

Amino-thieno[2,3-c]pyrazole und Amino-thieno[2,3-b]pyrrole**K. Gewald, S. Rennert, R. Schindler und H. Schäfer**

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität

Eingegangen am 24. Oktober 1994 bzw. 28. Februar 1995

Amino-thieno[2,3-c]pyrazoles and Amino-thieno[2,3-b]pyrroles

Abstract. The synthesis of thieno[2,3-c]pyrazoles and thieno[2,3-b]pyrroles is described. From the dithioliumsalt (**1**) and potassium hydroxide the potassium-(2,2-dicyano-1-methylthio-ethen-1-yl)-thiolate (**2**) is formed. This reacts with hydrazine hydrate to form the 3-amino-5-thioxo-pyrazol-4-carbonitrile (**3**). S-Alkylation with α -chlorocarbonyl compounds yielding (**6a–c**) leads via Thorpe-Ziegler-cyclization to 3,4-diamino-thieno[2,3-c]pyrazoles (**9**) if the position 1 is alkylated (**8**). Acetyl acetone yields 2-mercapto-pyrazolo[1,5-a]pyrimidine (**5**). After S-alkylation (**10a–d**) are immediately cyclized to thieno [2',3':3,4]pyrazolo[1,5-a]pyrimidine (**11a–d**). The

ketone (**6a**) can be cyclized to the pyrazolo [5,1-b]thiazole (**12**). **3** reacts with oxalyl chloride to form the 2,3-dioxo-6-thioxo-imidazo[1,2-b]pyrazole (**13**) of which S-phenacyl derivative (**14**) because the NH-proton cannot be cyclized. The 5-amino-3,4-dicyano-pyrrol-2-thiolate (**16**) shows the analogous behaviour. The S-alkylation is followed by cyclization, and 3,5-diamino-thieno[2,3-b]pyrroles (**18a–b**) arise. Reaction of 5-amino-2-alkylthio-pyrrol-3,5-dicarbonitrile (**17**) with acetyl acetone provides pyrrolo[1,2-a]pyrimidine (**20a–c**) which can be cyclized to form thieno[3',2':4,6]pyrimidines (**21a–c**) very easily.

Die Thorpe-Ziegler-Cyclisierung läßt sich zur Herstellung von aminsustituierten Heteroaromaten benutzen [1]. Die Voraussetzung dafür ist z.B. der Zugang zu 2-Cyan-en-thiolen bzw. der tautomeren Thione. Ein solcher Weg zu Pyrazol- und Pyrrolverbindungen wird von uns im folgenden beschrieben. Die Cyclisierung zum heterokondensierten Aminothiophen, der zweite Schritt der Synthese, ist aber nur möglich, wenn kein NH-acides Pyrazol oder Pyrrol mehr vorliegt.

Kalium-(2,2-dicyano-1-methylthio-ethen-1-yl)-thiolat **2** ist bekannt. Es ist in reiner Form verhältnismäßig aufwendig zu erhalten [2]. Seine Reindarstellung auf dem einfachen Weg über Schwefelkohlenstoff und Malononitril nach Gompper ist nicht möglich [3]. Trotzdem wurde dieses einfache Verfahren zur Darstellung von 3-Aminothiophenen [4–9] aus **2**, die sich gut reinigen lassen, benutzt.

