

Untersuchungen in der Pyrimidinreihe, XXIX<sup>1)</sup>

## Eine neue oxidative Pyrimidin → s-Triazin-Umwandlung

Hiroshi Yamamoto \*) und Wolfgang Pfeleiderer \*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, D-7750 Konstanz, Postfach 733

Eingegangen am 4. Juli 1973

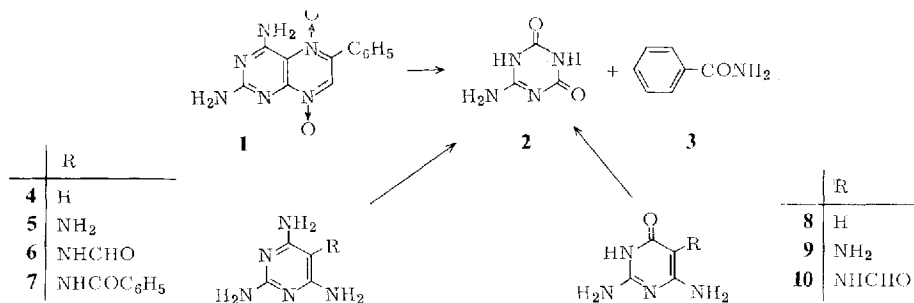
Das Reaktionsverhalten verschiedener 2,6-di- und 2,5,6-trisubstituierter 4-Aminopyrimidine gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$  wird untersucht. Bei Gegenwart von Elektronendonator-Substituenten in 2-Stellung erfolgt Umlagerung zu 2-subst. 4,6-Dioxo-tetrahydro-s-triazinen. Im Gegensatz hierzu reagieren 4-Amino-2-hydroxypyrimidine unter Ringöffnung und oxidativem Abbau zu Oxalursäure (36). Für sämtliche Reaktionen werden Mechanismen diskutiert.

### Studies in the Pyrimidine Series, XXIX<sup>1)</sup>

#### A New Oxidative Pyrimidine → s-Triazine Rearrangement

The reactions of various 2,6-di- and 2,5,6-trisubstituted 4-aminopyrimidines with  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$  have been investigated. It has been found, that presence of electron-donating substituents in 2-position initiates the rearrangement to 2-subst. 4,6-dioxo-tetrahydro-s-triazines. In contrast, 4-amino-2-hydroxypyrimidines react with ring opening and oxidative degradation to oxaluric acid (36). Reaction mechanisms will be discussed.

Bei der Direktoxidation von 2,4-Diamino-6-phenylpteridin zum entsprechenden 5,8-Dioxid (1)<sup>2)</sup> mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ameisensäure war uns aufgefallen, daß Überschuß an Oxidationsmittel und verlängerte Reaktionszeiten mit einer starken Ausbeuteverminderung verbunden sind. Die chromatographische Verfolgung der Reaktion ließ auch erkennen, daß 1 hauptsächlich zu zwei Folgeprodukten verändert wird, welche nach Isolierung als 2-Amino-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydro-s-triazin (2) und Benzamid (3) identifiziert werden konnten.



\*) Alexander von Humboldt-Stipendiat 1970/72.

<sup>1)</sup> XXVIII. Mitteil.: G. Blankenhorn und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. 105, 3334 (1972).

<sup>2)</sup> H. Yamamoto, W. Hutzenlaub und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. 106, 3175 (1973), vorstehend.

Mit diesem oxidativen Abbau wird eine Parallele zum Xanthopterin hergestellt, das unter der Einwirkung von Perhydrol neben Leukopterin ebenfalls **2**, die sogenannte Melanurensäure, liefert<sup>3)</sup>. Da der entscheidende Schritt dieser Umlagerung nach den bisherigen Vorstellungen von einem Pyrimidin-Zwischenprodukt aus erfolgt, wofür auch die leichte Überführung verschiedener 6-subst. 2,4-Diaminopyrimidine in **2** mittels Persäuren spricht<sup>4)</sup>, haben wir uns darum bemüht, Klarheit über den Mechanismus zu schaffen.

