

Wolfgang Walter und Karl-Julius Reubke

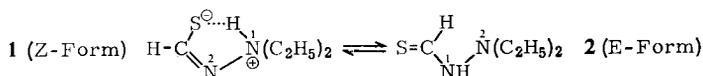
Über die Struktur der Thioamide und ihrer Derivate, V<sup>1)</sup>

## Thioacylhydrazin-Thioacylhydraziniumbetain-Tautomerie des Diäthylthioformhydrazids<sup>2,3)</sup>

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Hamburg

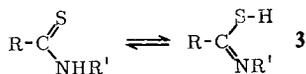
(Eingegangen am 19. Dezember 1967\*)

Aus spektroskopischen Daten wird für das Diäthylthioformhydrazid eine neuartige Tautomerie von Thioacylhydrazin mit 2-Thioacyl-hydraziniumbetain abgeleitet:



Die beiden Tautomeren wurden in kristalliner Form erhalten.

Bei Thiocarbonsäureamiden hat sich bisher ein Imidothiol-Tautomeres **3** nicht nachweisen lassen. Für cyclische Verbindungen mit der N—C—S-Gruppierung konnte Sandström<sup>4)</sup> durch Bestimmung der Tautomeriekonstanten zeigen, daß die Imidothiolstruktur nur in



äußerst geringer Konzentration existenzfähig ist. Der C—N-Bindung kommt aufgrund der Thioamidmesomerie ein hoher Doppelbindungscharakter zu, was durch den Nachweis<sup>5)</sup> und die Isolierung<sup>6)</sup> von geometrischen Isomeren bestätigt wird.

Thiocarbonsäurehydrazide lassen sich als *N*-Amino-thiocarbonsäureamide auffassen. Es ist aber schwer zu sagen, inwieweit dieser formale Vergleich eine chemische Tatsache wiedergibt. Die *N*-Aminogruppe könnte dazu führen, daß die Amidothion-Imidothiol-Tautomerie zugunsten der Imidothiolform **3** verschoben wird.

\*<sup>1)</sup> Die endgültige Fassung des Manuskripts ist der Redaktion am 30. November 1968 zugegangen.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: *W. Walter* und *H. P. Kubersky*, *Spectrochim. Acta*, im Druck.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteil.: *W. Walter* und *K. J. Reubke*, *Angew. Chem.* **79**, 381 (1967), *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 368 (1967).

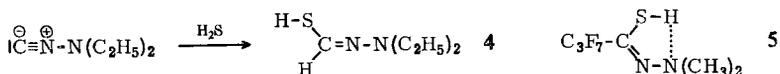
<sup>3)</sup> Die Nomenklatur der Verbindungen folgt den Richtlinien des Beilstein-Institutes, dem wir für die Beratung danken. Die Systematik der Nomenklatur erfordert in diesem Falle einen Tausch der Indizierung an den N-Atomen der beiden Tautomeren. Zur E/Z-Nomenklatur vgl. *J. E. Blackwood*, *C. Z. Gladys*, *K. L. Koenig*, *A. E. Petrarca* und *J. E. Rush*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 509 (1968).

<sup>4)</sup> *J. Sandström*, private Mitteil.

<sup>5)</sup> *J. Sandström*, *Acta chem. scand.* **16**, 1616 (1962), und *R. A. Russell* und *H. W. Thompson*, l. c.<sup>12)</sup>.

<sup>6)</sup> *W. Walter* und *G. Muerten*, *Liebigs Ann. Chem.* **669**, 66 (1963).

*Bredereck, Föhlisch* und *Walz*<sup>7)</sup> schrieben dem Diäthylthioformhydrazid, das sie auf dem angegebenen Wege darstellten, aufgrund einiger IR-spektroskopischer Befunde die Imido-



thiolform **4** zu. Auch *Brown* und *Pater*<sup>8)</sup> erschlossen aus IR-Befunden eine durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierte Imidothiolstruktur beim Heptafluorothiohuttersäure-dimethylhydrazid **5**.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Darstellung und Umwandlung der Isomeren

Beim Versuch, Diäthylthioformhydrazid durch Thioformylierung von asymm. Diäthylhydrazin mit Thioameisensäure-äthylester<sup>9)</sup> darzustellen, wurde überraschenderweise ein Produkt (**2**) erhalten, welches nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum sowie dünnschichtchromatographisch von der nach *Bredereck* und Mitarbeitern<sup>7)</sup> dargestellten Verbindung verschieden ist, während es in Mol.-Gewicht und Zusammensetzung mit dieser übereinstimmt<sup>2)</sup>.

Aus dem Verhalten der Isomeren gegenüber Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und aus den IR- und H-NMR-Spektren schließen wir, daß der nach *Bredereck* und Mitarbeitern dargestellten Verbindung Struktur **1**, dem anderen Isomeren Struktur **2** zukommt. Das Isomere **1** kristallisiert aus Ameisensäureäthylester<sup>7)</sup>, aber auch aus Pyridin, Äthanol, Methanol und Chloroform in farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt hängt von dem zum Umkristallisieren verwendeten Lösungsmittel (Ameisensäureäthylester 102–104°, Äthanol 108–110°) ab, was auf Verunreinigung durch das andere Isomere zurückzuführen ist. Das Isomere **2** fällt aus Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 77–78° an. Für die Reproduzierbarkeit des Schmelzpunktes gilt entsprechendes wie für **1**. Die beiden Isomeren lassen sich nach der im Versuchsteil gegebenen Vorschrift ineinander umwandeln. Sie unterscheiden sich dünnschichtchromatographisch stark. Die Lage des Gleichgewichtes und die Umlagerungsgeschwindigkeit sind sehr stark vom Lösungsmittel abhängig (s. u.); die Umlagerungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Solvenspolarität ab.

