

Über die Struktur der Acrylnitril-Guanidin-Kondensate Über Heterocyclen, 78. Mitt.

Winfried Wendelin* und Renate Riedl

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 8. September 1983. Angenommen 3. November 1983)

*The Structure of Acrylonitrile-Guanidine-Condensates.
Heterocyclic Compounds. 81. Commun.*

Repetition of the work of *Sugino* and *Tamaka*¹ showed that acrylonitrile and guanidine react in *DMF* to yield not only 3,4,6,7-tetrahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin-2,8(1*H*)-diimine (**1**), but a mixture (**F**) of **1** (as a main product) and 2-amino-4-imino-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine-1-propionitrile (**7**) besides one or two bases not identified so far. **1** and **7** were isolated as picrates. For the prove of their structures, **1**- and **7**-picrate were also prepared by an unequivocal synthesis starting from iminodipropionitrile hydrochloride 8·HCl: The latter on reaction with cyanamide gave **9** which cyclized to afford a mixture of **1**, **7** and 2-amino-4-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine-1-propionitrile (**10**). The picrates of **1** and **7** were identical with those prepared from the acrylonitrile-guanidine-condensate **F**. This result supports the prior proposed¹ structures of pyrimidopyrimidine **1** and of **4**, **5** and **6**, obtained by hydrolysis of **1**. Nmr-, ir- and some of the mass spectra of **1**, **4**, **7**–**10** (and their salts) are reported.

(*Keywords: Guanidine, N,N-bis(2-cyanoethyl), hydrochloride; 2H-Pyrimido[1,2-a]pyrimidin-2,8(1H)-diimine, 3,4,6,7-tetrahydro, picrate and sulfate; Pyrimidine-1-propionitrile, 1,4,5,6-tetrahydro-2-amino-4-imino and -4-oxo, picrates*)

Einleitung

Sugino und *Tanaka*¹ berichteten, daß die Reaktion von Acrylnitril mit Guanidin in *DMF* als Lösungsmittel in 76% Ausbeute zum 3,4,6,7-Tetrahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin-2,8(1*H*)-diimin (**1**) führt.

Die Struktur **1** des (2:1)-Kondensates, welches *a priori* auch als isomeres Pyrimidopyrimidin-2,6- oder -4,6-diimin **2** bzw. **3** oder als Gemisch aus **1**–**3** vorliegen könnte, wurde durch Abbau bewiesen: Hydrolyse der Iminogruppen von **1** mit konz. wäfr. HCl bei Raumtemperatur gab mit 54% Ausbeute

Pyrimidopyrimidin-2,8-dion-hydrochlorid **4**·HCl und Behandlung von **4**·HCl mit Natriummethylat in Methanol die Base **4**. Beim Erhitzen von **4** mit Wasser erhielt man 2-Amino-4-oxopyrimidin-1-propionsäure (**5**)¹, die mit wäßr. Bariumhydroxid-Lösung zum Monoammoniumsalz der 3,3'-Iminodipropionsäure **6** verseift wurde. **6** war laut Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat² identisch¹.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stellten wir fest, daß das von *Sugino* und *Tanaka*¹ aus Acrylnitril und Guanidin erhaltene Produkt sehr wahrscheinlich nicht einheitlich war und neben **1** weitere Basen enthalten haben dürfte. Die Strukturen von **1** und des Aminoiminopyrimidinpropionitrils **7**, zweier Produkte, die wir aus der Umsetzung von Acrylnitril mit Guanidin isolieren konnten, konnten durch Synthese aus Iminodipropionitril **8** bewiesen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Guanidin mit Acrylnitril nach Lit.¹ in *DMF* bildet sich (wie angegeben) rasch eine stark basische Fällung (**F**), die laut DC aus mindestens 3 Verbindungen, darunter **1** und **7**. Bei analoger Umsetzung von Acrylnitril mit Guanidin in Ethanol erhält man ein Rohprodukt mit fast identischer Zusammensetzung.

