

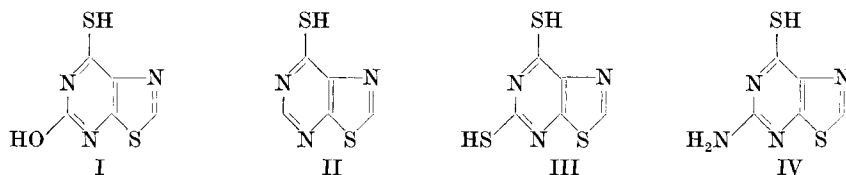
39. Über einige Thiazolo[5,4-d]pyrimidine

von H. v. Hahn, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(16. XII. 55.)

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurden die Synthese und die Eigenschaften des mit 6-Thioxanthin isosteren 5-Hydroxy-7-mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidins (I), das ausgehend von 4-Thiouramil gewonnen wurde, beschrieben. Im folgenden berichten wir über einige weitere Derivate dieses Ringsystems, von denen auf Grund ihrer Struktur erwartet werden konnte, dass sie als Antimetaboliten zu natürlich vorkommenden Purinderivaten wirksam sind.

Es wurde zuerst das 7-Mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (II) synthetisiert, das mit dem cytostatisch wirksamen 6-Mercaptopurin²⁾ isoster ist. In entsprechenden Arbeitsgängen gewannen wir weiterhin das 5,7-Dimercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (III) und das 5-Amino-7-mercapto-Derivat IV³⁾.



In 2-Stellung substituierte Thiazolo[5,4-d]pyrimidine wurden von einigen Autoren ausgehend von 5-Aminopyrimidinen gewonnen, die in 4-Stellung mit einer Hydroxy- oder Amino-Gruppe⁴⁾ oder mit Chlor⁵⁾ substituiert sind. Gleichzeitig mit dem Ringschluss muss in diesen Fällen an Stelle des 4-ständigen Substituenten Schwefel eingeführt werden. Zur Darstellung der gewünschten, in 2-Stellung unsubstituierten Verbindungen erwiesen sich diese Ausgangsmaterialien nicht als geeignet. Wir gingen daher in Anlehnung an die von Fischer & Ach⁶⁾ und Weidel & Niemilowicz⁷⁾ angegebene und von Childress &

¹⁾ H. v. Hahn, B. Prijs & H. Erlenmeyer, Helv. **38**, 1190 (1955).

²⁾ Synthese: G. B. Elion, E. Burgi & G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. **74**, 411 (1952). Über die Wirkung als Antagonist zu natürlichen Purinderivaten siehe z. B.: H. E. Skipper, J. R. Thomson, G. B. Elion & G. H. Hitchings, Cancer Res. **14**, 294 (1954), und verschiedene Arbeiten in Proc. Amer. Assoc. Cancer Res. **2**, 10, 13, 21, 23, 51 (1955).

³⁾ Über das isostere Thioguanin als Antagonist zu natürlichen Purinen siehe z. B.: G. B. Elion, S. Singer, G. H. Hitchings, M. E. Balis & G. B. Brown, J. biol. Chemistry **202**, 647 (1953).

⁴⁾ E. A. Falco & G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3203 (1950).

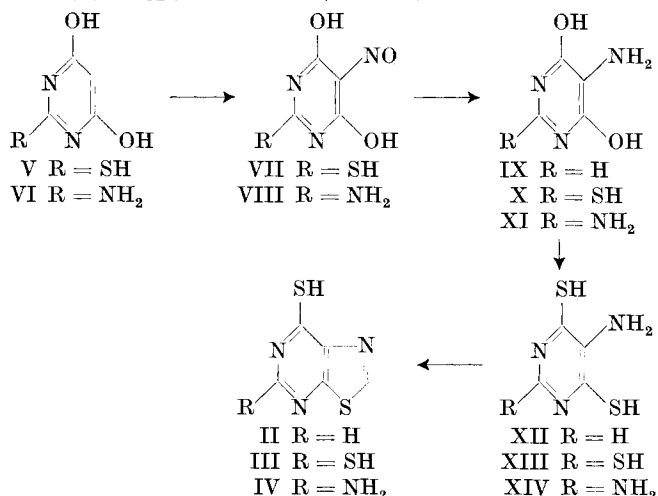
⁵⁾ F. L. Rose, J. chem. Soc. **1952**, 3448.

⁶⁾ E. Fischer & L. Ach, Liebigs Ann. Chem. **288**, 157 (1895).