Dem Isomeren **1** kommt die 1.1-Diäthyl-2-thioformyl-hydrazinium-betain-Struktur mit Z-Konfiguration um die CN-Doppelbindung zu. Das Tautomere **2** liegt im Kristall in der E-Form vor. Hinweise auf das Vorhandensein eines geometrischen Isomeren der Struktur **2**(Z) in Lösung sind Gegenstand weiterer Bearbeitung.

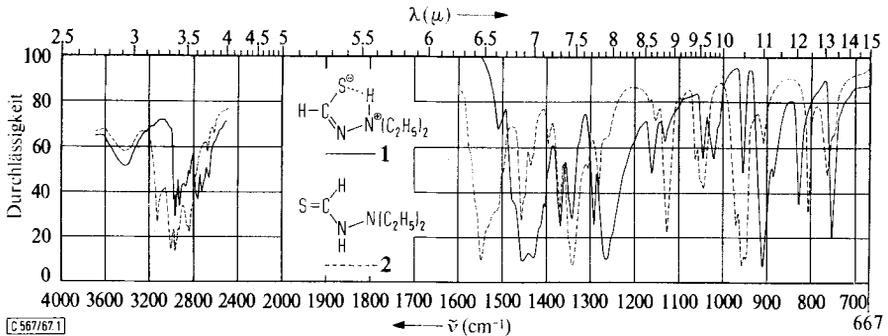
### 2. IR-Spektren

Das Fehlen der N–H-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **1** (Abbild. 1) wurde von *Bredereck* und Mitarbeitern als Hinweis auf die Imidothiolstruktur **4** gewertet. Neben der Bande bei 2776/cm, die von den Verfassern einer S–H-Valenzschwingung zugeschrieben wurde<sup>7)</sup>, erscheinen zwei weitere von etwas geringerer Intensität bei

<sup>7)</sup> *H. Bredereck, B. Föhlisch* und *K. Walz*, Liebigs Ann. Chem. **688**, 93 (1965).

<sup>8)</sup> *H. C. Brown* und *R. Pater*, J. org. Chemistry **30**, 3739 (1965).

<sup>9)</sup> *R. Mayer* und *J. Orgis*, Z. Chem. **4**, 457 (1964).



Abbild. 1. IR-Spektren von Diäthylthioformhydrazin **1** (—) und **2** (---), KBr-Preßlinge

2734 und 2680/cm, die von ihnen nicht gedeutet werden. Diese Banden lassen sich der  $R_2NH^{\oplus}$ -Gruppierung zuschreiben und werden ähnlich bei den Salzen der Dialkylhydrazine<sup>10)</sup> beobachtet. Auch bei den als Zwitterionen vorliegenden Dithiocarbazinsäuren<sup>11)</sup> wird die Ammoniumbande in diesem Bereich gefunden (vgl. 9).

Die in **1** formulierte intramolekulare Wasserstoffbrücke läßt sich auch in Lösung IR-spektroskopisch nachweisen. In Schwefelkohlenstoff sind in  $1.5 \cdot 10^{-3} m$  Lösung zwei breite Absorptionen bei 2520 und 2410/cm zu beobachten, die jedoch bald nach dem Lösen infolge Umwandlung in die Thioacylform abnehmen, wobei zwei N—H-Valenzschwingungen bei 3265 und 3278/cm auftauchen. In Abbild. 2 ist das IR-Spektrum von **2** sowie von **1** gleich nach dem Auflösen und 15 Min. später in  $1.5 \cdot 10^{-3} m$  Lösung in Schwefelkohlenstoff wiedergegeben. Schon während des Auflösungs Vorganges hat die Umlagerung von **1** begonnen, wie aus der Absorption bei 3265 bis 3278/cm geschlossen werden kann. In Analogie zu Ergebnissen an Amidinen und Thioamidinen<sup>5,12)</sup> wird das Auftreten von 2 N—H-Schwingungen vielleicht durch eine E-Z-Isomerie verursacht. Das IR-Spektrum des Tautomeren **2** in KBr zeigt Absorption im N—H-Valenzschwingungsbereich, und zwar zwei Assoziatbanden von unterschiedlicher Intensität bei 3140 und 3013/cm (vgl. Abbild. 1), die auch in Lösungsspektren bei höherer Konzentration zu beobachten sind. Als Indiz für die Imidothiolstruktur **4** wurde das Fehlen der sogenannten N—C—S-Bande um 1550/cm im Spektrum von **1** gewertet<sup>7)</sup>, die nach *Jensen* und *Nielsen*<sup>13)</sup> besser als Thioamid-Bande bezeichnet wird. Sie ist vorwiegend auf eine C—N-Valenzschwingung zurückzuführen<sup>14)</sup>, deren Verschiebung zu längeren Wellen gegenüber „echten“ CN-Doppelbindungen (1620—1680/cm) von dem nur partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung in Thioamidinen herrührt. In der von *Bredereck* und Mitarbeitern formulierten Struktur **4** liegt eine „echte“ Doppelbindung vor, so daß eher eine kurzwellige Verschiebung der Thioamid-B-Bande zu erwarten wäre.

