

Alfred Dornow † und Klaus Dehmer

Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XL¹⁾

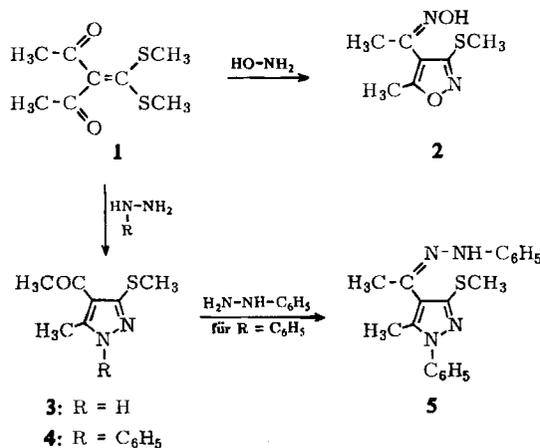
Synthesen von Pyrazolo-pyrimidinen aus neuen Pyrazol- und Pyrimidin-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 2. März 1967)

Die Umsetzungen eines neuen Ketenmercaptals (1) mit Anilin, Hydroxylamin und Hydrazinen (zu 6 und 2–4) werden beschrieben. Auch Keten-*S,N*-acetale (6, 10) reagieren mit Hydroxylamin zu Isoxazolen (7) und mit Hydrazin zu Pyrazolen (9, 12), die mit β -Dicarbonylverbindungen Pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine (24, 26 bzw. 25, 27) liefern. 3-Amino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäureamid (13) setzt sich mit Orthoameisensäure-triäthylester bzw. Säureanhydriden zu in 2-Stellung verschieden substituierten Pyrimidinen (17a–c) um, aus denen mit Hydrazin 3-Amino-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine (19a–c) entstehen. Aus 3-Amino-3-hydrazino-2-cyan-acrylsäureamid (14) bildet sich mit Schwefelkohlenstoff das 3-Amino-4-hydroxy-6-mercapto-1*H*-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin (16).

Bei der Umsetzung des Natriumsalzes von Acetylaceton²⁾ mit Schwefelkohlenstoff in Dimethylformamid und anschließender Methylierung entsteht 3-[Bis-methylmercapto-methylen]-acetylaceton (1). Dieses reagiert erwartungsgemäß glatt mit Hydroxylamin bzw. Hydrazinen zu dem 5-Methyl-isoxazol 2 bzw. den Pyrazolen 3 und 4, deren Methylmercapto-Gruppe sich auch unter verschärften Bedingungen nicht mehr gegen basische Reste austauschen läßt. So entsteht z. B. aus 4 mit Phenylhydrazin

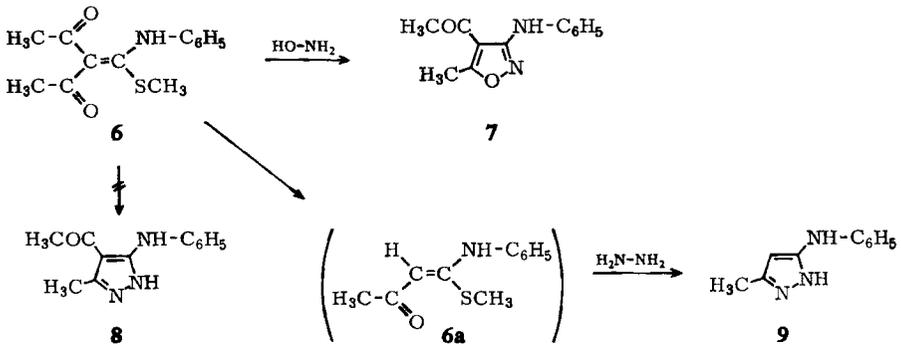


1) XXXIX. Mitteil.: A. Dornow, H. v. Plessen und Rolf Huischen, Chem. Ber. 99, 254 (1966).