Entsprechend dem DC-Befund beobachtet man im NMR-Spektrum von **F** nicht nur die für die Methylenprotonen in 3- und 7- bzw. 4- und 6-Stellung von **1** erwarteten beiden Triplets, sondern komplexere Signale, die nicht exakt analysiert werden konnten. Im Gegensatz zu Lit.¹ findet man weiters im IR-Spektrum von **F** eine Nitrilbande, was zeigt, daß mindestens eine der Basen einen Cyanethylrest trägt.

Die Behandlung eines Teiles von **F** (nach 24 h) mit Pikrinsäure in Ethanol gab ein Pikratgemisch, aus dem zwei Salze — das schwerer lösliche Pikrat von **1** und das leichter lösliche von **7** — mit 46% bzw. 13% Ausbeute abgetrennt werden konnten.

Eine Wiederholung des Versuches, wiederum unter Fällung der Pikrate, zeigte, daß im frisch gefällten Basengemisch **F** der Anteil an **7** größer (~ 25%) ist als nach längerem Stehen.

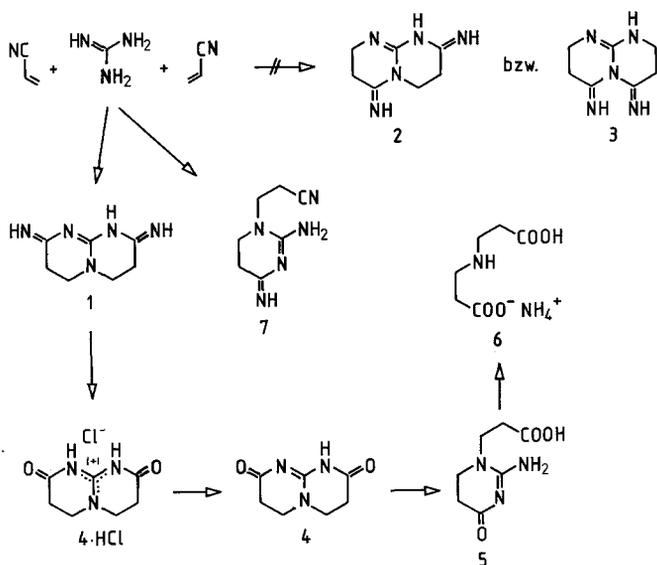
Die Reindarstellung der Pikrate zweier weiterer Basen aus den Filtraten, die laut DC auch weiteres **1**- und **7**-Pikrat enthielten, gelang nicht. Rechnet man die in den Filtraten enthaltenen Anteile ein, so zeigt das beschriebene Experiment aber dennoch, daß das primäre Acrylnitril-Guanidin-Kondensat — anders als in Lit.¹ angegeben — aus etwa 60—70% **1**, 15—25% **7** und 10—15% weiteren, nicht identifizierten Basen besteht (zur Struktur von **1**- und **7**-Pikrat siehe unten).

Ein weiterer Teil des Rohproduktes **F** wurde mit ethanolischer Schwefelsäure fraktioniert gefällt, wobei sich die erste Fällung als einheitliches Sulfat von **1** (Ausb. 51%) erwies, die übrigen Fraktionen als Sulfatgemische.

Bei der Behandlung von **F** mit wäßr. HCl nach¹ erhielten wir Pyrimidopyrimidindion-hydrochlorid **4**·HCl in 49% Ausbeute (Lit.¹: 54%); es wurde also (wie bei Lit.¹) nur das Verseifungsprodukt des im Rohprodukt **F** enthaltenen Diimins **1** isoliert. Auch die Freisetzung der Base **4** gelang wie angegeben¹.

Als wir jedoch versuchten, **4** entsprechend Lit.¹ mit heißem Wasser zur Oxypyrimidinpropionsäure **5** aufzuspalten, bildete sich ein Gemisch hygroskopischer Verbindungen, aus dem **5** — im Gegensatz zu Lit.¹ — nicht rein gewonnen werden konnte.