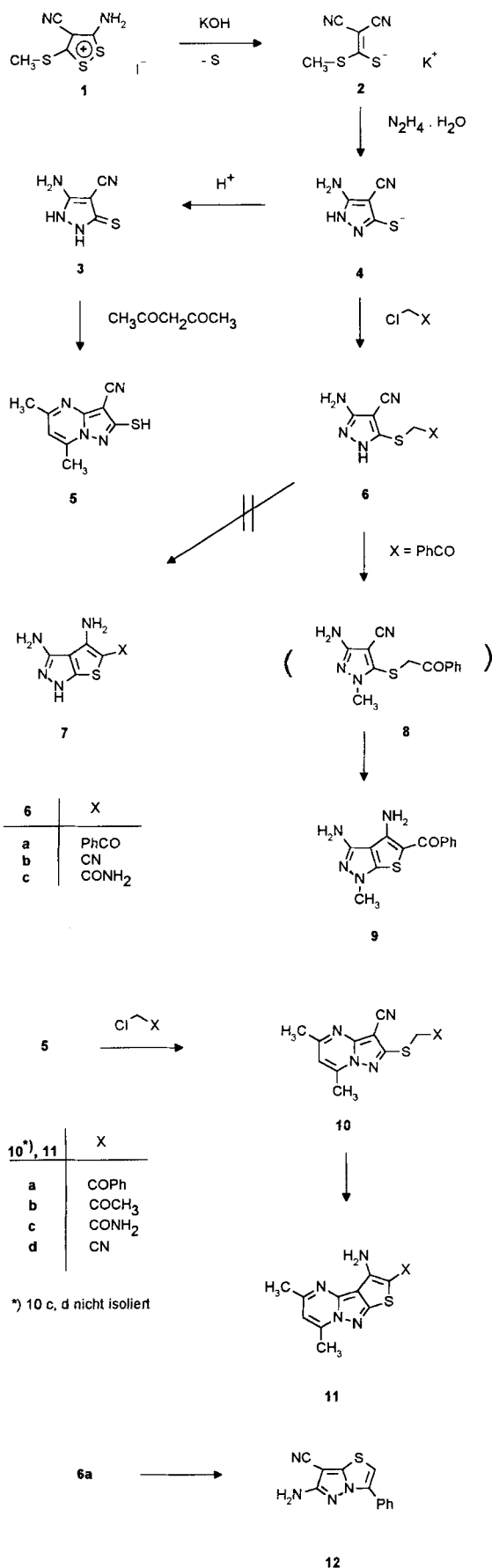
Wir haben **2**, ausgehend von 3-Amino-5-thiono-1,2-dithiol-4-carbonitril [10], das durch Methylierung in das 3-Amino-4-cyan-5-methylthio-1,2-dithiolium-iodid **1** überführt wird, dargestellt. Dabei wird **1** mit Kalilauge unter Ringspaltung und Eliminierung von Schwefel in **2** umgewandelt. **2** wird mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und ist so für weitere Umsetzungen rein genug.

Mit Hydrazinhydrat reagiert **2** unter Methylmercaptaneliminierung und Ringschluß über eine Nitrilgruppe zum Salz **4**. Die analoge Reaktion, allerdings zum S-Methylderivat führend, ist bekannt [11]. Das Salz **4** wird nicht isoliert. Durch Säure wird daraus das 3-Amino-5-

thioxo-pyrazolin-4-carbonitril **3** in Freiheit gesetzt. **3** ist dem von Peseke beschriebenen 5-Thioxo- Δ^3 -pyrazolin-4-carbonsäureester sehr ähnlich [12, 13] und eignet sich zum Aufbau kondensierter Ringsysteme nach bekannten Methoden. So läßt sich aus **3** mit Kaliumcarbonat in einfacher Weise wieder das Salz **4** bilden, welches leicht mit acceptorsubstituierten Chlormethanen alkylierbar ist und die 5-Alkylthioverbindungen **6** liefert. Diese ließen sich jedoch nicht in die Thieno[2,3-c]pyrazole überführen. Der Grund ist offensichtlich das saure Proton am Ring-N-Atom. Wird dieses durch Methylierung beseitigt, setzt sofort Cyclisierung zum 3,4-Diamino-5-benzoyl-1-methyl-thieno[2,3-c]pyrazol **9** ein, wobei die Stellung der Methylgruppe in Position 1 nicht gesichert ist.

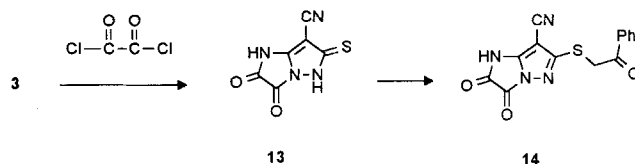
Mit Acetylacetone reagiert **3** zum 2-Mercapto-pyrazolo [1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril **5**. (Eine Bande im IR bei 2500 cm^{-1} veranlaßt uns, **5** als Thiol zu formulieren). In **5** fehlt das saure Proton am Ring-N-Atom. Der Alkylierung von **5** mit α -Chlorcarbonylverbindungen zu den Alkylthioverbindungen **10** in Gegenwart von Natriumcarbonat kann danach eine Cyclisierung folgen, die die Thieno[2',3':3,4]pyrazolo[1,5-a]pyrimidine **11** liefert. Die Verbindungen **11** werden auch einstufig aus dem 5,7-Dimethyl-2-mercapto-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril **5** erhalten, wenn **5** in Gegenwart von Natriumalkoholat alkyliert wird.