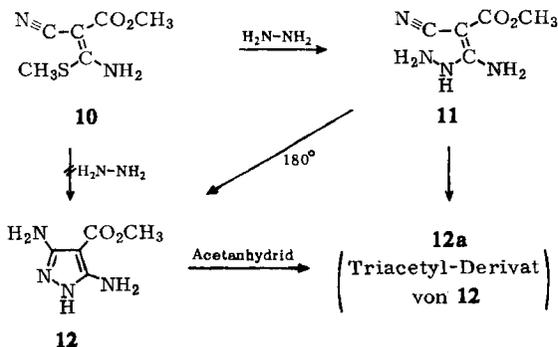
2) L. F. Hatch und G. Sutherland, J. org. Chemistry 13, 251 (1948).

lediglich das entsprechende Phenylhydrazon **5**. Die Verbindungen **2** bzw. **4** könnten auch als 3-Methyl-isoxazol bzw. -pyrazol formuliert werden, jedoch bestätigen ähnliche Umsetzungen³⁾ die Richtigkeit der angenommenen Struktur.

Die Verwendung von **1** zur Darstellung von Isoxazolen bzw. Pyrazolen, die keine Methylmercaptogruppe mehr enthalten, gelingt, wenn man Verbindung **6**, die aus **1** mit Anilin zugänglich ist, mit Hydroxylamin bzw. Hydrazin umsetzt. Während so das gewünschte Isoxazol **7** entsteht, tritt bei der Reaktion mit Hydrazin nicht der erwartete Ringschluß zu **8** ein, sondern es bildet sich das Pyrazol **9**. Bei dieser heftig verlaufenden Umsetzung wird also gleichzeitig eine Acetylgruppe abgespalten. Das Auftreten von Essigsäurehydrazid im Reaktionsgemisch läßt vermuten, daß **6** mit dem basischen Reagenz eine Art Säurespaltung erleidet. Die dabei denkbare Zwischenstufe **6a** kann dann mit überschüssigem Hydrazin zu **9** weiterreagieren.



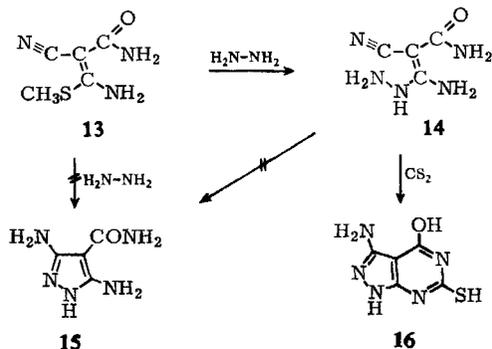
Ähnlich läßt sich 3-Amino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäure-methylester (**10**)⁴⁾ über die Zwischenverbindung **11** in das 3.5-Diamino-4-methoxycarbonyl-pyrazol (**12**) überführen. Daß **11** acyclisch vorliegt, zeigt das IR-Spektrum mit der charakteristischen Bande der Cyangruppe (2165/cm), die im Spektrum des Pyrazols **12** fehlt. Mit Acetanhydrid entsteht sowohl aus **12** als auch direkt aus **11** die Triacetylverbindung (**12a**).



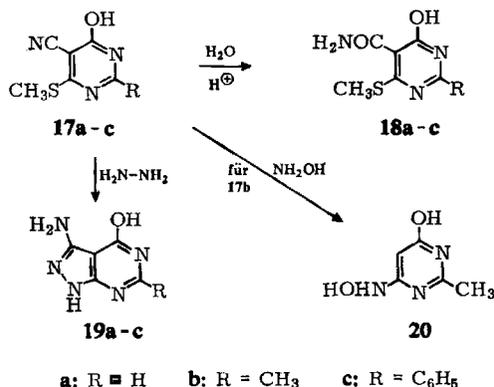
³⁾ L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 35 (1895), **30**, 1481 (1897); P. V. Laakso, Suomen Kemistilehti **17B**, 3 (1944); A. Dornow und H. Teckenburg, Chem. Ber. **93**, 1103 (1960); R. Gompper und W. Töpfl, ebenda **95**, 2861 (1962).

⁴⁾ R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962).