⁷⁾ H. Weidel & L. Niemilowicz, Mh. Chem. **16**, 721 (1895).

McKee⁸⁾ angewendete Arbeitsweise von 4-Mercapto-5-aminopyrimidinen aus, die sowohl das N- als auch das S-Atom des Thiazolanteils bereits in der richtigen Stellung enthalten, und führten den Thiazol-Ringschluss mit Ameisensäure⁸⁾ durch.

Als Pyrimidinkomponenten wurden von den genannten Autoren⁶⁻⁸⁾ lediglich das 4-Thiouramil, in einem Fall⁵⁾ das 2,5-Diamino-4-mercapto-6-methyl-pyrimidin verwendet. Für die Synthesen der Verbindungen II–IV nach der genannten Methode wurden die bisher unbekanntenen 4,6-Dimercapto-5-amino-pyrimidine XII–XIV benötigt, die, wie wir fanden, durch Umsatz der 4,6-Dihydroxy-5-amino-pyrimidine IX–XI mit P₂S₅ in guter Ausbeute erhalten werden können. Ringschluss mit Ameisensäure führte zu den gewünschten 7-Mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidinen (II–IV).



Die als Ausgangsmaterialien für die Synthese der Mercaptoverbindungen XII–XIV benötigten 4,6-Dihydroxy-5-amino-pyrimidine IX–XI wurden ausgehend von 2-Thiobarbitursäure (V) und Barbitursäure-2-imid (VI) gewonnen. Nitrosierung dieser beiden Verbindungen führte zur 2-Thioviolursäure (VII)⁹⁾ bzw. zum 5-Nitrosobarbitursäure-2-imid (VIII). Reduktion der Nitroso-Verbindungen VII und VIII mit Na-Dithionit ergab das 2-Thiouramil (X)¹⁰⁾ bzw. das 2,5-Diamino-4,6-dihydroxy-pyrimidin (XI)¹¹⁾. Bei der Reduktion der 2-Thioviolur-

⁸⁾ S. J. Childress & R. L. McKee, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3862 (1951). Vgl. auch ⁵⁾.

⁹⁾ T. B. Johnson & B. H. Nicolet, J. Amer. chem. Soc. **36**, 345 (1914); R. Robinson & M. L. Tomlinson, J. chem. Soc. **1935**, 467; R. Lal & S. Dutt, Proc. Natl. Inst. Science India **3**, 377 (1937).

¹⁰⁾ 2-Thiouramil wurde bisher noch nicht in reinem Zustand gewonnen, vgl.: T. B. Johnson & N. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. **35**, 994 (1913); T. B. Johnson & B. H. Nicolet⁹⁾; R. Robinson & M. L. Tomlinson⁹⁾.

¹¹⁾ W. Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 2553 (1893); G. H. Hitchings & G. B. Elion, J. Amer. chem. Soc. **71**, 473 (1949).

säure (VII) mit *Raney-Nickel* wurde unter gleichzeitiger Entfernung der 2-ständigen Mercapto-Gruppe die noch nicht beschriebene Verbindung IX erhalten.

Der anschließende Ersatz von Hydroxygruppen durch Mercapto-Gruppen am Pyrimidinring ist bereits mehrfach beschrieben¹²⁾. Wir fanden, dass eine einheitlichere Reaktion unter milderen Bedingungen erzielt wird, wenn die Reaktion der Hydroxypyrimidine IX – XI mit P_2S_5 in Pyridin an Stelle von Tetralin oder Xylol durchgeführt wird¹³⁾. Sowohl die Pyrimidinkomponenten wie auch das P_2S_5 sind in Pyridin löslich, und es wurden Ausbeuten von ca. 70% erzielt.

Bei der letzten Stufe zur Darstellung der Thiazolo[5,4-d]-pyrimidinderivate II–IV, dem Thiazolringschluss, mussten die Bedingungen jeweils verschieden gewählt werden. Das 4,6-Dimercapto-5-amino-pyrimidin (XII) und das 2,5-Diamino-4,6-dimercapto-pyrimidin (XIV) lösen sich gut in 98-proz. Ameisensäure. Der Ringschluss kann, wie wir fanden, durch direktes Erhitzen der Pyrimidine in einem Überschuss von Ameisensäure durchgeführt werden. Das 2,4,6-Trithiouramil (XIII) löste sich dagegen auch in der Hitze nicht in Ameisensäure. Während nun beim 4-Thiouramil, das in Ameisensäure ebenfalls schwer löslich ist, durch 4std. Kochen der Suspension der Ringschluss erreicht werden kann¹⁴⁾, führt hier selbst 24std. Kochen nicht zu einem Umsatz. Hingegen konnte die Ringschlussreaktion mit Ameisensäure zu III bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel in guter Ausbeute durchgeführt werden.

