

Hellmut Bredereck, Gerhard Simchen und Helga Traut<sup>1)</sup>

Synthesen in der heterocyclischen Reihe, X<sup>2)</sup>

## Synthesen und Reaktionen von 4-Chlor-5-cyan-pyrimidin. Synthese von 4-Amino- und 4-Hydroxy-pyrimidin-aldehyd-(5)

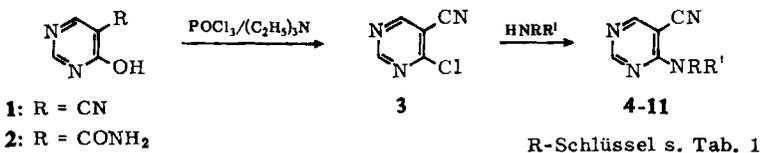
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 30. Mai 1967)

4-Chlor-5-cyan-pyrimidin (**3**) gibt mit Ammoniak, prim. und sek. Aminen, Hydrazinen, Natriumalkoholaten sowie Natriummercaptiden unter Substitution des 4-Chlor-Atoms die Derivate **4–14**. Durch katalytische Reduktion des 4-Amino- und 4-Hydroxy-5-cyan-pyrimidins erhält man den bisher nicht bekannten 4-Amino- und 4-Hydroxy-pyrimidin-aldehyd-(5) (**18** und **17**).

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese reaktionsfähiger 4,5-disubstituierter Pyrimidine<sup>3)</sup> beschäftigten wir uns mit der Synthese von 4-Chlor-5-cyan-pyrimidin (**3**), dessen Chlor-Atom wegen des starken –M-Effektes der benachbarten Cyan-Gruppe eine besonders große Reaktivität zeigen sollte.

Die Chlorierung des früher<sup>4)</sup> von uns dargestellten 4-Hydroxy-5-cyan-pyrimidins (**1**) mit Phosphorylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin führte in guter Ausbeute zu **3**, das wir auch durch Chlorierung von 4-Hydroxy-5-carbamoyl-pyrimidin<sup>3,4)</sup> (**2**) unter gleichzeitiger Wasserabspaltung erhielten<sup>5)</sup>.



Die Substitution des Chlor-Atoms in **3** durch Umsetzung mit Ammoniak, prim. und sek. Aminen sowie Hydrazinen zu den entsprechenden 4-Amino- bzw. 4-Hydrazino-5-cyan-pyrimidinen (**4–11**) gelang leicht in wäßriger oder alkoholischer Lösung (Tab. 1).

Bei der Umsetzung mit Hydrazin in Methanol erhält man neben der Substitution zu **10** auch 4-Methoxy-5-cyan-pyrimidin (**12**), was auf das Vorliegen von Methylat-

1) H. Traut, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1966.

2) IX. Mitteil.: H. Bredereck, G. Simchen und A. A. Santos, Chem. Ber. 100, 1344 (1967).

3) H. Bredereck, F. Effenberger und E. H. Schweizer, Chem. Ber. 95, 956 (1962).

4) H. Bredereck, G. Simchen und H. Traut, Chem. Ber. 98, 3883 (1965).

5) E. H. Schweizer, unveröffentl. Versuche, Techn. Hochschule Stuttgart 1961.

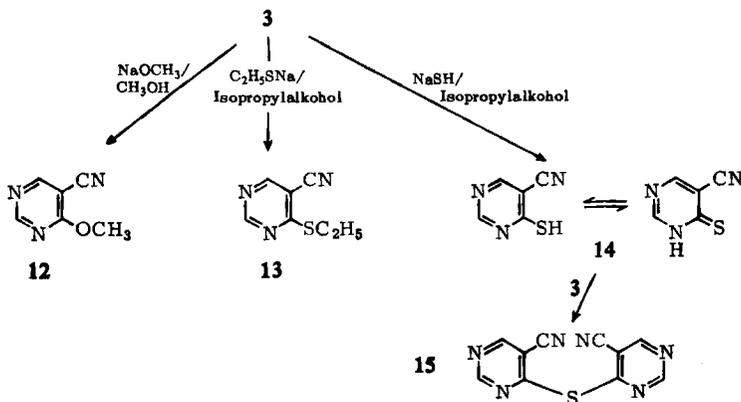
Ionen im Gleichgewicht zurückzuführen ist; verwendet man den weniger aciden Isopropylalkohol als Lösungsmittel, so wird diese Nebenreaktion unterdrückt.

