

## Nukleophile Substitutionen und Eliminierungen von Aminofunktionen via Pyrimidiniumsalze

**Roland Spitzner, Markus Lesinski, Monika Richter und Werner Schroth\***

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4050 Halle,  
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 10. März 1986. Angenommen 9. April 1986)

### *Nucleophilic Substitutions and Eliminations of Amino Functions via Pyrimidinium Salts*

Reaction of 2,4-diphenyl-1,3-thiazine-6-thione (**1**) with primary amines leads under ring transformation to 1-organyl-pyrimidine-6-thiones **3**, which are alkylated to 1-organyl-6-methylthiopyrimidinium salts **5**. The latter allow a transfer of the 1-organyl group to nucleophilic agents by departure of 2,4-diphenyl-6-methylthio-pyrimidine (**8**). In special cases an elimination reaction is successful. Preparative advantages and limitations are demonstrated and discussed.

(*Keywords: 1,3-Thiazine-6-thione; Pyrimidine-6-thiones; Pyrimidinium salts; Nucleophilic substitution; Elimination reaction*)

### Einleitung

Der nukleophile Austausch nichtdiazotierbarer Aminogruppen gegen andere Funktionen via Heterocyclen hat vor allem durch neuere, umfassende Arbeiten von *Katritzky* et al. konzeptionelle und präparative Bedeutung erlangt [1, 2]. Wie dort gezeigt, erlauben die aus primären Aminen und Pyryliumsalzen leicht erhältlichen N-Organyl-pyridiniumsalze eine Übertragung des Organylrestes auf nukleophile Reaktionspartner, wobei der Pyridinring nukleofug entbunden wird.

Darauf aufbauend fanden *Molina* et al. [3—6] in N-Organyl-2-methylthio-4,6-diphenyl-pyridiniumsalzen ein gleichfalls geeignetes Aktivierungssystem, das sie über die Umsetzung primärer Amine, speziell Benzylaminen, mit 4,6-Diphenyl-pyran-2-thion zu entsprechenden N-Organyl-pyridin-2-thionen und nachfolgende S-Methylierung erhielten. Bei Reaktion mit nukleophilen Agentien wird 2-Methylthio-4,6-diphenyl-

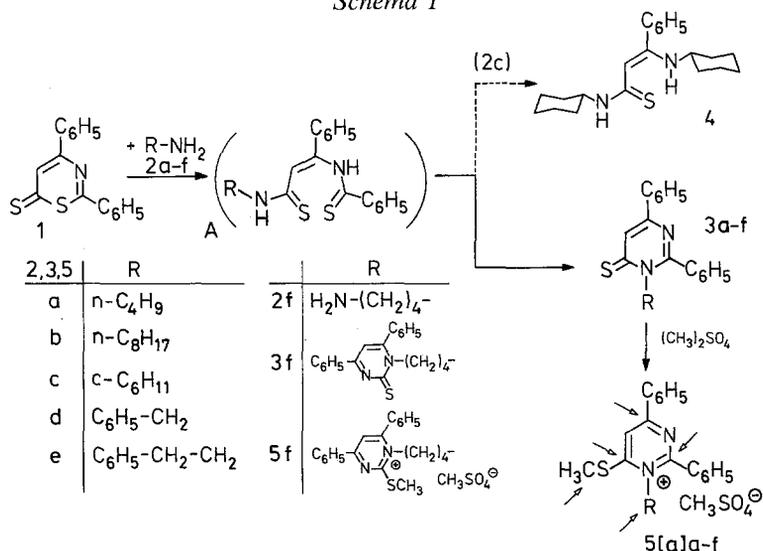
pyridin abgespalten. Allein der Zugang zum Pyran-2-thionderivat [7] kennzeichnet ein gewisses Handicap.

Soweit von uns in verschiedenen Untersuchungen demonstriert [8, 9], sind 1,3-Thiaziniumsalze und 1,3-Thiazin-6-thione für vielseitige Ringtransformationen geeignet. Von besonderem Wert erweist sich hierbei der einfache synthetische Zugang zu Pyrimidinderivaten. Im präparativ sehr günstig verfügbaren 2,4-Diphenyl-1,3-thiazin-6-thion **1** [10] sollte sich dann eine neue Basis für den nukleophilen Austausch von Aminogruppen nach dem eingangs skizzierten Modus, insbesondere in Anlehnung an die von 4,6-Diphenyl-pyran-2-thion ausgehende Variante finden lassen.

### Ergebnisse und Diskussion

In Schema 1 sei verdeutlicht, daß 2,4-Diphenyl-1,3-thiazin-6-thion (**1**) mit primären Aminen **2** unter nukleophilem Primärangriff in 6-Position glatt zu Pyrimidin-6-thionen **3** reagiert, offenkundig im Sinne eines ANRORC-Mechanismus [11]. Lediglich bei Reaktion mit Cyclohexylamin (**2c**) dominiert die Bildung des Aminovinyl-thioamids **4**, sehr wahrscheinlich durch nochmaligen Aminangriff an der ringoffenen Zwischenstufe **A** (die Mitbildung von Benzonnitril weist auf die Beteiligung komplexerer Reaktionsabläufe). Mit Tetramethyldiamin **2f** reagiert das Thion **1** erwartungsgemäß zu 1,4-Bis(2,4-diphenyl-6-thioxo-6*H*-pyrimid-1-yl)butan (**3f**).

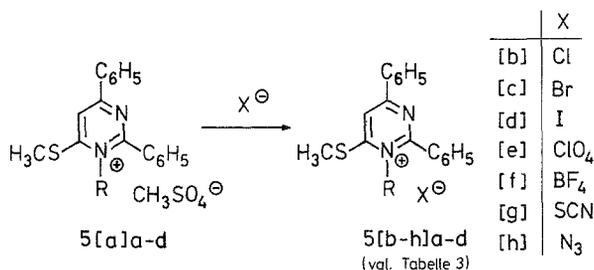
Schema 1



Die Pyrimidin-6-thione **3** lassen sich nun mit Dimethylsulfat in siedendem Benzol problemlos zu den entsprechend N-substituierten 6-Methylthio-pyrimidinium-methylsulfaten **5 [a]** alkylieren\*. Die im Vergleich zu Pyridin-2-thionen [3] etwas erschwerte Alkylierbarkeit der Pyrimidin-6-thione **3** sollte durch eine erhöhte Reaktivität der Pyrimidiniumsalze **5** gegenüber Nukleophilen, bedingt durch den zusätzlichen Azastickstoff, ausgeglichen werden. Problematisch allerdings könnte das Angebot mehrerer elektrophiler Reaktionszentren in **5** anmuten: Neben dem N-Substituenten (unserem eigentlichen Ziel) stehen die 2-, 4- und 6-Position des Pyrimidiniumkations sowie die S-Methylgruppe als Angriffstellen für das nukleophile Agens zur Verfügung (in Schema 1 durch Pfeile markiert).