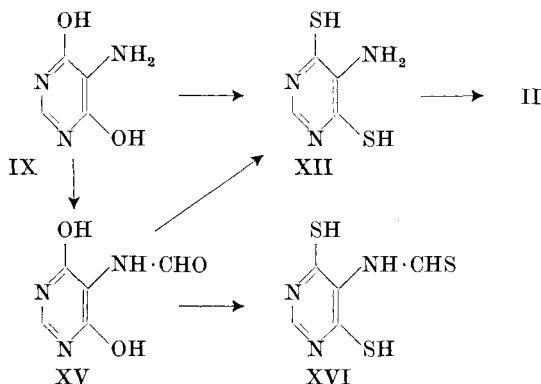
Wie bereits erwähnt, hatten wir auch versucht, die Methode von *Falco & Hitchings*⁴⁾ auf die Darstellung 2-unsubstituierter Thiazolo[5,4-d]pyrimidine zu übertragen. Wir hofften, ausgehend von 4,6-Dihydroxy-5-amino-pyrimidin (IX) über dessen N-Formylderivat XV durch Ringschluss und gleichzeitigen Ersatz von O durch S mit Hilfe von P_2S_5 zur Verbindung II zu gelangen.

Nun liess sich zwar das 4,6-Dihydroxy-5-formamido-pyrimidin (XV) aus der Aminoverbindung IX leicht herstellen, doch war es nicht möglich, mit P_2S_5 den Ringschluss zu II zu erzielen. Bei Durchführung der Reaktion in Tetralin erhielten wir als Hauptprodukt überraschenderweise das 4,6-Dimercapto-5-amino-pyrimidin (XII), das sich alsdann durch Kochen mit Ameisensäure ohne Schwierigkeit in das 7-Mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (II) überführen liess. Führten

¹²⁾ *H. C. Carrington*, J. chem. Soc. **1944**, 124; *G. B. Elion & G. H. Hitchings*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2138 (1947); *D. J. Brown*, J. Soc. chem. Ind. **69**, 353 (1950); *E. A. Falco, P. B. Russell & G. H. Hitchings*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3753 (1951); *H. L. Yale*, *ibid.* **75**, 675 (1953).

¹³⁾ Über Reaktionen mit P_2S_5 in Pyridin siehe z. B.: *E. C. Taylor, jr., J. A. Carbon & D. R. Hoff*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1904 (1953); *E. Klingsberg & D. Papa*, *ibid.* **73**, 4988 (1951).

wir hingegen die Reaktion in Pyridin durch, so erhielten wir das 4,6-Dimercapto-5-thioformamido-pyrimidin (XVI)¹⁴.

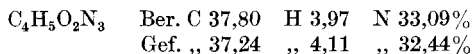


Experimenteller Teil.

2-Thioviolursäure (VII). Die Lösung von 50 g 2-Thiobarbitursäure (V) (0,35 Mol) in 104 cm³ 2-n. NaOH (0,36 Mol) wird mit Wasser auf etwa 400 cm³ verdünnt. Man gibt 27 g NaNO₂ zu, kühlt auf 5° und lässt unter gutem Rühren 300 cm³ 2-n. Schwefelsäure einlaufen. Die Lösung wird zunächst tiefviolett, dann beginnt sich ein roter kristalliner Niederschlag abzuscheiden, der bei weiterer Schwefelsäurezugabe heller wird. Man lässt absitzen, filtriert und wäscht mit Wasser. Zur weiteren Reinigung löst man den fleischfarbenen Niederschlag in wenig NaOH, verdünnt auf etwa 500 cm³, erwärmt auf 60–70° und fällt mit 2-n. Schwefelsäure, wobei sich intensivgelbe Kristalle abscheiden. Ausbeute 52 g (87%) gereinigte Substanz, Smp. ca. 210° (Zers.).

