



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 435 A1**

4(51) C 07 D 239/52

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 07 D / 268 804 6	(22)	29. 10. 84	(44)	18. 09. 85
------	-----------------------	------	------------	------	------------

---

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1086 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72)	Martin, Dieter, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Gelbin, Michael, Dipl.-Chem., DD

---

(54) **Verfahren zur Herstellung von neuen polyfunktionell substituierten Pyrimidin-4-onen**

---

(57) Für die genannten Titelverbindungen wurde ein einfaches Syntheseverfahren, ausgehend von Keten-S,N-acetalen und Cyansäureestern, entwickelt. Die Synthese gestattet, die Titelverbindungen mit einem breiten Substituentenmuster darzustellen. Wegen des incorporierten Pyrimidinsystems sind die Verbindungen von potentiellm Interesse für den Pflanzenschutz.

## Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von neuen polyfunktionell substituierten Pyrimidin-4-onen

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen polyfunktionell substituierten 2-Alkoxy(aroxy)-pyrimidin-4-onen, die aufgrund ihrer Verwendbarkeit als Zwischenprodukte für kondensierte N-Heterocyclen und ihrer potentiellen biologischen Aktivität als Pflanzenschutzmittel von Interesse sind (s. beispielsweise R. Wegler, "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, 1970, Bd. 2, S. 353 ff. und 1982, Bd. 8, S. 406 ff.).

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch Umsetzung eines Keten-S,N-acetals mit einem Isocyanat sind bisher solche Pyrimidin-4-one bekannt, die in 1,3-Stellung alkyl- oder/und arylsubstituiert sind, in 5-Stellung einen Cyanrest, in Position 6 eine Alkylthiogruppe und in 2-Stellung eine Oxogruppe tragen.

Darüber hinaus ist aus dem DD-WP 118 878 bekannt, 5-Cyan-1-p-methoxyphenyl-6-methylthio-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-2,4-dion durch Erhitzen von 2-p-Anisidino-1-cyan-2-methylthio-1-ureidocarbonylethylen auf 170 °C herzustellen.

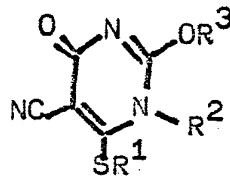
Diese Verfahren gestatten es jedoch nicht, 2-Alkoxy(aroxy)-pyrimidin-4-one herzustellen, die in 1,5- und 6-Stellung polyfunktionelle Reste tragen.

## Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von neuen polyfunktionell substituierten 2-Alkoxy (aroxy)-pyrimidin-4-onen zu entwickeln, mit dem einstufig eine Vielzahl verschiedenartiger Derivate erhältlich ist.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung von neuen polyfunktionell substituierten Pyrimidin-4-onen der allgemeinen Formel 1,

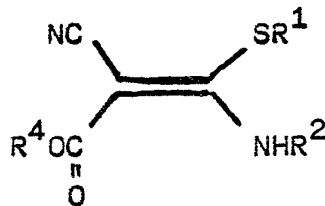
1

worin

$R^1$  einen Alkylrest sowie

$R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Arylrest, die gegebenenfalls substituiert sein können,

bedeuten, indem man erfindungsgemäß ein Keten-S,N-acetal der allgemeinen Formel 2,

2

worin

$R^1$  und  $R^2$  die obengenannten Bedeutungen haben und  $R^4$  einen Alkylrest darstellt,

mit einem Cyansäureester der allgemeinen Formel 3,

3

worin

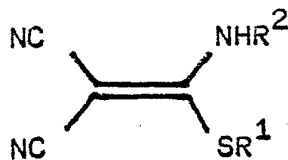
$R^3$  die obengenannte Bedeutung hat,

in Gegenwart einer tertiären organischen Base in einem inerten organischen Lösungsmittel umgesetzt.

