

Reaktion von Formamidin-disulfid mit Aminen

Von Prof. Dr. K. HEYNNS, Dr. W. WALTER
und Dr. W. von BEBENBURG

Organische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts, Universität
Hamburg

Formamidin-disulfid zerfällt in alkalischen Milieu in Thioharnstoff, Cyanamid und Schwefel¹⁾. Diese Reaktion findet auch in tert. Amin als Lösungsmittel statt, ohne daß sich andere Schwefel-Verbindungen bilden (lediglich Spuren sehr uneinheitlicher Schwefel-Verbindungen chromatographisch nachgewiesen). Setzt man dem tert. Amin jedoch ein prim. oder sek. Amin zu, so entstehen am Stickstoff geschwefelte Verbindungen. Sek. Amine liefern hauptsächlich Di-amin-monosulfide und eine geringe Menge Di-amin-disulfid; sie wurden im Fall des Piperidin- und des Diäthylamin-Derivates genauer identifiziert²⁾. Primäre Amine liefern ein kompliziertes Gemisch sich rasch zersetzer Schwefel-Verbindungen, ähnlich prim. Aminen und SCl_2 ³⁾. Mit sek. Aminen läuft unter fast quantitativer Ausnutzung des freigesetzten Schwefels die Reaktion ab:

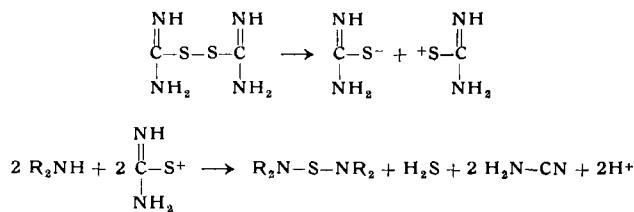


Mit elementarem, dem Amin-Pyridin-Gemisch zugesetzten Schwefel reagieren sek. Amine nur sehr langsam und unter Bildung von nur kleinen Mengen uneinheitlicher Produkte, unter denen

¹⁾ A. Claus, Liebigs Ann. Chem. 179, 143 [1875]; E. A. Werner, J. chem. Soc. [London] 1912, 2166.

²⁾ A. Michaelis u. K. Luxembourg, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 166 [1895].

sich auch das Diaminmonosulfid befinden dürfte. (Bei Zusatz von H_2S bindenden Agentien, wie PbO , HgO , $Pb(ac)_2$, tritt dagegen lebhafte Reaktion unter Bildung hoher Ausbeuten an Di-amin-disulfid³⁾ ein). Der bei der Zersetzungreaktion des Formamidin-disulfides freigesetzte Schwefel ist also offensichtlich besonders reaktiv. Es bleibt zu entscheiden, ob der Schwefel als atomarer Schwefel oder als ein der Schwefel-Abspaltung vorgelagertes Spaltprodukt des Formamidindisulfides eingebaut wird, etwa:



Die Ausschließlichkeit, mit der hier nur das Mono-sulfid des Amins gebildet wird, erinnert an die Reaktion von sek. Aminen mit S_4N_4 ⁴⁾. Ähnlich wie letztere zum Nachweis dafür herangezogen wurde, daß in der Verbindung S_4N_4 keine S-S-Verknüpfungen vorliegen, kann man auch für die Spaltungsreaktion des Formamidin-disulfides aus dieser Folgereaktion schließen, daß sie an der S-S-Bindung einsetzen muß.

Eingegangen am 17. Mai 1956 [Z 332]

³⁾ T. G. Levi, Gazz. chim. Ital. 61, 294 [1931].

⁴⁾ R. Schenck, Liebigs Ann. Chem. 290, 171 [1896].

Versammlungsberichte

Tagung für „Technik und Anwendung der IR-Spektroskopie“

Freiburg/Br. 19.–21. März 1956

Aus den Vorträgen:

J. BRANDMÜLLER, Bamberg: Der Resonanz-Raman-Effekt (Zusammenfassender Bericht über neuere russische Arbeiten).

Eine Voraussetzung der Placzek'schen Polarisierbarkeitstheorie ist, daß die das Raman-Spektrum erregende Frequenz klein ist gegen die Elektronenübergangsfrequenzen. Shorygin entwickelte für den Fall, bei dem die Erregerfrequenz in die Nähe einer Absorptionsstelle einer Substanz fällt, eine „halbklassische“ Theorie. Mit einigen Vernachlässigungen erhält er durch eine Verbindung der quantenmechanischen Streustrahlungstheorie mit der Polarisierbarkeitstheorie eine experimentell nachprüfbare und gut bestätigte Formel. Er fand, daß z. B. bei verschiedenen Nitro-Verbindungen die Intensität der totalsymmetrischen NO_2 -Valenzschwingung sehr stark anwächst, je näher die 1. Absorptionsstelle vom UV zur Erregerlinie (4047 bzw. 4358 Å) hin sich verlagert. Auf Grund dieses Ergebnisses konnte er unter günstigen Bedingungen durch den Raman-Effekt noch Konzentrationen von ca. $1/1000$ beobachten. Es zeigte sich, daß den charakteristischen Frequenzen auch ganz bestimmte charakteristische Intensitätskoeffizienten zukommen, für die im Falle von Nicht-Konjugation ein Additivitätsgesetz gilt. Bei konjugierten Bindungen tritt jedoch eine erhebliche Intensitätssteigerung ein.