Die Phenacylthioverbindung **6a** ist außer zur Cyclisierung über die Nitrilgruppe auch zur Cyclisierung über



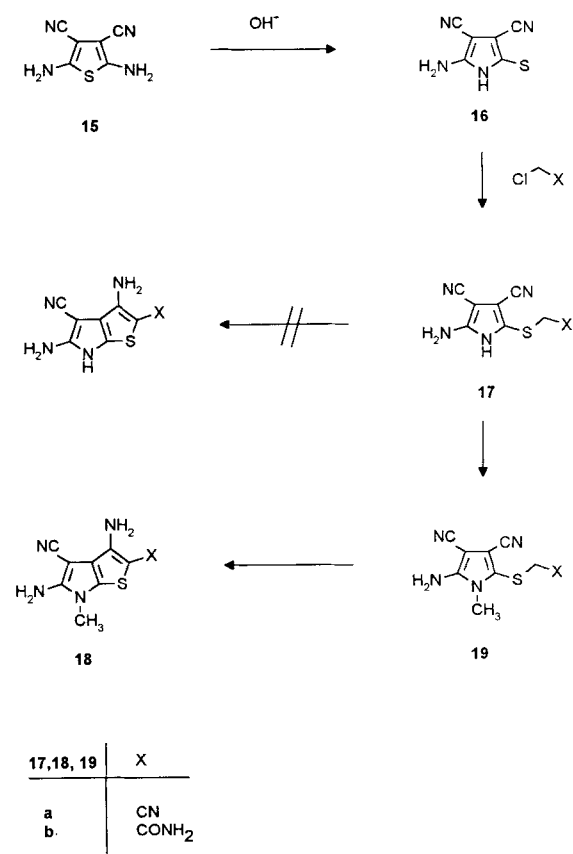
das Ring-N-Atom unter Wasserabspaltung befähigt, was zum 6-Amino-3-phenyl-pyrazolo[5,1-b]thiazol-7-carbonitril **12** führt.

Oxalylchlorid vermag **3** in das 2,3-Dioxo-6-thioxo-imidazo[1,2-b]pyrazol-7-carbonitril **13** umzuwandeln. Dessen S-Alkylierung, wie am Beispiel mit Phenacylbromid gezeigt wird, führt zwar zur 6-Alkylthioverbindung **14**, die sich jedoch weder über die Nitrilgruppe noch über das Ring-N-Atom cyclisieren läßt.



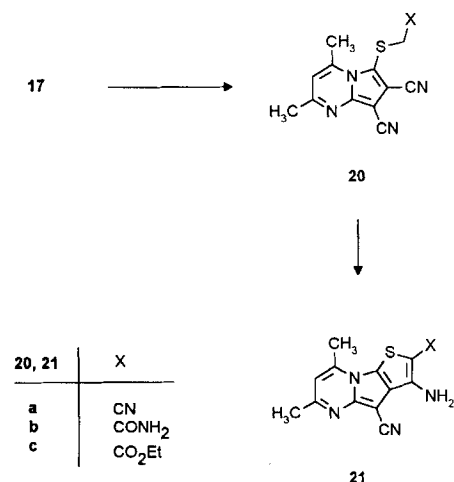
Ein analoges Verhalten wie **6** zeigt hinsichtlich seiner Cyclisierungsfähigkeit das 2-Amino-5-alkylthio-pyrrol-3,4-dicarbonitril **17**, welches durch Umlagerung des 2,5-Diaminothiophen-3,4-dicarbonitrils **15** in das Salz **16** und eine sich anschließende Alkylierung erhalten wird. Obgleich **16** schon lange bekannt ist [14], ist es heute über ein von uns gefundenes einfaches Verfahren zur Darstellung von **15** [15] leicht zugänglich.

