

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

THIOOXALSÄURE-2-AMID-1-HYDRAZID-2-HYDRAZON: EINE NEUE ZWITTERIONISCHE VERBINDUNG

Heinz Dehne^a; Anke Scheunemann^a; Manfred Michalik^b; Helmut Hartung^c; Frank Heinemann^c; Hans Ulrich Kibbel^d

^a Fachbereich Chemie der Universität Rostock, Rostock, Germany ^b Institut für organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e. V., Rostock, Germany ^c Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, Germany ^d Weiterbildungsgesellschaft an der Universität Rostock e. V., Rostock, Germany

To cite this Article Dehne, Heinz , Scheunemann, Anke , Michalik, Manfred , Hartung, Helmut , Heinemann, Frank and Kibbel, Hans Ulrich(1994) 'THIOOXALSÄURE-2-AMID-1-HYDRAZID-2-HYDRAZON: EINE NEUE ZWITTERIONISCHE VERBINDUNG', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 86: 1, 177 — 179

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408018401

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408018401>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

THIOOXALSÄURE-2-AMID-1-HYDRAZID-2-HYDRAZON: EINE NEUE ZWITTERIONISCHE VERBINDUNG

HEINZ DEHNE,*† ANKE SCHEUNEMANN,† MANFRED MICHALIK,‡
HELMUT HARTUNG,§ FRANK HEINEMANN§
und HANS ULRICH KIBBEL||

†*Fachbereich Chemie der Universität Rostock, Buchbinderstr. 9, D-18051 Rostock*; ‡*Institut für organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e. V., Buchbinderstr. 5/6, D-18055 Rostock*; §*Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mühlporfte 1, D-06108 Halle*; ||*Weiterbildungsgesellschaft an der Universität Rostock e. V., Albert-Einstein-Str. 29a, D-18059 Rostock, Germany*

(Received November 3, 1993; in final form December 3, 1993)

The reaction of sodium cyanodithioformate ($\text{NaSC(S)CN} \cdot 3\text{DMF}$) with hydrazine hydrate gives thiooxalic acid 2-amide-1-hydrazide-2-hydrazone in good yields. Spectroscopic data, X-ray analysis, and the chemical behaviour prove the zwitterionic structure of this compound.

Key words: Hydrazinolysis of cyanodithioformate; thiooxalic acid 2-amide-1-hydrazide-2-hydrazone; thiooxalic acid hydrazide amide hydrazone; X-ray analysis, NMR data.

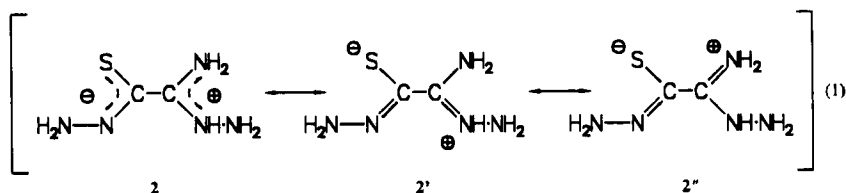
EINFÜHRUNG

Natrium-cyandithioformiat ($\text{NaSC(S)CN} \cdot 3\text{DMF}$) **1** ist einer großen Zahl oftmals überraschender Reaktionen zugänglich.^{1,2} So führen Umsetzungen von **1** mit Hydrazinen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen² zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Bei der Hydrazinolysen von **1** mit 100% igem Hydrazinhydrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurde statt des erwarteten Cyanthioformhydrazids das Thiocarbohydrazid erhalten.³ In iso-Butanol bildet sich bei Einwirkung von 50% igem Hydrazinhydrat auf **1** das mit 1 mol Wasser kristallisierende Natrium-cyanhydrazonothioformiat ($\text{NaSC(CN)NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).⁴ Ohne Lösungsmittel reagiert 50% iges Hydrazinhydrat mit **1** zu einer Verbindung der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5\text{S}$, die zunächst als "Monothiooxalsäure-hydrazidhydrazon-amid" (Oxalsäurethioamidhydrazidin²) beschrieben wurde.⁵ Neuere Ergebnisse zur Chemie und molekülspektroskopische Daten der Substanz standen aber nicht mit dieser Strukturvorstellung in Übereinstimmung, sondern deuteten daraufhin, daß die Verbindung als das tautomere Thiooxalsäurehydrazid-amidrazon beschrieben werden muß.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Eine röntgenographische Kristallstrukturbestimmung bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme und erbrachte den überraschenden Befund, daß die Substanz in festem

