

# Elektronenspektren einiger Thioamide und ihrer S- und N-Derivate<sup>†</sup>

Von

N. Stojanac und N. Trinajstić

Aus dem Institut „Ruder Bošković“, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

(Eingegangen am 13. März 1967)

Wir diskutieren und veröffentlichen die Elektronenspektren einiger Thioamide und die einiger S- und N-Derivate (N-Aryl-, N-Methyl-N-aryl-, S-Methyl-N-aryl-, N-Acyl-) davon.

The electronic spectra of some thioamides and their S- and N-derivatives (N-aryl, N-methyl-N-aryl, S-methyl-N-aryl, N-acyl) have been reported and discussed.

In dieser Abhandlung berichten wir über die Elektronenspektren einer Anzahl von Thioamiden, wie Thiobenzamiden und 2-Thiofuramiden<sup>††</sup>, und die ihrer S- und N-Alkyl und N-Acylderivate. Das langwellige Maximum wurde wegen seiner geringen Intensität und seiner Empfindlichkeit gegenüber polaren Lösungsmitteln einer  $n-\pi^*$ -Bande zugeordnet. Verbunden mit dem Auftreten der  $n-\pi^*$ -Bande ist die Anhebung eines lokalisierten nichtbindenden Elektrons des doppelt gebundenen Schwefelatoms in das niedrigste gegenbindende  $\pi$ -Orbital des Systems. Die geringe Intensität ist eine Folge der verschiedenen räumlichen Eigenschaften der  $n$ - und der  $\pi$ -Orbitale. Die intensiveren kurzwelligen Maxima wurden  $\pi-\pi^*$ -Banden zugeordnet. Dies entspricht der von *Janssen*<sup>1</sup> für organische Thione vorgeschlagenen Zuordnung. Die Terminologie für die Klassifika-

---

<sup>†</sup> Aus der von *N. Stojanac* eingereichten Dissertation, die einen Teil der zur Erlangung des Titels eines Doktor der Chemie (Ph. D.) der Universität Zagreb gestellten Anforderungen erfüllt.

<sup>††</sup> Wir verwenden diesen kurzen Namen statt Brenzschleimsäure-thioamid.

<sup>1</sup> *M. J. Janssen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **79**, 464 (1960).

tion von Übergängen bei Verbindungen mit nichtbindenden Elektronen wurde von *Kasha*<sup>2</sup> eingeführt.

Die UV-Spektren (Absorptionsmaxima und log  $\epsilon$ -Werte) von Thiobenzamid, 2-Thiofuramid, N-Aryl-(Phenyl-, p-Tolyl-, p-Anisyl-)thiobenzamiden und 2-Thiofuramiden und deren N-Methyl-N-arylderivaten werden in Tab. 1 (Thiobenzamide und 2-Thiofuramide) und Tab. 2 (N-Methyl-N-arylderivate; nur  $\pi$ — $\pi^*$ -Banden) angegeben.

Vor einiger Zeit wurde von *Kasha*<sup>2</sup> darauf hingewiesen, daß n— $\pi^*$ -Banden generell eine Blau- (hypsochrom) Verschiebung zeigen, wenn man von einem nichtpolaren in ein polares Lösungsmittel übergeht. Die in Tab. 1 angeführten Verbindungen wurden in zwei Lösungsmitteln verschiedener Polarität (Benzol und Äthylalkohol) untersucht und zeigten diesen „normalen“ Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die n— $\pi^*$ -Banden. Andererseits wurde berichtet, daß bei einigen N-Acetylthioamiden durch wachsende Polarität des Lösungsmittels eine (bathochrome) Verschiebung der n— $\pi^*$ -Banden nach Rot auftrat<sup>3</sup>. Auch wir beobachteten eine ähnliche Erscheinung (s. Tab. 5) und kommen später darauf zurück. Man kann das zuerst genannte Verhalten „normal“, das andere als „abnormal“ bezeichnen, und wir werden in dieser Arbeit diese Bezeichnungen verwenden.