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäureamid⁴⁾ bildet sich 3-Amino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäureamid (**13**), aus dem mit Hydrazin wie vorher zwar die offene Hydrazinverbindung **14** entsteht ($C\equiv N$ -Bande bei $2135/cm$), die aber bisher nicht in das entsprechende Diaminopyrazol **15** übergeführt werden konnte. Die Umsetzung von **14** mit CS_2 in alkalischem Medium führt allerdings zu einer Substanz der Summenformel $C_5H_5N_5OS$, in deren IR-Spektrum keine Nitril-Bande mehr auftritt. Auch auf Grund ihrer sonstigen Eigenschaften (die Substanz ist bei 400° noch nicht geschmolzen, löst sich leicht in Alkalilauge und ist in organischen Lösungsmitteln kaum löslich) wird diese Verbindung als 3-Amino-4-hydroxy-6-mercapto-1*H*-pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidin (**16**) bezeichnet. **16** läßt sich nur schwer reinigen, aber durch sein Acetylderivat charakterisieren.



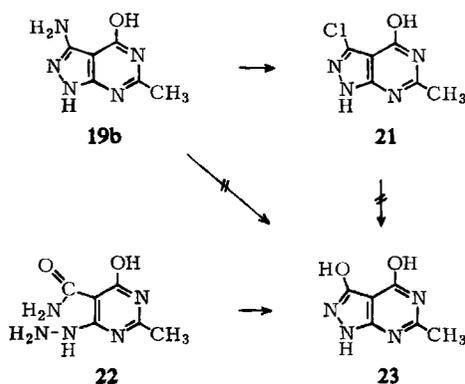
Mit Orthoameisensäure-triäthylester bzw. mit Säureanhydriden reagiert **13** zu den 4-Hydroxy-6-methylmercapto-5-cyan-pyrimidinen **17a–c**, die sich mit 90-proz. Schwefelsäure zu den Carbamoylverbindungen **18a–c** verseifen lassen. Die Einwirkung von Hydrazin auf **17a–c** in siedendem Pyridin führt zu den Pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidinen **19a–c**. Die Darstellung analoger Isoxazolo-pyrimidine durch Umsetzung mit Hydroxylamin gelingt nicht. Zwar tritt die erwartete Substitution der Methylmercaptogruppe durch den Hydroxylaminrest ein, gleichzeitig wird aber die Cyan-



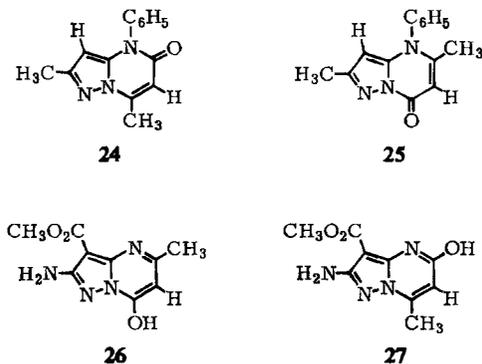
Gruppe herausgespalten. So entsteht aus **17b** das 4-Hydroxy-6-hydroxylamino-2-methyl-pyrimidin (**20**), dessen IR-Spektrum im Gegensatz zu **17b** (scharfes Maximum bei 2180/cm) keine Nitrilbande mehr aufweist.

Auch bei den Pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidinen **19a**–**c** bestätigt das Fehlen der für die Nitrilgruppe charakteristischen IR-Bande die angenommene bicyclische Konstitution. **19b** läßt sich mit salpetriger Säure nicht in die entsprechende 3-Hydroxy-Verbindung **23** überführen. Statt deren bildet sich in salzsaurer Lösung 3-Chlor-4-hydroxy-6-methyl-1*H*-pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidin (**21**), dessen Chloratom sich bisher nicht gegen die Hydroxylgruppe austauschen ließ.

Das gewünschte 3.4-Dihydroxy-6-methyl-1*H*-pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidin (**23**) ist aber durch Ammoniakabspaltung aus dem 6-Hydrazino-5-carbamoyl-pyrimidin **22** zugänglich, das bei der Umsetzung von **18b** mit Hydrazin entsteht.



