

und pH = 7 unter stetem Rühren 0,011 Mol β -Chlor-propionylchlorid (10% Überschuss) in ca. 10 ml Toluol zu. Die einsetzende Reaktion wurde am pH-Meter verfolgt; es wurde jeweils soviel verdünnte Natronlauge tropfenweise zugesetzt, dass der pH-Wert von $7,0 \pm 0,2$ eingehalten wurde. Die Substitution überprüften wir immer gleichzeitig auch chromatographisch; sobald wir sahen, dass nicht aller Grundfarbstoff umgesetzt war, gaben wir einen Überschuss einer Lösung von β -Chlorpropionylchlorid in Toluol 1:1 zu. Nach vollendeter Reaktion gaben wir Glaubersalz zu und filtrierten den Farbstoff ab. Der Farbstoff wurde bei 40–50° im Vakuum getrocknet, mit Alkohol mehrmals gewaschen und endgültig wie oben getrocknet.

Ausbeute: 6,8 g; Titantiter 70,6%; M = 514; M' = 726. Chlor: organisch: 4,7%; ionoid: 0,0%; Rf-Wert: 0,32 mit Fließmittel Wasser/n-Butanol/Äthanol = 30/40/30.

SUMMARY

1. Reactive dyestuffs containing a sulphofluoride group are fixed on cellulose by a covalent sulphonic ester linkage. Experimental evidence for this conclusion is afforded by the exchange of such a reactive dye for iodine by treatment of the dyed cellulose with NaI in acetone. This reaction is specific for sulphofluoride dyes.

2. It is concluded that in the example studied approximately 75% of the dye is linked to primary OH groups of the cellulose and 25% probably to secondary OH groups.

3. Other methods for characterising the dye-fiber bond in reactive dyestuffs (microbiological degradation, isotope methods, solubility tests, reactions of reactive dyes etc.) are discussed.

Institut für Farbenchemie Universität Basel

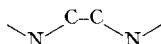
188. Über Dipyridyl-ähnliche Thiazolyl-oxazole

von Th. Rinderspacher und B. Prijs

(5. VII. 60)

Für die Eigenschaften von Chelatkomplexen ist die Struktur des organischen Liganden von grosser Bedeutung. So wird die Stabilität eines Chelatkomplexes stark beeinflusst durch die Grösse des gebildeten Ringes und durch die mit diesem Ring gegebenen Möglichkeiten der Resonanz. Weiterhin wirken sich sterische Besonderheiten der Liganden sowie der durch die Elektronenbesetzung des Metallions und die Basizität des Ligandenatoms bedingte mehr oder weniger covalente Charakter der Komplexbindung auf die Stabilität der Komplexe aus.

In der Reihe der α, α' -Dipyridyl-Analoga, denen die Struktur

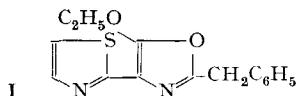


gemeinsam ist, wurden zahlreiche Verbindungen synthetisiert, die sich aber komplexchemisch, z. B. gegenüber Fe^{2+} , ganz unterschiedlich verhalten¹⁾. Die Struktur-

¹⁾ So verhalten sich die drei von H. ERLNMEYER und Mitarbeitern synthetisierten Verbindungen 2,4'-Dithiazolyl (Helv. 31, 1142 (1948)), 2,2'-Dithiazolyl (*ibid.* 22, 698 (1939)) und 4,4'-Dithiazolyl (*ibid.* 22, 938 (1939)) sowie das dem o-Phenantrolin analoge «Chinthiazol»²⁾, komplexchemisch anders als 2,2'-Dipyridyl.

abhängigkeit der Stabilität und der Eigenschaften solcher Komplexe machten es erwünscht, weitere Typen von Verbindungen dieser Reihe kennen zu lernen.

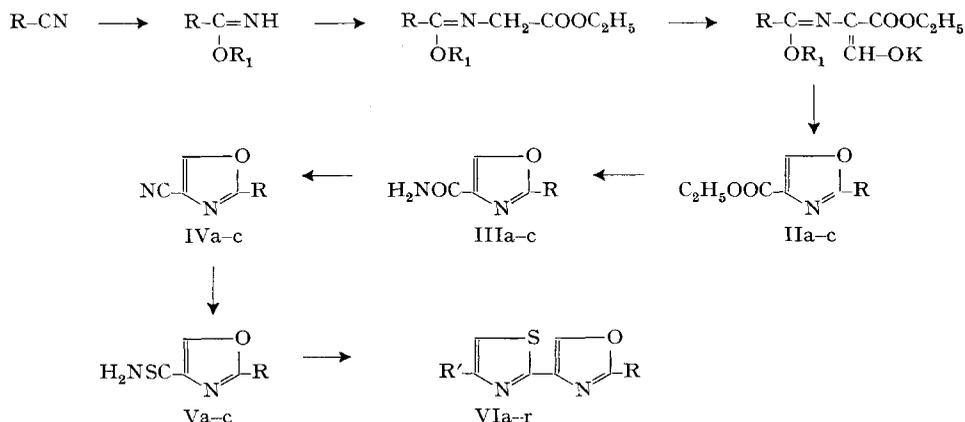
Wir synthetisierten und untersuchten deshalb eine Anzahl verschieden substituierter 4-(2'-Thiazolyl)-oxazol-Derivate (VI a-q) sowie den Grundkörper dieser Reihe (VI r). Diese Verbindungsklasse war bisher nur in einem Beispiel bekannt, nämlich in dem von COOK *et al.*³⁾ auf anderem Wege hergestellten 2-Benzyl-4-(2'-thiazolyl)-5-äthoxy-oxazol (I).