Schema 1



Synthese des Pyrimidopyrimidindiimins **1** aus Iminodipropionitril **8**

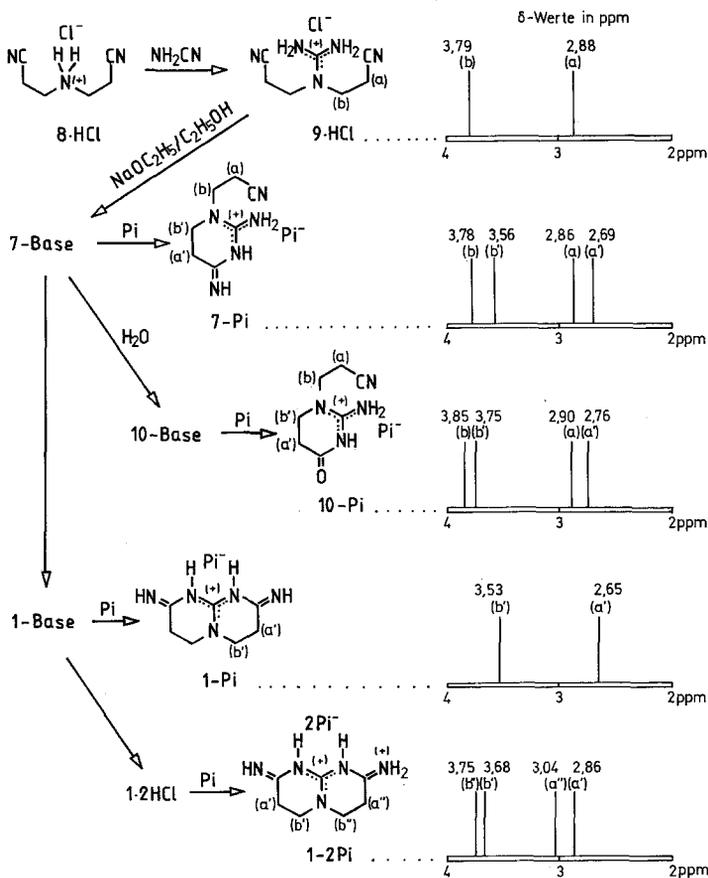
Um die zitierten Angaben¹ über die Struktur des (2 : 1)-Kondensates aus Acrylnitril und Guanidin auf alternativem Wege zu überprüfen, stellten wir **1** auf eindeutigem Wege aus 3,3'-Iminodipropionitril (**8**) nach Lit.³ dar. Erhitzen von **8**·HCl mit Cyanamid in Ethanol gab zunächst überraschend das acyclische *N,N*-Bis(2-cyanethyl)guanidinhydrochlorid (**9**·HCl). Die Struktur von **9**·HCl folgt aus dem Auftreten von nur 2 Triplets für die Methylenprotonen der vier CH₂-Gruppen im NMR-Spektrum (vergleiche Tabelle in Formelschema 2) und dem Erscheinen einer intensitätsstarken Nitrilbande bei 2260 cm⁻¹ im IR-Spektrum.

Für die Ringschlußreaktionen wurde die Base **9** aus dem Hydrochlorid in Ethanol freigesetzt. Der gebildete Niederschlag (**N 1**) enthielt laut DC mehrere Basen (und Natriumchlorid).

Aus **N 1** wurde mit ethanolischer Pikrinsäure das Monopikrat von **1** gewonnen. Überführung von **N 1** mit ethanolischer Salzsäure in ein Hydrochloridgemisch und Behandeln der Fraktionen dieses Gemisches mit ethanolischer Pikrinsäure gab eine Mischung von **1**-Dipikrat, **7**-Pikrat und **2**-Amino-4-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-propionitril-pikrat (**10-Pi**).