Tab. 1. 4-Amino- bzw. 4-Hydrazino-5-cyan-pyrimidine aus 4-Chlor-5-cyan-pyrimidin (3)

	R	R'	Ausb. [%]		Schmp.
			roh	rein	
4	H	H	79	64	256–258°
5	H	CH <sub>3</sub>	83	66	222–223°
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	81	68	109–111°
7	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	37	25	144–145°
8	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	52	42	136–139°
9	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61	51	174–175°
10	H	NH <sub>2</sub>	81	52	260° (Zers.)
11	H	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57	41	192–196°

Ein Ringschluß der erhaltenen 4-Hydrazino-Verbindungen **10** und **11** zu 3-Amino-pyrazolo-[3.4-*d*]pyrimidinen wurde nicht beobachtet, auch nicht beim Erhitzen in Dimethylformamid und in Gegenwart von Ammoniumchlorid.

**12** erhielten wir auch mit Natriummethylat in Methanol aus **3**; Natriumäthylmercaptid bzw. Natriumhydrogensulfid lieferten in Isopropylalkohol als Lösungsmittel die 4-Mercapto-Verbindungen **13** und **14**. In der Hitze setzte sich **14** mit noch vorhandenem **3** weiter zum Bis-[5-cyan-pyrimidinyl-(4)]-sulfid (**15**) um.

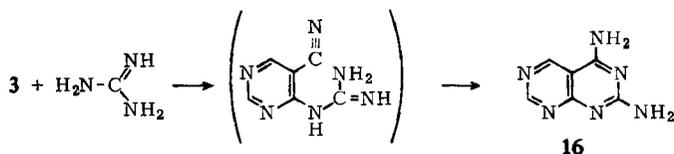


Als weiteres Beispiel einer nucleophilen Substitution gelang die Umsetzung von **3** mit Guanidin, die unter Cyclisierung zum 2.4-Diamino-pyrimido[4.5-*d*]pyrimidin (**16**) führte (Ausb. 40%).

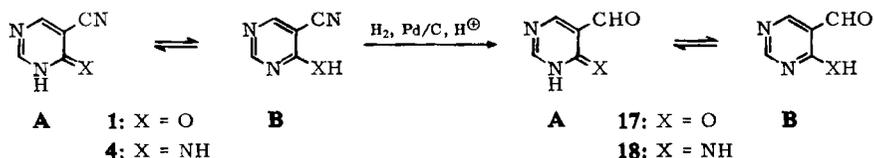
Taylor, Knopf, Meyer, Holmes und Hoefle<sup>6)</sup> hatten **16** aus 4-Amino-5-cyan-pyrimidin (**4**) und Guanidin in 78-proz. Ausb. erhalten. Versuche, Acetamidin und Benzamidin mit **3** in

<sup>6)</sup> E. C. Taylor, R. J. Knopf, R. F. Meyer, A. Holmes und M. L. Hoefle, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5711 (1966).

Äthanol umzusetzen, führten lediglich zu undefinierten, dunkel gefärbten Ölen, die sich nicht reinigen ließen. Mit Formamidinacetat isolierten wir **4** in 20-proz. Ausb.



Nachdem wir uns parallel zu diesen Untersuchungen mit der Synthese von Pyrimidin-aldehyden-(5) beschäftigt hatten<sup>2,7)</sup>, lag es nahe, 4-Hydroxy- (**17**) bzw. 4-Amino-pyrimidin-aldehyd-(5) (**18**) aus 4-Hydroxy- (**1**) bzw. 4-Amino-5-cyan-pyrimidin (**4**) herzustellen. Die Synthese gelang durch katalytische Hydrierung von **4** und **1** in *2n* HCl bzw. *2n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 30–40° in Gegenwart von 5proz. Palladium/Tierkohle.