Die S-Alkylverbindungen **17** lassen sich nicht zu Thieno[2,3-b]pyrrolen cyclisieren. Auch hier ist erst nach Ersatz des sauren Protons am Ring-N-Atom des Pyrrols **17** durch eine Methylgruppe, der zum



N-Methylpyrrol **19** führt, eine Cyclisierung unter Bildung der Thieno[2,3-*b*]pyrrole **18** möglich. Die bisher beschriebenen Pyrrolo-Verbindungen sind alle autoxydabel und färben sich an der Oberfläche schwarz.

Eine weitere Möglichkeit der H-Beseitigung vom Ring-N-Atom in der Verbindung **17** ergibt sich wiederum durch eine Kondensationsreaktion, die mit Acetylaceton **17** in die Pyrrolo[1,2-*a*]pyrimidine **20** überführt, welche dann ohne weiteres den gewünschten Ringschluß eingehen, wobei in einer Thorpe-Ziegler-Cyclisierung die 8-Amino-thieno[3',2':4,5]pyrrolo[1,2-*a*]pyrimidin-7-carbonitrile **21** entstehen.



Der Arzneimittelwerk Dresden GmbH und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Frau Dr. Gruner sei gedankt für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch. IR: Specord 75 der Fa. Carl Zeiss, Jena. NMR: WH 90 oder MSL 300 der Fa. Bruker (δ = 39,56 gegen TMS).

3-Amino-4-cyan-5-methylthio-(1,2)-dithioliumiodid (**1**)

Es werden 87 g (0,5 mmol) 3-Amino-5-thiono-1,2-dithiol-4-carbonitril [10] in 150 ml Dimethylformamid in der Hitze gelöst und danach mit 78,2 g (0,55 mol) Methyljodid versetzt. Nachdem die Lösung 1–2 Minuten auf 50–60°C erhitzt wurde, fallen schon in der Wärme Kristalle aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und mit DMF gewaschen werden. Aus. 131 g (83%), F. 193–196°C.

$C_5H_5IN_2S_3$ Ber. I 40,19 S 30,38
(316,1) Gef. I 39,84 S 29,98

Kalium-(2,2-dicyan-1-methylthio-ethen-1-yl)-thiolat (**2**)

In eine Lösung aus 28 g (0,5 mol) Kaliumhydroxid in 800 ml Wasser werden 95 g (0,2 mol) **1** suspendiert und über 10 Minuten bei 80°C gehalten. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Nach

dem Absaugen und Trocknen wird mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Ausb. 47,1 g (81%), F. 274–276°C. (n-Propanol)

$C_5H_3N_2S_2K$ Ber. C 30,90 H 1,52 N 14,42
(194,2) Gef. C 30,58 H 1,90 N 14,03

3-Amino-5-thioxo-1,2H-pyrazol-4-carbonitril (**3**)

3,9 g (20 mmol) **2** werden in 6–8 ml ca. 50proz. Hydrazinhydrat ca. 2 Minuten gekocht. Die erhaltene Lösung wird mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Ausgefällenes Hydrazinhydrochlorid wird durch Zugabe von Wasser gelöst. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 2 g (72%), F. ab 250°C Z. (Wasser), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 157,82 ppm (C-3), 79,15 (C-4), 172,35 (C-5), 115,38 (CN).

$C_4H_4N_4S$ Ber. C 34,29 H 2,88 N 39,99 S 22,84
(140,1) Gef. C 34,29 H 2,87 N 39,76 S 22,68

3-Amino-5-alkylthio-pyrazol-4-carbonitril (**6a–c**)

1,4 g (10 mmol) **3** werden zusammen mit 1,6 g Kaliumcarbonat in 30 ml Ethanol gelöst. Man gibt 0,01 mol der α -Halogen-carbonylverbindung zu und rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur und 30 Minuten unter Rückfluß. Mit Phenacylbromid rührt man insgesamt 1 h bei Raumtemperatur. Nach Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser saugt man ab.

