

0.1 cm im Sichtbaren 2–3 Å, im UV von 4000–2200 Å = 2–3 Å und von 2200–2000 Å ansteigend bis zu 15 Å. Zur Messung der Fluoreszenzpolarisierung wurde Licht einer Osram-XBO 501 im Zeiß-PM QII spektral zerlegt, anschließend mit einem Glan-Thompson-Prisma polarisiert und mit einer spektralen Breite von 1–2 Å zur Erregung der polarisierten Fluoreszenz verwendet. Als Analysator diente eine Polarisationsfolie. Zur Umwandlung der Strahlung in lichtelektrische Ströme wurde ein RCA-Multiplier 1P21 und zur Registrierung der zum Zeiß-PM QII gehörende Verstärker mit Lichtmarkenablesung verwendet.

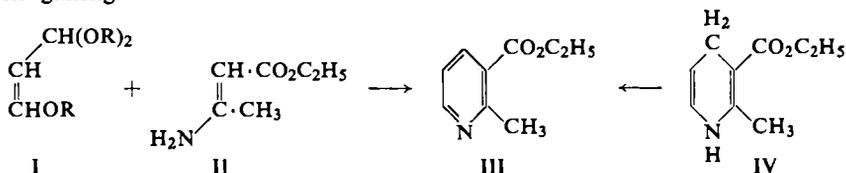
FERDINAND BOHLMANN und DIETER RAHTZ

ÜBER EINE NEUE PYRIDINSYNTHESE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 19. Juni 1957)

α -Carbonyl-acetylen-Verbindungen geben mit Enaminen, die eine aktivierende Gruppe enthalten, kristalline Additionsprodukte, die sich durch Erhitzen in hoher Ausbeute in substituierte Pyridinderivate überführen lassen. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.

Für synthetische Zwecke wurden größere Mengen von 2-Methyl-nicotinsäureester (III) benötigt. Die Darstellung dieses Esters ist bereits von A. DORNOW¹⁾ aus β -Äthoxy-acroleinacetal (I) und β -Amino-crotonsäureester (II) beschrieben. Obwohl die Ausbeuten bei diesem Verfahren recht gut sind, ist die Methode wegen der nicht ganz leichten Zugänglichkeit des Acetals I für die Darstellung größerer Mengen nicht sehr günstig.



Nach K. TSUDA²⁾ kann man den Amino-crotonester auch direkt mit Acrolein kondensieren; dabei entsteht jedoch ein Dihydropyridinderivat (IV), das anschließend dehydriert werden muß.

Es wurde daher versucht, die Kondensation mit dem aus Propargylalkohol leicht zugänglichen Propargylaldehyd³⁾ durchzuführen, da zu erhoffen war, daß man auf diese Weise direkt das Pyridinderivat erhält.

