

20-ccm-Proben mittels einer Saugvorrichtung dem Reaktionskolben entnommen, in eine eisgekühlte Wasser-Dioxan- oder Wasser-Aceton-Mischung einfließen gelassen und sofort nach Volhard titriert. Als Reaktionsende galt für jede genommene Probe der Augenblick, wo die Pipette zur Hälfte ausgelaufen war.

Lösungsmittel: Gewöhnliches käufliches Dioxan wurde 1–2 Stdn. über metallischem Natrium unter Rückfluß gekocht und anschließend über eine  $\frac{1}{2}$ -m-Kolonne rektifiziert. Das Destillat hatte einen konstanten Siedepunkt, Sdp.<sub>760</sub> 101.0°. Das für die Hydrolyse benutzte Wasser wurde stets frisch destilliert.

Die Arbeit wurde in den Jahren 1944–1945 durchgeführt.

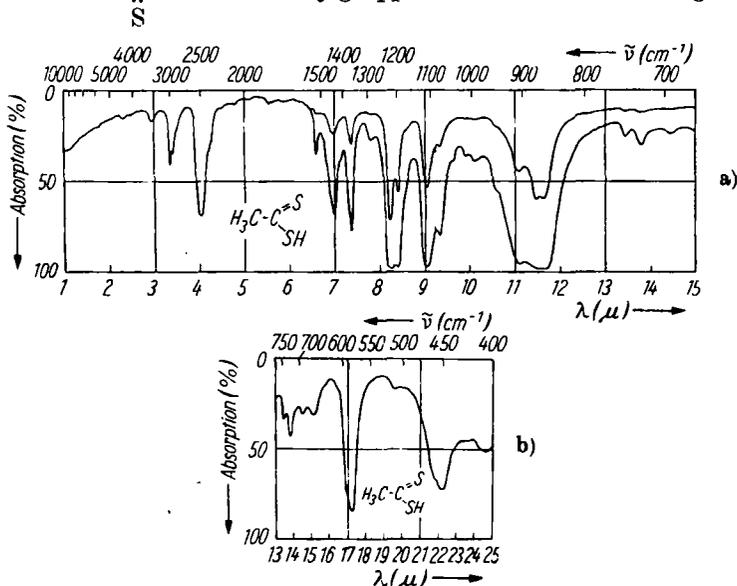
## 162. Reinhard Mecke und Hilmar Spiesecke: Das Infrarotspektrum der Dithioessigsäure

[Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 14. Januar 1956)

Es wird die Zuordnung der Dithioessigsäure gegeben. Durch Vergleich mit ähnlich gebauten Molekülen werden Betrachtungen über die Kraftkonstanten und Polaritäten der Bindungen angestellt.

Da wir im Verlauf unserer Arbeiten zu synthetischen Zwecken auch Dithioessigsäure ( $C_2H_4S_2$ ) benötigten und über die Infrarotspektren von Dithioessigsäuren noch nichts bekannt geworden ist, haben wir versucht, das Schwingungsspektrum zu deuten.

Als einziges Symmetrieelement besitzt die Dithioessigsäure wie ihre Homologen nur die Molekülebene und gehört damit zur Symmetrieklasse  $C_s$ . Bei 8 Atomen sind 18 Schwingungsfreiheitsgrade vorhanden, die alle im IR- und auch im Raman-Spektrum zu erwarten sind. Von ihnen lassen sich 6 dem Gerüst  $C-C-S$ , 9 der Methylgruppe und drei der SH-Bindung zuordnen.



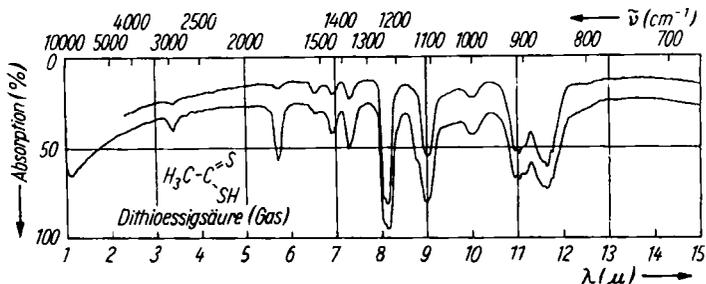
Abbild. 1. IR-Spektrum der Dithioessigsäure im flüssigen Zustand; a) von  $1-15 \mu$ , b) von  $13-25 \mu$ .