Tabelle 1 3-Amino-5-alkylthio-pyrazol-4-carbonitrile (**6a–c**)

F. °C	Ausb. %	Summenf. (Molmasse)	Analyse Ber./Gef. C	H	N	S
6 (umkrist.)						
a 163–165 (Nitromethan)	78	$C_{11}H_{10}N_4OS$ (258,2)	55,81 55,81	3,90 3,96	21,70 21,16	12,33 12,17
b 186–188 (Methanol)	53	$C_6H_5N_5S$ (179,1)	40,23 40,06	2,81 2,74	39,10 39,74	17,86 17,89
c 229–230 (Dimethylformamid)	48	$C_6H_7N_5OS$ (197,2)	36,55 36,64	3,58 3,60	35,52 35,07	16,37 16,14

5,7-Dimethyl-2-mercapto-pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidin-3-carbonitril (**5**)

1,4 g (0,1 mol) **3** werden zusammen mit 1,5 g (0,015 mol) Acetylaceton in 10 ml Eisessig 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich **3** auf. Nach 24 Stunden saugt man den Niederschlag ab. Ausb. 1,1 g (54%), F. 143–145°C (Ethanol), IR (KBr): CN 2210, SH 2500 cm⁻¹.

$C_9H_8N_4S$ Ber. C 52,94 H 3,92 N 27,45 S 15,69
(204,2) Gef. C 52,33 H 3,90 N 27,77 S 15,32

3,4-Diamino-1-methyl-thieno[2,3-*c*]pyrazolyl-5-phenyl-keton (**9**)

1,3 g (0,005 mol) **6a** werden in 10 ml 2N Natronlauge gelöst und mit 0,65 g (0,005 mol) Dimethylsulfat unter Rühren versetzt. Das nach kurzer Zeit ausgefallene Produkt wird abgesaugt. Ausb. 0,6 g (44%), F. 270–272°C (n-Propanol), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 103,40 ppm (C-2), 150,18 (C-3),

108,86 (C-3a), 49,35 (C-4), 186,25 (C=O), 36,90 (CH₃), 141,48, 127,16, 128,42, 130,13 (Benzol).

C₁₃H₁₂N₄OS Ber. C 57,35 H 4,44 N 20,58 S 11,75
(272,3) Gef. C 57,04 H 4,47 N 20,26 S 11,40

2-Alkylthio-5,7-dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-carbonitrile (10a, b)

2 g (0,01 Mol) **5** werden mit 1,7 g (12,5 mmol) Kaliumcarbonat in 25 ml abs. Ethanol suspendiert. Nach 10 Minuten Rühren werden 1,57 g (0,01 mol) Chlorketon zugefügt, 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und weitere 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem doppelten Volumen Wasser und saugt ab.

Tabelle 2 Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine (**10a, b**)

F. °C	Ausb.	Summenf.	Analyse	Ber./Gef.
10 (umkrist.)	%	(Molmasse)	C H N S	
a 178–180 (n-Propanol)	69	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ OS (322,3)	63,35 4,38 17,38 9,93 62,79 3,95 17,41 10,08	
b 219–220 (n-Propanol)	62	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ OS (260,3)	55,38 4,65 21,53 12,29 55,12 4,72 21,42 12,41	

9-Amino-2,4-dimethyl-thieno[2',3':3,4]pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-8-ketone (**11a,b**)

0,4 g **10a, b** werden in 10 ml Na-ethanolat (2 g Na, gelöst in 100 ml abs. Ethanol) 10 Minuten gerührt und anschließend 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit der 3-fachen Menge Wasser und saugt ab.

Tabelle 3 Thieno[2',3':3,4]pyrazolo[1,5-a]pyrimidine (**11a, b**)

F. °C	Ausb.	Summenf.	Analyse	Ber./Gef.
11 (umkrist.)	%	(Molmasse)	C H N S	
a 224–225 (n-Propanol)	95	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ OS (322,3)	63,35 4,38 17,38 9,93 63,69 4,83 17,01 9,86	
b 234–236 (n-Propanol)	55	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ OS (260,3)	55,38 4,65 21,53 12,29 55,33 4,46 21,01 11,63	

9-Amino-2,4-dimethyl-thieno[2',3':3,4]pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonsäure-Derivate (**11c,d**)

In einer Lösung von 1,2 g Natrium in 30 ml abs. Ethanol löst man 2 g (10 mmol) **5** unter 5 Minuten Rühren. Danach versetzt man mit 10 mmol der α-Chlorcarbonylverbindung und rührt 45 Minuten bei Raumtemperatur und 20 Minuten unter Rückfluß. Nach dem Erkalten verdünnt man mit der 3-fachen Menge Wasser und saugt ab.