Wir haben mit der Überprüfung der Resultate<sup>4)</sup> am 2,4,6-Triamino- (**4**) und 2,4-Diamino-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin (**8**) begonnen und festgestellt, daß in Ameisensäure schon mit 15–30proz. Wasserstoffperoxid im Überschuß **2** in guter Ausbeute gebildet wird. Behandlung von **4** nur mit 15proz. Wasserstoffperoxid führte zur vollständigen Zersetzung, und es konnte kein Abbauprodukt isoliert werden, während **8** auch bei Fehlen von Säure unter diesen Bedingungen glatt zu **2** reagierte. Ein ganz analoges Verhalten zeigen auch verschiedene 2,4,5-Triaminopyrimidin-Derivate **5–7**, **9** und **10**, wobei auffällt, daß für die oxidative Pyrimidin → *s*-Triazin-Umlagerung in der 2,4,6-Triaminopyrimidin-Reihe saures Medium Voraussetzung ist, während bei den 2,4-Diamino-6-oxo-1,6-dihydropyrimidinen **8–10** die Amidfunktion diese Rolle zu übernehmen scheint.

Tab. 1. Ausbeuten der Pyrimidin → *s*-Triazin-Umlagerung

-pyrimidin	% Ausb. an 2-Amino-4,6-dioxo-3,4,5,6-tetrahydro- <i>s</i> -triazin ( <b>2</b> ), Temp. 25°C	
	30proz. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HCO <sub>2</sub> H	15–30proz. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2,4,6-Triamino- ( <b>4</b> )	72	a)
2,4,5,6-Tetraamino- · 3 HCl ( <b>5</b> )	66 <sup>b)</sup>	53 <sup>b)</sup>
2,4,6-Triamino-5-formylamino- ( <b>6</b> )	75	a)
2,4,6-Triamino-5-benzoylamino- ( <b>7</b> )	63 <sup>c)</sup>	a)
2,4-Diamino-6-oxo-1,6-dihydro- ( <b>8</b> )	60	73 <sup>b)</sup>
2,4,5-Triamino-6-oxo-1,6-dihydro- ( <b>9</b> )	73	55
2,4-Diamino-5-formylamino-6-oxo-1,6-dihydro- ( <b>10</b> )	79	45

a) Vollständige Zersetzung des Ausgangsmaterials.

b) Außerordentlich langsame Reaktion.

c) Als zweites Produkt wurden 47% Benzamid (**3**) isoliert.

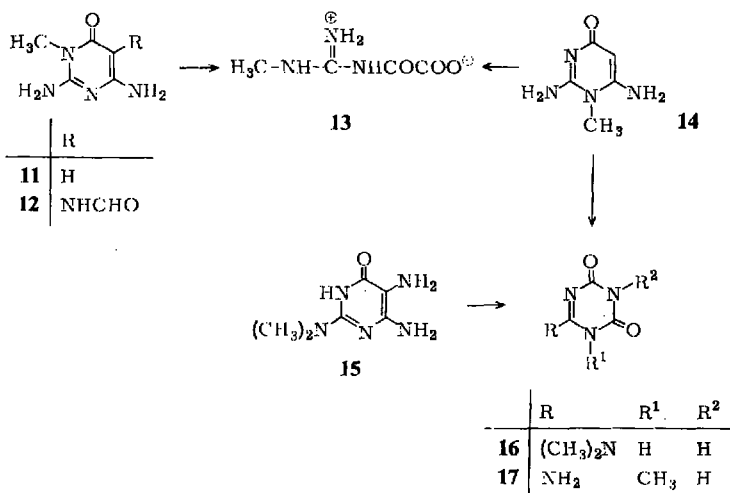
Zur Eingrenzung der Problematik wurden im nächsten Schritt verschiedene *N*-Methyl-Substitutionsprodukte untersucht, da sie durch die Blockierung unterschiedlicher beweglicher H-Atome die Richtung des Reaktionsablaufes aufzeigen müßten.

Während sich das 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin (**15**) in hoher Ausbeute und sehr rascher Reaktion in 2-Dimethylamino-4,6-dioxotetrahydro-*s*-triazin (**16**)<sup>5)</sup> umwandelte, lieferten das 2,4-Diamino-1-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin (**11**) und sein 5-Formylamino-Derivat (**12**) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ameisensäure als einziges isolierbares Produkt farblose Nadeln der Summenformel C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> in

<sup>3)</sup> G. B. Barlin und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **104**, 3069 (1971).

<sup>4)</sup> T. J. Delia und D. L. Venton, J. Heterocycl. Chem. **7**, 1183 (1970).

<sup>5)</sup> D. Martin und A. Weise, Chem. Ber. **99**, 3367 (1966).



