

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 12

S. 3009–3250

ROLF MÜLLER und HANS PLIENINGER

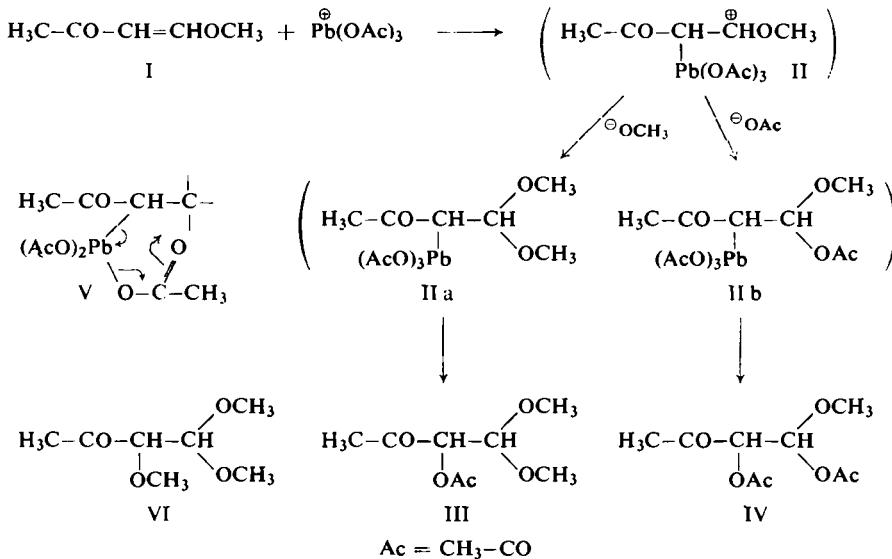
Synthese von Derivaten des α -Acetoxy- β -keto-butyraldehyds *)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 23. März 1959)

Die Einwirkung von Bleitetraacetat auf 1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) führt in Benzol zu einem Halbacetal-acetat der Formel IV, in Methanol zum Dimethyl-acetal III. Durch Kondensation mit Hydrazinderivaten gelangt man zu 4-Hydroxy-pyrazol-Abkömmlingen. Analog wurden Derivate des Hydroxymalon-dialdehyds dargestellt.

Wegen der möglichen Bedeutung für eine Synthese der Dehydroshikimisäure interessierten uns α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyd bzw. seine Derivate. Als einfacher Weg zu diesen Verbindungen erwies sich die Anlagerung von 2 Acetoxygruppen an das leicht zugängliche Methoxybutenon I mittels Bleitetraacetats. Die Anlagerung



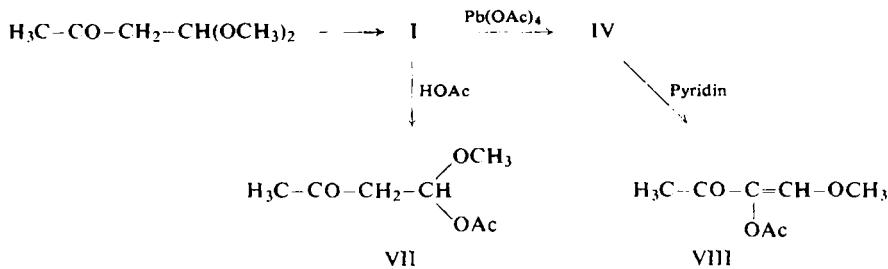
*) Vorl. Mitteil.: H. PLIENINGER und R. MÜLLER, Angew. Chem. **68**, 618 [1956].

verläuft wie bei allen Vinyläthern sehr leicht und in guter Ausbeute¹⁾. Läßt man die Komponenten in Benzol reagieren, so erhält man das Acetat des α -Acetoxy- β -keto-butyraldehyd-monomethylacetals (IV). In Methanol führt die Umsetzung nahezu ausschließlich zum Dimethylacetal III. Der Reaktionsverlauf bestätigt den von R. CRIEGEE und Mitarbeitern angenommenen ionischen Ablauf derartiger Reaktionen.