Da auch Verbindungen mit mehr als zwei in α -Stellung direkt verbundenen Pyridinkernen, so z. B. Tetrapyrindyle, mit Fe^{2+} Chelatkomplexe bilden, stellten wir zum Vergleich die beiden Tetrapyrindyl-ähnlichen Verbindungen VII a und b her.

Ferner synthetisierten wir einige Verbindungen aus der Reihe der 5-(2'-Thiazolyl)-oxazole (XII a-c), die formal keine Möglichkeit zur Chelatbildung besitzen.

Die 4-(2'-Thiazolyl)-oxazole wurden auf folgendem Wege erhalten:



II-V:

a $R = C_6H_5$; b $R = CH_3$; c $R = H$

VI:

a	$R = C_6H_5$;	$R' = C_6H_4-Br(p)$	k	$R = CH_3$;	$R' = C_6H_4-OCH_3(p)$
b	„	$R' = C_6H_4-Cl(p)$	l	„	$R' = C_6H_4-CH_3(p)$
c	„	$R' = C_6H_4-OCH_3(p)$	m	„	$R' = C_6H_5$
d	„	$R' = C_6H_4-CH_3(p)$	n	„	$R' = CH_3$
e	„	$R' = C_6H_5$	o	„	$R' = H$
f	„	$R' = CH_3$	p	$R = H$;	$R' = C_6H_5$
g	„	$R' = H$	q	„	$R' = CH_3$
h	$R = CH_3$;	$R' = C_6H_4-Br(p)$	r	„	$R' = H$
i	„	$R' = C_6H_4-Cl(p)$			

²⁾ H. ERLLENMEYER & H. ÜBERWASSER, *Helv.* 23, 328 (1940).

³⁾ a) R. BENTLEY, A. H. COOK, J. A. ELVIDGE & G. SHAW, *J. chem. Soc.* 1949, 2351. b) *The Chemistry of Penicillin*, Princeton 1949, p. 698.

2-Phenyl-4-(2'-thiazolyl)-oxazole (VIa-g). Aus 2-Phenyl-oxazol-4-carbonsäure-äthylester (IIa)⁴⁾ erhielten wir das Amid IIIa fast quantitativ nach 12stdg. Stehen in methanolischem Ammoniak. Beim Erwärmen von IIIa mit P₂O₅ im Hochvakuum auf 170° entstand das Nitril IVa nur in unbefriedigender Ausbeute. Äquimolare Mengen POCl₃ setzten das in einem Überschuss von Pyridin gelöste Amid in der Kälte zum Nitril um⁵⁾, wobei jedoch ein wenig reines Produkt erhalten wurde. Wir behandelten IIIa daher mit einem Überschuss von POCl₃ ohne Zusatz von Pyridin bei 100°⁶⁾ und erhielten so das Nitril IVa nahezu quantitativ. IVa liess sich in alkoholischer Lösung unter Zugabe von Triäthylamin mit H₂S in der Kälte nicht zum Thioamid Va umsetzen. Gute Ausbeute ergab hingegen der Umsatz mit flüssigem H₂S unter Zusatz von Triäthylamin im Autoklaven bei erhöhter Temperatur⁷⁾. Beinahe quantitativ konnte Va nach der Methode von FAIRFULL *et al.*⁸⁾ erhalten werden. Man löste IVa in Pyridin, fügte 1 Mol Triäthylamin zu und leitete während 4 Std. H₂S durch die Lösung. Va fiel nach Zugabe von Wasser aus.

Die gesuchten Thiazolderivate VIa-f gewannen wir durch Umsatz von Va mit den entsprechenden ω -Bromacetophenonen bzw. mit Chloraceton in siedendem Äthanol, die Verbindung VIg mit Bromacetaldehyd-diäthylacetal in siedendem Eisessig.

VIg lieferte ein Monopikrat. Die Salzbildung erfolgt hierbei wohl am Stickstoff des Thiazolkerns; Oxazole, die in 4-Stellung eine Gruppe mit -I-Effekt tragen, sind nämlich kaum basisch. Das Pikrat des Oxazols selbst zerfällt in kurzer Zeit in seine Bestandteile⁹⁾, hingegen ist das Pikrat des Thiazols beständig¹⁰⁾.

Mit rauchender Salpetersäure entstand aus VIg eine Mononitroverbindung. Nach LISTER & ROBINSON¹¹⁾ und anderen Autoren kann angenommen werden, dass die Nitrogruppe in die p-Stellung des Phenylkerns eintritt.

2-Methyl-4-(2'-thiazolyl)-oxazole (VIh-o). Aus 2-Methyloxazol-4-carbonsäure-äthylester (IIb)⁹⁾ entstand das Amid IIIb durch 5stdg. Schütteln mit wässrigem konz. Ammoniak in mässiger Ausbeute. Umsatz mit methanolischem Ammoniak erhöhte die Ausbeute nicht, ebensowenig Temperaturerhöhung. Das Nitril IVb erhielten wir aus IIIb durch Vakuumdestillation mit P₂O₅ in befriedigender Ausbeute. Reaktion von IVb mit H₂S in äthanolischer Lösung unter Zusatz von Triäthylamin ergab in der Kälte schnellen Umsatz mit guter Ausbeute an Thioamid Vb. Letzteres wurde mit den entsprechenden ω -Bromacetophenonen in siedendem Äthanol zu VIh-m, mit Chloraceton bzw. Bromacetaldehyd-diäthylacetal in Eisessig zu VI n und o umgesetzt.