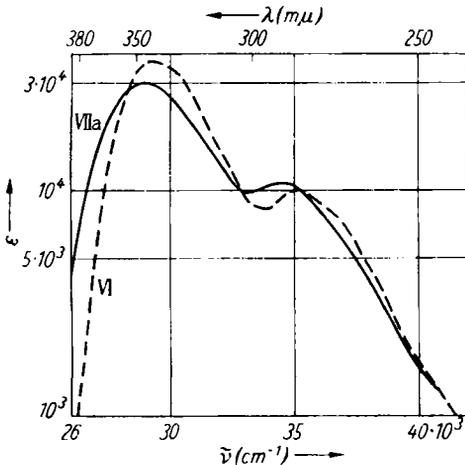
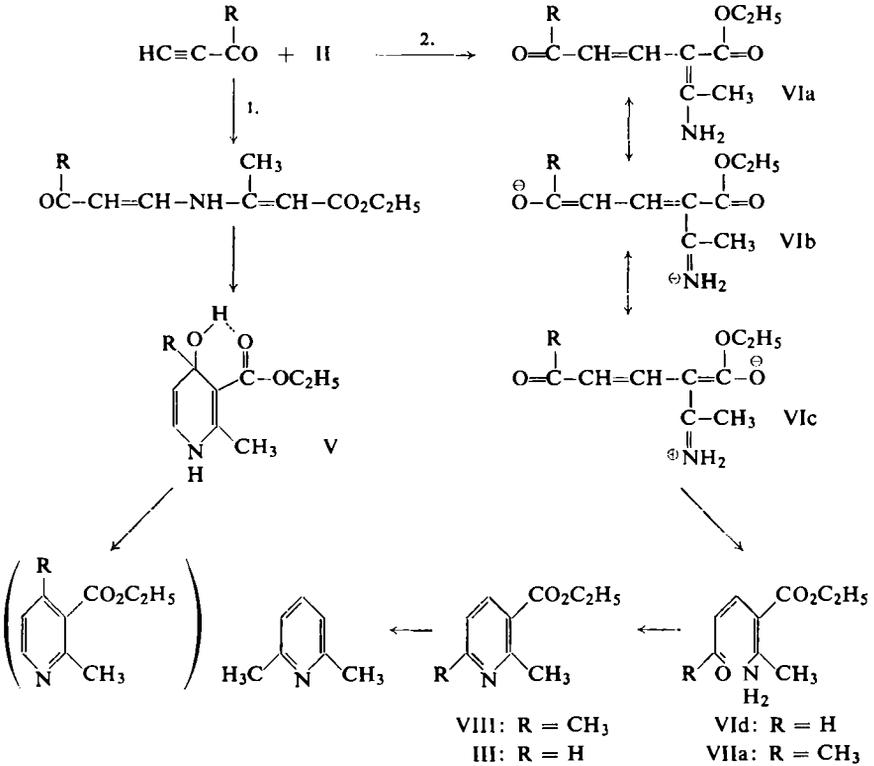
Gibt man zu einer alkoholischen Lösung von β -Amino-crotonsäureester Propargylaldehyd, so bildet sich unter Erwärmung sofort ein beim Abkühlen auskristallisierendes Addukt, das nach der Elementaranalyse das einfache Additionsprodukt der

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 568, 1548 [1939]; A. DORNOW und H. BORMANN, Chem. Ber. **82**, 216 [1949].

²⁾ J. org. Chemistry **21**, 800 [1956].

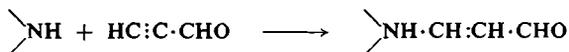
³⁾ F. WILLE und L. SAFFER, Liebigs Ann. Chem. **568**, 40 [1950].

beiden Komponenten darstellt. Die bei 132° schmelzenden farblosen Kristalle zeigen im UV-Spektrum Maxima bei 342 und $285 \text{ m}\mu$ (vgl. Abbild. 1). Da das Addukt ein Dinitrophenylhydrazon gibt, muß es noch eine freie Aldehydgruppe enthalten, und es kommen daher für die Struktur des Reaktionsproduktes zwei Möglichkeiten in Betracht:

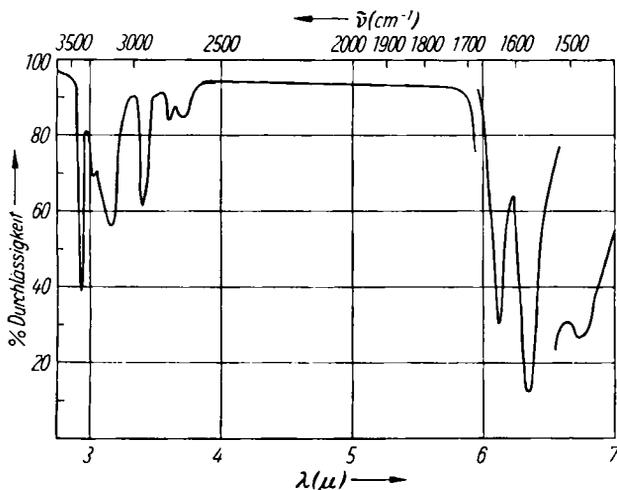


Abbild. 1
UV-Spektren der Addukte
von β -Amino-crotonester mit
Propargylaldehyd (---) und
mit Butin-(1)-on-(3) (—) in
Methanol

Die Addition nach dem ersten Schema entspricht der normalen Reaktion von Aminen mit Acetylen-carbonyl-Verbindungen, wie sie im Falle des Propargylaldehyds bereits von F. WILLE^{3, 4)} beobachtet wurde:



Die Reaktion nach dem zweiten Schema wäre dagegen eine Michael-Addition, die durch das Enamin katalysiert werden müßte. Beide Möglichkeiten sind mit dem UV- und IR-Spektrum vereinbar⁵⁾. Die ungewöhnlich langwellige Lage der CO-Bande im IR-Spektrum wäre durch die Mesomerie erklärbar⁵⁾.



