

# Die Synthese einiger ungesättigter Derivate von 6-Azauracil

Von J. SLOUKA

## Inhaltsübersicht

In vorliegender Arbeit wird die Synthese von 3-Mercapto-5-hydroxy-6- $[\beta$ -( $\alpha'$ -furyl)-vinyl]-1,2,4-triazin, 3-Mercapto-5-hydroxy-6-[4'-phenyl-butadien(1',3'-yl(1'))]-1,2,4-triazin und ihre Oxydation, welche zu entsprechenden 3,5-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinen führt, beschrieben.

Ungesättigte Derivate von 6-Azauracil sind bisher nur durch 3,5-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydro-6-styryl-1,2,4-triazin<sup>1)</sup>, seine 3-Thioderivate<sup>2)</sup>, und einige Derivate dieser Verbindungen vertreten.

Im Rahmen der untersuchten 1,2,4-Triazine wurden in dieser Arbeit einige weitere ungesättigte 6-Azauracile hergestellt.

Durch Reaktion von Furfurylidenbrenztraubensäure und Cinnamylidenbrenztraubensäure mit Thiosemicarbazid in wäßrigem Medium wurden Thiosemicarbazone dieser Ketosäuren (Ia), (Ib) hergestellt. Die Furfurylidenbrenztraubensäure wurde bequemer durch Reaktion des Furfurals mit Brenztraubensäure in alkalischem Medium als in Essigsäure nach RÖHMER<sup>3)</sup> hergestellt.

Thiosemicarbazone wurden durch 3stündiges Erwärmen in alkalischem Medium auf die diesbezüglichen 3-Mercapto-5-hydroxy-1,2,4-triazine (IIa), (IIb) cyclisiert.

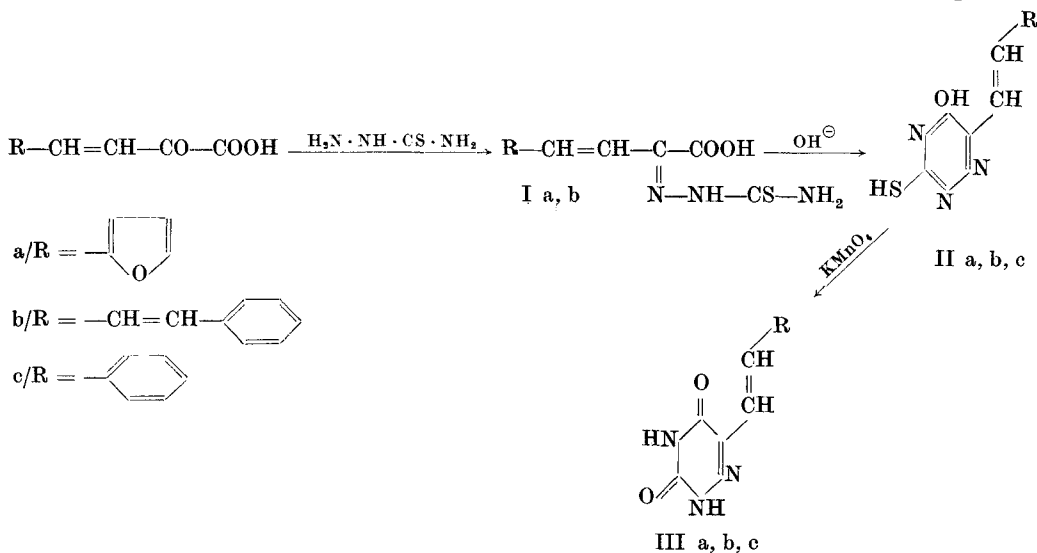
Die Triazine IIa, IIb und das bereits bekannte<sup>2)</sup> 3-Mercapto-5-hydroxy-5-styryl-1,2,4-triazin (IIc) wurden weiter einer Oxydation durch eine Lösung von  $\text{KMnO}_4$  in alkalischem Medium unterworfen. Benützt man auf 1 Mol Triazin II 2 Mole  $\text{KMnO}_4$ , resultiert daraus ein Salz der 3-Sulfonsäure, welche sich im saueren Medium auf das entsprechende

<sup>1)</sup> J. BOUGAULT, Ann. Chim. (9) **5**, 317, 344 (1916); C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **159**, 83 (1914).

