

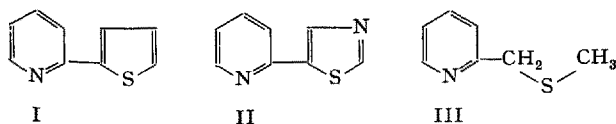
Brèves communications – Kurze Mitteilungen – Brevi comunicazioni – Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Schwefel als Ligandatom in Chelatkomplexen

Die Mitteilung von KOMSER und SEN¹ über Chelatkomplexe mit β -Furfuraldoxim, von denen vermutet wird, dass in ihnen das Furan-O-Atom sich als eine der basischen Haftstellen betätigt, veranlasst uns, über eigene Versuche zu berichten, die wir unternommen haben, um das Komplexbildungsvermögen des Schwefels in einem aromatischen Bindungssystem zu untersuchen.

Wir haben zu diesem Zweck die folgenden drei noch unbekannten Verbindungen synthetisiert: 2-(2'-Thienyl)pyridin (I), 5-(2'-Pyridyl)-thiazol (II) und als Vergleichsverbindung² Methyl- α -picolyl-sulfid (III).



I wurde ausgehend von 2-Bromthiophen über dessen Grignardverbindung durch Erhitzen mit Pyridin im Autoklaven gewonnen, liess sich durch Sublimation im Vakuum oder Kristallisation aus Petroläther reinigen und zeigt den Smp. 90–91°. Das Thiazolderivat II konnte aus dem Oxim des 2-Acetylpyridins hergestellt werden, dessen Tosylat zum ω -Aminoacetylpyridin umgelagert wurde. Sodann wurde die Aminogruppe thioformyliert und das erhaltene Derivat mit konz. H_2SO_4 cyclisiert. Die farblose Reinsubstanz schmilzt bei 63–64°. Die Vergleichsverbindung III erhält man aus dem Hydrochlorid des 2-Chlormethylpyridins und dem Natriumsalz von Methyl-

mercaptan. Die wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 100–105°/17 Torr bildet ein Pikrat vom Smp. 98–99°.

Von diesen Verbindungen gibt das Thiazolderivat II mit Fe^{2+} -Ionen sofort eine sehr deutliche rotviolette Färbung, die wir einem Chelatkomplex zuordnen³. Spektrophotometrische Messungen ergaben bei pH 2,5 ein Maximum bei ca. 530 m μ . Der Ligand allein absorbiert in diesem Bereich praktisch nicht, sein Absorptionsmaximum liegt im UV-Gebiet. Über experimentelle Einzelheiten werden wir an anderer Stelle berichten.

Summary. The hitherto unknown compounds 5-(2'-pyridyl)thiazole, 2-(2'-thienyl)pyridine and methyl- α -picolyl sulphide have been synthesized. The structure of all three substances allows the formation of a chelate ring with N and S as ligand atoms. 5-(2'-Pyridyl)thiazole yields with Fe^{2+} at a pH of 2.5 a significant change in absorption, which is attributed to chelate formation.

K. KAHMANN, E. CLASS
und H. ERLNMEYER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel
(Schweiz), 13. März 1964.*

¹ K. M. J. AL-KOMSER und B. SEN, *Inorganic Chem.* 2, 1219 (1963).

² Über Thioäther als Chelat-Liganden siehe z.B. L. TSCHUGAEFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41, 2222 (1908). – G. T. MORGAN, S. R. CARTER und W. F. HARRISON, *J. chem. Soc.* 127, 1917 (1925). – F. P. J. DWYER und F. LIONS, *J. Am. chem. Soc.* 72, 1545 (1950). – E. GONICK, W. C. FERNELIUS und B. E. DOUGLAS, *J. Am. chem. Soc.* 76, 4671 (1954).

³ Fe^{3+} gibt keine sichtbare Reaktion.

A Biogenetic Proposal for the Simaroubaceous Bitter Principles¹

In recent years chemical studies on C-20 bitter principles from the plant family Simaroubaceae have resulted in structural proposals for quassin^{2,3} (1), chaparrin^{4,5} (2), and glaucarubol^{4–6} (3). The known chemistry of other bitter principles of yet unassigned structure from the Simaroubaceae indicates a close relationship to the quassin structure^{7–11}.

VALENTA et al.² have advanced two different biogenetic hypotheses to account for the formation of quassin (1): (a) oxidative coupling of two identical C-10 units as in (1); and (b) rearrangement of a diterpenoid pimarane skeleton (4) through a series of 1, 2 shifts.

On the basis of arguments to follow, a third pathway is now proposed: That C-26 terpenoids are the precursors of the C-20 bitter principles by loss of a C-5 fragment in a limonol to merolimanol type conversion followed by loss of a methyl group from C₄. The Simaroubaceae, Meliaceae, and the Rutaceae are closely related plant families

belonging to the suborder Geraniineae (order Geraniales)¹². A series of C-26 terpenoids, the limonoids¹³, occurs in the families Meliaceae and Rutaceae.

