

IR: 3067, 2994, 2959, 1302, 1040, 1014, 970, 897, 889, 881, 783, 766, 754 cm⁻¹.

UV: kein Maximum oberhalb 210 nm.

NMR [5]: $\tau = 7,47$ (2H); 7,80–8,20 (8H) in CDCl₃ (100 MHz). Massenspektrum [5]: M⁺ = 118 (Basisspitze), daneben die leicht deutbaren Spitzen m/e = 116, 103, 91, 78, 65, 51, 39 und 27, sowie m/e = 57,5.

Die Pentacyclen (6b) und (7) sind thermisch sehr stabil. Beim Erhitzen z.B. von (6b) ohne Lösungsmittel oder in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (300 °C, 1 Std.) wird weder Isomerisierung zu (5b) noch Addition analog dem Quadricyclen [6] oder Oxaquadricyclen [7] beobachtet. Erhitzen von (7) in Perchlorbutadien auf 300 °C (50 min) reicht zur Valenzisomerisierung nicht aus.

Eingegangen am 19. Dezember 1966 [Z 406]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach

Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
3, Place du Château, Lausanne (Schweiz)

Dipl.-Chem. D. Hunkler

Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1965, 3819.

[2] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G.v. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965); H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus, G. v. Veh u. U. Scheidegger, Tetrahedron Letters 1966, 1681; P. K. Freeman, D. G. Kuper u. V. N.M. Rao, ibid. 1965, 3301.

[3] Die Darstellung von (6a) auf entsprechende Weise wurde kürzlich von C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, E. Wenkert, W. E. Streth u. S. W. Doneley, Chem. Commun. 1966, 419, beschrieben.

[4] Hg-Hochdruckbrenner Q 81; 4 × 10⁻² m; 10 Std.; Vycorfilter; -30 bzw. 20 °C.

[5] Für die Aufnahme einiger NMR- und Massenspektren danken wir Dr. H. Friebolin, Dr. U. Scheidegger und Dr. H. Achenbach.

[6] C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 4273 (1966).

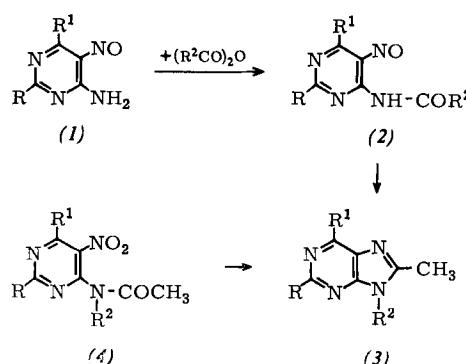
[7] H. Prinzbach, Chimia, im Druck; H. Prinzbach, M. Arguëlls u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

Ein neuer milder Purinringschluß [1]

Von F. E. Kempter, H. Rokos und W. Pfleiderer [*]

Die meisten Purine werden nach einer modifizierten Traubenschen Synthese [2] durch Cyclisierung von 4,5-Diaminopyrimidinen dargestellt. Da im ersten Schritt stets die 5-Aminogruppe reagiert, erfordert der Ringschluß mit der wenig nucleophilen 4-Aminogruppe im allgemeinen sehr energische Bedingungen.

Wir haben nun gefunden, daß sich dieser Imidazolringschluß unter weit milderen Bedingungen erreichen läßt, wenn man 4-Acylamino-5-aminopyrimidine anstrebt; Ausgangsstoffe sind 4-Amino-5-nitroso- (1) oder 4-Amino-5-nitropyrimidine. Führt man die Acylierung mit Anhydriden unter-



halb 120 °C und bei kurzen Reaktionszeiten durch, so können in guten Ausbeuten 4-Acylamino-5-nitroso-Derivate (2) erhalten werden, ohne daß es zur Umlagerung [3] zu Cyanostriazinen kommt.