4,6-Dihydroxy-5-amino-pyrimidin (IX). Die Lösung von 20 g 2-Thioviolursäure (VII) in 60 cm³ 2-n. NaOH wird mit Wasser auf 1 l verdünnt. Man gibt 80 g frisch bereitetes *Raney*-Nickel (aus 160 g Legierung) zu und erhitzt 1 Std. unter Rückfluss. Die Lösung wird nach ca. 10 Min. hellgrün, dann allmählich fast farblos. Man filtriert die heisse Lösung rasch vom *Raney*-Nickel ab und wäscht mit heissem Wasser nach. Das heisse, leicht violett getönte Filtrat wird mit 2-n. Schwefelsäure auf pH 5 eingestellt. Es scheiden sich sofort Schwaden eines feinen, farblosen Niederschlages, nach 12stündigem Stehen noch blassgrüne Kristalle ab. Diese werden durch Dekantieren von der Lösung getrennt und mit Wasser gewaschen. Der feine farblose Niederschlag wird abfiltriert, und die klare Mutterlauge auf ca. 1/3 eingengt. Beim Abkühlen scheidet sich eine weitere Menge blassgrüner Kristalle ab. Man erhält so 7,2 g (50%) des kristallinen blassgrünen Pyrimidins IX.

Zur Analyse wurde mehrmals aus Wasser (1:100) umkristallisiert: blassgelbe Stäbchen, die bei 205° sublimieren und sich ab 208° langsam zersetzen. Es liegt das freie Pyrimidin, nicht das Sulfat vor (Bariumprobe war negativ, die Elementaranalyse zeigte keinen Schwefel an).

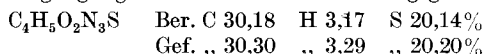


2-Thiouramil (X). Die Lösung von 25 g 2-Thioviolursäure (VII) in verdünnter NaOH wurde mit Wasser auf ca. 500 cm³ verdünnt. Die klare, intensiv violette Lösung wird auf dem Wasserbad erwärmt und portionenweise unter gutem Rühren mit Na-Dithionit versetzt. Es tritt allmählich ein hellgrüner Niederschlag auf, der durch Zugabe von weiterer NaOH wieder gelöst wird. Die nun hellorange gefärbte Lösung ändert die Farbe

¹⁴) *Falco & Hitchings*⁴) postulieren als Zwischenstufe der Ringschlussreaktion aus 5-Acylamino-pyrimidinen ein 4,6-Dimercapto-5-thioacylamido-pyrimidin.

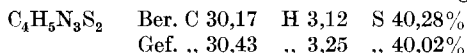
auch bei weiterer Zugabe des Reduktionsmittels nicht mehr. Es wird noch kurze Zeit weiter erwärmt, heiss von wenig Trübung abfiltriert, und das klare Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert, wobei ein blassgelbes, feinkristallines Produkt ausfällt. Es wird filtriert, der Niederschlag mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Man erhält 12 g (52%) des blassgelben Produktes, das bei ca. 265° sublimiert und sich bis 300° nicht zersetzt. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser und allen üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Säuren, sehr gut löslich in verdünnter NaOH. Beim Erwärmen mit Wasser gibt sie die für Uramile charakteristische rote Färbung (Murexidreaktion).

Zur Analyse wurde die Substanz in NaOH gelöst, mit Wasser stark verdünnt, mit Tierkohle behandelt, und aus dem heissen Filtrat mit Schwefelsäure wieder ausgefällt. Nach zweimaliger Reinigung lag das Produkt in feinen orangegelben Nadeln vor.

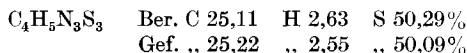


4,6-Dimercapto-5-amino-pyrimidin (XII). 5 g IX werden mit 15 g feinverriebenem P_2S_5 in 250 cm³ über KOH getrocknetem Pyridin 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann giesst man die heisse Lösung in etwa 1 l kaltes Wasser. Nach mehrstündigem Stehen wird vom entstandenen feinen, grauen Niederschlag filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und von der geringen flockigen Abscheidung filtriert. Das nun klare braune Filtrat wird im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Bei 0° scheiden sich im Verlauf von 24 Std. 4,7 g (75%) feine, intensiv gelbe Nadeln ab.

Zur Analyse wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Man erhält lange orangegelbe Nadeln, die sich oberhalb 180° zersetzen und an der Luft langsam rot werden.

