R. Neidlein und H. Reuter

Synthese von 2-Amino-4-alkylmercapto-6-aryl-1, 3, 5-triazinen und 4-Amino-6-alkylmercapto-2-aryl-5-pyrimidincarbonitril

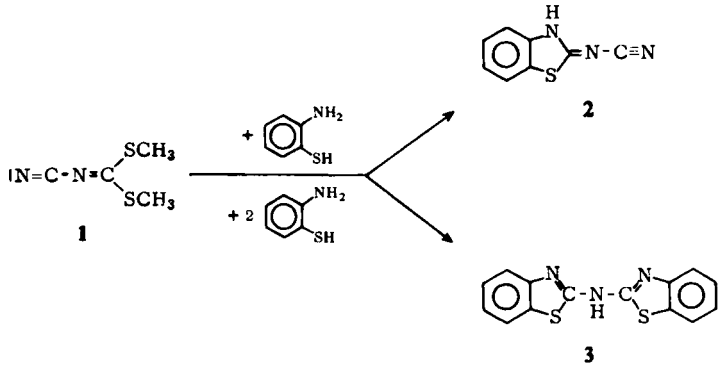
Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Karlsruhe.
(Eingegangen am 20. September 1971)

Die Darstellung und die Eigenschaften von 2-Amino-4-alkylmercapto-6-aryl-1, 3, 5-triazinen und 4-Amino-6-alkylmercapto-2-aryl-5-pyrimidincarbonitril werden beschrieben.

Synthesis of 2-Amino-4-alkylmercapto-6-aryl-1, 3, 5-s-triazines and 4-Amino-6-alkyl-mercapto-2-aryl-5-cyano-pyrimidine

The synthesis and the properties of 2-amino-4-alkylmercapto-6-aryl-1, 3, 5-triazines and 4-amino-6-alkylmercapto-2-aryl-5-cyanopyrimidine are described.

Kürzlich berichteten wir[1] über das Reaktionsverhalten von N-Cyano-imidodithiokohlensäuredimethylester (1) gegenüber o-Aminothiophenol, wobei unter Abspaltung von Methylmerkaptan und NH_3 N-Cyan-aminobenzothiazol (2) bzw. N, N-2, 2'-Imino-bis (1,3-benzothiazol) (3) entstanden waren:

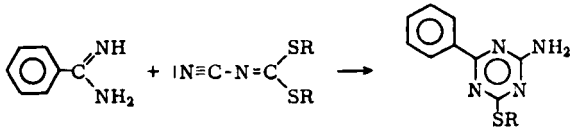


Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen war außerdem noch das Reaktionsverhalten von 1 gegenüber weiteren Reaktanten von Interesse, wobei seine Eigenschaften zur Synthese von Heterocyclen geprüft werden sollten.

1 R. Neidlein und H. Reuter, Synthesis *1971*, 540.

Ostrogovich[2,3] konnte aus Monothiocarbonsäuren und Cyano-guanidin Merkapto-amino-triazine zugänglich machen, Brodsky[4] und Mit. erhielten hingegen aus Benzaldehyd und Ammoniumrhodanid 2, 4-Dimercapto-6-phenyl-5, 6-dihydro-s-triazin.

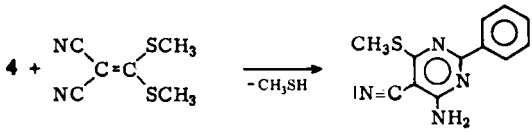
Werden in Äthanol als Lösungsmittel nichtsubstituiertes Benzamidin (4) N-Cyano-imidodithiokohlensäureester (5) zum Sieden erhitzt, so entstanden unter Abspaltung von Alkyl-merkaptan und gleichzeitiger Cyclisierung 2-Amino-4-alkylmercapto-6-phenyl-1, 3, 5-triazine (6).



4 5 6

5a bzw. 6a) R = CH_3-

5b bzw. 6b) R = C_6H_5-CH_2-



7 8

Charakteristische IR-Absorptionsbanden[5] (KBr) sind in folgenden Bereichen der Spektren vorhanden:

6a)	γNH_2:	3380,	3303,	δNH_2:	1637,	γ Ring:	1517,	1448,	1382/cm
6b)		3500,	3303,		1648,		1520,	1456,	1382/cm

In ganz analoger Weise reagierten 2, 2-Bismethylmercapto-1-cyanacrylnitril (7) und nichtsubstituiertes Benzamidin (4) unter Eliminierung von Methylmerkaptan zu 4-Amino-6-methylmercapto-2-phenyl-5-pyrimidino-carbonitril (8), wobei ebenfalls Methylmerkaptan entwichen ist.