Schema 2

(mit chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen in den Salzen von **1**, **7**, **9** und **10**)



Die Strukturformel des Pikrates von **1** folgt aus dem NMR-Spektrum (nur zwei Triplets für die Methylenprotonen a' und b' , vgl. Tabelle), dem IR-Spektrum (keine Nitrilbande) und aus der Synthese, die nur zum Pyrimidopyrimidin-2,8-diimin **1**, nicht aber zum isomeren 2,6- bzw. 4,6-Diimin **2** bzw. **3** führen kann. Aus dem NMR-Spektrum von **1** folgt weiters, daß das Ion 1H^+ die erwartete symmetrische Struktur (bicyclisches Guanidiniminion) besetzt. Das Dipikrat von **1** hingegen enthält laut NMR-Spektrum ein unsymmetrisches zweiwertiges Kation $1 \cdot 2\text{H}^+$, wofür (wiederum bei Fehlen einer Nitrilbande im IR) das Auftreten von vier Triplets für die Methylenprotonen a' und b' bzw. a'' und b'' in den unterschiedlich substituierten Ringen sowie von 4 Singulets für NH_2 und NH-Protonen im Intensitätsverhältnis 2 : 1 : 1 : 1 spricht.

Die monocyclische Struktur des Pikrates von **7** läßt sich einerseits (Cyanethylrest) aus dem Erscheinen einer Nitrilbande im IR sowie von 2 Triplets für die Methylenprotonen a und b im NMR mit fast gleicher chemischer Verschiebung wie beim Dinitril **8** · HCl ableiten und andererseits (Pyrimidinring) aus dem Auftreten zweier weiterer Triplets für die Methylenprotonen a' und b' in ähnlicher Lage wie beim Pikrat von **1** (vergleiche Tabelle). **7** ist ein mögliches Zwischenprodukt der Synthese von **1**. Die Strukturformel des Pikrates von **10** (Verseifungsprodukt von **7**) ergibt sich analog aus der Elementaranalyse und dem NMR-Spektrum (sehr ähnlich dem Spektrum von **7**-Pi (vergleiche Tabelle). Die Formulierung des Verseifungsproduktes als 4-Pyrimidinon **10** basiert auf Beobachtungen*, wonach 2-Amino-5,6-dihydro-4(1H)-pyrimidinimine mit Wasser stets bevorzugt zu 4- und nicht zu 2-Pyrimidinonen reagieren.

Die aus Iminodipropionitril **8** (über Basengemisch **N 1**) einerseits und aus Acrylnitril und Guanidin (über Basengemisch **F**) andererseits hergestellten Pikrate von **1** bzw. **7** sind laut Schmelzpunkt und sonstigen Daten identisch. Die Synthesen beweisen somit die Struktur der durch Reaktion von Acrylnitril mit Guanidin dargestellten Basen **1** und **7**. Die Angaben von *Sugino* und *Tanaka*¹ über die Struktur des im Primärprodukt der Reaktion von Acrylnitril mit Guanidin enthaltenen Pyrimidopyrimidindiimins können bestätigt werden.

Experimenteller Teil*

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Heiztischmikroskop bestimmt; die Herstellung der Dünnschichtchromatogramme (DC) erfolgte auf Fertigplatten Polygram Sil G UV 254 der Firma Machery Nagel & Co. Als Fließmittelgemisch diente Benzol-Methanol-Eisessig (40 : 60 : 5). Die entwickelten Chromatogramme wurden vor und nach Behandlung mit Cl_2 im UV-Licht (254 und 366 nm) betrachtet. Zur Sichtbarmachung der Guanidine wurde nach⁶ mit einer 0,1%igen Lösung von Leukomalachitgrün besprüht (Guanidin- und Harnstoffderivate färben sich in 10 s bis 5 min blaugrün). Zur Aufnahme der IR-Spektren (alle in KBr, Wellenzahlen in cm^{-1}) diente ein Perkin-Elmer IR-Spektralphoto-

* Für die sorgfältige Durchführung eines Teiles der Experimente sind die Autoren Herrn Dr. H. *Keimelmayr*⁶ verpflichtet.

meter 225. Die NMR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer R 32 B (90 MHz) in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen, die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm, bezogen auf Natriumtrimethylsilylpropionat- d_4 als inneren Standard, angegeben. "Pi" bedeutet Pikrat. Mikroanalysen und Massenspektren: Dr. G. Glawitsch, Chemie Linz AG.

