

# EINE NEUE N-ALKYLIERUNGS REAKTION III.<sup>x/</sup>

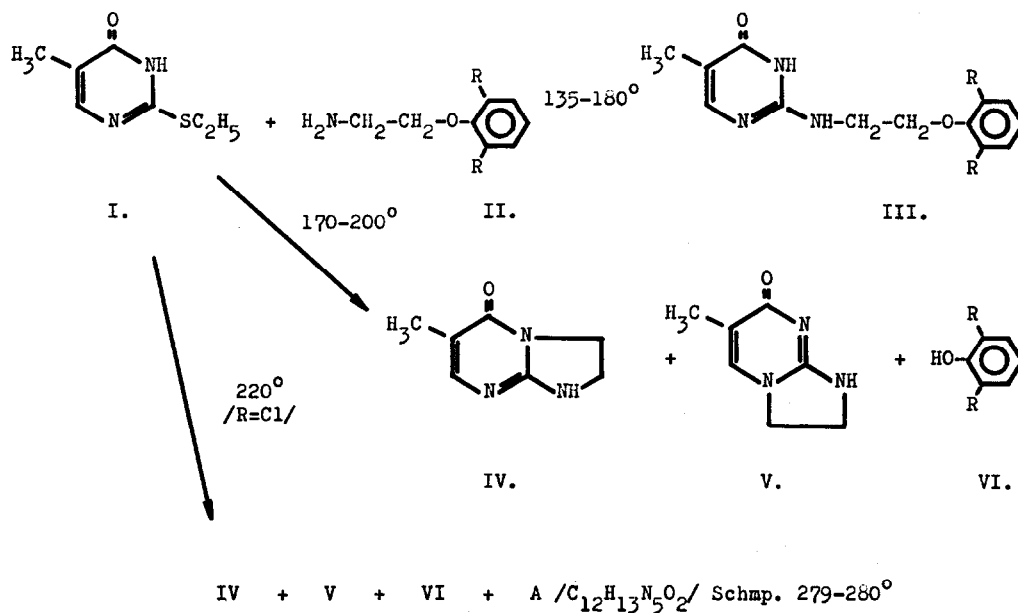
J. Reiter und L. Toldy

Institut für Arzneimittelforschung, Budapest.

Ungarn

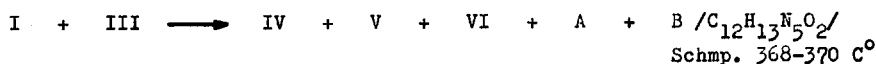
(Received in Germany 27 April 1970; received in UK for publication 18 May 1970)

In unseren früheren Mitteilungen<sup>/1,2/</sup> wurde über die thermische Spaltung von 2- $\omega$ -2,6-Di-R-phenoxy/-äthyl-amino-5-methyl-3H-pyrimidon-4 /III, R=H, CH<sub>3</sub>, Cl/ berichtet, bei der unter dem Austritt von 2,6-Di-R-phenol 2,3-Dihydro-6-methyl-imidazo/1,2-a/pyrimidin-7/1H/-on /IV/ und 2,3-Dihydro-6-methyl-imidazo/1,2-a/pyrimidin-5/1H/-on /V/ entstanden. Die Bildung und thermische Zersetzung von III trat - von der Gruppe R abhängig - bei verschiedenen Temperaturen ein. Im Falle von R=H, CH<sub>3</sub>, bzw. Cl, führte die Reaktion von I mit II bei 180, 170, bzw. 135 C° zu III, während bei um 20-40 C° höheren Temperaturen ein Gemisch von IV, V und VI entstand.



<sup>x/</sup> Aus der Dissertation von J. Reiter

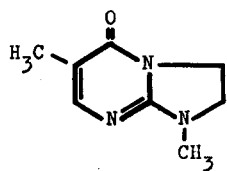
Wurde ein äquimolares Gemisch von I und II  $/R=Cl/$  4 Stunden lang auf  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt, so isolierten wir durch Säulenchromatographie neben IV, V und VI ein weiteres Produkt  $/\text{"A"}/$ , dessen Bruttoformel sich gemäss dem Massenspektrum als  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$  ergab. Wir setzten voraus, dass "A" sich bei der Reaktion des aus dem, durch eine intramolekulare N-Alkylierung aus III entstandenen IV oder V mit einem weiteren Molekül I gebildet hat. Diese Voraussetzung wurde auch von der Tatsache unterstützt, dass beim Erhitzen von III  $/R=Cl/$  zwischen  $150$  und  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nur IV, V und VI isoliert werden konnte, während aus dem äquimolaren Gemisch von III  $/R=Cl/$  und I bei  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  neben IV, V und VI "A" und eine weitere Substanz "B" entstand, welche gemäss dem Massenspektrum ebenfalls die Bruttoformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$  besitzt. Letztere Verbindung entstand vermutlich auf demselben Wege, als "A", aber aus dem anderen Imidazo-pyrimidin  $/\text{IV oder V}/$ .