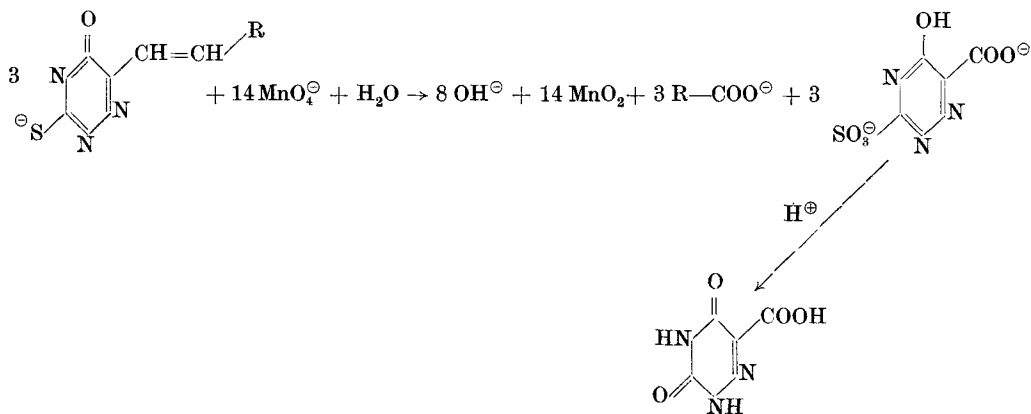
<sup>2)</sup> S. BODFORSS, Ann. **639**, 125 (1961).

<sup>3)</sup> H. RÖHMER, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 281 (1898).

3,5-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin (IIIa), (IIIb), (IIIc) und  $\text{SO}_2$  zersetzt. Benützt man jedoch auf 3 Mol Triazin II 14 Mole  $\text{KMnO}_4$ ,



entsteht auch eine Oxydation der Doppelbindung. Triazin IIa und IIc ergeben als Reaktionsendprodukt die 6-Azauracil-5-carbon-säure:



Das gleiche Ergebnis gibt selbstverständlich auch die Oxydation von Triazin IIIa und IIIc, wenn auf 3 Mol Triazin 8 Mole  $\text{KMnO}_4$  benutzt werden. Es gelang nicht, aus der Reaktionsmischung die erwartete  $\beta$ -[6-Azauracilyl(5)]-acrylsäure nach der Oxydation der Triazine IIb und IIIb zu isolieren. Aus der Reaktionsmischung wurde neben Triazin IIIb nur 6-Azauracil-5-karbonsäure und Benzoesäure isoliert.

Die Oxydation der Doppelbindung in der vorübergehend entstandenen  $\beta$ -[6-Azauracilyl(5)]-acrylsäure, eventuell in der Zimtsäure, verläuft daher sichtlich schneller als die Oxydation von Doppelbindungen in Triazin IIIb. Davon zeugt seine Anwesenheit in der Reaktionsmischung nach der Oxydation.

## Experimenteller Teil

### Furfurylidenbrenztraubensäure

In die Mischung von 15,3 g Furfurol (159 Millimol) und 14,0 g Brenztraubensäure (159 Millimol) wurde unter Rühren und Abkühlen eine Lösung von 9 g NaOH (225 Millimol) in 90 ml H<sub>2</sub>O zugeträufelt. Bald entstand ein dicker Kristallbrei, welcher nach einstündigem Rühren abgesaugt und in 500 ml Wasser aufgelöst wurde. Die Lösung wurde mit Äther in einem Scheidetrichter durchgewaschen, auf 60° erwärmt und mit konz. HCl in pH 1 angesäuert. Der ausgeschiedene kristallische Stoff wurde abgesaugt und mit Wasser durchgewaschen. Nach Trocknung bei 60° ergibt sich eine Ausbeute von 14,5 g. Der Schmp. ist gleich dem Präparat, welches nach RÖHMER<sup>3)</sup> hergestellt wurde.

### Thiosemicarbazon der Furfurylidenbrenztraubensäure (Ia)

1,0 g Furfurylidenbrenztraubensäure (6,0 Millimol) und 550 mg Thiosemicarbazid (6,0 Millimol) wurden in 150 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und kurz gekocht. Nach Abkühlung wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 1,1 g (76,4%). Nach Umkristallisieren aus Wasser: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 171-2°. (Für die Analyse wurde das Muster 3 Stunden bei 110° getrocknet.)

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S (239,3) ber.: N 17,57; gef.: N 17,39.

### Thiosemicarbazon der Cinnamylidenbrenztraubensäure (Ib)

Dieser Stoff wurde analog aus 500 mg Hydrat der Cinnamylidenbrenztraubensäure<sup>4)</sup> (2,3 Millimol) und 210 mg Thiosemicarbazid (2,3 Millimol) in 50 ml Wasser hergestellt. Die Ausbeute betrug 83,2%. Nach Umkristallisieren aus Ethanol: Gelbe Kristalle. Schmp. 203-4°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (275,3) ber.: N 15,26; gef.: N 15,08.

### 3-Mercapto-5-hydroxy-6[ $\beta$ -( $\alpha'$ -furyl)-vinyl]-1,2,4-triazin (IIa)

Einer Lösung von 1,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 100 ml Wasser wurde 3,0 g Thiosemicarbazon Ia (12,5 Millimol) hinzugefügt und die so entstandene Lösung 3 Stunden auf einem Wasserbad erwärmt. Nach Reinigung mit Aktivkohle wurde die Lösung mit konz. HCl bis zum pH 1 angesäuert und der ausgeschiedene gelbe Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 2,35 g (83,0%). Durch Sublimation bei 210° wurden hellgelbe Kristalle mit Schmp. 267-9° gewonnen.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (221,2) ber.: C 48,87; H 3,19; N 18,99;  
gef.: C 48,60; H 3,11; N 18,99.