1. *Wiederholung des Versuches von Sugino and Tanaka¹ zur Darstellung von 3,4,6,7-Tetrahydro-2H-pyrimidol[1,2-a]pyrimidin-2,8(1H)-dïimin (1); 1-Pikrat, 1-Sulfat und 2-Amino-4-imino-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-propionitril-pikrat (7-Pi)*

a) *Umsetzung von Acrylnitril mit Guanidin nach¹*: Zu einer Lösung von 5,9 g freiem Guanidin (0,1 mol) in 20 ml DMF werden 14 ml Acrylnitril (11,35 g, 0,21 mol) unter Röhren und Kühlen auf 5–10° innerhalb von 0,5 h zuge tropft. Man rührt 3 h, saugt die gebildete weiße Fällung F ab, wäscht mit Isopropanol und trocknet über Natriumhydroxid (aus dem Filtrat fällt noch weiterer Niederschlag an, der sich beim Stehen rotbraun färbt). Das Kristallisat F besteht laut DC aus mindestens 3 Produkten ($R_f = 0,07; 0,12; 0,18$), reagiert stark basisch, schmilzt bei 146° (Lit.¹: 140–143°) und ist instabil (NH_3 -Entwicklung im Exsikkator). Ausb. 9,3 g.

IR: 3 500–2 300 s (mit 2 260 w), 1 685–1 660 m, 1 580 s, 1 512 s, 1 420 s, 1 380 s, 1 340 s, 1 310 s, 1 200 m, 845 m.

NMR ($\text{DMSO}-d_6/\text{D}_2\text{O}$): $x\text{CH}_2$ 2,0–2,75; $x\text{CH}_2$ 3,1–3,6.

b) *1-Pikrat und 7-Pikrat aus F*: 2 g Basengemisch F (Darstellung siehe unter a) werden in 50 ml Methanol gelöst. Man vereinigt mit einer Lösung von 3,5 g Pikrinsäure in 30 ml Ethanol, wobei sofort ein gelbes Kristallisat auszufallen beginnt. Nach einigem Stehen wird abgesaugt. Das Kristallisat (3,5 g) enthält laut DC die Pikrate von 3 Basen. Man digeriert mit Essigester-Methanol, wobei 2,2 g (46%) 1-Pikrat (R_f von 1: 0,13) ungelöst bleiben. Eindampfen des Filtrates und Anreiben mit Essigester gibt 0,6 g (13%) 7-Pikrat (R_f von 7: 0,19). Das isolierte 1-Pikrat und 7-Pikrat sind laut Schmp., DC, IR- und NMR-Spektrum identisch mit den nach 4 a–e) gewonnenen authentischen Präparaten 1-Pi und 7-Pi. Die laut DC in den Filtraten enthaltenen Pikrate zweier weiterer Basen mit $R_f = 0,08$ und 0,21 konnten von restlichem 1- und 7-Pikrat nicht abgetrennt werden.

c) *1-Sulfat*: Man schlämmt 5 g Basengemisch F in 150 ml absol. EtOH auf und setzt unter Eiskühlung und Röhren tropfenweise ethanolische H_2SO_4 [9,8 g konz. H_2SO_4 (0,1 mol), gelöst in 100 ml absol. EtOH] zu. Nach Erreichen eines pH-Wertes von 8,5 wird das ausgefallene Kristallisat K abgesaugt, und das Filtrat bis pH = 3,5 weiter mit ethanolischer H_2SO_4 versetzt. Dabei fällt nur mehr eine geringe Menge weiteren Niederschlages aus, der laut DC wesentlich unreiner ist als K. Kristallisat K wird zweimal aus $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ umgefällt, wobei man ein farbloses Pulver erhält, welches sich zwischen 150 und 220° von weiß über gelb nach braun verfärbt und sich bei 225° zersetzt. Ausbeute: 3,5 g (51%). 1-Sulfat ist löslich in H_2O , aber unlöslich in EtOH bzw. Aceton. DC: $R_f = 0,12$.

$(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 36,92 H 5,97 N 30,75 S 7,64.
Gef. C 36,86 H 5,72 N 30,76 S 7,84.

IR: 3 260 s, 3 100 s, 1 670 s, 1 570 s, 1 480 s, 1 400 s, 1 350 s, 1 260 s, 1 120 s.
NMR (D_2O): C^3H_2 und C^7H_2 bzw. C^4H_2 und C^8H_2 2,88^b bzw. 3,68^c ($J = 8$ Hz).
UV (H_2O): $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm.