⁴⁾ H. J. BARBER, P. Z. GREGORY, R. SLACK, C. E. STICKINGS & A. M. WOOLMAN, 3b) p. 703, CPS 66.

⁵⁾ R. DELABY, G. TSATSAS & X. LUSINCHI, Bull. soc. chim. France 1958, 409.

⁶⁾ W. R. BOON, H. C. CARRINGTON, W. G. M. JONES, G. R. RAMAGE, J. TYLER & W. S. WARING, 3b) p. 722, CPS 693.

⁷⁾ M. ERNE & H. ERLNMEYER, Helv. 31, 652 (1948).

⁸⁾ A. E. S. FAIRFULL, J. P. LOWE & D. A. PEAK, J. chem. Soc. 1952, 742.

⁹⁾ J. W. CORNFORTH & R. H. CORNFORTH, J. chem. Soc. 1947, 96; nach der Cyclisierung destillierten wir die Essigsäure über eine Kolonne im Vakuum ab und extrahierten den halbfesten Rückstand mehrmals mit Äther.

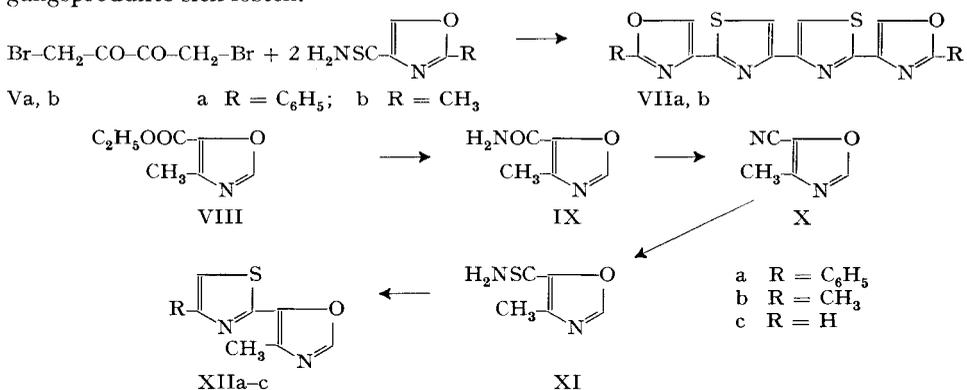
¹⁰⁾ S. GABRIEL & M. BACHSTZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 3169 (1914); M. BACHSTZ, *ibid.* 47, 3163 (1914).

¹¹⁾ J. LISTER & R. ROBINSON, J. chem. Soc. 101, 1297 (1912).

Mit methanolischer Pikrinsäurelösung ergab VIo das Monopikrat. Nitrierung von VIIm lieferte ein Mononitroderivat, wobei wohl wie bei VIg die Nitrogruppe in p-Stellung des Phenylkerns eintritt.

In 2-Stellung unsubstituierte 4-(2'-Thiazolyl)-oxazole (VIp-r). Oxazol-4-carbonsäure-äthylester (IIc)⁹⁾ setzten wir mit wässrigem konz. Ammoniak zum Amid IIc und dieses ebenfalls in befriedigender Ausbeute mit P₂O₅ zum Nitril IVc um. Umsatz von IVc in ätherischer Lösung mit H₂S unter Zusatz von Triäthylamin lieferte in guter Ausbeute das Thioamid Vc. Mit ω-Bromacetophenon, Chloraceton bzw. Bromäthylacetal erhielten wir daraus die Verbindungen VIp-r.

2,2'-Bis-(4'-oxazolyl)-4,4'-dithiazolyne (VIIa und b). Diese Verbindungen entstanden aus den Thioamiden Va und b in siedendem Äthanol durch Umsatz mit symm. Dibromdiacetyl. Die sehr wenig löslichen 6- bzw. 4kernigen Systeme fielen während der Reaktion in dem Masse aus dem Reaktionsgemisch aus, wie die Ausgangsprodukte sich lösten.



4-Methyl-5-(2'-thiazolyl)-oxazole. Umsatz von 4-Methyloxazol-5-carbonsäure-äthylester (VIII)¹²⁾ mit wässrigem konz. Ammoniak ergab in befriedigender Ausbeute das Amid IX. Destillation von IX mit P₂O₅ im Vakuum lieferte das Nitril X. Aus X stellten wir mit H₂S in äthanolischer Lösung in sehr guter Ausbeute das Thioamid XI her, welches auf dem üblichen Wege durch Umsatz mit ω-Bromacetophenon in Alkohol, und Chloraceton bzw. Bromacetaldehyd-diäthylacetal in Eisessig die Verbindung XIIa-c lieferte.

Über die komplexchemischen Eigenschaften wird in anderem Zusammenhang berichtet. Erwähnt sei hier nur, dass keine dieser Verbindungen mit Fe²⁺ eine charakteristische Farbreaktion ergibt.