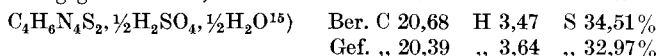


2,4,6-Trithiouramil (XIII). 10 g 2-Thiouramil (X) und 30 g P_2S_5 wurden in 250 cm³ über KOH getrocknetem Pyridin 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Sodann wurde das heisse Gemisch in ca. 1 l kaltes Wasser gegossen und über Nacht stengelassen. Vom entstandenen graugelben Niederschlag wird filtriert und das klare braune Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert, wobei es unter Ausscheidung eines ziegelroten Niederschlags hellgelb wird. Der in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlösliche Niederschlag wurde zweimal in NaOH gelöst, mit Tierkohle in der Hitze behandelt und mit Schwefelsäure wieder gefällt. Man erhielt so 8 g (66%) intensiv gelbe, feine Kristalle. Sie blieben bis 300° unzersetzt. Beim Erwärmen in Wasser und Ammoniak trat keine Murexidreaktion ein.



2,5-Diamino-4,6-dimercapto-pyrimidin (XIV). 10 g (XI)¹⁵ werden mit 30 g P_2S_5 fein verrieben und in 200 cm³ über KOH getrocknetem Pyridin 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Sodann wird das Gemisch heiss in 1 l kaltes Wasser gegossen und einige Std. stengelassen. Es setzt sich ein grauer, schmieriger Niederschlag ab, die darüberstehende Lösung wird braun. Man filtriert ab und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure stark an, filtriert von wenig braunem, amorphem Niederschlag und engt das braune, klare Filtrat im Vakuum auf ca. 1/3 ein. Nach längerem Stehen bei 0° kristallisiert das Sulfat der Verbindung XIV in feinen gelben Nadeln aus. Man filtriert und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. Ausbeute 12 g (73%).

Zur Analyse wurde aus 2-n. Schwefelsäure umkristallisiert. Man erhält grosse, kurze Nadeln von orangefarbener Farbe, die sich oberhalb 200° allmählich zersetzen.



4,6-Dihydroxy-5-formamido-pyrimidin (XV). 1 g Dihydroxyaminopyrimidin IX wird in 20 cm³ 98-proz. Ameisensäure 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung

¹⁵⁾ Vgl. W. Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 1376 (1900).

wird rasch klar. Nach beendeter Reaktion wird die überschüssige Ameisensäure im Vakuum abgedampft. Man erhält so 1,25 g (98%) kristallines, blassgelbes Material. Aus Wasser farblose, feine, verfilzte Nadeln, die sich oberhalb 240° langsam zersetzen. Zur Analyse wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert.

$C_5H_5O_3N_3$ Ber. N 27,09% Gef. N 27,26%

Reaktion von Dihydroxyformamidopyrimidin XV mit P_2S_5 . a) In Tetralin. 5 g XV wurden mit 25 g P_2S_5 verrieben und das Gemisch in einem Kolben in 80 cm³ Tetralin unter Feuchtigkeitsausschluss 6 Std. unter starkem Rühren auf 180–190° erhitzt. Nach Abkühlung wurde filtriert und der Rückstand mit Äther gut ausgewaschen. In einem Becherglas wurde er dann mit warmem 1-n. NH_3 behandelt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde das Unlösliche durch Filtration isoliert. Zur Reinigung wurde es in heisser 2-n. NaOH gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und das tiefrote Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert. Es wurde vom braunen Niederschlag filtriert und das orangegelbe Filtrat im Vakuum stark eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisierten feine braune Nadeln.

Zur Analyse wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert: orangebraune Nadeln, die sich oberhalb 200° langsam zersetzen. Die Analyse bestätigte die Vermutung, dass es sich um das 4,6-Dimercapto-5-amino-pyrimidin (XII) handelt.

$C_4H_5N_3S_2$ Ber. C 30,17 H 3,12% Gef. C 30,49 H 3,11%

Es erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen, direkt aus IX mit P_2S_5 erhaltenen Produkt. Auch das daraus mit Ameisensäure (Vorschrift siehe unten) erhaltene 7-Mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (II) war identisch mit dem auf direktem Wege erhaltenen Präparat.

$C_5H_5N_3S_2$ Ber. C 35,48 H 1,79 S 37,90%
Gef. ,, 35,25 ,, 2,07 ,, 38,09%

b) In Pyridin. 2 g XV wurden mit 6 g P_2S_5 in 60 cm³ über KOH getrocknetem Pyridin 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Sodann wurde die heisse Lösung in ca. 200 cm³ kaltes Wasser gegossen. Es setzte sich rasch ein grauer Niederschlag ab, die Lösung wurde dunkelbraun. Der Niederschlag wurde abgetrennt und das klare Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert. Der erhaltene hellbraune Niederschlag wurde abgetrennt und das Filtrat stark eingeeengt. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° fiel ein feines, hellgelbes Pulver aus, nach Umfällen aus Ammoniaklösung und Umkristallisieren aus Wasser erhielt man feine gelbe Nadeln, die sich oberhalb 250° zersetzen. Die Analyse bestätigte, dass das 4,6-Dimercapto-5-thioformamidopyrimidin (XVI) vorlag.