2. *3,4,6,7-Tetrahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-2,8(1H)-dion-hydrochlorid (4·HCl) und 4-Base*

a) **4·HCl**: Darstellung aus 8 g (0,048 mol) Basengemisch **F** [siehe 1 a)] nach¹. Es werden 4,8 g (49%) farblose Kristalle erhalten, die sich ab 295° gelb färben und bei 305° zersetzen (Lit.¹: Schmp. 290—292°). DC: *Rf* = 0,41.

IR: 3 160 m, 3 080 s, 1 765 s, 1 685 s, 1 583 s, 1 350/1 340 m/m, 1 260 m, 1 190 s, 975 m, 820 m, 695 m.

NMR (*DMSO-d*₆): C³H₂ und C⁷H₂ bzw. C⁴H₂ und C⁶H₂ 2,74^t bzw. 3,74^t (*J* = 7 Hz); 2 NH 7,3^b.

MS: 35 (17), 36 (100), 38 (45), 55 (8), 69 (14), 98 (7), 110 (12), 138 (13), 139 (29), 167 (6).

b) **4-Base**: Darstellung aus **4·HCl** nach¹. Schmp. 225—230° (Lit.¹: 229°). DC: *Rf* = 0,49.

IR: 3 400—2 400 s, 1 725 s, 1 650 s, 1 600—1 580 s, 1 520—1 500 s, 1 425 s, 1 410 s, 1 380 s, 1 270 s, 1 160 s, 870 s, 720 s.

NMR (*DMSO-d*₆/D₂O): C³H₂ und C⁷H₂ bzw. C⁴H₂ und C⁶H₂ 2,67^t und 3,63^t (*J* = 7 Hz).

3. *N,N-Bis(2-cyanethyl)guanidin-hydrochlorid (9·HCl)*

a) *3,3'-Iminodipropionitril-hydrochlorid (8·HCl)*: 49,2 g **8** (0,4 mol), dargestellt nach³, werden mit 50 ml absol. Ethanol verdünnt und unter Kühlung mit 127 ml 3,15 *N* ethanolischer Salzsäure (0,4 mol) versetzt. Man saugt das ausgefallene Rohprodukt ab, wäscht mit Ethanol, trocknet und erhält 43 g **8·HCl**, farblose Kristalle vom Schmp. 149° (Lit.⁷: Zers. 137—143°).

IR: 3 420 m, 2 700 s, 2 640 m, 2 260 s, 1 560 m, 1 480 m, 1 460 m, 1 050 m, 1 010 m, 775 m.

NMR (*DMSO-d*₆): 2 NC—CH₂—CH₂—N 3,07^t und 3,29^t (*J* = 7 Hz); NH₂⁽⁺⁾ 9,2—10,3.

b) *Bis(cyanethyl)guanidin-hydrochlorid 9·HCl*: 40 g **8·HCl** (0,25 mol) und 10,5 g Cyanamid (0,25 mol) werden in 250 ml Ethanol gelöst. Man erhitzt 18 h unter Rückfluß, saugt den gebildeten Niederschlag ab und erhält nach Waschen mit Ethanol und Trocknen 20 g **9·HCl**, farblose Kristalle vom Schmp. 181°. DC: *Rf* = 0,47.

C₇H₁₁N₅·HCl (201,66). Ber. C 41,68 H 5,99 N 34,73.

Gef. C 41,41 H 5,97 N 35,12.

IR: 3 400 s, 3 310 w, 3 140 m, 3 080 s, 2 730 m, 2 250 s, 1 660 s, 1 620 s, 1 525 m, 1 465/1 450 s/s, 1 380/1 375 m/m, 1 025/1 015 m/m, 770/760 m/m.

NMR (*DMSO-d*₆): 2 NC—CH₂—CH₂—N 2,88^t und 3,79^t (*J* = 8 Hz); 2 NH₂ 8,03^b.