6-Amino-3-phenyl-pyrazolo[5,1-b]thiazol-7-carbonitril (**12**)

0,6 g (2,5 mmol) **6a** werden in 10–20 ml n-Propanol 1,5 h bei 130°C Badtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, versetzt mit 2 Tropfen Ammoniak und saugt ab. Die Reaktion verläuft rascher in Gegenwart von konz. Bromwasserstoffsäure. Ausb. 0,9 g (50%), F. 189–192°C (Eisessig/Wasser), ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 5,57 ppm

Tabelle 4 Thieno [2',3':3,4]pyrazolo[1,5-a]pyrimidine (**11c,d**)

F. °C	Ausb.	Summenf.	Analyse	Ber./Gef.
11 (umkrist.)	%	(Molmasse)	C H N S	
c 273–275 (Dimethylformamid)	72	C ₁₁ H ₁₁ N ₅ OS (261,2)	50,57 4,24 26,81 12,24 49,75 4,41 25,72 11,77	
d 292–295 (Dimethylformamid)	62	C ₁₁ H ₉ N ₅ S (243,2)	54,32 3,73 28,88 13,16 54,10 3,73 29,01 13,22	

(2H, s, NH₂), 6,70–6,80, 7,22–7,30 (5H, m, ArH), 6,80 (1H, s, H-2).

C₁₂H₈N₄S Ber. C 60,00 H 3,36 N 23,33 S 13,32
(240,2) Gef. C 59,61 H 3,44 N 23,25 S 13,34

2,3-Dioxo-6-thioxo-imidazo[1,2-b]pyrazol-7-carbonitril (**13**)

2,8 g (0,02 mol) **3** werden in 35 ml Acetonitril suspendiert. Dazu tropft man unter Rühren 2,5 g (0,02 mol) Oxalylchlorid zu. Anschließend rührt man 10 Minuten unter Rückfluß, wobei fast alles in Lösung geht. Nach dem Erkalten gibt man in 150 ml Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Dimethylformamid/Wasser = 1/1 um. Ausb. 1,4 (37%), F. >360°C.

C₆H₂N₄O₂S Ber. N 28,87 S 16,48
(194,1) Gef. N 28,31 S 15,96

2,3-Dioxo-6-phenylthio-imidazo[1,2-b]pyrazol-7-carbonitril (**14**)

1 g (5 mmol) **13** wird in Ethanol suspendiert. Danach werden unter Rühren 0,78 g (5 mmol) Phenacylchlorid und 0,7 g (5 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben. Es wird 30 min bei Raumtemperatur und 30 min bei 60°C gerührt. Nach dem Erkalten gibt man in 50 ml Wasser und saugt ab. Ausb. 0,8 g (51%), F. 245–248°C (n-Propanol/Eisessig).

C₁₄H₈N₄O₃S Ber. C 53,85 H 2,58 N 17,95 S 11,85
(312,2) Gef. C 52,93 H 3,09 N 18,24 S 11,39

2-Amino-5-cyanmethylthio-pyrrol-3,4-dicarbonitril (**17a**)

82 g (0,05 mol) 2,5-Diamino-thiophen-3,4-dicarbonitril **15** werden in einer Lösung von 14 g Na (0,6 g-Atom) in 300 ml abs. Ethanol 20 Minuten unter Rühren und unter Ausschluß von Sauerstoff unter Rückfluß erhitzt, wobei alles in Lösung geht. Nach dem Erkalten wird unter Köhlen eine Lösung von 7,7 g (0,05 mol) Natriumdithionit in 50 ml 10 N Natronlauge zugetropft, 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Köhlen 38,7 g (0,5 mol) Chloracetonitril portionsweise zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren werden 200 ml Wasser zugetropft, filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure angesäuert. Das Auskristallisieren wird durch Köhlen auf 4°C und Reiben unterstützt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung des oberflächlich schwarz gefärbten Produktes erfolgt durch Lösen in siedendem Wasser und Zugabe von Aktivkohle.