Ersetzt man bei Thiobenzamid oder 2-Thiofuramid ein Wasserstoffatom durch den Phenyl- oder p-Tolylrest, so beobachtet man eine Verschiebung der n— $\pi^*$ -Banden nach Rot. Das geht darauf zurück, daß der Phenyl- oder der p-Tolylrest die Energie der  $\pi^*$ -Orbitale herabsetzt, indem er die Länge der Konjugation vergrößert und so die n— $\pi^*$ -Banden nach größeren Wellenlängen verschiebt, weil die Energie der n-Orbitale von der Größe des Moleküls fast unabhängig ist.

Für die erste  $\pi$ — $\pi^*$ -Bande war das gleiche Verhalten bei den oben genannten Substitutionen (zu denen noch p-Anisylsubstitution hinzukam) zu erwarten. In den Spektren von Thiobenzamiden beobachtet man eine Verschiebung nach Rot, wenn man N-Aryl einführt. Das gleiche Verhalten erwarteten wir auch für die Spektren N-arylsubstituierter Thiofuramide. Tatsächlich fanden wir bei sehr sorgfältiger Untersuchung der Spektren (durch Variation der Versuchsbedingungen) Schultern (bei 335, 336 und 338 m $\mu$  für Phenyl- bzw. p-Tolyl- bzw. p-Anisylsubstitution), die unserer Meinung nach den ersten  $\pi$ — $\pi^*$ -Übergängen entsprechen. Diese Schultern fanden sich auf starken Peaks (bei 306, 307 und 308 m $\mu$ ), die zu den Übergängen in der Phenylgruppe des —CSNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Restes gehören. (Diese Banden wurden am Beginn dieser Untersuchungen den ersten  $\pi$ — $\pi^*$ -Banden zugeschrieben<sup>†</sup>.) Auch MO-Berechnungen sagen ein

† Wir danken Dr. *M. J. Janssen*, der uns darauf aufmerksam machte.

<sup>2</sup> *M. Kasha*, Disc. Faraday Soc. **9**, 14 (1950).

<sup>3</sup> *J. Sandström*, Acta Chem. Scand. **17**, 678 (1963).

Tabelle 1†

| Verbindung  | Lösungs-<br>mittel | π → π*                |       | π → π*                |       | log ε       | λ <sub>max</sub> (mμ) | log ε | λ <sub>max</sub> (mμ) | log ε | λ <sub>max</sub> (mμ) |
|---|--------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
|   |                    | λ <sub>max</sub> (mμ) | log ε | λ <sub>max</sub> (mμ) | log ε |             |                       |       |                       |       |                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CS—NH <sub>2</sub> ††                                    | Benzol             | 418                   | 1,30  |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |
|   | Äthanol            | 378S                  |       | 295                   | 3,84  | 243         | 3,92                  |       |                       |       |                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CS—NH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | Benzol             | 429                   | 2,43  |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |
|   | Äthanol            | 402S                  |       | 317                   | 3,91  | 255S<br>239 | 4,11                  |       |                       |       |                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CS—NH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —p-CH <sub>3</sub>   | Benzol             | 427                   | 2,55  |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |
|   | Äthanol            | 403S                  |       | 320                   | 3,97  | 258S<br>238 | 4,22                  |       |                       |       |                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CS—NH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —p-OCH <sub>3</sub>  | Äthanol            |                       |       | 325                   | 3,86  | 272<br>237  | 4,25<br>4,15          |       |                       |       |                       |
|   | Benzol             | 420                   | 1,07  |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |
| C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O—CS—NH <sub>2</sub>                                      | Äthanol            | 388S                  |       | 321                   | 4,03  | 283S<br>276 | 3,99                  |       |                       |       |                       |
|   | Benzol             | 442                   | 1,21  |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |
| C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O—CS—NH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | Äthanol            | 416S                  |       | 335S                  |       | 229         | 3,94                  |       |                       |       | 4,24                  |
|   | Benzol             | 438                   | 1,30  |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |
| C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O—CS—NH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —p-CH <sub>3</sub>  | Äthanol            | 422S                  |       | 336S                  |       | 227,5       | 3,92                  |       |                       |       | 4,22                  |
|   | Benzol             | 438                   |       |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |
| C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O—CS—NH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —p-OCH <sub>3</sub> | Äthanol            |                       |       | 338S                  |       | 228,5       | 4,08                  |       |                       |       | 4,29                  |
|   | Benzol             | 438                   |       |                       |       |             |                       |       |                       |       |                       |