Abbild. 2. IR-Spektrum des Addukts aus Propargylaldehyd und β -Amino-crotonester (in Chloroform)

Ein Übergang derartiger Addukte in Pyridinderivate ist auf beiden Wegen denkbar. Im ersten Falle müßte eine intramolekulare Aldolkondensation über ein Dihydropyridinderivat (V) nach Wasserabspaltung das Pyridin ergeben, während im zweiten Falle zunächst ein Übergang in das *cis*-Isomere mit der energetisch ungünstigen *s-cis*-Konstellation (VI d) anzunehmen ist. In beiden Fällen würde aus Propargylaldehyd 2-Methyl-nicotinsäureester (III) entstehen. Beim Erhitzen des Addukts vom Schmp. 132° i. Vak. entsteht in der Tat in 90-proz. Ausbeute 2-Methyl-nicotinsäureester, was durch Mischprobe des Pikrats mit einem authentischen Präparat und Vergleich der IR-Spektren gesichert werden kann.

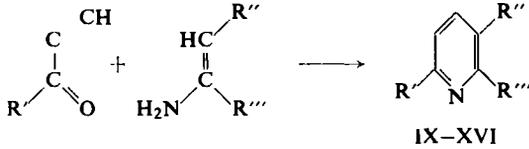
Bei der ganz analog verlaufenden Umsetzung von Butin-(1)-on-(3) mit β -Amino-crotonester entsteht ebenfalls ein kristallines Addukt mit einem sehr ähnlichen UV-Spektrum (vgl. Abbild. 1) und entsprechenden IR-Spektrum. Auch hier erhält man durch Erhitzen i. Vak. in 90-proz. Ausbeute ein Pyridinderivat. Die Struktur dieser Verbindung gibt nun die Möglichkeit zu entscheiden, nach welchem Schema die Addition verläuft. Im ersten Falle würde 2,4-Dimethyl-nicotinsäureester gebildet

⁴⁾ F. WILLE und F. KNÖRR, Chem. Ber. 85, 841 [1952].

⁵⁾ Die sehr langwellige Lage der CO-Bande ist z. B. auch im β -Amino-crotonester zu beobachten (1655 cm^{-1} in Chloroform).

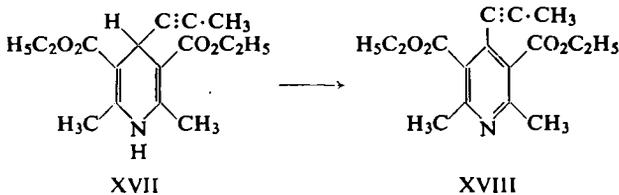
werden, während nach dem zweiten Schema 2,6-Dimethyl-nicotinsäureester entstehen müßte. Der Schmelzpunkt des aus dem Reaktionsprodukt erhaltenen Pikrats deutete bereits auf die letztere Möglichkeit hin, was durch den Abbau des Esters zum 2,6-Lutidin endgültig bewiesen werden konnte.

Nachdem somit der Mechanismus der Reaktion geklärt war, wurde durch Variation der Substituenten der Anwendungsbereich dieser neuen Pyridinsynthese untersucht. In ganz analoger Weise konnten so die Pyridine IX–XVI in Ausbeuten von 80–90% erhalten werden. Bei hochschmelzenden Additionsverbindungen wurde die Wasserabspaltung durch Erhitzen in Eisessig durchgeführt:



- IX: R' = H, R'' = COCH₃, R''' = CH₃
 X: R' = R''' = CH₃, R'' = COCH₃
 XI: R' = R''' = CH₃, R'' = CN
 XII: R' = H, R'' = CN, R''' = CH₃
 XIII: R' = CH₃, R'' = CN, R''' = C₆H₅
 XIV: R' = C₆H₅, R'' = CO₂C₂H₅, R''' = CH₃
 XV: R' = CH₃, R'' = CN, R''' = *p*-CH₃·C₆H₄
 XVI: R' = *n*-C₇H₁₅, R'' = CO₂C₂H₅, R''' = CH₃

