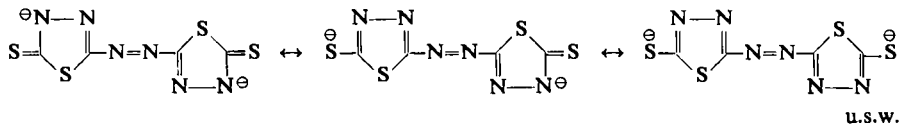


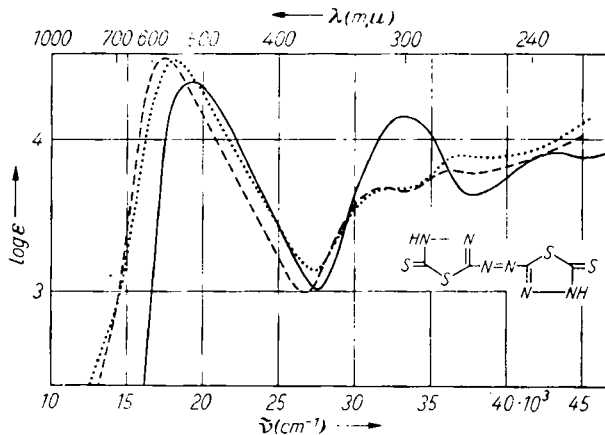
Maxima der gemessenen Spektren und zugehörige spezifische Extinktionen

Verbindung	λ_{\max} in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	λ_{\max} in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	λ_{\max} in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	λ_{\max} in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)
I	515 (25.45)	301 (15.23)	231 (9.07)	
I in methanol. KOH	574 (34.96)	315 (5.47)	275 (6.42)	
I in wäBr. NaOH	550 (34.68)	310 (4.90)	272 (8.19)	
Ia	387 (26.97)	274 (4.12)		
Ia in methanol. KOH	467 (41.79)	281 (1.44)		
II	330 (20.11)	284 (8.14)		
IIa	251 (19.21)			
III	s 427 (28.53)	405 (32.07)	280 (3.04)	
IIIa	381 (23.52)	278 (5.33)	234—238 (7.26)	
IV	322 (31.17)	s 241—245 (8.45)		
V	323 (15.34)	240 (4.30)		
Va	325 (16.11)	245 (4.95)		
Va in methanol. KOH	320 (10.67)			
Vb	319 (14.17)	243 (2.76)		
Vb in methanol. KOH	295—296 (9.33)			
VI	322 (14.63)	243 (4.88)		
VII	348—350 (12.76)	285 (10.33)		
VII in methanol. KOH	s 665—670 (3.86)	618—620 (5.39)	s 575—580 (4.31)	452 (22.85)
VIIa	359—360 (16.88)	273—276 (10.32)		
VIIb	352 (18.28)	277—280 (8.01)		
VIIc	344 (14.43)	269—270 (8.06)		
VIII	355 (15.54)	340 (23.11)	326 (20.39)	312 (15.67)
VIIIa	s 295 (12.82)	221—222 (44.33)		
VIIIa	355 (14.74)	339 (21.99)	325 (18.86)	s 310—312 (13.94)
VIIIb	s 296—298 (11.47)			
VIIIb	348 (9.98)	333 (16.13)	319 (14.95)	307 (11.83)
VIIIb	294 (10.04)			
VIIIb	282 (21.65)			
IXa	251 (17.66)			
X	292 (12.49)			
XI	290 (16.04)			
XII	281 (9.10)			
XIII	283 (11.16)			
XIV	435 (25.67)	294—310 (2.21)	242—243 (8.54)	
XIVa	440 (28.03)	300 (2.88)	248 (10.40)	
XIVb	417 (32.30)	250 (15.85)		
XIVc	360 (20.17)			
XV	458 (31.63)	312 (3.09)	270 (2.83)	

Wellen verschoben, wobei gleichzeitig die Extinktion des ersten Maximums erhöht und die der anderen erniedrigt ist.