Herrn Prof. Dr. H. ERLIENMEYER danken wir für sein Interesse und seine zahlreichen Ratschläge.

Experimenteller Teil

2-Phenyl-4-(2'-thiazolyl)-oxazole. – 2-Phenyloxazol-4-carbonsäureamid (IIIa). 10 g IIIa wurden in 100 ml mit NH₃ gesättigtem Methanol 15 Std. stehengelassen. Lösungsmittel und überschüssiges Ammoniak wurden im Vakuum entfernt und der kristalline Rückstand (8,3 g: 96%) dreimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert; farblose Nadeln vom Smp. 158–160°.

C₁₀H₈O₂N₂ Ber. C 63,82 H 4,29 N 14,89% Gef. C 63,77 H 4,40 N 14,70%

¹²⁾ J. W. CORNFORTH & R. H. CORNFORTH, J. chem. Soc. 1953, 93; die überschüssige Ameisensäure wurde über eine Kolonne im Vakuum abdestilliert und nur der Rest mit K₂CO₃ neutralisiert.

2-Phenyloxazol-4-carbonsäurenitril (IVa). – a) Mit P_2O_5 : 1 g IIIa wurde mit 2 g P_2O_5 in einem Wurstkolben innig gemischt und bei 0,05 Torr auf 160–170° erhitzt: 0,45 g (50%) farblose Blättchen, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser Smp. 118–120°.

$C_{10}H_8ON_2$ Ber. C 70,58 H 3,55 N 16,46% Gef. C 70,40 H 3,54 N 16,46%

b) Mit $POCl_3$: 0,5 g IIIa wurde mit 2 ml $POCl_3$ auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung erhitzt und nach weiteren 5 Min. bei 100° das Lösungsmittel bei 12 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde vorsichtig mit Eis und einem Überschuss an $NaHCO_3$ -Lösung versetzt. Die ausgefallenen gelben Flocken wurden viermal mit je 5 ml Äther aus dem Gemisch extrahiert und der Äther nach Trocknung über Na_2SO_4 abdestilliert. Rohausbeute 0,44 g (97%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser schmolzen die farblosen Kristalle bei 118–120°, Misch-Smp. mit obigem Präparat gleich.

c) Mit $POCl_3$ in Pyridin: Zur Lösung von 0,5 g IIIa in 1 ml abs. Pyridin tropfte man bei –5° so langsam 0,24 ml $POCl_3$, dass die Temperatur 5° nicht überstieg. Durch Zugabe von Eis wurden 0,4 g (89%) braunes Material gefällt. Aus Aceton/Wasser farblose Kristalle vom Smp. 118–120°, identisch mit obigen Präparaten.

2-Phenyloxazol-4-carbonsäure-thioamid (Va). – a) Mit flüssigem H_2S im Autoklaven: Die Suspension von 0,5 g IVa in 5 ml abs. Äthanol wurde mit 2 Tropfen Triäthylamin versetzt. Unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis (–70°) wurde H_2S eingeleitet, bis ca. 2 ml kondensiert waren. Nun wurde über Nacht im Autoklaven auf 50–60° erhitzt und die entstandene rote Lösung vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Eindampfen ergab 0,41 g (70%) gelbe Nadeln, aus Methanol/Wasser Smp. 147–148°.

$C_{10}H_8ON_2S$ Ber. C 58,82 H 3,95 N 13,72% Gef. C 58,87 H 4,12 N 13,62%

b) In Pyridin bei Normaldruck: Die Lösung von 0,5 g IVa in 3 ml abs. Pyridin wurde mit 0,41 ml Triäthylamin versetzt, dann wurde während 4 Std. trockenes H_2S eingeleitet. Es wurde nun bis zur vollständigen Fällung von Va Wasser zugesetzt. Rohausbeute 0,55 g (92%). Aus Methanol/Wasser Smp. 147–148°, identisch mit obigem Präparat.

2-Phenyl-4-[4'-p-bromphenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIa). 0,2 g Va wurde mit 0,275 g p-Brom- ω -brom-acetophenon in 5 ml Äthanol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Sodann wurde über Nacht auf –10° abgekühlt: 0,3 g (80%) leicht gelbliche, plattenförmige Kristalle, aus Benzol Smp. 203–204°.

$C_{18}H_{11}ON_2BrS$ Ber. C 56,41 H 2,89 N 7,31 Br 20,85%
Gef. „ 56,32 „ 2,85 „ 7,09 „ 20,85%

2-Phenyl-4-[4'-p-chlorphenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIb). 0,2 g Va und 0,228 g p-Chlor- ω -brom-acetophenon wurden in 5 ml Äthanol suspendiert und 1 Std. unter Rückfluss erhitzt: 0,25 g (76%) verfilzte Nadeln, aus Benzol/Petroläther Smp. 180–181°.

$C_{18}H_{11}ON_2ClS$ Ber. C 63,81 H 3,27 N 8,27 Cl 10,46%
Gef. „ 63,60 „ 3,35 „ 8,22 „ 10,34%

2-Phenyl-4-[4'-methoxyphenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIc). 0,2 g Va wurde in 5 ml Äthanol mit 0,225 g p-Methoxy- ω -brom-acetophenon 1 Std. bei Siedetemperatur umgesetzt: 0,26 g (79%) farblose Kristalle aus Benzol/Petroläther, Smp. 184–186°.