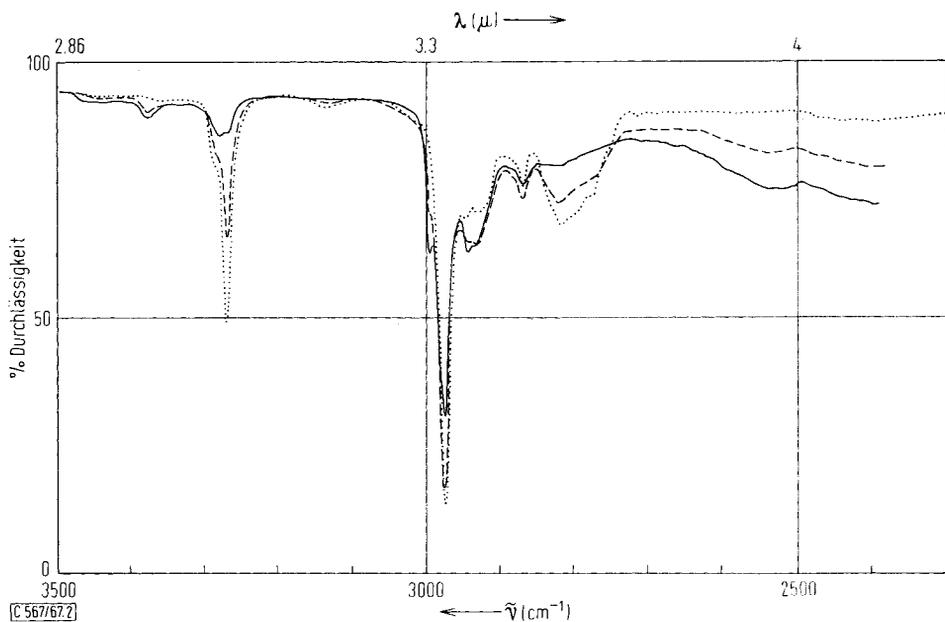
10) Sadtler Standard Spectra, Nr. 7649.

11) *U. Anthoni*, Acta chem. scand. **20**, 2742 (1966).

12) *J. D. Rae*, Canad. J. Chem. **45**, 1 (1967); *I. Suzuki, M. Tsuboi, T. Shimanouchi* und *S. Mizushima*, Spectrochim. Acta **16**, 471 (1960); *R. A. Russell* und *H. W. Thompson*, ebenda **8**, 138 (1956).

13) *K. A. Jensen* und *P. H. Nielsen*, Acta chem. scand. **20**, 597 (1966).

14) *W. Walter* und *H. P. Kubersky*, Liebigs Ann. Chem. **694**, 56 (1966).



Abbild. 2. IR-Spektren (Bereich 3500–2400/cm),  $1,5 \cdot 10^{-3}$  m Lösungen in Schwefelkohlenstoff, 1-cm-Küvetten

1: ——— sofort nach dem Lösen, — — — 15 Min. darauf; 2: · · · (bleibt unverändert)

Durch Methylierung der Anionen von **1** und **2** mit Methyljodid lassen sich die zur Prüfung dieser Erwartung geeigneten *S*-Methylverbindungen **6** und **7** darstellen:



Da im festen Zustand **2** in der *E*-, **1** in der *Z*-Form vorliegt und beim Auflösen in Alkali die Anionen gebildet werden, die größere Konfigurationsstabilität besitzen, sollte die Methylierung von **2** zu **7**, von **1** zu **6** führen. Dies ist auch der Fall, doch erhält man aus **1** neben **6** etwas **7**. Das ist auf eine alkalikatalysierte Isomerisierung von **6** zurückzuführen: unter Alkalieinwirkung steigt der Gehalt an **7** weiter an. Die Methylmercapto-*N*2,*N*2-diäthylhydrazono-methan-Struktur ergibt sich aus dem physikalischen Verhalten sowie aus den H-NMR-, UV-Spektren und dem Massenspektrum von **7**. Die Konfigurationszuordnung erfolgte vorläufig aufgrund der Bildung von **7** aus **2** und vorwiegend von **6** aus **1**.

In diesen Verbindungen tritt in der *E*-Form (**7**) die fragliche Bande, die wir wie die *B*-Bande einer C–N-Schwingung zuordnen möchten, bei 1555/cm, in der *Z*-Form (**6**) bei 1573/cm auf. Bei **1** wurde diese Bande bei 1460/cm beobachtet; eine so starke kurzwellige Verschiebung (113 bzw. 95/cm) beim Ersatz des Protons in **4** durch die Methylgruppe erscheint unwahrscheinlich. Demgegenüber liefert der Einfluß der negativen Ladung am benachbarten Schwefel in **1** eine Erklärung für die langwellige Verschiebung der Thioamid-*B*-Bande.