Von präparativem Vorteil erweist sich der Umstand, daß aus den wäßrigen Lösungen der Methylsulfate **5 [a]** leicht Salze mit anderen Anionen (**5 [b]**—**5 [h]**; siehe Angaben in Schema 2) gefällt werden können, und zwar durch einfache Zugabe von Alkalisalzlösungen dieser Anionen. Das Fluoroborat **5 [f] d** stellt man besser aus einer Lösung des Methylsulfats **5 [a] d** in wäßriger Essigsäure mit Bortrifluorid-Etherat dar. Damit bietet sich grundsätzlich die Möglichkeit, die reaktiven Systeme in einem separaten Arbeitsgang als definierte Spezies zu gewinnen und nachträglich der Thermolyse zu unterwerfen. Als Modellverbindungen dienen in den meisten Fällen die 1-Benzyl-Derivate **5 d**.

Schema 2

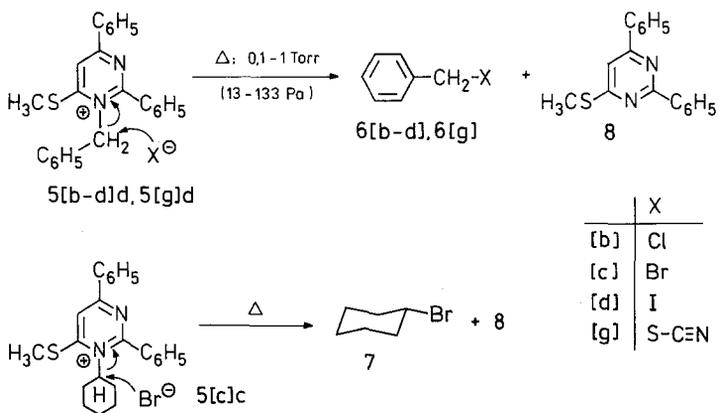


Beim Erhitzen der Pyrimidiniumhalogenide **5**, wie in Schema 3 am Beispiel der 1-Benzylverbindungen **5 [b]**—**[d] d** dargelegt, im Vakuum kurz oberhalb ihrer Schmelzpunkte von 125—150 °C, destillieren die reinen Benzylhalogenide **6 [b]**—**[d]** in 60—80% Ausbeute ab. Ihre IR-Spektren erweisen sich identisch mit authentischen Proben. In gleicher Weise läßt sich aus **5 [c]c** Cyclohexylbromid **7** gewinnen. Der Thermolyserückstand besteht aus 6-Methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidin **8**. Aus

\* Die Buchstaben in eckigen Klammern kennzeichnen die Gegenanionen, vgl. auch Schema 2.

**5 [g]d**, mit dem ambidenten Thiocyanatanion, erhält man von den beiden möglichen isomeren Verbindungen nur Benzylthiocyanat (**6 [g]**) [IR (Film):  $2\ 140\text{ cm}^{-1}$  (s),  $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.95\text{ ppm}$ ,  $\text{CH}_2-\text{SCN}$ ; vgl. Lit. [12]]. Dieser Befund spricht für einen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus der Thermolysereaktion, wie er auch von *Katritzky* und Mitarbeitern [1, 2, 13] an Pyridinium-halogeniden und -pseudohalogeniden nachgewiesen wurde.

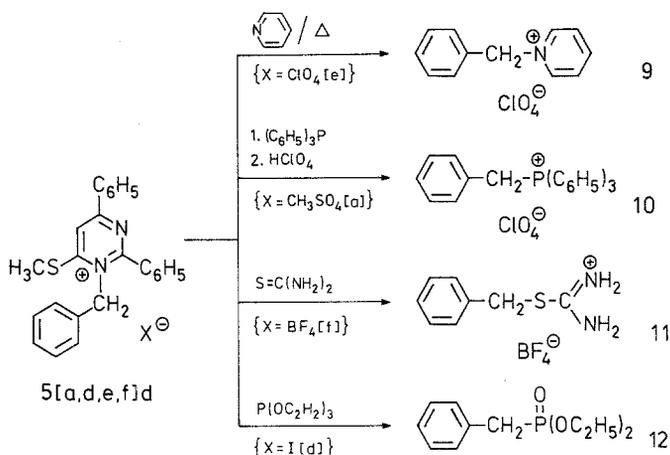
Schema 3



Im folgenden seien einige Reaktionen der **5** mit nichtanionischen nukleophilen Agentien beschrieben (Schema 4): Umsetzung von **5 [e]d** mit Pyridin ergibt glatt das Pyridiniumsalz **9**. Analog reagiert **5 [a]d** mit Triphenylphosphin (nachfolgende  $\text{HClO}_4$ -Zugabe) zum Benzylphosphonium-perchlorat **10**. Erhitzen des Fluoroborates **5 [f]d** mit Thioharnstoff in Chlorbenzol liefert in sehr guter Ausbeute das Thiouroniumsalz **11**, das sich über sein bekanntes Pikrat identifizieren läßt [14]. Triethylphosphit reagiert mit dem Iodid **5 [d]d** in einer der *Michaelis-Arbusov*-Reaktion [15] vergleichbaren Weise zum Benzylphosphonsäure-ethylester **12** [16], vgl. Lit. [4].

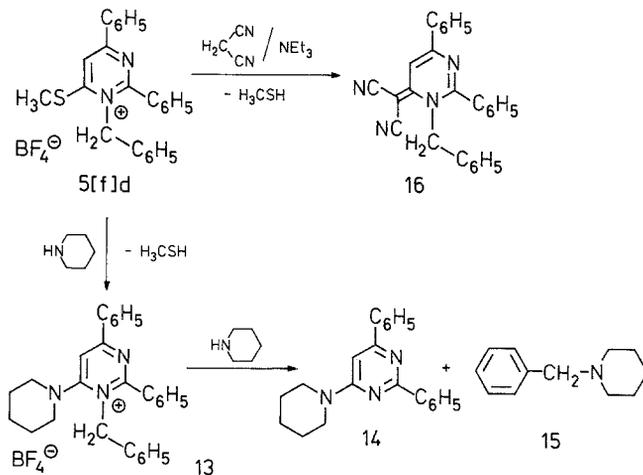
Während *Katritzky* et al. durch Erhitzen von N-Benzyl-2,4,6-triarylpyridiniumsalzen mit sekundären Aminen zu tertiären Benzylaminen gelangten [17], nahm die Reaktion in unserem Falle einen anderen Verlauf (Schema 5): Bereits beim Lösen des N-Benzyl-pyrimidiniumsalzes **5 [f]d** in überschüssigem Piperidin schied sich unter Methylmercaptanentbindung zunächst 1-Benzyl-2,4-diphenyl-6-piperidino-pyrimidiniumsalz **13** ab, das jedoch mit Piperidin weiterreagierte. Als Endprodukt wurden das entbenzylierte Pyrimidinderivat **14** und in geringer Menge N-Benzylpiperidin (**15**) isoliert (charakterisiert als Pikrat [18]). Eindeutig verläuft die Reaktion dagegen mit äquivalenten Mengen Piperidin in Acetonitril,