$C_{19}H_{14}O_2N_2S$ Ber. C 68,24 H 4,22 O 9,57 N 8,38%
Gef. „ 68,17 „ 4,06 „ 9,57 „ 8,38%

2-Phenyl-4-[4'-p-tolyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIId). 0,3 g Va wurde mit 0,32 g p-Methyl- ω -brom-acetophenon in 7 ml Äthanol mit 2 Tropfen Piperidin als Katalysator 1 Std. unter Rückfluss erhitzt: 0,4 g (85%) gelbliche Kristallnadeln, aus Benzol/Petroläther Smp. 174–175°.

$C_{19}H_{14}ON_2S$ Ber. C 71,67 H 4,43 N 8,80% Gef. C 71,65 H 4,45 N 8,56%

2-Phenyl-4-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIe). 0,3 g Va, 0,3 g ω -Bromacetophenon und 2 Tropfen Piperidin wurden in 10 ml Äthanol 1 Std. unter Rückfluss gehalten: 0,4 g (89%) farblose Säulen, aus Aceton/Wasser Smp. 184–186°.

$C_{18}H_{12}ON_2S$ Ber. C 71,03 H 3,97 N 9,20% Gef. C 71,23 H 3,78 N 8,98%

2-Phenyl-4-[4'-methyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VI f). 0,5 g Va wurde mit 0,5 g Chloraceton in 5 ml Äthanol unter Zusatz von 2 Tropfen Piperidin 14 Std. am Sieden gehalten. Der erhaltene dicke, gelbe Niederschlag, 0,3 g (50%), gab aus Äthanol/Wasser farblose Nadeln, Smp. 130–132°.

$C_{13}H_{10}ON_2S$ Ber. C 64,44 H 4,16 N 11,56 S 13,23%
Gef. „ 64,51 „ 4,15 „ 11,74 „ 13,23%

2-Phenyl-4-(2'-thiazolyl)-oxazol (VI g). 0,5 g Va und 0,5 g Bromacetaldehyd-diäthylacetal wurden in 4 ml Eisessig 1 Std. gekocht, sodann wurde abgekühlt, mit ca. 4 ml Wasser verdünnt, mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und die ausgefallene Verbindung viermal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand wurde in Methanol mit Tierkohle gekocht, filtriert und das Filtrat eingengt: 0,25 g (45%) farblose, faserige Kristalle, aus Methanol Smp. 105–106°.

$C_{12}H_8ON_2S$ Ber. C 63,14 H 3,54 N 12,28% Gef. C 63,30 H 3,35 N 12,18%

Monopikrat von VI g: Ca. 0,5 g VI g wurde in möglichst wenig Methanol gelöst und mit einer gesättigten methanolischen Pikrinsäurelösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Gelbe Nadelchen, aus Methanol Smp. 180–183°.

$C_{18}H_{11}O_8N_5S$ Ber. C 47,27 H 2,42 S 7,01% Gef. C 47,16 H 2,56 S 7,24%

Mononitroderivat von VI g: Ca. 0,05 g VI g wurde mit ca. 5 ml auf -10° gekühlter, rauchender Salpetersäure 10 Min. stehengelassen. Hierauf wurde die Lösung zu 20 ml 20-proz. NaOH und ca. 10 g Eis gegeben. Die alkalische Lösung wurde viermal mit je 2 ml Äther extrahiert. Die beim Eindampfen der ätherischen Lösung in Plättchen erstarrende Nitroverbindung wurde aus Aceton umkristallisiert, Smp. 225–227°.

$C_{12}H_7O_3N_3S$ Ber. C 52,74 H 2,58 N 15,38% Gef. C 52,71 H 2,43 N 15,30%

2-Methyl-4-(2'-thiazolyl)-oxazole. – *2-Methyloxazol-4-carbonsäureamid (III b)*. 15,5 g II b wurden bei 0° mit 100 ml konz. wässrigem Ammoniak versetzt und 5 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt: 5,3 g (42%) farblose Nadeln, aus Äthanol/Wasser Smp. 226–228°.

$C_5H_6O_2N_2$ Ber. C 47,62 H 4,80 N 22,22% Gef. C 47,52 H 5,05 N 22,37%

2-Methyloxazol-4-carbonsäurenitril (IV b). 2,5 g III b wurden innig mit 5 g P_2O_5 gemischt und bei 12 Torr destilliert. Bei $88-90^\circ$ gingen 1,4 g (66%) einer stark nach bitteren Mandeln riechenden, farblosen Flüssigkeit über. Ein Tropfen lieferte nach 5 Min. Stehen mit 2N NaOH bei Zimmertemperatur farbloses III b zurück.

2-Methyloxazol-4-carbonsäure-thioamid (V b). Die Lösung von 1,4 g IV b in 5 ml abs. Äthanol wurde mit einem Tropfen Triäthylamin versetzt, auf -5° gekühlt, mit trockenem H_2S gesättigt und 2 Std. bei 0° stehengelassen. Die ausgefallenen gelben Nadelchen wurden abfiltriert, die Mutterlauge auf die Hälfte eingengt, mit Triäthylamin versetzt und erneut H_2S eingeleitet. Nach dreimaliger Ausführung dieser Prozedur betrug die Ausbeute 1,8 g (98%). Aus Methanol farblose Kristalle vom Smp. 236–237°.