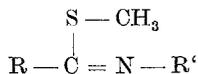
† S = Schulter in den Absorptionsmaxima. Das Zeichen wird in der ganzen Arbeit in diesem Sinne verwendet. Leere Felder bedeuten, daß wir wegen der geringen vorhandenen Substanzmenge nicht in allen Gebieten das Spektrum aufnehmen.

†† Das UV-Spektrum von Thiobenzamid wurde auch von *Sandström* [Acta Chem. Scand. 16, 1616 (1962)] veröffentlicht.

solches Verhalten der ersten Bande voraus. Wir berechneten die Veränderung der Nettoladungs-Verteilung in der Position 2 des Furanrings (beim ersten  $\psi_1 \rightarrow \psi_{-1}$ -Übergang). Dabei verwendeten wir die Molekularorbitale von *Solony, Birss und Greenshields*<sup>4</sup>. Diese Berechnungen ergeben für den ersten  $\pi-\pi^*$ -Übergang eine geringe Abnahme der  $\pi$ -Nettoladungs-Verteilung in der Position 2 des Furanrings. Führt man in Stellung 2 Acceptorgruppen, wie  $-\text{CSNHC}_6\text{H}_5$  ein (die N-Phenylgruppe vergrößert die Acceptoreigenschaft der C=S-Gruppe), so erhält man eine Verschiebung der ersten  $\pi-\pi^*$ -Bande nach Rot.

Eine nachfolgende Substitution des zweiten Wasserstoffatoms in der NHR-Gruppe durch einen Methylrest ruft bei den N-Methyl-N-arylthio-benzamiden und 2-Thiofuramiden eine Verschiebung der  $\pi-\pi^*$ -Banden nach Blau hervor (s. Tab. 2). *Sandström*<sup>5</sup> beobachtete eine ähnliche Verschiebung, als er eine Methylgruppe in N-Methylthio-benzamid einführte. Es ist möglich, dieses Verhalten mit den räumlichen Einflüssen der Methylgruppe auf das Molekül zu erklären. Diese sterischen Einflüsse drängen die Thioamidgruppe aus der Ebene, was zu einer Änderung der Energie der  $\pi$ -Niveaus des Systems führt und auch eine Vergrößerung der Energiedifferenz zwischen den besetzten und nichtbesetzten  $\pi$ -Niveaus des Moleküls bewirkt.

Sowohl bei den S-Methyl-N-aryl-isothiobenzamiden als auch den S-Methyl-N-aryl-isothio-2-furamiden beobachteten wir bei der Auswertung der Spektren in allen Fällen eine Verschiebung der  $\pi-\pi^*$ -Banden (gegenüber denen der Stammverbindungen) nach Blau (s. Tab. 3). Eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande tritt nicht auf, weil die Struktur dieser Verbindungen die folgende ist:



Wir halten es für wichtig darauf hinzuweisen, daß diese Beobachtungen mit denen von *Janssen* übereinstimmen<sup>6</sup>. *Janssen* fand bei protonierten Thioamiden keine  $n-\pi^*$ -Banden, sondern eine Verschiebung der  $\pi-\pi^*$ -Banden nach Blau (im Vergleich mit den Banden der Stammverbindung). Er nahm an, daß das Proton am Schwefelatom angelagert wird und daß von den beiden möglichen Formen die Sulfoniumform bevorzugt ist.