20–25 proz. Ausbeute. Aus der fehlenden UV-Absorption  $> 220 \text{ nm}$  wurde auf eine aliphatische Verbindung geschlossen, welche nach dem IR-Spektrum eine Guanidinium-Gruppierung enthalten mußte. Das NMR-Spektrum in Trifluoressigsäure bestätigte diesen Befund und führte aufgrund des Dubletts bei  $\delta = 3.32 \text{ ppm}$  (3H), eines breiten Singulets bei 8.37 (1H) und eines Multipletts bei 7.95 ppm (2H) zur Formel der (3-Methylguanidino)glyoxylsäure (**13**), deren stabile Molekülform ein Zwitterion darstellt.

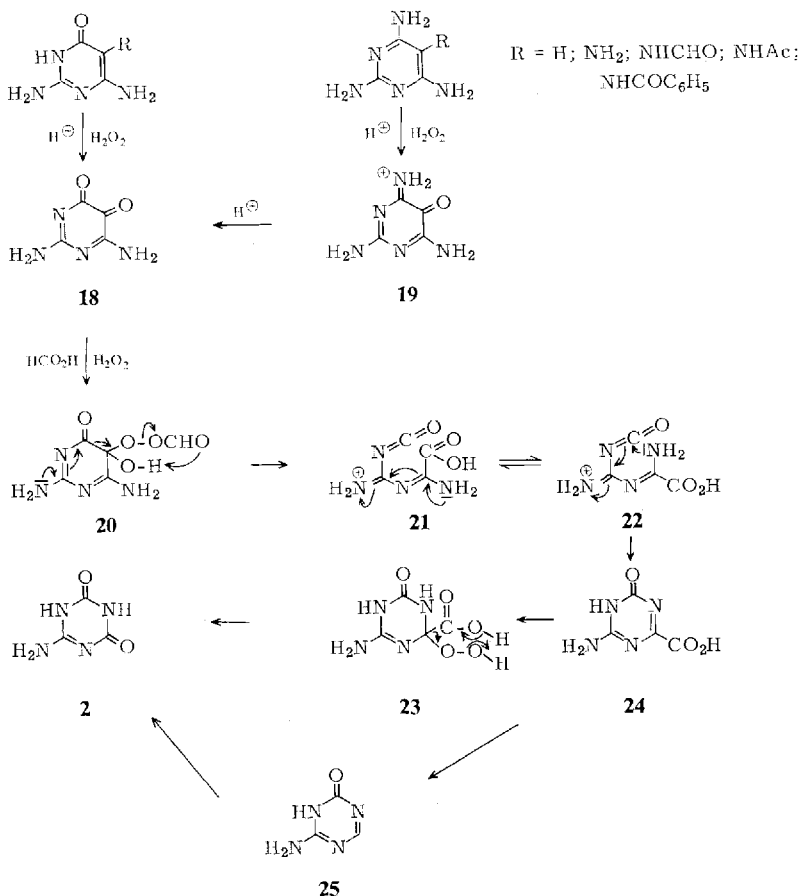
Das zu **11** isomere 2,4-Diamino-3-methyl-6-oxo-3,6-dihydropyrimidin (**14**) ergab unter der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCO}_2\text{H}$  oder 10proz. Wasserstoffperoxid alleine neben sehr wenig **13** das bisher noch unbekannte 2-Amino-1-methyl-4,6-dioxotetrahydro-*s*-triazin (**17**), dessen Struktur durch die Elementaranalyse, das Massensowie UV- und NMR-Spektrum gesichert wurde.

Der Vereinigung sämtlicher experimenteller Befunde in einem gemeinsamen Mechanismus wird folgendes Reaktionsschema gerecht (s. S. 3197):

Pyrimidin-Derivate mit zwei oder mehr Elektronendonator-Gruppen in 2-, 4- und/oder 6-Stellung sind normalerweise elektrophilen Substitutionen in Position 5 leicht zugänglich<sup>6)</sup>. Wir dürfen daher annehmen, daß die Pyrimidine **8** bzw. **4** über die entsprechenden 5-Hydroxy-Derivate zu **18** und **19** oxidiert werden, wobei das saure Medium gleichzeitig die Verseifung einer Iminofunktion in **19** zu **18** bewirkt. In gleicher Weise werden auch die 5-Amino- (**5**, **9**) und 5-Acylaminopyrimidine (**6**, **7**, **10**) zunächst zu den 5-Imino-Derivaten oxidiert, und saure Hydrolyse führt sämtliche Produkte beim 2,4-Diamino-5,6-dioxo-5,6-dihydropyrimidin (**18**) zusammen. An das formal *o*-chinoide System addiert sich in 5-Stellung erneut  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. die Persäure zu **20**. Dieses Zwischenprodukt unterliegt nunmehr der Pyrimidin  $\rightarrow$  *s*-Triazin-Umlagerung in der Weise, daß zunächst unter dem Elektronenschub der 2-Aminogruppe Ringöffnung und Bildung einer Isocyanatfunktion (**21**) erfolgt, an welche sich aus dem Konformeren **22** die ursprüngliche 4-Aminogruppe zur 2-Amino-4-oxo-3,4-dihydro-