## Schema 4



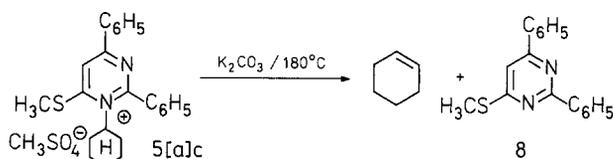
wobei das Salz **13** nahezu quantitativ entsteht. Malodinitril in Gegenwart von Triethylamin als Base verhält sich analog. Auch hier erfolgt keine Übertragung des Benzylrestes, sondern nukleophile  $\text{C}^6$ -Addition am Pyrimidiniumring und Stabilisierung unter Mercaptanabspaltung zum Dicyanmethyldenderivat **16** (nukleophile Substitution der Methylthio-gruppe, vgl. auch [19]). Darin manifestiert sich die bereits eingangs angedeutete Problematik einer Reaktionskonkurrenz.

## Schema 5



In der Pyridinium-Reihe sind Eliminierungsreaktionen zu Olefinen nur an speziell anellierten Typen komplikationslos möglich, an einfachen Systemen herrschen stärkere Beschränkungen vor [2]. Auch in unserem Falle bildete bei 180 °C mit wasserfreiem Kaliumcarbonat als Base nur das N-Cyclohexyl-pyrimidiniumsals **5[a]c** in 75% Ausbeute Cyclohexen (Schema 6). Mit dem 1-( $\beta$ -Phenethyl)- und 1-( $n$ -Octyl)-Substituenten (**5[a]e** bzw. **5[e]b**) versagte die Olefinbildung auch in Gegenwart anderer Basen (z. B. 2,4,6-Triphenyl-pyridin) zugunsten unspezifischer Zersetzung des Moleküls.

Schema 6

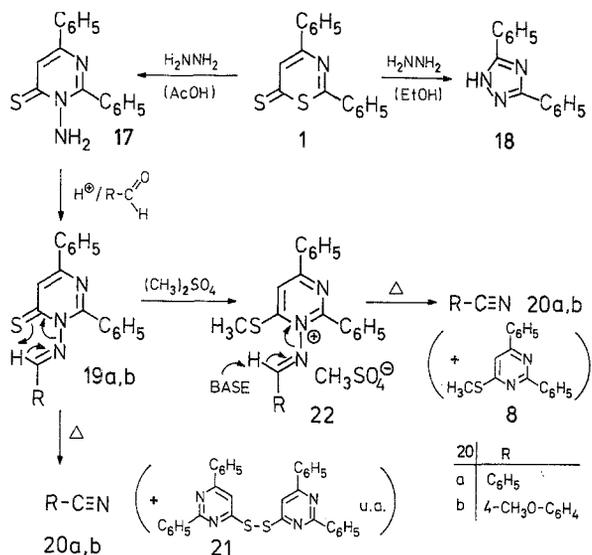


Günstiger lassen sich Eliminierungen unter Vermittlung von N-Amino-2,4-diphenyl-pyrimidin-6-thion (**17**) (Schema 7) durchführen, das durch Einwirkung von Hydrazin in essigsaurer Lösung unter Ringtransformation aus dem Thion **1** in hoher Ausbeute erhältlich ist (in Alkohol bildet sich das bekannte 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol **18** [20]). Das 1-Amino-derivat **17** kondensiert unter Protonenkatalyse mit aromatischen Aldehyden zu den 1-Arylmethylidenamino-heterocyclen **19 a, b**. Der Thermolyse bei 160—170 °C unter reduziertem Druck liefert in guten Ausbeuten die Nitrile **20 a, b**. Der Thermolyserückstand setzte sich laut Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Benzol/Aceton 4 : 1) aus mehreren Verbindungen zusammen. In reiner Form ließ sich daraus das (möglicherweise aus 2,4-Diphenyl-pyrimidin-6-thion hervorgegangene) heterocyclische Disulfid **21** gewinnen, identifiziert u. a. durch den Molekülpeak im Massenspektrum bei 526. Eine vorherige Alkylierung des 1-Arylmethylidenamino-pyrimidin-thions **19 a** am Schwefel und anschließende Thermolyse des erhaltenen Pyrimidiniumsals **22** in Gegenwart einer Base, mit dem Ziel einer mildereren Spalttemperatur, brachte keinen Vorteil. Mit aliphatischen Aldehyden ließ sich die Sequenz nicht realisieren.

Vergleichbare Ergebnisse erzielten auch *Molina* et al. unter Verwendung von 1-Amino-pyridin-2-thion und aromatischen Aldehyden, wobei allerdings um 50 °C höhere Spalttemperaturen erforderlich waren [21].

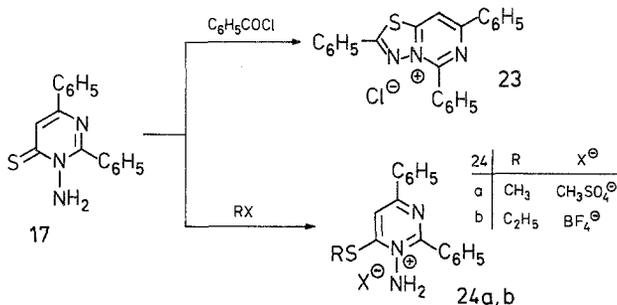
Eine Synthese von Isocyanaten, ausgehend von 1-Amino-pyrimidin-thion **17** via N-Acylierung, S-Alkylierung, N-Deprotonierung zum Ylid

Schema 7



und dessen thermische Spaltung zum Acylnitril, ließ sich nicht realisieren. Wie in Schema 8 dargestellt, erfolgte bei der Acylierung mit Benzoylchlorid sogleich Dehydratisierung zum stabilen Thiadiazolo[3,2-c]pyrimidiniumsalz **23**. Analoge Beobachtungen wurden auch bei der Acylierung von 1-Amino-pyridin-2-thion gemacht [22]. Andererseits läßt sich **17** am Schwefel zu den Pyrimidiniumsalzen **24 a, b** alkylieren, die jedoch nicht mehr mit Benzoylchlorid reagieren, vgl. dagegen [23].

