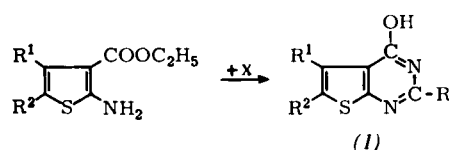


Neue 4-Hydroxythieno-pyrimidine

Von W. Ried und R. Gießel^[*]

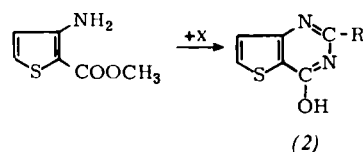
4-Hydroxythieno-pyrimidine sind bisher nur wenig bekannt und nur auf relativ komplizierten Wegen zugänglich^[1]. Wir fanden, daß sich aus 2-Aminothiophen-3-carbonsäureester^[2] und 3-Aminothiophen-2-carbonsäureester^[3] durch Umsetzung mit Nitrilen oder deren Abkömmlingen wie Imidsäureestern, Amidinen, Amidoximen und Säureamiden zum Teil mit guten Ausbeuten die meist als farblose Nadeln kristallisierenden 4-Hydroxythieno-pyrimidine erhalten lassen.

Aus 2-Aminothiophen-3-carbonsäureester entstehen 4-Hydroxythieno[2,3-*d*]pyrimidine (1).



| R | R ¹ | R ² | (1), Fp (°C) | (1), Ausb. (%) | X | Bedingungen |
|--|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------|--|---------------------------------------|
| C ₆ H ₅ | H | C ₂ H ₅ | 214 | 25 | C ₆ H ₅ -C(NH)OC ₂ H ₅ | 14 Std./160 °C |
| Cl ₃ C | CH ₃ | CH ₃ | 248 | 40 | Cl ₃ C-C(NH)OCH ₃ | 2 Std./130 °C |
| Cl ₃ C | H | C ₂ H ₅ | 220 | 50 | Cl ₃ C-CN | 8 Std./50 °C |
| C ₆ H ₅ -CH ₂ | -(CH ₂) ₄ - | | 260 | 30 | C ₆ H ₅ -CH ₂ -CN | 15 Std./AlCl ₃ /Siedetemp. |
| H | H | C ₆ H ₅ | 260 | 95 | H ₂ N-CHO | 15 Std./Siedetemp. |

Aus 3-Aminothiophen-2-carbonsäureester erhält man 4-Hydroxythieno[3,2-*d*]pyrimidine (2).



| R | (2) Fp (°C) | (2) Ausb. (%) | X | Bedingungen |
|--|----------------|---------------------|---|--------------------|
| <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ | 276 | 45 | <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -C(NH)OC ₂ H ₅ | 15 Std./160 °C |
| Cl ₃ C | 234 | 90 | Cl ₃ C-C(NH)OCH ₃ | 12 Std./165 °C |
| H | 220 | 50 | H ₂ N-CHO | 12 Std./Siedetemp. |

Entscheidend für das Zustandekommen der Reaktion ist eine ausreichende Basizität des Stickstoffs im Aminothiophen-carbonsäureester gegenüber dem Carbonium-C-Atom der Nitrile bzw. der Nitril-Abkömmlinge. Dieser Zustand wird durch das polare Lösungsmittel Amylalkohol, die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder von konz. Schwefelsäure als Katalysatoren oder durch Umsetzung der Komponenten ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator bei erhöhter Temperatur erreicht. Zwischenstufen ließen sich nicht isolieren.

Darstellung der 4-Hydroxythieno[2,3-*d*]pyrimidine (1):

0,01 mol 2-Aminothiophen-3-carbonsäureester und äquimolare Mengen oder ein geringer Überschuß von Imidsäureester, Nitril oder Formamid werden unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach der Reaktion wird das Gemisch einige Zeit gekühlt (das Produkt kristallisiert oftmals schon in der Hitze aus), in wenig Äther eingetragen, abgesaugt und das Produkt mit Äther gewaschen. Die Substanzen werden unter Zusatz von Aktivkohle aus Alkohol oder Dioxan umkristallisiert.

Darstellung der 4-Hydroxythieno[3,2-*d*]pyrimidine (2):

1,57 g (0,01 mol) 3-Aminothiophen-2-carbonsäuremethylester und ein geringer Überschuß von Imidsäureester oder Formamid werden unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Schon während des Erhitzens beginnt die Kristallisation. Das Gemisch wird kurze Zeit gekühlt, und das Kristallisat wird abgesaugt. Aus dem Filtrat erhält man durch nochmaliges Erhitzen über ein paar Stunden oft eine zweite Fraktion. Das vereinigte Kristallisat wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol oder Dioxan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Eingegangen am 8. März 1967 [Z 672]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. R. Gießel
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7-9

[1] B. R. Baker, J. P. Joseph, R. E. Schaub, F. J. McEvoy u. J. H. Williams, J. org. Chemistry 18, 138 (1953).

[2] K. Gewald, E. Schinke u. H. Böttcher, Chem. Ber. 99, 94 (1966).

[3] Brit. Pat. 837086 (9. Juni 1960), Farbwerke Hoechst; Chem. Abstr. 54, 24798e,f,g (1960); H. Fießelmann, DBP. 1055007 (16. April 1959), Farbwerke Hoechst.

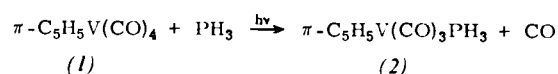
PH₃ — ein neuer Ligand in einem Übergangsmetall-Komplex

Von E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider^[*]

Frühere Versuche hatten ergeben, daß bei der thermischen Umsetzung von PH₃ mit V(CO)₆ unter Wasserstoffabspaltung ausschließlich die zweikernige, zwei PH₂-Brücken enthaltende Komplexverbindung [V(CO)₄PH₂]₂ entsteht^[1]. Uns

gelang nun photochemisch erstmals der Einbau von PH₃ als einzähnigem Liganden in eine Carbonylmetall-Verbindung durch Austausch von CO gegen PH₃.

Wir erhielten Tricarbonyl-cyclopentadienyl-phosphin-vanadin(1), π-C₅H₅V(CO)₃PH₃, bei mehrstündiger UV-Bestrahlung einer Lösung von π-C₅H₅V(CO)₄ in Tetrahydrofuran oder Benzol bei Raumtemperatur unter Phosphinatmosphäre^[**].



In Übereinstimmung mit der niedrigen Symmetrie von (2) treten in *n*-Hexan im ν_{CO}-Bereich drei scharfe IR-Banden bei 1975 (st), 1901 (st) und 1876 (sst) cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) in C₆D₆ zeigt zwei Dubletts bei τ = 5,72 (Int. 5, C₅H₅) mit J_{P-V-C₅H₅} = 1,5 Hz und τ = 6,81 (Int. 3, PH₃) mit J_{P-H} = 324 Hz^[5].

Aus der Lage der ν_{CO}-Frequenzen (Tab. 1) folgt, daß die d_π-d_π-Rückbindung im PH₃-Komplex stärker sein muß als