<sup>6)</sup> D. J. Brown, The Pyrimidines, S. 8, Interscience Publishers, New York 1962.

*s*-triazin-6-carbonsäure (**24**) addiert. Diese Formulierung steht damit auch in Analogie zur oxidativen Umwandlung von Amino-*o*-chinonen in Pyridincarbonsäuren<sup>7)</sup>. Die Tatsache, daß im vorliegenden Falle **24** weder nachgewiesen noch isoliert

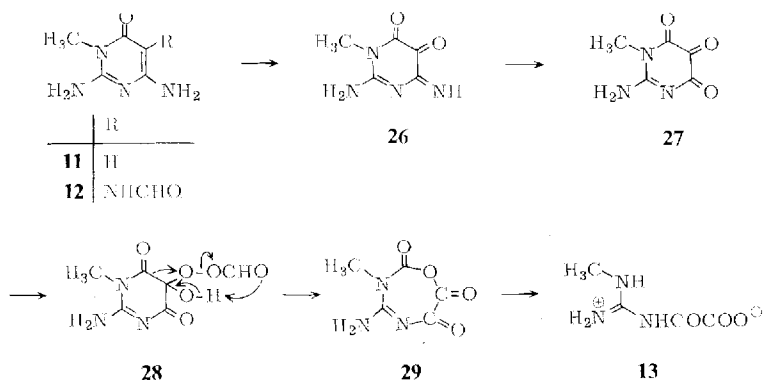


werden konnte, läßt sich aus der Struktur selbst heraus verstehen, da die stark elektronenarme N-5/C-6-Doppelbindung leicht  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu **23** anlagert und es dann in einem cyclischen Mechanismus zur Eliminierung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kommt. Eine direkte Decarboxylierung von **24** zum 2-Amino-4-oxo-3,4-dihydro-*s*-triazin (**25**) halten wir aufgrund der milden Reaktionsbedingungen für sehr unwahrscheinlich, obwohl wir andererseits zeigen konnten, daß **25** mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCO}_2\text{H}$  zur Melanurensäure (**2**) oxidiert werden kann.

Der gesamte Mechanismus läßt ferner verstehen, warum bei Gegenwart eines stärkeren Elektronendonator-Substituenten in 2-Stellung, wie etwa bei **15**, die Umlagerung besonders rasch und leicht verläuft, die N-1-Blockierung (**11**, **12**) jedoch eine Ringöffnung initiiert. Wir müssen annehmen, daß **11** bzw. **12** zunächst zum 5-Oxo-

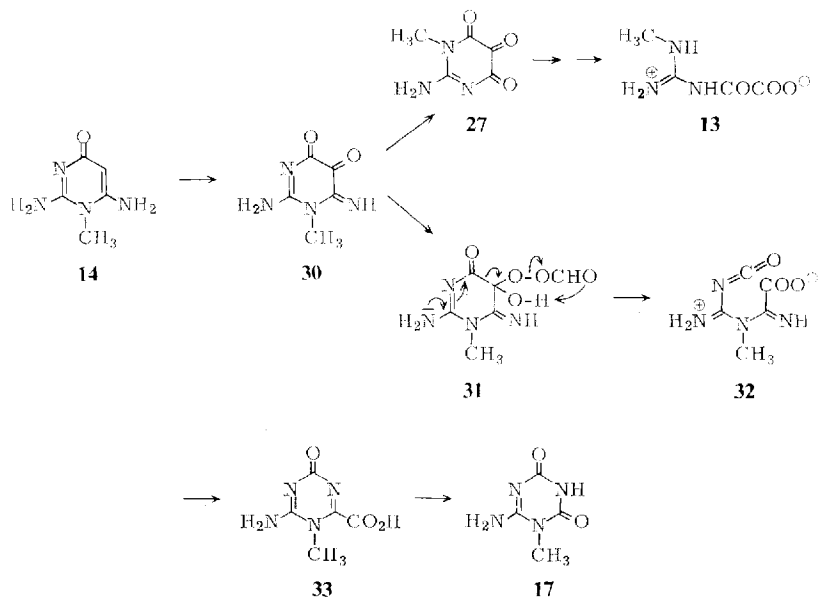
<sup>7)</sup> J. H. Boyer und L. R. Morgan, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4748 (1960).