Abbild. 1 und Tafel 1 geben unsere Meßergebnisse im IR-Spektrum wieder. Raman-Messungen konnten aus experimentellen Gründen nicht gemacht werden. Trotzdem kann die Zuordnung der Frequenzen im allgemeinen als zufriedenstellend angesehen werden.

Tafel 1. Frequenzen der flüssigen Dithioessigsäure und Zuordnung des Schwingungsspektrums

$\nu$	J	Zuordnung	$\nu$	J	Zuordnung
216	ber.	$\tau$ CH <sub>3</sub>			
290	ber.	$\Gamma$	1010	0	$\gamma$ CH <sub>3</sub>
406	2	$\Delta$	1037	sh	581 + 450 = 1031
450	7	$\Delta$	1072	5	860 + 215 = 1075
458	sh	(903-450 = 453)	1107	8	$\rho$ CH <sub>3</sub>
510	1	(290 + 216 = 506)	1192	7	903 + 290 = 1193
581	9	$\omega$ C-S	1216	10	$\omega$ C=S
663	1	450 + 215 = 665	1281	0	860 + 406 = 1266 ?
691	1	{ 903-215 = 688	1857	6	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
		{ 406 + 290 = 696	1366	sh	903 + 450 = 1353
728	2	510 + 215 = 725	1401	sh	1107 + 290 = 1397
745	1	450 + 290 = 740	1481	6	$\delta_a$ CH <sub>3</sub>
860	9	$\delta$ SH	1439	sh	860 + 581 = 1441
873	6	581 + 290 = 871	1462	sh	1010 + 450 = 1460
903	5	$\omega$ C-C	1477	sh	903 + 581 = 1484
950	sh		1515	2	1107 + 406 = 1513
989	1	581 + 406 = 987	1802	1	1216 + 581 = 1797
1949	0	1357 + 581 = 1938	2882	sh	2 × 1431 = 2862
2123	0	1216 + 903 = 2119	2915	4	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2217	0	1357 + 860 = 2217	2976	5	$\nu_a$ CH <sub>3</sub>
2336	sh	1216 + 1107 = 2323			
2370	sh	1357 + 1010 = 2367			
2481	8	$\nu$ SH			

Als gesichert können auf Grund des Vergleichs mit den anderen Essigsäuren (siehe Tafel 2 und 3) gelten: 2976 und 2915 cm<sup>-1</sup> als asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppe und 2481 cm<sup>-1</sup> als Valenzschwingung der SH-Gruppe. Bei der asymmetrischen Methylfrequenz 2976 cm<sup>-1</sup> ist die Aufhebung der Schwingungsentartung (Übergang C<sub>3v</sub>-C<sub>s</sub>) noch nicht zu erkennen. Sie sollte eine Doppelbande liefern. Im flüssigen



Abbild. 2. IR-Spektrum der dampfförmigen Dithioessigsäure von 1-15  $\mu$  bei 70° \*)

\*) Bei dieser Temperatur tritt schon teilweise Zersetzung in Essigsäure ein.

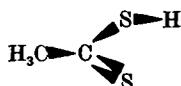
Tafel 2. Eigenfrequenzen der Essigsäuren und einiger ihrer funktionellen Derivate\*)

	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{SH}$ S	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{Cl}$ O	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{SH}$ O	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{F}$ O	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{OH}$ O	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}_2$ O	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}_2$ S	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3$ O	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{H}$ O
$\Gamma$	290	?	317	340	?	?	?	390	760
$\Delta$	406	348	432	435	470	450	460	489	1351
$\Delta$	450	434	445	592	620	585	568	530	512
$\omega\text{C}-\text{R}$	581	590	626	?	1287	1400	1389	1220	2732
$\omega\text{C}-\text{C}$	903	955	993	813	985	878	717	780	760
$\omega\text{C}=\text{X}$	1216	1798	1696	1840	1790	1640	1302	1740	1720
$\tau\text{CH}_3$	215	236		223					180
$\gamma\text{CH}_3$	1010	1038	1055	1009	1082	1050	1028	1030	880
$\rho\text{CH}_3$	1107	1096	1130	1106	1184	1160	1120?	1093	1129
$\delta_s\text{CH}_3$	1357	1358	1352	1376	1381	1355	1360	1368	1397
$\delta_s\text{CH}_3$	1431	1418	1415	1420	1431	1460	1479	1443	1425
$\nu_s\text{CH}_3$	2915	2935	2920	2940	2935	2931	2932	2922	2917
$\nu_s\text{CH}_3$		2991		?	2983			2965	2966
$\nu_s\text{CH}_3$	2976	3016	2982	3038	3027	3165	3067	3020	3016
$\gamma\text{XH}$	510	-	522	-	-	700	700	{ 910 1068	-
$\delta\text{XH}$	860	-	838	-	1400	{ 1150 1600	{ 973 1620	{ 1346 1429	-
$\nu\text{XH}$	2481	-	2550	-	3546	3310	3278	-	-

