

84. Über isostere und strukturähnliche Verbindungen XI. Darstellung und Eigenschaften des 2,2'-Dithiazolyl

von H. Erlenmeyer und Erich H. Schmid.

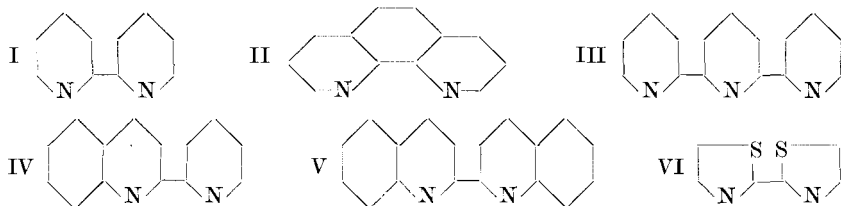
(1. IV. 39.)

In vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ hatten wir einerseits experimentelles Material für vergleichende Untersuchungen an Derivaten des isosteren Verbindungspaares Pyridin-Thiazol beigebracht und uns andererseits auf Grund der Austauschreaktionen von Pyridin- und Thiazolderivaten in Deuteriumoxyd²⁾ mit der „aromatischen“ Struktur des Thiazols beschäftigt.

Um für eine solche Diskussion ein möglichst umfangreiches Material zur Verfügung zu haben, war es wünschenswert, zu weiteren Verbindungen der Pyridin-Reihe mit charakteristischen Eigenschaften die entsprechenden isosteren Thiazolverbindungen herzustellen und zu untersuchen.

Ein Derivat des Pyridins mit besonders auffallenden Eigenschaften ist sicher das 2,2'-Dipyridyl (I). Von *F. Blau*³⁾ wurde gefunden, dass diese Verbindung mit einer Reihe von Metallsalzen sehr stabile Komplexverbindungen zu bilden vermag. Charakteristisch und analytisch verwertbar ist das mit Ferro-Ionen entstehende, dunkelrot gefärbte komplexe Kation $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{+}$.

Die Fähigkeit, solche komplexen Ionen zu bilden, kommt auch noch den ähnlich gebauten Verbindungen α, α' -Phenanthrolin (II)⁴⁾ und 2,2',2''-Tripyridyl (III)⁵⁾ zu.



Hingegen geben überraschenderweise 2-(2-Pyridyl)-chinolin (IV) und 2-(2-Chinolyl)-chinolin (V)⁶⁾ mit Ferro-Ionen keine entsprechenden

¹⁾ H. Erlenmeyer und H. v. Meyenburg, *Helv.* **20**, 204 (1937); H. Erlenmeyer, A. Epprecht und H. v. Meyenburg, *Helv.* **20**, 310, 514 (1937); H. Erlenmeyer, H. Ueberwasser und H. M. Weber, *Helv.* **21**, 710 (1938); H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, *Helv.* **21**, 1695 (1938).

²⁾ H. Erlenmeyer und H. M. Weber, *Helv.* **21**, 1863 (1938); H. Erlenmeyer, H. M. Weber und P. Wiessner, *Helv.* **21**, 1017 (1938).

³⁾ *M.* **19**, 647 (1898).

⁴⁾ Siehe *F. Blau*, loc. cit.

⁵⁾ G. T. Morgan und F. H. Burstall, *Soc.* **1932**, 20. Die Autoren erwähnen ein isomeres 2,2',x''-Tripyridyl, das gleichfalls gefärbte Komplexsalze gibt.

⁶⁾ A. P. Smirnof, *Helv.* **4**, 802 (1921).

Reaktionen. Von verschiedenen Autoren¹⁾ wurde bereits dieses unterschiedliche Verhalten zur Diskussion über die Struktureigentümlichkeiten dieser beiden Gruppen von Verbindungen benutzt.

In diesem Zusammenhang erschien es daher von besonderem Interesse, die Eigenschaften des dem 2,2'-Dipyridyl entsprechenden 2,2'-Dithiazolyl (VI) kennen zu lernen.

Die Synthese dieser Verbindung gelang ausgehend von 2-Aminothiazol über das von *P. Schatzmann*²⁾ beschriebene 2-Bromthiazol. In Anlehnung an die Vorschrift von *P. Wibaut* und *J. Overhoff*³⁾ für die Herstellung von 2,2'-Dipyridyl wurden 2 g 2-Bromthiazol in 10 cm³ p-Cymol gelöst, mit 4 g Naturkupfer C versetzt und während 2 Stunden auf 170—180° erwärmt, wobei für eine gute Verteilung des Kupferpulvers während der Reaktion zu sorgen ist. Aus dem Reaktionsprodukt wird nach dem Ansäuern das Lösungsmittel p-Cymol und anschliessend aus alkalischer Lösung das gebildete 2,2'-Dithiazolyl durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennt. Das durch ausgeschiedenes Dithiazolyl getrübbte Destillat wird mit Äther behandelt und aus der getrockneten ätherischen Lösung nach der Entfernung des Äthers 2,2'-Dithiazolyl in weissen Krystallen erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther lassen sich lange, weisse Krystallnadeln vom Smp. 102,5⁰ gewinnen.

