

Synthese von Thiazolo[3,2—*a*]thieno[2,3—*d*]pyrimidin-Derivaten

(Vorläufige Mitteilung)

Von

F. Sauter und W. Deinhammer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen
Hochschule Wien, Österreich

(Eingegangen am 15. Februar 1974)

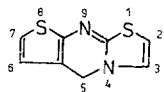
*Synthesis of Thiazolo[3.2—*a*]thieno[2.3—*d*]pyrimidines
(Preliminary communication)*

Derivatives of 5*H*-thiazolo[3.2—*a*]thieno[2.3—*d*]pyrimidine (**A**), 5*H*-[1]benzothieno[2.3—*d*]thiazolo[3.2—*a*]pyrimidine (**B**), 4*H*-thiazolo[3.2—*a*]thieno[3.2—*e*]pyrimidine (**C**) and 5*H*-[1]benzo-thieno[3.2—*e*]thiazolo[3.2—*a*]pyrimidine (**D**) were synthesized by various methods. Similar reactions are leading to derivatives of thieno[2'.3' : 4.5]pyrimido[2.1—*b*][1.3]thiazine (**E**) and [1]benzothieno[2'.3' : 4.5]pyrimido[2.1—*b*][1.3]thiazine (**F**). **C**, **D**, **E**, and **F** are new heterocyclic ring systems. Detailed papers will appear soon.

Seit längerer Zeit¹ beschäftigen wir uns (z. T. unter Mitarbeit von *Danksagmüller*²) u. a. mit Synthesen von Thiazolo-thieno[2,3—*d*]pyrimidin-Derivaten, denen nebenstehende heterocyclische Systeme zugrunde liegen.

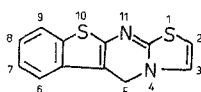
Dabei wurde vor allem eine Vielzahl von Derivaten der heterocyclischen Systeme **A** und **B** auf mehreren Wegen hergestellt.

In einer eben erschienenen Publikation von *Smolanka, Dobosh* und *Khrapak*³ wurde einer dieser Synthesewege ebenfalls besprochen, nämlich die Reaktion von Typ **VII** zu Typ **IX** (unser Formelschema 2). Da damit von den genannten russischen Autoren Verbindungen beschrieben wurden, die in unseren Arbeiten als Zwischenprodukte für weitere Reaktionen dienten, sei in der Folge eine schematische Gesamtübersicht über die in unserem Arbeitskreis synthetisierten Thiazolothieno-



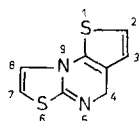
A

5*H*-Thiazolo[3,2-*a*]thieno-
[2,3-*d*]pyrimidin



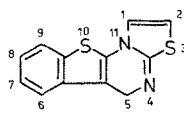
B

5*H*-[1]Benzothieno[2,3-*d*]thiazolo-
[3,2-*a*]pyrimidin



C

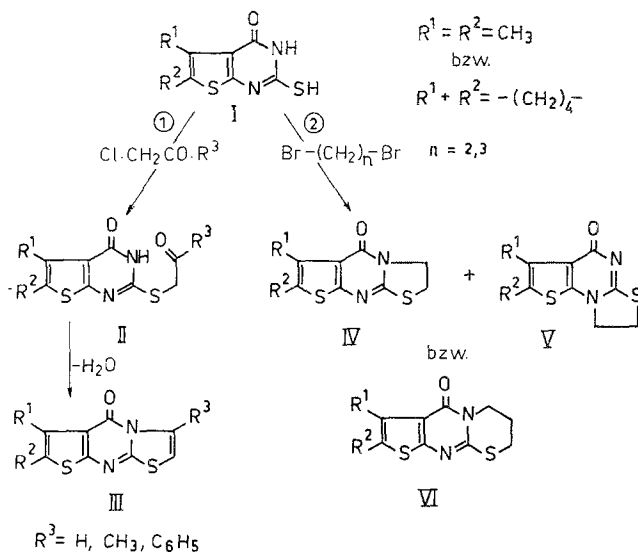
4*H*-Thiazolo[3,2-*a*]thieno-
[3,2-*e*]pyrimidin



D

5*H*-[1]Benzothienof[3,2-*e*]thiazolo-
[3,2-*a*]pyrimidin

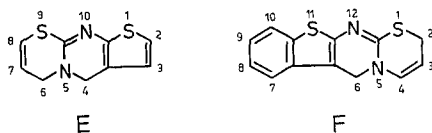
Methoden 1 und 2



[2,3-*d*]pyrimidine gegeben. Dieser vorläufigen Mitteilung werden sich dann nach Maßgabe der redaktionellen Möglichkeiten in der nächsten Zeit die entsprechenden Einzeldarstellungen anschließen.

