
Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

*Effect of Solvents on the Spectra of 1,5-Disubstituted 2,4-Dithiobiurets**

Summary

The ultraviolet absorption of several 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets was examined in a series of solvents covering a wide range of polarity. Transition energies were plotted against Z -values³. A linear relationship was observed between the transition energy (E_T) and Z -value for $n \rightarrow \pi^*$ transition. These transitions are identified as the charge-transfer (c.t.) transition.

Introduction

Dithiobiuret has been used as insecticide, plasticizer, rubber accelerator and intermediate for the production

of thermoplastic and water-repellent resins¹. It has been used as qualitative and quantitative analytical reagent. The cuprous complex has been proposed as fungicide. Some copper and nickel complexes have been prepared from aqueous solutions, their visible-reflectance and infrared spectra and magnetic properties have been studied². An infrared spectral assignment has been proposed for the silver dithiobiuret complex³. Practically

* Received May 11, 1971.

¹ R. L. SPERRY, U.S. Patent, 2,371,112; *Chem. Abstr.* 39 (1945) 3556.

² G. A. MELSON, *Proc. IXth I. C. C. C.* 234 (1966).

³ W. I. STEPHEN and A. TOWNSEND, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 166.

Table I. Spectral Data on DP and DPT

Solvent	Z-value	Dielectric constant	DP			DPT		
			λ_{\max} (Å)	ϵ_{\max}	f	λ_{\max} (Å)	ϵ_{\max}	f
Dioxane (Diox)	—	2.21	2940	22 536	1.3517	2870	22 248	1.0308
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	—	2.22	2980	21 487	0.6851	2950	21 665	0.7394
Chloroform (CHCl ₃)	63.2	4.64	2970	20 972	1.0305	2940	21 078	0.7293
Dichloromethane (DCM)	64.2	9.08	2980	21 903	1.0011	2950	21 229	0.8437
Pyridine (Py)	64.0	12.3	3040	21 887	0.3309	3050	18 965	0.2560
1-Butanol (1-BuOH)	77.7	17.1	2920	25 526	1.2743	2880	25 490	0.9690
1-Propanol (1-PrOH)	78.3	20.1	2910	25 411	1.4930	2870	24 955	1.3860
Ethanol (EtOH)	79.6	24.3	2890	25 190	1.1496	2850	24 905	1.0661
Methanol (MeOH)	83.6	32.6	2870	24 741	1.2628	2840	23 490	1.0146
Acetonitrile (An)	71.3	36.2	2900	23 335	1.1822	2870	23 770	0.9601
Dimethylformamide (DMF)	68.5	37.0	2850	29 678	1.3397	2850	27 507	1.1556
Dimethylsulphoxide (DMSO)	71.1	46.6	2960	27 641	1.4269	2910	22 401	1.1080
Formamide (FA)	83.3	109.5	2780	21 479	0.7285	2800	21 131	0.5659

no work has been done on 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets except their synthesis, as revealed from the available literature. Several 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets have been prepared by DIXIT's method⁴.

For most chemical processes and for spectroscopic transition, the properties of the solvent group immediately around the species of concern, controls the course of events. A more general empirical parameter was given by KOSOWER^{5,6} with the discovery that the charge transfer absorption band of 1-ethyl 4-carbomethoxy pyridinium iodide was extremely sensitive to the solvent. The transition energy corresponding to the absorption band was defined as the Z-value for the solvent in which it was measured.

The purpose of the present paper is to study the effect of solvents of different solvent polarities on the electronic transitions of some 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets. These compounds have been found to exhibit $n \rightarrow \pi^*$ transitions in the ultraviolet region. It is observed that Z-values are useful in the analysis of the results.

Experimental

Chemicals

All the solvents used were of either B. D. H. 'AnalaR' quality or E. Merck 'G. R.' quality. Freshly distilled solvents⁷ were used in all the experiments and the solutions were prepared immediately before use.

Spectral measurements

The absorbance measurements were made at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ with a UV-Vis 139 Perkin-Elmer spectrophotometer using 0.5 cm matched quartz cells. The absorption maxima were measured carefully in the usual way.

⁴ S. N. DIXIT, *J. Ind. Chem. Soc.* 407 (1962).

⁵ E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253.

⁶ E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3261.

⁷ A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUR, J. A. RIDDICK and E. E. TOOPS jr., *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. VII, Interscience, New York 1955.

⁸ C. N. R. RAO, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy—Chemical Applications*, second edition, Butterworth, London 1967, p. 14–5.