2,274 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N₂ (20°, 742 mm)
 C₆H₄N₂S₂ Ber. N 16,66 Gef. N 16,61%

2,2'-Dithiazolyl ist leicht löslich in Äther und Äthylalkohol, sehr schwer löslich in Wasser. 100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen 500 mg Dipyridyl⁴⁾ und nur 117 mg Dithiazolyl.

Bei Versuchen, die nun mit 2,2'-Dithiazolyl unternommen wurden, um die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Salzen zu ermitteln, zeigte 2,2'-Dithiazolyl im Vergleich mit 2,2'-Dipyridyl gegenüber Ferrosulfatlösung ein deutlich verschiedenes Verhalten. Während 2,2'-Dipyridyl, in reinem Wasser schwer löslich, sich in Gegenwart von Ferrosulfat sofort zu dem intensiv rot gefärbten [Fe(C₁₀H₈N₂)₃]SO₄ löst, bleiben 2,2'-Dithiazolyl-Krystalle auch in Gegenwart von Ferrosulfat ungelöst. Erwärmt man aber, so löst sich 2,2'-Dithiazolyl, und gleichzeitig tritt mit steigender Temperatur eine rotgelbe Färbung auf. Beim Abkühlen verschwindet jedoch diese Färbung wieder, und krystallisiertes Dithiazolyl vom Smp. 102,5⁰ scheidet sich unverändert wieder aus⁵⁾. Das gleiche Reaktionsbild wurde auch beobachtet beim Vereinigen einer Fe⁺⁺⁺-freien⁶⁾ frisch reduzierten, schwach schwefel-

¹⁾ *A. P. Smirnow*, loc. cit. und *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 97.

²⁾ A. **261**, 12.

³⁾ R. **47**, 761 (1928).

⁴⁾ Siehe *F. Blau*, loc. cit., S. 650.

⁵⁾ Die Gegenwart von Br', Cl', Cr₂O₇' ist ohne Einfluss.

⁶⁾ Geprüft mit Kaliumrhodanid. FeCl₃-Lösung gibt mit Dithiazolyl keine sichtbare Reaktion.

sauren Lösung von *Mohr'schem Salz* mit 2,2'-Dithiazolyl. In einem mit einem Bunsenventil verschlossenen Λ Rohr wurde durch Neigen Lösung und Reagenz in Wasserstoffatmosphäre vereinigt und auf diese Weise das Mitwirken von Ferriverbindungen an dem Farbphänomen ausgeschlossen. Die zu beobachtende Temperaturabhängigkeit der Färbung ist deutlich auch für geringe Temperaturunterschiede feststellbar. Das beschriebene Verhalten lässt sich wohl durch die geringe Beständigkeit des komplexen Ions erklären. Das im Gleichgewicht



vorhandene freie Dithiazolyl wird bei einer Temperaturerniedrigung durch Abscheidung der schwer löslichen Krystalle aus dem Gleichgewicht entfernt. Für 2,2'-Dipyridyl liegt sowohl das entsprechende Dissoziationsgleichgewicht als auch das heterogene Gleichgewicht Dipyridyl gelöst \rightleftharpoons fest günstiger.

2,2'-Dithiazolyl ist eine viel schwächere Base als 2,2'-Dipyridyl, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht.

2,2'-Dipyridyl: Lösung 0,0394 g in 10 cm³ Äthylalkohol und 15 cm³ Wasser.

Eine Mischung von 5 cm³ einer Salzsäure ($p_{\text{H}} = 2,40$) mit 5 cm³ der Dipyridyllösung zeigt $p_{\text{H}} 4,22$, woraus sich eine Hydrolysenkonstante¹⁾ von $9,2 \times 10^{-5}$ ergibt.

2,2'-Dithiazolyl: Lösung 0,0435 g in 10 cm³ Äthylalkohol und 15 cm³ Wasser.

Eine Mischung von 5 cm³ einer Salzsäure ($p_{\text{H}} = 2,40$) mit 5 cm³ der Dithiazolyl-lösung zeigt $p_{\text{H}} 3,11$, woraus sich eine Hydrolysenkonstante von $1,75 \times 10^{-3}$ ergibt.

Interessant war noch die Frage, ob das Verbindungspaar 2,2'-Dithiazolyl-2,2'-Dipyridyl Mischkrystalle zu bilden vermag, wie das zum Beispiel von *H. Erlennmeyer* und *H. Ueberwasser*²⁾ für das Paar o-Oxybenzthiazol-o-Oxychinolin festgestellt wurde. Das nach der Methode von *Rheinbold*³⁾ aufgenommene Schmelzdiagramm ergibt

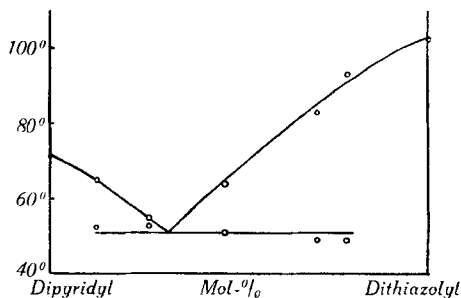


Fig. 1.

keine Anzeichen für Mischkrystallbildung, sondern zeigt deutlich das Vorhandensein eines Eutektikums an.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ Siehe *J. N. Pring*, *Faraday* **19**, 705 (1924).

²⁾ *Helv.* **21**, 1696 (1938).

³⁾ *J. pr.* [2] **111**, 242 (1925); **112**, 187 (1926); **113**, 199, 348 (1926).