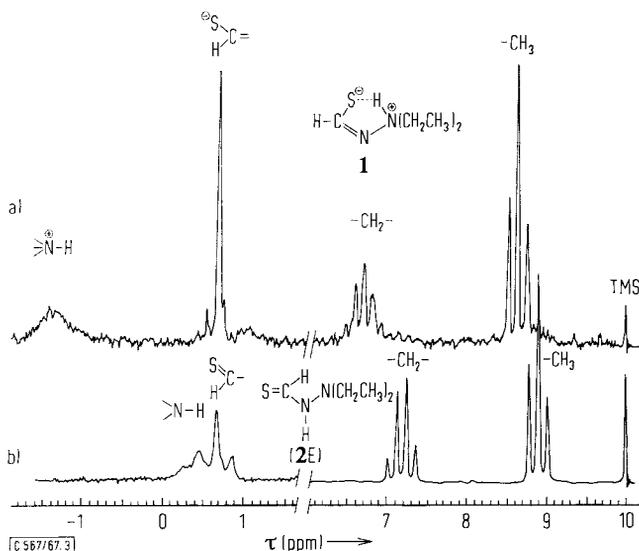
Das Spektrum von **2** (Abbild. 1) entspricht dem eines Thioamids. Die drei intensiven Banden bei 1555, 1345 und 1130/cm sind in der Bezeichnungsweise von *Jensen* und *Nielsen*<sup>13)</sup> als B-, C- und D-Banden anzusprechen, wie der Vergleich mit den entsprechenden Banden des Thioacetanilids erkennen läßt:

	Thioamid-B-	-C-	-D-Bande
$\text{CH}_3\text{-CS-NH-C}_6\text{H}_5$	1525	1370	1146
$\text{H-CS-NH-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ( <b>2</b> )	1555	1345	1130

Das Betain (**1**) zeigt weder im Bereich der Thioamid-B-, noch in dem der Thioamid-D-Bande eine Absorption (vgl. Abbild. 1).

### 3. H-NMR-Spektren

Die Abbild. 3 gibt das Spektrum der Betainform **1** bei 0° und das Spektrum der Thioacylform **2** bei -3° wieder. Das breite Signal bei  $\tau = -1.2$  ppm im H-NMR-Spektrum von **1** ist dem  $\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{S}^{\ominus}$ -Proton zuzuschreiben. Das Methylenprotonensignal von **1** ist durch eine Vicinalkopplung mit diesem Proton und mit der Methyl-



Abbild. 3. H-NMR-Spektren der Tautomeren des Diäthylthioformhydrazids in Deuteriochloroform a) **1** bei 0°, b) **2** bei -3°

gruppe zum quasi-Quintett aufgespalten. Eine ähnliche Kopplung vom N-H-Proton zu den  $\alpha$ -CH-Protonen beim *o*-Hydroxy-thiobenzoessäure-äthylamid wurde von *Kemp* und *Woodward*<sup>15)</sup> beobachtet und daraus die Fixierung des Protons am Stickstoff abgeleitet. Bei Deuterierung von **1** sowie in protischen Lösungsmitteln fehlt sowohl das Signal bei  $\tau = -1.2$  ppm als auch die Aufspaltung des Methylenprotonensignals. Die

<sup>15)</sup> D. S. Kemp und R. B. Woodward, *Tetrahedron* [London] **21**, 3019 (1965).

Lage der Methylenprotonensignale (des Tautomeren **1**) bei niedrigerem Feld gegenüber denen des Tautomeren **2** entspricht der Betainstruktur, da die Elektronegativität des Stickstoffs mit der Oniumladung zunimmt.

Die Aufspaltung von Thioformyl- und N-H-Proton mit 13 Hz im Spektrum von **2** ist mit der E-Konfiguration mit *trans*-ständigen Protonen im Einklang. Sie ist in der gleichen Größenordnung wie bei Thioformamiden<sup>16)</sup>.

#### 4. UV-Spektren und pK-Werte

Im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen sind auch die Elektronenspektren der beiden Tautomeren. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tab. 1. UV-Maxima der Tautomeren des Diäthylthioformhydrazids in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	<b>1</b>		<b>2</b>	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
CHCl <sub>3</sub>	260	3.98	274	4.13
H <sub>2</sub> O	255	3.97	275	4.11
0.5 n NaOH	239	3.96	250	3.96
2.23 n HCl	259	3.98	258	3.98

Diese Absorption kann dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden<sup>5)</sup> und liegt in dem für diesen zu erwartenden Bereich. Die Banden sind einfach, ein dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnendes Maximum oder eine Schulter wurden nicht beobachtet.

Bemerkenswert ist das unterschiedliche Verhalten der beiden Isomeren gegenüber Säure und Lauge. Die unterschiedliche Lage der Absorptionsmaxima in alkalischer Lösung läßt sich nur unter Annahme von geometrischen Isomeren bezüglich der C-N<sup>1</sup>-Bindung deuten, da sonst aus beiden Isomeren identische Anionen entstehen müßten. Von den beiden Tautomeren muß daher eines zur E- und das andere zur Z-Reihe gehören.