$C_5H_6ON_2S$ Ber. C 42,24 H 4,25 N 19,71% Gef. C 42,30 H 4,25 N 19,49%

2-Methyl-4-[4'-p-bromphenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VI h). 0,5 g V b wurde mit 0,98 g p-Brom- ω -brom-acetophenon und 2 Tropfen Piperidin in 7 ml Äthanol 2 Std. am Sieden gehalten: 1 g (89%) rötliche Kristalle, aus Äthanol/Wasser farblose Blättchen vom Smp. 140°.

$C_{13}H_9ON_2BrS$ Ber. C 48,61 H 2,83 S 9,98% Gef. C 48,76 H 3,10 S 10,08%

2-Methyl-4-[4'-p-chlorphenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VI i). 0,3 g V b wurde mit 0,5 g p-Chlor- ω -brom-acetophenon in 5 ml Äthanol suspendiert, mit 2 Tropfen Piperidin versetzt und 2 Std. unter Rückfluss erhitzt: 0,4 g (68,5%) braunrote Kristalle, aus Äthanol/Wasser Smp. 118–120°.

$C_{13}H_9ON_2ClS$ Ber. C 56,42 H 3,28 Cl 12,81% Gef. C 56,30 H 3,29 Cl 13,09%

2-Methyl-4-[4'-p-methoxyphenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VI k). 0,3 g V b und 0,5 g ω -Brom-p-methoxy-acetophenon wurden in 5 ml Äthanol suspendiert und mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 2-stdg. Erwärmen unter Rückfluss und Einengen der Reaktionsmischung erhielt man 0,4 g (70%) rotgelbe Nadeln, aus Äthanol Smp. 158–160°.

$C_{14}H_{13}O_2N_2S$ Ber. C 61,75 H 4,44 S 11,77% Gef. C 61,76 H 4,63 S 11,61%

2-Methyl-4-[4'-p-tolyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VII). 0,3 g Vb wurde mit 0,45 g p-Methyl- ω -bromacetophenon in 5 ml Äthanol suspendiert, mit wenig Piperidin versetzt und 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen erhielt man 0,35 g (65%) VII, aus Äthanol/Wasser Smp. 126–128°

$C_{14}H_{12}ON_2S$ Ber. C 65,60 H 4,72 S 12,51% Gef. C 65,55 H 4,80 S 12,28%

2-Methyl-4-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIIm). 0,3 g Vb und 0,42 g ω -Bromacetophenon wurden in 5 ml Äthanol suspendiert, mit 2 Tropfen Piperidin versetzt und 2 Std. zum Sieden erhitzt: 0,25 g (49%) VIIm in Nadeln. Nach Sublimation bei 85°/12 Torr und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser, Smp. 90–91°.

$C_{13}H_{10}ON_2S$ Ber. C 64,44 H 4,16 S 13,23% Gef. C 64,56 H 4,33 S 13,18%

Mononitroderivat von VIIm: Ca. 0,05 g VIIm wurde in ca. 5 ml auf -10° gekühlter, rauchender HNO_3 10 Min. stehengelassen. Die Lösung wurde zu 20 ml 20-proz. NaOH und ca. 10 g Eis gegeben und der gelbe Niederschlag aus Aceton/Wasser umkristallisiert: Gelbe Nadeln, Smp. 194–196°.

$C_{13}H_9O_3N_3S$ Ber. C 54,35 H 3,16 S 11,16% Gef. C 54,48 H 3,38 S 10,96%

2-Methyl-4-[4'-methyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIIn). 0,5 g Vb und 0,325 g Chloraceton wurden in 2 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde mit 5 ml Wasser verdünnt, mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und dreimal mit je 15 ml Äther extrahiert. Beim Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung erhielt man 0,6 g (95%) VIIn in Nadeln, aus Essigester Smp. 123–124°.

$C_8H_8ON_2S$ Ber. C 53,31 H 4,47 N 15,54 S 17,79%
Gef. „ 53,28 „ 4,33 „ 15,38 „ 17,81%

2-Methyl-4-(2'-thiazolyl)-oxazol (VIO). 0,5 g Vb und 0,69 g Bromacetaldehyd-diäthylacetal wurden in 2 ml Essigsäure 1 Std. auf Siedetemperatur gehalten und die Essigsäure im Vakuum entfernt; der Rückstand wurde in Methanol gelöst und die dunkelbraune Lösung mit K_2CO_3 alkalisch gemacht, filtriert und das Filtrat im Kugelrohr bei 150°/12 Torr destilliert: 0,27 g (46%) prismatische Kristalle, aus Petroläther Smp. 83–85°.

$C_7H_6ON_2S$ Ber. C 50,59 H 3,64 S 19,29% Gef. C 50,68 H 3,51 S 19,11%

Das *Monopikrat von VIO* wurde in Methanol hergestellt, aus Methanol Smp. 165–167°.

$C_{13}H_9O_3N_5S$ Ber. C 39,50 H 2,29 S 8,11% Gef. C 39,38 H 2,69 S 7,83%

In 2-Stellung unsubstituierte 4-(2'-thiazolyl)-oxazole. – *Oxazol-4-carbonsäureamid (IIIc)*. 10 g IIc wurden unter Kühlung mit ca. 50 ml wässrigem konz. Ammoniak versetzt und 5 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt: 5,5 g (69%) prismatische, farblose Kristalle, aus Methanol Smp. 161–162°.