Derivat **26** oxidiert, dann zu **27** verseift und schließlich im entscheidenden Schritt **28** durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder die Persäure Umorientierung nach einer *Baeyer-Villiger-Reaktion* erfolgt.



**29** wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  verseift, und Decarboxylierung der intermediär gebildeten Carbamidsäure führt dann zum Endprodukt **13**.

Die oxidative Umwandlung des 2,4-Diamino-3-methyl-6-oxo-3,6-dihydropyrimidins (**14**) in das 2-Amino-1-methyl-4,6-dioxotetrahydro-*s*-triazin (**17**) und kleine Mengen an **13** kann durch konkurrierende Reaktionen **30**  $\rightarrow$  **27** und **30**  $\rightarrow$  **31** erklärt werden.

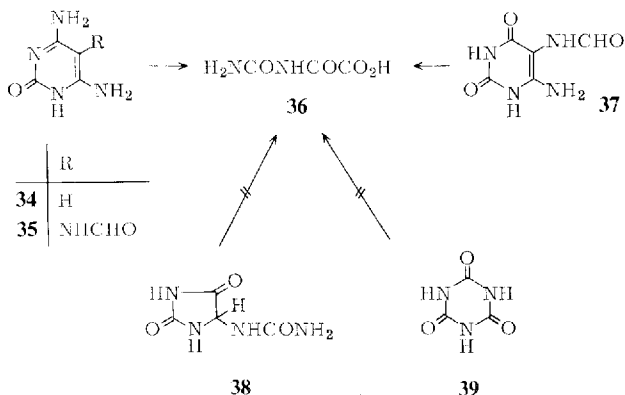


Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation führt zunächst zum 2-Amino-4-imino-3-methyl-5,6-dioxotetrahydropyrimidin (**30**); von ihm aus können unterschiedliche Reaktionen ablaufen, je nachdem ob zuerst Verseifung der Iminogruppe zu **27** eintritt und dann wieder über **28** und **29** (3-Methylguanidino)glyoxylsäure (**13**) gebildet wird, oder ob direkte

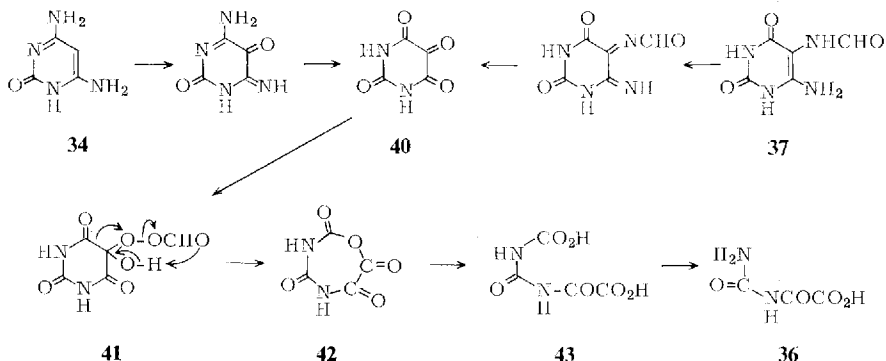
Addition der Persäure zu **31** stattfindet, so daß sich das System über das ringoffene Produkt **32** zunächst zu **33** und anschließende oxidative Decarboxylierung zu **17** stabilisieren kann.

Da nach den bisherigen Befunden die Elektronendonator-Eigenschaften des 2-Substituenten im Pyrimidin einen entscheidenden Einfluß auf die Umlagerungstendenz zum *s*-Triazin ausüben, mußte bei Gegenwart einer Oxo-Funktion in dieser Position mit einem andersartigen Reaktionsverhalten gerechnet werden.