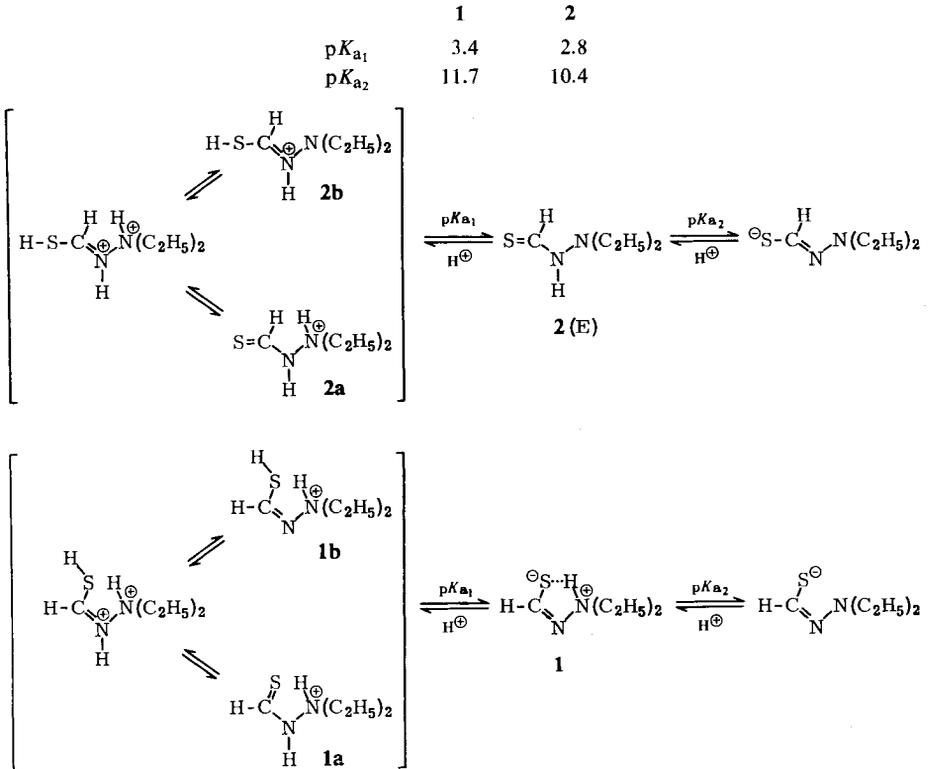
Die Lage der Absorptionsmaxima in saurer Lösung ist in den beiden Tautomeren praktisch gleich. Dabei ist die Verschiebung gegenüber der Neutralf orm beim Tautomeren **1** auffallend gering und auch beim Tautomeren **2** ist sie kleiner als sie bei einer S-Protonierung zu erwarten wäre. Beim Thioacetamid erfolgt z. B. eine hypsochrome Bandenverschiebung von 32 nm beim Übergang von Äthanol zu konzentrierter Schwefelsäure<sup>17)</sup>. Dieser Befund legt erstens eine N<sup>2</sup>-Protonierung von **2** und zweitens eine Ähnlichkeit der Elektronensysteme im Betain und in der protonierten Form beider Tautomeren nahe.

Die Verschiebung der Absorptionsmaxima bei der Protonierung und Deprotonierung von **2** sowie bei der Deprotonierung von **1** ist für die photometrische pK<sub>a</sub>-Wert-Bestimmung groß genug. Der pK<sub>a</sub>-Wert der Protonierung von **1** wurde ebenfalls photometrisch unter Ausnutzung der Extinktionszunahme am langwelligen Bandenende abgeschätzt, ihm kommt aber nicht die gleiche Zuverlässigkeit wie den anderen Werten zu. Im stärker alkalischen wie im stark

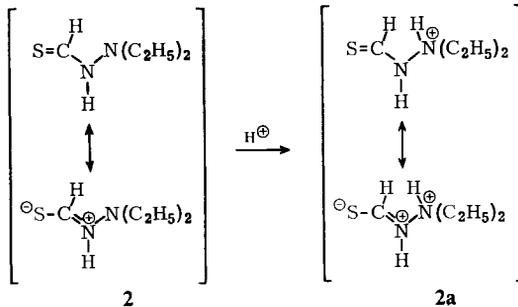
<sup>16)</sup> E. Schaumann, Diplomarb., Univ. Hamburg 1968.

<sup>17)</sup> M. J. Janssen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 454 (1960).

sauren Gebiet tritt Zersetzung ein, so daß Vergleichsmessungen bei hohen Säure- und Basenkonzentrationen nicht möglich sind. Aus diesen Gründen beanspruchen die ermittelten  $pK_a$ -Werte keine große Genauigkeit; sie sind mit  $\pm 0.1$  pH-Einheiten reproduzierbar.



Der  $pK_{a2}$ -Wert von **2** wurde durch potentiometrische Titration in wäßriger Lösung bestätigt. Durch potentiometrische Titration in Acetanhydrid mit Eisessig/Perchlorsäure konnte sichergestellt werden, daß das Tautomere **1** das höhere Halbneutralisationspotential (HNP) und damit den größeren  $pK_a$ -Wert besitzt. Bei der Titration wird die Säurekatalyse der Umlagerung deutlich, es tritt bei der Titration von **1** ein Knick der Kurve auf, der dem HNP des Tautomeren **2** entspricht. Dies macht eine S-Protonierung, mit Fixierung der CN<sup>2</sup>-Doppelbindung, unwahrscheinlich und läßt sich am besten mit einer N-Protonierung in beiden Fällen deuten.



In **1a** und **2a** ist die Mesomerie infolge des „Dikation-Effektes“<sup>18)</sup> vermindert, wodurch die Behinderung der Rotation herabgesetzt wird.

Findet bei **1** eine *N*2-Protonierung zu **1a**, bei **2** eine *N*2-Protonierung zu **2a** statt, so bedeutet dies, daß die behinderte Rotation nicht sofort vollständig aufgehoben wird.