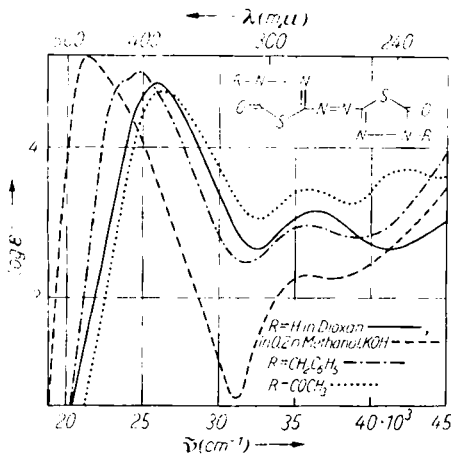


Die Lösung ist rotviolett gefärbt.



Abbild. 1. Absorptionskurven des 2,2'-Azo-1,3,4-thiadiazolthions(5) in Dioxan —, in 0,2 n methanol. KOH --- und in 0,2 n waer. NaOH

Eine Gegenueberstellung der Spektren von I und dem 2,2'-Azo-1,3,4-thiadiazolon(5) (Ia) (Abbild. 2) zeigt, daB ihre Gesamtstruktur aehnlich ist, jedoch sind die Banden



Abbild. 2
 Absorptionskurven von 2,2'-Azo-1,3,4-thiadiazolon(5) in Dioxan —, und in 0,2 n methanol. KOH ---, von 4,4'-Dibenzyl-[2,2'-azo-1,3,4-thiadiazolon(5)] - - - und von 4,4'-Diacetyl-[2,2'-azo-1,3,4-thiadiazolon(5)]

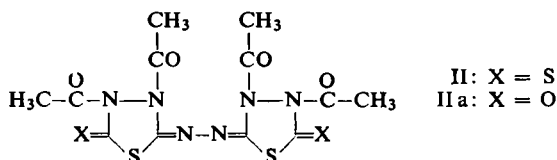
bei Ia hypsochrom verschoben, und zwar das langwelligste Maximum mit 128 μ am staerksten, das zweite Maximum, welches auch eine geringere spezif. Extinktion besitzt als das entsprechende von I, um 27 μ , waehrend ein drittes Maximum, welches

in Analogie zu I bei etwa 240 m μ erwartet werden sollte, evtl. wegen der starken Zunahme der Absorption in dem Bereich nicht erscheint.

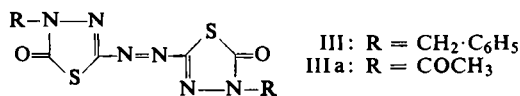
Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Lösungen dieser Substanzen in 0.2*n* methanol. KOH (vgl. Abbild. 1 und 2). Infolge der Anionen-Mesomerie sind beide Spektren gegenüber den neutralen Verbindungen bathochrom verschoben, aber wieder liegt das langwelligste Maximum von Ia 107 m μ und das zweite Maximum 34 m μ kurzwelliger als bei I.

Die hypsochrome Verschiebung ist durch den Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff bedingt. Denn nach H. G. MAUTNER und W. D. KUMLER²⁾ ist der Anteil der Form $\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ in der Carbonylgruppe kleiner als der Anteil der Form $\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{S}}$ in der Thiongruppe³⁾.

Aus dem gleichen Grund liegt im Spektrum des 3.4-Diacetyl-5-oxo-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azins (IIa) im Vergleich zum 3.4-Diacetyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (II) nur noch die längstwellige Bande im Meßbereich (s. Tab.).



Daß Ia in Lösung in der Ketoform vorliegt, beweist die große Ähnlichkeit seines Spektrums mit dem des 4.4'-Dibenzyl-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazolons-(5)](III) (Abbild. 2),



in welchem die Benzylreste an den Stickstoff gebunden sind, wie aus dem IR-Spektrum von III zu entnehmen ist.