Die Anwendung der von *Stephen*<sup>8)</sup> beschriebenen Methode der Reduktion aromatischer Nitrile mit Zinn(II)-chlorid in Gegenwart von Salzsäure scheiterte an der Schwerlöslichkeit von **4** in den in Frage kommenden Lösungsmitteln. Die Aldehyd-Synthese nach *McFadyen* und *Stevens*<sup>9)</sup> führte durch Zersetzung des 4-Amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-benzolsulfohydrazids nur zu undefinierten Produkten.

Die Verbindungen **1**, **4**, **14**, **17** und **18** können in den tautomeren Formen **A** und **B** vorliegen. Wir haben daher die UV-Spektren in Methanol aufgenommen und mit denen der Verbindungen **6**, **12** und **13** sowie mit 4-Amino-pyrimidin verglichen, deren Strukturen eindeutig festgelegt sind (Tab. 2).

Tab. 2. Maxima der Elektronenspektren einiger Pyrimidin-Derivate

	$\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ]		log $\epsilon_{\max}$	
4-Amino-5-cyan-pyrimidin ( <b>4</b> )	242	298	4.11	3.58
4-Amino-pyrimidin-aldehyd-(5) ( <b>18</b> )	243	305	4.05	3.49
4-Amino-pyrimidin <sup>10)</sup>	236	272	4.30	3.71
4-Dimethylamino-5-cyan-pyrimidin ( <b>6</b> )	260	316	4.24	3.49
4-Hydroxy-5-cyan-pyrimidin ( <b>1</b> )	228	296	3.77	3.75
4-Mercapto-5-cyan-pyrimidin ( <b>14</b> )		304		4.26
4-Methoxy-5-cyan-pyrimidin ( <b>12</b> )	223	264	3.88	3.66
4-Äthylmercapto-5-cyan-pyrimidin ( <b>13</b> )	222	272	4.09	4.15

Der Spektrenvergleich zeigt, daß bei **4** und **18** gegenüber dem in der tautomeren Aminoform vorliegenden 4-Amino-pyrimidin<sup>10-12)</sup> lediglich die zu erwartende batho-

<sup>7)</sup> H. Bredereck, G. Simchen, A. A. Santos und H. Wagner, *Angew. Chem.* **78**, 717 (1966).

<sup>8)</sup> H. Stephen, *J. chem. Soc.* [London] **1925**, 1874.

<sup>9)</sup> J. S. *McFadyen* und T. S. *Stevens*, *J. chem. Soc.* [London] **1936**, 584.

<sup>10)</sup> W. *Pfleiderer* und E. *Liedek*, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 163 (1958).

<sup>11)</sup> D. J. *Brown* und L. N. *Short*, *J. chem. Soc.* [London] **1953**, 331.

<sup>12)</sup> L. F. *Cavaliere* und A. *Bendich*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2587 (1950).

chrome Verschiebung der Banden erfolgt, bedingt durch die CN- bzw. CHO-Gruppe in 5-Stellung. Demnach liegen **4** und **18** in methanolischer Lösung ebenfalls in der Aminoform **B** vor.

Das ebenfalls in der Form **B** fixierte **6** zeigt gegenüber **4** eine weitere, durch den Ersatz der Wasserstoff-Atome durch Methyl-Gruppen bedingte bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima. Dagegen unterscheiden sich die Spektren von **1** und **14** stark von den in der Form **B** fixierten Verbindungen **12** und **13**. Wir nehmen daher an, daß übereinstimmend mit den in der Literatur beschriebenen 4-Oxo-3,4-dihydro-pyrimidinen<sup>11)</sup> die Verbindungen **1** und **14** in methanolischer Lösung ebenfalls in der Oxo-Form **A** vorliegen. Eine eindeutige Zuordnung, in welcher tautomeren Form **17** in methanolischer Lösung vorliegt, kann aufgrund des UV-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}}$  222 m $\mu$  und 280 m $\mu$ ,  $\log \epsilon_{\text{max}}$  3.77 und 3.55) noch nicht erfolgen.