Schema 8



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich über die Transformation 1,3-Thiazin-6-thion **1**  $\rightarrow$  Pyrimidin-6-thion **3**  $\rightarrow$  N-Organyl-6-methylthio-pyrimidiniumsalz **5** zwar prinzipiell nukleophile Substituo-

nen von primären Aminogruppen vermitteln lassen, daß dieser Verfahrensweg aber mit der Sequenz von Pyryliumsalz  $\rightarrow$  N-Organpyridiniumsalz (*Katritzky*) nicht zu konkurrieren vermag. Der Vorteil gegenüber der von Pyran-2-thion ausgehenden Variante (*Molina*) besteht im günstigeren Zugang der Startbasis, der synthetisch verwertbaren breiteren Substituenten- und Anionenvariabilität sowie der durch die Einführung eines weiteren Azastickstoffs milderer Spaltbedingungen. Er wird aber zum Teil erkaufte durch die höhere Temperatur bei der Alkylierung des heterocyclischen Thions **3** und die stärkeren, auch unerwünschten Möglichkeiten zu Konkurrenzreaktionen am insgesamt reaktiveren Pyrimidiniumsalz **5**.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius M“ bestimmt und sind nicht korrigiert.

Zur Spektrenaufnahme dienten folgende Geräte: Zeiss Spektrometer UR 20 bzw. Spectrometer Typ Specord für IR-Spektren, Aufnahme-medium KBr (wenn nicht anders vermerkt); Beckmann DK-2A Spektrophotometer für UV/Vis-Spektren in Acetonitril (falls nicht anders angegeben); Varian HA-100 für <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 100 MHz, 32 °C und *HMDs* als Standard; Varian CH-6 oder MAT-40 Spektrometer für Massenspektren. Die C, H, N-Werte der Elementaranalysen wurden im automatischen Mikroverfahren ermittelt.

#### 2,4-Diphenyl-1,3-thiazin-6-thion (**1**)

Darstellung aus (2,2-Dichlor-vinyl)phenylketon und Thiobenzamid nach Lit. [10].

#### 1-Substituierte-2,4-diphenyl-pyrimidin-6-thione **3**

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift

5.62 g (20 mmol) **1** werden als Suspension in 40 ml Methanol mit 60 mmol des entsprechenden primären Amins **2** versetzt und 2 h am Rückfluß erhitzt [zur Darstellung von **3f** arbeitet man mit 11 mmol Tetramethyldiamin (**2f**) und refluxiert 3 h]. Die ausgefallenen Produkte werden abgesaugt und umkristallisiert. Durch Einengen der Reaktionslösung erhält man eine weitere Menge. Für die Gewinnung von **3c** bringt man die Reaktionsmischung im Vakuum zur Trockne und kristallisiert um. **3b–f** sind gelbe Nadeln, **3a** gelbe Tafeln. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

#### (3-Cyclohexylamino-thiozimtsäure)cyclohexylamid (**4**)

**4** wird durch fraktionierte Kristallisation des bei der Darstellung von **3c** aus der Mutterlauge erhaltenen Rückstandes aus Ethanol als 2. Fraktion isoliert.

Ausbeute: 4.0 g (58%), gelbe Stäbchen, Schmp. 150–150.5 °C.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1 580 (s), 1 605 (s), C=C; 2 840 (ms), 2 915 (ms), C—H; 3 245 (m), N—H.

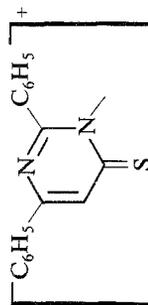
UV:  $\lambda_{\max}$  nm (lg  $\epsilon$ ) = 223 (4.01), 296 (3.97), 344 (4.20).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.22 (m), 1.62 (m), 2.94 (m), (21 H Cyclohexyl); 4.82 (s, =CH), 3.15 (q, 1 H), 6.06 (d, N—H),  $J = 8$  Hz), 7.30 (m, 5 H arom.), 11.30 (s, NH).

Tabelle 1. 1-*Organyl-2,4-diphenyl-pyrimidin-6-thione* (3)

Nr.	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Summenformel	Molmasse <sup>a</sup>	Spektroskopische Daten UV/Vis: $\lambda_{\max}$ nm (lg $\epsilon$ )
<b>3a</b>	81	102–103 ( <i>Et</i> OH)	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S	320.5	274 (4.12), 374 (3.68)
<b>3b</b>	61	66–67 ( <i>Et</i> OH)	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S	376.6	274 (4.12), 373 (3.67)
<b>3c</b>	29	198–198.5 ( <i>Et</i> OH)	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S	346.3	275 (3.99), 380 (3.71)
<b>3d</b>	79	196 ( <i>Et</i> OH)	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S	354.1	277 (4.38), 377 (3.62)
<b>3e</b>	65	179–181 ( <i>Et</i> OH)	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S	368.5	275.5 (4.34), 282.5 (4.33 Sch.), 305 (4.05 Sch.), 374 (3.90)
<b>3f</b>	97	265–267 (CHCl <sub>3</sub> / <i>Et</i> <sub>2</sub> O)	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	582.8 <sup>b</sup>	275 (4.19), 372 (3.94) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Alle Verbindungen lieferten die erwarteten Analysenwerte (C, H, N)



<sup>b</sup> MS (70 eV): m/z (%) = 582 (52, M<sup>+</sup>); 263 (100),

Tabelle 2. 1-Substituierte 6-Methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidinium-methylsulfate (5[a]a—[a]f)

Nr.	Kristallform	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Summenformel	Molmasse <sup>a</sup>	Spektroskopische Daten A) UV: $\lambda_{\text{max}}$ nm (lg $\epsilon$ ) B) <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$ (ppm)
5[a]a	farblose Nadeln	96	155—157 (CH <sub>3</sub> CN/Et <sub>2</sub> O)	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	446.6	A) 293 (4.05), 339 (4.02)
5[a]c	farblose Nadeln	71	138—140 (Zers.) (CH <sub>3</sub> CN/Et <sub>2</sub> O)	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	472.6	A) 297 (3.95), 341 (3.83)
5[a]d	farblose Stäbchen	87	154—155 (CH <sub>3</sub> CN/Et <sub>2</sub> O)	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	480.6	A) 297 (4.06), 344 (4.03) B) 2.94 (s, SCH <sub>3</sub> ), 3.50 (s, OCH <sub>3</sub> ), 5.78 (s, CH <sub>2</sub> ); 6.88, 7.23, 7.48, 7.69, 8.38 (m), (arom. H); 8.18 (s, H <sup>2</sup> )
5[a]e	farblose Stäbchen	99	176—178 (EtOH)	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	494.6	A) 255 (4.07 Sch.), 300 (4.42), 340 (4.40)
5[a]f	gelbe Stäbchen	96	233—238 (Zers.) (EtOH/Et <sub>2</sub> O)	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub>	835.1	A) 297 (4.28), 340 (4.24)

<sup>a</sup> Vgl. Fußnote<sup>a</sup> bei Tabelle 1

Tabelle 3. *1-Substituierte-6-methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidiniumsalsze 5 [b]—[h]*

Nr.	Aussehen	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
5 [b] d	farblose Stäbchen	84	113—116
5 [c] c	hellgelbe Stäbchen	86	166
5 [c] d	farblose Kristalle	85	125—128
5 [d] a	gelbe Nadeln	90	137—139
5 [d] c	gelbe Stäbchen	96	152—155
5 [d] d	gelbe Stäbchen	97	140—142
5 [d] f	gelbe Stäbchen	82	155
5 [e] b	farblose Kristalle	72	122—124 <sup>a</sup>
5 [e] d	farblose Blättchen	99	165—167
5 [g] a	gelbe Kristalle	92	115—116
5 [g] d	gelbe Stäbchen	91	111—113
5 [h] d	gelbe Kristalle	85	72—75 (Zers.)

