

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Karel Nálepa; Jan Slouka

5-substituierte-6-azauracile, IV. Mitt. Über die Synthese von  
5 - [ $\beta'$  - ( $\beta$  - *Pyridyl*) - *Vinyl*] - 6-Azauracil und einiger seiner Derivaten

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
12 (1972), No. 1, 467--469

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120009>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

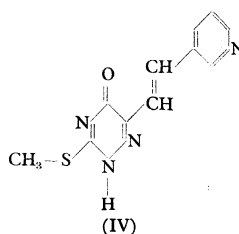
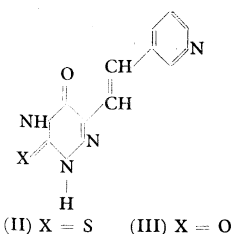
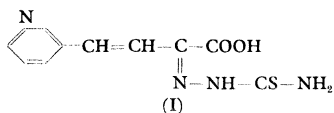
**5-SUBSTITUIERTE-6-AZURACILE, IV. MITT.  
 ÜBER DIE SYNTHESE VON 5- $[\beta'$ -( $\beta$ -PYRIDYL)-VINYL]-6-  
 -AZURACIL UND EINIGER SEINER DERIVATEN.**

K. NÁLEPA UND J. SLOUKA  
 (Eingegangen am 31. Mai 1971)

In der vorliegenden Arbeit, die an der vorhergegangenen Mitteilung<sup>1</sup> anknüpft wird die Vorbereitung von einigen weiteren ungesättigten Derivaten von 6-Azuracil beschrieben.

Durch Kondensation des Thiosemicarbazids mit 2-Oxo-4-( $\beta$ -pyridyl)-3-butensäure<sup>2</sup> wurde ihrer 2-Oxo-4-Thiosemicarbazon hergestellt (I), durch deren alkalische Cyclisierung 2-Thio-5- $[\beta'$ -( $\beta$ -pyridyl)-vinyl]-6-azauracil (II) gewonnen wurde, das durch Methylierung zu dem entsprechenden 2-Methylthio-derivat übergeführt wurde. (IV).

Durch Oxydation des Triazins II, sowie durch saure Hydrolyse des Triazins IV wurde 5- $[\beta'$ -( $\beta$ -pyridyl)-vinyl]-6-azauracil (III) in der Form seines Trihydrats gewonnen, das durch Trocknen bei 130 °C 1 Molekül Wasser unter Bildung eines Dihydrats verliert, welches die übrigen 2 Moleküle des Wassers bei 215 °C auslässt.



## Experimenteller Teil

### 2-Oxo-4-( $\beta$ -pyridyl)-3-butensäurethiosemicarbazon (I)

Zu einer Lösung von 5,2 g (29,3 mM) des 2-Oxo-4-( $\beta$ -pyridyl)-3-butensäure in 200 ml kaltem Wasser wurde 2,6 g (29,3 mM) Thiosemicarbazid, das in 100 ml kochendem Wasser aufgelöst ist, zugegeben. Nach der Abkühlung wurde der ausgeschiedene gelbe kristalline Stoff abgesaugt und mit Wasser durchgewaschen. Die Ausbeute beträgt 4,7 g (63 % d. Th.) Nach Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser wurde ein gelber, kristalline Stoff gewonnen. Schmp. 256–258 °C. Die Analysenprobe wurde 2 Stunden bei 140 °C getrocknet.

Für  $C_{10}H_{10}O_2N_4S$  (250,21)

ber. C 48,00 % H 4,02 % N 22,39 %  
gef. C 47,78 % H 3,95 % N 22,15 %

### 2-Thio-5-[ $\beta$ -( $\beta'$ -pyridyl)-vinyl]-6-azauracil (II)

Die Lösung von 3,8g (15,2 mM) des Thiosemicarbazons I und 3 g  $Na_2CO_3$  in 130 ml Wasser wurde 3 Stunden unter Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde die Lösung filtriert und mit konz HCl bis zum pH 0 angesäuert. Nach Abkühlung wurde der ausgeschiedene gelbe kristalline Stoff abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt 2,6 g (74 % d. Th.) Nach Umkristallisieren aus grosser Menge Äthanol wurden gelbe Kriställchen gewonnen. Schmp. 342–345 °C. Die Analysenprobe wurde 2 Stunden bei 150 °C getrocknet.