Pb(OAc)_3^\ominus greift I unter Bildung eines Kations II an. Dieses stabilisiert sich mit der nucleophilsten der vorhandenen Basen zum Acetal IIa oder zum Halbacetal-acetat IIb. Die eigentliche Oxydationsreaktion, d. h. die Ablösung des Bleis als Blei(II)-acetat spielt sich im wesentlichen nach Art einer „concerted reaction“ über einen Fünfring V ab, ohne daß sich ein freies Kation bildet.

Würde die Reaktion über ein freies Kation ablaufen, so müßte sich bei der Umsetzung in Methanol in überwiegendem Maße das Trimethoxyderivat VI bilden. Dieses entsteht jedoch nur in sehr geringer Menge.

Die Verbindung IV erhält man auch, allerdings in geringerer Ausbeute, wenn man β -Keto-butyraldehyd-dimethylacetal²⁾ mit Bleitetraacetat in Eisessig umsetzt; daneben entsteht etwas Acetat des β -Keto-butyraldehyd-monomethylacetals (VII). Die Bildung der beiden Reaktionsprodukte kann man verstehen, wenn man annimmt, daß unter der Einwirkung des Bleitetraacetats aus dem Ketobutyracetal zuerst ein Mol. Methanol abgespalten wird, und daß sich dann an das entstandene I entweder Bleitetraacetat oder Essigsäure anlagert.



Zwischen den Enoläthern und den Acetalen liegen bekanntlich³⁾ Gleichgewichte vor. So spaltet Ketobutyracetal schon beim Destillieren über Natriumacetat Methanol ab. Ebenso kann man aus dem Halbacetal-acetat IV mit Pyridin als Katalysator Essigsäure abspalten, wobei man das schön kristallisierende 1-Methoxy-2-acetoxybuten-(1)-on-(3) (VIII) erhält.

Leicht wird auch Methoxybutenon I beim Erwärmen mit Benzylalkohol und katalytischen Mengen Alkoholat in Benzylxybutenon übergeführt.

Das α -Acetoxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (III) erhält man auch beim Kochen von IV mit methanol. Chlorwasserstoffsäure bzw. beim Erhitzen mit Methanol im Bombenrohr. Daneben entsteht in geringer Menge α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (IX), das auch von H. BÖHME und H. SCHNEIDER⁴⁾ be-

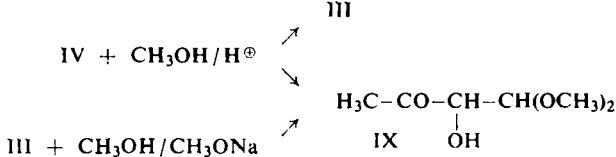
¹⁾ R. CRIEGEE, P. DIMROTH, K. NOLL und R. SIMON, Chem. Ber. 90, 1070 [1957].

2) W. FRANKE und R. GRAF, *Angew. Chem.* 67, 395 [1955].

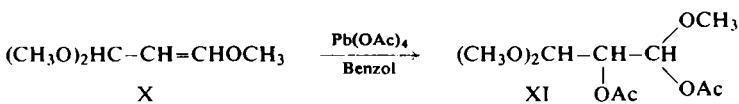
3) F. ARNDT und L. LOEWE, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1631 [1938].

4) Chem. Ber. 91, 1100 [1958].

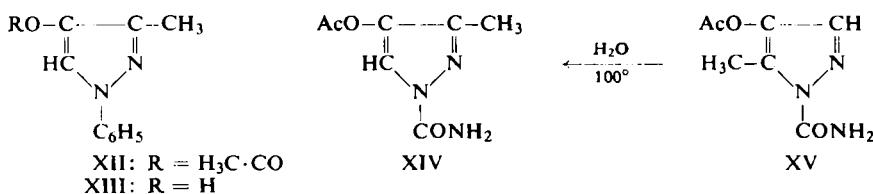
schrieben wurde. Die Versuche von Böhme, der eine wesentlich höhere Chlorwasserstoffkonzentration benutzte, konnten wir nicht reproduzieren. Leicht und in guter Ausbeute lässt sich IX jedoch nur aus III durch basisch katalysierte Umesterung gewinnen.