Die katalytische Reduktion der 4-Acylamino-5-nitrosopyrimidine (2) an Raney-Nickel oder Pt liefert zunächst die 5-Amino-Derivate, die jedoch sehr instabil sind und sich schon

	R	R ¹	Anhydrid	T (°C)	t (min)
(1a)	NH ₂	OCH ₃	Ac ₂ O (C ₆ H ₅ CO) ₂ O/DMF	90 120	10 20
			AcOCHO (ClCH ₂ CO) ₂ O	40 60	5 10
(1b)	CH ₃ S	NH ₂	Ac ₂ O	120	10
(1c)	(CH ₃) ₂ N	NH ₂	Ac ₂ O	90	8
(1d)	NH ₂	NH ₂	Ac ₂ O	60	5
(1e)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	Ac ₂ O/Pyridin	110	5
			Ac ₂ O	100	1

	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)
(2a)	NH ₂	OCH ₃	CH ₃	220 (Z.)	66
(2b)	NH ₂	OCH ₃	C ₆ H ₅	211–213 (Z.)	50
(2c)	NH ₂	OCH ₃	H	ab 190 (Z.)	63
(2d)	NH ₂	OCH ₃	CH ₂ Cl	140 (Z.)	57
(2e)	CH ₃ S	NH ₂	CH ₃	184–185	56
(2f)	CH ₃ S	AcNH	CH ₃	161–162	14
(2g)	(CH ₃) ₂ N	AcNH	CH ₃	205–206	70
(2h)	NH ₂	AcNH	CH ₃	200	87
(2i)	AcNH	AcNH	CH ₃	217–218	20
(2k)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	CH ₃	183	95

bei Zimmertemperatur unter nucleophilem Angriff der 5-Aminogruppe an der 4-Acylaminogruppe zum Purin-Derivat (3) stabilisieren. Durch Hydrierung an Pd/C läßt sich aus (2), R = NH₂, R¹ = OCH₂C₆H₅, R² = CH₃, unter gleichzeitiger Entbenzylierung 8-Methylguanin (3b) erhalten.

	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3a)	NH ₂	OCH ₃	H	245–248 (Z.)	33
(3b)	NH ₂	OH	H	>360	56
(3c)	CH ₃ S	NH ₂	H	285–290	30
(3d)	NH ₂	AcNH	H	204	40
(3e)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	H	125	62
(3f)	H	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	132	32
(3g)	(CH ₃) ₂ N	H	H	245–249	11
(4a)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	H	160–161	71
(4b)	(CH ₃) ₂ N	OH	H	273–275 (Z.)	21
(4c)	H	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	100–101	77
(4d)	(CH ₃) ₂ N	H	H	168	84
(4e)	OCH ₃	NH ₂	H	185–190	62

Wählt man 4-Amino-5-nitropyrimidine als Ausgangsstoffe, so erfordert die Acylierung weit drastischere Bedingungen: (4d) und (4e) wurden nach kurzem, (4a) bis (4c) jedoch erst nach mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid unter Rückfluß in guten Ausbeuten erhalten. Die katalytischen Reduktionen verlaufen analog zu denen der 5-Nitroso-Derivate und lassen aus (4a), (4c) und (4d) bei Zimmertemperatur die Purine (3e) bis (3g) entstehen.

Eingegangen am 16. Januar 1967 [Z 426a]

[*] Dipl.-Chem. F. E. Kempter, Dipl.-Chem. H. Rokos und Prof. Dr. W. Pfleiderer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
7 Stuttgart, Azenbergstr. 14/16

[1] Vorgetragen auf dem 1. Deutschen Symposium über Heterocyclische Chemie vom 5. bis 7. Oktober 1966 in Stuttgart.

[2] Zusammenfassung: J. H. Lister, Rev. pure appl. Chem. 11, 178 (1961).

[3] E. C. Taylor, C. W. Jefford u. C. C. Cheng, J. Amer. chem. Soc. 83, 1261 (1961); E. C. Taylor u. C. W. Jefford, ibid. 84, 3744 (1962).