$C_4H_4O_2N_2$ Ber. C 42,86 H 3,60% Gef. C 42,98 H 3,87%

Oxazol-4-carbonsäurenitril (IVc). 2,5 g IIIc wurden mit 6 g P_2O_5 innig gemischt und bei 15 Torr langsam erhitzt. Bei 70–90° destillierten 1,5 g (71,5%) IVc als schwach nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit. Ein Tropfen lieferte mit einem Überschuss an 2N NaOH innert 5 Min. das Amid IIIc zurück.

Oxazol-4-carbonsäure-thioamid (Vc). 1,5 g IVc wurden in ca. 5 ml abs. Äthanol gelöst, die Lösung mit Triäthylamin alkalisch gemacht und bei -5° mit H_2S gesättigt. Nach 48stdg. Stehen bei 0° bildeten sich 1,8 g (88%) gelbliche Nadeln, aus Methanol Smp. 198–200°.

$C_4H_4ON_2S$ Ber. C 37,49 H 3,15 N 21,86% Gef. C 37,62 H 3,33 N 21,60%

4-[4'-Phenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIp). Die Suspension von 0,2 g Vc und 0,31 g ω -Bromacetophenon in 2 ml Eisessig wurde 1 Std. zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit 5 ml Wasser versetzt, mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und mit dreimal 5 ml Äther extrahiert: 0,15 g (42%) rote Kristalle, nach Sublimation bei 110°/12 Torr Smp. 112–114°.

$C_{12}H_8ON_2S$ Ber. C 63,14 H 3,54 S 14,05% Gef. C 63,03 H 3,57 S 14,10%

4-[4'-Methyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (VIq). 0,3 g Vc und 0,22 g Chloraceton wurden in 2 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, mit 5 ml Wasser versetzt, mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und ausgeäthert: 0,15 g (38,5%) braune Nadeln, nach Sublimation bei 40–50°/0,01 Torr Smp. 45–47°.

$C_7H_6ON_2S$ Ber. C 50,60 H 3,64 S 19,29% Gef. C 50,41 H 3,91 S 19,00%

4-(2'-Thiazolyl)-oxazol (VIr). 0,5 g Vc wurde mit 0,78 g Bromacetaldehyd-diäthylacetal in 2 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss gehalten. Die Essigsäure wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Methanol gelöst und mit K_2CO_3 alkalisch gemacht. Die Lösung wurde filtriert, vom Methanol befreit und im Kugelrohr bei $160^\circ/12$ Torr destilliert: 60 mg (10%) mit Öl verunreinigte Nadeln vom Smp. $85-93^\circ$. Eine Reinigung war nur unter grossen Verlusten möglich.

Das *Monopikrat* von *VIr* wurde in gesättigter methanolischer Lösung hergestellt. Aus Methanol Smp. $148-151^\circ$.

$C_{12}H_7O_8N_5S$ Ber. C 37,80 H 1,85 S 8,41% Gef. C 38,07 H 2,21 S 8,27%

2,2'-Bis-(4''-oxazolyl)-4,4'-dithiazolyle. – *2,2'-Bis-[2''-phenyl-oxazolyl-(4'')]-4,4'-dithiazolyl (VIIa)*. 0,3 g Va wurde mit 0,18 g symm. Dibromdiacetyl in 10 ml Äthanol 1 Std. auf Siedetemperatur gehalten. Während dieser Zeit bildete sich ein hellgelber Niederschlag (0,25 g: 75%). Die rohe Substanz schmolz bis 350° nicht und war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Zur Analyse wurde zweimal bei $300^\circ/0,01$ Torr sublimiert.

$C_{24}H_{14}O_2N_4S_2$ Ber. C 63,42 H 3,10 S 14,11% Gef. C 63,34 H 3,38 S 14,17%

2,2'-Bis-[2''-methyl-oxazolyl-(4'')]-4,4'-dithiazolyl (VIIb). Die Suspension von 0,3 g Vb und 0,26 g symm. Dibromdiacetyl in 5 ml Äthanol wurde nach Zusatz von wenig Piperidin 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied, 0,25 g (72%). Aus Pyridin Smp. $294-296^\circ$.

$C_{14}H_{10}O_2N_4S_2$ Ber. C 50,89 H 3,05 S 19,41% Gef. C 51,05 H 3,19 S 19,32%

4-Methyl-5-(2'-thiazolyl)-oxazole. – *4-Methyloxazol-5-carbonsäureamid (IX)*. 2 g 4-Methyl-oxazol-5-carbonsäure-äthylester (VIII) wurden mit ca. 10 ml konz. NH_3 5 Std. geschüttelt: 1 g (61,5%) farblose Nadeln, nach Sublimation bei $130^\circ/12$ Torr oder Umkristallisieren aus viel Benzol Smp. $197-199^\circ$.

$C_5H_6O_2N_2$ Ber. C 47,62 H 4,80 N 22,22% Gef. C 47,53 H 4,86 N 22,03%

4-Methyloxazol-5-carbonsäurenitril (X). 2,5 g IX wurden mit 5 g P_2O_5 innig gemischt und im Vakuum erhitzt. Bei $94-96^\circ/12$ Torr destillierten 1,4 g (65%) einer farblosen Flüssigkeit, die mit 2N NaOH in kurzer Zeit das Amid IX zurücklieferte.

