

LOTHAR HEINISCH*),
WERNER OZEGOWSKI*) und MANFRED MÜHLSTÄDT**)

Notiz zur Darstellung von 7-Amino-6-aza-lumazin

Aus dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* und dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig**

(Eingegangen am 27. Februar 1965)

Kürzlich berichteten wir über 2,4-Dioxo-tetrahydro-6-aza-pteridine (6-Aza-lumazine)¹⁾ und beschrieben unter anderem die erstmalige Darstellung von 7-Amino-6-aza-lumazin durch Kochen von 7-Äthylmercapto-6-aza-lumazin in wässriger Ammoniaklösung. Das 7-Amino-6-aza-lumazin erhielten wir nach Umkristallisieren aus Wasser als Hydrat. Danach veröffentlichten TAYLOR und MORRISON²⁾ ohne nähere experimentelle Angaben die Darstellung derselben Substanz nach zwei anderen Methoden, und zwar einmal aus Dibrommalodinitril (KBr-Komplex) und Aminoguanidinhydrogencarbonat und zum anderen durch Cyclisierung von Alloxan-guanylhydrazone in NH₃-Lösung.

Obwohl die Struktur unseres 7-Amino-6-aza-lumazins nach Analyse (einschließlich Kristallwasserbestimmung) und Syntheseweg bereits als gesichert anzusehen war, bezweifelten die Autoren die Identität unserer Substanz mit der von ihnen dargestellten. Wir haben deshalb das 7-Amino-6-aza-lumazin auch nach Angaben der amerikanischen Autoren durch Cyclisieren von Alloxan-guanylhydrazone dargestellt und erhielten durch Umkristallisation aus Wasser und nach 30 Minuten Trocknen über P₂O₅ im Vakuum ebenfalls zunächst ein Hydrat, welches nach Analyse, Löslichkeit, IR- und UV-Spektrum sowie Papierchromatographie mit unserem Hydrat völlig übereinstimmte. Das Hydrat des 7-Amino-6-aza-lumazins konnten wir dann, wie zu erwarten war, durch längeres Erhitzen im Vakuum über P₂O₅ wasserfrei erhalten. Die anscheinende Differenz zwischen unseren Angaben und denen von TAYLOR und MORRISON dürfte also auf eine unterschiedliche Trockendauer der zunächst anfallenden Hydrate zurückzuführen sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die R_F-Werte wurden auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043 b aufsteigend mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (4 : 1 : 1) ermittelt. Die Flecke waren im UV-Licht erkennbar. Kristallwasser wurde nach KARL FISCHER bestimmt.

7-Amino-6-aza-lumazin

a) (Vgl. I. c. 2)). Aus 8.0 g *Alloxanmonohydrat* und 6.5 g *Aminoguanidinhydrogencarbonat* in 100 ccm Wasser wird zunächst durch kurzes Kochen *Alloxan-guanylhydrazone* (Schmp. > 350°, Ausb. 4.0 g, 45%) hergestellt, welches dann 10 Stdn. in ca. 200 ccm halbverd. NH₃-Lösung unter Rückfluß gekocht wird. Nach Abkühlen wird mit Eisessig schwach angesäuert; aus viel Wasser Ausb. 1.0 g (25%). Das *Lumazin* wurde über P₂O₅ bei 100°/12 Torr 30 Min. getrocknet. Schmp. > 350°, R_F-Wert 0.2.

1) L. HEINISCH, W. OZEGOWSKI und M. MÜHLSTÄDT, *Chem. Ber.* **97**, 5 [1964].

2) E. C. TAYLOR und R. W. MORRISON JR., *Angew. Chem.* **76**, 342 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 312 [1964].

UV-Spektrum (in Wasser): λ_{\max} 216 m μ ($\epsilon = 31570$), 244 (14560), 330 (10120).

$C_5H_4N_6O_2 \cdot H_2O$ (198.2) Ber. C 30.31 H 3.05 N 42.42 1 H_2O 9.10
Gef. C 30.54 H 3.01 N 42.10 H_2O 9.36

b) Die von uns als *Hydrat* beschriebene Verbindung¹⁾ (dort Verbindung XIII a) wird durch 8 stdg. Trocknen über P_2O_5 bei 100°/12 Torr wasserfrei erhalten. Schmp. > 350°. R_F -Wert 0.2.

UV-Spektrum (in Wasser): Identisch mit den Angaben unter a).

$C_5H_4N_6O_2$ (180.1) Ber. C 33.34 H 2.24 N 46.66 Gef. C 33.46 H 2.69 N 46.61

[88/65]