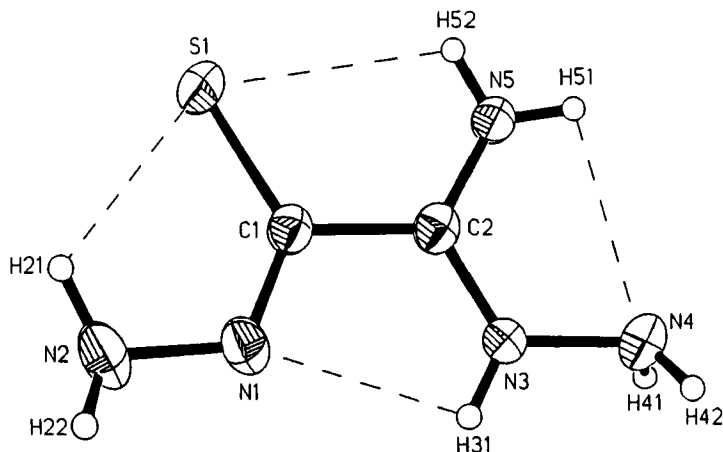
Zustand das Zwitterion **2** (Amidrazonium-hydrazonothiooxalat) bildet.⁶ Die Abschätzung des Gewichts der sinnvoll erscheinenden Grenzstrukturformeln (HOSE-Modell von Krygowski⁷) zeigte, daß **2** durch die Grenzstrukturformeln **2'** und **2''** am besten beschreibbar ist (Gleichung 1).



Verbindung **2** besitzt eine nahezu planare Struktur, die durch Wasserstoffbrückenbindungen, begünstigt durch den zwitterionischen Charakter des Moleküls, stabilisiert wird (Abbildung 1).

Der Verlauf von Reaktionen von **2**, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ist unter Berücksichtigung der Dipolarität von **2** widerspruchsfrei erklärbar.

¹H-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Messungen in DMSO-d₆ zeigen, daß **2** in Lösung nur in einer tautomeren Form vorliegt, für die auch die für den festen Zustand nachgewiesene Struktur angenommen werden muß.



S1 - C1	1,730(2)	N3 - N4	1,408(3)
N1 - C1	1,292(3)	N5 - C2	1,304(3)
N1 - N2	1,370(3)	C1 - C2	1,488(3)
N3 - C2	1,229(3)		

C1 - N1 - N2	116,1(2)	C2 - C1 - S1	120,0(2)
C2 - N3 - N4	120,6(2)	N3 - C2 - N5	121,2(2)
N1 - C1 - C2	112,6(2)	N3 - C2 - C1	119,0(2)
N1 - C1 - S1	127,3(2)	N5 - C2 - C1	119,8(2)

ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **2** mit Wasserstoffbrückenbindungen. Bindungslängen (Å) und -winkel (°).

Im ^{13}C -Spektrum erscheinen zwei Signale bei $\delta = 159,5$ ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}$) und $143,4$ ($\text{S}-\text{C}=\text{N}$). Es fehlt ein für die $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe charakteristisches Signal.⁸ Das ^1H -NMR-Spektrum ergab drei NH_2 -Signale bei $\delta = 7,98$, $6,90$ und $4,95$ sowie ein NH -Signal bei $\delta = 9,68$. Im ^{15}N -Spektrum wurden fünf Signale erhalten bei $\delta = -52,1$, $-252,6$, $-255,9$, $-287,2$ und $-316,7$. Das Tieffeldsignal bei $\delta = -52,1$ ist charakteristisch für das sp^2 -N-Atom in Iminen und in Hydrazonen⁹ und beweist damit das Vorliegen der $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{S}^-)$ -Gruppe, während die Hochfeldsignale bei $\delta = -316,7$ der NH_2 -Gruppe der Hydrazinstruktur ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-$)¹⁰ bzw. bei $\delta = -287,2$ der Enamino-Gruppe ($=\text{C}-\text{NH}_2$)¹¹ zuzuordnen wären. Eine eindeutige Zuordnung aller Signale in den NMR-Spektren von **2** soll durch weitere Messungen an einer ^{15}N -markierten Verbindung erreicht werden.