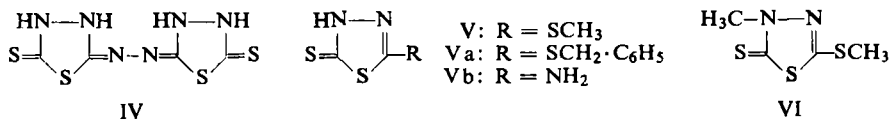
Auch das Spektrum des 4.4'-Diacetyl-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazolons-(5)] (IIIa) (Abbild. 2) stimmt, wie zu erwarten, in seinen ersten beiden Banden mit dem Spektrum von Ia überein, jedoch tritt bei 234–238 m μ ein neues Maximum auf, welches möglicherweise darauf zurückgeht, daß das freie Elektronenpaar der Stickstoffatome 4 und 4' eine Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen der Acetylreste und denen der Kohlenstoffatome 5 und 5' zuläßt.

Auffallend ist die große Ähnlichkeit der Spektren von 5-Thion-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (IV), 5-Methylmercapto- (V), 5-Benzylmercapto- (Va), 5-Amino- (Vb) und 3-Methyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (VI) (s. Abbild. 3 und Tab.), selbst was die Intensität betrifft, die bei IV entsprechend der Molekülgröße, rund doppelt so groß ist wie bei V oder Va. Hieraus kann wohl geschlossen werden, daß IV in der Lösung vorwiegend in der Thionform vorliegt, denn für die Vergleichs-

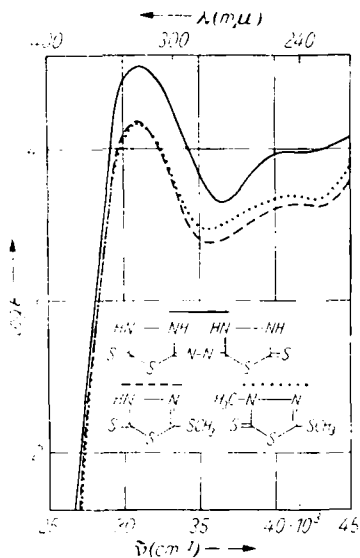
²⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 97 [1956].

³⁾ Siehe hierzu auch A. BURAWOY, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3155 [1930].

substanzen trifft dies infolge der Gleichartigkeit der Spektren von V und VI sowie aufgrund des Fehlens der kurzwelligen Bande in den in Alkali gemessenen Spektren

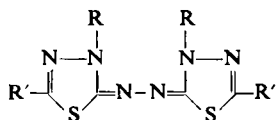


von Va und Vb zu. Für den festen Zustand konnte das Vorliegen von IV in der Thionform durch sein IR-Spektrum nachgewiesen werden.



Abbild. 3
Absorptionskurven des
5-Thion-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azins ———,
5-Methylmercapto- - - -
und 3-Methyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthions-(2) ····· in Dioxan

Die wie IV an den Stickstoffatomen 3 und 3' hydrierten bzw. methylierten Verbindungen 5-Benzylmercapto- (VII), 3-Methyl-5-benzylmercapto- (VIIa), 3-Methyl-5-methylmercapto- (VIIb) und 3-Methyl-5-chlor-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (VIIc)

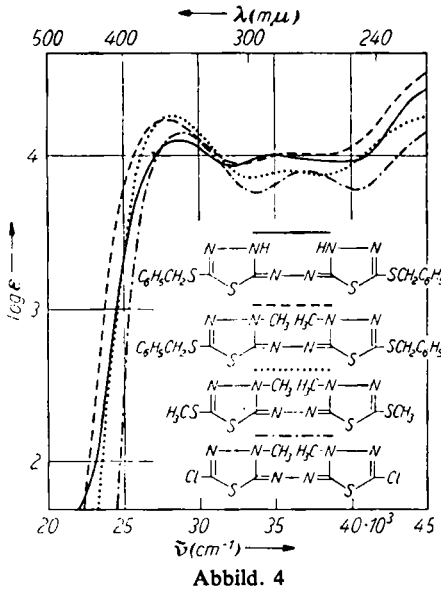


- VII: R = H, R' = SCH₂·C₆H₅
 VIIa: R = CH₃, R' = SCH₂·C₆H₅
 VIIb: R = CH₃, R' = SCH₃
 VIIc: R = CH₃, R' = Cl
 VIII: R = COCH₃, R' = SCH₂·C₆H₅
 VIIIa: R = COCH₃, R' = SCH₃
 VIIIb: R = COCH₃, R' = Cl

