

niedrigsten Wassergehalt zu sammeln. Wenn es nicht auf den extrem niedrigen Gehalt an Wasser ankommt, dann kann auch eine entsprechend größere Fraktion genommen werden. Zu deren Auswahl dienen die Bilder 1–3. Deutlich ist aus diesen das Durchbrechen der wasserreicheren Fraktion durch die Säule ersichtlich.

Selbstverständlich kann bei Lösungsmitteln, die weniger als das in Tabelle 1 für wassergesättigte Lösungsmittel aufgeführte Wasser enthalten, eine entsprechend größere Menge durch die angegebene Säule im Wassergehalt erniedrigt werden.

Eine Regenerierung des verwendeten Oxyds ist nicht zu empfehlen, da bei den hierfür optimalen Bedingungen nicht alle durch die adsorptive Filtration festgehaltenen, z. T. unbekannten Spurenverunreinigungen entfernt und so in einen neuen Versuch hineingeschleppt werden. Auch läßt hierdurch die Adsorptionsfähigkeit langsam nach⁸⁾. Der Vorteil der beschriebenen Methode tritt klar hervor, wenn man die Zeitersparnis z. B. für Äther betrachtet. Nach Gattermann-Wieland¹³⁾ wird zur Erzielung von absolutem Äther der käufliche Äther zunächst 1–2 Wochen über Calciumchlorid vorgetrocknet und danach mit Natrium behandelt. Nach unseren Erfahrungen hat ein so

vorgetrockneter Äther noch etwa 0,03–0,05% Wasser, während nach Tabelle 1 aus wassergesättigtem Äther in 2 h ca. 400 ml Äther mit nur 0,01% Wasser zu gewinnen sind. Dieser Restgehalt liegt sehr nahe an dem mit 0,00% von Eberius angegebenen Wassergehalt von Natrium-getrocknetem Äther¹²⁾. Äther, pro analysi, wasserfrei, wird im Handel mit einer oberen Grenze von 0,20% Wasser angeboten.

Wenn man die in dieser Arbeit besprochenen Lösungsmittel in die Ordnung der eluotropen Reihe bringt, nämlich in die Folge Benzol, Chloroform, Äther, Essigester, Aceton, dann ergibt sich eindeutig, daß die verbliebenen Wassergehalte dieser Reihe entsprechen, d. h. die am Beginn der Lösungsmittelreihe stehenden Glieder können an aktivem Aluminiumoxyd intensiver von Wasser befreit werden als die nachfolgenden.

Unsere Versuche, Alkohole in gleicher Weise zu entwässern, obwohl dies bereits nach der Lösungsmittelreihe fraglich erschien, führten nicht zu einem positiven Ergebnis. Nur bei schwach wasserhaltigem Alkohol sind die ersten Filtrate in geringem Umfang wasserärmer, doch bricht die wasserführende Fraktion sehr schnell durch. Bei absolutem Alkohol des Handels und bei Methanol war eine Erniedrigung des Wassergehaltes nicht zu erreichen.

Eingeg. am 12. September 1955 [A 684]

¹³⁾ Gattermann-Wieland: Praxis des organ. Chemikers, 34. Aufl., Berlin 1952, S. 85, Fußnote 1.

Polarographische Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln

2. Teil: Elektrochemischer Beitrag zur Tautomerie und Strukturaufklärung organischer Verbindungen*)

Von Dr. F. von STURM und Dozent Dr. W. HANS

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Derivate des 1,2,4-Thiodiazols und des 2-Aminobenzthiazols, bei denen Tautomerie durch Substitution des H-Atoms unmöglich ist, wurden polarographisch untersucht. Vergleichende Aufnahmen ergaben für 5-Amino-3-methyl-1,2,4-thiodiazol, 5-Amino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol, 5-Methylamino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol und 2-Amino-benzthiazol, bei denen formal eine Enamin-Ketimid-Tautomerie möglich ist, Vorliegen der Enamin-Form. Entspr. wurden die Strukturformeln der bei der Methylierung von 1,2,4-Thiodiazol-Derivaten entstehenden Verbindungen ermittelt. Bei 2-Imino-benzthiazolo-(2,3-b)-1,2,4-thiodiazolin und N-Rhodan-2-imino-benzthiazolo-(2,3-b)-1,2,4-thiodiazolin konnte die cyclische Struktur festgelegt werden. Am Beispiel der genannten Verbindungsgruppe wird gezeigt, wie die polarographische Methode auf die Untersuchung tautomerer Gleichgewichte und der Strukturen organischer Verbindungen anzuwenden ist.

Zahlreiche Arbeiten über die polarographischen Untersuchungen organischer Verbindungen sind veröffentlicht worden¹⁾. Zumeist behandeln sie quantitative Bestimmungen reduzierbarer bzw. oxydierbarer Verbindungen. Mehrere Untersuchungen befassen sich mit der Aufklärung von Reduktionsmechanismen²⁾. In verhältnismäßig wenigen Arbeiten jedoch werden Beziehungen zwischen Struktur und elektrochemischem Verhalten mit dem Ziel eines elektrochemischen Beitrages zur Strukturuntersuchung behandelt. Eine systematische Behandlung auf breiter experimenteller Grundlage fehlt bisher.

