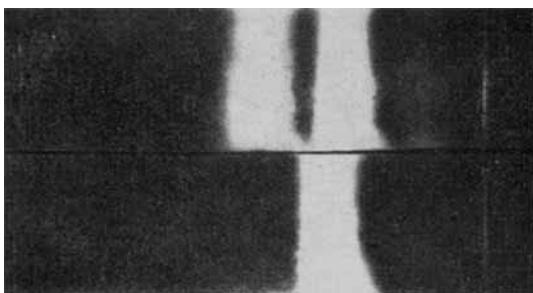


Die Zerlegung des Chininsalzes gelingt an einer Säule eines schwach basischen Anionenaustauschers (Amberlite IR 4B), wobei 100 % der DPN-Aktivität zurückgewonnen werden. Nach der üblichen Fällung mit Aceton aus wässriger Lösung wird ein vollkommen farbloses Präparat erhalten, welches nach der Reduktion mit Äthylalkohol und kristallisierter Alkoholdehydrogenase<sup>1)</sup> unter Berücksichtigung des Wassergehaltes einen Wert von  $\epsilon = 9.43 \text{ cm}^2/\text{mg}$  ergibt. Das Präparat zeigt nach der Elektrophorese in Filtrierpapier nur eine, bei  $260 \mu\text{m}$  absorbierende Bande, während im Ausgangsmaterial 3 Komponenten mit dieser Eigenschaft enthalten sind (Bild 2).



Z 40.2

Bild 2

Eingeg. am 16. Juli 1952

[Z 40]

### Die Schmelzpunkte primärer Monothiocarbamid-säure-S-n-alkyl-ester

#### Thiocarbamate. VI. Mitteilung

Von Doz. Dr. RANDOLPH RIEM SCHNEIDER und  
Dipl.-Chem. G. ORLICK  
Freie Universität Berlin-Dahlem

Durch längere Einwirkung 95 proz. Schwefelsäure auf Rhodan-Verbindungen in der Kälte und anschließende Hydrolyse der entstandenen Reaktionsprodukte ist in unserem Laboratorium 1948 bis 1952 eine größere Anzahl Monothiocarbamidsäure-S-ester<sup>1)</sup>, R-S-CO-NH<sub>2</sub> (I), hergestellt und untersucht worden<sup>2)</sup>. Mit dieser einfachen Operation ist die Identifizierung vieler aromatischer Rhodanide möglich (Überführung in entspr. I-Verbindungen). Obwohl auch die meisten aliphatischen und hydroaromatischen Rhodanide derart umgewandelt werden können, eignen sich die entstehenden I-Verbindungen nur teilweise als Derivate zur Identifizierung, da viele aliphatische Thiocarbamate<sup>1)</sup> ähnlich schmelzen. Die Schmelzpunkte der von uns synthetisierten primären aliphatischen I-Verbindungen vom Monothiocarbamidsäure-

S-methyl-ester bis zum Monothiocarbamidsäure-S-n-hexadecyl-ester unterscheiden sich – mit Ausnahme der n-Propyl-Verbindung – nur wenig<sup>3)</sup>. Diese Übereinstimmung der Schmelzpunkte von Homologen ist auffällig. Im allgem. stellt man in einer homologen Reihe mit steigendem Molekulargewicht einen Anstieg oder eine Oszillation der Schmelzpunkte fest. Eine gewisse Parallele scheint in den Reihen R-CO-NH<sub>2</sub> (II) und R-NH-CO-NH<sub>2</sub> (III) zu bestehen (R = primärer, normaler, aliphatischer Rest). Allerdings ist das in der Literatur für III vorliegende Versuchsmaterial nicht ausreichend; für II lässt sich eine „Schmelzpunktskonstanz“ nur angeben, wenn man von den zahlreichen z.T. stark differierenden Schmelzpunktsangaben der Literatur „passende“ herausnimmt. Bei den primären normalen aliphatischen Thiocarbamaten ist der Effekt aber eindeutig. Die Schmelzpunkte der noch nicht hergestellten C<sub>13</sub>-, C<sub>15</sub>- und C<sub>17</sub>-Verbindungen der Reihe werden kaum von dem für C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> und C<sub>16</sub> beobachteten abweichen (Bild 1). Die für ein Gemisch von zwei benachbarten primären aliphatischen Thiocarbamaten beobachtete Schmelzpunkts-depression beträgt in den untersuchten Fällen 3,5 bis 5° (Tabelle 1).