Unser hauptsächlichstes Interesse bei dieser Arbeit war eine Untersuchung der Konstitution der Acylthioamide, weil verschiedene Autoren<sup>7,8,9</sup>

<sup>4</sup> *N. Solony, F. W. Birss und J. B. Greenshields, Canad. J. Chem.* **43**, 1569 (1965).

<sup>5</sup> *J. Sandström, Acta Chem. Scand.* **16**, 1616 (1962).

<sup>6</sup> *M. J. Janssen, Spectrochim. Acta* [London] **17**, 678 (1963).

<sup>7</sup> *H. Rivier, and Ch. Schneider, Helv. chim. Acta* **3**, 115 (1920).

<sup>8</sup> *R. Boudet, Bull. Soc. chim. France* **1951**, 377.

<sup>9</sup> *J. Goerdler und H. Horstmann, Chem. Ber.* **93**, 663 (1960).

Tabelle 2†

| Verbindung   | Lösungs-<br>mittel | $\pi \rightarrow \pi^*$       |                 |                               |                 |
|--|--------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
|  |                    | $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ | $\log \epsilon$ | $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ | $\log \epsilon$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CS---N}(\text{CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_5$                   | Äthanol            | 294                           | 4,07            | 245<br>220                    | 3,96<br>4,03    |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CS---N}(\text{CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4\text{---p-CH}_3$   | Äthanol            | 296                           | 4,04            | 245 <sup>S</sup><br>225       | 3,99            |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CS---N}(\text{CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4\text{---p-OCH}_3$  | Äthanol            | 293                           | 4,03            | 235                           | 4,01            |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O---CS---N}(\text{CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_5$                  | Äthanol            | 306                           | 4,17            | 212                           | 4,00            |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O---CS---N}(\text{CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4\text{---p-CH}_3$  | Äthanol            | 309                           | 4,11            | 216                           | 3,98            |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O---CS---N}(\text{CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4\text{---p-OCH}_3$ | Äthanol            | 310                           | 4,16            | 231                           | 4,04            |

† Vergleiche die UV-Spektren der Stammverbindungen (Tab. 1).

Tabelle 3†

| S-Methyl-Isothio-Derivates   | Lösungs-<br>mittel | $\pi \rightarrow \pi^*$       |                 |
|--|--------------------|-------------------------------|-----------------|
|  |                    | $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ | $\log \epsilon$ |
| $\text{CH}_3\text{---C}(\text{SCH}_3)=\text{NH}^{\dagger\dagger}$  | Äthanol            | 240                           | 3,99            |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}(\text{SCH}_3)=\text{N---C}_6\text{H}_5$                                   | Äthanol            | 296 <sup>S</sup>              |                 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}(\text{SCH}_3)=\text{N---C}_6\text{H}_4\text{---p-CH}_3$                   | Äthanol            | 301 <sup>S</sup>              |                 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}(\text{SCH}_3)=\text{N---C}_6\text{H}_4\text{---p-OCH}_3^{\dagger\dagger}$ | Äthanol            | 297                           | 3,86            |
| $\text{CH}_3\text{O---p---C}_6\text{H}_4\text{---C}(\text{SCH}_3)=\text{N---C}_6\text{H}_5$                | Äthanol            | 260                           | 4,19            |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O---C}(\text{SCH}_3)=\text{N---C}_6\text{H}_5$                                  | Äthanol            | 319 <sup>S</sup><br>270       | 4,25            |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O---C}(\text{SCH}_3)=\text{N---C}_6\text{H}_4\text{---p-CH}_3$                  | Äthanol            | 322 <sup>S</sup><br>271       | 4,25            |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O---C}(\text{SCH}_3)=\text{N---C}_6\text{H}_4\text{---p-OCH}_3$                 | Äthanol            | 345 <sup>S</sup><br>271       | 4,22            |

† Vergleiche die UV-Spektren der Stammverbindungen (Tab. 1).

