

Über Heterocyclen, 3. Mitt.:

Zur Reaktion von Homologen des Acetaldehyds mit
Carbamiden

Von

G. Zigeuner und W. Nischk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 19. November 1960)

Auch bei Einwirkung von Propionaldehyd und Butyraldehyd auf Carbamide im sauren Medium ist die Bildung von 2-Oxo-6-ureido-hexahydropyrimidinen und z. T. von 2,7-Dioxo-dekhydro-pyrimido[4,5-*d*]pyrimidinen zu beobachten. Valeraldehyd und höhere Homologe reagieren hingegen bei Anwesenheit von Mineralsäuren nicht mehr mit Carbamiden zu cyclischen Verbindungen.

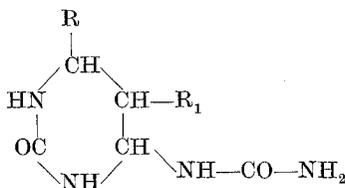
In Weiterführung der Arbeiten über die Bildung von hydrierten Pyrimidinen aus Acetaldehyd und Carbamid¹ bzw. Methylcarbamid² wurde untersucht, inwieweit Homologe des Acetaldehydes dieser Reaktion zugänglich sind. Es zeigte sich, daß zwar Propionaldehyd und Butyraldehyd mit Carbamiden zu Pyrimidinverbindungen zu reagieren vermögen, jedoch Valeraldehyd und Önanthaldehyd unter den eingehaltenen Bedingungen gegenüber Carbamiden indifferent bleiben.

Bei Umsetzung von Propionaldehyd mit Carbamid und wenig Salzsäure entsteht unter Dimerisierung und Ringschluß das 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-6-ureido-hexahydropyrimidin I a, welches auch aus dem α -Methyl- β -hydroxyvaleraldehyd bzw. dem α -Methyl- β -äthylacrolein mit Carbamid erhalten werden kann. Der Ureidorest von I a ist lockerer am hydrierten Pyrimidinring gebunden als die Carbamidreste des bisher unter-

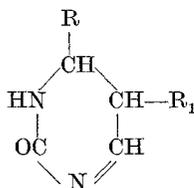
¹ G. Zigeuner, E. A. Gardziella und G. Bach, 1. Mitt. d. Reihe: Mh. Chem. **92**, 31 (1961).

² G. Zigeuner, M. Wilhelmi und B. Bonath, 2. Mitt. d. Reihe, Mh. Chem. **92**, 42 (1961).

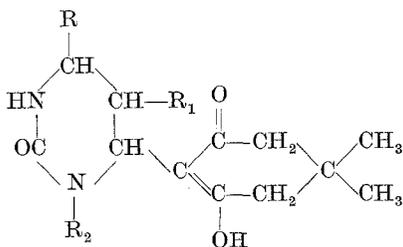
suchten 2-Oxo-6-ureido-hexahydropyrimidins³ bzw. des 2-Oxo-4-methyl-6-ureido-hexahydropyrimidins¹ und wird, wie aus dem Papierchromatogramm hervorgeht, bereits beim Umkristallisieren teilweise abgespalten. Bei Einwirkung von verd. Salzsäure in der Wärme tritt diese Spaltung weitgehend ein. Die als zweites Spaltprodukt auftretende Verbindung konnte zwar im Papierchromatogramm nachgewiesen werden, die Iso-



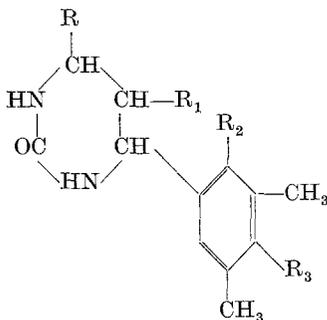
I a: R = C₂H₅, R₁ = CH₃
b: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅



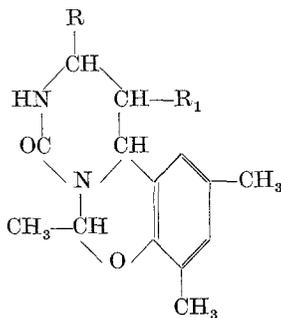
II a: R = C₂H₅, R₁ = CH₃
b: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅



III a: R = C₂H₅, R₁ = CH₃, R₂ = H
b: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅, R₂ = H
c: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅, R₂ = CH₃



IV a: R = C₂H₅, R₁ = CH₃, R₂ = OH, R₃ = H
b: R = C₂H₅, R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ = OH
c: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅, R₂ = OH, R₃ = H
d: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅, R₂ = H, R₃ = OH



V a: R = C₂H₅, R₁ = CH₃
b: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅

³ G. Zigeuner und M. zur Hausen, 4. Mitt. d. Reihe, Mh. Chem. 92 (1961) im Druck.

lierung gelang jedoch nicht. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin II a.

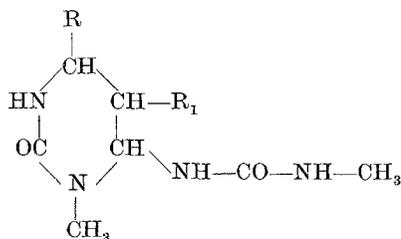
Durch nukleophile Agentien wird der Ureidorest von I a leicht ersetzt; so entsteht bei Umsetzung mit Dimedon im Unterschied zu den bisher untersuchten Abkömmlingen des Acetaldehyds, welche unter Ringsprengung reagieren², das 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-6-[2'-hydroxy-4',4'-dimethyl-6'-oxo-cyclohexen-(1')-yl]-hexahydropyrimidin III a, dessen Cyclohexenylrest durch 2,4-Xylenol nicht mehr verdrängt werden kann. Aus dem Ureidopyrimidin I a und 2,4-Xylenol bzw. 2,6-Xylenol bildet sich das 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin IV a bzw. das 4'-Hydroxyisomere IV b. IV a wird wie andere 2-Oxo-6-(2'-hydroxyphenyl)-hexahydropyrimidine^{1, 3} mit freier NH-Gruppe in Position 1 durch Acetaldehyd und Säure in ein Chromanopyrimidin, das 1-Oxo-3-äthyl-4,6,8,10-tetramethyl-9-oxa-2,10 a-diaza-1,2,3,4,4 a,9,10,10 a-octahydrophenanthren V a umgewandelt; dieses zerfällt bei Behandlung mit verd. Säuren in IV a und Acetaldehyd.

Ebenso wie bei Umsetzung des Propionaldehyds und seiner Aldolisierungsprodukte mit Harnstoff bildet sich bei Kondensation von Butyraldehyd, 2-Äthyl-3-hydroxy-n-capronaldehyd bzw. α -Äthyl- β -n-propylacrolein mit Carbamid ein Pyrimidinderivat, das 2-Oxo-4-n-propyl-5-äthyl-6-ureido-hexahydropyrimidin I b. I b verhält sich analog I a beim Umkristallisieren bzw. gegenüber verd. Säuren; Dimedon bzw. Xylenole führen I b in III b, IV c und IV d über. Aus IV c und Acetaldehyd kann V b erhalten werden.

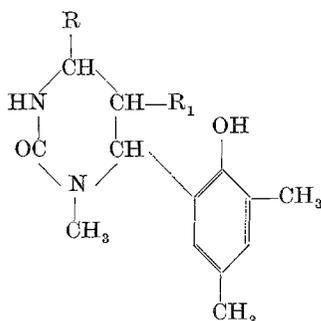
Die Kondensation von Butyraldehyd und seinen Dimeren mit Methylcarbamid ergibt das 2-Oxo-1-methyl-4-n-propyl-5-äthyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin VI a. Der Methylureidorest von VI a erscheint fester gebunden als die Ureidoreste von I a und I b: VI a wird beim Umkristallisieren nicht verändert. Dimedon bzw. 2,4-Xylenol ersetzen den Methylureidorest von VI a unter Bildung des 2-Oxo-1-methyl-4-n-propyl-5-äthyl-6-[2'-hydroxy-4',4'-dimethyl-6'-oxo-cyclohexen-(1')-yl]-hexahydro-pyrimidins III c bzw. des 2-Oxo-1-methyl-4-n-propyl-5-äthyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-di-methylphenyl)-hexahydropyrimidins VII a. Die Stellung der N-Methylgruppe von VI a und VII a geht aus der Tatsache hervor, daß VII a durch Acetaldehyd und Säuren nicht verändert wird^{2, 3}.