<sup>4)</sup> E. ERLÉNMEYER jr., Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1319 (1904).

**3-Mercapto-5-hydroxy-6-[4'-phenyl-butadien(1',3')-yl(1')]-1,2,4-triazin (IIb)**

Der Stoff wurde analog aus 6,0 g Thiosemicarbazon Ib (21,8 Millimol) und 2,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 200 ml Wasser hergestellt. Die Ausbeute betrug 4,9 g (76,3%). Nach Umkristallisieren aus Ethanol gelbe Kristalle. Schmp. 265-7°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$  (257,3) ber.: C 60,69; H 4,31; N 16,34;  
gef.: C 60,46; H 4,42; N 16,32.

**3,5-Dioxo-6-styryl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin (IIIc)**

300 mg 3-Mercapto-5-hydroxy-6-styryl-1,2,4-triazin<sup>2)</sup> (1,3 Millimol) wurde in 20 ml Wasser suspendiert und unter Zugabe von 2 N-KOH in die Lösung überführt. In die Lösung wurde unter Rühren teilweise eine Lösung von 410 mg  $\text{KMnO}_4$  (2,6 Millimol) in 50 ml warmem Wasser zugegossen. Die Lösung wurde nach 20 Minuten abgesaugt und  $\text{MnO}_2$  einige Male mit heißem Wasser auf einem Filter durchwaschen. Die vereinigten Filtrate mit einem Umfang von 90 ml wurden erhitzt (65°) und mit konz. HCl bis zum  $\text{p}_\text{H}$  1 angesäuert. Die Ausbeute des ausgeschiedenen, flockenartigen Niederschlages beträgt 170 mg (60,9%). Nach Umkristallisieren aus Ethanol entstehen Kristalle gleicher Eigenschaften mit früher<sup>1)</sup> hergestelltem Stoff.

**3,5-Dioxo-6-[( $\alpha'$ -furyl)-vinyl]-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin (IIIa)**

Der Stoff wurde analog aus 1,0 g (4,5 Millimol) Triazin IIa in 100 ml Wasser und 1,43 g  $\text{KMnO}_4$  (9,0 Millimol) in 80 ml Wasser hergestellt. Die Ausbeute beträgt 550 mg (59,1%). Nach der Sublimation bei 220-230° gelbe Kristalle. Schmp. 256-8°.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$  (205,2) ber.: C 52,68; H 3,44; N 20,48;  
gef.: C 52,51; H 3,29; N 20,43.

**3,5-Dioxo-6-[4'-phenyl-butadien(1',3')-yl(1')]-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin (IIIb)**

Der Stoff wurde analog aus 514 mg Triazin IIb (2 Millimol) in 100 ml Wasser und 650 mg  $\text{KMnO}_4$  (4,1 Millimol) in 70 ml Wasser hergestellt. Die Ausbeute beträgt 250 mg (51,9%). Nach Umkristallisieren aus der Mischung von Ethanol-Toluol bilden sich gelbe Kristalle. Schmp. 269-271°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  (241,2) ber.: C 64,72; H 4,60; N 17,42;  
gef.: C 64,39; H 4,75; N 17,41.

**3,5-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-6-carbonsäure**

3,3 g Triazin IIc (14,3 Millimol) wurden in 140 ml Wasser suspendiert und in die Lösung mit Zugabe von 2N-KOH eingeführt. Der Lösung wurde unter Rühren nach und nach eine warme Lösung von 10,5 g  $\text{KMnO}_4$  (66,5 Millimol) in 150 ml Wasser zugesetzt. Nach 30minütigem Abstehen wurde die Lösung abgesaugt,  $\text{MnO}_2$  mit heißem Wasser auf dem Filter durchwaschen und die vereinigten Filtrate mit konz. HCl bis zum  $\text{p}_\text{H}$  0 angesäuert. Die Lösung wurde filtriert und einige Male mit Äther in einem Scheidetrichter durchgewaschen. Durch Verdickung auf 80 ml schied 950 mg 6-Azauracil-5-carbonsäure aus,

deren Identifizierung durch Bestimmung von N und Vergleich des Schmp. mit Literaturangaben<sup>5) 6)</sup> vorgenommen wurde.

Die Oxydation der Triazine IIa und IIb wurde unter gleichen Vorgehen durchgeführt, ebenso die der Triazine IIIa, IIIb und IIIc, unter Benutzung einer aliquoten kleineren Menge von  $\text{KMnO}_4$ .

<sup>5)</sup> E. A. FALCO, E. PAPPAS u. G. H. HITCHINGS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1938 (1956).

<sup>6)</sup> R. B. BARLOW u. A. D. WELCH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1358 (1956).

*Olmütz (CSSR), Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Palacky-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1961.

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;  
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851.  
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B;  
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5056

Printed in Germany



Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 25/62