Hier sei am Beispiel der Substitutionsprodukte des 1,2,4-Thiodiazols und des 2-Amino-benzthiazols³⁾ geprüft, welche Beziehungen zwischen dem polarographischen Verhalten und der Konstitution der Verbindungen bestehen. Aus dem polarographischen Verhalten sollen dann umgekehrt wieder Rückschlüsse auf die Konstitution gezogen werden. Damit ergibt sich eine Möglichkeit, das Ergebnis der chemischen Strukturuntersuchung zu bestätigen, bzw. Verbindungen mit unbekannter Struktur aufzuklären. Weiterhin soll geprüft werden, ob man auf Grund polarographischer Untersuchungen Aussagen über die Ketimid-Enamin-Tautomerie machen kann, da viele der untersuchten Verbindungen formal tautomer sind. Die

*) 1. Teil: diese Ztschr. 65, 393 [1953].

¹⁾ Z. B. M. von Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin 1950; I. M. Kolthoff u. J. J. Lingane: Polarography, New York 1952; H. J. Gardner u. L. E. Lyons, Rev. pure appl. Chem. 3, 134 [1953]; P. Zuman, Chem. Listy 48, 94 [1954]; M. von Stackelberg, „Polarographie organischer Stoffe“ in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band III, Teil 2.

²⁾ Vgl. die unter ¹⁾ zitierten Arbeiten.

³⁾ Sämtliche in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen sind von J. Goerdeler und Mitarbeitern (Chem. Ber. 87, 57, 68 [1954]; Dissertation A. Huppertz, Bonn 1953; Dissertation J. Tuppak Bonn 1954) zum erstenmal synthetisiert und untersucht worden.

chemischen Reaktionen lassen teilweise auf die Ketimid-Form, teilweise auf die Enamin-Form schließen.

I. Experimenteller Teil⁴⁾

Apparatur. Die polarographischen Ströme wurden mit einem Zerhackerverstärker (Fa. Knick) verstärkt und mit einem Tintenschreiber (Fa. Siemens) registriert. Als Potentiometer diente eine Kohlräuschwalze, deren Spannung gegen Normalelement geeicht wurde.

Elektrolysenzelle. Es wurde eine Elektrolysenzelle mit Diaphragma (Fa. Leybold) verwandt.

Chemikalien. Als Lösungsmittel waren Methanol und eine Mischung von Methanol und Benzol (1:1) geeignet. In besonderen Fällen wurde auch 60proz. Methanol verwandt. Als Leitsalze dienten LiCl und $N(CH_3)_4J$.

Aufnahmebedingungen. Beim Entlüften passierte der Wasserstoff vor dem Einleiten in die Elektrolysenzelle ein Chlorcalcium-Rohr und eine kleine Waschflasche, die ebenfalls Versuchslösung enthielt. Die Entlüftung war nach 10 min beendet. Während der Aufnahme wurde ein schwacher Wasserstoff-Strom über die Lösung geleitet. In die Wasserstoff-Ableitung war ein zweites Trockenrohr eingeschaltet. Elektrolysenzelle und Waschflasche befanden sich in einem Hoeppler-Thermostaten ($25 \pm 0,1^\circ$). Die Tropfzeit betrug bei 0,0 V in LiCl-Lösungen 2,5 sec, in $N(CH_3)_4J$ 2,0 sec.

Messung des Halbstufenpotentials. Unmittelbar nach der Aufnahme wurde auf der polarographischen Kurve die Stromstärke ermittelt, die der Hälfte des maximalen Diffusionsstromes entspricht. Anschließend wurde durch Verstellen der Kohlräuschwalze von Hand dieser Wert eingestellt. Die an der Walze eingestellte Spannung (Halbstufenpotential) mußte noch um den in der Lösung auftretenden Spannungsabfall $\frac{4}{3} R_{min}$ korrigiert werden. Hierbei bedeutet R_{min} den Widerstand bei größter Elektrodenoberfläche (vor Tropfenabfall) und i die Stromstärke bei dem Halbstufenpotential. R_{min} wurde mit einer Philips-Meßbrücke bei 1000 Hz bestimmt.

Lösungen. Die Reduktion der untersuchten Verbindungen ist pH -abhängig. Versuche in Pufferlösungen ergaben erhebliche Schwierigkeiten. Im alkalischen Gebiet zersetzten sich die Substanzen, in saurem Medium bilden die Amine Salze. Es mußte demnach in neutralen Lösungen gearbeitet werden. Die in diesem Bereich verwandten Puffer mit Phosphaten (Borax-Kaliumbiphosphat, Citronensäure-Phosphat, Phosphat-Puffer nach Sørensen) sind in Alkoholen unlöslich. Andererseits sind mehrere der untersuchten organischen Verbindungen in wäßrigen Lösungen instabil oder unlöslich. Im Gegensatz zu den Phosphaten sind Essigsäure-Natriumacetat-Puffer und Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffer in Methanol löslich. Bei Herstellung der einzelnen Versuchslösungen wurde die Salzkonzentration durch Zugabe einer entspr. Menge LiCl konstant gehalten.

Versuche bei pH 9,6⁵⁾ (Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffer) ergaben infolge beginnender Zersetzung viel zu geringe Stufenhöhen. Außerdem wurde ein sehr positiver Endanstieg beobachtet, von dem sich Stufen bei $-1,4$ V nur noch schlecht absetzen. Bei pH 7 (Borax-Kaliumbiphosphat-Puffer in 50proz. Methanol) wurde häufig eine katalytische Wasserstoff-Welle, die eine Auswertung der polarographischen Aufnahme unmöglich machte, beobachtet. Bei kleinen pH -Werten begrenzt die H^+ -Ionen-Abscheidung den auswertbaren Potentialbereich.