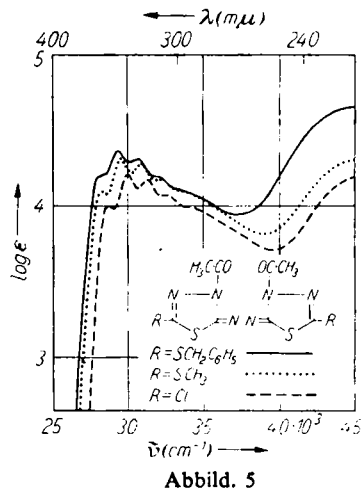
besitzen untereinander ebenfalls ähnliche Spektren (Abbild. 4), jedoch lassen sich diese nicht unmittelbar mit IV vergleichen, da ihre Fünfringe in der Thiodiazolin-konfiguration vorliegen.

Die VIIa–c entsprechenden 3-Acetyl-Verbindungen VIII, VIIIa und b besitzen eine sogenannte Schwingungsstruktur (Abbild. 5), für deren Auftreten nach E. MERKEL und C. WIEGAND⁴⁾ ein ebener Bau der Gesamtmolekel erforderlich ist.

⁴⁾ Z. Naturforsch. 3b, 93 [1948].



Abbild. 4

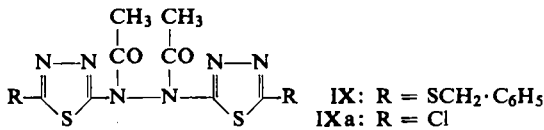


Abbild. 5

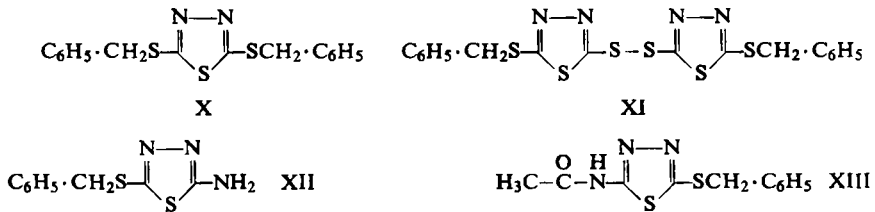
Abbild. 4. Absorptionskurven des 5-Benzylmercapto- ———, 3-Methyl-5-benzylmercapto- — — —, 3-Methyl-5-methylmercapto- ······ und 3-Methyl-5-chlor-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azins — ····· in Dioxan

Abbild. 5. Absorptionskurven des 3-Acetyl-5-benzylmercapto- ———, 3-Acetyl-5-methylmercapto- ······ und 3-Acetyl-5-chlor-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azins — — — in Dioxan

Die zu VIII und VIII b isomeren Verbindungen *N,N'*-Diacetyl-*N,N'*-bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-hydrazin (IX) und die entspr. 5-Chlor-Verbindung (IXa) zeigen ein typisches Thiodiazol-Spektrum (Abbild. 6), wie z. B. 2.5-Bis-benzyl-

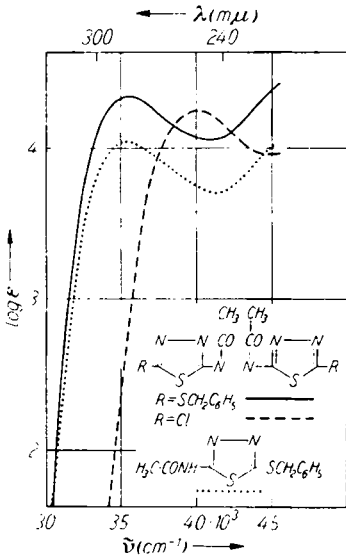


mercapto-1.3.4-thiodiazol (X), Bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-disulfid (XI) sowie 2-Amino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol (XII) (Abbild. 7) und können