Ausb. 73 g (72%), F. 206–208°C (Wasser), ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 3,95 ppm (2H, s, CH₂), 6,64 (2H, s, NH₂), 11,93 (1H, s, NH).

C₈H₉N₅S Ber. C 47,28 H 2,47 N 34,47 S 15,77
(203,2) Gef. C 47,60 H 2,56 N 32,87 S 14,76

5-Amino-3,4-dicyan-pyrrol-2-yl-mercaptoessigsäureamid (17b)

Wie vorstehend beschrieben, erhält man aus 82 g (0,5 mol) **15** und 45,8 g (0,5 mol) Chloracetamid 59 g (53%) **17b** vom F. 230–232 °C (Wasser).

$C_8H_7N_5OS$	Ber.	C 43,43	H 3,18	N 31,67	S 14,49
(221,2)	Gef.	C 43,72	H 3,67	N 32,65	S 14,58

^{13}C -NMR (DMSO- d_6):

δ = [ppm]		17a	17b
	CH ₃	31,797	31,714
	C-4	62,538	62,281
	C-2	69,631	94,924
	C-3	115,528	118,125
	CN	116,920	117,070
	C-6a	130,133	128,675
	C-3a	147,551	144,493
	C-5	154,736	153,695
	CN	116,275	
	CONH ₂		167,511

3,5-Diamino-6-methyl-thieno[2,3-b]pyrrol-2,4-dicarbonitril (18a)

2,2 g (0,01 mol) **19a** werden in einer Lösung von 0,5 g Natrium in 20 ml abs. Ethanol 15 min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, der Niederschlag in 30 ml Wasser mit verd. Salzsäure neutralisiert, erneut abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 1,1 g (24%), F. 320 °C (Glycol), 1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 3,35 ppm (3H, s, NCH₃), 6,02 (2H, s, NH₂), 6,67 (2H, s, NH₂).

$C_9H_7N_5S$	Ber.	C 49,77	H 3,25	N 32,25
(217,2)	Gef.	C 49,11	H 3,22	N 31,37

3,4-Diamino-8-cyan-6-methyl-thieno[2,3-b]pyrrol-2-carboxamid (18b)

Aus 2,2 g (0,01 mol) **19b** erhält man, wie vorstehend beschrieben, 1,5 g (64%) **18b** vom F. 220–223 °C (Wasser).

$C_9H_9N_5OS$	Ber.	C 45,95	H 3,85	N 29,78
(235,2)	Gef.	C 45,92	H 3,95	N 29,68

2-Amino-5-cyanmethylthio-1-methyl-pyrrol-3,4-dicarbonitril (19a)

20,3 g (0,1 mol) **17a** werden in 200 ml 5proz. Natronlauge gelöst. Dazu gibt man 3,7 g (0,01 mol) Tetrabutylammoniumiodid und 30 g Methyljodid und rührt 10 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird überschüssiges Methyljodid abdestilliert, nach dem Erkalten und Stehenlassen über Nacht abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 16,5 g (70%), F. 208–210 °C (Dioxan), 1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 3,44 ppm (3H, s, NCH₃), 3,92 (2H, s, CH₂), 6,41 (2H, s, NH₂), IR (KBr): NH 3410, 3345, 3255, 3210, CN 2230, 2200 cm^{-1} .

$C_9H_7N_5S$	Ber.	C 49,77	H 3,25	N 32,25
(217,2)	Gef.	C 49,82	H 3,54	N 32,63

5-Amino-3,4-dicyan-1-methyl-pyrrol-2-yl-mercaptoessigsäureamid (19b)

Wie vorstehend beschrieben, erhält man aus 22,1 g (0,1 mol) **17b** 11,1 g (47%) **19b** vom F. 240–241 °C (Pyridin), 1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 3,31 ppm (2H, s, CH₂), 3,42 (3H, s, NCH₃), 6,83 (2H, s, NH₂), 7,11, 7,46 (jeweils 1H, s, CONH₂).