Somit war es unmöglich, ein Puffersystem zu finden, in dem nicht eine der folgenden Störungen auftrat: H^+ -Ionen-Abscheidung (bei kleinem pH), katalytische Wasserstoff-Welle, vollständige oder teilweise Zersetzung.

Eine 0,1 m methylalkoholische ungepufferte LiCl-Lösung zeigte einen pH -Wert von 6,8⁵⁾ und verhielt sich indifferent gegen sämtliche untersuchten Verbindungen. Die irreversiblen Stufen waren zwar flach, ließen sich aber meist auswerten. Eine Deformation der Stufen wurde in diesen ungepufferten Lösungen nicht festgestellt. In 0,1 m $N(CH_3)_4J$ (in 60proz. Methanol) konnten Halbstufenpotentiale bis $-2,1$ V gemessen werden. Voraussetzung war jedoch, daß die Verbindungen gegen Wasser stabil waren und nicht bereits in neutralem Gebiet durch J^- reduziert wurden.

⁴⁾ Weitere Einzelheiten siehe bei W. Hans u. F. von Sturm, diese Ztschr. 65, 393 [1953].

⁵⁾ In reinen organischen Lösungsmitteln besitzen die angegebenen pH -Werte keine absolute Bedeutung, da mit einer gegen wäßrige Pufferlösungen geeichten Glaselektrode gemessen wurde. Die Glaselektrode wurde in dest. Wasser aufbewahrt und kurz vor der Messung mit dem organischen Lösungsmittel abgespült. Das Potential stellt sich innerhalb von 2 h, häufig bereits nach wenigen Minuten, ein. S. auch K. Cruse, diese Ztschr. 65, 232 [1953]. Die Messungen dienten lediglich zur Kontrolle der Lösungen.

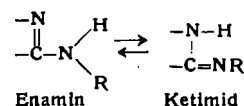
Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt die untersuchten Verbindungen und polarographischen Untersuchungsergebnisse. Bei Verbindungen, die u. U. in mehreren Formen auftreten könnten (z. B. Enamin-Ketimid-Tautomerie), sind sämtliche Strukturformeln angegeben.

II. Diskussion der Ergebnisse

Tautomerie

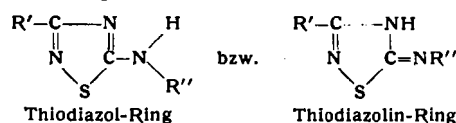
Wie Tabelle 1 zeigt, können die Verbindungen 1, 2, 3 und 12 formal in einem tautomeren Gleichgewicht (Ketimid-Enamin-Tautomerie) vorliegen. Sie enthalten die Gruppierung



Die Bezeichnung der tautomeren Formen ist in dem vorliegenden Fall nicht eindeutig. Wendet man die Betrachtung auf die C–N-Bindung im Heterocyclus an, so ist die Bezeichnung Enamin-Ketimid zu vertauschen. Hier und im folgenden richtet sich die Bezeichnung nach dem außerhalb des Ringes gebundenen N-Atom⁶⁾.

Auf Grund chemischer Reaktionen ist häufig nicht eindeutig auf das Vorhandensein der einen oder der anderen tautomeren Form zu schließen. So ergibt die Methylierung von Verb. 2 die Verb. 5. Damit ist aber nicht bewiesen, daß Verbindung 2 in der Ketimid-Form vorliegt. Die polarographische Untersuchung zeigt vielmehr, daß die Verb. 2 ein Enamin ist.

Es soll versucht werden, polarographisch Aufschluß über die Lage des tautomeren Gleichgewichtes zu erhalten. Aber weder die $>C=N$ -Doppelbindung des Heterocyclus beim Enamin, noch die $>C=NH$ -Doppelbindung der Imino-Gruppe beim Ketimid ist polarographisch reduzierbar. Nun ist die Tautomerie mit der Anordnung der Doppelbindung im Heterocyclus gekoppelt; bei den Verbindungen 1 und 2 nach folgendem Schema:



Mit der Enamin-Struktur ist der Thiodiazol-Ring und mit der Ketimid-Struktur der Thiodiazolin-Ring gekoppelt. Es wurde nun die polarographische Reduzierbarkeit des Thiodiazol-Ringes und des Thiodiazolin-Ringes geprüft. Dazu wurden Substanzen gewählt, in denen eine bestimmte Anordnung der Doppelbindungen festgelegt und keine Tautomerie möglich ist.

Der Thiodiazol-Ring liegt mit Sicherheit im 5-Dimethylamino-3-phenyl-thiodiazol (Verb. 4) und der Thiodiazolin-Ring im 5-Methylimino-3-phenyl-4-methyl-thiodiazolin (Verb. 6) und in den Verbindungen 5, 7, 8, 9 und 10 vor. Während das Thiodiazol-Derivat (aromatisch, Thiophen-ähnlich) in methylalkoholischer LiCl-Lösung nicht reduzierbar ist, werden die Thiodiazoline einheitlich bei $E_{1/2} = -1,60 \pm 0,02$ V reduziert. In der wäßrig-alkoholischen $N(CH_3)_4J$ -Lösung wird die Reduktion des Thiodiazol-Derivates bei $-2,16$ V unmittelbar vor dem Leitsalzanstieg angezeigt, während die Halbstufenpotentiale der Thiodiazoline bei $-1,75 \pm 0,01$ V liegen. Die Verbindungen 1, 2 und 3 werden in LiCl-Lösung nicht und in $N(CH_3)_4J$ -Lösung zwischen $-2,0$ und $-2,1$ V reduziert.