\*) Die Frequenzwerte für die Dithio- und Thioessigsäure, die Essigsäure, das Thioacetamid sowie das Acetamid selbst, das Aceton und den Acetaldehyd stammen aus eigenen Messungen. Der Thioessigsäure und dem Acetylchlorid liegen die Raman-Daten von K. W. F. Kohlrusch und A. Pongratz (Z. physik. Chem., Abt. B 27, 176 [1934]; 22, 373 [1933]) zugrunde. Die Werte für das Acetylfluorid wurden dem Tabellenwerk Landolt-Börnstein, Atom- und Molekularphysik, 2. Teil, Molekül 1, entnommen. Unsere Zuordnung der Essigsäure und des Acetaldehyds weicht in einigen Fällen von der von K. S. Pitzer und W. Weltner jr. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2842 [1948]); W. Weltner jr., ebenda 77, 3941 [1955]) gegebenen ab. Wir neigen dazu, die  $\delta$ -OH-Schwingung bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  zu suchen, da diese Bande in der dimeren Essigsäure nicht auftritt, während die Banden bei  $1184\text{ cm}^{-1}$  und  $1284\text{ cm}^{-1}$  beide auch in der dimeren Essigsäure gefunden werden. Für weitere Abweichungen sei auf die Originalarbeiten und unsere Tafel 3 verwiesen.

Zustand erscheint die SH-Frequenz um ungefähr  $80\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der der Thioessigsäure ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$ ) ( $2550\text{ cm}^{-1}$ )<sup>1)</sup> und den Mercaptanen ( $2575\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ )<sup>2)</sup> erniedrigt. Im Gas (Abbild. 2) jedoch stimmt der Wert für Thio- und Dithioessigsäure überein ( $2550\text{ cm}^{-1}$  und  $2557\text{ cm}^{-1}$ ).

Die auffällig niedrige Frequenzlage sowie die große Intensität der Bande im flüssigen Zustand lassen eine schwache Assoziation vermuten, wenngleich der Schwefel in seinen Wasserstoffverbindungen im allgemeinen nicht zur Assoziation neigt. Durch die größere Kernladung des Schwefels dürfte auch bei gleicher Elektronegativität von C und S (2.5) das Oktett am Kohlenstoffatom weitgehend im Sinne der folgenden Formel desintegriert sein, so daß die Bildung von Zweierassoziaten begünstigt wird:



Von den Kettenfrequenzen ist  $1216\text{ cm}^{-1}$  als C=S-Schwingung ebenfalls gesichert, da hier jetzt eine große Zahl von Thionverbindungen zum Vergleich vorliegen<sup>3)</sup>. Die Frequenz ist gegenüber dem Durchschnittswert bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  erhöht und entspricht denjenigen der Thioharnstoffderivate ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ). Auch die C-S-Bindungsfrequenz bei  $581\text{ cm}^{-1}$  hat den Erwartungswert (Thioessigsäure  $626\text{ cm}^{-1}$ ). Hingegen bleibt die eindeutige Zuordnung der C-C-Schwingung wegen fehlender Raman-Messungen unsicher. Zur Diskussion stehen drei intensive Banden bei  $860$ ,  $873$  und  $903\text{ cm}^{-1}$ . Letztere könnte nämlich auch ein Oberton der intensiven Bande bei  $450\text{ cm}^{-1}$  sein. Eine andere ist der SH-Deformationsschwingung zuzuordnen. Wir neigen dazu,  $903\text{ cm}^{-1}$  als  $\omega\text{C-C}$  und  $860\text{ cm}^{-1}$  als  $\delta\text{SH}$  anzunehmen. Dieser Wert würde auch mit dem von Sheppard für Äthylmercaptan abgeleiteten Wert von  $838\text{ cm}^{-1}$  recht gut übereinstimmen<sup>3)</sup>. Von den drei Deformationsschwingungen des Molekülgerüsts liegen nur zwei im Beobachtungsbereich unserer Untersuchungen, nämlich die  $\Delta$ -Schwingungen in der Molekülebene bei  $450\text{ cm}^{-1}$  und  $406\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\Gamma$ -Frequenz läßt sich ebenfalls wegen fehlender Raman-Messungen nur unsicher aus Kombinationsbanden bei  $290\text{ cm}^{-1}$  berechnen, ebenso  $\tau\text{CH}_3$  bei  $216\text{ cm}^{-1}$ . Von den sechs Deformationsschwingungen der Methylgruppe sind  $1431$ ,  $1357$  und  $1107\text{ cm}^{-1}$  durch Vergleich mit ähnlich gebauten Molekülen gut gesichert (siehe Tafel 2 und 3). Eine zweite asymmetrische Deformationsschwingung bei ungefähr  $1430\text{ cm}^{-1}$  läßt sich wegen mangelnder Auflösung des Spektralapparates nicht identifizieren. Inwieweit  $1515\text{ cm}^{-1}$  dafür in Frage kommt, müßte noch geklärt werden. Die zweite Pendelschwingung der Methylgruppe scheint bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  zu liegen. Im IR-Spektrum der Thioessigsäure tritt sie nicht auf, und im Raman-Spektrum erscheint sie auch nur als schwache Linie bei  $1055\text{ cm}^{-1}$ . Gesichert wurde diese Zuordnung

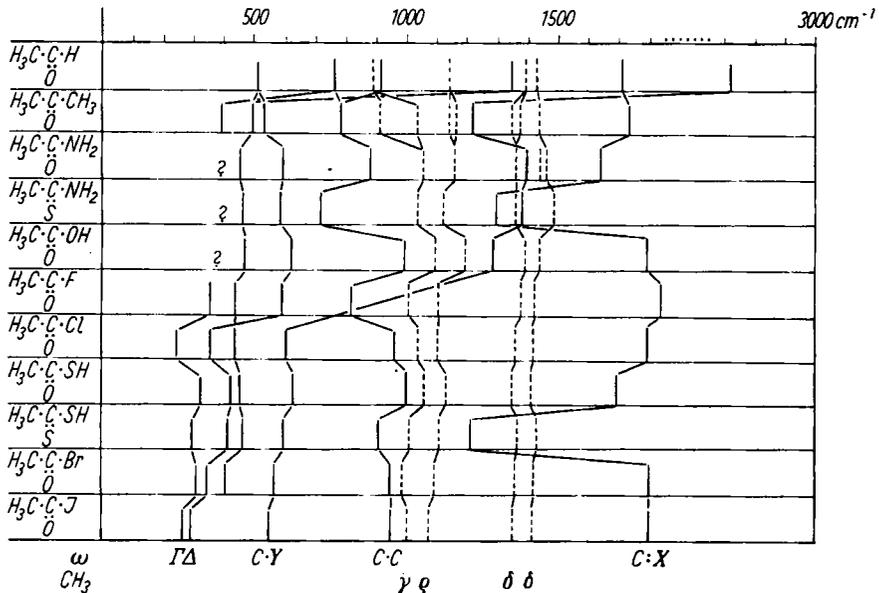
<sup>1)</sup> N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. 45, 693 [1949].

<sup>2)</sup> N. Sheppard, J. chem. Physics 17, 79 [1949].

<sup>3)</sup> R. Mecke, R. Mecke u. A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. 10 b, 367 [1955], sowie R. Mecke u. R. Mecke, Chem. Ber. 89, 343 [1956].

in der Hauptsache durch die entsprechenden Werte homologer Verbindungen (siehe Tafel 2 und 3). Unsicher bleibt nur  $\tau\text{CH}_3$ , die nur aus Kombinationsbanden ermittelt werden kann (663, 691, 726, 1072  $\text{cm}^{-1}$ ).