The oscillator strength (f) was calculated from the following relation:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon \, d\nu,$$

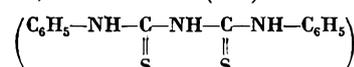
$$\text{utilising } \lambda_{\max} \Delta\bar{\nu} = \int \epsilon \, d\nu,$$

where $\Delta\bar{\nu}$ is the wave number of the half band width. Transition energy (E_T) was calculated from the relation

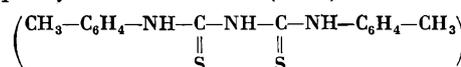
$$E_T (\text{kcal/mole}) = 2.859 \times 10^5 \times \frac{1}{\lambda_{\max} (\text{in } \text{Å})}.$$

The spectra of

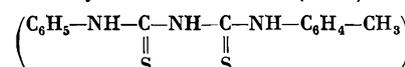
1,5-diphenyl 2,4-dithiobiuret (DP)



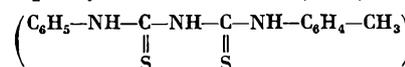
1,5-di-*p*-tolyl 2,4-dithiobiuret (DPT)



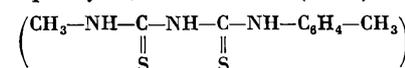
1-Phenyl 5-*o*-tolyl 2,4-dithiobiuret (POT)



1-Phenyl 5-*p*-tolyl 2,4-dithiobiuret (PPT)



1-Methyl-5-*p*-tolyl 2,4-dithiobiuret (MPT)



were measured in a series of solvents, varying in polarity from chloroform (Z 63.2) to methanol (Z 83.6). The results are summarized in tables I and II. The transition energies in different solvents are plotted against Z-values (cf. fig. 1 to 3).

Discussion

The electronic transitions of low intensities and low f -values are classified as $n \rightarrow \pi^*$ transitions (i.e. around 280 nm and above)⁸.

Table II. Spectral Data on POT, PPT and MPT

Solvent	POT			PPT			MPT		
	λ_{\max} (Å)	ϵ_{\max}	f	λ_{\max} (Å)	ϵ_{\max}	f	λ_{\max} (Å)	ϵ_{\max}	f
Diox	2930	16 682	0.5873	2850	18 769	0.7994	2860	18 400	0.5326
CCl ₄	2990	16 608	0.3408	2970	18 238	0.4844	2930	20 070	0.5635
CHCl ₃	2960	16 237	0.5294	2950	18 019	0.7104	2910	23 610	0.7446
DCM	2960	16 898	0.6205	2950	19 062	0.9607	2890	22 100	0.4774
Py	3030	13 751	0.1188	3040	17 371	0.2461	3030	21 790	0.2165
1-BuOH	2920	18 579	0.6926	2900	22 362	0.9274	2850	23 100	0.8682
1-PrOH	2910	18 279	0.8213	2890	22 274	0.7812	2840	24 050	0.7793
EtOH	2900	17 984	0.7447	2880	21 529	1.3200	2830	22 600	0.9471
MeOH	2870	17 194	0.7078	2870	21 266	0.8360	2820	16 320	0.4937
An	2900	18 742	0.6314	2870	20 521	0.8271	2830	21 300	1.1230
DMF	2820	21 454	0.7414	2850	24 887	0.9679	2790	22 510	0.4084
DMSO	2940	18 626	0.7724	2940	23 751	1.1082	2910	18 230	0.8034
FA	2770	16 497	0.3815	2800	15 826	0.2018	2770	17 320	0.3741

On examining (fig. 1 to 3), it is revealed that except for dimethylformamide (DMF), formamide (FA), pyridine (Py), acetonitrile (An) and dimethyl sulphoxide (DMSO), the E_T and Z -values⁹ follow a linear relationship. The marked deviation in the transition energies of DMSO, DMF, FA, Py and An indicates a specific solute-solvent interaction.

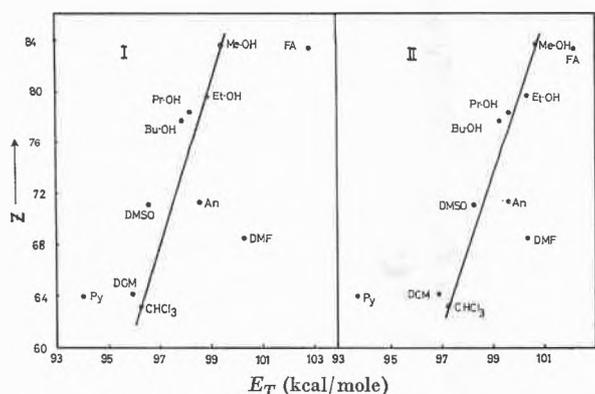


Fig. 1. Left half I. Transition energies for $n \rightarrow \pi^*$ transition of POT versus Z ; right half II, transition energies for $n \rightarrow \pi^*$ transition of PPT versus Z