Analog der Bleitetraacetatoxydation des Butenons erhielten wir bei der Umsetzung von β -Methoxy-acrolein-dimethylacetal (X)⁵⁾ mit Bleitetraacetat in Benzol ein Derivat des Hydroxymalondialdehyds, das 1.1.3-Trimethoxy-2.3-diacetoxy-propan (XI).



Die Struktur der Verbindungen III und IV wurde durch folgende Umsetzungen sichergestellt: Das Acetal III gibt bei der Reduktion mit Lithiumalanat ein Gemisch der stereoisomeren α . β -Dihydroxy-butyraldehyd-dimethylacetale. Mit Phenylhydrazin bildet es ein schön kristallisiertes Phenylhydrazon. Aus IV konnte nur ein öliges Phenylhydrazon gewonnen werden. Beim Erwärmen mit Mineralsäure gibt dieses das ebenfalls nicht rein isolierte 1-Phenyl-3-methyl-4-acetoxy-pyrazol XII. Bei alkalischer Verseifung erhält man hieraus die schön kristallisierende freie Hydroxyverbindung XIII. Sie war bereits aus Chlорdiacetyl hergestellt worden⁶⁾.



Mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung bildet sich aus IV ein Semicarbazon, das bei der Einwirkung von Mineralsäure in 3-Methyl-4-acetoxy-pyrazolcarbonsäure-(1)-amid (XIV) übergeht. Die isomere 5-Methyl-Verbindung XV bildet sich in der Kälte aus IV und Semicarbazid in saurer Lösung. Beim Umkristallisieren aus Wasser entsteht durch Wanderung der Carbonamidgruppe⁷⁾ das 3-Methyl-Derivat XIV.

Das Acetat des β -Keto-butyraldehyd-monomethylacetals (VII) gibt ein kristallisiertes Semicarbazon, das beim Erwärmen mit Mineralsäure in das bekannte⁷⁾ 3-Methyl-pyrazolcarbonsäure-(1)-amid übergeht.

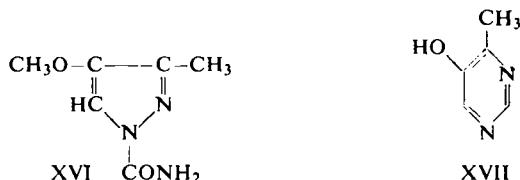
Die Dimethylacetale des α -Methoxy- (VI) und des α -Hydroxy- β -keto-butyraldehyds (IX) wurden durch das Pyrazol XVI bzw. durch das Semicarbazon von IX und durch

5) R. W. PRICE und A. MOOS, J. Amer. chem. Soc. **67**, 207 [1945].

6) H. H. FRIEDERICH und E. HENKEL, Dtsch. Bundes-Pat. 1029827.

7) K. VON AUWERS und W. DANIEL, J. prakt. Chem. [2] **110**, 235 [1925]; W. FRANKE, R. GRAF, D. TIETJEN und H. WEBER, Chem. Ber. **86**, 793 [1953].

Umwandlung von **IX** in das nach H. BREDERECK und Mitarbb.⁸⁾ dargestellte 5-Hydroxy-4-methyl-pyrimidin (**XVII**) charakterisiert.



Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für großzügige Förderung dieser Arbeit durch ein Stipendium und durch Sachmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) (I): 600 g β -Keto-butyraldehyd-dimethylacetat*) werden mit 20 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. im Ölbad auf 190° erwärmt, wobei das abgespaltene Methanol über eine kleine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wird i. Vak. vom Natriumacetat abdestilliert. Sdp.₁₂ 65–70°. n_D^{25} 1.466. Ausb. 440 g (95% d. Th.), die zu 90 bis 95% aus I bestehen. Der Rest ist Ausgangsmaterial.