⁶⁾ Nach einem Vorschlag von J. Goerdeler bezeichnet man die hier vorliegende Tautomerie besser als Aminoazol-Iminoazolin-Tautomerie, da die bei der Ketimid-Enamin-Tautomerie vorliegende Gruppierung C–C–N bei den untersuchten Verbindungen nicht vorhanden ist.

Nr.	Formel	Halbstufenpotential a) LiCl-Lsg. b) N(CH ₃) ₄ J-Lsg.	Verhalten
1	$\begin{array}{cc} \text{CH}_3-\text{C}=\text{N} & \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{H} \text{ *)} \\ \parallel & \parallel \\ \text{N} & \text{N} \\ \backslash & \backslash \\ \text{S} & \text{S} \\ \parallel & \parallel \\ \text{C}=\text{NH}_2 & \text{C}=\text{NH} \end{array}$ <p>a) 5-Amino-3-methyl-1,2,4-thiodiazol b) 5-Imino-3-methyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	b) -2,06 V	0,1 m methylalkoh. LiCl-Lsg. keine Reduktion. N(CH ₃) ₄ J-Lsg. bei -2,06 V Stufe vor Leitsalzanstieg. Durch Wassergehalt d. N(CH ₃) ₄ J-Lsg. wird d. Reduktionspotential zu positiv. Werten verschoben
2	$\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N} & \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{H} \text{ *)} \\ \parallel & \parallel \\ \text{N} & \text{N} \\ \backslash & \backslash \\ \text{S} & \text{S} \\ \parallel & \parallel \\ \text{C}=\text{NH}_2 & \text{C}=\text{NH} \end{array}$ <p>a) 5-Amino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol b) 5-Imino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	b) -2,01 ₅ V	Keine Reduktion in LiCl-Lsg. Red.-Stufe bei -2,01 ₅ V in N(CH ₃) ₄ J-Lsg.
3	$\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N} & \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{H} \text{ *)} \\ \parallel & \parallel \\ \text{N} & \text{N} \\ \backslash & \backslash \\ \text{S} & \text{S} \\ \parallel & \parallel \\ \text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 & \text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>a) 5-Methylamino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol b) 5-Methylimino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	b) -2,06 ₅ V	Keine Reduktion in LiCl-Lsg. Red.-Stufe bei -2,06 ₅ V in N(CH ₃) ₄ J-Lsg.
4	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>5-Dimethylamino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol</p>	b) -2,16 ₅ V	Keine Reduktion in LiCl-Lsg. Red.-Stufe bei -2,16 ₅ V in N(CH ₃) ₄ J-Lsg.
5	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{N}-\text{H} \end{array}$ <p>5-Imino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	a) -1,60 V b) -1,75 V	
6	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>5-Methylimino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	a) -1,58 ₅ V b) -1,74 ₅ V	In N(CH ₃) ₄ J-Lsg. flache u. zu niedrige Stufe
7	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{NCl} \end{array}$ <p>5-Chlorimino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	a) -0,03 V -1,62 V b) -1,75 V	In N(CH ₃) ₄ J-Lsg. fällt 1. Stufe mit Anstieg des Reststromes zusammen. Höhe d. Stufe kleiner als 2. Stufe. Ursache: teilweise Reduktion d. N-Cl-Verb. zum Imin
8	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{NBr} \end{array}$ <p>5-Bromimino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	a) -0,03 V -1,62 ₅ V b) -1,75 ₅ V	S. Bemerk. bei 7. Reduktion an Gelbfärb. (Jod-Bild.) zu erkennen
9	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{NJ} \end{array}$ <p>5-Jodimino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	a) -0,16 ₅ V -1,60 V b) -1,74 V	Siehe Bemerk. bei 7 u. 8
10	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{N}-\text{SCN} \end{array}$ <p>5-Rhodanimino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	a) -0,55 ₅ V -1,60 V b) -1,74 ₅ V	Siehe Bemerk. bei 7 u. 8
11	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{N} \\ \backslash \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>5-Methylimino-2-methyl-3-phenyl-1,2,4-thiodiazolin</p>	a) -1,86 V	In N(CH ₃) ₄ J-Lsg. ist Reduktionspotential negativer. Reduktionsbeginn unmittelbar vor Leitsalzanstieg (-2,2 V)
12	$\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_4-\text{N} & \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{H} \text{ *)} \\ \parallel & \parallel \\ \text{S} & \text{S} \\ \parallel & \parallel \\ \text{C}=\text{NH}_2 & \text{C}=\text{NH} \end{array}$ <p>a) 2-Amino-benzthiazol b) 2-Imino-benzthiazolin</p>		In LiCl- und N(CH ₃) ₄ J-Lsg. nicht reduzierbar

*) Unterhalb der polarographischen Nachweisbarkeitsgrenze (<10⁻⁵ m).