Bei der Kondensation von Tetrolaldehyd mit Amino-crotonester war zu erwarten, daß man nach Wasserabspaltung zum 2,4-Dimethyl-nicotinsäureester gelangen würde. In diesem Fall reagiert jedoch die Aldehydgruppe mit 2 Moll. Ester, auch wenn dieser im Unterschub angewandt wird, und es bildet sich die Dihydropyridinverbindung XVII nach dem Schema einer normalen Hantzschschen Pyridinsynthese. Die Struktur folgt aus den veränderten Extinktionsverhältnissen der beiden Banden im UV-Spektrum im Vergleich zu denen der Addukte vom Typ VI a–c, wie sie für 1,4-Dihydropyridine charakteristisch sind. Auch das IR-Spektrum ist mit der Struktur XVII gut zu vereinbaren.



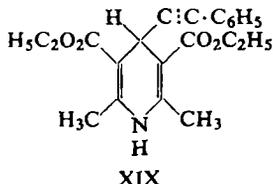
Die Dehydrierung zur entsprechenden Pyridinverbindung XVIII gelingt glatt mit verd. Salpetersäure; die angegebene Struktur steht ebenfalls im Einklang mit dem IR-Spektrum.

Beim Ersatz des Acetylen-Wasserstoffatoms durch einen Alkylrest wird also die nucleophile Reaktionsbereitschaft des endständigen Acetylen-Kohlenstoffatoms stark geschwächt, so daß die normale Aldolkondensation die schneller verlaufende

Reaktion wird. Der Grund ist zweifellos in der Elektronendonatorwirkung der Methylgruppe zu suchen:



In gleicher Weise reagiert auch Phenyl-propargylaldehyd mit β -Amino-crotonester. Auch hier entsteht das entsprechende Dihydroderivat (XIX):



Setzt man den Amino-crotonester mit Hexin-(4)-on-(3) um, so erfolgt keine Reaktion.

Während α, α', β - und α, β -substituierte Pyridine auf diese Weise sehr glatt darstellbar sind, scheint demnach die Synthese γ -substituierter Derivate mittels dieser Reaktion nicht möglich zu sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im UNICAM-Spektrophotometer, in Methanol, und die IR-Spektren im LEITZ-Gerät, in Chloroform gelöst, gemessen. Die C, H-Bestimmungen führte Herr Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach, aus.

2-Methyl-nicotinsäure-äthylester (III): 129 g β -Amino-crotonsäure-äthylester löste man in 500 ccm absol. Äthanol und ließ unter Rühren und Kühlung 54 g Propargylaldehyd zutropfen. Dabei hielt man die Temperatur zwischen 30 und 40°. Anschließend erwärmte man noch 30 Min. zum Sieden und ließ erkalten. Die Hauptmenge der Additionsverbindung VI konnte direkt abgesaugt werden und war praktisch rein. Eine weitere Menge erhielt man nach Einengen der Mutterlauge. Die nach Umkristallisieren aus Methanol erhaltenen farblosen Kristalle schmolzen bei 132°; Ausb. 90 % d. Th.

λ_{max} : 342, 285 μ . ($\epsilon = 38400, 10000$). IR-Spektrum: NH 3430; $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 3200, 1640, 1580 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (183.2) Ber. C 59.00 H 7.15 Gef. C 58.98 H 7.23

Die Kristalle gaben mit einer Lösung von Dinitrophenylhydrazin in alkohol. Phosphorsäure ein tief gefärbtes Hydraxon. $\lambda_{\text{max}} = 420 \mu$. ($\epsilon = 29600$) (in Chloroform).

Die Additionsverbindung erhitzte man i. Vak. auf 130°, wobei unter Wasserabspaltung der *2-Methyl-nicotinsäure-äthylester (III)* überging, Sdp._{0.1} 55–60°; Ausb. 85 % d. Th. Pikrat: Schmp. und Misch-Schmp. 147°^{1,2}).

2,6-Dimethyl-nicotinsäure-äthylester (VIII): 6.8 g Butin-(1)-on-(3) gab man zu 12.9 g β -Amino-crotonsäure-äthylester, in 30 ccm Äthanol gelöst. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man noch 15 Min. auf dem Wasserbad und ließ erkalten. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhielt man farblose Prismen vom Schmp. 135°; Ausb. 90 % d. Th.