Acetat des α -Acetoxy- β -keto-butyraldehyd-monomethylacetals (IV)

1. Aus 1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) (I): 600 g (1.25 Mol) eisessigfeuchtes Bleitetraacetat (aus 900 g Mennige) werden mit 125 g (1.25 Mol) I in 1400 ccm trockenem Benzol in einem Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Rückflußkühler im Wasserbad auf eine Innentemperatur von 50° erwärmt. Der Kolben verbleibt in dem etwa 55° warmen Wasserbad. Die Innentemperatur soll nicht höher als 60 – 65° steigen. Die Reaktion ist nach etwa 1 1/2 Stdn. beendet. Man erkennt ihr Ende daran, daß eine kleine Probe der Benzol-Lösung sich beim Versetzen mit Wasser nicht mehr braun färbt. Das Blei(II)-acetat wird abfiltriert und das Benzol i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird nochmals von kleinen Resten Blei(II)-acetat abfiltriert und ohne Kolonne bei 12 Torr fraktioniert. Es werden 2 Fraktionen aufgefangen: 1. 60 – 125°, Ausgangsmaterial und Eisessig. 2. 125 – 150°, Halb-acetal-acetat IV. Ausb.: 1. 60 g, 2. 155 g (50% d. Th.).

Da der Vorlauf zur Hälfte aus I besteht, erhöht sich die Ausbeute auf insgesamt 70% d. Th.

2. Aus β -Keto-butyraldehyd-dimethylacetat: 600 g (1.25 Mol) eisessigfeuchtes Bleitetraacetat und 130 g (1 Mol) β -Keto-butyraldehyd-dimethylacetat werden in 700ccm Eisessig in einem wie unter 1. beschriebenen Kolben unter Röhren rasch erhitzt, bis die Innentemperatur auf 115° gestiegen ist. Die Reaktion setzt unter Wärmeentwicklung stürmisch ein, so daß der Eisessig ohne weitere Wärmezufuhr in heftigem Sieden bleibt. Sie ist nach etwa 5 Min. beendet, was man daran erkennt, daß der Rücklauf im Kühler nachläßt. Der Kolben wird rasch in kaltem Wasser abgekühlt. Hierauf wird der Eisessig i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Bleidiacetat wird beim Reiben mit Äther kristallin. Es wird abgesaugt, danach i. Vak. der restliche Eisessig entfernt. Das zurückbleibende Öl wird nochmals in Äther aufgenommen und von den letzten Resten des Bleiacetats abfiltriert. Nach Abdestillieren des Äthers werden durch Destillation bei 12 Torr ohne Kolonne 2 Fraktionen aufgefangen: 1. 70–130°, Ausgangsmaterial und *Acetat des β -Keto-butyraldehyd-monomethylacetats* (VII) und 2. 130–160°, *Halb-acetal-acetat IV*. Ausb.: 1. 25–30 g und 2. 65–70 g (30% d. Th.).

⁸⁾ H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. MORLOCK, Chem. Ber. 90, 942 [1957].

*) Herrn Dr. W. FRANKE von den Chemischen Werken Hüls danken wir für die freundliche Überlassung des β -Keto-butylaldehyd-dimethylacetals.

Zur Reinigung wurde IV zweimal über eine 35cm lange Kolonne mit Dephlegmator destilliert: Sdp.₁ 87°, n_D^{25} 1.4309. Das Produkt ist völlig farblos.

$C_9H_{14}O_6$ (218.2) Ber. C 49.54 H 6.47 OCH₃ 14.23 COCH₃ 39.45
Gef. C 49.53 H 6.90 OCH₃ 14.28 COCH₃ 55.01

Die Acetylwerte werden infolge einer Säurespaltung stets zu hoch gefunden.

Semicarbazon von IV: 5g IV, gelöst in 5ccm Methanol, werden zu der 40° warmen Lösung von 2.5g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 4g Natriumacetat in 8ccm Wasser gegeben. Die Lösung bleibt 10 Stdn. bei Raumtemp. stehen, dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 10ccm Wasser kurz aufgekocht. Beim Abkühlen kristallisieren 4g Semicarbazon (66% d. Th.) aus. Schmp. 118°.

