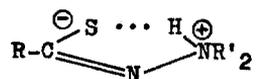


Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0,05 Mol Hydrazon werden in 50 ml CHCl_3 auf -55 - -60° gekühlt und unter Rühren mit 8 g (0,05 Mol) Brom in 25 ml CHCl_3 , danach mit 11 g (0,11 Mol) Triäthylamin in 25 ml CHCl_3 versetzt. Nach beendeter Zugabe wird eine halbe Stunde weiter gerührt und dann eine durch Einleiten von H_2S in Triäthylamin/ CHCl_3 bereitete Lösung von Triäthylammoniumhydrogensulfid, einer Hydrogensulfidmenge von 0,11 Mol entsprechend, zutropft. Nach beendeter Zugabe und Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung 2mal mit Wasser gewaschen, die Waschwässer einmal mit CHCl_3 extrahiert, die CHCl_3 -Phasen vereinigt, getrocknet und eingeengt. Die Thiohydrazide fallen spontan oder auf Zugabe von Petroläther aus.

Alle dargestellten Thiohydrazide liegen in der Betainform (4) vor:



Dies geht aus dem Fehlen einer Bande der freien N-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum sowie besonders aus den H-NMR-Spektren hervor. Bei den Verbindungen 2a - c tritt infolge der Kopplung mit dem N-H-Proton eine Aufspaltung der Methylprotonensignale (Kopplungskonstante 5 - 6 Hz) auf. Die Aufspaltung verschwindet in protischem Milieu infolge Austausch des N-H-Protons mit dem Lösungsmittel, sowie bei der Deuterierung.

Literatur

1. F.L. Scott, F.A. Groeger und A.F. Hagarty, Tetrahedron Letters 1968, 2463
2. A.F. Hagarty und F.L. Scott, J. Org. Chem. 33, 753 (1968)
3. K.A. Jensen, H.R. Baccaro, O. Buchardt, G.E. Olsen, C. Pedersen und J. Toft, Acta Chem. Scand. 15, 1109 (1961)
4. W. Walter und K.-J. Reubke, Angew. Chem. 79, 381 (1967)