††  $\pi\text{---}\pi^*$ -Banden sind bei  $\text{CH}_3\text{---CS---NH}_2$ : 2,66  $\text{m}\mu$  ( $\log g = 4,10$ ) und bei  $\text{CH}_3\text{O---p---C}_6\text{H}_4\text{---C}(\text{SCH}_3)\text{---NH---C}_6\text{H}_5$ : 294  $\text{m}\mu$  ( $\log g = 4,26$ ). Lösungsmittel: Äthanol.

unterschiedliche Meinungen in dieser Frage vertreten. Um Licht in diese Frage zu bringen, haben wir eine Anzahl von Acylthioamiden (Acetyl- und Benzoyl-) dargestellt, für die wir Struktur I vorschlagen.

Tabelle 4†

| Stammverbindung   | Lösungs-<br>mittel | N-Acetyl-Derivat         |       |                          |       |                          |       | N-Benzoyl-Derivat        |       |                          |       |                          |       |                          |       |
|---|--------------------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
|   |                    | n → π*                   |       | π → π*                   |       | π → π*                   |       | n → π*                   |       | π → π*                   |       | π → π*                   |       |                          |       |
|   |                    | λ <sub>max</sub><br>[mμ] | log ε |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CS-NH <sub>2</sub>                                       | Äthanol            | 480                      | 2,18  | 273                      | 3,91  | 226S                     |       |                          | 467   | 2,21                     | 279S  |                          |       | 237S                     |       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CS-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | Äthanol            |                          |       |                          |       |                          |       |                          | 476   | 2,26                     | 278S  |                          |       | 240S                     |       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CS-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-CH <sub>3</sub>   | Äthanol            | 498                      | 2,25  | 317                      | 4,20  | 228S                     |       |                          | 476   | 2,26                     | 278S  |                          |       | 240S                     |       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CS-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-OCH <sub>3</sub>  | Äthanol            | 497                      | 2,26  | 318                      | 4,07  | 231                      | 4,17  | 275S                     | 493   | 2,30                     | 351   | 4,14                     | 245S  |                          |       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-CS-NH <sub>2</sub>                                      | Äthanol            | 491                      | 2,00  | 342                      | 3,89  | 299,5                    | 3,85  | 350                      | 493   | 2,14                     | 304   | 3,97                     | 250   | 3,90                     |       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-CS-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | Äthanol            | 510                      | 2,28  | 359                      | 4,22  |                          |       |                          |       |                          |       |                          |       |                          |       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-CS-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-CH <sub>3</sub>  | Äthanol            | 509                      | 2,28  | 357,5                    | 4,23  |                          |       |                          |       |                          |       |                          |       |                          |       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-CS-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-OCH <sub>3</sub> | Äthanol            | 509                      | 2,31  | 357                      | 4,24  | 230                      | 4,09  | 353                      | 480S  | 2,33                     | 353   | 4,35                     | 225S  |                          |       |

† Vergleiche die UV-Spektren der Stammverbindungen (Tab. 1).



$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5-$  oder  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-$ ,  $p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  
 $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$  und  $\text{R}_3 = \text{CH}_3\text{CO}-$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$ .

In den UV-Spektren der Acetyl- und Benzoylthioamide fanden wir zwei charakteristische Absorptionsbanden:  $n-\pi^*$  und  $\pi-\pi^*$  (s. Tab. 4).