Im Gegensatz zur Umsetzung von Butyraldehyd mit Methylharnstoff konnte bei Kondensation von Propionaldehyd mit Methylharnstoff das zu erwartende 2-Oxo-1,5-dimethyl-4-äthyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin VI b nicht isoliert werden; hier entsteht in Analogie zur Kondensation von Methylharnstoff und Acetaldehyd das 2,7-Dioxo-3, 4 a, 8-trimethyl-4,5-diäthyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin VIII a. VIII a stellt eine gesättigte Verbindung dar, welche wie andere N-methylierte Dekahydropyrimido-pyrimidine² in ein Diacetat VIII b überführbar

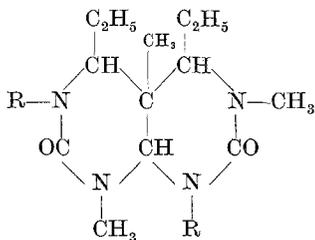
ist und durch Dimedon nicht verändert wird. Bei Einwirkung von 2,4-Xylenol wird jedoch das Kohlenstoffgerüst von VIII a aufgespalten; neben dem 2,2'-Dihydroxy-3,5,3'5'-tetramethyl- α -äthyldiphenylmethan IX entsteht das 2-Oxo-1,5-dimethyl-4-äthyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-dimethyl-phenyl)-hexahydropyrimidin VII b. Zum Beweis der Struktur wurde VII b mit Acetaldehyd und Säuren umgesetzt, wobei es sich indifferent verhielt.



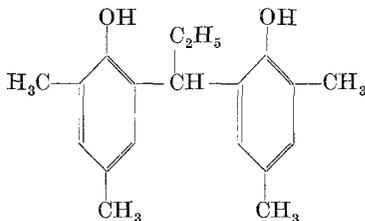
VI a: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅
b: R = C₂H₅, R₁ = CH₃



VII a: R = n-C₃H₇, R₁ = C₂H₅
b: R = C₂H₅, R₁ = CH₃



VIII a: R = H
b: R = CO-CH₃



IX

Das unterschiedliche Verhalten des Pyrimido-pyrimidins VIII a von den bisher untersuchten 2,7-Dioxo-dekahydropyrimido[4,5-*d*]pyrimidinen^{1, 2} ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Propylidenreste in VIII a an einem quartären Kohlenstoff sitzen und daher leichter ablösbar sind als die Alkylidenreste in den erwähnten Dekahydropyrimido[4,5-*d*]pyrimidinen.

Aus der Bildung des Hydroxyphenylpyrimidins VII b aus VIII a können Rückschlüsse auf den Verlauf der Einwirkung von *p*-Kresol bzw. 2,4-Xylenol auf das 2,7-Dioxo-3,4,5,8-tetramethyl-dekahydropyrimido[4,5-*d*]pyrimidin bzw. das 4-*n*-Propyl-derivat gezogen werden. Auch hier wird der Ring mit der in 3-Stellung befindlichen *N*-Methylgruppe leichter aufgespalten werden; den von *G. Zigeuner*² erhaltenen Chromano-pyrimidinen kommt demnach die Struktur von 3-Oxo-4-methyl-9-oxa-2,4-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthrenen zu.

Nach früheren Untersuchungen^{1, 2} können 2,7-Dioxo-dekahydro-pyrimido[4,5-*d*]pyrimidine aus dem 2-Oxo-4-methyl-6-ureido-hexahydro-pyrimidin mit Acetaldehyd bzw. 2-Oxo-1,4-dimethyl-6-(3-methylureido)-hexahydro-pyrimidin mit Acetaldehyd oder Butyraldehyd synthetisiert werden. Analoge Versuche mit den Ureidopyrimidinen I a, I b und VI a schlugen fehl. Als Ursache dieser Reaktionsträgheit von I a, I b und VI a muß die Substitution der Kernstelle 5 angesehen werden.