Tabelle I

13		a) $-1,93_s$ V	
14		a) $-1,86$ V	
15		a) $-0,04$ V $-1,85$ V	
16		a) $-0,03$ V $-1,82$ V	
17		a) $-0,70$ V $-1,84_s$ V	In $N(CH_3)_4$ -Lsg. keine auswertbaren Kurven durch Zersetz.
18		a) $-1,32_s$ V $-1,91_s$ V b) $-1,12_s$ V $-1,87$ V	Maximum d. 1. Stufe in LiCl-Lsg. mit Kombetin gedämpft
19		a) $-0,29$ V $-1,27_s$ V $-1,95$ V b) 1. Stufe fällt mit anod. Anstieg bei Aufnahmebeginn zusammen 2. Stufe: $-1,18$ V 3. Stufe: $-1,92$ V	In warmem Methanol lösl. (Zersetzungsgefahr!). Vergleichsversuch in Methanol-Benzol-Gemisch, in dem Verbind. kalt lösl. ergab gleiche Kurve. In $N(CH_3)_4$ -Lsg. ist Löslichk. infolge Wassergehaltes gering. Stufenhöhe also gering.

Aus diesen Ergebnissen kann bei den Verbindungen 1, 2 und 3 eindeutig auf die Thiodiazol-Struktur und damit auf die Enamin-Form geschlossen werden.

Die Ketimid-Form müßte in LiCl-Lösung bei $E_{1/2} = -1,60$ V reduziert werden. Da bei diesem Potential eine Stufe nicht beobachtet wird, liegt die Konzentration der Ketimid-Form unterhalb der polarographischen Nachweisbarkeitsgrenze ($<10^{-5}$ m). — Würde bei $-1,60$ V eine Stufe beobachtet werden, so könnte hieraus noch nicht ohne weiteres auf die Konzentration der Ketimid-Form geschlossen werden, da auch bei polarographischen Untersuchungen von Verbindungen, die sich im Gleichgewicht befinden, mit einer Nachlieferung der reduzierbaren Form aus dem Gleichgewicht gerechnet werden muß. Erst eine Untersuchung der Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit bei einem Einzeltropfen ergibt die Möglichkeit zu entscheiden, ob es sich um die Reduktion der vorhandenen Form handelt (Grenzstrom diffusionsbedingt, $i_x = k_1 \cdot t^{1/2}$) oder ob die reduzierbare Form nachgeliefert wird (Grenzstrom kinetisch bedingt, $i_x = k_2 \cdot t^{1/2}$). Bei einer kinetisch bedingten Stufe ist es u. U. möglich, auf Grund der polarographischen Aufnahme die Geschwindigkeit der Nachlieferung zu berechnen⁷⁾.

Aus dem polarographischen Verhalten kann als Regel für diese Reihe abgeleitet werden: Wenn bei einer Verbindung formal oder auf Grund chemischer Reaktionen tautomere Formen diskutiert werden können, so liegt die Enamin-Form vor. Die Konzentration der Ketimid-Form liegt unterhalb der polarographischen Nachweisbarkeitsgrenze.

⁷⁾ S. z. B. K. H. Henke u. W. Hans, Z. Elektrochem. 57, 591, 595 [1953].

2-Aminobenzthiazol (Verb. 12) wurde analog den Thiodiazolen untersucht. Als Modellsustanzen dienten 3-Methylbenzthiazolonimid (Verb. 13) und die Verbindungen 14, 15, 16 und 17. Diese Verbindungen besitzen Benzthiazolonimid-Struktur. Tautomerie ist unmöglich. Die Halbstufenpotentiale liegen bei $-1,93_s$, $-1,86$, $-1,85$, $-1,82$ und $-1,84_s$ V. Wenn Verb. 12 als Benzthiazolonimid angenommen wird, so ist eine Reduktionsstufe bei $\sim -1,9$ V zu erwarten. Als Aminobenzthiazol wird Verb. 12 — entsprechend ihrem aromatischen Charakter (Thionaphthen-ähnlich) — bei wesentlich negativerem Potential reduziert. Tatsächlich wird weder in LiCl- noch in $N(CH_3)_4$ -Lösungen eine Stufe beobachtet. Hieraus ist zu schließen, daß die Enamin-Form vorliegt und die Ketimid-Form — wenn überhaupt vorhanden — unterhalb der polarographischen Nachweisbarkeitsgrenze liegt. Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Angaben von G. Costa⁸⁾, der bei spektrochemischen Untersuchungen des Aminobenzthiazols nur die Enamin-Form nachweisen konnte. Der Nachweis der Enamin-Form entspricht der bereits erwähnten Regel.

Andere tautomere Gleichgewichte

Wenn sich bei einem tautomeren Gleichgewicht beide Formen durch Aufnahme von Verbindungen, bei denen eine tautomere Form durch Substituenten festgelegt wor-

⁸⁾ Diskussionsbemerkung, Polarographische Tagung Bressanone 1953; Annali di Chimica 43, 585 [1953].

den ist, polarographisch unterscheiden lassen, so kann durch vergleichende Aufnahmen derjenigen Verbindungen, die beide Formen formal zulassen, eine Aussage über die Lage des tautomeren Gleichgewichtes gemacht werden.