8 enthält im IR-Spektrum charakteristische Absorptionsbanden für eine primäre Aminogruppe (νNH_2: 3410, 3350, 3240; δNH_2: 1645/cm) sowie eine Nitrilgruppe (νCN: 2220, 2235/cm).

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – danken wir sehr für die Förderung unserer Untersuchungen.

2 A. Ostrogovich, Rend. Acca Lincei *21*, 213 (1912).
3 A. Ostrogovich, Bull. Soc. Stunte Bucuresti *21*, 27 (1912).
4 M. Brodsky, Mh. Chem. *8*, 28 (1887).
5 M. K. Wilson und S. R. Polo, J. Chem. Phys. *20*, 1761 (1952).

Beschreibung der Versuche

Schmp. im Linströmgerät; nicht korr.; IR-Spektren : Photometer 257 (Perkin-Elmer); Elementaranalysen im Mikroanalyt. Laboratorium der Fa. I. Beetz, Kronach/Oberfr.

2-Amino-4-methylmercapto-6-phenyl-1, 3, 5-triazin (6a)

0,23 g (0,01 gAt) Natrium werden in 10 ml abs. Äthanol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 1,57 g (0,01 Mol) fein zerriebenem Benzamidin-hydrochlorid versetzt. Nach 30 Min. filtriert man das ausgefallene Natriumchlorid ab und gibt zu dem Filtrat 1,46 g (0,01 Mol) N-Cyanoimidodithiokohlensäuredimethylester. Man erhitzt 3 Std. zum Sieden, läßt 12 Std. im Kühlschrank stehen, saugt das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert aus Äthanol um. Schmp. 172 – 173,5°. Ausbeute: 1,9 g (87 % d.Th.)

$C_{10}H_{10}N_4S$ (218,3)	Ber.:	C 55,02	H 4,62	N 25,67	S 14,69
	Gef.:	C 55,01	H 4,42	N 25,25	S 15.04

2-Amino-4-benzyl-mercapto-6-phenyl-1, 3, 5-triazin (6b)

2,99 g (0,01 Mol) N-Cyano-imidodithiokohlensäuredibenzylester werden analog 6a mit 1,57 g (0,01 Mol) Benzamidinhydrochlorid sowie 0,23 g (0,01 g At) Natrium umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 149 – 150°; Ausbeute: 1,8 g (61 % d.Th.)

$C_{16}H_{14}N_4S$ (294,4)	Ber.:	C 65,27	H 4,79	N 19,04	S 10,89
	Gef.:	C 64,77	H 4,61	N 19,38	S 11,04

4-Amino-6-methylmercapto-2-phenyl-5-pyrimidincarbonitril (8)

1,70 g (0,01 Mol) 2,2-Bismethylmercapto-1,1-cyan-acrylnitril werden analog 6a mit 1,57 g (0,01 Mol) Benzamidinhydrochlorid sowie 0,23 g (0,01 gAt) Natrium zur Reaktion gebracht. Schmp. 179 – 181° (aus Acetonitril); Ausbeute: 1,75 g (72 % d.Th.)

$C_{12}H_{10}N_4S$ (242,3)	Ber.:	C 59,48	H 4,16	N 23,13	S 13,23
	Gef.:	C 59,79	H 4,07	N 23,30	S 12,93

Anschrift: Professor Dr. R. Neidlein, Karlsruhe, Kaiserstr. 12 [Ph 106]

F. Eiden und D. Dölcher

2-Nitro-3-hydroxy-chromon

38. Mitt. über Untersuchungen an 4-Pyronen[1]

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität München
(Eingegangen am 23. September 1971)

Aus 3-Hydroxy-chromon (1a) wurde mit Salpetersäure 2-Nitro-3-hydroxy-chromon (3a) hergestellt. 3a reagiert mit Acetylhalogeniden zu 2-Chlor- bzw. 2-Brom-3-acetoxy-chromonen (4b bzw. c).

1 37. Mitt. F. Eiden und G. Bachmann, Arch. Pharmaz. *305*, 580 (1972).