Bei Umsetzung des α -Methyl- β -hydroxyvaleraldehydes bzw. des α -Methyl- β -äthylacroleins mit Methylharnstoff konnte kein definiertes Produkt isoliert werden. Wie jedoch die Bildung des Hydroxyphenyl-pyrimidins VII b aus dem erhaltenen Reaktionsgut und 2,4-Xylenol zeigt, muß in jedem Fall Umsetzung mit dem Methylcarbamid stattgefunden haben. Ob die Reaktion über die Stufe des β -(3-Methylureido)- α -methyl-valeraldehyds hinausgeht, konnte nicht festgestellt werden.

Weitere Versuche über die Umsetzung von Aldehyden mit Carbamid zeigten, daß Valeraldehyd und Önanthaldehyd weder in salzsaurem Medium noch bei Anwesenheit von Zinkchlorid reagieren. Hingegen bildet sich bei Kondensation von Phenylacetaldehyd und Carbamid nach *Folkers* und *Johnson*⁴ das 2-Oxo-4-benzyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin X.

X scheint jedoch auch als 2-Oxo-4-benzyl-5-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-pyrimidin XI reagieren zu können: mit 2,4-Dimethylphenol erfolgt Umsetzung zum 2-Oxo-4-benzyl-5-phenyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-di-methyl-phenyl)-hexahydro-pyrimidin XII. Wie in einer weiteren Mitteilung⁵ gezeigt werden soll, addieren 2-Oxo-2,3,4,5-tetrahydro-pyrimidine glatt o- und p-reaktive Phenole.

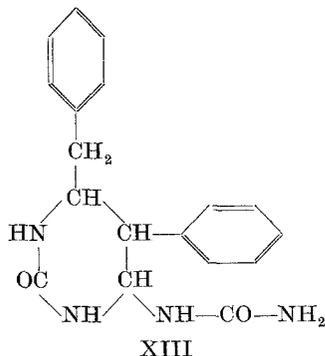
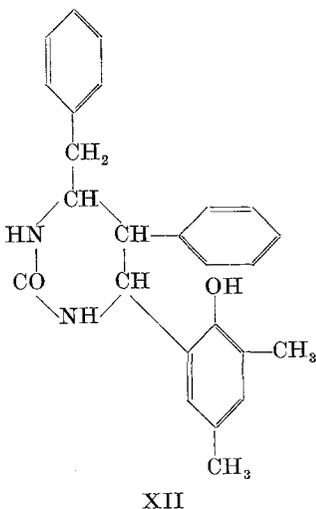
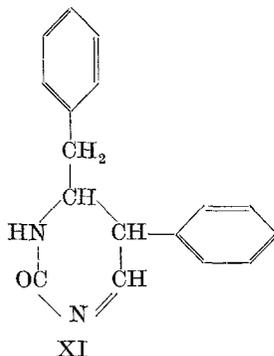
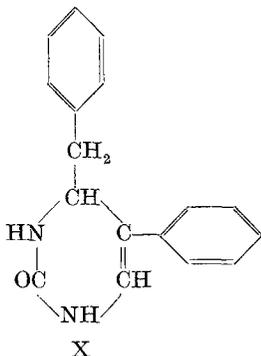
Nach unseren Erfahrungen über die Reaktion von Aldehyden mit Harnstoff wäre auch bei Umsetzung des Phenylacetaldehyds mit Carbamid das Auftreten eines 2-Oxo-6-ureido-hexahydro-pyrimidins XIII zu erwarten. XIII konnte jedoch weder hier noch bei Einwirkung von Carbamid auf X nachgewiesen werden. Offenbar wird die Festigkeit der Bindung des Ureidorestes am Hexahydro-pyrimidinring von 2-Oxo-6-ureido-hexahydro-pyrimidinen mit steigender Substitution in den Kernstellen 4 und 5 so herabgesetzt, daß XIII nicht mehr existenzfähig ist. Hierfür spricht auch, daß die Carbamidreste in I a und I b bereits merklich gelockter erscheinen als im unsubstituierten 2-Oxo-6-ureido-hexahydro-pyrimidin bzw. seinem 4-Methylderivat.