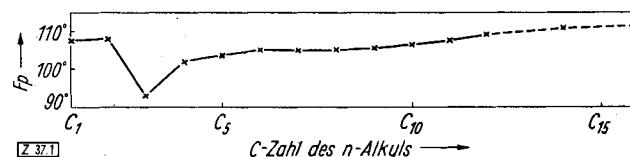


Bild 1  
Die Schmelzpunkte primärer Monothiocarbamidsäure-S-n-alkyl-ester

Die weitgehende Übereinstimmung der Schmelzpunkte in dieser homologen Reihe dürfte u. a. damit zusammenhängen, daß die Fixpunkte der höheren Homologen dem wahren Wert zustreben, während sie bei den niederen Gliedern der Reihe infolge stärkerer Assoziation zu hoch liegen. Die höheren aliphatischen I-Verbindungen werden wegen des geringer werdenden Einflusses der funktionellen Gruppe Kohlenwasserstoff-ähnlicher. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen dieser Frage sind im Gange.

R <sub>1</sub> · S-CO-NH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> · n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Mischschmelzpunkt mit R <sub>2</sub> · S-CO-NH <sub>2</sub>					
		R <sub>2</sub> · n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	
		R <sub>1</sub>	Fp °C	°C	ΔT	°C	ΔT
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	103,5	89,5–91,5	14,5°	—	—	—	—
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	105,0	93,5–95,5	9,5°	92–93	13,0°	—	—
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	105,0	99–101	5,0°	97–98	8,0°	90,5–92,5	15,0°
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	105,0	—	—	100–102	4,5°	96,5–98,5	9,0°
n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	105,5	100–102	4,0°	—	—	101,5–102,5	4,5°
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	106,5	96,5–98,5	7,5°	101,5–102,5	3,5°	—	—
n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	107,5	95,5–97,5	8,5°	98–99	7,0°	102,0–103,5	3,7°
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	109,0	—	—	95–97	9,5°	97–100	8,0°

Tabelle 1  
Mischschmelzpunkte primärer Monothiocarbamidsäure-S-n-alkyl-ester

Eingeg. am 5. Mai 1952

[Z 37]

<sup>a)</sup> Besonders benachbarter Homologer.

## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 13. Juni 1952

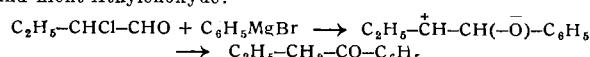
A. KIRRMANN, Straßburg: Physikalisch-chemische Untersuchungen über  $\alpha$ -halogenierte Aldehyde.

Untersucht wurden gesättigte aliphatische Aldehyde mit 2 bis 7 Kohlenstoff-Atomen, in denen Chlor oder Brom in  $\alpha$ -Stellung substituiert ist. In ihrem Raman-Spektrum sind die Carbonyl-Frequenzen deutlich erhöht.

Unter den chemischen Reaktionen führen Grignard-Verbindungen teils zu Bromhydrinen



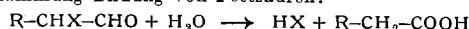
teils zu Ketonen. Zwischenstufen sind unstabile polare Formen und nicht Äthylenoxyde:



Die Leichtigkeit der alkalischen Hydrolyse setzt Hydrat-Bildung an der Aldehyd-Gruppe voraus. Die Stabilität der Hydrate wurde durch Ultraviolet-Absorption gemessen. Der qualitative

Vergleich ist auch durch eingehende polarographische Versuche möglich. Monohalogenierte Aldehyde haben polarographisch zwei Wellen, entspr. einer Reduktion des Halogens und des Aldehyds. Beide Wellen sind durch Dissoziation des Hydrats bedingt. Bei Chloral und Bromal verschwindet die Aldehyd-Welle. Eine neue Halogen-Welle ist durch Diffusion bedingt. Sie gehört also dem Hydrat selber an, was durch die Polarographie der Trihalogen-Acetale bestätigt wurde.

Die Hydrolyse führt zu Umlagerungen. Nur stark verdünnte Lauge bildet vorwiegend Oxyaldehyd. Blei-oxynitrat bewirkt durch heterogene (Oberflächen-Kontakt) Katalyse in wässriger Aufschämmung Bildung von Fettsäuren:



Außerdem findet man Oxyketone.

Kinetische Versuche wurden vorgenommen durch Titrieren des freien Halogen-Ions und durch polarographische Bestimmung des reagierenden Aldehyds. Letzterer verschwindet im Grenzfall zweimal rascher, als Halogen auftritt. Diese Kinetik lässt sich deuten und berechnen durch ein System zweier Simultanreaktionen.

W. [VB 394]