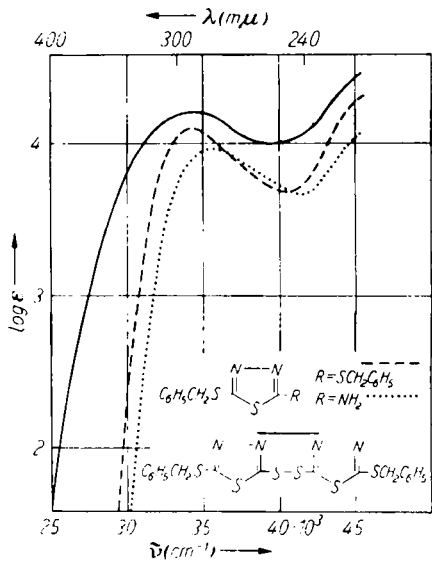


zum unmittelbaren Konstitutionsbeweis für I herangezogen werden; denn die Spektren von IX und dem 2-Acetyl-amino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol (XIII) (Abbild. 6),

welches praktisch das halbe Molekül von IX darstellt, sind identisch, wenn die spezif. Extinktion von XIII verdoppelt wird.



Abbild. 6

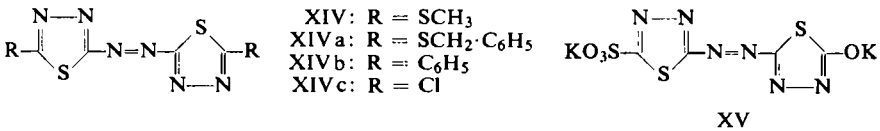


Abbild. 7

Abbild. 6. Absorptionskurven des *N,N'*-Diacetyl-*N,N'*-bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiadiazolyl-(2)]-hydrazins ———, *N,N'*-Diacetyl-*N,N'*-bis-[5-chlor-1.3.4-thiadiazolyl-(2)]-hydrazins - - - und 2-Acetyl-amino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiadiazols ····· in Dioxan

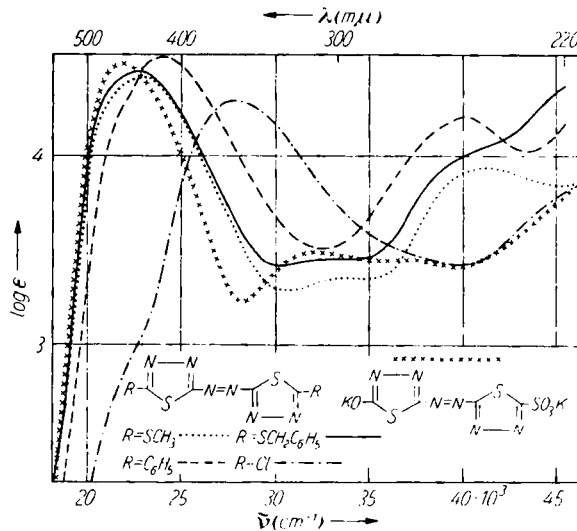
Abbild. 7. Absorptionskurven des 2.5-Bis-benzylmercapto-1.3.4-thiadiazols - - -, Bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiadiazolyl-(2)]-disulfids ——— und 2-Amino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiadiazols ····· in Dioxan

Auch in dem 5.5'-Bis-methylmercapto- (XIV), 5.5'-Bis-benzylmercapto- (XIVa), 5.5'-Diphenyl- (XIVb), 5.5'-Dichlor-[2.2'-azo-1.3.4-thiadiazol] (XIVc) sowie dem Dikaliumsalz der 5-Hydroxy-[2.2'-azo-1.3.4-thiadiazol]-sulfonsäure-(5') (XV) liegen Thiadiazolringe vor, jedoch sind diese nicht isoliert wie in IX und IXa, sondern durch die verbindende Azogruppierung wird ein durchlaufendes Konjugationssystem geschaffen, so daß die gesamte Molekel als zusammenhängende Absorptionseinheit aufzufassen ist. Dies bewirkt einmal gegenüber den oben erwähnten Thiadiazolspektren eine völlig anders geartete Spektrenstruktur (Abbild. 8) und zum anderen



eine stärkere Differenzierung der Spektren selbst bei gleicher Grundstruktur. So sind die Spektren von XIV und XIVa sehr ähnlich, während das Spektrum von XIVb gegenüber dem letzteren bereits etwas hypsochrom verschoben ist und auch das

flache Maximum bei 300 m μ . nicht mehr aufweist; beides ist offenbar auf das Fehlen der Schwefelatome zurückzuführen.