<sup>a</sup> 5 [e] b: C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (491.1). Ber. C 61.15 H 6.36 N 5.71.  
Gef. C 60.46 H 6.78 N 5.50

UV: λ<sub>max</sub> nm (lg ε) = 294 (4.01), 339 (3.99)

MS (70 eV, 110 °C): m/z (%) = 342 (6, M<sup>+</sup>), m\* 281, 310 (53, M<sup>+</sup>-S); 259 (7, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 227 (11, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-S), m\* 194, 210 (4, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-S-NH<sub>3</sub>); 162 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C[NH<sub>2</sub>]=CHCS<sup>+</sup>), 104 (66, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CNH<sup>+</sup>).

#### *1-Substituierte-6-methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidinium-methylsulfate 5 [a]*

##### *Allgemeine Arbeitsvorschrift*

10 mmol des Pyrimidinthions **3** werden mit 3.78 g (30 mmol) Dimethylsulfat in 40 ml absol. Benzol 3 h am Rückfluß gehalten (bei **3 f** verwendet man die doppelte Menge Alkylans). Abgeschiedene Produkte saugt man ab. Bei den ölig anfallenden **5 [a] b** und **[a] d** entfernt man das Solvens unter reduziertem Druck und wäscht den Rückstand mit absol. Ether, worauf Kristallisation erfolgt. Man kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um. **5 [a] b** ist hygroskopisch und schlecht umzukristallisieren, man verwendet daher das Rohprodukt (Ausbeute 94%) bzw. charakterisiert es als Perchlorat **5 [e] b**, siehe Tabelle 3. Die anderen Verbindungen sind in Tabelle 2 angeführt.

#### *1-Substituierte-6-methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidiniumsalsze 5 [b]—[h] aus den Methylsulfaten 5 [a]*

##### *Allgemeine Arbeitsvorschrift*

2—5 mmol des entsprechenden Methylsulfates **5 [a]** werden in der gerade erforderlichen Menge Wasser gelöst (25—50 ml) und mit der jeweiligen Alkalisalzlösung im Überschuß versetzt. Nach Anreiben und kurzem Stehen fallen die Produkte aus. Sie werden aus Chloroform/Ether oder Acetonitril/Ether umgelöst.

Weitere Angaben siehe Tabelle 3.

Tabelle 4. *Thermolysebedingungen der Salze 5 [b]—[d], [g] und Charakterisierung der Reaktionsprodukte 6*

Nr.	Zersetzungstemp. der Salze [°C]	Ausb. [%]	Charakterisierung durch
6 [b]	5 [b]d: 125	78	Identität der IR-Spektren mit authentischen Proben Schmp. 24°C, Schmp. Lit. 24–25°C [24] <sup>1</sup> H-NMR (CCl <sub>4</sub> ): δ (ppm) = 4.40 (s, CH <sub>2</sub> ), 7.20 (ps, 5H) IR: 2 140 cm <sup>-1</sup> , S—C≡N <sup>1</sup> H-NMR (CCl <sub>4</sub> ): δ (ppm) = 3.95 (s, CH <sub>2</sub> ), 7.22 (ps, 5H), vgl. [12]
6 [c]	5 [c]d: 140	60	
6 [d]	5 [d]d: 150	75	
6 [g]	5 [g]d: 120	68	

*1-Benzyl-6-methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidinium-tetrafluoroborat (5 [f]d)*

Zur Lösung von 7.1 g (14.77 mmol) **5 [a]d** in 25 ml Eisessig und 5 ml Wasser fügt man 6 g (40 mmol) BF<sub>3</sub>-Etherat. Der sich abscheidende Feststoff wird aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 5.9 g (87%). Farblose Blättchen, Schmp. 172—173 °C.

*Benzylhalogenide 6 [b]—[d] und Benzylthiocyanat (6 [g]) durch Thermolyse der 1-Benzyl-6-methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidiniumsalze 5 [b]—[d], [g]**Allgemeine Arbeitsvorschrift*

40 mmol des entsprechenden Halogenids **5 [b]—[d]** bzw. Rhodanids **5 [g]d** werden in einer Thermolyseapparatur, bestehend aus einem 10 ml Schliffkölbchen, Verbindungsrohr und in Trockeneis/Aceton eingetauchter Kühlfalle, bei 0.1 Torr (13.3 Pa) langsam auf die Zersetzungstemperatur erhitzt und dort 1 h belassen. Dabei destillieren die Produkte ab und werden bei —78 °C gesammelt. Tabelle 4 gibt Auskunft über die Thermolysebedingungen und die Charakterisierung der Verbindungen.

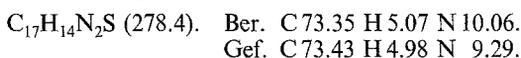
*Cyclohexylbromid (7)*

2.0 g (4 mmol) **5 [c]c** werden in der Thermolyseapparatur bei 0.1—1 Torr (13.3—133 Pa) auf 170 °C erhitzt. Dabei sammelt sich **7** in der Kühlfalle. Farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 0.75 g (76%);  $n_D^{20}$ : 1.4952,  $n_D^{20}$  Lit. 1.4953 [25].

*6-Methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidin (8)*

Der Thermolyserückstand aus der Darstellung der **6** wird mit wenig Ethanol versetzt. Beim Stehen kristallisiert **8** langsam aus, worauf aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausbeute: 70—90%.

Farblose Nadeln, Schmp. 75—76 °C.



<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.60 (s, SCH<sub>3</sub>), 7.2—8.5 (m, 11 H arom.).

*1-Benzyl-pyridinium-perchlorat (9)*

0.94 g (2 mmol) **5 [e]d** werden in 10 ml Pyridin 3 h am Rückfluß erhitzt (dünnschichtchromatographische Kontrolle [SiO<sub>2</sub>-Aceton/Eisessig 2:1]). Nach Abkühlung der Mischung versetzt man mit 50 ml absol. Ether. Das bei —18 °C auskristallisierte braune Produkt wird nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ethanol farblos. Ausbeute: 0.4 g (70%). Farblose Nadeln, Schmp. 87—88 °C, Schmp. Lit. 89—92 °C [26].