Für  $C_{10}H_8ON_4S$  (232,20)

ber. C 51,72 % H 3,47 % N 24,13 %  
gef. C 51,53 % H 3,57 % N 23,85 %

### 2-Methylthio-5-[ $\beta$ -( $\beta'$ -pyridyl)-vinyl]-6-azauracil (IV)

Zur Lösung von 1 g (4,3 mM) des 2-Thio-6-azauracils II in 80 ml 1 %-iger wässriger Lösung von KOH wurde 620 mg (4,3 mM) Methyljodid zugegeben und dieses Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden in geschlossener Rundkolbe bei Zimmertemperatur und zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde das Gemisch abfiltriert und mit konz. HCl bis zum pH 3 angesäuert. Der ausgeschiedene gelbe kristalline Stoff wurde abgesaugt und mit Wasser durchgewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,8 g (75 % d. Th.) Nach Umkristallisieren aus Äthanol wurden gelbe Kriställchen gewonnen. Schmp. 251–253 °C. Die Analysenprobe wurde 2 Stunden bei 120 °C getrocknet.

Für  $C_{11}H_{10}ON_4S$  (246,22)

ber. C 53,66 % H 4,09 % N 22,76 %  
gef. C 53,67 % H 4,27 % N 22,48 %

### 5-[ $\beta$ -( $\beta'$ -Pyridyl)-vinyl]-6-azauracil (III)

a) *Durch Oxydation des Triazins II.*

Zur Lösung von 1 g (4,3 mM) des Stoffes II in 45 ml 10 %-iger KOH wurde teilweise unter Rühren eine heisse Lösung von 1,34 g (8,6 mM)  $KMnO_4$

in 50 ml Wasser zugegeben. Nach der Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch abfiltriert,  $MnO_2$  auf dem Filter wurde mehrmals mit heissem Wasser durchgewaschen und die vereinigten Filtrate wurden mit konz. HCl bis zum pH 0 angesäuert. Das Reaktionsgemisch wurde dann verdickt und 24 Stunden stehen gelassen. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde dann abgesaugt und mit kaltem Wasser durchgewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,59 g (65 % d. Th.) Nach Umkristallisieren aus Wasser wurde ein gelber Stoff gewonnen. Schmp. 362—365 °C. (Zers.).

b) *Durch die Hydrolyse des Triazins IV*

Das Gemisch von 0,5 g (2,30 mM) des Triazins IV und 12 ml konz. HCl wurde 6 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und der ausgeschiedene gelbe Stoff wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser durchgewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,31 g (74 %). Nach Umkristallisieren aus Wasser wurde hellgelber Stoff gewonnen. Schmp. 362—365 °C (Zers.). Der Mischschmelzpunkt mit dem Stoff, der durch Oxydation des Triazins II vorbereitet wurde, zeigt keine Depression.

Durch die beiden angeführten Methoden wurde das 5-[ $\beta$ -( $\beta'$ -Pyridyl)-vinyl]-6-azauracil in der Form des Trihydrats gewonnen, das, wie aus der differenzialen thermischen Analyse hervorgeht, 1 Molekül des Wassers bei 110 °C verliert und bei 215 °C die übrigen 2 Moleküle des Wassers auslässt.

Für  $C_{10}H_{14}O_5N_4$  (270,24)  
ber. C 44,44 % H 5,22 % N 20,73 %  
gef. C 44,67 % H 5,02 % N 20,56 %

Durch Trocknen des Trihydrats bei 230 °C bis zum konstantem Gewicht wurde das wasserfreie Triazin gewonnen.

Für  $C_{10}H_8O_2N_4$  (216,20)  
ber. C 55,55 % H 3,73 % N 25,92 %  
gef. C 55,79 % H 4,01 % N 26,22 %

LITERATUR

- [1] Štonka J., Nálepa K. Peč P.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis 33 405 (1971)  
[2] Sirell M., Kopp E.: Ber. dt. chem. Ges. 91, 1621, 1958.

SHRnutí

**5-SUBSTITUOVANÉ -6-AZAUracILY IV  
SYNTHESA 5-[ $\beta$ -( $\beta'$ -PYRIDYL)-VINYL]-6-AZAUracILU  
A NĚKTERÝCH JEHO DERIVÁTŮ**

KAREL NÁLEPA A JAN SLOUKA

Způsobem popsaným v minulém sdělení je v této práci popsána příprava 5-[ $\beta$ -( $\beta'$ -pyridyl)-vinyl]-6-azauracilu (III), jakož i příprava analogického 2-thio-derivátu (II) a meziproductů (I) a (IV).