Das 4,6-Diamino-2-oxo-1,2-dihydropyrimidin (**34**) sowie die 5-Formylamino-Verbindungen **35** und **37** liefern unter dem Einfluß von  $H_2O_2$  in Ameisensäure alle dasselbe Produkt in farblosen Prismen, die als Ammoniumsalz der Oxalursäure (**36**) identifiziert werden konnten. Die Überführung in die freie Säure **36** gelingt durch Behandlung des Ammoniumsalzes mit kalter 1 N HCl. Den Mechanismus dieses Abbaus haben wir auf indirektem Wege eingegrenzt, indem Allantoin (**38**), das mit



alkalischem Permanganat zu **36** reagiert<sup>8)</sup>, und Cyanursäure (**39**) als mögliche Zwischenprodukte getestet wurden: beide Substanzen sind jedoch unter unseren Reaktionsbedingungen stabil und verändern sich oxidativ nicht. Die verschiedenen 2-Oxopyrimidine unterliegen somit wohl zunächst wieder einer Oxidation und Hydrolyse der Iminofunktionen in der Weise, daß sie im Alloxan (**40**) als zentralem Zwischenprodukt



<sup>8)</sup> H. Biltz und E. Topp, Ber. Deut. Chem. Ges. **46**, 1404 (1913).

zusammengeführt werden. Durch Angriff der Persäure an der 5-Carbonylgruppe (41) und nachfolgende *Baeyer-Villiger*-Reaktion (42) läßt sich nach Hydrolyse (43) und Decarboxylierung die Entstehung von 36 sinnvoll erklären.

Die Umwandlung von 40 in 36 mittels  $H_2O_2$  wurde früher schon festgestellt<sup>9)</sup>, ohne daß hierfür jedoch ein Mechanismus diskutiert wurde. Ferner soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch Harnsäure<sup>10)</sup> sowie Uracil und Thymin<sup>11)</sup> oxidativ mit  $H_2O_2$  bzw. Persäure zu Oxalursäure und ihrem Ammoniumsalz abgebaut werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit und der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

## Experimenteller Teil

*Oxidativer Abbau von 2,4-Diamino-6-phenylpteridin-5,8-dioxid (1) zu 2-Amino-4,6-dioxotetrahydro-s-triazin (2) und Benzamid (3)*: 33 mg 1 in 1 ml Ameisensäure werden mit 0.07 ml Perhydrol versetzt und 6 d bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt. Nachdem chromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist, wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 10 ml Benzol/Chloroform (1:1) 2 h bei 25°C durch Rühren digeriert. Nach Filtrieren wird der Rückstand durch Auskochen mit 50proz. Äthanol gereinigt und bei 100°C getrocknet. Ausb. 4.0 mg (30%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. > 360°C. Das Produkt stimmte nach UV- und IR-Spektrum mit authent. 2-Amino-4,6-dioxotetrahydro-s-triazin (2) überein.

Die organische Extraktionslösung wird nach Trocknen über  $Na_2SO_4$  zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 10 mg (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 127–129°C. Lit.-Schmp. 132.5–133.5°C. Der Misch-Schmp. mit authent. Benzamid (3) zeigt keine Depression.

*Oxidativer Abbau von 2,4,6-Triamino-5-benzoylaminopyrimidin (7)*: 30 mg 7 werden wie vorstehend in 1 ml 100proz. Ameisensäure mit 0.07 ml Perhydrol durch 3 tägliches Stehenlassen bei Raumtemp. abgebaut. Man erhält 10 mg (63%) 2 vom Schmp. > 360°C und 7 mg 3 (47%) vom Schmp. 127–129°C.

*Allgemeine Vorschrift für die Umwandlung von 6-monosubst. und 5,6-disubst. 2,4-Diaminopyrimidinen (4–10) in 2-Amino-4,6-dioxotetrahydro-s-triazin (2)*

a) *Oxidation mit  $H_2O_2$ /Ameisensäure*: Das Ausgangsprodukt (4–10) wird in 20–30 Teilen 100proz. Ameisensäure gelöst und portionsweise mit 4–5 Äquivv. 30proz. Wasserstoffperoxid langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wird hierbei, gegebenenfalls durch Kühlen, unterhalb 30°C gehalten. In den meisten Fällen ist das Ausgangsmaterial nach 30 min verschwunden, und es scheiden sich farblose Prismen ab. Nach 6–10 h wird der Niederschlag gesammelt und mit Äthanol ausgekocht; er erweist sich nach UV- und IR-Spektrum als authent. 2. Eine analytische Probe wird durch Lösen in 100 Teilen kalter 1 N NaOH, Aktivkohlebehandlung, Filtrieren und Ansäuern mit 10proz. Essigsäure auf pH 5 erhalten und fällt in farblosen Kristallen vom Schmp. > 360°C an.