*Benzyl-triphenylphosphonium-perchlorat (10)*

1.44 g (3 mmol) **5 [a]d** werden mit 1 g (3.8 mmol) Triphenylphosphin unter Schutzgas verschmolzen und 1 h bei 200 °C Badtemperatur belassen. Die nach Abkühlen gelbe, zähflüssige Mischung versetzt man mit 5 ml Ethanol und filtriert vom nach Anreiben ausfallenden **8** (0.71 g, 85%). Das Filtrat engt man im Vakuum ein, löst den Rückstand in wenig Eisessig, versetzt mit 0.42 g (3 mmol) 70% HClO<sub>4</sub> und reibt mit etwas Ether an. Der ausgeschiedene Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 0.65 g (50%). Farblose Nadeln, Schmp. 225—228 °C, Schmp. Lit. 225 °C [17].

*S-Benzyl-thiuronium-tetrafluoroborat (11)*

1.52 g (3.3 mmol) **5** [f]d und 0.3 g (3.9 mmol) Thioharnstoff werden in 20 ml Chlorbenzol 1 h am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen saugt man ab, wäscht mit Ether und kristallisiert das Salz aus Isopropanol/Ether um. Ausbeute: 0.72 g (86%). Farblose Nadeln, Schmp. 167—169 °C (Zers.).

Zur Charakterisierung löst man **11** in heißem Wasser und fällt mit einer 1%igen wäßrigen Pikrinsäurelösung das Pikrat. Schmp. 188 °C, Schmp. Lit. 188 °C [14].

Durch Verdampfen des Chlorbenzols im Vakuum und Anreiben des öligen Rückstandes mit Ethanol erhält man 0.78 g (85%) **8**.

*Benzylphosphonsäure-diethylester (12)*

Man erhitzt eine Mischung von 1 g (2 mmol) **5** [d]d und 0.42 g (3 mmol) Triethylphosphit unter Stickstoff 4 h auf 150—170 °C. Anschließend fraktioniert man im Vakuum. Farblose Flüssigkeit, Ausbeute: 0.7 g (63%). Sdp.<sub>15</sub> 158—162 °C, Sdp.<sub>15</sub> Lit. 160—164 °C [16].

$n_D^{25}$  1.4940,  $n_D^{20}$  Lit. 1.4964 [27]; vgl. Lit. [4].

*1-Benzyl-2,4-diphenyl-6-piperidino-pyrimidinium-tetrafluoroborat (13)*

2.28 g (5 mmol) **5** [f]d versetzt man in 25 ml absol. CH<sub>3</sub>CN mit 0.43 g (5 mmol) Piperidin und läßt 24 h stehen. Nach Entfernen des Solvens unter reduziertem Druck wäscht man den Rückstand mit Ether, reibt mit Ethanol an und kristallisiert den Feststoff aus Ethanol um.

Ausbeute: 2.40 g (98%). Gelbe unregelmäßige Prismen.

Schmp. 163—164 °C.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (493.4). Ber. C 68.16 H 5.72 N 8.52.

Gef. C 68.19 H 5.89 N 8.37.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1 050 (s), F—B—F; 1 530 (s), 1 600 (s); 2 840 (w), 2 940 (w), C—H.

UV:  $\lambda_{\max}$  nm (lg  $\epsilon$ ) = 225 (4.21 Sch.), 282 (4.48), 304 (4.32 Sch.), 364 (4.14).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.16 (m, 6 H,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> Piperidin), 4.20 (m, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> Piperidin), 5.84 (s, CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.42 (m), 7.87 (m), 8.60 (m), (arom. H und H<sup>5</sup>).

*2,4-Diphenyl-6-piperidino-pyrimidin (14)*

2.28 g (5 mmol) **5** [f]d löst man unter gelindem Erwärmen in 6 ml Piperidin. Der kurzzeitig ausgeschiedene Feststoff geht wieder in Lösung. Nach 2 h entfernt man das Piperidin, versetzt mit einigen ml Ethanol und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Ethanol um. Ausbeute: 0.96 g (61%). Farblose Nadeln. Schmp. 186.5—188 °C.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (315.4). Ber. C 79.97 H 6.71 N 13.32.

Gef. C 80.51 H 7.16 N 13.73.

UV:  $\lambda_{\max}$  nm (lg  $\epsilon$ ) = 250 (4.65), 325 (3.63).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ext. Stand.):  $\delta$  (ppm) = 2.00 (m, 6 H),  $\beta$ -,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> Piperidin), 3.07 (m, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> Piperidin), 7.10 (s, H<sup>5</sup>); 7.78 (m), 8.42 (m), 8.86 (m), (arom. H).

**14** bildet in Eisessig bei Zugabe von HClO<sub>4</sub> ein stabiles Perchlorat. [Farblose Nadeln, Schmp. 244 °C (Zers.).].

*N-Benzyl-piperidin (15)*

Das nach dem Absaugen des Rohproduktes **14** verbleibende ethanolische Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 2 *n* NaOH alkalisiert und mit Ether extrahiert. Nach Verdampfen des Ethers wird mit 1 *n* HCl versetzt und von etwas **14** abfiltriert. Das Filtrat wird erneut alkalisch gestellt und ausgeethert. Nach Verdampfen des Ethers bleiben 0.2 g (23%) **15** als gelbliches Öl.

Zur Charakterisierung löst man einen Teil in Ethanol und versetzt mit einer Pikrinsäurelösung im gleichen Solvens. Das Pikrat scheidet sich in Form gelber Prismen ab.

Schmp. 180—181.5 °C (MeOH); Schmp. Lit. 178—179 °C [18].

*1-Benzyl-6-(dicyanmethyliden)-2,4-diphenyl-pyrimidin (16)*

Zu 0.96 g (2 mmol) **5[a]d** in 30 ml Ethanol gibt man 0.26 g (4 mmol) Malodinitril und 0.4 g (4 mmol) Triethylamin. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur, saugt den ausgefallenen Feststoff ab und kristallisiert aus Chloroform/Ethanol um. Ausbeute: 1.3 g (87%). Gelbe Stäbchen, Schmp. 211—213 °C.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (386.5). Ber. C 80.81, H 4.69. Gef. C 80.30, H 4.64.

IR (cm<sup>-1</sup>): 2 200, C≡N.

MS (70 eV): m/z = 386 (M<sup>+</sup>).

*Thermolyse von 1-Cyclohexyl-2,4-diphenyl-6-methylthio-pyrimidinium-methylsulfat (5[a]c), Bildung von Cyclohexen*

1.88 g (4 mmol) **5[a]c**, mit 2 g wasserfreiem Kaliumcarbonat innig gemischt, erhitzt man in der Thermolyseapparatur bei Normaldruck langsam auf 180—190 °C. Das bei 78 °C destillierende Cyclohexen sammelt sich in der Kühlfalle. Ausbeute: 0.25 g (75%).