Abbild. 8. Absorptionskurven des 5,5'-Bis-methylmercapto- ·····, 5,5'-Bis-benzylmercapto- ———, 5,5'-Diphenyl- - - -, 5,5'-Dichlor-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol] - · - · und des Dikaliumsalzes der 5-Hydroxy-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol]-sulfonsäure-(5) × × × × in Dioxan

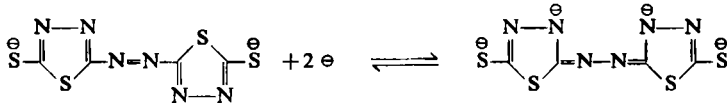
Eine noch stärkere Verschiebung zeigt das Spektrum von XIVc. Dieser Effekt findet sich, allerdings in unterschiedlicher Stärke, bei allen Produkten, die statt Schwefel Chlor enthalten, und wird verursacht durch die größere Elektronegativität des Chloratoms und die damit verbundene schwerere Anregbarkeit der einsamen Elektronenpaare (vgl. z. B. IX und IXa in Abbild. 6).

Das im Spektrum von XIV bei 242–243 m μ liegende Maximum erscheint auf Grund der großen Verschiebung in XIVc nur noch andeutungsweise etwa bei 215 m μ . Auch das zweite, flache Maximum von XIV macht sich im Spektrum von XIVc nur in einer Verbreiterung der kurzwelligen Seite der langwelligsten Bande bemerkbar. Sehr deutlich hingegen erscheint eine wohl auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführende Schulter an der langwelligen Seite der Hauptbande.

Das Spektrum von XV läßt sich mit den letztgenannten nicht unmittelbar vergleichen. Infolge der möglichen Anionen-Mesomerie zwischen dem Sauerstoff am Kohlenstoffatom 5 und dem Stickstoffatom 4 war eine gewisse Ähnlichkeit des Spektrums mit dem von Ia in Kalilauge zu erwarten. Tatsächlich liegt die langwelligste Bande beider Spektren bei fast der gleichen Wellenlänge (458 m μ bzw. 467 m μ), wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die kleine Verschiebung im wesentlichen durch die unterschiedlichen Lösungsmittel hervorgerufen wird (vgl. XV aus Abbild. 8 mit der gestrichelten Kurve in Abbild. 2). Das kurzwelligste Maximum ist bei XV etwas hypsochrom verschoben und außerdem besitzt diese Verbindung noch ein weiteres Maximum bei 312 m μ , das in Lage und Intensität mit den entsprechenden Maxima bei XIV und XIVa zu vergleichen ist.

Mit Hilfe der Spektren war auch die Deutung des bei I in Gegenwart von Natriumsulfid beobachteten reversiblen Farbwechsels von Grün beim ruhigen Stehenlassen in Rotviolett nach dem Durchschütteln mit Luft möglich.

Wie bereits oben erwähnt, ist das Di-Anion von I rotviolett. Wird nun eine alkalische Lösung von I mit einem genügend starken Reduktionsmittel, z. B. Natriumsulfid versetzt, so wird an den Stickstoffatomen 3 und 3' je ein Elektron aufgenommen, wobei die Azostruktur von I in die Azinstruktur von IV übergeht.



Das dabei entstehende Tetra-Anion ist grün, sein Spektrum weist ein Maximum bei 673 m μ und ein weiteres bei 433 m μ mit Schultern bei 725–740 m μ und 460–465 m μ auf (s. die gekreuzte Linie in Abbild. 9). Diese beiden Maxima und auch die Form der langwelligsten Bande sind charakteristisch für derartige Strukturen, wie noch aus dem folgenden zu ersehen sein wird.