Weitere Pyrazolo-pyrimidine lassen sich durch Umsetzung der Pyrazole **9** und **12** mit β -Dicarbonylverbindungen darstellen. Mit Acetessigester entstehen so die Pyrazolo[1.5-*a*]pyrimidine **24** und **26** bzw. **25** und **27**.



Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Arbeit. Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. *H. Uffmann*. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die Bereitstellung eines Leitz-Infrarotspektrographen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1) 3-[Bis-methylmercapto-methylen]-acetylaceton (1): 12.2 g (0.1 Mol) des Natriumsalzes des Acetylacetons in 100 ccm Dimethylformamid werden mit 10 ccm (0.2 Mol) CS_2 versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 15 ccm (0.24 Mol) Methyljodid zugetropft. Nach Zugabe von 300 ccm Äther wird vom ausgefallenen Natriumjodid abgesaugt, das Filtrat mehrfach mit Wasser extrahiert, die äther. Phase weitgehend eingengt und der Rückstand mit Petroläther versetzt. Beim Kühlen scheiden sich Kristalle ab. Aus Petroläther Ausb. 8.0 g (39%), Schmp. 64°.

$C_8H_{12}O_2S_2$ (204.2) Ber. C 47.06 H 5.92 S 31.43 Gef. C 47.06 H 5.97 S 31.24

2) 3-Methylmercapto-5-methyl-4-[1-oximino-äthyl]-isoxazol (2): 1.02 g (5 mMol) 1 werden mit einer Lösung von 1.4 g (25 mMol) KOH und 1.75 g (25 mMol) $NH_2OH \cdot HCl$ in 40 ccm 50-proz. Äthanol versetzt, kurz erwärmt und mehrere Tage stehengelassen. Dann wird zur Trockne eingedampft, mit wenig heißem Benzol aufgenommen, filtriert und das Benzol abgedunstet. Aus Cyclohexan Ausb. 0.6 g (64%), Schmp. 110°.

$C_7H_{10}N_2O_2S$ (186.2) Ber. C 45.16 H 5.41 N 15.05 Gef. C 45.10 H 5.19 N 15.01

3) 3(5)-Methylmercapto-5(3)-methyl-4-acetyl-pyrazol (3): 1.02 g (5 mMol) 1 werden mit 1.14 g (10 mMol) Semicarbazid-hydrochlorid in 20 ccm 70-proz. Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Alkohol abdestilliert und der wäbr. Rest mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers bleiben 0.6 g (71%) Rückstand; aus Benzol Schmp. 142°.

$C_7H_{10}N_2OS$ (170.2) Ber. C 49.40 H 5.92 N 16.46 Gef. C 49.27 H 6.10 N 16.72

4) 3-Methylmercapto-5-methyl-1-phenyl-4-acetyl-pyrazol (4): 2.04 g (10 mMol) 1 werden mit 1.08 g (10 mMol) Phenylhydrazin in 5 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird auf Ton abgepreßt und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (48%), Schmp. 151°.

$C_{13}H_{14}N_2OS$ (246.3) Ber. C 63.40 H 5.73 N 11.38 Gef. C 63.49 H 5.79 N 11.55

5) 3-Methylmercapto-5-methyl-1-phenyl-4-acetyl-pyrazol-phenylhydrazon (5): 2.04 g (10 mMol) 1 werden mit 2.16 g (20 mMol) Phenylhydrazin 3 Stdn. auf 165° erhitzt. Das Reaktionsgemisch erstarrt beim Abkühlen. Aus wenig Äthanol Ausb. 2.5 g (74%), Schmp. 137°.

$C_{19}H_{20}N_4S$ (336.4) Ber. C 67.86 H 5.99 N 16.66 Gef. C 68.16 H 6.25 N 16.61

6) 3-[Anilino-methylmercapto-methylen]-acetylaceton (6): 4.08 g (20 mMol) 1 werden mit 3.7 g (40 mMol) Anilin 3 Stdn. auf 100° erhitzt und nach Abkühlen in 30 ccm Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird zweimal mit 15 ccm 2n NaOH extrahiert und dann der alkalische Extrakt schwach angesäuert. Es scheidet sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit kristallisiert. Ausb. 3.65 g (73%), Schmp. 76° (Petroläther).