$C_5H_5N_3S_3$ Ber. C 29,54 H 2,48 S 47,31%
Gef. ,, 28,42 ,, 1,71 ,, 45,82%

7-Mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (II). 4 g Dimercaptoamino-pyrimidin XII wurden in 150 cm³ 98-proz. Ameisensäure 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde nach 10 Min. klar, nach etwa ½ Std. begannen sich blassbraune Kristalle abzuscheiden. Zur Reinigung wurden sie in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, mit Tierkohle behandelt, und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Man erhält so 4 g (94%) blassbeige, feine, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche Kristalle, die sich oberhalb 230° zersetzen. Zur Analyse wurde zweimal umgefällt.

$C_5H_5N_3S_2$ Ber. C 35,48 H 1,79 S 37,90%
Gef. ,, 35,62 ,, 2,00 ,, 37,76%

5,7-Dimercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (III). Die Lösung von 5 g Tri-thiouramil (XIII) in 100 cm³ über KOH getrocknetem Pyridin wurde mit 100 cm³ 98-proz. Ameisensäure 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die tiefrote Lösung blieb hierbei klar. Sodann wurde mit ca. 200 cm³ Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure stark sauer gemacht. Der sofort auftretende flockige Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Die hellgelbe Mutterlauge wurde bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingeeengt. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wurden die Kristalle abfiltriert und mit der ersten Fraktion vereinigt. Ausbeute 3,7 g (71%).

Zur Analyse wurde in Ammoniaklösung mit Tierkohle behandelt und das heisse hellgelbe Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Man erhält so III in feinen, hellgelben Nadeln, die sich oberhalb 280° langsam verfärben.

$C_5H_3N_3S_3$	Ber. C 29,83	H 1,50	S 47,79%
	Gef. „ 30,03	„ 1,71	„ 47,78%

5-Amino-7-mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin (IV). 5 g Sulfat der Verbindung XIV wurden in 200 cm³ 98-proz. Ameisensäure 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Substanz löste sich sehr leicht mit gelber Farbe. Nach ca. 3 Std. begannen sich wenig blassgelbe Kristalle abzuscheiden. Es wurde auf 0° gekühlt und filtriert. Die Mutterlauge wurde im Vakuum stark eingeengt und wiederum auf 0° gekühlt. Das ausgefallene Material wurde filtriert und mit der ersten Fraktion vereinigt. Man erhielt feine, blassgelbe Stäbchen, die sich bei 300° noch nicht zersetzten. Ausbeute 3 g (76%). Zur Analyse wurde aus verdünnter NaOH in der Hitze umgefällt.

$C_5H_4N_4S_2$	Ber. C 32,59	H 2,19	S 34,81%
	Gef. „ 33,33	„ 2,31	„ 35,26%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt (E. Thommen).

SUMMARY.

Several 7-mercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidines were synthesised from 4,6-dimercapto-5-amino-pyrimidines by reaction with formic acid. The 4,6-dimercapto-pyrimidines were obtained in good yields from the corresponding 4,6-dihydroxypyrimidines by reaction with phosphorus pentasulfide in pyridine.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

40. Grundlagen der Wirkung von Sulfamid- und Methylsulfongruppen in Farbstoffen: Hammett's σ -Werte und Solvatationseffekte¹⁾.

1. Mitteilung über Komplexfarbstoffe
von Hch. Zollinger und C. Wittwer.

(23. XII. 55.)

1. Bedeutung der Methylsulfon- und Sulfamidgruppe als Substituenten in Chromkomplexfarbstoffen.

Bis vor einigen Jahren sind unter den in Substanz metallisierten Wollfarbstoffen mit wenigen Ausnahmen nur sogenannte 1:1-Komplexe (1 Äquivalent Metall auf 1 Äquivalent Farbstoff) von sulfogruppenhaltigen Monoazoverbindungen von Bedeutung gewesen. Als charakteristisches Beispiel ist in Formel I das Anion des Neolanblaus

¹⁾ Die experimentellen Untersuchungen waren im wesentlichen bereits 1952 ausgeführt.