Abschließend kann gesagt werden, daß die unter Pyrimidinbildung verlaufende Aldolisierung unter den bisher studierten Bedingungen in der Aldehydreihe auf die Reaktion von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und Phenylacetaldehyd mit Carbamiden beschränkt ist.

⁴ K. *Folkers* und T. B. *Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. 55, 3361 (1933).

⁵ G. *Zigeuner*, E. *Fuchs* und G. *Duesberg*, 6. Mitt. d. Reihe, in Vorbereitung.

Die Bildung von 2,7-Dioxo-dekahydro-pyrimido[4,5-*d*]pyrimidinen kann nur noch bei Umsetzung von Propionaldehyd mit Methylcarbamid beobachtet werden. Die Stabilität der Ureidoreste von 2-Oxo-6-ureido-hexahydro-pyrimidinen nimmt mit steigender Substitution in den Kernstellen 4 und 5 ab, die Stabilität der Pyrimidinringe nimmt hingegen zu, wie das Verhalten der Ureido-hexahydro-pyrimidine gegenüber Dime-don beweist.



Experimenteller Teil

1. 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-6-ureido-hexahydro-pyrimidin (Ia)

a) 10 g Harnstoff werden mit 1 ml konz. HCl verrieben, mit 15 ml Propionaldehyd versetzt und 3 Stdn. auf 50° erwärmt, wobei Kristallisation eintritt. Ausb. 7,7 g. Umkristallisieren aus wäbrigem Butanol: Prismen vom Schmp. 220°.

$C_8H_{16}N_4O_2$. Ber. C 47,99, H 8,05, N 27,98.
Gef. C 47,89, H 8,32, N 28,09.

b) 20 g Harnstoff, 0,5 ml Wasser, 14 ml Äthanol, 1 ml konz. HCl werden mit 19,4 g Propionaldol allmählich auf 50° erwärmt und weitere 3 Stdn. stehen gelassen. Ausb. 14,4 g. Schmp. 220°.

$C_8H_{16}N_4O_2$. Ber. C 47,99, H 8,05, N 27,98.

Gef. C 48,10, H 8,30, N 27,85.

c) 12 g Carbamid und 10 g Methyl-äthylacrolein wie b). Ausb. 13 g.

d) Bei Umkristallisation aus mit Wasser gesättigtem Butanol darf nur kurz erhitzt werden, da schon bei 5 Min. Sieden weitgehende Harnstoffabspaltung eintritt. Mit Acetaldehyd und wenig HCl reagiert Ia nicht. Beim Erwärmen von 0,5 g Ia in 5 ml Äthanol und 0,5 ml konz. HCl wird ebenfalls Harnstoff abgespalten. Im Papierchromatogramm (Durchführung analog *G. Zigeuner* und *H. Fitz*⁶) ist neben Carbamid ein Fleck mit einem R_F -Wert von 0,85 festzustellen, der offenbar dem 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin IIa entspricht.

2. 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin (IVa)

1 g Ureido-hexahydropyrimidin Ia werden mit 5 g 2,4-Xylenol, 3 ml konz. und 3 ml alkohol. HCl⁷ 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 1,2 g, Stäbchen aus 50proz. wäßrigem Äthanol. Schmp. 240°.

$C_{15}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 68,67, H 8,45, N 10,68.

Gef. C 68,53, H 8,26, N 10,82.

3. 1-Oxo-3-äthyl-4,6,8,10-tetramethyl-9-oxa-2,10a-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthren (Va)

2 g IVa werden mit 80 ml Acetaldehyd und 12 Tropfen HCl (1 : 1) versetzt, 2 Stdn. auf 30—40° erhitzt, in 200 ml Wasser gegossen und neutralisiert. Nach Verjagen des Acetaldehyds bei 40—50° wird aus 50proz. Alkohol umkristallisiert. Stäbchen vom Schmp. 184°. Ausb. 2 g.