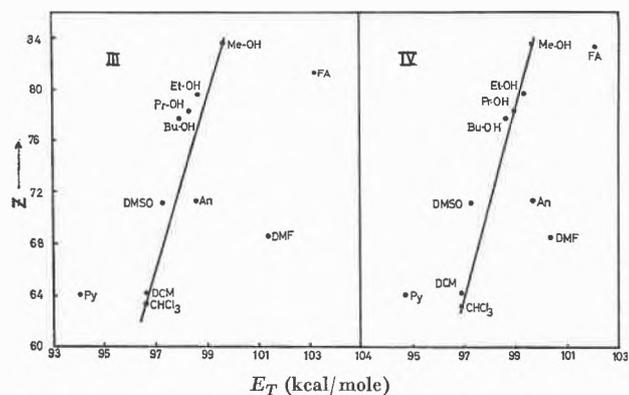


Fig. 2. Left half III. Transition energies for $n \rightarrow \pi^*$ transition of POT versus Z ; right half IV, transition energies for $n \rightarrow \pi^*$ transition of PPT versus Z

⁹ E.M. KOSOWER, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York 1968, p. 270-1.

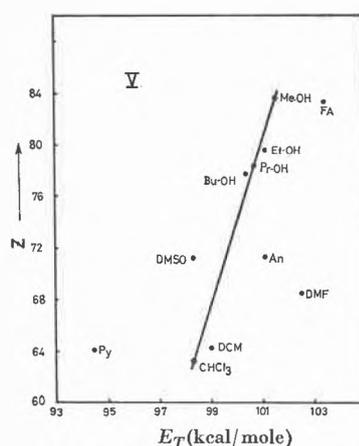


Fig. 3. Transition energies for $n \rightarrow \pi^*$ transition for MPT versus Z

Solute-effect on $n \rightarrow \pi^*$ transitions

Inspection of the data (cf. Tables I and II) indicates that changing the solvent from chloroform (Z 63.2) to methanol (Z 83.6): $n \rightarrow \pi^*$ transitions exhibits a 'blue shift'.

The difference in transition energies for the solvents chloroform (CHCl₃) and methanol (MeOH) can be directly derived from experimental data. This quantity

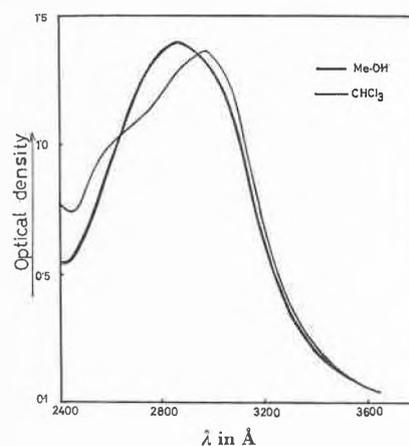
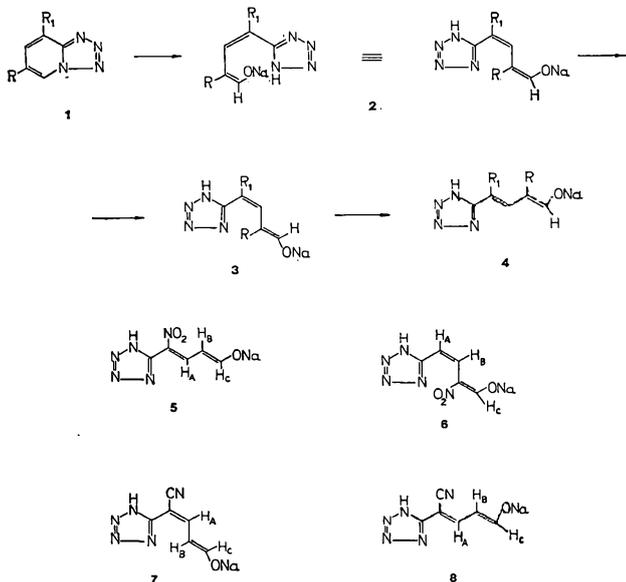