IR: Identisches Bandenbild mit authentischer Probe.

*1-Amino-2,4-diphenyl-pyrimidin-6-thion (17)*

Zu 2.8 g (10 mmol) **1** in 20 ml Eisessig und 20 ml Dioxan fügt man 2.2 ml (Überschuß) an 72%igem Hydrazin und erhitzt unter Rückfluß bis zum Farbwechsel von rot nach gelbbraun (etwa 30 min). Das nach dem Abkühlen abgeschiedene Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.25 g (81%). Gelbe Nadeln, Schmp. 200—202 °C.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S (279.4). Ber. C 68.79 H 4.69 N 15.04.

Gef. C 68.31 H 4.55 N 15.34.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3 110 (w), 3 200 (m), N—H.

UV: λ<sub>max</sub> nm (lg ε) = 250 (4.24 Sch.), 285 (4.47), 368 (3.93).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 6.68 (s, NH<sub>2</sub>), 7.40 (m, 6H), 7.90 (m, 5H).

*3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (18)*

Man tropft in eine Lösung von 1.4 g (5 mmol) **1** in 15 ml Dioxan und 10 ml Ethanol bei Raumtemperatur 3 ml (Überschuß) 25%iges Hydrazin unter Rühren, wobei die rote Farbe rasch verschwindet (die Verwendung von 72%igem Hydrazin führt zum gleichen Ergebnis). Man verdünnt mit 30 ml Wasser und saugt ab. Ausbeute: 1.1 g. Durch Umkristallisation aus Benzol erhält man 0.8 g (73%) **18**. Farblose Nadeln, Schmp. 193—194.5 °C, Schmp. Lit. 192 °C [20].

IR (cm<sup>-1</sup>): 3 000 (m, breit), N—H.

MS (70 eV/95 °C): m/z (%) = 221 (63, M<sup>+</sup>), 118 (100, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN).

*1-Arylmethylidenamino-pyrimidin-6-thione 19 a, b*

Die Mischung aus 2.79 g (10 mmol) **17**, 10 mmol Aldehyd und 0.15 g konz. HCl in 50 ml Eisessig erwärmt man 1 h auf 85 °C. Das nach dem Abkühlen und kurzzeitigem Stehen ausgeschiedene Produkt saugt man ab, engt die Lösung im Vakuum ein, neutralisiert mit verd. NaOH, wobei weiteres Produkt erhalten wird. Die vereinigten Feststoffe rekristallisiert man aus dem angegebenen Lösungsmittel.

*1-Benzylidenamino-2,4-diphenyl-pyrimidin-6-thion (19 a)*

Ausbeute: 2.83 g (77%). Gelbe Rhomben (Ethanol); Schmp. 159—162 °C (Zers.).

$C_{23}H_{17}N_3S$  (367.5). Ber. C 75.18 H 4.66 N 11.43.  
Gef. C 75.29 H 4.78 N 12.19.

*1-(4-Methoxy-benzylidenamino)-2,4-diphenyl-pyrimidin-6-thion (19 b)*

Ausbeute: 2.65 g (67%). Gelbe Stäbchen ( $CH_3CN$ ); Schmp. 163—166 °C (Zers.).

$C_{24}H_{19}N_3OS$  (397.5). Ber. C 72.52 H 4.82 N 10.57.  
Gef. C 72.29 H 4.65 N 10.19.

*Thermolyse von 1-Arylmethylidenamino-2,4-diphenyl-pyrimidin-6-thionen 19 a, b zu den Nitrilen 20 a, b*

3 mmol **19** werden in der zur Thermolyse von **5** verwendeten Apparatur bei 0.1—1 Torr (13.3—133 Pa) 30 min auf 160 °C (**a**) bzw. 170 °C (**b**) erhitzt und die abdestillierenden Nitrile **20** in der Kühlfalle gesammelt.

**20 a**: Farblose Flüssigkeit, Ausbeute: 0.21 g (65%).

$n_D^{20}$  1.5280,  $n_D^{20}$  Lit. 1.5289 [28].

**20 b**: Farblose Kristalle, Ausbeute: 0.33 g (83%).

Schmp. 57—58.5 °C, Schmp. Lit. 59 °C [29].

*Bis(2,4-diphenyl-pyrimid-6-yl)disulfid (21)*

Der bei der Darstellung der Nitrile anfallende Thermolyserückstand wird mit warmem Eisessig digeriert und der verbleibende Feststoff aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.2 g (25%). Farblose Stäbchen, Schmp. 251—252 °C.

$C_{32}H_{22}N_4S_2$  (526.7). Ber. C 72.92 H 4.21 N 10.64 S 12.18.  
Gef. C 73.21 H 4.20 N 9.94 S 12.41.

MS (15 eV, 90 °C):  $m/z$  (%) = 526 (48,  $M^+$ ), 264 (48,  $M/2^+ + H$ ), 231 (34,  $M/2^+ - S$ ), 160 (30,  $M/2^+ - C_6H_5CN$ ), 128 (100,  $M/2^+ - C_6H_5CN - S$ ), 104 (87,  $C_6H_5CNH^+$ ).

*1-Benzylidenamino-6-methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidinium-methylsulfat (22)*

1.56 g (4.2 mmol) **19 a** erhitzt man mit 0.75 g (5.9 mmol) Dimethylsulfat in 20 ml absol. Benzol 1 h zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen saugt man ab, wäscht mit Benzol und Ether und kristallisiert aus Ethanol/Ether 1 : 2 um.

Ausbeute: 1.76 g (85%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 172—174 °C (Zers.).

$C_{25}H_{23}N_3O_4S_2$  (493.6). Ber. C 60.83 H 4.70 N 8.51.  
Gef. C 60.15 H 4.64 N 8.57.

*Thermolyse von 22 zu Benzonitril (20 a) und 2,4-Diphenyl-6-methylthio-pyrimidin (8)*

0.98 g (2 mmol) **22** und 0.35 g wasserfreies Kaliumcarbonat werden innig miteinander verrieben und 40 min auf 180 °C bei 1 Torr (133 Pa) erhitzt. Neben Benzonitril **20 a** entweichen Methylmercaptan und Ammoniak, die sich in der Kühlfalle sammeln und **20 a** verunreinigen. Rohausbeute: 0.20 g,  $n_D^{20}$  1.5240.

Aus dem Thermolyserückstand isoliert man durch Waschen mit Wasser und Anreiben mit Ethanol 0.40 g (72%) **8**, Schmp. 75—76 °C.

