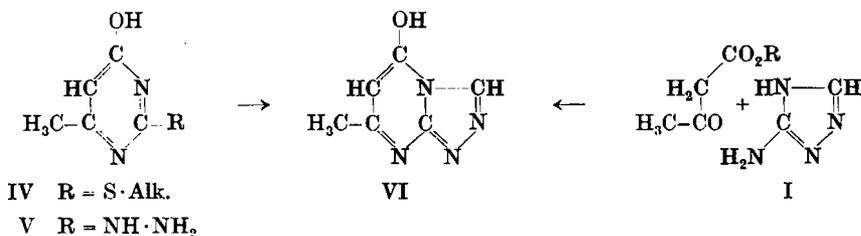


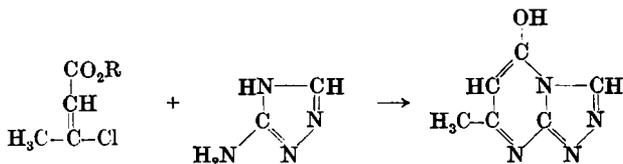


Thioäthern (IV) mit Hydrazinhydrat gewinnt man leicht das 2-Hydrazino-4-methyl-6-oxy-pyrimidin (V), aus dem durch Erhitzen mit Ameisensäure eine mit dem Kondensationsprodukt aus 3-Amino-1.2.4-triazol mit Acetessigester identische Verbindung VI entsteht.



Die Kondensationsreaktion von 3-Amino-1.2.4-triazol mit Verbindungen, die in  $\beta$ -Stellung zwei reaktionsfähige Gruppen enthalten, verläuft also über das N<sup>4</sup>-Atom und führt zu 2.3.4-Triaza-indolizinen.

Da die Amino-Gruppe des Aminotriazols sowohl mit der Ester- wie mit der Keto-Gruppe reagieren kann, sind die Stellungen der Methyl- und Oxy-Gruppen in dem entstehenden Indolizin-Kern nicht festgelegt. Bei den Pyrimidinen wird bekanntlich durch Blockierung der Keto-Enol-Tautomerie die Acidität erheblich herabgesetzt (z. B. Veronal und Barbitursäure). Vergleicht man die beiden verschiedenen Methyl-oxy-triaza-indolizine, die bei der Kondensation von Aminotriazol und Acetessigester bzw. Methoxy-methyl-methylen-malonester und Carboxyl-Abspaltung entstehen, so ist entsprechend dem stärkeren Säurecharakter dem ersten Kondensationsprodukt die 5-Methyl-7-oxy-Stellung zuzuordnen<sup>2)</sup>. Ein direkter Beweis für die Stellungen der Methyl- und Oxy-Gruppen im 5-Methyl-7-oxy-2.3.4-triaza-indolizin (VI) ist die Synthese aus 3-Amino-1.2.4-triazol und  $\beta$ -Chlor-crotonsäureester. Wie das Nicht-eintreten einer Reaktion zwischen 3-Benzalamino-1.2.4-triazol und Chloressigsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen zeigt, ist eine Reaktion des aliphatisch gebundenen Halogens mit der NH-Gruppe des Triazol-Ringes nicht möglich.



Es gelang jedoch nicht, in einer ähnlichen Reaktion 3-Brom-1.2.4-triazol mit  $\beta$ -Aminocrotonsäureester zur Reaktion zu bringen. Die Entstehung von 5-Methyl-7-oxy-2.3.4-triaza-indolizin aus 3-Brom-1.2.4-triazol und Acetessigsäureamid in alkoholischer Lösung ist dagegen auf die durch die leichte Spaltbarkeit des Acetessigsäureamids bedingte Bildung von Aminotriazol und Acetessigsäureester zurückzuführen, die dann entsprechend der oben angeführten Reaktion unter Bildung von VI reagieren.

<sup>2)</sup> E.-J. Birrr, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 47, 8 [1952]; C. 1953, 320.