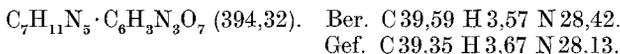
MS: 36 (57), 38 (19), 42 (Cyanamid⁺, 55), 43 (66), 53 (Acrylnitril⁺, 36), 70 NH₂CH₂CH₂CN⁺, 40), 111 (*M*⁺—2HCN 71), 112 (*M*⁺—Acrylnitril, 75), 138 (*M*⁺—HCN, 100), 165 (*M*⁺).

4. *3,4,6,7-Tetrahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-2,8(1H)-diimin-pikrat und -dipikrat (1-Pi und 1-2 Pi) sowie 2-Amino-4-imino- bzw. 2-Amino-4-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-propionitril-pikrat (7-Pi bzw. 10-Pi)*

a) *Herstellung eines Gemisches der Basen 1, 7 und 10*: 10 g Biscyanethylguanidin-hydrochlorid **9·HCl** (0,05 mol) [Synthese siehe 3 b)] werden in 30 ml Ethanol suspendiert und unter Rühren und Kühlung mit einer aus 1,14 g Na

(0,049 mol) und 30 ml Ethanol bereiteten Natriumethylatlösung versetzt. Es bildet sich fast augenblicklich ein weißer Niederschlag **N 1**. Man zentrifugiert rasch ab und gießt die überstehende Lösung **L** in einen neuen Kolben. Beim Stehen scheidet **L** ein zweites Kristallinat **N 2** ab. **N 1** (6 g mit NaCl) und **N 2** (2 g) reagieren in wäßr. Lösung stark basisch und enthalten laut DC jeweils mehrere Basen.

b) *Pyrimidopyrimidindüimin-pikrat 1-Pi*: 4 g Kristallinat **N 1** [vgl. a)] werden 10 min in 30 ml absol. Methanol gerührt. Man filtriert vom Ungelösten ab und versetzt das Filtrat mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Pikrinsäure in 25 ml Ethanol, wobei fast reines *1-Pi* ausfällt. Nach Absaugen und Waschen mit Essigester werden 2,1 g *1-Pi*, gelbe Kristalle vom Schmp. 210° erhalten. DC: $R_f = 0,13$ (**1**) und 0,69 (Pikrinsäure).

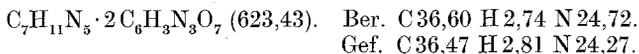


IR: 3380 s, 3080 s, 1630/1610 s/m, 1555 s, 1480 s, 1340 s, 1315 s, 1280 m, 1160 m, 790 m, 745 m, 710 m.

NMR (*DMSO-d*₆): C⁸H₂ und C⁷H₂ bzw. C⁴H₂ und C⁶H₂ 2,72^t bzw. 3,52^t ($J = 8$ Hz); 2 *ArH* (Pikrinsäure) 8,64^s; 4 NH 7,60—9,80.

c) *Gemisch der Hydrochloride von 1,7 und 10*: 2 g Kristallinat **N 1** [vgl. unter a)] werden 10 min in 20 ml absol. Methanol gerührt. Man filtriert vom Ungekösteten ab und bringt die erhaltene Lösung durch Zugabe von 3 *N* ethanol. Salzsäure auf *pH* = 4. Nach Einengen und Stehen fällt zunächst ein Hydrochloridgemisch **N 1—1** (1,1 g), nach Absaugen und Stehen des Filtrates bei 0° ein weiteres Kristallinat **N 1—2** (0,5 g) aus. **N 1—1** und **N 1—2** enthalten laut DC die Hydrochloride je zweier Basen.

d) *Pyrimidopyrimidin-dipikrat 1-2 Pi*: 0,5 g **N 1—1** werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 1,5 g Pikrinsäure, gelöst in 5 ml Ethanol, versetzt. Nach kurzem Rühren fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Waschen mit Ethanol und Trocknen gibt 0,7 g 1-Dipikrat, gelbe Kristalle vom Schmp. 213°.

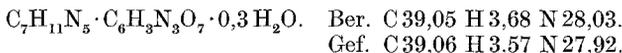


IR: 3400 w, 3080 m, 1630/1610 s/s, 1520 s, 1480 m, 1330 s, 1265 s, 1160 m, 790 m, 745 m, 710 s.