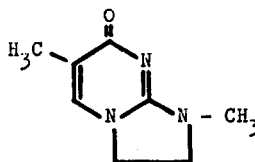
Im NMR-Spektrum von "A" erscheinen 3 Singulette bei  $\delta = 2,05$ ;  $4,35$ ; und  $7,65$  ppm, deren Intensität im Verhältnis von  $3:2:1$  steht. Dieses Spektrum lässt für "A" die Strukturen IX oder X zu, da bei  $\delta = 2,05$  ppm die beiden Methyl-Gruppen, bei  $\delta = 4,35$  ppm die vier äquivalenten Protonen des Dihydro-imidazolringes, und bei  $\delta = 7,65$  ppm die beiden Protonen des Pyrimidons erscheinen. Das NMR-Spektrum der mit "A" vermutlich isomeren, und mit einer der beiden Strukturen IX und X dargestellten Verbindung "B" konnte leider wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht ausgewertet werden.

Weder "A", noch "B" konnte acetyliert werden, was mit den vorausgesetzten Strukturen IX, bzw. X im Einklang ist.

Das UV-Spektrum von "A"  $/\lambda_{\text{max}} = 245\text{ nm } \epsilon = 15\,200/$ ,  $304\text{ nm } \epsilon = 18\,150/$ ;  $\lambda_{\text{min}} = 223\text{ nm } \epsilon = 8\,570/$ ,  $256\text{ nm } \epsilon = 8\,200/$  / entspricht dem von VII<sup>2/</sup>, auf Grund dessen der Verbindung die Struktur X zugeordnet werden konnte, womit die hohe Karbonylfrequenz bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum gut zu erklären war.



VII.

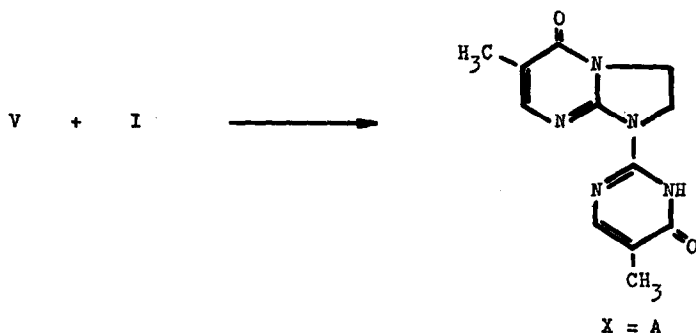
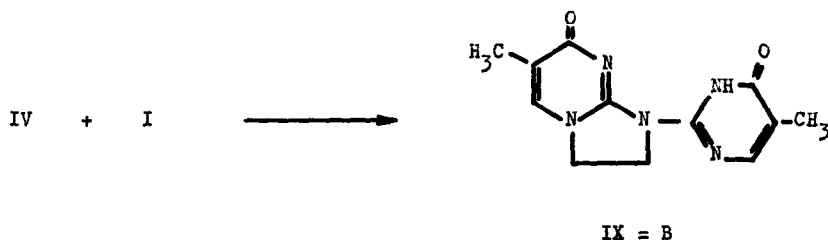


VIII.

Das UV-Spektrum von "B"  $/\lambda_{\text{max}} = 225\text{ nm } \epsilon = 21\,680/$ ,  $235\text{ nm } \epsilon = 21\,080/$  Schulter,  $277\text{ nm } \epsilon = 14\,800/$  und  $304\text{ nm } \epsilon = 9\,500/$  Schulter;  $\lambda_{\text{min}} = 265\text{ nm } \epsilon = 14\,400/$

entsprach weder dem von VII, noch dem von VIII<sup>/2/</sup>, und kann vielmehr als die Überlagerung von diesen beiden aufgefasst werden. Diese Tatsache kann mit der Strukturformel IX, wo beide Chromophor-Systeme vorhanden sind, gedeutet werden. Mit dieser Struktur steht übrigens auch die Frequenz der Dublett-Karbonylbande bei 1660 und 1685  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum im Einklang.

Um obenstehendes zu unterstützen, wurde durch die Reaktion von IV, bzw. V mit I, IX, bzw. X synthetisiert, welche - unserer Erwartung entsprechend - mit "B" und "A" identisch waren.



Wir möchten Herrn Dr. P. Sohár für die IR- und NMR-, Herrn J. Lipták für die UV- und Herrn Dr. J. Tamás /Laboratorium für Strukturchemische Untersuchungen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften/ für die MS-Aufnahmen und die wertvolle Hilfe bei der Auswertung, Dank sagen.

#### Literatur

1. J. Reiter, P. Sohár, L. Toldy, Tetrahedron Letters, I. Teil /im Druck/.
2. J. Reiter, P. Sohár, J. Lipták, L. Toldy, Tetrahedron Letters, II. Teil /im Druck/.