$C_3H_4N_4O_2$  (128.1) Ber. C 28.34 H 3.26 N 43.20 Gef. C 28.13 H 3.15 N 43.74

b) *Oxidation mit 15–30proz. Wasserstoffperoxid*: Das Ausgangspyrimidin (4–10) wird in möglichst wenig Wasser durch Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen setzt man langsam portions-

<sup>9)</sup> H. Biltz und H. Schauder, J. Prakt. Chem. **106**, 108 (1923).

<sup>10)</sup> K. H. Slotta, J. Prakt. Chem. **110**, 264 (1925).

<sup>11)</sup> L. R. Subbaraman, J. Subbaraman und E. J. Behrman, J. Org. Chem. **36**, 1256 (1971).

weise dasselbe Vol. Perhydrol zu und rührt 6–15 h bei Raumtemp. Der abgeschiedene Niederschlag wird gesammelt und wie vorstehend gereinigt.

Die erhaltenen Ausbeuten sind in Tab. I angegeben.

c) *Oxidation von 2-Amino-4-oxodihydro-s-triazin (25)*: 0.1 g 2-Amino-4-oxo-dihydro-s-triazin (**25**) werden in 2 ml 100proz. Ameisensäure mit 0.5 ml Perhydrol versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Der abgeschiedene Niederschlag wird gesammelt und wie vorstehend gereinigt. Ausb. 0.08 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. > 360°C. Das Produkt ist mit authent. **2** identisch.

*Oxidativer Abbau von 2,4-Diamino-1-methyl-6-oxodihydropyrimidin (11) und seinem 5-Formylamino-Derivat (12) zu (3-Methylguanidino)glyoxylsäure (13)*

a) 0.5 g 2,4-Diamino-1-methyl-6-oxodihydropyrimidin-sulfat (**11**)<sup>12)</sup> in 3 ml Ameisensäure werden mit 1 ml 30proz. Wasserstoffperoxid portionenweise versetzt. Es tritt leichte Gelbfärbung und schwache Erwärmung auf. Nach 2-tägigem Belassen bei Raumtemp. setzt man 20 ml Äthanol zu, kühlt 2 h und saugt den Niederschlag ab (0.23 g). Durch Umkristallisation aus 25 ml 50proz. wäbr. Äthanol erhält man 0.09 g (25%) farblose, feine Nadeln vom Schmp. 200°C (Zers.). IR (KBr): 3290, 3200, 3040, 1720, 1680, 1635 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (145.1) Ber. C 33.10 H 4.86 N 28.96 Gef. C 33.26 H 4.78 N 29.09

b) Aus 0.3 g 2,4-Diamino-5-formylamino-1-methyl-6-oxodihydropyrimidin (**12**)<sup>13)</sup> werden wie vorstehend 0.05 g (21%) **13** vom Schmp. 200°C (Zers.) erhalten.

*2-Dimethylamino-4,6-dioxotetrahydro-s-triazin (16)*

a) 0.21 g 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-oxodihydropyrimidin-dihydrochlorid (**15**)<sup>14)</sup> werden in 2 ml Ameisensäure bei 0°C portionsweise mit 0.5 ml Perhydrol versetzt. Man hält über Nacht im Eisschrank, engt i. Vak. ein und wiederholt diesen Prozeß durch Zugabe von Äthanol noch zweimal. Der Rückstand wird mit 5 ml Äthanol in der Kälte behandelt, der Niederschlag gesammelt und aus 170 Teilen 80proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (89%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 324–325°C (Zers.). Lit.<sup>5)</sup> Schmp. 328–330°C (Zers.). Identisches IR-Spektrum mit authent. Material.

UV: λ<sub>max</sub> 231 nm (log ε 4.34) pH 6.0; λ<sub>max</sub> 228 nm (4.38) pH 13. — MS (300°C, 70 eV): 156 (M<sup>+</sup>).

b) 0.105 g **15**-Dihydrochlorid werden in kleinen Portionen zu 1 ml kaltem 30proz. Wasserstoffperoxid gegeben und wie vorstehend behandelt. Man erhält 13 mg (22%) **16** in blaßgelben Nadeln.