$C_{17}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 70,80, H 8,39, N 9,71.

Gef. C 70,73, H 8,22, N 9,88.

0,6 g Va werden in 15 ml Alkohol und 6 ml HCl (1 : 2) 40 Min. am Wasserbad erhitzt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und aufgearbeitet. Der Hydroxyphenylkörper IVa fällt mit einem Schmp. von 240° an.

4. 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-6-(4'-hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin (IVb)

Aus 3 g Ureidokörper Ia und 3,7 g 2,6-Xylenol wurden 5 g IVb erhalten. Prismen vom Schmp. 191° aus 40proz wäßrigem Äthanol.

$C_{15}H_{22}N_2O_2$. Ber. N 10,68. Gef. N 10,57.

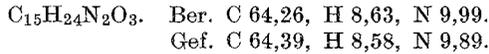
5. 2-Oxo-4-äthyl-5-methyl-6-[2'-hydroxy-4',4'-dimethyl-6'-oxo-cyclohexen-(1')-yl]-hexahydropyrimidin (IIIa)₁

2,5 g Ia werden mit 5 g Dimedon in 48 ml 50proz. Äthanol 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Nach

⁶ *G. Zigeuner* und *H. Fitz*, Mh. Chem. **90**, 211 (1959).

⁷ Äthanol mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt.

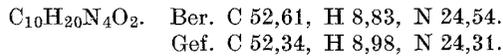
Aufnahmen in Aceton wird in Dioxan-Methanol (7 : 3) gelöst und nach Zugabe derselben Menge Cyclohexan zur Kristallisation gebracht. Rhomben vom Schmp. 206°. Ausb. 1,5 g.



2,4-Xylenol in alkohol. HCl bei Siedetemp. verändert IIIa nicht.

6. *2-Oxo-4-n-propyl-5-äthyl-6-ureido-hexahydropyrimidin (Ib)*

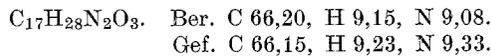
a) 10 g Carbamid und 15 ml Butanol werden wie bei 1. behandelt. 8,5 g Ausb., Prismen aus mit Wasser gesättigtem Butanol vom Schmp. 226°. Die Eigenschaften von Ib gleichen denen von Ia.



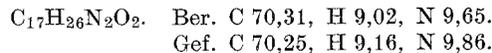
b) 17 g Carbamid und 20,5 g Butyraldol wie 1b) geben 12 g Ib vom Schmp. 220°.

c) 6,3 g Harnstoff und 7 g Äthylpropylacrolein wie 1b) geben 4 g Ib vom Schmp. 220°.

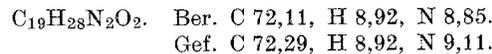
d) *2-Oxo-4-n-propyl-5-äthyl-[2'-hydroxy-4',4'-dimethyl-6'-oxo-cyclohexen-(1')-yl]-hexahydropyrimidin IIIb* wurde analog 5. erhalten. Platten vom Schmp. 191° aus 50proz. Alkohol.



e) *2-Oxo-4-n-propyl-5-äthyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin IVc*: Darstellung analog 2. Platten vom Schmp. 216° aus 50proz. Alkohol.



f) *1-Oxo-3-n-propyl-4-äthyl-6,8,10-trimethyl-9-oxa-2,10a-diaza-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthren Vb* entsteht aus IVc und Acetaldehyd wie 3. Platten (aus 50proz. Alkohol) vom Schmp. 162°.

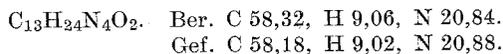


g) *2-Oxo-4-n-propyl-5-äthyl-6-(4'-hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin IVd* entsteht aus Ib wie 4. Spieße aus 80proz. Äthanol vom Schmp. 227°.