$C_{13}H_{15}NO_2S$ (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.62 Gef. C 62.59 H 6.19 N 6.21

7) 3-Anilino-5-methyl-4-acetyl-isoxazol (7): 1.0 g 6 wird mit überschüss. methanolischer Hydroxylamin-Lösung 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach 20stdg. Stehenlassen scheiden sich beim Abkühlen auf -10° 0.5 g (57%) Substanz ab; aus Cyclohexan Schmp. 152°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.77 H 5.70 N 13.10

8) 3(5)-Anilino-5(3)-methyl-pyrazol (9): 1.0 g 6 wird mit 1 ccm 82-proz. Hydrazinhydrat versetzt. Sofort tritt Erwärmung und heftige Methylmercaptan-Entwicklung ein. Nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser werden die entstandenen Kristalle abgesaugt. Aus Cyclohexan Ausb. 0.6 g (86%), Schmp. 131°.

$C_{10}H_{11}N_3$ (173.2) Ber. C 69.34 H 6.40 N 24.26 Gef. C 69.44 H 6.21 N 24.33

9) *3-Amino-3-hydrazino-2-cyan-acrylsäure-methylester* (**11**): 2.5 g *3-Amino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäure-methylester* (**10**)⁴ werden in 70 ccm Äthanol mit 1 ccm 82-proz. Hydrazinhydrat 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird heiß filtriert und bis auf 30 ccm eingengt. Die ausgeschiedenen Kristalle geben aus Methanol 1.9 g (86%), Schmp. 178°.

$C_5H_8N_4O_2$ (156.2) Ber. C 38.46 H 5.16 N 35.88 Gef. C 38.74 H 5.35 N 35.86

10) *3,5-Diamino-4-methoxycarbonyl-pyrazol* (**12**): Beim Erhitzen von **11** auf 180° in quantitativer Ausb.; aus Methanol Zers.-P. 227°.

$C_5H_8N_4O_2$ (156.2) Ber. C 38.46 H 5.16 Gef. C 38.61 H 5.20

11) *Triacetylverbindung von 12* (**12a**)

a) 1.5 g **11** werden in 10 ccm *Acetanhydrid* 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit 50 ccm Wasser wird noch einmal zum Sieden erhitzt und dann abgesaugt. Aus Wasser Ausb. 1.5 g (56%), Schmp. 170—171°.

b) Aus 1.5 g **12** wie unter a). Ausb. 1.8 g (67%), Schmp. 170—171°. Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz ohne Depression.

$C_{11}H_{24}N_4O_5$ (282.3) Ber. C 46.81 H 5.00 N 19.83 Gef. C 47.11 H 5.05 N 19.46

12) *3-Amino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäureamid* (**13**): 1.0 g *2,2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäureamid*⁴ wird mit 10 ccm Äthanol. *Ammoniak*-Lösung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 0.75 g (92%), Schmp. 204° (Äthanol).

$C_5H_7N_3OS$ (157.1) Ber. C 38.22 H 4.49 N 26.74 Gef. C 38.18 H 4.56 N 27.10

13) *3-Amino-3-hydrazino-2-cyan-acrylsäureamid* (**14**): 1.0 g **13** wird mit 0.5 ccm 82-proz. *Hydrazinhydrat* in 20 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 0.8 g (89%), Zers.-P. 230° (Äthanol).

$C_4H_7N_5O$ (141.2) Ber. C 34.04 H 5.00 N 49.63 Gef. C 34.02 H 4.87 N 49.09

14) *3-Amino-4-hydroxy-6-mercapto-1H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin* (**16**): Eine Lösung von 1.41 g (10 mMol) **14** und 0.56 g *KOH* (10 mMol) in 200 ccm absol. Äthanol wird mit 10 ccm CS_2 versetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (H_2S -Entwicklung). Dann wird bis auf 50 ccm eingengt, das entstandene Kaliumsalz nach einiger Zeit abgesaugt, in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene Substanz wird mehrfach mit $NaOH/HCl$ umgefällt und mit Wasser und dann mit Methanol gewaschen. Es resultieren 1.3 g (71%) einer Substanz, die bei 400° noch nicht geschmolzen ist.