Die Umsetzung erfolgt beispielsweise in dem Lösungsmittel Dichlormethan, Chloroform, Benzen, Toluol oder Xylen in Gegenwart von Triethylamin oder einer anderen organischen Base, wie Pyridin, vorzugsweise unter Erwärmen. Dabei können äquimolare Mengen an 2 und 3 oder zur Erhöhung der Ausbeute auch ein Überschuß an Cyansäureester 3, der bis zu zwei Moläquivalente betragen kann, eingesetzt werden.

Die Pyrimidin-4-one kristallisieren beim Abkühlen der Reaktionsmischung aus und können in einfacher Weise durch Absaugen isoliert werden. Die Ausbeuten betragen zwischen 75 und 90 %.

Die Reaktion der Keten-S,N-acetale 2 erfolgte überraschenderweise mit den Cyansäureestern 3 und war damit nicht voraussehbar, weil zum einen keine Reaktion mit den N-Alkylderivaten von 2 ( $R^2 = \text{Alkyl}$ ) eintrat, zum anderen kein Umsatz mit den Malodinitril-keten-S,N-acetalen 4

4

erfolgte.

Die Struktur der polyfunktionell substituierten 2-Alkoxy (aroxy)-pyrimidin-4-one ist durch Elementaranalysen, Massenspektren,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gesichert.

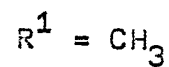
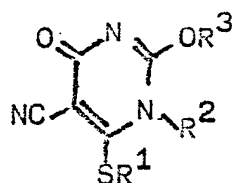
## Ausführungsbeispiele

### Beispiele 1 bis 7

#### Polyfunktionell substituierte 1,4-Dihydropyrimidin-4-one

10 mmol Keten-S,N-acetal 2 ( $R^4 = CH_3$ ) und 20 mmol Cyansäure-ester 3 werden in 25 cm<sup>3</sup> abs. Toluol gegeben und mit katalytischen Mengen an Triethylamin versetzt. Anschließend erhitzt man unter Rückfluß, läßt nach dem Abkühlen auskristallisieren und saugt vom ausgefallenen Produkt ab, das anschließend aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert wird (s. Tabelle 1).

Tab. 1:



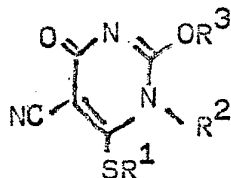
## Polyfunktionell substituierte Pyrimidin-4-one

Beispiel	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeute (%)	Fp (°C)
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75 <sup>a</sup>	222 - 226 <sup>d</sup>
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75 <sup>a</sup>	228 - 230 <sup>d</sup>
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	85 <sup>b</sup>	181 - 184 <sup>d</sup>
4	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85 <sup>c</sup>	208 - 210 <sup>d</sup>
5	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90 <sup>c</sup>	195 - 198,5 <sup>d</sup>
6	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80 <sup>c</sup>	178 - 181 <sup>e</sup>
7	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80 <sup>c</sup>	192 - 195 <sup>e</sup>

- a) Reaktionsdauer 1,5 h;  
 b) Reaktionsdauer 10 min;  
 c) Reaktionsdauer 3 h;  
 d) aus Acetonitril  
 e) aus Ethanol

## Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von neuen polyfunktionell substituierten Pyrimidin-4-onen der allgemeinen Formel 1,

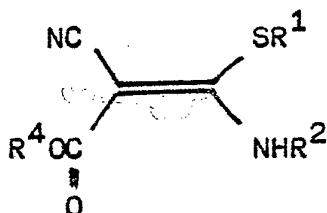
1

worin

R<sup>1</sup> einen Alkylrest sowie

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Arylrest, die gegebenenfalls substituiert sein können,

bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Keten-S,N-acetal der allgemeinen Formel 2,

2

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obengenannten Bedeutungen haben und

R<sup>4</sup> einen Alkylrest darstellt, mit einem Cyansäureester der allgemeinen Formel 3,

3

worin

R<sup>3</sup> die obengenannte Bedeutung hat,

in Gegenwart einer tertiären organischen Base in einem inerten organischen Lösungsmittel umgesetzt.