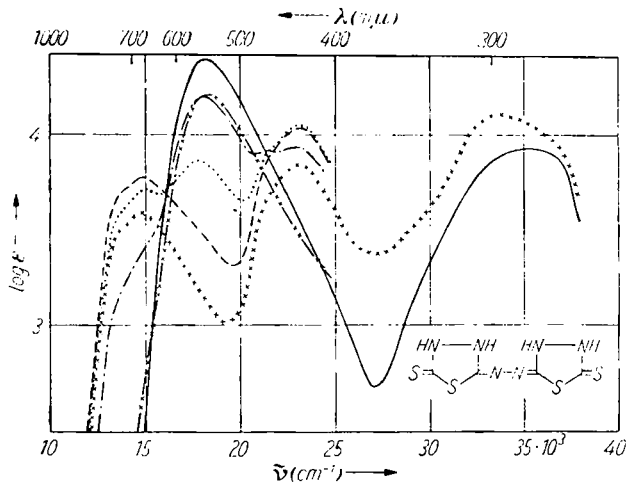
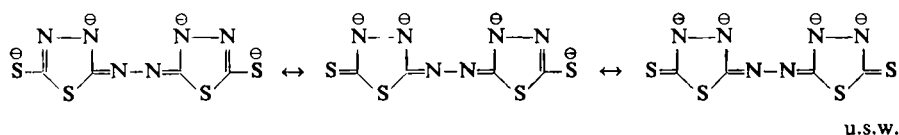


Abbildung 9. Übergang des Di-Anions des 2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolthions-(5) — in das Tetra-Anion des 5-Thion-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azins $\times \times \times \times$ in 0.5-proz. wäbr. Na_2S :
 — sofort gemessen, — — — nach 2 Min., ····· nach 3 Min., — — — nach 4 Min.,
 $\times \times \times \times$ nach 10 Min., — $\times \times$ — nach 18 Stdn. geschüttelt

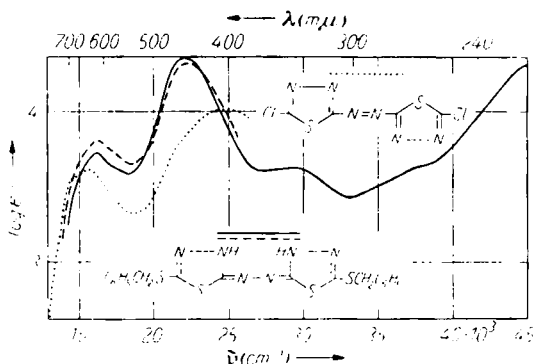
Das grüne Anion wird primär auch beim Lösen von IV in Lauge erhalten, jedoch werden die bei den Spektren-Messungen gewöhnlich eingesetzten Mengen sofort zum rotvioletten Di-Anion von I oxydiert.

Die bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande um 123 m μ gegenüber dem rotvioletten Di-Anion von I ist so zu erklären, daß von den jetzt an den Stickstoffatomen 3 und 3' befindlichen zwei freien Elektronenpaaren jeweils eines eine

sind, in alkalischer Lösung ebenfalls grüne Anionen (Abbild. 10), woraus hervorgeht, daß die bei dem Tetra-Anion von IV mögliche Mesomerie



keinen großen Einfluß auf die Lichtabsorption hat.

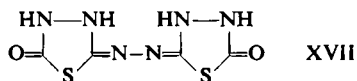


Abbild. 10. Absorptionskurven von 5-Benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin unmittelbar nach dem Lösen in 0.2 n methanol. KOH ——— und in 1-proz. wäßr. Na₂S - - - sowie von 5.5'-Dichlor-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol] in 5-proz. wäßr. Na₂S ·····

Das grüne Di-Anion von VII ist in Laugen stabiler als das Tetra-Anion von IV, so daß sich seine Oxydation und der dabei erfolgende Übergang in XIV a spektroskopisch verfolgen läßt.

