

morphous with $\text{Na}[\text{LaY}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. The octahydrates are orthorhombic pyramidal and therefore piezoelectric. On heating, all the hydrates easily loose water; the anhydrous compounds are stable up to 350° . With exception for the lanthanum salt, our solubility data are in good agreement with the values published by *Marsh*.

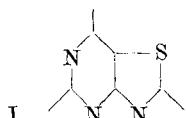
Laboratoire de chimie minérale et analytique et
Laboratoire de minéralogie et de pétrographie
de l'Université, Lausanne.

136. Über ein Thiazolisosteres des 6-Thioxanthins

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

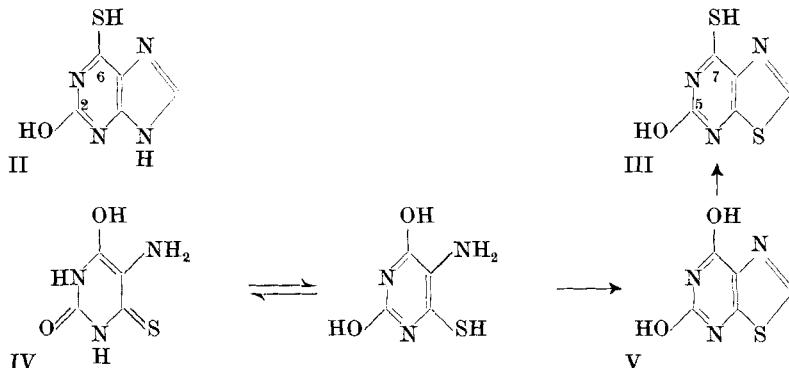
(13. VI. 55.)

Verbindungen, die einen dem Purin-Ring analogen Ring (I)



enthalten, wurden kürzlich von Forschern der *Wellcome-Foundation*¹⁾ beschrieben. Diese Veröffentlichung veranlasst uns, über Versuche zur Darstellung eines Mercaptoderivats eines isomeren Ringsystems zu berichten.

Die mit dem von *A. G. Beaman*²⁾ beschriebenen 6-Thioxanthin (II) isostere Verbindung, der vermutlich die Struktur eines 5-Oxy-7-mercaptop-thiazolo[5,4-d]pyrimidins (III) zukommt, lässt sich, wie wir fanden, ausgehend von Thiouramil (IV) über das von *S. J. Childress*



¹⁾ Brit. P. 713652, Chem. Zbl. 1955, 4647.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 5633 (1954).

& R. L. McKee¹⁾) erstmalig beschriebene 5,7-Dioxy-thiazolo[5,4-d]-pyrimidin (V) durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid in Pyridin gewinnen.

Dass bei dieser Reaktion die 7-ständige OH-Gruppe durch -SH ersetzt wird, lässt sich ableiten aus den analogen Ergebnissen von A. G. Beaman²⁾) bei den entsprechenden Purinderivaten. Bei diesen war es möglich, die Stellung der Mercaptogruppe auf Grund der UV-Spektren sowie auf Grund des Vergleichs mit dem durch direkte Synthese erhaltenen Isomeren sicherzustellen.

Weiterhin haben G. B. Elion & G. H. Hitchings³⁾) den Ersatz von O durch S bei substituierten Uracilen untersucht und festgestellt, dass hierbei die 4-Stellung des Pyrimidinkernes vor der 2-Stellung reagiert.

5,7-Dioxy-thiazolo [5,4-d] pyrimidin (V) wurde nach S. J. Childress & R. L. McKee¹⁾ aus Thiouramil (IV)⁴⁾ gewonnen.

5-Oxy-7-mercpto-thiazolo [5,4-d] pyrimidin (III). 5 g 5,7-Dioxy-thiazolo [5,4-d] pyrimidin (V) werden mit 15 g feinpulverisiertem Phosphorpentasulfid in 150 cm³ über KOH getrocknetem Pyridin unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückfluss erhitzt. Die anfänglich gelbe Lösung wird dabei violett. Nach 3½-stündigem Kochen⁵⁾ wird die heiße Lösung in etwa 1 l kaltes Wasser gegossen. Es fällt allmählich ein violettes, amorphes Produkt aus, das grösstenteils aus Schwefel besteht. Man filtriert nach Stehen über Nacht ab. Das violette Filtrat wird mit 2-n. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion (pH<1) versetzt. Die Farbe schlägt nach braun um, und im Verlauf von zwei bis drei Tagen fällt ein brauner Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und in möglichst wenig NaOH gelöst. Die entstehende tiefviolette Lösung wird mit Wasser auf etwa 300 cm³ verdünnt, mit Tierkohle aufgekocht, heiß filtriert und das Filtrat heiß mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Es fällt ein hellbraunes Produkt aus, das abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Es ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen gut löslich in NaOH mit tiefvioletter Farbe. (Das Ausgangsmaterial V löst sich in NaOH mit hellgelber Farbe.)

Das Produkt, bei dem es sich nach der Analyse um das gesuchte 5-Oxy-7-mercpto-thiazolo [5,4-d] pyrimidin (III) handelt, konnte bisher noch nicht umkristallisiert werden. Es zersetzt sich allmählich über 285°. (Die aus der Mutterlauge im Verlauf einer Woche erhaltene weitere Abscheidung besteht zum grössten Teil aus Ausgangsmaterial: gelbe NaOH-Lösung.)

C ₅ H ₃ ON ₃ S ₂	Ber. C 32,42 Gef. „ 31,95; 32,58	H 1,63 „ 2,33; 2,53 „	S 34,61% 34,48; 34,52%
--	-------------------------------------	-----------------------	---------------------------

Zum Vergleich seien angegeben: 5,7-Dioxy-thiazolo [5,4-d]pyrimidin (V): C₅H₃O₂N₃S Ber. S 18,95%; 5,7-Dimercapto-thiazolo[5,4-d]pyrimidin: C₅H₃N₃S₃ Ber. S 47,79%.

Zusammenfassung.

Es wird eine von Thiouramil ausgehende Synthese eines Mercaptoderivats des Thiazolo[5,4-d]pyrimidins beschrieben.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 3862 (1951).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 5633 (1954).

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 2138 (1947).

⁴⁾ E. Fischer & L. Ach, Liebigs Ann. Chem. **288**, 157 (1895).

⁵⁾ Bei wesentlich längerem Erhitzen lassen sich Produkte isolieren, die nach der Analyse mehr als eine SH-Gruppe enthalten.