$C_9H_9N_5OS$	Ber.	C 45,95	H 3,85	N 29,78	S 13,64
(235,2)	Gef.	C 46,59	H 3,71	N 30,02	S 14,10

6-Alkylthio-pyrrolo[1,2-a]pyrimidin-7,8-dicarbonitril (20a–c)

0,2 mol **17** werden in 30 ml (0,29 mol) Acetylaceton und 100 ml Eisessig 0,5 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Der bereits in der Siedehitze ausfallende Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Durch Einengen kann die Ausbeute erhöht werden.

Tabelle 5 Pyrrolo[1,2-a]pyrimidine (**20a–c**)

	F. °C (umkrist.)	Ausb. %	Summenf. (Molmasse)	Analyse	Ber./Gef.
20				C H N S	
a ^{a)}	248–250 (Dioxan)	47	$C_{13}H_9N_5S$ (267,2)	58,43 3,39 26,21 12,00 58,52 3,86 26,50 11,55	
b	247–248 (Eisessig)	59	$C_{13}H_{11}N_5OS$ (285,3)	54,72 3,88 24,55 11,23 54,48 3,77 24,59 11,68	
c	139–140 (Ethanol)	45	$C_{15}H_{14}N_4O_2S$ (314,3)	57,31 4,48 17,83 10,20 57,22 4,38 17,88 9,80	

a) 1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 2,58 ppm (3H, s, CH₃), 3,06 (3H, s, CH₃), 4,14 (2H, s, CH₂), 7,20 (1H, s, 3-CH).

Thieno[3',2':4,5]pyrrolo[1,2-a]pyrimidine (21a–c)

0,04 mol **20** werden in einer Lösung von 2 g Natrium in 100 ml abs. Ethanol 30 min. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird in 100 ml Wasser eingerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Tabelle 6 Thieno[3',2':4,5]pyrrolo[1,2-a]pyrimidine (**21a–c**)

	F. °C (umkrist.)	Ausb. %	Summenf. (Molmasse)	Analyse	Ber./Gef.
21				C H N S	
a	240–242 (Pyridin)	74	$C_{13}H_9N_5S$ (267,2)	58,43 3,39 26,21 12,00 58,53 3,70 25,56 11,63	
b	ab 325 Zers.	66	$C_{13}H_{11}N_5OS$ H_2O (321,3)	48,59 4,69 21,80 9,98 49,19 4,58 21,88 10,08	
c	289–291 (Pyridin)	65	$C_{15}H_{14}N_4O_2S$ (314,3)	57,31 4,48 17,83 10,20 57,36 4,42 17,80 10,30	

Literatur

- [1] E.C. Taylor, A. Mc Killop, The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and o-Aminonitriles, Intersc. Publ., New York **1970**, 30
- [2] K. Hartke, L. Peshkar, Arch. Pharm. (Weinheim) **301** (1968) 601
- [3] R. Gompper, W. Töpfl, Chem. Ber. **95** (1962) 2861
- [4] K. A. Jensen, L. Henriksen, Acta Chem. Scand. **22** (1968) 1107
- [5] Y. Nayakawa, Y. Tanaka, Heterocycles **22** (1984) 1697
- [6] D. B. Baird, R. D. Mc Chelland, Brit. UK Pat. 2 017 937 (1979); Chem. Abstr. **92** (1980) 78 086
- [7] U. D. Treuner, H. Breuer, US Pat. 365 816 (1973); Chem. Abstr. **83** (1975) 79 259
- [8] H. Buerstell, St. Weiß, H. Krommer, Pat. DE 3 217 931 (1982); Chem. Abstr. **100** (1984) 81237

- [9] R. Gompper, E. Kutter, W. Töpfl, Liebigs Ann. Chem. **659** (1962) 90
- [10] K. Gewald, J. Prakt. Chem. **31** (1966) 214
- [11] R. Gompper, W. Töpfl, Chem. Ber. **95** (1962) 2881
- [12] K. Peseke, C. Vogel, J. Beseschke, K.-H. Kollhof, J. Prakt. Chem. **324** (1982) 639
- [13] K. Peseke, C. Vogel, J. Prakt. Chem. **324** (1982) 652
- [14] W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, B. S. Fisher, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 2822
- [15] K. Gewald, H. Schäfer, R. Schindler, Z. Chem. **29** (1989) 100

Korrespondenzanschrift
Prof. Dr. K. Gewald
Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Dresden
Mommsenstr. 13
D-01062 Dresden, Germany