## Beschreibung der Versuche

4-Methyl-6-oxy-2-hydrazino-pyrimidin (V): 17 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) 4-Methyl-6-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin werden in 50 ccm Alkohol mit 33 ccm Hydrazinhydrat (50-proz.) 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bereits nach 1 stdg. Kochen entstehen Kristalle, die durch Umkristallisieren aus viel Alkohol zu farblosen Nadeln gereinigt wurden; Schmp. 242–244°, Ausb. 8 g (55–60% d.Th.). In viel schlechterer Ausbeute verläuft die Reaktion mit 4-Methyl-thiouracil, dagegen überhaupt nicht mit 4-Methyl-uracil. Aus einem 2-Amino-pyrimidin gelang es nicht, durch Diazotieren und Reduktion die entsprechende Hydrazin-Verbindung zu gewinnen.

$C_8H_8ON_4$  (140.1) Ber. C 42.85 H 5.71 N 40.00 Gef. C 43.03 H 5.91 N 40.24

Benzal-Verbindung von V<sup>3)</sup>: Durch kurzes Kochen der Hydrazin-Verbindung in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd. Der Niederschlag läßt sich leicht aus Alkohol umkristallisieren. Schwach gelbliche Kristalle; Schmp. 235°.

$C_{12}H_{12}ON_4$  (228.2) Ber. C 63.16 H 5.26 N 24.56 Gef. C 63.35 H 5.22 N 24.21

5-Methyl-7-oxy-2.3.4-triaza-indolizin (VI): 3 g 4-Methyl-6-oxy-2-hydrazino-pyrimidin (V) wurden mit 25 ccm 97.5-proz. Ameisensäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abdestillieren der überschüssigen Ameisensäure fällt VI aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 277–278°. 1 g verbraucht nach dem Trocknen bei 100° (kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser) 6.64 ccm  $n_{D1}$  Lauge; Ausb. 1 g (30–35% d.Th.).

$C_6H_6ON_4$  (150.1) Ber. C 48.00 H 4.00 N 37.33 Gef. C 47.88 H 4.18 N 37.46

VI aus Chlorcrotonsäureester und 3-Amino-1.2.4-triazol: Erhitzt man 10 g Amino-triazol mit 20 g Chlorcrotonsäureester<sup>4)</sup> in 40 ccm Eisessig 6 Stdn. zum Sieden unter Rückfluß, so erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 278° schmelzen. Das gleiche Produkt erhält man durch Zusammenschmelzen des Aminotriazols mit einem Überschuß des Chlorcrotonsäureesters bei 150°.

$C_6H_6ON_4$  (150.1) Ber. C 48.00 H 4.00 N 37.33 Gef. C 48.36 H 4.09 N 37.59

VI aus Acetessigsäureamid und 3-Brom-1.2.4-triazol<sup>5)</sup>: Erhitzt man 14.5 g Brom-triazol mit 10 g Acetessigsäureamid<sup>6)</sup> in 40 ccm absol. Alkohol 5 Stdn. unter Rückfluß auf dem Dampfbad, so erhält man durch die Unbeständigkeit des Säureamids und der wahrscheinlichen, intermediären Bildung von Aminotriazol II. Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 277°.

<sup>3)</sup> Darstellung von 4-Methyl-6-oxy-2-benzalhydrazino-pyrimidin aus Benzalaminoguanidin und Acetessigester, Schmp. 237°: J. Thiele u. R. Bihan, Liebigs Ann. Chem. **302**, 307 [1898]. Bei Spaltung dieser Benzal-Verbindung mit Säuren wurde im allgemeinen die Hydrazin-Gruppe mit abgespalten, nur die Spaltung mit 50% Ameisensäure führte zu einem, wenn auch unreinen Hydrazin.

<sup>4)</sup> Darstellung nach W. Autenrieth, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1654 [1896].

<sup>5)</sup> Darstellung nach W. Manchot u. R. Noll, Liebigs Ann. Chem. **343**, 9 [1905].

<sup>6)</sup> L. Claisen u. K. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 583 [1902].