Fig. 4. Spectra of DP (—) in chloroform and (---) in methanol

tronlauge oder in anderen Basen (z. B. Alkoholate, Morpholin usw.), wobei eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion auf eine grundlegende Veränderung des bizyklischen Systems hindeutete. Wir konnten die Natriumsalze der entstandenen Dienole isolieren und den Reaktionsverlauf wie folgt erklären. Die zugefügte Base bewirkt zuerst Aufspaltung des Sechsrings (2), worauf eine *cis-trans*-Isomerisierung entweder an einer (3) oder an den beiden exozyklischen Doppelbindungen (4) stattfindet. Im Falle des 8-Nitrotetrazolo(1,5-b)-



pyridins erfolgt die Isomerisierung an beiden Doppelbindungen nach erfolgter Aufspaltung schon bei Raumtemperatur (5), während die 6-Nitro-Isomere unter diesen Bedingungen nicht isomerisiert (6). Die 8-Cyano-Verbindung befindet sich nach Ringöffnung bei Raumtemperatur in der *cis-trans*-Form (7), unter dem Einfluß der Wärme (60°) bei der Isolierung des Natriumsalzes findet aber teilweise Isomerisierung zu (8) statt, so daß die isolierte Verbindung ein Gemisch von *trans-trans*(8)- und *cis-trans*(7)-Isomeren (4 : 1) darstellt. Bei weiterem Erhitzen auf 80° wird vollständig zur *trans-trans*-Verbindung isomerisiert. Die Zuordnung

Tabelle 1

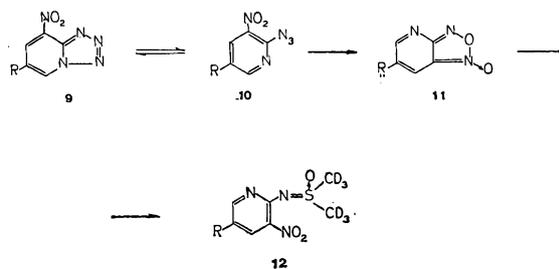
Verbindung	Chemische Verschiebung (τ)			Kopplungskonstanten	
	H _A	H _B	H _C	J _{AB}	J _{BC}
5	0,15 (d)	4,35 (dd)	1,77 (d)	8,5	15
6	3,30 (d)	3,62 (dd)	0,25 (d)	10,5	0,6
7	1,66 (d)	3,55 (dd)	2,65 (d)	9,7	13
8	1,60 (d)	4,30 (dd)	2,10 (d)	10	13

d = Dublett; dd = Dublett des Dubletts.

der Struktur zu den Verbindungen 5 bis 8 erfolgt aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Tabelle 1).

Die untersuchten Tetrazolo(1,5-b)pyridine sind potentiell tautomere Verbindungen, wenn man eine Tetrazolo-Azid-Valenzisomerisierung (9–10) in Betracht zieht. Wir konnten jedoch feststellen, daß sich alle untersuchten Verbindungen in einer Dimethylsulfoxid-d₆-Lösung bei Raumtemperatur sowie auch im festen Zustand (Abwesenheit des für Azide charakteristischen Bandes im IR-Spektrum) ausschließlich in der Tetrazol-Form befinden. Ähnliche Beobachtungen wurden neulich für einfache Verbindungen dieser Reihe mitgeteilt⁴.

Beim Erhitzen einer NMR-Probe von 8-Nitro- und 6,8-Dinitrotetrazolo(1,5-b)pyridin konnten wir die zwei nachfolgenden chemischen Umwandlungen beobachten. Als erste Reaktion erfolgt die Bildung des entsprechenden Pyrido(2,3-c)furoxans (11, R = H, bei 130° in 40 Minuten quantitativ; 11, R = NO₂, bei 90° in ungefähr 10 Minuten), welches in einem parallelen Versuch auch isoliert und charakterisiert werden konnte. Die Bildung solcher Verbindungen ist bekannt, jedoch wurde 11 (R = H) durch Pyrolyse gewonnen⁵. Neben der erwähnten Reaktion in Dimethylsulfoxid konnten wir 11 (R = H) auch durch Erhitzen von 9 (R = H) in Schwefelsäure bei 100° in 11 Stunden quantitativ erhalten. Bei noch höherer Temperatur werden die Pyrido-



(2,3-c)furoxane zersetzt unter Bildung von entsprechenden Sulfoximinen (12). Offensichtlich kommt es dabei zur Bildung von Nitrenen, die sich bekanntlich an Sulfoxide addieren⁶. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

Über Ringöffnungsreaktionen von Tetrazolo(1,5-b)pyridazinen wird an einer anderen Stelle berichtet.

B. STANOVNIK und M. TIŠLER

Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, 6 Murnikova, 61 000 Ljubljana (Jugoslawien)

⁴ C. WENTRUP, *Tetrahedron* 26 (1970) 4969.

⁵ J. H. BOYER, D. I. McCANE, W. J. McCARVILLE und A. T. TWEDDIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5298.

⁶ W. LWOWSKI, *Nitrenes*, Interscience, New York 1970.