### Beschreibung der Versuche

**4-Chlor-5-cyan-pyrimidin (3)**: Zu 12.1 g **4-Hydroxy-5-cyan-pyrimidin (1)**<sup>4)</sup> gibt man 10.2 g *Triäthylamin*, anschließend unter Eiskühlung rasch 90 ccm dest.  $\text{POCl}_3$ , erhitzt 2 Stdn. zum Sieden und destilliert das überschüss.  $\text{POCl}_3$  aus dem dunkel gefärbten Reaktionsgemisch ab. Der Rückstand — ein schwarzes Öl — wird 4–5 mal mit je 200 ccm absol. Äther ausgeschüttelt, der Extrakt mit wäbr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung unter Eiskühlung neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers i. Vak. (Badtemp. 30°) wird der kristalline, farblose Rückstand (Rohausb. 9.5 g, Schmp. 40–45°) aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Reinausb. 6.9 g (50%), Schmp. 45–47°. Die Analysenprobe wurde bei 40°/10<sup>-2</sup> Torr sublimiert.

$\text{C}_5\text{H}_2\text{ClN}_3$ (139.6)	Ber. C 43.03 H 1.43 Cl 25.41 N 30.12
	Gef. C 42.95 H 1.91 Cl 25.28 N 29.92

#### **4-Amino-5-cyan-pyrimidin (4)**

a) Zu 200 ccm konz. wäbr. *Ammoniak*-Lösung läßt man bei 50° Badtemp. eine unter Wasserkühlung bereitete Lösung von 8.7 g **3** in 70 ccm Methanol innerhalb 30 Min. zutropfen unter gleichzeitigem Durchleiten von *Ammoniak*, beläßt noch 15 Min. bei 50°, kühlt auf 0°, saugt die farblosen Nadeln ab (Rohausb. 5.9 g = 79%, Schmp. 254–256°) und kristallisiert aus Wasser um. Ausb. 4.8 g (64%), Schmp. 256–258° (Lit.: 250°<sup>13)</sup>, 255–256°<sup>14, 15)</sup>.

b) Der Lösung von 0.54 g *Formamidinacetat* in 20 ccm Äthanol läßt man eine Lösung von 0.7 g **3** in 15 ccm Äthanol bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb 30 Min. zutropfen, rührt noch 2 Stdn., beläßt über Nacht, erhitzt dann 1 Stde. und filtriert den Niederschlag ab. Ausb. 0.12 g, Schmp. 200–210°; zweimal aus Wasser: Schmp. und Misch-Schmp. 256–258°.

**4-Amino- bzw. 4-Hydrazino-5-cyan-pyrimidine 5–11. Allgemeine Vorschrift**: Der Lösung von **3** im betreffenden Alkohol läßt man eine Lösung des *Amins* oder das *Amin* selbst innerhalb 15–30 Min. unter Rühren zutropfen, erhitzt anschließend unter Rühren, läßt abkühlen, filtriert den ausgefallenen Niederschlag — je nach den Löslichkeitsverhältnissen — entweder sofort ab oder nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und kristallisiert um.

<sup>13)</sup> J. Baddiley, B. Lythgoe und A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1943, 386.

<sup>14)</sup> A. Kreuzberger und C. Grundmann, J. org. Chemistry 26, 1121 (1961).

<sup>15)</sup> R. K. Huffman, F. C. Schäfer und G. A. Peters, J. org. Chemistry 27, 551 (1962).

*4-Methylamino-5-cyan-pyrimidin* (5): Aus 0.7 g **3** in 30 ccm Isopropylalkohol und einer konz. Lösung von 10 ccm *Methylamin* in Isopropylalkohol; nach Zusammengeben bei Raumtemp., 15 Min. Rühren bei Raumtemp. und 30 Min. bei 50° erhält man nach Abdest. des Alkohols i. Vak. 0.56 g (83%) Rohprodukt, Schmp. 210–218°, aus Äthanol/Wasser Ausb. 0.44 g (66%), Schmp. 222–223°.