Es könnten sonst nicht zwei verschiedene  $pK_a$ -Werte beobachtet werden. Ein Vergleich der gefundenen  $pK_a$ -Werte mit denjenigen, die von *Jensen* und Mitarbeitern<sup>19a)</sup> angegeben wurden — wie wir ihn zunächst vorgenommen haben<sup>2)</sup> — stützt zwar unsere Ansicht; er erscheint jedoch nicht mehr sinnvoll, nachdem sich zeigte, daß die beim Diäthylthioformhydrazid beobachtete Prototropie nicht nur auf diese Verbindung beschränkt ist, sondern auch bei anderen Dialkylthiohydraziden<sup>19b)</sup> beobachtet wird. Prüfung der (l. c.<sup>19a)</sup> angegebenen  $pK_a$ -Werte unter Berücksichtigung dieser Tatsache scheint daher zuvor unerläßlich.

Die in Klammern formulierte Zweitprotonierung wird durch die Aufnahme der H-NMR-Spektren in saurer Lösung nahegelegt. Die Tab. 2 gibt eine Übersicht über die Lage der Äthylprotonensignale der Tautomeren in saurer Lösung.

Tab. 2. Lage der Äthylprotonensignale des Diäthylthioform- und des Diäthylformhydrazids in saurer Lösung ( $\tau$ -Werte in ppm)

Lösungsmittel		Diäthylthioformhydrazid		Diäthylformhydrazid	
		—CH <sub>2</sub> —	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —	—CH <sub>3</sub>
D <sub>2</sub> O	<b>1</b>	6.68	8.75		
2 <i>n</i> HCl	<b>1 + 2</b>	6.28	8.65	6.43	8.63
konz. Salzsäure	<b>1 + 2</b>	6.21 6.41	8.51 8.62	6.36 6.51	8.58 8.63

In 2*n* HCl tritt für beide Tautomeren nur eine Gruppe von Äthylprotonensignalen auf, die bei noch etwas niedrigerem Feld liegt, als die von **1** in D<sub>2</sub>O. Dies spricht für die *N*-Protonierung mit gleichzeitiger Herabsetzung der Rotationsbarriere in beiden Tautomeren. Im H-NMR-Spektrum erscheint nur noch ein Mittelwertsignal.

In konzentriert salzsaurer Lösung treten neue Signale auf, die nicht von dem Zeretzungsprodukt, dem O-Analogen, herrühren, wie ein Vergleich mit dem Spektrum von Diäthylformhydrazid zeigt. Da auch beim O-Analogen in konzentriert saurer Lösung zwei Verbindungen vorliegen, in verdünnt saurer Lösung dagegen nur eine, kann in beiden Fällen auf eine Zweitprotonierung geschlossen werden. Die Verschiebung der Methylenprotonensignale zu höherem Feld bei der Zweitprotonierung beim Diäthylthioformhydrazid läßt sich angesichts der raschen Schwefelwasserstoff-Abspaltung mit einer *S*-Protonierung vereinbaren. Von der Zweitprotonierung nicht zu unterscheiden wäre eine Prototropie von **1a** und **1b** bzw. **2a** und **2b**, ähnlich wie sie z. B. von *Janssen*<sup>20)</sup> beim Tetramethylharnstoff und Tetramethylthioharnstoff diskutiert wird. In beiden Fällen bleibt es überraschend, daß die Gleichgewichtseinstellung der Produkte in bezug auf die H-NMR-Zeitskala so langsam erfolgt, daß es zu zwei diskreten Signalgruppen kommt.

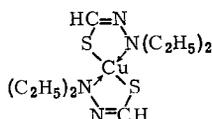
<sup>18)</sup> *F. Arndt*, *Angew. Chem.* **61**, 397 (1949).

<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> *K. A. Jensen, H. R. Baccaro, O. Buchardt, G. E. Olsen, C. Pedersen und J. Toft*, *Acta chem. scand.* **15**, 1109 (1961). <sup>19b)</sup> *W. Walter und K.-J. Reubke*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 973.

<sup>20)</sup> *M. J. Janssen*, *Spectrochim. Acta* **17**, 475 (1961).

### 5. Komplexchemisches Verhalten der Tautomeren

Beide Tautomeren bilden mit Kupfer(II)-Ionen Komplexe. Derjenige von **1** läßt sich in dunkelrotbraunen Täfelchen isolieren. Die Analyse ergibt, daß es sich um den 2:1-Komplex handelt, für den wir in Analogie zu bekannten Komplexen von Thiohydraziden<sup>21)</sup> eine Bindung über S und N<sup>1</sup> und in Analogie zum entsprechenden *N,N*-Dimethyl-thioformhydrazid-kupfer(II)-Komplex<sup>22)</sup> die *trans*-Anordnung der Liganden annehmen:



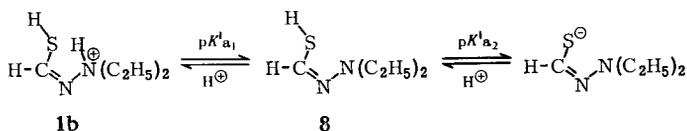
In Chloroform ist der Komplex sehr leicht löslich; er zeigt eine breite UV-Absorption zwischen 350 und 420 nm. Die Lage des Maximums ist von der Konzentration abhängig und wird bei Zugabe sowohl von überschüssigem Kupferacetat als auch überschüssigem **1** verschoben, was auf ein Gleichgewicht mit dem 1:1-Komplex schließen läßt, weil sich bei einer Steigerung der Konzentration an Kupferacetat die Gleichgewichtskonzentration des 1:1-Komplexes erhöht. Dieser absorbiert kürzerwellig.