$C_{10}H_{17}N_3O_6$ (275.3) Ber. C 43.63 H 6.23 N 15.27 OCH₃ 11.28 COCH₃ 31.27
Gef. C 43.51 H 5.97 N 15.44 OCH₃ 11.27 COCH₃ 32.19

α -Acetoxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (III): 1. Aus I: 600g (1.25 Mol) eisessigfeuchtes *Bleitetraacetat* werden mit 1400ccm absol. *Methanol* in einem Dreihalskolben mit Rührer, Calciumchloridrohr und Thermometer auf 0–5° gekühlt. Dann gibt man 125g (1.25 Mol) I zu. Der Inhalt erwärmt sich auf etwa 20°. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß eine Probe auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr braun färbt. Das Methanol wird abgedampft und das zurückbleibende Bleidiacetat 3–4 mal ausgeäthert. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand bei 12 Torr fraktioniert.

Frakt. 1: 70–100°, 25g Ausgangsmaterial; Frak. 2: 100–120°, 150g III (79% d. Th.).

2. Aus IV: a) 15g IV werden mit 20ccm absol. *Methanol* 12 Stdn. im Bombenrohr auf 110° erwärmt. Das Methanol wird abgedampft, der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp.₁₂ 110 bis 115°. Ausb. 5g (40% d. Th.).

b) 50g IV werden mit 50ccm Methanol und 3ccm 1*n* *methanol. Salzsäure* 1 Stde. unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Anschließend wird die Salzsäure mit NaOH neutralisiert, das Methanol abgedampft, der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 20g (45% d. Th.). Sdp.₁₂ 100–120°. Zur Reinigung wurde über eine 35-cm-Kolonne mit Dephlegmator destilliert: Sdp.₁₂ 111°, n_D^{25} 1.4266.

$C_8H_{14}O_5$ (190.2) Ber. C 50.52 H 7.42 OCH₃ 32.65 O 42.06
Gef. C 49.86 H 7.34 OCH₃ 33.01 O 41.90

Phenylhydrazon von III: Zu einer Lösung von 250mg (0.0025 Mol) *Phenylhydrazin* in Eisessig gibt man 500mg III (0.0025 Mol) und verdünnt die Lösung mit 4 Vol. Wasser. Nach einigem Reiben kristallisiert das Phenylhydrazon aus. Es wird aus Methanol und Wasser umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 104°.

$C_{14}H_{20}N_2O_4$ (280.3) Ber. C 59.98 H 7.19 N 10.00 OCH₃ 22.14 COCH₃ 15.36
Gef. C 60.06 H 7.33 N 10.02 OCH₃ 22.07 COCH₃ 15.85

α -Methoxy- β -keto-butyraldehyd-dimethylacetal (VI): Das Produkt wurde aus den gesammelten Vorläufen der Darstellung von III isoliert. Die entstandene Menge beträgt 2–3% der Menge des Acetoxyacetals: Sdp.₁₂ 78°, n_D^{25} 1.4192.

$C_7H_{14}O_4$ (162.20) Ber. C 51.84 H 8.70 OCH₃ 57.40 Gef. C 51.58 H 8.82 OCH₃ 54.31

Acetat des β -Keto-butyraldehyd-monomethylacetals (VII): Die bei der Darstellung von IV aus Ketobutyraldehyd-acetal in Eisessig zwischen 70 und 130° aufgefangene Fraktion wurde zweimal über eine 15-cm-Raschig-Kolonne fraktioniert. Ausb. 8–10g. Sdp.₁₂ 112°, n_D^{25} 1.4217.

Semicarbazon von VII: Eine Lösung von 3.2g Natriumacetat (0.04 Mol) und 2.2g *Semicarbazid-hydrochlorid* (0.02 Mol) in 10ccm Wasser wird bei 0° mit 4.5g VII in 10ccm Wasser ver-

setzt. Das Gemisch läßt man 1 Stde. bei Raumtemperatur und 2 Stdn. bei 0° stehen. Kristalle (aus Methanol), Schmp. 151°. Ausb. 3.5 g (55% d. Th.).

$C_8H_{15}N_3O_4$ (217.2) Ber. C 44.23 H 6.96 N 19.35 OCH₃ 14.29 COCH₃ 19.81
Gef. C 44.64 H 6.87 N 19.56 OCH₃ 14.38 COCH₃ 20.42

1-Methoxy-2-acetoxy-buten-(1)-on-(3) (VIII): 44 g (0.2 Mol) IV werden mit 15ccm absol. Pyridin 1 Stde. im Ölbad auf 115° erhitzt. Pyridin und Eisessig werden i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 10ccm Methanol versetzt. Beim Abkühlen auf 0° kristallisieren 22 g (69% d. Th.) V/// vom Schmp. 86° aus. Das Produkt sublimiert bei 70°/1 Torr.

$C_7H_{10}O_4$ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 OCH₃ 19.62 COCH₃ 27.22
Gef. C 53.13 H 6.20 OCH₃ 19.45 COCH₃ 49.37

α-Hydroxy-β-keto-butyraldehyd-dimethylacetal (IX): 38 g (0.2 Mol) III werden mit 100ccm absol. Methanol und 5ccm einer 2-proz. Natriummethylatlösung 40 Min. gekocht. Anschließend wird mit methanol. Salzsäure neutralisiert, das Methanol abgedampft, NaCl abfiltriert und der Rückstand destilliert. Ausb. 24 g (80% d. Th.). Sdp.₁₁ 79°, n_D^{25} 1.4295.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 OCH₃ 41.94 Gef. C 48.39 H 8.44 OCH₃ 41.45

Das Semicarbazon von IX wird in üblicher Weise hergestellt. Kristalle (aus Methanol), Schmp. 156°.

$C_7H_{15}N_3O_4$ (205.2) Ber. C 40.97 H 7.37 N 20.48 OCH₃ 30.24
Gef. C 42.08 H 6.67 N 20.14 OCH₃ 30.19

1-Benzyloxy-buten-(1)-on-(2): 150 g I (1.5 Mol) und 200 g (2 Mole) Benzylalkohol werden mit 1-2g Natriummethylat im Ölbad auf 160° erhitzt. Über eine kleine Kolonne destilliert man etwa 40ccm Methanol ab. Der Rückstand wird destilliert. Sdp.₁ 135°. Ausb. 110 g (40% d. Th.). n_D^{25} 1.5469. Zur Identifizierung wurde das Produkt mit Semicarbazid-hydrochlorid in das 3-Methyl-pyrazolcarbonsäure-(1)-amid⁷⁾ übergeführt.

1,1,3-Trimethoxy-2,3-diacetoxy-propan (XI): 65 g (0.5 Mol) β -Methoxy-acrolein-dimethylacetal (Sdp.₁₂ 62°) und 250 g (0.5 Mol) Bleitetraacetat (aus 350 g Mennige) werden in 600ccm Benzol auf eine Innentemperatur von 60° erwärmt, bis kein Bleitetraacetat mehr nachzuweisen ist. Das Blei(II)-acetat wird abgesaugt, das Benzol i. Vak. abgedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.₁₂ 120-165°. Zur Reinigung wird i. Hochvak. über eine Kolonne mit Dephlegmator destilliert. Sdp._{1,5} 105°, n_D^{25} 1.4242. Ausb. 60 g (45% d. Th.).

$C_{10}H_{18}O_7$ (250.3) Ber. C 47.99 H 7.25 OCH₃ 37.20 COCH₃ 34.44
Gef. C 48.00 H 7.56 OCH₃ 36.86 COCH₃ 37.50

α,β-Dihydroxy-butyraldehyd-dimethylacetal: In einem 2-/1-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird I/1 absol. Äther mit 4g Lithiumalanat 10 Min. gekocht. Dann läßt man 20 g III, gelöst in 100cm absol. Äther, so eintropfen, daß der Äther eben im Sieden bleibt, kocht 1/2 Stde., zerstört das überschüss. Lithiumalanat mit Essigester und löst dann den Niederschlag in 150ccm 10-proz. Natronlauge. Der Äther wird abgetrennt, die wässr. Phase wird mit Essigester 60 Stdn. extrahiert. Der Äther und der Essigester werden abgedampft und beide Rückstände gemeinsam destilliert. Sdp.₁₂ 110°, n_D^{25} 1.4410. Ausb. 12 g (80% d. Th.).

$C_6H_{14}O_4$ (150.2) Ber. C 47.98 H 9.40 OCH₃ 41.33 CH₃ 10.07
Gef. C 48.79 H 9.84 OCH₃ 39.99 CH₃ 8.86

1-Phenyl-3-methyl-4-hydroxy-pyrazol (X/II): 7.5 g (0.05 Mol) Phenylhydrazin-hydrochlorid werden in der eben notwendigen Menge Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 11 g (0.05 Mol) IV 1 Stde. bei 80° gerührt. Dazu wird die Lösung von 6 g NaOH (0.15 Mol) in etwas Wasser gegeben und eine weitere halbe Stunde bei 100° gerührt. Es hat sich dann ein zähes, dunkles

Öl abgeschieden. Der Kolben wird auf 0° abgekühlt, das überstehende Wasser abgegossen und der zurückbleibende Sirup mit wenig Methanol aufgekocht. Beim Abkühlen kristallisiert XIII noch stark gefärbt aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 167°. Ausb. 6.2g (45% d. Th.).

$C_{10}H_{10}N_2O$ (174.2) Ber. C 68.94 H 5.78 N 16.08 Gef. C 68.92 H 5.28 N 16.09

3-Methyl-4-acetoxy-pyrazolcarbonsäure-(1)-amid (XIV): Das Semicarbazon von IV wird in wenig Mineralsäure kurz aufgekocht. Beim Abkühlen kristallisiert das Pyrazol aus. Schmp. 182°.

$C_7H_9N_3O_3$ (183.2) Ber. C 45.89 H 4.95 N 22.94 $COCH_3$ 23.49

Gef. C 46.18 H 4.71 N 23.33 $COCH_3$ 23.71

5-Methyl-4-acetoxy-pyrazolcarbonsäure-(1)-amid (XV): 2.2g (0.02 Mol) *Semicarbazid hydrochlorid* werden in 3.5ccm Wasser unter Erwärmen auf 30° gelöst; dazu werden unter Röhren 4.4g (0.02 Mol) IV gegeben. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der gelben Lösung weiße Kristalle ab. Nach 1 stdg. Aufbewahren bei 0° wird abgesaugt und aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Schmp. 126°. Ausb. 1.6g (45% d. Th.).

Beim Umkristallisieren aus Wasser lagert es sich in das 3-Methylderivat (XIV) um.

3-Methyl-4-methoxy-pyrazolcarbonsäure-(1)-amid (XVI): Aus VI durch Erwärmen mit 1 Mol *Semicarbazid* in salzsaurer Lösung. Umkristallisiert aus Wasser. Schmp. 173°.

$C_6H_9N_3O_2$ (155.2) Ber. C 46.44 H 5.85 N 27.08 OCH_3 20.00

Gef. C 46.91 H 5.75 N 27.27 OCH_3 19.64

5-Hydroxy-4-methyl-pyrimidin (XVII): 15g IX, gelöst in 40g *Formamid*, gibt man in 4 Stdn. tropfenweise zu 80g Formamid, 10g NH_4Cl und 3ccm Wasser bei einer Ölbadtemperatur von 180°, erhitzt noch 2 Stdn., neutralisiert dann mit Natriumcarbonatlösung und extrahiert 30 Stdn. mit Chloroform. Nach Abdampfen des Chloroforms wird der Rückstand aus Essigester umkristallisiert: Schmp. 190°, Ausb. 3g (27% d. Th.).

$C_5H_6N_2O$ (110.1) Ber. C 54.52 H 5.49 N 25.44 Gef. C 54.50 H 5.60 N 25.29