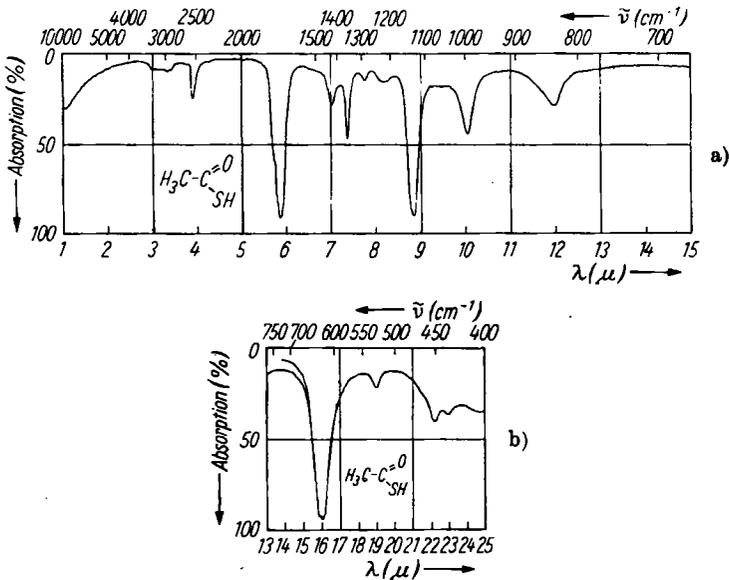
Tafel 3. Frequenzgang der Essigsäuren und ihrer funktionellen Derivate



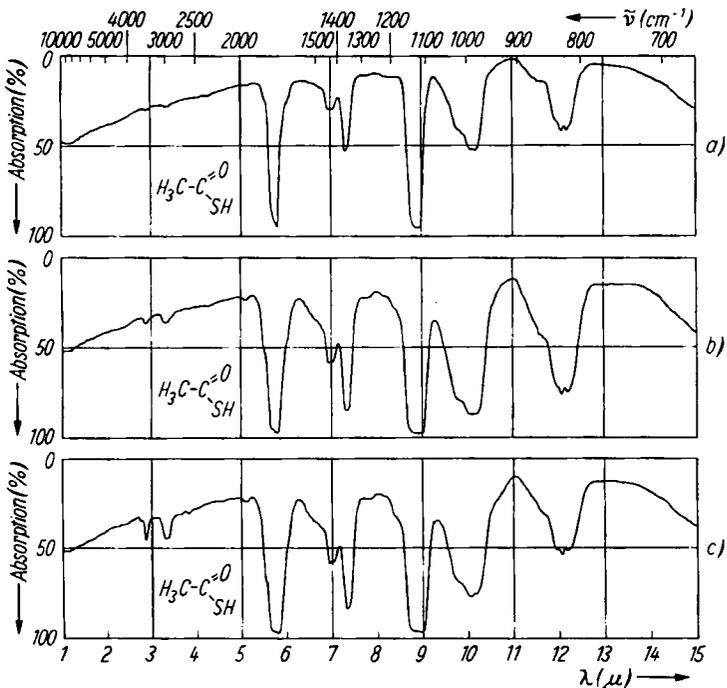
Wie schon Sheppard bei der Thioessigsäure gefunden hat<sup>1)</sup>, liegen die Werte der CH-Valenzschwingungen gegenüber denen in reinen Kohlenwasserstoffen etwas höher. Die Deformationsschwingungen andererseits werden mit etwas niedrigeren Frequenzen gefunden. Dabei nimmt die Dithioessigsäure eine Mittelstellung zwischen den reinen Kohlenwasserstoffen und der Thioessigsäure ein.

Sheppard erklärt bei der Thioessigsäure die Frequenzverschiebung durch eine Änderung der betreffenden Kraftkonstanten. In der Dithioessigsäure müssen wir außerdem noch die effektive Masse der benachbarten Atomgruppen in Betracht ziehen. Durch die Einführung des zweiten Schwefelatoms wird die Kraftkonstante der CH-Bindung wieder ein wenig erniedrigt, während die Winkeldeformationen durch das schwere Schwefelatom begünstigt werden. Dieser Befund steht auch im Einklang mit der oben angenommenen Polarität der C-S-Bindung.