H. LUTHER, Braunschweig: Spektroskopische Messungen an Gasen in Flüssigkeiten.

Für tiefe Drücke wurden Abweichungen von einer idealen Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten behauptet. An einem Paraffinöl und einem Gemisch von Decyl- und Dodecylalkohol wurde in einer Umlaufapparatur die Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid zwischen 0,1 mm und etwa 700 mm Beladungsdruk neu gemessen. Bei diesen Systemen konnten keine Abweichungen vom idealen Verhalten festgestellt werden. Für CO_2 und COS wurden während der Beladung in einer Durchlaufküvette auch die Ultrarotspektren gemessen. Sie unterschieden sich von den Gasspektren, auch wenn diese bei 4 atm aufgenommen wurden. Die Bandenintensität folgte aber im gesamten Druckbereich dem Lambert-Beerschen Gesetz.

H. DANNENBERG und A. NAERLAND, Tübingen: Untersuchungen über die γ -Schwingungen bei Anthracen-Verbindungen.

Die bei einfachen Substitutionsprodukten des Benzols gefundenen Beziehungen zwischen Frequenz der Wasserstoff-Schwingungen („out of plane wagging“-Schwingungen) einerseits und Zahl und Stellung der Substituenten andererseits erlauben es, den Substitutionstyp von Benzol-Derivaten zu ermitteln. Bei kondensierten Aromaten vom Typ des 1,2-Benzanthraens¹⁾ und des 1,2-Cyclopenteno-phenanthrens²⁾, in denen Benzolringe von verschiedenem Substitutionstyp anelliert sind, treten in IR-Spektren die charakteristischen γ -Schwingungen unabhängig voneinander auf. Diese Gesetzmäßigkeiten ließen sich nun auch für Verbindungen vom Anthracen-Typ bestätigen. Untersucht wurden 27 Anthracen-Verbindungen, davon 23 Kohlenwasserstoffe (IR-Spektren in festem Zustand, gepreßt im KBr, und in CS_2 -Lösung). Die für den jeweiligen Substitutionstyp gefundene γ -Frequenz liegt entweder in oder dicht neben dem Frequenzbereich, der bei entsprechend substituierten Verbindungen des Benzols oder der oben erwähnten kondensierten Aromaten gefunden worden ist. Für Verbindungen des Anthrons und des Anthrachinons (untersucht wurden 6 bzw. 5,6 Verbindungen) konnten die bei den Anthracen-Verbindungen erhaltenen Zuordnungen dagegen nicht bestätigt werden.

G. BERGMANN und H. KAISER, Dortmund: Verfahren und Gerät zur Umzeichnung von Spektrendiagrammen.

Spektrendiagramme werden in der Literatur in sehr uneinheitlichen Maßstäben dargestellt. Zur Umzeichnung in einheitlicher Darstellung für die Dokumentation der Molekülspektroskopie wird eine Anordnung empfohlen, die optisch-mechanisch eine exakte, unabhängige Transformation der Ordinate und der Abszisse und ebenso eine Inversion der Abszisse zuläßt.

Das Original wird mit Hilfe einer geeigneten Linsenanordnung mit variabler Vergrößerung auf lichtempfindliches Papier abgebildet. Gegenstand und Bild befinden sich auf zwei Wagen, die parallel zueinander beweglich sind. Der eine Wagen wird durch einen Motor angetrieben, der zweite ist über einen geraden Hebel

¹⁾ S. F. D. Orr u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1950, 218.

²⁾ H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953].

mit einstellbarem festen Drehpunkt kraftschlüssig mit dem ersten gekoppelt. Durch eine Blende über der Bildebene mit engem Spalt senkrecht zur Bewegungsrichtung erlaubt man nur die gleichzeitige Abbildung eines schmalen Abschnitts des Originals. Bei der gekoppelten Bewegung der Wagen wird nun allmählich ein vollständiges Bild des Originals erzeugt, dessen Ordinatenmaßstab durch die optische Vergrößerung und dessen Abszissenmaßstab durch das Verhältnis der Hebelarme gegeben ist.

Im Falle der Kehrwerttransformation wird der gerade Hebel durch einen rechtwinkligen ersetzt, der um seine Spitze drehbar ist. Beide Wagen bewegen sich dann invers zueinander.