$C_6H_6N_4$  (134.1) Ber. C 53.72 H 4.51 N 41.77 Gef. C 53.97 H 4.45 N 41.40

*4-Dimethylamino-5-cyan-pyrimidin* (6): Aus 0.7 g **3** in 30 ccm Isopropylalkohol und 10 ccm einer konz. Lösung von *Dimethylamin* in Isopropylalkohol erhält man, wie vorstehend beschrieben, 0.6 g (81%) Rohprodukt, Schmp. 97–107°, aus Äthanol/Wasser Ausb. 0.50 g (68%), Schmp. 109–111°.

$C_7H_8N_4$  (148.2) Ber. C 56.74 H 5.45 N 37.80 Gef. C 56.43 H 5.40 N 37.91

*4-[2-Hydroxy-äthylamino]-5-cyan-pyrimidin* (7): 1.4 g **3** und 1.8 g *2-Amino-äthanol*-(1) werden in 20 ccm absol. Äthanol 3 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°, Abfiltrieren der farblosen Nadelchen und Abdestillieren des Äthanols i. Vak. erhält man einen öligen Rückstand, der nach längerem Stehenlassen erhärtet und auf einem Tonteller abgepreßt wird. Ausb. insgesamt 0.6 g (37%) Rohprodukt, Schmp. 120–130°, nach Lösen in wenig Methanol und Wiederausfällen durch Kühlen mit Methanol/CO<sub>2</sub> 0.40 g (25%), Schmp. 144 bis 145°.

$C_7H_8N_4O$  (164.1) Ber. C 51.19 H 4.92 N 35.13 Gef. C 51.49 H 4.88 N 34.83

*4-Benzylamino-5-cyan-pyrimidin* (8): Aus 1.4 g **3** in 20 ccm absol. Äthanol und 2.14 g *Benzylamin* nach Zusammengeben bei Raumtemp., 30 Min. Erhitzen zum Sieden, Abdestillieren des Äthanols i. Vak. und Waschen des Rückstandes mit Eiswasser erhält man 1.1 g (52%) Rohprodukt, Schmp. 120–130°, aus Wasser/Äthanol (1:1) 0.88 g (42%), Schmp. 136–139°.

$C_{12}H_{10}N_4$  (210.2) Ber. C 68.55 H 4.79 N 26.65 Gef. C 68.10 H 4.62 N 26.14

*4-Anilino-5-cyan-pyrimidin* (9): Aus 1.4 g **3** in 20 ccm absol. Äthanol und 1.85 g *Anilin* nach Zusammengeben bei Raumtemp., 30 Min. Erhitzen zum Sieden, Abkühlen und Absaugen des Niederschlages Rohausb. 1.2 g (61%), Schmp. 171–172°, aus Wasser/Äthanol (1:1) 1.0 g (51%), Schmp. 174–175°.

$C_{11}H_8N_4$  (196.2) Ber. C 67.33 H 4.11 N 28.56 Gef. C 67.45 H 4.58 N 28.17

*4-Hydrazino-5-cyan-pyrimidin* (10): Aus 1.4 g **3** in 60 ccm Isopropylalkohol und 1.0 g *Hydrazinhydrat* in 10 ccm Isopropylalkohol nach Zusammengeben bei 0°, 3 stdg. Rühren bei 0°, Abfiltrieren des gelblichen Niederschlages und Waschen mit Eiswasser erhält man 1.1 g (81%) Rohprodukt, Schmp. 255–260° (Zers.); zweimal aus Dimethylformamid/Äthanol: 0.70 g (52%), Schmp. 260° (Zers.).

$C_5H_5N_5$  (135.1) Ber. C 44.45 H 3.73 N 51.84 Gef. C 44.65 H 3.99 N 51.25

*4-Phenylhydrazino-5-cyan-pyrimidin* (11): Aus 0.7 g **3** in 30 ccm Isopropylalkohol und 1.1 g *Phenylhydrazin* in 10 ccm Isopropylalkohol erhält man nach Zusammengeben bei 0°, 30 Min. Rühren bei 0° und 30 Min. Rühren bei Raumtemp., Abfiltrieren des Niederschlages und Waschen mit heißem Wasser 0.6 g (57%) Rohprodukt, Schmp. 189–192°, aus Äthanol 0.43 g (41%) gelbe Nadeln, Schmp. 192–196°.