4-Methyloxazol-5-carbonsäure-thioamid (XI). Die Lösung von 1 g X in 5 ml abs. Äthanol wurde bei -5° mit H_2S gesättigt. Nach 12stdg. Stehen bei 0° konnten 1,2 g (91%) hellgelbe Kristalle erhalten werden, aus Methanol Smp. $205-206^\circ$.

$C_5H_6ON_2S$ Ber. C 42,24 H 4,25 S 22,55% Gef. C 42,12 H 4,09 S 22,56%

4-Methyl-5-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (XIIa). 0,3 g XI wurde in 0,42 g ω -Bromacetophenon und 5 ml Äthanol suspendiert und 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens konnten 0,4 g (79%) Blättchen erhalten werden, aus Methanol/Wasser Smp. $86-87^\circ$.

$C_{13}H_{10}ON_2S$ Ber. C 64,44 H 4,16 S 13,23% Gef. C 64,58 H 4,34 S 13,13%

4-Methyl-5-[4'-methyl-thiazolyl-(2')]-oxazol (XIIb). 0,5 g XI wurde in 0,33 g Chloraceton und 2 ml Eisessig 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wurde sodann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und dreimal mit je 10 ml Äther extrahiert: 0,5 g (79%) Kristalle, aus Methanol/Wasser Smp. $110-112^\circ$.

$C_8H_8ON_2S$ Ber. C 53,31 H 4,47 S 17,79% Gef. C 53,19 H 4,68 S 17,91%

4-Methyl-5-(2'-thiazolyl)-oxazol (XIIc). 0,5 g XI wurde mit 0,7 g Bromacetaldehyd-diäthylacetal in 5 ml Eisessig 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Sodann wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und dreimal mit je 10 ml Äther extrahiert. Der Rückstand wurde zweimal bei $70-75^\circ/0,01$ Torr sublimiert. Smp. $77-79^\circ$.

$C_7H_6ON_2S$ Ber. C 50,60 H 3,64 S 19,29% Gef. C 50,86 H 3,84 S 19,11%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Drs. H. GYSEL und W. PADOWETZ), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt (E. THOMMEN).

SUMMARY

A series of thiazolyl-oxazoles, most of them having the structural feature $-N-C-C-N-$ of 2,2'-bipyridyl known to form metal chelates, has been synthesized by condensation of α -halogen carbonyl compounds with thioamides of oxazole-carboxylic acids. The latter were obtained by the method of CORNFORTH and by preparing successively their esters, amides, and nitriles.

Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel

189. Pyridinderivate als Komplexbildner II Komplexbildung des dreiwertigen Eisen-Ions mit Pyridincarbonsäuren

von G. Anderegg

(5. VII. 60)

A. Mononucleare und polynucleare Fe^{3+} -Komplexe. – Das dreiwertige Eisen bildet mit Pyridincarbonsäuren neben mononuclearen auch polynucleare Komplexe. Während die Kenntnis der Bildung von mononuclearen Komplexen schon weit fortgeschritten ist, wissen wir nur Weniges über die polynuclearen Komplexe¹⁾. Die Hydrolyse von Verbindungen von etwa 15 Metall-Ionen, die zur Bildung von ganzen Serien von Polynuclearen der allg. Formel $M_q(OH)_p$ führt, ist von SILLEN und Mitarbeitern studiert worden²⁾. Bei dem hier behandelten Fall handelt es sich um hydrolysierende Chelatkomplexe der Formel $Fe_rL_s(OH)_t$, d. h. es ist neben Hydroxyl-Ion noch der Chelatligand L in den Komplexen vorhanden. Dessen Anwesenheit bedeutet keineswegs eine Komplikation, da er mehrere Koordinationsstellen des Metalls besetzt und deren Verknüpfung mit andern Metallionen über μ -OH-Brücken verhindert.

Trotzdem entstehen Gleichgewichte, die nicht mehr mit den gewöhnlichen Rechenmethoden zu erfassen sind, so dass wir zu deren Aufklärung neue Wege finden mussten. Als Bestimmungsstücke dienten pH- und pM-Werte, die mit graphischen Methoden ausgewertet wurden.

B. Ermittlung der Stabilität mittels Redox-Methode – Die Hydrolyse mit dem dreiwertigen Eisen-Ion, die, wie HEDSTRÖM³⁾ gezeigt hat, schon unterhalb pH 2 beginnt, kompliziert die Aufklärung der Gleichgewichte wesentlich, da neben dem Metallion, dem Komplexbildner L und deren Assoziaten noch $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ und $Fe_2(OH)_2^{4+}$ vorhanden sein können. Durch die Anwendung einer hohen Konzentration an überschüssigem Liganden L kann diejenige des freien Fe^{3+} und dessen Hydrolyse-

¹⁾ Während der Durchführung dieser Arbeit erschien eine Publikation von D. D. PERRIN, J. chem. Soc. 1959, 1710, über einige kondensierte Komplexe des dreiwertigen Eisen-Ions mit aliphatischen Carbonsäuren. Die von dem genannten Autor entwickelte Methode kann als ein Teil der hier beschriebenen aufgefasst werden.

²⁾ L. G. SILLEN, Quart. Rev. 13, 146 (1959).

³⁾ B. O. A. HEDSTRÖM, Ark. Kemi, 6, 1, (1954).