$C_5H_5N_5OS$ (183.1) Ber. C 32.79 H 2.75 N 38.25 Gef. C 32.14 H 2.87 N 38.27

15) *Acetylverbindung*: 1.0 g **16** werden in 250 ccm *Acetanhydrid* 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die Lösung auf ein Drittel eingengt und die nach längerem Stehenlassen abgeschiedene Substanz abgesaugt. Aus *Dimethylformamid* Ausb. 0.4 g (33%), Schmp. 310°.

$C_7H_7N_5O_2S$ (225.2) Ber. C 37.34 H 3.13 N 31.11 Gef. C 37.49 H 3.20 N 30.98

16) *4-Hydroxy-6-methylmercapto-5-cyan-pyrimidin* (**17a**): 1.0 g **13** wird mit einer Lösung von 5 ccm *Orthoameisensäure-triäthylester* und 5 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Ausb. 0.86 g (81%), Schmp. 239° (Methanol).

$C_6H_5N_3OS$ (167.1) Ber. C 43.12 H 3.02 N 25.15 Gef. C 43.35 H 3.13 N 25.45

17) *4-Hydroxy-6-methylmercapto-2-methyl-5-cyan-pyrimidin* (**17b**): Wie vorstehend aus 1.0 g **13** mit 12 ccm *Acetanhydrid*. Ausb. 0.95 g (83%), Zers.-P. 304° (Äthanol).

$C_7H_7N_3OS$ (181.2) Ber. C 46.41 H 3.90 N 23.20 Gef. C 46.65 H 3.92 N 23.10

18) *4-Hydroxy-6-methylmercapto-2-phenyl-5-cyan-pyrimidin* (**17c**): 4.0 g **13** werden mit 20 g *Benzoessäureanhydrid* 2.5 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten in Methanol aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 3.4 g (55%), Zers.-P. 331° (Äthanol),

$C_{12}H_9N_3OS$ (243.2) Ber. C 59.26 H 3.73 N 17.28 Gef. C 59.04 H 3.80 N 17.65

19) *4-Hydroxy-6-methylmercapto-5-carbamoyl-pyrimidin* (**18a**): 1.0 g **17a** wird in 20 ccm 90-proz. *Schwefelsäure* 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wird auf 300 g Eis gegossen und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Aus Äthanol Ausb. nahezu quantitativ, Zers.-P. 340°.

$C_6H_7N_3O_2S$ (185.1) Ber. C 38.92 H 3.81 N 22.70 Gef. C 38.58 H 3.73 N 22.93

20) *4-Hydroxy-6-methylmercapto-2-methyl-5-carbamoyl-pyrimidin* (**18b**): Wie vorher aus 1.0 g **17b**. Zers.-P. 333° (Äthanol).

$C_7H_9N_3O_2S$ (199.2) Ber. C 42.21 H 4.55 N 21.10 Gef. C 42.30 H 4.49 N 21.06

21) *4-Hydroxy-6-methylmercapto-2-phenyl-5-carbamoyl-pyrimidin* (**18c**): Wie vorher aus 1.0 g **17c**. Schmp. 336° (Äthanol).

$C_{12}H_{11}N_3O_2S$ (261.2) Ber. C 55.17 H 4.24 N 16.09 Gef. C 55.04 H 4.42 N 16.01

22) *3-Amino-4-hydroxy-1H-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin* (**19a**): 2.0 g **17a** werden in 20 ccm Pyridin mit 2 ccm 82-proz. *Hydrazinhydrat* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die abgeschiedene Kristallmasse wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.7 g (95%), die bei 360° noch nicht geschmolzen sind.

$C_5H_5N_3O$ (151.1) Ber. C 39.73 H 3.33 N 46.34 Gef. C 39.99 H 3.40 N 46.05

23) *3-Amino-4-hydroxy-6-methyl-1H-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin* (**19b**): Wie vorher aus 2.0 g **17b**. Ausb. 1.6 g (88%). Die Substanz ist bei 360° noch nicht geschmolzen (Eisessig).