$C_{11}H_9N_5$  (211.2) Ber. C 62.55 H 4.30 N 33.16 Gef. C 62.60 H 4.40 N 33.30

*4-Methoxy-5-cyan-pyrimidin* (12)

a) Einer Lösung von 250 mg *Natrium* in 10 ccm *Methanol* läßt man 1.4 g **3** in 10 ccm *Methanol* bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb 20 Min. zutropfen, erhitzt 30 Min. zum

Sieden, filtriert sofort das ausgefallene Natriumchlorid ab und destilliert i. Vak. das Lösungsmittel bis zur Trockne ab. Rohausb. 1.2 g (89%), Schmp. 70–80°, aus Wasser in Gegenwart von A-Kohle 0.75 g (56%), Schmp. 93–96°.

$C_6H_5N_3O$  (135.1) Ber. C 53.33 H 3.73 N 31.10 Gef. C 53.67 H 3.67 N 31.47

b) Der Lösung von 1.0 g *Hydrazinhydrat* in 10 ccm Methanol läßt man innerhalb 1 Stde. eine Lösung von 1.0 g **3** in 20 ccm *Methanol* bei 0° unter Rühren zutropfen, rührt 3 Stdn. bei 0° weiter, filtriert das Hydrazinhydrochlorid ab, destilliert i. Vak. zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Eiswasser und kristallisiert das Rohprodukt (0.6 g = 63%, Schmp. 90–93°) zweimal aus Wasser/A-Kohle um, Schmp. 92–95°.

*4-Äthylmercapto-5-cyan-pyrimidin* (**13**): Die aus 0.25 g *Natrium* in 20 ccm absol. Äther und 0.7 g *Äthylmercaptan* erhaltene Lösung von *Natriumäthylmercaptid* in 10 ccm Isopropylalkohol läßt man innerhalb 60 Min. bei Raumtemp. unter Rühren zur Lösung von 1.4 g **3** in 20 ccm Isopropylalkohol tropfen, erhitzt 4 Stdn. zum Sieden, läßt über Nacht stehen, destilliert aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. bis zur Trockne ab und wäscht den Rückstand mit Wasser. Rohausb. 1.0 g (61%), Schmp. 55–63°, aus Isopropylalkohol 0.83 g (50%), Schmp. 61–63°.

$C_7H_7N_3S$  (165.2) Ber. C 50.89 H 4.27 N 25.44 S 19.41  
Gef. C 50.79 H 4.35 N 25.43 S 19.51

*4-Mercapto-5-cyan-pyrimidin* (**14**): Eine Lösung von 0.7 g **3** in 15 ccm Isopropylalkohol läßt man innerhalb 2 Stdn. zu der Lösung von 0.31 g *Natriumhydrogensulfid* in 20 ccm Isopropylalkohol tropfen, erhitzt 1½ Stdn. unter Rückfluß, filtriert heiß das Natriumchlorid und nach Abkühlen bzw. Einengen i. Vak. auf das halbe Volumen den erhaltenen Niederschlag ab. Ausb. 0.53 g, Schmp. 190–198° (Zers.); zweimal aus Wasser: Ausb. 0.32 g (47%), Schmp. 202–205° (Zers.).

$C_5H_3N_3S$  (137.2) Ber. C 43.77 H 2.21 N 30.63 S 23.38  
Gef. C 43.85 H 2.42 N 30.93 S 23.56

*Bis-[5-cyan-pyrimidinyl-(4)]-sulfid* (**15**): Eine Lösung von 1.4 g **3** in 15 ccm Isopropylalkohol läßt man innerhalb 30 Min. zu der siedenden Lösung von 0.56 g *Natriumhydrogensulfid* in 20 ccm Isopropylalkohol tropfen, erhitzt 3 Stdn. zum Sieden, filtriert heiß das Natriumchlorid und nach Abkühlen den erhaltenen Niederschlag ab. Ausb. 0.2 g, Schmp. 150 bis 154° (Zers.), aus Äthanol/A-Kohle Ausb. 0.12 g (10%), Schmp. 166–168°.