Die Beobachtungen über die Intensität der SH-Bande in der Thioessigsäure<sup>1)</sup> können wir in der Dithioessigsäure bestätigen. Wie der Vergleich im flüssigen Zustand zeigt, ist die Intensität beider Banden ungefähr gleich groß. Danach wäre das Dipolmoment der SH-Bindung in beiden Verbindungen ungefähr gleich, wenn man die Annahme macht, daß in dem Ausdruck  $Q(d\mu/dr)$ , in dem  $Q$  die Amplitude der SH-Schwingung,  $\mu$  das Dipolmoment der Bindung und  $r$  den Kernabstand bedeuten, nur  $\mu$  variabel ist. Die Polarität



Abbild. 3. IR-Spektrum der flüssigen Thioessigsäure; a) von 1-15  $\mu$ , b) von 13-25  $\mu$ . Frequenzen der Banden zwischen 15 und 25  $\mu$ : 624, 525, 449, 434  $\text{cm}^{-1}$



Abbild. 4. IR-Spektrum der dampfförmigen Thioessigsäure von 1-15  $\mu$ . a) 25°, b) 70°, c) 100°

der Bindung scheint durch die Nachbarschaft der stark polaren C=O- bzw. C=S-Bindung bedingt zu sein, worauf schon K. W. F. Kohlrausch<sup>4)</sup> und Sheppard<sup>1)</sup> hinweisen.

Da Sheppard in der Thioessigsäure bei 1225 cm<sup>-1</sup> eine Bande gefunden hatte, die ihrer Lage nach mit der C=S-Doppelbindung in der Dithioessigsäure übereinstimmt, haben wir die Thioessigsäure noch einmal aufgenommen (Abbild. 3).

Im Gaszustand zeigte sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Abbild. 4).

Bei 25° ist die C=S-Bande nur schwach angedeutet. Bei 70° liegt sie als starke Schulter in der Flanke der Methylschwingungsbande bei 1107 cm<sup>-1</sup>. Durch die Druckverbreiterung dieser Bande läßt sich die Intensitätszunahme der nur als Schulter auftretenden Bande schwer abschätzen. Bei dieser Temperatur tritt aber auch die OH-Valenzfrequenz auf, die bei 100° an Intensität noch zunimmt. Diese qualitative Temperaturabhängigkeit der Bande bei 1225 cm<sup>-1</sup> sowie das Auftreten der OH-Valenzschwingung dürften jedoch das Vorhandensein eines Tautomeriegleichgewichtes im Sinne der Formeln ( $\text{CH}_3\text{COSH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CSOH}$ ) beweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Bereitstellung der Mittel.

#### Beschreibung der Versuche

Thioessigsäure wurde nach der Vorschrift in Org. Syntheses 31, 105, durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in Acetanhydrid + NaOH dargestellt. Zur Messung wurde eine Fraktion vom Sdp. 87–88° verwendet.

Dithioessigsäure wurde aus Methyljodid und Schwefelkohlenstoff über die Grignard-Verbindung erhalten<sup>5)</sup>. Sie wurde nur einmal destilliert, Sdp.<sub>17</sub> 38–40°.

Die Spektren wurden mit einem Doppelstrahlgerät Perkin-Elmer, Mod. 21, aufgenommen. Für die Gasaufnahmen bei erhöhter Temperatur diente eine im hiesigen Institut entwickelte heizbare Gasküvette, Länge 9 cm.

### 163. Hans Zimmer<sup>\*)</sup>, Ludwig F. Audrieth und Marlies Zimmer<sup>\*)</sup>: Notiz über einige Derivate 1.1-disubstituierter Hydrazine

[Aus dem Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana, Illinois]

(Eingegangen am 14. Januar 1956)

1.1-Disubstituierte Hydrazine reagieren ohne Schwierigkeiten mit Estern, Säureanhydriden, Kaliumcyanat und Phenylisothiocyanat. Es wird die Herstellung einer Anzahl solcher Derivate mitgeteilt.

Kürzlich berichteten wir<sup>1)</sup> über verschiedene Methoden zur Herstellung von 1.1-disubstituierten Hydrazinen. Verbindungen dieses Typus wurden erstmalig von E. Fischer<sup>2)</sup> im Verlaufe seiner klassischen Arbeiten über orga-

<sup>4)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Leipzig 1943, 250 ff.

<sup>5)</sup> Beilstein, Bd. II, 233; J. Houben u. H. Pohl, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1304 [1907]. <sup>\*)</sup> Department of Chemistry, University of Cincinnati, Cincinnati 21, Ohio.

<sup>1)</sup> H. Zimmer, L. F. Audrieth, M. Zimmer u. R. A. Rowe, J. Amer. chem. Soc. 77, 760 [1955]. <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 190, 67 [1877], besonders S. 152.