Der Komplex von **2** mit Kupfer(II)-Ionen konnte bisher nicht in Substanz erhalten werden. Er bildet sich in Chloroform bei Zugabe von Kupferacetat, wie im UV-Spektrum am Auftreten einer breiten Absorption mit Maximum bei etwa 300 nm zu erkennen ist.

### Diskussion

Von dem Verhalten der Thioamide völlig verschieden ist die Möglichkeit des Thiohydrazidsystems zur Betainbildung; im Betain liegt das mesomeriestabilisierte Anion der Imidothioform fixiert vor. Die Unterscheidung der beiden „protomeren Grenzformeln“<sup>23)</sup> der Wasserstoffbrücke in **1** ist experimentell nicht leicht, dennoch scheint uns, daß die spektroskopischen Befunde nur mit der Betain-Struktur vereinbar sind.

Ein Betain kann sich ganz allgemein nur ausbilden, wenn der  $pK_a$ -Wert der basischen Funktion größer oder höchstens gleich dem  $pK_a$ -Wert der sauren Funktion ist, da nur dann die Protonenübertragung möglich ist. Diese  $pK$ -Werte entsprechen im vorliegenden Falle folgenden, nicht realisierbaren Reaktionen:



<sup>21)</sup> G. Bähr und G. Schleitzer, *Angew. Chem.* **68**, 375 (1956).

<sup>22)</sup> W. Walter, J. Holst, O. Jarchow und H. Junge, *Naturwissenschaften* **55**, 227 (1968).

<sup>23)</sup> H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **76**, 1 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 157 (1964).

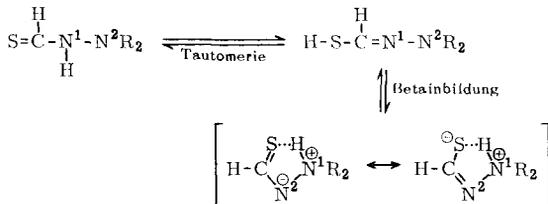
Es liegt zunächst nahe, die  $pK_a$ -Werte von **2** zum Vergleich heranzuziehen, doch ist das unzulässig, da sowohl der Ort der Deprotonierung ein ganz anderer ist ( $pK_{a_2}$  bzw.  $pK'_{a_2}$ ) als auch das neutrale System **8** von **1** verschieden ist. Dagegen sollte der  $pK_a$ -Wert der *S*-Methylverbindung Aufschluß über die Größenordnung von  $pK'_{a_1}$  geben. Die Titration des Hydrojodids von **7** in Wasser mit 0.1 *n* NaOH ergab einen  $pK_a$ -Wert von 5.80.

An Verbindungen, in denen die Imidothiolstruktur durch Einbeziehung der N—N—C(=S)-Gruppierung in einen mesomeriefähigen Ring überhaupt in Betracht gezogen werden kann, bestimmte *Sandström*<sup>24)</sup>  $pK_a$ -Werte zwischen 5.01 und 8.19. Man wird erwarten dürfen, daß eine echte Imidothiolgruppe etwa ebenso sauer sein würde. Dann ist die notwendige Bedingung für die Betainbildung erfüllt.

Um den Unterschied zu den keto-enol-ähnlichen Tautomerien einerseits und der Betainbildung, wie sie bei den Dithiocarbazinsäuren<sup>11)</sup> beobachtet wird, andererseits



deutlich zu machen, kann die Umlagerung formal in zwei Schritte zerlegt werden.



Zunächst wird das Proton von N<sup>1</sup> gelöst und an den Schwefel übertragen (normale Tautomerie). Die entstehende Imidothiolform ist nicht existenzfähig und geht, da das S—H-Proton genügend acid, das N<sup>2</sup> genügend basisch ist, in das mesomeriestabilisierte 2-Thioformyl-hydraziniumbetain über. Es ist also nie die dem Betain zugrundeliegende Neutralform, d. h. das neutrale Thiol-Tautomere **4**, vorhanden, so daß die Tautomerie auch besser durch einen Protonenübergang vom einen Stickstoffatom auf das andere unter gleichzeitiger Ladungstrennung wiedergegeben wird.

Der *Fritz ter Meer-Stiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die H-NMR-Spektren wurden am Gerät A 60 der Fa. Varian, die IR-Spektren am Gerät Modell 421 von Perkin Elmer und die UV-Spektren am Gerät Modell 137 der gleichen Firma aufgenommen.

*Darstellung von N,N-Diäthyl-thioformylhydrazid analog l. c.<sup>9)</sup>*: Zum vorgelegten, auf  $-10^\circ$  gekühlten *N,N*-Diäthylhydrazin wird langsam und unter kräftigem Rühren 1 Äquivalent *Thioameisensäure-äthylester* getropft, anschließend noch eine halbe Stunde bei  $-10^\circ$  bis  $0^\circ$  gerührt

<sup>24)</sup> J. Sandström und J. Wennerbeck, Acta chem. scand. **20**, 57 (1966).

und langsam auf Raumtemp. gebracht. Am Rotationsverdampfer wird bei 20–30° der entstandene Alkohol entfernt, das ausgefallene *Thiohydrazid* abgesaugt und umkristallisiert. Aush. 60.5%.