$C_{10}H_4N_6S$  (240.3) Ber. C 49.99 H 1.68 N 34.99 S 13.34  
Gef. C 50.08 H 1.90 N 35.07 S 13.65

Beim Einengen des Filtrats i. Vak. bis nahezu zur Trockne fallen 0.2 g **14** aus, Schmp. 180 bis 185°, aus Wasser Ausb. 0.12 g (9%), Schmp. und Misch-Schmp. 202–205° (Zers.).

*2,4-Diamino-pyrimido[4,5-d]pyrimidin* (**16**): 1.98 g *Guanidincarbonat* werden mit 0.5 g *Natrium* in 50 ccm *Äthanol* zum Sieden erhitzt und nach 1 Stde. das gebildete Natriumcarbonat abfiltriert. In die auf 0° abgekühlte Lösung läßt man unter Rühren eine Lösung von 1.4 g **3** in 30 ccm *Äthanol* tropfen, rührt 3 Stdn. bei Raumtemp. weiter, erhitzt 1½ Stdn. unter Rückfluß und filtriert den nach Abkühlen bzw. Einengen i. Vak. auf das halbe Vol. erhaltenen Niederschlag ab. Ausb. 0.78 g, Schmp. oberhalb 360°, aus Wasser/A-Kohle Ausb. 0.65 g (40%), bis 360° kein Schmp. (Lit.<sup>6)</sup> oberhalb 300°).

$C_6H_6N_6$  (162.2) Ber. C 44.44 H 3.73 N 51.83 Gef. C 44.21 H 3.61 N 51.83

*4-Hydroxy-pyrimidin-aldehyd-(5)* (**17**): 12.1 g **1** in 400 ccm 2*n*  $H_2SO_4$  werden in Gegenwart von 1.32 g *Palladium/Tierkohle* (5proz.) unter Schütteln bei 30–40° hydriert (in 4 Stdn. werden 2870 ccm *Wasserstoff* aufgenommen). Der Katalysator wird abfiltriert, die Lösung mit

Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, das Natriumsulfat abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. vollständig abdestilliert, der Rückstand 2 mal mit je 250 ccm absol. Äthanol extrahiert und aus den Extrakten der Alkohol i. Vak. wieder abdestilliert. Ausb. 7.5 g (60%), Schmp. 220–222° (Zers.). Zur Analyse wurde mehrfach aus Eisessig (unter großen Ausbeuteverlusten) umkristallisiert, Schmp. 245–247°.

$C_5H_4N_2O_2$  (124.1) Ber. C 48.39 H 3.25 N 22.58 Gef. C 48.06 H 3.25 N 22.58

*Phenylhydrazon*: Mit *Phenylhydrazin* in Essigsäure/Wasser, aus Äthanol Schmp. 250–253°.

$C_{11}H_{10}N_4O$  (214.2) Ber. C 61.67 H 4.71 N 26.15 Gef. C 61.34 H 4.57 N 26.50

*4-Amino-pyrimidin-aldehyd-(5)* (18): 12.0 g **4** in 500 ccm 2*n* HCl werden in Gegenwart von 1.32 g Palladium/Tierkohle (5proz.), wie vorstehend beschrieben, hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird i. Vak. auf 150–120 ccm eingeengt, mit wäbr. Ammoniak unter Wasserkühlung neutralisiert und der Niederschlag mit wenig Eiswasser gewaschen. Ausb. 6.5 g, Schmp. 170–180°, aus Wasser Ausb. 6.0 g (49%), Schmp. 179–181°.

$C_5H_5N_3O$  (123.1) Ber. C 48.78 H 4.09 N 34.13 Gef. C 48.49 H 4.13 N 34.12

*Phenylhydrazon*: Mit *Phenylhydrazin* in Essigsäure/Wasser, aus Wasser/Äthanol (2:1) Schmp. 183–185°.

$C_{11}H_{11}N_5$  (213.3) Ber. C 61.95 H 5.20 N 32.84 Gef. C 62.26 H 5.66 N 32.68

[242/67]