*2,4,6-Triphenyl-[1,3,4]-thiadiazol[3,2—c]pyrimidinium-chlorid (23)*

1.4 g (5 mmol) **17** werden als Suspension in 10 ml absol. Benzol und 5 ml absol. Pyridin mit 1.5 g (10.1 mmol) Benzoylchlorid in 20 ml Benzol bei 10 °C tropfenweise versetzt, dann 10 h bei 60 °C und nach 12 h Stehen 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der Feststoff abgesaugt und aus Ethanol/Ether umgelöst. Ausbeute: 1.2 g (60%). Blaßgelbe Prismen, Schmp. 283—290 °C (Zers.).

$C_{23}H_{16}ClN_3S$  (401.9). Ber. C 68.73 H 4.01 N 10.46.  
Gef. C 68.38 H 4.00 N 9.57.

IR (Nujol),  $cm^{-1}$ : 1 530 (m), 1 585 (m).

UV:  $\lambda_{max}$  nm ( $lg \epsilon$ ) = 256 (4.20), 292 (4.33), 345 (4.46).

*1-Amino-6-methylthio-2,4-diphenyl-pyrimidinium-methylsulfat (24 a)*

1.4 g (5 mmol) **17** werden mit 2.5 g (20 mmol) Dimethylsulfat in 20 ml absol. Toluol 1 h refluxiert. Das ausgefallene Produkt wird abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.8 g (89%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 204—208 °C (Zers.).

$C_{18}H_{19}N_3O_4S_2$  (405.5). Ber. C 53.32 H 4.72 N 10.36.  
Gef. C 53.36 H 4.74 N 10.63.

IR ( $cm^{-1}$ ): 3 110 (m), 3 240 (m), N—H.

UV:  $\lambda_{max}$  nm ( $lg \epsilon$ ) = 228 (3.95), 290 (4.30), 337 (4.21).

$^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , extern. Stand.):  $\delta$  (ppm) = 3.16 (s,  $SCH_3$ ), 3.64 (s,  $OCH_3$ ), 7.35 (s,  $NH_2$ ); 7.86 (m), 8.25 (m), 8.62 (m), (H arom.); 8.40 (s,  $H^5$ ).

*1-Amino-6-ethylthio-2,4-diphenyl-pyrimidinium-tetrafluoroborat (24 b)*

Zur Suspension von 1.4 g (5 mmol) **17** in 20 ml absol. Methylenchlorid gibt man 1.0 g (5.3 mmol) Triethylxonium-tetrafluoroborat und läßt über Nacht stehen. Man vervollständigt die Feststoffabscheidung durch Zusatz von 15 ml absol. Ether, saugt ab und kristallisiert aus Eisessig um. Zur Analyse trocknet man 1 h im Vakuum bei 110 °C über NaOH. Ausbeute: 1.73 g (88%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. ab 208 °C (Zers.).

$C_{18}H_{18}BF_4N_3S$  (395.3). Ber. C 54.70 H 4.59 N 10.63.  
Gef. C 55.00 H 4.54 N 10.71.

IR ( $cm^{-1}$ ): 1 050 (s, F—B—F), 3 240 (w), 3 310 (w, N—H).

UV:  $\lambda_{max}$  nm ( $lg \epsilon$ ) = 227 (4.06 Sch.), 288 (4.39), 340 (4.30).

$^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , extern. Stand.):  $\delta$  (ppm) = 1.70 (t,  $CH_3$ ), 3.74 (q,  $SCH_2$ ,  $J = 8$  Hz), 7.32 (s,  $NH_2$ ); 7.86 (m), 8.25 (m), 8.59 (m), (H arom.); 8.41 (s,  $H^5$ ).

**Literatur**

- [1] *Katritzky AR* (1980) *Tetrahedron Lett* 36: 679
- [2] *Katritzky AR, Marson CM* (1984) *Angew Chem* 96: 403
- [3] *Lorenzo A, Molina P, Vilaplana MJ* (1980) *Synthesis* 1980: 853
- [4] *Fresneda PM, Molina P* (1981) *Synthesis* 1981: 222
- [5] *Fresneda PM, Lidon MJ, Molina P, Vilaplana MJ* (1981) *Synthesis* 1981: 711
- [6] *Molina P, Alajarin M, Ferao A, Fresneda PM, Vilaplana MJ* (1982) *Synthesis* 1982: 472
- [7] *El-Kholy E, Rafla FK, Mishrikey MM* (1970) *J Chem Soc [C]* 1970: 1578
- [8] *Schroth W* (1981) *Wiss Z Univ Halle* 30 (4): 29 (Übersicht)
- [9] Vgl *Schroth W, Spitzner R, Koch B, Freitag S, Mielke D* (1982) *Tetrahedron* 38: 937
- [10] *Schroth W, Dill G, Dung NK, Khoi NM, Binh P, Waskiewicz H-J, Hildebrandt A* (1974) *Z Chem* 14: 52
- [11] *Van der Plas HC* (1978) *Acc Chem Res* 11: 462
- [12] *Katritzky AR, Gruntz U, Mongelli N, Rezende MC* (1979) *J Chem Soc Perkin Trans 1* 1979: 1953
- [13] *Katritzky AR, Musumarra G* (1984) *Chem Soc Rev* 13: 47
- [14] *Brown EL, Campbell N* (1937) *J Chem Soc* 1937: 1699
- [15] *Kosolapoff GM, Maier L* (1976) *Organic phosphorus compounds*, vol 7. Wiley, New York, p 23
- [16] lc [15], p 184
- [17] *Katritzky AR, Bapat JB, Blade RJ, Leddy BP, Nie PL, Ramsden CA, Thind SS* (1979) *J Chem Soc Perkin Trans 1* 1979: 418
- [18] *King TJ* (1951) *J Chem Soc* 1951: 898
- [19] *Molina P, Lorenzo A* (1983) *Tetrahedron Lett* 24: 5805
- [20] *Pinner A* (1887) *Liebigs Ann Chem* 297: 221
- [21] *Molina P, Soler A, Vilaplana MJ* (1978) *Ann Quim* 74: 1544; *Molina P, Soler A, Vilaplana MJ* (1979) *Chem Abstr* 91: 74427v
- [22] *Molina P, Arques A, Vilaplana MJ, Zamora A* (1982) *Synthesis* 1982: 870
- [23] *Molina P, Alajarin M, Fresneda PM, Lidon MJ, Vilaplana MJ* (1982) *Synthesis* 1982: 598
- [24] *Katritzky AR, Eweiss NF, Nie PL* (1979) *J Chem Soc Perkin Trans 1* 1979: 433
- [25] *Vogel AI* (1948) *J Chem Soc* 1948: 1813
- [26] *Kröhnke F, Meyer-Delius M* (1951) *Chem Ber* 84: 411
- [27] *Meisters A, Swan JM* (1965) *Austr J Chem* 18: 163
- [28] *Reinders W, Ringer WE* (1899) *Rec Trav Chim Pays-Bas* 18: 326
- [29] *Jeffery GH, Vogel AI* (1948) *J Chem Soc* 1948: 674, 683