Die  $n-\pi^*$ -Banden sind für unsere Untersuchung sehr wichtig, weil durch ihr Auftreten in den Spektren der Acetyl- und Benzoylthioamide die Richtigkeit der Struktur I für Acylthioamide bewiesen wird. Auch das schon früher von *Sandström*<sup>3</sup> angegebene Spektrum des N-Acetylthioacetamids bestätigt die Richtigkeit unserer Ergebnisse. Wir sind daher der Meinung, daß die Acylthioamide N-Acylthioamide sind und daß die Struktur II nicht richtig ist.

Nach *Sandström*<sup>3</sup> befindet sich im Spektrum von N-Acetylthioacetamid (in Äthylalkohol) die  $n-\pi^*$ -Bande bei 429 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 1,50$ ). Wir beobachteten eine Verschiebung der  $n-\pi^*$ -Bande nach Rot [auf 480 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,3$ )], wenn statt der Methylgruppe eine Phenylgruppe vorhanden ist (N-Acetylthiobenzamid)<sup>3, 9</sup>. Weiters beobachteten wir successive Verschiebungen nach Rot auf 497—498 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,25-2,27$ ) in Alkohol beim N-Acetylthiobenz-p-toluidid und N-Acetylthiobenz-p-anisidid.

Die gleichen Beobachtungen machten wir auch in der Thiofuramidreihe. Hier waren die Verschiebungen größer: N-Acetyl-2-thiofuramid absorbierte bei 491 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,00$ ) und das entsprechende Anilid, p-Toluidid und p-Anisidid bei 509—510 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,28-2,31$ ). Die Messungen erfolgten in Äthanol (s. Tab. 4). Die N-Benzoylthioamide absorbierten durchwegs bei kürzeren Wellenlängen als die entsprechenden N-Acetyl-derivate. Bei den N-Acetyl- und auch den N-Benzoylderivaten treten, verursacht durch N-Substitution mit einem Phenyl-, p-Tolyl- oder p-Anisylrest, Verschiebungen in den  $n-\pi^*$ - und  $\pi-\pi^*$ -Banden nach Rot auf. Dies ist hauptsächlich eine Folge des induktiven Einflusses dieser Substituenten.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die  $n-\pi^*$ -Banden war bei den Acetyl- und Benzoylderivaten fallweise verschieden. Eine Anzahl N-Acetyl- und N-Benzoylderivate zeigte normale Verschiebungen, N-Acetylthiobenzamid<sup>3</sup> und N-Acetyl-2-thiofuramid hingegen abnormale (s. Tab. 5). Weiters war im Spektrum von N-Acetyl-2-thiofuranilid keine Verschiebung der  $n-\pi^*$ -Bande zu beobachten. Außerdem war in zwei Fällen, nämlich bei N-Acetyl-thiobenz-p-toluidid und N-Acetyl-2-thiofur-p-toluidid, die normale Verschiebung nur sehr schwach, etwa 0,5 und

Tabelle 5

| Verbindung  | Lösungs-<br>mittel | n → π*                |       |
|---|--------------------|-----------------------|-------|
|   |                    | λ <sub>max</sub> [mμ] | log ε |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$  | Heptan             | 471                   | 2,30  |
|   | Cyclohexan         | 471                   | 2,30  |
|   | Benzol             | 471                   | 2,35  |
|   | Äthanol            | 480                   | 2,18  |
| $\text{CH}_3\text{O}-p-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$          | Benzol             | 500                   | 2,53  |
|   | Äthanol            | 497                   | 2,27  |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$                  | Benzol             | 498,5                 | 2,32  |
|   | Äthanol            | 498                   | 2,25  |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$  | Benzol             | 476                   | 1,98  |
|   | Äthanol            | 491                   | 2,00  |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$                        | Benzol             | 510                   | 2,39  |
|   | Äthanol            | 510                   | 2,28  |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$          | Benzol             | 510                   | 2,39  |
|   | Äthanol            | 509                   | 2,28  |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$                       | Benzol             | 485                   | 2,14  |
|   | Äthanol            | 467                   | 2,21  |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$         | Benzol             | 488                   | 2,21  |
|   | Äthanol            | 476                   | 2,26  |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$               | Benzol             | 504                   | 2,28  |
|   | Äthanol            | 493                   | 2,30  |
| $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ | Benzol             | 503                   | 2,30  |
|   | Äthanol            | 493                   | 2,30  |

0,1  $\mu$ . Dieses ziemlich überraschende Verhalten der  $n-\pi^*$ -Banden wurde aber schon früher in der Literatur erwähnt<sup>3</sup>.