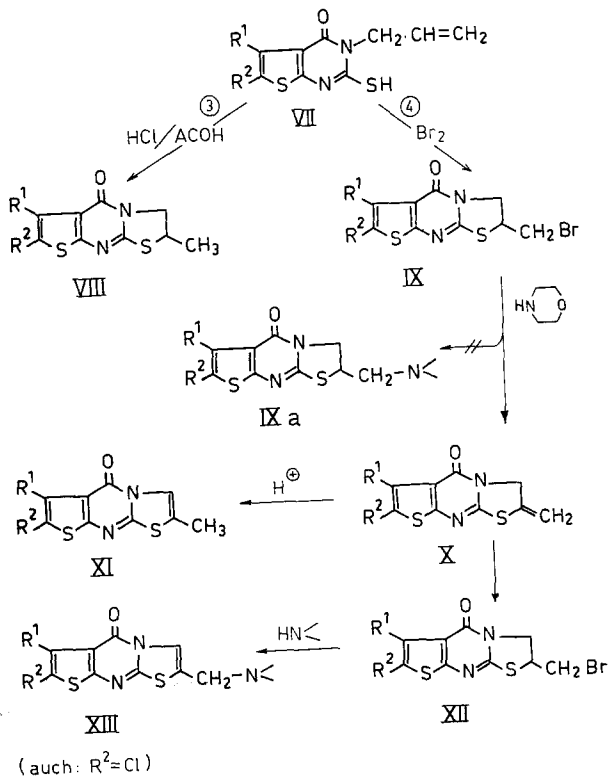
Als Ausgangsmaterialien für die Methoden 1 und 2 dienten 2-Mercapto-thieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one, die sowohl von uns⁴ wie von *Smolanka, Dobosh* und *Khrapak*⁵ hergestellt worden waren.

Deren Umsetzung mit Dibromäthan lieferte, zumindest im Falle $R^1 = R^2 = \text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$, ein leicht trennbares Gemisch aus dem linearen Anellierungsprodukt der allgem. Formel IV und der isomeren angulären Form V.



Umsetzung von I mit Dibrompropan⁶ gab die entsprechenden Produkte der allgem. Formel VI, denen 2 neue heterocyclische Ring-

Methoden 3 und 4



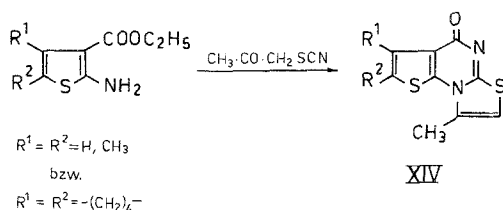
systeme, nämlich Thieno- (**E**) und [1]Benzothieno-[2',3':4,5]-pyrimido[2,1-*b*][1,3]thiazin (**F**) zugrunde liegen.

Unser Hauptziel im Rahmen dieser spezielleren Problematik war die Synthese basisch substituierter Derivate der Grundtypen **A** und **B**. Obwohl bei der Umsetzung von **IX** mit Basen nicht **IX a**, sondern, in Übereinstimmung mit dem reaktiven Verhalten entsprechender Chinazolinderivate⁷, Produkte mit exocyclischer Doppelbindung (**X**) erhalten wurden, konnten aus diesen doch über die Zwischenprodukte **XII** die angestrebten Verbindungen des Formeltyps **XIII** erhalten werden.

Synthesen von Derivaten von **C** und **D**

Methode 1: Reaktion entspr. Reaktionsschema 1 zu Formeltyp **V**.

Methode 2⁸: Umsetzung von den nach *Gewald*⁹ erhältlichen 2-Amino-thiophen-3-carbonsäureestern mit Thiocyanatoaceton, entsprechend ähnlichen Reaktionen^{10, 11} in der Chinazolinreihe.



Literatur

- ¹ *W. Deinhammer*, Dissertation, Techn. Hochschule Wien (1970).
- ² *K. Danksagmüller*, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien (1971).
- ³ *I. V. Smolanka, A. A. Dobosh und S. M. Khrapak*, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1973**, 1289; Chem. Inf. **1974**, 1—247.
- ⁴ *F. Sauter*, Österr. Pat. 313 285 (29. 10. 1973; Anm. 7. 1. 1972); *F. Sauter und W. Deinhammer*, Mh. Chem. **104**, 1593 (1973).
- ⁵ *I. V. Smolanka, A. A. Dobosh und S. M. Khrapak*, Ukr. Khim. J. **39**, 402 (1973); Chem. Abstr. **79**, 32001 y (1973). *S. M. Khrapak, A. A. Dobosh und I. V. Smolanka*, Khim. Geterotsikl. Soedin **1973**, 567; Chem. Inf. **1973**, 32—326.
- ⁶ Wir danken Herrn Dr. *G. Sengstschmid* aus unserer Arbeitsgruppe für die Ausführung der Reaktionen zu Derivaten der Ringsysteme **E** und **F**.
- ⁷ *K. S. Dhami, H. S. Sachdev und K. S. Narang*, J. Sci. Ind. Res., Sect. 8, **15**, 690 (1956).
- ⁸ *F. Sauter*, Österr. Pat. 311980 (27. 8. 1973; Anmeld. 4. 1. 1972).

⁹ *K. Gewald*, Chem. Ber. **98**, 3571 (1965); *K. Gewald*, *E. Schinke* und *H. Böttcher*, Chem. Ber. **99**, 94 (1966).

¹⁰ *G. M. Sharma*, *J. S. Gupta* und *K. S. Narang*, J. Indian Chem. Soc. **32**, 589 (1955).

¹¹ *H. S. Sachdev*, *K. S. Dharni* und *K. S. Narang*, J. Sci. Ind. Res. **19 C**, 11 (1960).

Prof. Dr. F. Sauter
Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder, Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien