

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-guanylhydrazon in NH_3 -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-guanylhydrazon dargestellt und erhielten durch Umkristallisation³⁾ aus Wasser und nach 30 Minuten Trocknen über P_2O_5 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 P_2O_5 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. l. c.²⁾). Aus 8.0 g *Alloxanmonohydrat* und 6.5 g *Aminoguanidinkhydrogencarbonat* in 100 ccm Wasser wird zunächst durch kurzes Kochen *Alloxan-guanylhydrazon* (Schmp. $> 350^\circ$, Ausb. 4.0 g, 45%) hergestellt, welches dann 10 Stdn. in ca. 200 ccm halbverd. NH_3 -Lösung unter Rückfluß gekocht wird. Nach Abkühlen wird mit Eisessig schwach angesäuert; aus viel Wasser Ausb. 1.0 g (25%). Das *Lumazin* wurde über P_2O_5 bei $100^\circ/12$ Torr 30 Min. getrocknet. Schmp. $> 350^\circ$, 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 8stdg. 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]