λ_{max} : 346, 290 μ . ($\epsilon = 30100, 10700$). IR-Spektrum: NH 3440, 3350; $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 3200, 1645, 1580 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (197.3) Ber. C 60.90 H 7.67 Gef. C 61.12 H 7.77

Die Additionsverbindung wurde anschließend i. Vak. auf 120--140° erhitzt, wobei unter Wasserabspaltung der *2,6-Dimethyl-nicotinsäure-äthylester* (VIII) überdestillierte; Sdp._{0,1} 60°; Ausb. 90 % d. Th.; Pikrat: Schmp. 135°^{1,6)}.

$C_{10}H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (408.3) Ber. C 47.07 H 3.95 Gef. C 47.13 H 3.99

1 g des Esters wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und das Natriumsalz mit Natronkalk erhitzt. Die übergegangene Base wurde nochmals destilliert. Das Pikrat erwies sich als identisch mit dem von 2,6-Lutidin.

2-Methyl-3-acetyl-pyridin (IX): Zu 0.1 Mol *2-Amino-penten-(2)-on-(4)*, in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, gab man unter Kühlung 0.1 Mol *Propargylaldehyd*. Nach 1 Stde. konnten 80 % d. Th. an Additionsverbindung abgesaugt werden. Die farblosen Nadeln schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 153°. λ_{\max} : 341 m μ ($\epsilon = 24000$).

$C_8H_{11}O_2N$ (153.2) Ber. C 62.72 H 7.24 Gef. C 62.46 H 7.28

Beim Erhitzen i. Vak. auf 120° destillierte das *2-Methyl-3-acetyl-pyridin* (IX) über. Ausb. 90 % d. Th.; Pikrat: Schmp. 174°¹⁾. Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 208°.

2,6-Dimethyl-3-acetyl-pyridin (X): 0.1 Mol *Butin-(1)-on-(3)* gab man zu 0.1 Mol *2-Amino-penten-(2)-on-(4)*, in 50 ccm Methanol gelöst. Nach 1 stdg. Aufbewahren bei 20° ließ sich in 90-proz. Ausbeute das Addukt absaugen; Schmp. 94°. λ_{\max} : 342 m μ ($\epsilon = 23100$).

$C_9H_{13}O_2N$ (167.2) Ber. C 64.68 H 7.84 Gef. C 64.84 H 7.89

Das Addukt ging beim Erhitzen i. Vak. auf 120–130° unter Wasserabspaltung in *2,6-Dimethyl-3-acetyl-pyridin* (X) über; Ausb. 90 % d. Th.; Pikrat: Schmp. 130°¹⁾.

$C_9H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (378.3) Ber. C 47.62 H 3.73 Gef. C 47.37 H 3.95

2,6-Dimethyl-nicotinsäure-nitril (XI): 0.1 Mol *Butin-(1)-on-(3)* gab man zu 0.1 Mol β -*Amino-crotonsäure-nitril*, in 50 ccm Methanol gelöst, und erwärmte 30 Min. auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde das Addukt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 207°. λ_{\max} : 352 m μ ($\epsilon = 29000$).

Das Addukt löste man in der 10fachen Menge Eisessig und erhitzte 30 Min. zum Sieden. Der Eindampfrückstand wurde i. Vak. sublimiert. Das erhaltene *Nitril XI* schmolz bei 82° und gab mit einem authent. Präparat¹⁾ keine Schmp.-Depression. Ausb. 90 % d. Th.

2-Methyl-nicotinsäure-nitril (XII): 0.1 Mol *Propargylaldehyd* gab man unter Kühlung zu 0.1 Mol β -*Amino-crotonsäure-nitril*, in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, und isolierte nach 1 Stde. das Additionsprodukt, das ohne weitere Reinigung 30 Min. in 10 Tln. Eisessig gekocht und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert wurde. Das *2-Methyl-nicotinsäure-nitril* (XII) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 56°¹⁾; Ausb. 80 % d. Th.