Wie weiterhin auf Grund der Abbild. 10 gesagt werden kann, hat zwar eine gewisse hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Bande der Anionen von VII und XVI gegenüber dem Anion von IV stattgefunden, aber zur Ausbildung der Grünfärbung genügt prinzipiell eine von den Kohlenstoffatomen 5 bis 5' durchlaufende Konjugation, die je ein freies Elektronenpaar an den Stickstoffatomen 3 und 3' einschließt, was möglich wird, sobald die letzteren eine negative Ladung tragen.

Dies wird bestätigt durch die Tatsache, daß auch Ia, welches ein orangebraunes Di-Anion bildet (Abbild. 2 oder 11), in genügend starker Natriumsulfidlösung ein grün gefärbtes Tetra-Anion des 5-Oxo-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azins (XVII) liefert,



welches wie das Tetra-Anion von IV zwei Maxima aufweist, und zwar bei 627 m μ und 388 m μ mit Schultern bei 670–690 m μ und 410–415 m μ . Beim Schütteln mit Luft verschwinden diese wieder unter Rückbildung des Maximums des Di-Anions von Ia bei 460 m μ (Abbild. 11).

dünnung mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 2 der Firma Beckman aufgenommen.

Wenn in 0.2 *n* methanol. Kalilauge oder in Natriumsulfidlösung gemessen werden sollte, wurde 1 ccm der dioxanischen Stammlösung der Substanz mit dem jeweiligen entsprechend stärker konzentrierten Lösungsmittel, also z. B. 0.22 *n* KOH, auf 10 ccm aufgefüllt und das Spektrum unter Kompensation mit einer analog hergestellten Blindlösung registriert.

GÜNTER PAULUS SCHIEMENZ¹⁾ und HERMANN ENGELHARD

Trimethoxyphenylverbindungen, VI²⁾

Die Synthese von Cyanmethylen-triphenyl-phosphoran und seine Umsetzung mit aromatischen Aldehyden

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 28. Juli 1960)

Triphenylphosphin reagiert mit Bromacetonitril — wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt mit fünfbindigem Phosphor — zu Cyanmethyl-triphenyl-phosphoniumbromid, das in das entspr. Ylen übergeführt wird. Dieses gibt mit aromatischen Aldehyden in sehr guten Ausbeuten Zimtsäurenitrile.

In der WITTIG-Reaktion von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (Ia) mit Cyanmethylen-triphenyl-phosphoran (II) realisierten wir eine weitere^{3,4)} Einstufensynthese des 3.4.5-Trimethoxy-zimtsäurenitrils (IIIa). Das Ylen II synthetisierten wir durch Alkylierung von Triphenylphosphin (IV) mit Bromacetonitril (V) und Umsetzung des Cyanmethyl-triphenyl-phosphoniumbromids (VI) mit wäßriger Natronlauge. Bei der Alkylierung glauben wir Hinweise auf ein Zwischenprodukt mit fünfbindigem Phosphor gefunden zu haben, dessen Existenz bereits mehrfach für möglich gehalten wurde^{5,6)}.

Die Umsetzung von IV mit V zu VI lief in absolutem Benzol bereits bei Raumtemperatur glatt ab und wurde durch Erwärmen stark beschleunigt. In Gegenwart von Wasser/Methanol bildete sich das Phosphoniumsalz nur noch in untergeordnetem Maße, während als Hauptprodukte Triphenylphosphinoxid (VII) und Bromwasserstoff auftraten; unter analogen Bedingungen setzen sich Triphenylphosphin und Bromessigsäure-methylester glatt zum Carbomethoxymethyl-triphenyl-phosphonium-

¹⁾ Jetzige Anschrift: Department of Chemistry, The University of Wisconsin, Madison/Wis./USA.

²⁾ V. Mitteil.: G. P. SCHIEMENZ und H. ENGELHARD, Chem. Ber. **94**, 353 [1961].

³⁾ G. P. SCHIEMENZ und H. ENGELHARD, Chem. Ber. **93**, 1751 [1960].

⁴⁾ G. P. SCHIEMENZ, Angew. Chem. **72**, 578 [1960].

⁵⁾ R. N. HASZELDINE und B. O. WEST, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3631.

⁶⁾ F. RAMIREZ und N. MCKELVIE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5829 [1957].