7. *2,7-Dioxo-3,4a,8-trimethyl-4,5-diäthyl-dekahydropyrimido[4,5-d]pyrimidin (VIIIa)*

a) 14,8 g Methylcarbamid und 23,2 g Propionaldehyd werden mit 1 ml HCl (1:1) 3 Stdn. auf 50° erhitzt, wobei nach 30 Min. Kristallisation einsetzt. Nach Anreiben mit Aceton werden 4,5 g VIIIa erhalten. Stäbchen aus Methanol oder Methanol-Aceton (1:2); Schmp. 298°.



Dimedon verändert VIIIa nicht.

b) Das *Diacetat* VIIIb wurde mit Essigsäureanhydrid-Pyridin dargestellt. Stäbchen aus CCl₄. Schmp. 200°.

C₁₇H₂₈N₄O₄. Ber. C 57,93, H 8,01, N 15,90.
Gef. C 58,32, H 7,93, N 16,02.

c) 2,4 g VIIIa und 12,5 ml 2,4-Xylenol wurden mit 12,5 ml alkohol. HCl bei 50° stehen gelassen und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand ergab nach Umkristallisation aus 60proz. Äthanol 1,5 g Diphenylmethan IX vom Schmp. 131°.

C₁₉H₂₄O₂. Ber. C 80,24, H 8,51. Gef. C 80,42, H 8,57.

Aus dem Filtrat von IX konnte durch Einengen, Anreiben mit Aceton und Umkristallisieren aus Methanol-H₂O (4:6) das 2-Oxo-1,5-dimethyl-4-äthyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-hexahydro-pyrimidin VIIb in Stäbchen vom Schmp. 170° erhalten werden. Ausb. 1,9 g.

C₁₆H₂₄N₂O₂. Ber. C 69,53, H 8,75, N 10,14.
Gef. C 69,79, H 8,84, N 10,20.

VIIb kann auch bei Umsetzung eines aus 14,8 g Methylharnstoff und 11,6 g Propionaldol mit wenig HCl erhaltenen zähflüssigen Kondensates mit 2,4-Xylenol erhalten werden. Schmp. 170°.

Gef. C 69,85, H 8,84, N 10,23.

VIIb wird durch Acetaldehyd und HCl (wie 3 behandelt) nicht verändert.

8. *2-Oxo-1-methyl-4-n-propyl-5-äthyl-6-(3-methylureido)-hexahydropyrimidin* VIa

a) 13 g Methylharnstoff und 14,4 g Butyraldehyd geben mit 1 ml HCl (1:1) nach 6 Stdn. bei 50° 9 g VIa. Prismen aus Dioxan vom Schmp. 193°.

C₁₂H₂₄N₄O₂. Ber. C 56,22, H 9,44, N 21,86.
Gef. C 56,32, H 9,56, N 21,76.

b) 14,8 g Methylcarbamid und 14,4 g Butyraldol analog 1b) behandelt, geben 6,8 g VIa vom Schmp. 193°.

Gef. C 56,38, H 9,40, N 21,57.

c) *2-Oxo-1-methyl-4-n-propyl-5-äthyl-6-(2'-hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-hexahydropyrimidin* (VIIa) wurde aus VIa wie unter 2. erhalten. Spieße aus 60proz. Äthanol. Schmp. 208°.

C₁₈H₂₈N₂O₃. Ber. C 71,02, H 9,27, N 9,20.
Gef. C 71,19, H 9,25, N 9,21.

Durch Acetaldehyd und Säuren (analog 3.) wird VIIa nicht verändert.

d) *2-Oxo-1-methyl-4-n-propyl-5-äthyl-6-[2'-hydroxy-4',4'-dimethyl-6'-oxocyclohexen-(1')-yl]-hexahydropyrimidin* (IIIc) wurde analog 5. erhalten. Nadeln (aus 30proz. Äthanol) vom Schmp. 165°.

C₁₈H₃₀N₂O₃. Ber. C 67,05, H 9,38, N 8,69.
Gef. C 67,06, H 9,50, N 8,78.