6-Methyl-2-phenyl-nicotinsäure-nitril (XIII): 0.1 Mol β -*Amino-zimtsäure-nitril* und 0.1 Mol *Butin-(1)-on-(3)* wurden in 50 ccm Äthanol 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten saugte man das Addukt ab und kristallisierte es aus Methanol um, Schmp. 155°. λ_{\max} : 358 m μ ($\epsilon = 23000$); Ausb. 85 % d. Th.

Das rohe Addukt wurde i. Vak. auf 140–150° erhitzt, wobei das *6-Methyl-2-phenyl-nicotinsäure-nitril* (XIII) überdestillierte. Farblose Kristalle (aus Petroläther) vom Schmp. 70°. λ_{\max} : 259 m μ ($\epsilon = 12200$); Ausb. 90 % d. Th.

$C_{13}H_{10}N_2$ (194.2) Ber. C 80.40 H 5.20 Gef. C 80.54 H 5.37

⁶⁾ P. RABE, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2163 [1912].

2-Methyl-6-phenyl-nicotinsäure-äthylester (XIV): 0.1 Mol *3-Phenyl-propin-(1)-on-(3)* gab man zu 0.1 Mol β -Amino-crotonsäure-äthylester, in 50 ccm Methanol gelöst, und erwärmte 30 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Addukt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 164°; Ausb. 90 % d. Th.; λ_{\max} : 384, 288, 261 m μ ($\epsilon = 30300, 8900, 9800$).

$C_{15}H_{17}O_3N$ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 Gef. C 69.17 H 6.52

Das Addukt erwärmte man i. Vak. auf 150–170°, wobei das Pyridinderivat *XIV* überdestillierte. Nach dem Erkalten kristallisierte das Destillat und wurde aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 44°⁷⁾; Ausb. 90 % d. Th.

6-Methyl-2-[p-tolyl]-nicotinsäure-nitril (XV): 3.3 g β -Amino-4-methyl-zimtsäure-nitril, in 10 ccm Äthanol gelöst, versetzte man mit 1.36 g *Butin-(1)-on-(3)* und erwärmte 30 Min. auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurden ausgefallene gelbe Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 172°. $\lambda_{\max} = 361$ m μ ($\epsilon = 25800$).

Das rohe Additionsprodukt erhitzte man i. Vak. auf 170°, wobei unter Wasserabspaltung das Pyridinderivat *XV* überdestillierte und sofort kristallisierte. Farblose Kristalle aus Petroläther/Äther vom Schmp. 102°.

$C_{14}H_{12}N_2$ (208.2) Ber. C 75.44 H 6.20 Gef. C 75.83 H 6.36

2-Methyl-6-n-heptyl-nicotinsäure-äthylester (XVI): *Decin-(1)-on-(3)*: 0.2 Mol *Heptylaldehyd* wurden nach E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL und M. C. WHITING⁸⁾ mit *Acetylenmonomagnesiumbromid* in das Äthynylcarbinol übergeführt; Sdp._{0,03} 72°, Ausb. 70 % d. Th. Das erhaltene Carbinol wurde in Aceton gelöst und mit Chromsäure oxydiert⁹⁾; Sdp._{0,3} 54°, Ausb. 60 % d. Th. IR-Spektrum: —C—CH 3210, 2070; CO 1670 cm⁻¹ (Film).

0.05 Mol β -Amino-crotonsäure-äthylester, in 30 ccm Methanol gelöst, versetzte man mit 0.05 Mol *Decin-(1)-on-(3)*. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man noch 15 Min. auf dem Wasserbad und saugte das nach dem Erkalten ausgefallene Addukt ab. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die leicht gelblichen Nadeln bei 105°; Ausb. 95 % d. Th. $\lambda_{\max} : 349, 292$ m μ ($\epsilon = 28900, 9500$).

$C_{16}H_{27}O_3N$ (281.4) Ber. C 68.32 H 9.67 Gef. C 68.35 H 9.48

3 g Addukt wurden i. Vak. auf 150° erwärmt, wobei das Pyridinderivat *XVI* als leicht gelbliches Öl übergang, Sdp._{0,1} 125° (Badtemperatur); Ausb. 92 % d. Th. IR-Spektrum: COOR 1700; Pyridin 1580, 1555 cm⁻¹.