$C_6H_7N_3O$ (165.2) Ber. C 43.63 H 4.27 N 42.41 Gef. C 43.73 H 4.34 N 42.17

24) *3-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-1H-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin* (**19c**): Wie vorher aus 2.0 g **17c**. Ausb. 1.6 g (86%), Schmp. 342–345° (Dimethylformamid).

$C_{11}H_9N_3O$ (227.2) Ber. C 58.14 H 3.99 N 30.82 Gef. C 57.85 H 4.25 N 30.96

25) *4-Hydroxy-6-hydroxylamino-2-methyl-pyrimidin* (**20**): 0.9 g (5 mMol) **17b** werden mit 0.42 g (6 mMol) $NH_2OH \cdot HCl$ in 15 ccm Pyridin 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die abgeschiedene Kristallmasse wird angesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (57%), Zers.-P. 338°.

$C_5H_7N_3O_2$ (141.1) Ber. C 42.55 H 5.00 N 29.78 Gef. C 42.52 H 4.91 N 29.87

26) *3-Chlor-4-hydroxy-6-methyl-1H-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin* (**21**) 1.65 g (10 mMol) **19b** werden in 20 ccm 3*n* HCl suspendiert und mit 1.38 g (20 mMol) *Natriumnitrit* versetzt. Es entsteht sofort eine klare Lösung, aus der sich nach 24stdg. Stehenlassen eine rötliche Substanz abscheidet; aus Wasser Ausb. 1.2 g (65%), Zers.-P. 343°.

$C_6H_5ClN_4O$ (184.6) Ber. C 39.04 H 2.73 Cl 19.21 N 30.35
Gef. C 38.94 H 2.82 Cl 19.14 N 29.95

27) *4-Hydroxy-6-hydrazino-2-methyl-5-carbamoyl-pyrimidin* (**22**): 1.0 g **18b** wird in 30 ccm Pyridin suspendiert, mit 0.75 ccm 82-proz. *Hydrazinhydrat* versetzt und 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (87%), Zers. ab 275°.

$C_6H_9N_3O_2$ (183.2) Ber. C 39.34 H 4.95 N 38.24 Gef. C 39.43 H 5.07 N 38.30

28) *3,4-Dihydroxy-6-methyl-1H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin* (**23**): 1.5 g **22** werden in einer Lösung aus 10 g *NaOH* und 20 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, in siedender 3 *n* *HCl* gelöst und die Lösung filtriert. Nach einiger Zeit haben sich 0.8 g (59%) einer Substanz abgeschieden, die sich nur schwer reinigen läßt (Eisessig) und bei 360° noch nicht geschmolzen ist.

$C_6H_6N_4O_2$ (166.1) Ber. C 43.37 H 3.64 N 33.73 Gef. C 42.93 H 3.75 N 33.47

29) *5(7)-Oxo-2,7(5)-dimethyl-4-phenyl-4,5(7)-dihydro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin* (**24** bzw. **25**): 0.4 g **9** werden in 3 ccm *Acetessigester* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 0.4 g (73%), Schmp. 313–314° (Äthanol).

$C_{14}H_{13}N_3O$ (239.3) Ber. C 70.27 H 5.48 N 17.56 Gef. C 70.19 H 5.47 N 17.32

30) *2-Amino-7(5)-hydroxy-5(7)-methyl-3-methoxycarbonyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin* (**26** bzw. **27**): 1.5 g **12** werden in 10 ccm *Acetessigester* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei gleichzeitig Äthanol und Wasser abdestilliert werden. Die beim Abkühlen entstehenden Kristalle sind noch sehr unrein und müssen mehrfach aus Eisessig umkristallisiert werden. Ausb. 1.4 g (66%), Zers.-P. 296°.

$C_9H_{10}N_4O_3$ (222.2) Ber. C 48.65 H 4.54 N 25.22 Gef. C 48.62 H 4.41 N 25.26

[99/67]