

3, 4-Dihydro-2 (1 H)-pyrimidinthion-derivate durch  
Mehrkomponentenreaktionen

Richard Neidlein und Hans Günter Hege

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 14 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Einfache 3, 4-Dihydro-2 (1 H)-pyrimidinthion-derivate<sup>1)2)</sup> sind bereits seit längerer Zeit bekannt und entweder aus Schwefelkohlenstoff, Keton und Ammoniak<sup>3)</sup> oder ungesättigten Ketonen wie Mesityloxid und Thioharnstoff<sup>2)</sup> zugänglich.

Werden Ketone, beispielsweise Aceton oder Cyclopentanon, N,N-disubstituierte Hydrazine und Trimethyl-silyl-isothiocyanat<sup>4)</sup> in überschüssigem Keton als Lösungsmittel miteinander zur Reaktion gebracht, so konnten neben Hexamethyl-disiloxan Diaryl-amino-substituierte 3, 4-Dihydro-2 (1 H)-pyrimidinthione der Struktur 4 isoliert werden.

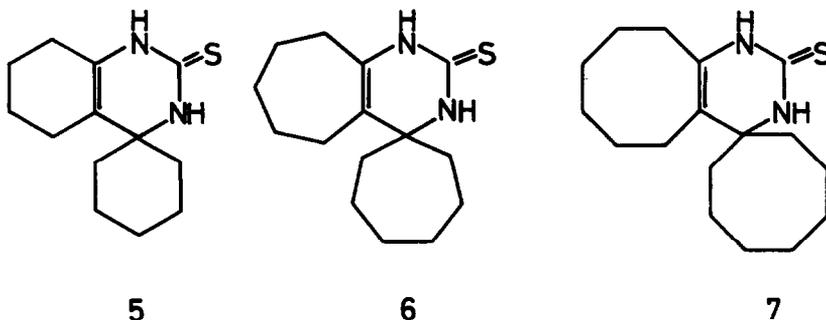
Das viergliedrige cyclische Keton Cyclobutanon als Carbonylkomponente führte mit den anderen Reaktanten nicht zu analogen Derivaten; trotz Variation der Versuchsbedingungen konnte weder Cyclobutanon-N,N-diphenylhydrazoniumrhodanid noch freies Cyclobutanon N,N-diphenylhydrazon isoliert werden. Interessanterweise konnte hingegen in geringen Mengen 1, 1-Diphenylthiosemicarbazid nachgewiesen werden.

Es wird sicherlich nach Spaltung des Trimethyl-silyl-isothiocyanats durch Wasser im Reaktionsgeschehen anschließend aus dem Hydrazon Hydrazoniumrhodanid gebildet, welches mit weiterem Keton zum 3, 4-Dihydro-2 (1 H)-pyrimidinthion-abkömmling cyclisiert.<sup>5)</sup>

4a wurde mit  $\text{CH}_3\text{J}$  am Schwefelatom methyliert<sup>6)</sup> und als jodwasserstoffsäures Salz (Ausbeute: 70%; Schmp.  $135^\circ$  -Zers.) isoliert; sein IR-Spektrum zeigte eine sehr breite Bande mit mehreren kleinen Aufspaltungen im Gebiet zwischen 2800 und 3200 /cm, wie es für Ammoniumsalze typisch ist.



Werden hingegen Cyclohexanon, Cycloheptanon oder Cyclooctanon als Carbonylkomponenten mit N,N-Diphenyl-hydrazin und Trimethylsilyl-isothiocyanat denselben Reaktionsbedingungen unterworfen, so kam es unter Spaltung der N-N-Bindung des N,N-Diphenyl-hydrazins zur Bildung von 2-Thioxo-2,3,5,6,7,8-hexahydro-benzopyrimidin-4(1H)-spiro-cyclohexan (5), zu 2-Thioxo-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-cyclohepta-pyrimidin-4-spiro-cycloheptan (6) und zu 2-Thioxo-2,3,5,6,7,8,9,10-octahydro-cyclo-octapyrimidin-4(1H)-spiro-cyclooctan (7).



NMR-, IR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen bestätigten die Strukturen von 4a und 4b sowie von 5, 6, 7. Im Massenspektrum von 5 trat der Peak des Molekülions entsprechend der Struktur bei  $m/e$  236 auf; ein intensiver Peak lag bei  $m/e$  203 ( $M - 33$ ) vor, der sicherlich durch radikalische Abspaltung eines SH-Restes entstanden war.

Über weitere Reaktionen sowie die eingehende Interpretation der Spektren werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

Herrn Dr. U. I. Zahorszky, Institut für Organische Chemie danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und dem Verband der Chemischen Industrie -Fonds der Chemie- für die Förderung der Untersuchungen.

Literatur

- 1) R. A. Mathes, F. D. Stewart und F. Swedish, J. Amer. chem. Soc. 70, 1452 (1948).
- 2) J. Willems und A. Vandenberghe, Ind. chim. belge, Suppl. 2, 476 (1959).
- 3) T. Takeshima, T. Imamoto, M. Yokoyama, K. Yamamoto und M. Akano, J. Org. Chem. 33, 8279 (1968)
- 4) G. S. Forbes und H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 62, 761 (1940).
- 5) J. Burckhardt, Chem. Ber. 103, 1589 (1970)
- 6) B. H. Chase und J. Walker, J. chem. Soc. 4443, (1955).