2,6-Dimethyl-4-[propin-(1)-yl-(1)]-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester (XVIII): 0.1 Mol *Tetrolaldehyd* gab man zu 0.1 Mol β -Amino-crotonsäure-äthylester, in 50 ccm Äthanol gelöst, und erwärmte 60 Min. auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wurde eingeeengt und das ausgefallene Dihydropyridinderivat *XVII* aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 197°. IR-Spektrum: NH 3380, 3270; COOR 1675; —CH=CH— 1615 cm⁻¹. $\lambda_{\max} : 343, 234$ m μ .

200 mg der Dihydroverbindung wurden mit 0.5 ccm 20-proz. Salpetersäure und 0.15 g Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt und nach Zugabe von Eis und Ammoniak ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Farblose Kristalle vom Schmp. 66°.

⁷⁾ E. SPÄTH und G. BURGER, Mh. Chem. 49, 267 [1928].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 4765.

⁹⁾ K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1946, 39.

λ_{\max} : 252, 285, 294 m μ ($\epsilon = 10500, 3300, 3200$). IR-Spektrum: —C—C— 2220; COOR 1705; Pyridin 1550 cm⁻¹.

C₁₆H₁₉O₄N (289.3) Ber. C 66.42 H 6.62 Gef. C 66.43 H 6.66

2.6-Dimethyl-4-[β -phenyl-äthynyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (XIX): 0.05 Mol Phenyl-propargylaldehyd gab man zu 0.1 Mol β -Amino-crotonsäure-äthylester, in 50 ccm Methanol gelöst, und erwärmte 1 Stde. zum Sieden. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 192°. λ_{\max} : 347, 234 m μ ($\epsilon = 7600, 25400$).

C₂₁H₂₃O₄N (353.4) Ber. C 71.37 H 6.56 Gef. C 71.33 H 6.57

WOLFGANG PFLEIDERER

Untersuchungen in der Pyrimidinreihe, III¹⁾

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON 4.5-DIAMINO-PYRIMIDINEN

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 3. Juli 1957)

Es wird eine Methode beschrieben, mit der es gelingt, schwerlösliche 5-Nitroso-4-amino-pyrimidin-Derivate in die entsprechend substituierten 4.5-Diamino-pyrimidin-Basen zu überführen.

4.5-Diamino-pyrimidin-Derivate stellen wichtige Zwischenprodukte bei Purin- und Pteridinsynthesen dar, da sie mit C₁- und C₂-Bausteinen in glatter Reaktion die gewünschten Heterocyclen liefern.

Als Vorstufen dieser *o*-Diamine dienen im allgemeinen 5-Nitro-4-amino- bzw. 5-Nitroso-4-amino-pyrimidine, die bei Alkohollöslichkeit am zweckmäßigsten mit Raney-Nickel und Wasserstoff reduziert werden²⁾, während sich für die schwerlöslichen 5-Nitroso-4-amino-Derivate die Reduktion mit Natriumdithionit in wäßrig-alkalischem Medium³⁾ am besten bewährt hat. Der Nachteil dieser zweiten Methode besteht nun aber darin, daß die 4.5-Diamino-pyrimidine nicht als freie Basen⁴⁾, sondern nur in Form ihrer schwerlöslichen Sulfate aus der Reaktionslösung abgetrennt werden können. Da wir jedoch im Rahmen unserer Pteridinsynthesen auf die freien 4.5-Diamino-pyrimidin-Basen angewiesen waren und deren Darstellung aus

¹⁾ II. Mitteil.: W. PFLEIDERER und H. MOSTHAF, Chem. Ber. **90**, 738 [1957].

²⁾ R. K. ROBINS, K. L. DILLE, C. H. WILLITS und B. E. CHRISTENSEN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 263 [1953]; K. L. DILLE und B. E. CHRISTENSEN, ebenda **76**, 5087 [1954]; K. L. DILLE, M. L. SUTHERLAND und B. E. CHRISTENSEN, J. org. Chemistry **20**, 171 [1955].

³⁾ M. T. BOGERT und D. DAVIDSON, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1667 [1933].

⁴⁾ Eine Ausnahme bildet das 2-Mercapto-4.5-diamino-uracil. A. ALBERT, D. J. BROWN und G. CHEESEMAN, J. chem. Soc. [London] **1951**, 482.