Zur Darstellung von **1** wird das Rohprodukt in wenig heißem Chloroform, dem 1–2 Tropfen Eisessig zugesetzt werden, gelöst. Dadurch wird das Gleichgewicht in Richtung auf **1** verschoben, das mit Petroläther (30/50°) in der Kälte ausgefällt werden kann. Beim Einengen der Mutterlaugen fällt weiteres **1** an. Schmp. 108–110°.

Bei der Darstellung von **2** wird zur siedenden Lösung des Rohprodukts in wenig Chloroform langsam die 15- bis 20fache Menge (bez. auf Chloroform) Petroläther gefügt. Das unpolare Solvens begünstigt **2**. Die effektive Umwandlungsgeschwindigkeit ist in reinem Petroläther sehr gering, da **1** darin praktisch unlöslich ist. Nach Eindampfen bei 10–15° am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit kaltem Petroläther gewaschen. Schmp. 77–78°.

$C_5H_{12}N_2S$  (132.2) Ber. C 45.42 H 9.14 N 21.19 S 24.25 Mol.-Gew. (osmometr. in  $CHCl_3$ )

1: Gef. C 45.41 H 8.81 N 21.13 S 24.36 140/141

2: Gef. C 45.05 H 9.03 N 21.15 S 24.08 140/138

*Darstellung des Kupferkomplexes von Diäthylthioformhydrazid*: Äquivalente Mengen an **1** und *Kupferacetat* werden in Chloroform auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Nach einer halben Stde. wird die tiefbraune Lösung filtriert und am Rotationsverdampfer eingedampft. Aus Methanol Schmp. 160°, Aush. 63%.

$C_{10}H_{22}N_4S_2Cu$  (326.0) Ber. C 36.84 H 6.80 N 17.19 S 19.67 Cu 19.49

Gef. C 36.66 H 6.78 N 17.19 S 18.99 Cu 19.65

*Methylmercapto-N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-diäthylhydrazono-methan-Z* (**6**): 4.2 g **1** werden in einer Natriumäthylatlösung aus 0.75 g Natrium in 100 ccm Äthanol gelöst und 4.5 g *Methyljodid* hinzugefügt. Nach 1 stdg. Stehen bei Raumtemp. wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, 3 mal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>1</sub> 39–40°,  $n_D^{21.5}$  1.4958.

*Methylmercapto-N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-diäthylhydrazono-methan-E* (**7**) wird analog aus **2** dargestellt. Sdp.<sub>0.5</sub> 38.5–39.5°,  $n_D^{21.5}$  1.5047.

$C_6H_{14}N_2S$  (146.3) Ber. C 49.27 H 9.65 N 19.16 S 21.92

6: Gef. C 48.84 H 9.60 N 19.80 S 22.01

7: Gef. C 49.09 H 9.44 N 19.47 S 21.66

*H-NMR-Spektren der reinen Flüssigkeiten,  $\tau$ -Werte:*

		$H-C \begin{matrix} S- \\ \diagup \\ N- \end{matrix}$	$-S-CH_3$	$-N-CH_2$	$C-CH_3$
<b>6</b>	33°	2.15	7.67	7.29	9.02
<b>6</b>	–42°	2.10	7.69	7.35	9.04
<b>7</b>	33°	2.58	7.67	6.98	8.96
<b>7</b>	–42°	2.60	7.72	7.00	8.98

Der nach 1 stdg. Stehenlassen aufgearbeitete Ansatz von **6** enthält nach Integration des H-NMR-Spektrums 20% an **7**, nach 90 Min. bei 60° aufgearbeitet 25% **7** und nach 3 Std. bei 60° 53% **7**.

Die *UV-Spektren* in Äthanol sind innerhalb der Fehlergrenzen in der Lage der Maxima identisch, es treten aber bei den 3 Banden Intensitätsunterschiede auf:

$\lambda_{\max}$		218	237	271	nm
$\log \epsilon_{\max}$	6	3.55	2.45	3.49	
$\log \epsilon_{\max}$	7	3.63	3.63	3.52	

Im Massenspektrum von **7** tritt neben den Fragmenten  $M - CH_3$ ,  $M - C_2H_5$ ,  $M - C_3H_8$  im Bereich großer Massen nur  $M - SCH_3$  (99) mit 2% rel. Intensität auf, bezogen auf  $M^+$ , das gleichzeitig der intensivste Peak ist.

Die *potentiometrischen Titrationsen* wurden mit der registrierenden Autobürette mit Einstabglaselektrode Typ C von Radiometer, Bürettenvolumen 2.5 ccm, durchgeführt. Das Lösungsmittelvolumen war in allen Fällen 20 ccm. Die Titration in Acetanhydrid wurde mit einer Perchlorsäurelösung in Eisessig, dargestellt aus 80proz. wäßr. Perchlorsäure, ausgeführt. Titerstellung erfolgte mit Thioacetamid. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte durch Feststellung der Halbneutralisation aus Mol.-Gewicht, Einwaage und Normalität, sowie durch Halbieren des linearen Kurvenabschnittes im Puffergebiet. Als Bezugspunkt diente bei der Titration in Acetanhydrid das Potential der austitrierten Lösung.

	<b>1</b>	<b>2</b>
HNP	-453	-520 mV

[567/67]