Die genaue Analyse der Stromstärke-Zeit-Kurve eines Einzeltropfens ergibt die Möglichkeit, unter bestimmten Voraussetzungen die Nachlieferungsgeschwindigkeit einer Form in die andere zu bestimmen.

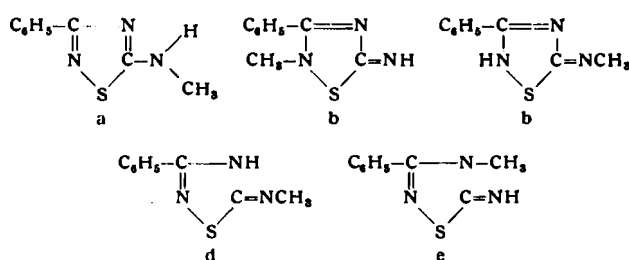
Strukturen

a) Amino-thiodiazol-Derivate

Wie bereits angegeben, ist die polarographische Reduzierbarkeit stark abhängig von der Zahl der Doppelbindungen im Kern und, wie noch gezeigt wird, auch von der Lage der Doppelbindungen. Hierdurch war es möglich, die Verbindungen 1, 2 und 3 als Thiodiazol-Derivate festzulegen. Die Beziehungen zwischen Halbstufenpotential und Konstitution gehen am besten aus Bild 1 hervor, in dem Konstitution und Halbstufenpotential der Verbindungen 1 bis 11 dargestellt sind.

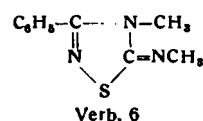
Methylierungsreaktionen und polarographische Untersuchung

α) Methylierung von 5-Amino-3-phenyl-thiodiazol (Verb. 2). Bei der Methylierung können fünf Methyl-Derivate entstehen:



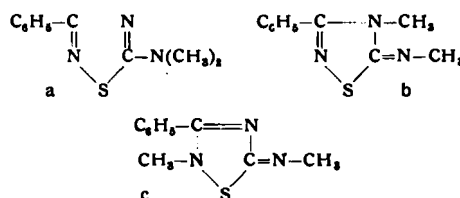
Experimentell wird jedoch nur eine Verbindung erhalten, die in LiCl-Lösung bei $-1,60$ V und in $N(CH_3)_4$ -Lösung bei $-1,75$ V reduziert wird. Die Verbindung a ist in LiCl-Lösung nicht reduzierbar, während das Halbstufenpotential von b und c bei $-1,86$ V (siehe unten) liegen würde. Es bleiben die Formen d und e, die beide dem gemessenen Wert $-1,60$ V bzw. $-1,75$ V entsprechen. Von diesen scheidet jedoch nach der aufgestellten Regel d aus, so daß Formel e (Verb. 5) die Struktur der Verbindung wiedergibt; dies befindet sich in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der chemischen Abbaureaktion nach J. Goerdeler und A. Huppertz.

β) Methylierung von 5-Imino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin (Verb. 5). Bei der Methylierung ist nur eine Verbindung möglich:



Dies wird durch die polarographische Aufnahme ($E_{1/2} = -1,58$ V in LiCl-Lösung) bestätigt.

γ) Methylierung von 5-Methylamino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol (Verb. 3). Bei der Methylierung sind zu erwarten:



Mit CH_3J werden jedoch nur zwei Verbindungen erhalten, von denen (in LiCl-Lösung) die eine bei $-1,58$ V, die andere bei $-1,86$ V reduziert wird. Aus der Lage des Halbstufenpotentials geht eindeutig hervor, daß die erste Verbindung die Struktur b (Verb. 6) besitzt. Das Halbstufenpotential der zweiten Verbindung läßt den Schluß auf die Struktur c (Verb. 11) zu, da eine Verbindung der Struktur a (Verb. 4) polarographisch in LiCl-Lösung nicht reduziert wird.

Einfluß der Substituenten auf das Reduktionspotential des Thiodiazol-Ringes

Aus Tabelle 1 und Bild 1 ist der Substituenteneinfluß auf die Reduzierbarkeit des Thiodiazol-Ringes ersichtlich. Beim Ersatz der CH_3 -Gruppe in Verb. 1 durch die negativere Phenyl-Gruppe (Verb. 2) wird das Halbstufenpotential positiver. Beim Übergang von Verb. 2 zu den Verbindungen 3 und 4, in denen sich die positiveren Gruppen $-NHCH_3$ und $-N(CH_3)_2$ befinden, verschiebt sich das Halbstufenpotential zu negativeren Werten. Diese Ergebnisse