NMR (*DMSO-d*₆): C⁷H₂ und C⁶H₂ 2,86^t und 3,75^t ($J = 7$ Hz); C³H₂ und C⁴H₂ 3,04^t und 3,75^t ($J = 7$ Hz); C⁸ = NH 6,59^s; H-9 7,18^s; H-1 7,73^s; C² = NH₂⁽⁺⁾ 9,4^b; 4 *ArH* (Pikrinsäure) 8,66^s.

e) *2-Amino-4-imino- und 2-Amino-4-oxopyrimidinpropionitril-pikrat 7-Pi bzw. 10-Pi*: Das unter c) gewonnene Hydrochloridgemisch **N 1—2** (0,5 g) wird in 5 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g Pikrinsäure in 8 ml Ethanol versetzt. Nach längerem Stehen fällt zuerst das schwerer lösliche *7-Pi* aus, aus dem Filtrat kristallisiert nach Zugabe von etwas Essigester *10-Pi*.

7-Pikrat: Nach Waschen des Rohproduktes mit Ethanol gelbe Kristalle vom Schmp. 208°. Ausb. 0,3 g. DC: $R_f = 0,19$ (**7**) und 0,69 (Pikrinsäure).



IR: 3400/3370/3340 m/s/m, 3070 s, 2260 m, 1680 m, 1655 s, 1625 s, 1550 s, 1490 s, 1305 s, 1260 m, 1155/1140 m/m, 1075 m, 785 m, 705 s.

NMR (*DMSO-d*₆): C⁸H₂—C⁶H₂ 2,69^t und 3,56^t ($J = 8$ Hz); NC—CH₂—CH₂—N 2,86^t und 3,78^t ($J = 8$ Hz); 2 NH, NH₂ 7,00—8,80 2 *ArH* (Pikrinsäure) 8,62^s.

10-Pikrat: Nach Waschen des Rohproduktes mit Essigester gelbe Nadeln, die sich bei 223° zersetzen. Ausb. 0,25 g. DC: $R_f = 0,22$ (**10**) und 0,69 (Pikrinsäure).

$C_7H_{10}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7 \cdot 0,5 H_2O$. Ber. C 38,61 H 3,49 N 24,25.
Gef. C 38,88 H 3,40 N 24,20.

IR: 3 300 m, 3 140 m, 3 070 m, 2 250 w, 1 730 s, 1 675 s, 1 605 s, 1 565 s, 1 360 s, 1 320 s, 1 265 s, 1 160 s, 1 080 s, 910 m, 790 s, 715 s.

NMR ($DMSO-d_6$): $C^sH_2 - C^6H_2$ 2,90^t und 3,75^t ($J = 7$ Hz); $NC - CH_2 - CH_2 - N$ 2,76^t und 3,85^t ($J = 7$ Hz); NH_2 8,35^b; NH 11,2^b; 2 A^rH (Pikrinsäure) 8,63^s.

MS: 30 (100), 42 (86), 43 (67), 53 (29), 55 (29), 62 (47), 84 (49), 91 (34), 112 ($M^+ - CH_2CH_2CN$, 38), 113 ($M^+ - Acrylnitril$, 60), 139 ($M^+ - HCN$, 23), 166 [M^+ (**10**), 33], 229 [M^+ (Pikrinsäure), 58].

Literatur

- ¹ Sugino K., Tanaka T., J. Org. Chem. **33**, 3354 (1968).
- ² Ford J. H., J. Amer. Chem. Soc. **67**, 876 (1945).
- ³ Buc S. R., Ford J. H., Wise E. C., J. Amer. Chem. Soc. **67**, 92 (1945).
- ⁴ Wendelin W., Riedel R., in Vorbereitung.
- ⁵ Keilmayr H., Diplomarbeit, Universität Graz, 1978.
- ⁶ Wendelin W., Kern W., Monatsh. Chem. **110**, 861 (1979).
- ⁷ Dubsky J. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1049 (1916).