*2-Amino-1-methyl-4,6-dioxotetrahydro-s-triazin (17)*

a) 0.5 g 2,4-Diamino-3-methyl-6-oxodihydropyrimidin (**14**) werden in 5 ml Ameisensäure gelöst, auf 5°C gekühlt und portionenweise mit 1.5 ml Perhydrol versetzt. Nach einer Stunde läßt man auf Raumtemp. kommen und rührt über Nacht. Es wird i. Vak. unterhalb 30°C eingengt, der Rückstand mit 10 ml Äthanol aufgeköcht und nach 2 h Kühlen der Niederschlag gesammelt (0.12 g). Umkristallisation aus 50 ml 50proz. Äthanol ergibt 0.072 g (14%) farblose Prismen, die ab 310–320°C sintern und oberhalb 330°C partiell sublimieren.

UV: λ<sub>max</sub> 203 nm (log ε 4.10) pH 0.0; 224 nm (4.15) pH 6.0; 225 nm (3.86) pH 13.0. — NMR (in Trifluoressigsäure): δ = 3.24 (3H); 7.8 (2H); 9.8 (1H). — MS: 142 (M<sup>+</sup>).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (142.1) Ber. C 33.80 H 4.26 N 39.43 Gef. C 33.60 H 4.06 N 39.51

<sup>12)</sup> H. Rokos und W. Pfeleiderer, Chem. Ber. **104**, 739 (1971).

<sup>13)</sup> W. Pfeleiderer, E. Liedek, R. Lohrmann und M. Rukwied, Chem. Ber. **93**, 2015 (1960).

<sup>14)</sup> W. Pfeleiderer und K. Deckert, Chem. Ber. **95**, 1597 (1962).



Aus dem Äthanolfiltrat lassen sich nach Einengen und Behandlung des Rückstandes mit 10 ml 50proz. Äthanol 5 mg (1%) **13** in farblosen feinen Prismen isolieren.

b) Eine Suspension von 40 mg **14** in 7.5 ml 10proz. Wasserstoffperoxid wird bei Raumtemp. 15 h gerührt, wobei Auflösung eintritt. Anschließend wird i. Vak. unterhalb 30°C Badtemp. eingengt und der Rückstand mit 2 ml 50proz. Äthanol behandelt. Nach 5 d (Eisschrank) wird der Niederschlag gesammelt und bei 100°C getrocknet. Ausb. 10 mg (25%) fast farblose Prismen, die bei 315–320°C teilweise sintern.

*Oxidativer Abbau von 4-Amino-2-oxodihydropyrimidinen zu Oxalursäure (36)*

a) Zu einer Suspension von 0.5 g 4-Amino-5-(formylamino)uracil (**37**) in 8 ml 100proz. Ameisensäure werden unter Rühren langsam portionenweise 8 ml Perhydrol gegeben. Durch gelegentliches Kühlen wird die Temp. unter 30°C gehalten. Nach ca. 3 h ist Lösung eingetreten, am anderen Morgen wird der abgeschiedene Niederschlag gesammelt (0.115 g, 30%) und durch IR-Vergleich mit authent. Oxalursäure identifiziert. Ein analytisch reines Produkt wird durch Lösen in wenig Wasser und Zugabe von Äthanol und etwas 1 N HCl in farblosen Kristallen vom Schmp. 195–200°C (Zers.) erhalten, Lit.<sup>8)</sup> Schmp. 205°C.

$C_3H_4N_2O_4$  (132.1) Ber. C 27.28 H 3.05 N 21.21 Gef. C 27.15 H 3.12 N 20.99

Durch Einengen des Reaktionsfiltrates zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit 10 ml 50proz. Äthanol erhält man nach Kühlen über Nacht 0.083 g (19%) farblose Prismen des Ammoniumsalzes der Oxalursäure. Umkristallisation aus 280 Teilen 80proz. Äthanol und Trocknen bei 100°C i. Vak. über  $P_4O_{10}$  ergibt analytisch reines Material vom Schmp. 225 bis 227°C (Zers.). Lit.<sup>8)</sup> Schmp. 243–245°C (Zers.).

$NH_4[C_3H_3N_2O_4]$  (149.1) Ber. C 24.16 H 4.73 N 28.18 Gef. C 24.25 H 4.47 N 28.64

b) 0.2 g 4,6-Diamino-2-oxodihydropyrimidin (**34**) werden in 3 ml 100proz. Ameisensäure mit 0.8 ml Perhydrol versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der abgeschiedene Niederschlag wird scharf abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und liefert nach Trocknen 0.087 g (42%) farblose Kristalle vom Schmp. 190–195°C (Zers.). Die Identität mit authent. Oxalursäure wurde durch IR gesichert.

[256/73]