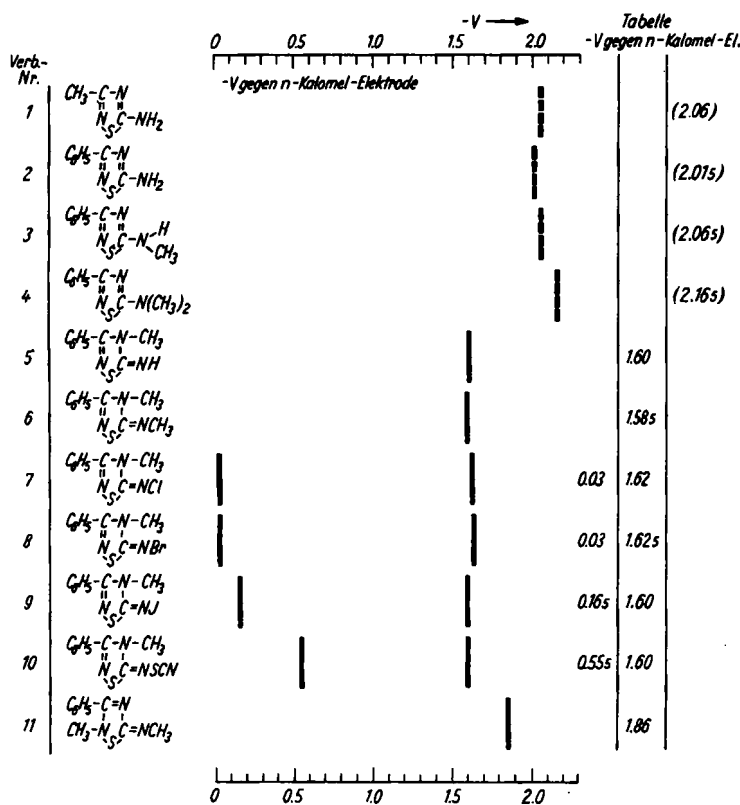
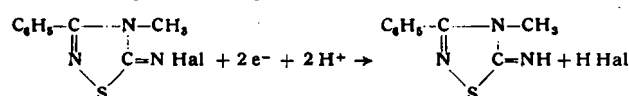


Bild 1

$E_{1/2}$ -Werte von Amino-thiodiazol-Derivaten in methylalkoholischer 0,1 m LiCl-Lösung. Gestrichelte Potentiale sind in 0,1 m $N(CH_3)_4$ -Lösung (60proz. Methanol) gemessen worden. Nach den Werten von Tabelle 1

5-Chlorimino-3-phenyl-4-methyl-1,2,4-thiodiazolin (Verb. 7) wird in zwei Stufen ($E_{1/2} = -0,03$ und $-1,62$ V in LiCl-Lösung) reduziert. Die Zuordnung der 1. Stufe erfolgt nach Ersatz des Cl durch Br, J und SCN. Bei diesem Austausch verschiebt sich die erste Stufe zu negativeren Werten, während die zweite Stufe ihre Lage bei $-1,60 \pm 0,02$ V beibehält. Hieraus folgt, daß die erste Stufe der Reduktion der N-Halogen-Bindung entspricht:



Die zweite Stufe entspricht der Reduktion des Heterocyclus. Bei der Reduktion der Verbindungen 5 und 6 wird erwartungsgemäß die erste Stufe nicht beobachtet.

befinden sich in Übereinstimmung mit der Elektronegativitätsregel von M. Shikata und J. Tachi⁹⁾.

b) Amino-benzthiazol-Derivate

Es war zu entscheiden, ob die beiden Verbindungen 18 und 19 offene N-SCN-Gruppen enthalten oder ob sich diese Gruppen zu einem heterocyclischen Fünfring umgelagert haben. Die Entscheidung war allein auf Grund der

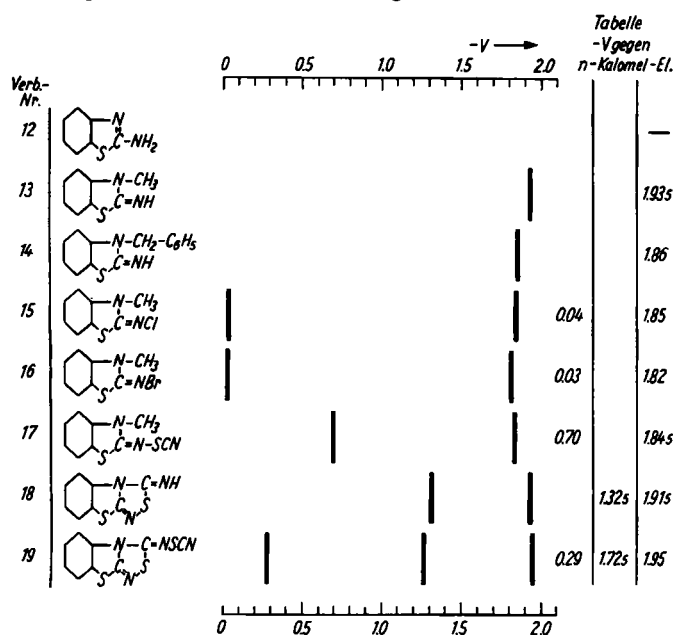


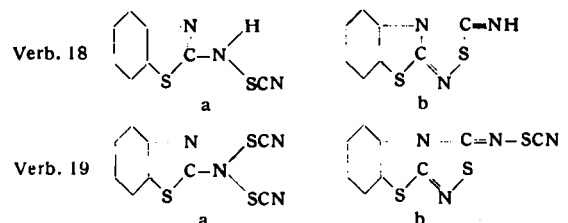
Bild 2
 $E_{1/2}$ -Werte von Amino-benzthiazol-Derivaten. Nach den Werten von Tabelle 1

⁹⁾ M. Shikata u. J. Tachi, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 10, 368 [1938]. Vgl. auch die Angaben von M. v. Stackelberg in: „Elektrochemische Potentiale organischer Stoffe“ in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band III, Teil 2. Besonders sei auf die Zusammenfassung des gleichen Verfassers „Polarographie organischer Stoffe“, Abschnitt „Einfluß von Substituenten“ hingewiesen¹⁾.

polarographischen Aufnahme der beiden Substanzen nicht möglich. Es mußten zunächst einfacher gebaute Vergleichssubstanzen polarographisch untersucht werden. Siehe Bild 2.

