

Mol. Dioxan/Lignin-Einheit (189):

$$d = 0.701 \cdot \frac{I_L}{I_G} = 0.701 \cdot \frac{0.784}{174} = 0.003\ 16 \pm 0.000\ 17$$

Formel (2) ergibt denselben Wert:  $d = 2.15 \cdot \frac{I_L}{3.07 I_G - I_L} = 0.003\ 16$ .

Demnach kommt auf etwa 320 Lignin-Einheiten vom „Mol.-Gew.“ 189 ein Mol. Dioxan, d. h. es tritt praktisch kein Dioxan bei dem Extraktionsverfahren mit Dioxan-Chlorwasserstoff-Wasser in das Lignin ein.

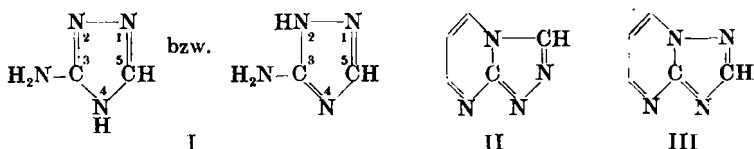
### 231. Emil-Joachim Birr und Werner Walther\*): Zur Konstitution der Triaza-indolizine\*\*)

[Aus der Filmfabrik Agfa Wolfen]

(Eingegangen am 13. Juli 1953)

Durch Synthese der Triaza-indolizine über die Hydrazinopyrimidine wird gezeigt, daß bei der Kondensation von 3-Amino-1.2.4-triazol mit Verbindungen, die in  $\beta$ -Stellung zwei reaktionsfähige Gruppen enthalten, 2.3.4-Triaza-indolizine entstehen.

Bei der zuerst von C. Bülow<sup>1)</sup> beschriebenen Kondensation von 3-Amino-1.2.4-triazol mit einer Verbindung, die in  $\beta$ -Stellung zwei reaktionsfähige Substituenten (Keto-, Aldehyd-, Nitril- oder Ester-Gruppen) enthält, können zwei verschiedene Triaza-indolizine entstehen, da das an Ringstickstoff gebundene Wasserstoffatom im 3-Amino-1.2.4-triazol wegen der Tautomeriemöglichkeiten, von denen zwei in der Formel I wiedergegeben sind, nicht einem einzelnen Stickstoff-Atom zugeschrieben werden kann. Es bestehen daher im Falle einer Kondensation die beiden nachfolgenden Möglichkeiten (II und III), je nachdem die Reaktion über das N<sup>2</sup>- oder N<sup>4</sup>-Atom eintritt.



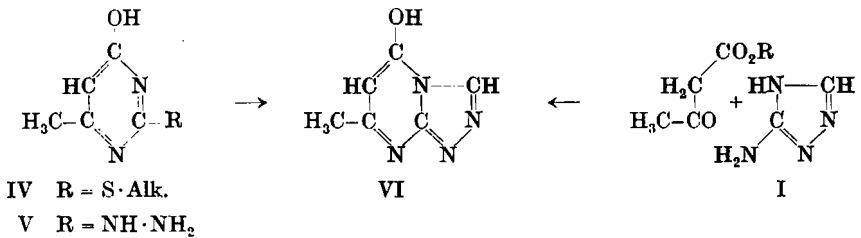
Bisher war es nicht gelungen, das entstehende Produkt einer dieser beiden Möglichkeiten zuzuordnen, sondern man hatte mit Bülow die Bildung von 1.3.4-Triaza-indolizinen (III) angenommen. Eine Entscheidung über die Konstitution des entstehenden Triaza-indolizins wurde auf dem folgenden Wege herbeigeführt. Durch Verkothen von Methylthiouracil oder besser seinen

\* ) Über die technische Bedeutung der Aza-indolizine: E.-J. Birr, *Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem.* **47**, 2–27 [1952]; C. 1953, 320.

\*\* ) Diese Arbeit ist ein Teil der Dissertation des einen von uns. Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. F. Runge, Halle, für die Übernahme des Referats und für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

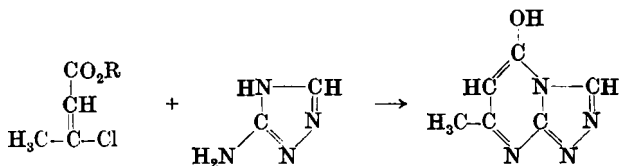
<sup>1)</sup> C. Bülow und Mitarbb., *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 2208, 2487, 2594, 3555, 4429, 4638 [1909], **43**, 375, 1975 [1910].

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].