EXPERIMENTELLES

Der Schmelzpunkt wurde mit einem Mikroheiztisch nach Boetius (VEB Carl Zeiss Jena, DDR) bestimmt. Die Aufnahme des IR-Spektrums erfolgte mit einem Nicolet 205 FT-IR-Spektrometer, die des Massenspektrums mit dem AMD 402-3 der Firma AMD Intectra GmbH.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Bruker ARX300 aufgenommen (^1H : 300,13 MHz, ^{13}C : 75,48 MHz, ^{15}N : 30,42 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS bzw. CH_3NO_2 bezogen.

Die Aufnahme des ^{15}N -Spektrums erfolgte an einer gesättigten $\text{DMSO}-d_6$ -Lösung der Substanz **2** (natürliche ^{15}N -Häufigkeit) mit der "invers gated decoupling"-Technik¹² (32 K, 30 μs , 30 s, 2000 scans).

Darstellung von 2. Zu 34,4 g (0,1 mol) Natrium-cyandithioformiat ($\text{NaSC}(\text{S})\text{CN} \cdot 3\text{DMF}$) **1** werden 14 ml 50% iges Hydrazinhydrat (0,144 mol) gegeben. Dabei löst sich **1** unter H_2S -Entwicklung auf. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden auf $5-10^\circ\text{C}$ gekühlt und danach nochmals mit 14 ml 50% igem Hydrazinhydrat (0,144 mol) versetzt. Nach weiteren drei Tagen bei $5-10^\circ\text{C}$ wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und nachfolgend mit Methanol gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp.: 150°C (Zers.); Ausbeute: 50%.

IR (KBr): $\nu = 3347, 3312, 3252, 3202$ (NH, NH_2), 1708, 1683, 1614 ($\text{C}=\text{N}$), 1493, 1317 (Thioamid), 1067 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$); MS (70 eV): $m/z = 133$ (M^+ , 100), 116 (38), 104 (8), 86 (10), 74 (18), 73 (14), 58 (32).

$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5\text{S}$ (133,19) Ber.: C 18,02 H 5,25 N 52,56 S 24,02

Gef.: C 18,20 H 5,31 N 52,59 S 24,16

LITERATUR

1. H. U. Kibbel und P. Hansen, *Z. Chem.*, **21**, 121 (1981).
2. W. Thiel und R. Mayer, *Sulfur Reports*, **8**, 1 (1988).
3. G. Bähr, G. Schleitzer und H. Bieling, *Chem. Techn.*, **8**, 597 (1956).
4. H. U. Kibbel und T. Tesch, *Z. anorg. allg. Chem.*, **476**, 33 (1981).
5. H. U. Kibbel und J. Schröder, DD 233 562 (1984/1986); C.A. **105**, 133362c (1986).
6. Die Publikation zu den Ergebnissen der röntgenographischen Kristallstrukturbestimmung für *Acta Cryst. C* ist eingereicht.
7. T. M. Krygowski, R. Anulewicz und J. Kruszewski, *Acta Cryst.*, **B 39**, 732 (1983).
8. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, "13C-NMR-Spektroskopie," (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1984), S. 189.
9. P. W. Westerman, R. E. Botto und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **43**, 2590 (1978).
10. R. L. Lichter und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4904 (1972).
11. W. Schwotzer und W. v. Philipsborn, *Helv. Chim. Acta.*, **60**, 1501 (1977).
12. S. Berger, S. Braun und H.-O. Kalinowski, "NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen," (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1992), Band 1 und 2.