. 3-Oxo-1,4,6,8,10-pentamethyl-9-oxo-2,4-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthren XIV und 1,2,6,8,10-Pentamethylisomeres XV. a) 1 g Dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin VI wurde mit 10 cem 2,4-Xylenol, 3 cem bei 0° gesätt. alkohol. und 3 cem konz. HCl 4 Stdn. bei 50° kondensiert und wasserdampfdestilliert. Nach Anreiben mit Aceton wurde aus Alkohol umkristallisiert und ein laugenlösliches Produkt vom Schmp. 205 bis 212° erhalten.

$C_{16}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 70,04, H 8,08, N 10,21, akt. H 1.

Gef. C 70,32, H 7,99, N 10,45, akt. H 1.

Das Produkt vom Schmp. 205—212° wurde mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat acetyliert, wobei ein Monoacetat aus Cyclohexan in Plättchen vom Schmp. 118° anfiel.

$C_{18}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 68,33, H 7,65, N 8,85, Ac. 13,60.

Gef. C 68,18, H 7,73, N 8,85, Ac. 14,05.

Nach Verseifen des Acetates mit 5proz. methanol. KOH konnte XIV aus 50proz. Alkohol mit einem Schmp. von 222—226° zurückerhalten werden.

$C_{16}H_{22}N_2O_2$. Gef. C 70,36, H 8,14, N 10,34, akt. H 1.

b) Aus dem alkohol. Filtrat der ersten Fraktion konnte durch Fällen mit Wasser noch eine zweite Fraktion vom Schmp. 212° isoliert werden. Nach dieser wurde eine dritte Fraktion vom Schmp. 150—161° erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 154—158° (XV, wahrscheinlich noch durch XIV verunreinigt) schmolz.

$C_{16}H_{22}N_2O_2$. Gef. C 70,37, H 8,11, N 10,33, akt. H 1.

c) Die zweite Fällung vom Schmp. 212° konnte durch oftmaliges Umkristallisieren auf einen Schmp. von 222 bis 226° (XIV) gebracht werden.

d) Sämtliche Fraktionen gaben bei oxyd. Alkalischemelze mit PbO_2 Hydroxytrimesinsäure und 4-Hydroxyisophthalsäure.

9. *3-Oxo-1,4,6,10-tetramethyl-9-oxa-2,4-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthren XII und 1,2,6,10-Tetramethylisomeres XIII*. a) 1 g Dekahydropyrimido[4,5-*d*]pyrimidin VI wurde mit 5 g p-Kresol und 3 ccm alkohol. HCl 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen und wie üblich aufgearbeitet. Nach Anreiben mit und Umkristallisieren aus Benzol wurde ein laugenunlösliches Gemisch vom Schmp. 192—200° erhalten.

$C_{15}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 69,20, H 7,74, N 10,76, akt. H 1.
Gef. C 69,22, H 7,62, N 10,61, akt. H 1.

b) Die unter a) erhaltene Fraktion wurde acetyliert, das Acetat aus Benzin umkristallisiert (Platten, Schmp. 99°) und durch 15 Min. Kochen in 5proz. alkohol. KOH verseift. Aus Benzol fiel XII mit einem Schmp. von 209° an.

$C_{15}H_{20}N_2O_2$. Gef. C 69,27, H 7,86, N 10,67, akt. H 1.

c) Bei einer weiteren Aufarbeitung wurde das durch Anreiben des Rohproduktes mit Aceton und Umkristallisieren aus 50proz. Alkohol vorgereinigte Gemisch aus Toluol umkristallisiert, die nach Einengen anfallende Kristallmasse (Schmp. 190—200°) mit hochsiedendem Benzin ausgekocht und der Rückstand (196—202°) aus Alkohol weitergereinigt. Schmp. 205—208° (XII).

$C_{15}H_{20}N_2O_2$. Gef. C 69,60, H 7,69, N 10,77, akt. H 1.

d) Aus dem wäßrig-alkohol. Filtrat dieser Fraktion konnte nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Benzin ein Gemisch von Stäbchen und Rhomboedern vom Schmp. 151—154° (XIII, wahrscheinlich noch durch XII verunreinigt) erhalten werden.

$C_{15}H_{20}N_2O_2$. Gef. C 68,99, H 7,79, N 10,72, akt. H 1.

e) Sämtliche Fraktionen ergaben bei oxydativer Alkalischemelze mit PbO_2 4-Hydroxyisophthalsäure und p-Hydroxybenzoesäure.

10. *Einwirkung von 2,6-Xylenol auf VI*. a) 1 g 2,7-Dioxo-dekahydropyrimido[4,5-*d*]pyrimidin VI wurde mit 10 g 2,6-Xylenol sowie 3 ccm alkohol. und 3 ccm konz. HCl 4 Stdn. bei 50° stehen gelassen und das nach Wasserdampfdestillation anfallende Rohprodukt mit Aceton angerieben und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 243—247°. Stäbchen aus Alkohol, Rhomben aus Alkohol-Wasser.

$C_{16}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 70,04, H 8,08, N 10,21.
Gef. C 69,73, H 8,04, N 10,17.

1 g Gemisch vom Schmp. 243—247° wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und wenig wasserfr. Na-Acetat 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, in Wasser gegossen und das Rohprodukt mit Benzin gereinigt. Schmp. 125—180°. Das Gemisch wurde in Eisessig gelöst und durch portionsweise Zugabe von Wasser fraktioniert gefällt. Die anfallenden Fraktionen *x* und *y* wurden nochmals der Reinigung mit Eisessig-Wasser unterzogen und schließlich aus Benzin umkristallisiert.

Fraktion *x*: Balken vom Schmp. 202—204°. KMnO_4 wird nicht entfärbt.

Diacetat:

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 67,02, H 7,31, N 7,82, Ac. 24,02, Molgew. 358.

Gef. C 67,16, H 7,23, N 7,88, Ac. 23,89, Molgew. 362.

Fraktion *y*: Längliche Sechsecke vom Schmp. 135—137°. KMnO_4 wird nicht entfärbt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Gef. C 67,16, H 7,28, N 7,79, Ac. 24,28, Molgew. 360.

Durch Verseifung von *x* mit 5proz. alkohol. KOH wurde x_1 rein erhalten. Aus 50proz. Alkohol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 228°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 70,04, H 8,08, N 10,21.

Gef. C 69,82, H 7,82, N 10,29.

Nach Verseifung von *y* wurde y_1 aus verd. Alkohol mit einem Schmp. von 252° erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Gef. C 69,77, H 8,00, N 10,43.

b) Bei Hydrieren des nach a) erhaltenen Gemisches vom Schmp. 243—247° in Gegenwart von Pd, Pd-Kohle oder PdO wurde das Gemisch unverändert zurückerhalten.

11. *3-Oxo-1,4,6,8-tetramethyl-10-n-propyl-9-oxa-2,4-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthren XVI*. 1 g VII wurde mit 2,4-Xylenol wie üblich behandelt. XVI kristallisiert aus 50proz. Alkohol in Plättchen vom Schmp. 213°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 71,49, H 8,67, N 9,26.

Gef. C 71,53, H 8,60, N 9,27.