Es scheint ein systematischer Zusammenhang zwischen der Struktur der Verbindung und der Verschiebung der  $n-\pi^*$ -Bande zu bestehen: Verbindungen mit  $-\text{NHCOCH}_3$ -Gruppierung zeigen bei wachsender Polarität Verschiebungen nach Rot, solche mit  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$  zeigen praktisch keine Verschiebung und solche mit einer  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ -Gruppierung eine Verschiebung nach Blau. Das bedeutet, daß beim ersten Verbindungstyp der angeregte Zustand verglichen zum Grundzustand durch wachsende Lösungsmittelpolarität stabilisiert wird, während beim letzteren Verbindungstyp der Grundzustand gegenüber dem angeregten Zustand stabiler ist. Das kann man erklären, wenn man annimmt, daß die angeregten Zustände in wachsendem Maße polar werden, wenn man von  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$  zu  $-\text{NHCOCH}_3$  übergeht.

### Experimenteller Teil

Die erwähnten Thioamide und ihre N- und S-Derivate wurden von einem von uns dargestellt, der in mehreren Arbeiten über ihre Synthese und ihre Eigenschaften berichtet hat<sup>10-13</sup>.

*N-Methyl-N-aryl-thiobenzamide und -2-thiofuramide* (Tab. 1 und 2) wurden aus den entsprechenden N-Methyl-N-arylbenzamidin und -2-furamidin mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in trockenem Pyridin erhalten<sup>10, 11</sup>.

*S-Methyl-N-Aryl-isothiobenzamide und -isothio-2-furamide* (Tab. 3) wurden durch Einwirkung von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  auf N-Aryl-thiobenzamide und -2-thiofuramide erhalten<sup>12</sup>.

*N-Acetyl-thiobenzamide und N-Acetyl-2-thiofuramide* (Tab. 4) wurden durch Acetylierung der entsprechenden Thioamide mit Keten in wasserfr. Benzol erhalten<sup>13</sup>.

*N-Benzoyl-thiobenzamide und N-Benzoyl-2-thiofuramide* (Tab. 4) wurden durch Benzoylierung der entsprechenden Thioamide mit Benzoylchlorid in wasserfr. Pyridin erhalten<sup>11</sup>.

*Lösungsmittel*: 96proz. Alkohol wurde einige Stdn. mit KOH unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Benzol wurde über Natriumdraht getrocknet und abdestilliert.

*Spektren*: Die Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 137-UV-Spektrophotometer aufgenommen.

Wir danken Prof. V. Hahn und Dr. Ž. Stojanac für ihr während der ganzen Arbeit gezeigtes Interesse. Weiters danken die Autoren Dr. M. J. Janssen und Dr. J. Sandström für ihre wertvollen Hinweise und ihr Interesse an dieser Untersuchung.

<sup>10</sup> V. Hahn, Ž. Stojanac, O. Žcedrov, N. Pravdić-Sladović, O. Tomasić und D. Emer, Croat. Chem. Acta **29**, 319 (1957).

<sup>11</sup> N. Stojanac und V. Hahn, unveröffentlichte Versuche.

<sup>12</sup> N. Stojanac und V. Hahn, Bull. Sci. Conseil Acad. R.S.F. Yugoslavia, **A 11**, 98 (1966).

<sup>13</sup> N. Stojanac und V. Hahn, Chimia [Aarau] **20**, 175 (1966).