2-Amino-benzthiazol (Verb. 12) wird nicht reduziert. Wird jedoch durch einen Substituenten am 3-N-Atom die Imin-Form festgelegt, wie es bei den Verbindungen 13 bis 17 der Fall ist, so wird eine Stufe bei $E_{1/2} = -1,88 \pm 0,06$ V beobachtet. Vor diesen Stufen liegen die Reduktionsstufen der N-Cl-, N-Br- und N-SCN-Bindungen. (Vgl. auch Bild 1.)

Betrachtet man nun die Reduktion von 18 und 19 unter Annahme folgender Strukturen:



so kann man die bei den Verbindungen zu erwartenden Halbstufenpotentiale voraussagen. 18a muß in einer Stufe und 19a in zwei Stufen zum Amino-benzthiazol reduziert werden. Bei den cyclischen Verbindungen werden nach der Reduktion von $=N-SCN$ in Verb. 19b und des Thio-diazolin-Ringes in beiden Verbindungen 18b und 19b Derivate des Benzthiazolonimids entstehen, die in einer weiteren Stufe bei $\sim -1,9$ V reduziert werden.

Tatsächlich werden die für die Verbindungen 18b und 19b zu erwartenden Halbstufenpotentiale gemessen. Damit ergibt sich auf Grund der polarographischen Messungen die cyclische Struktur.

Wir danken Dozent Dr. J. Goerdeler, Chemisches Institut der Universität Bonn, für die Überlassung der untersuchten Verbindungen und für seine wertvollen Diskussionsbeiträge zur vorliegenden Arbeit.

Eingeg. am 7. April 1955 [A 655]

Zuschriften

Reduktion des Titanetrachlorids zu Titan

Von SHIGETO YAMAGUCHI

Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo, Japan

Nach thermodynamischen Betrachtungen von Münster und Ruppert, findet die Reduktion des Titanetrachlorids zu Titan schon bei tieferen Temperaturen statt^{*)}. Wie wir fanden, läßt sich dies experimentell demonstrieren.

Etwa 10 g Natrium werden in ein etwa 105 °C warmes Bad aus gesättigten und bei der Temperatur beständigen Kohlenwasserstoffen eingetaucht. Injiziert man nun 3 cm³ Titanetrachlorid aus einer Glasspritze in den geschmolzenen Natrium-Tropfen, so scheidet sich schwarzes Titan-Pulver sofort auf der Oberfläche des Natrium-Tropfens ab. Das schwarze Titan-Pulver ist an der Luft pyrophor, wie es für frisches Titanpulver charakteristisch ist. Im Wasser verwandelt es sich bei Zimmertemperatur langsam in ein weißes Pulver, das nach Elektronenbeugungsaufnahmen Anatas darstellt.

Eingegangen am 11. Oktober 1955 [Z 260]

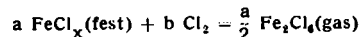
Niobtrichlorid, eine Verbindung mit großer Phasenbreite¹⁾

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Kristallisierte Halogenide galten bis vor kurzem ohne Ausnahme als mit großer Genauigkeit nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt. Inzwischen konnte jedoch nachgewiesen werden, daß das Eisen(III)-chlorid bei 290 °C zwi-

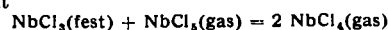
sehen $FeCl_{3,0000}$ und $FeCl_{3,9975}$ homogen ist²⁾ und daß das Verhältnis Cl/Fe in der festen Trichlorid-Phase in der erwarteten Weise von der Zusammensetzung der Gasphase abhängt. Die Trichloridphase $FeCl_x$ wurde bei diesen Experimenten mit Hilfe einer chemischen Transportreaktion³⁾



als Gleichgewichtsbodenkörper aus der Gasphase abgeschieden.

Die Anwendung des gleichen Prinzips bei der Untersuchung des Niobtrichlorids ergab, daß diese Verbindung eine auffallend große Phasenbreite besitzt.

Niobtrichlorid hat bei 300–400 °C keinen meßbaren Sättigungsdruck. Auch ist die Beweglichkeit der Gitterbausteine bei diesen Temperaturen so gering, daß durch einfache Temperung der Gleichgewichtsbodenkörper nicht erhalten werden kann. Der Bodenkörper kann jedoch über die Gasphase transportiert und so mit ihr ins Gleichgewicht gesetzt werden, wenn man das Reaktionsgleichgewicht



benutzt. Mit Berücksichtigung der Phasenbreite lautet die Reaktionsgleichung genauer



Auf diese Weise wurde $NbCl_x$ bei 355 °C als Gleichgewichtsbodenkörper neben verschiedenen $NbCl_5$ -Drucken gewonnen. Zur Kennzeichnung von $NbCl_x$ wurde der Gehalt an Nb und Cl und ferner die Oxydationszahl bestimmt. Die analytische Zusammensetzung der $NbCl_x$ -Phase mit ihrer Abhängigkeit vom $NbCl_5$ -

²⁾ H. Schäfer u. L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem. 272, 265 [1953].

³⁾ Über chemische Transportreaktionen vgl. H. Schäfer, diese Ztschr. 67, 525 [1955]; Vortragsreferat.