Es gelang, ein älteres Präzisionsregistrierphotometer in der Weise umzubauen, daß Diagramme aus der Literatur und anderen Quellen in wenigen Minuten auf einheitliche Maßstäbe umgezeichnet werden können. Auflösungsvermögen und Genauigkeit der Apparatur sind gut. Die „Bewegungsschärfe“, die bei der Bewegung von Bild und lichtempfindlichem Papier gegeneinander infolge der endlichen Spaltbreite entsteht, ist vernachlässigbar klein, da in der gewählten Anordnung beide Bewegungen in gleicher Richtung verlaufen. Bei der Inversion wird mit steigenden Abszissenwerten die Strichbreite vergrößert. Dies bedeutet keinen Verlust an Information, da naturgemäß die Kopie nicht mehr Information enthalten kann als das Original und für die Änderung der Strichbreite die Beziehung gilt:

$$\Delta \lambda = \lambda^2 \cdot \Delta 1/\lambda .$$

W. LEO, Braunschweig: *Behebung von Komafehlern bei IR-Spiegelmonochromatoren.*

Bei IR-Spektrometern mit sphärischen Spiegeln treten infolge der außeraxialen Spiegelabbildung störende Komafehler auf, die das Auflösungsvermögen beeinträchtigen. Nach Czerny können diese Fehler durch passende antisymmetrische Neigung des Kollimator- und Abbildungsspiegels zwar weitgehend aufgehoben werden, aber exakt nur für einen dispersionsfreien Strahlengang oder bei Minimumstellung der Dispersionsprismen. Es können nun auch für beliebige andere Prismenstellungen, wie sie in IR-Spektrometern praktisch vorliegen, die Komafehler beseitigt werden, wenn man durch geeignete unterschiedliche Brennweiten des Kollimator- und Abbildungsspiegels den Einfluß des Dispersionssystems rückgängig macht und dadurch für homologe Abbildungsbedingungen an beiden Spiegeln sorgt. So kann mit sphärischen Spiegeln ein hohes, sonst nur mit ausseraxialen Parabolospiegeln erreichbares Auflösungsvermögen erzielt werden. Serienmäßige Geräte solcher Bauart werden entwickelt.

H. PLESSE, Oberkochen: *Ein einfaches Spektralphotometer im nahen Infrarot.*

Das Spektralphotometer PM Q II der Firma Carl Zeiss kann statt mit einer Vakuumphotozelle, deren spektrale Meßgrenze bei etwa $1,1 \mu$ liegt, auch mit einer PbS-Zelle ausgerüstet werden. Der Meßbereich wird dadurch nach dem Infraroten hin bis zu $2,5 \mu$ erweitert. Das Licht wird, bevor es in den Monochromator eintritt, mit Hilfe einer Schwingblende mit Netzfrequenz unterbrochen, so daß dem je nach Spektralbereich benutzten Strahlungsempfänger nun ein Wechselstromverstärker nachgeschaltet werden kann, bei dem bekanntlich bei gleichem Aufwand die Verstärkung wesentlich stabiler ist als bei einem Gleichstromverstärker. Eine hohe Nachverstärkung bringt auch beim Betrieb eines Sekundärelektronen-Vervielfachers entscheidende Vorteile. Vor allem aber überträgt der Wechselstromverstärker nicht die langsamten Spannungsschwankungen, die an einer Halbleiter-Widerstandszelle durch Temperaturänderungen infolge ihres hohen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auftreten.

Die Wiedergleichrichtung der verstärkten Wechselspannung für die Anzeige mittels eines empfindlichen Spiegelgalvanometers geschieht mit Hilfe einer Ringmodulatorschaltung. Ein Ringmodulator besteht aus einer gesteuerten Gleichrichter-Brückenschaltung, die sowohl eine Gleichrichtung wie eine Siebung mit Hilfe des angeschlossenen Gleichstrominstrumentes vornimmt. Durch Auswahl und Symmetrierung wird eine hohe Nullpunktstabilität und ausreichende Linearität erzielt. Beim Anpassen der PbS-Zelle an den Verstärkereingang ist man gezwungen, einen Kompromiß zu schließen zwischen Linearität, Rauschen und Empfindlichkeit. Die Anpassungswerte sind so gewählt, daß man bei etwa 2μ die theoretische Auflösung des Monochromators erreicht bei einem durch das natürliche Rauschen gegebenen Schwankungsausschlag von etwa 20‰ , wobei die Abweichung von der Linearität nicht größer als 5‰ ist.

E. FUNCCK, Freiburg/Br.: *IR-spektroskopische Bestimmung der Keto-Enol-Umlagerungsenergie im gasförmigen Acetylaceton.*

Mit Hilfe einer Gasheizküvette wurde die Temperaturabhängigkeit der C=O-Bande der Keto-Form bei 1724 cm^{-1} und der intensiven und charakteristischen Bande der Enol-Form bei 1622 cm^{-1}

möglichst genau gemessen. Es wurde nach verschiedenen Methoden ausgewertet, um den bereits von *Powling* und *Bernstein*¹⁾ auf gleicher Grundlage ermittelten Wert von $2,4 \text{ kcal/Mol}$ zu verbessern. Dabei wurde die gegenseitige Überlappung der beiden Banden berücksichtigt sowie die Veränderung des maximalen Extinktionskoeffizienten bei steigender Temperatur, die durch die Verlagerung der Intensität in die Seitenteile der Banden bei zunehmender Besetzung höherer Rotationsniveaus verursacht wird. Als bester Wert für die bei der Umlagerung Keton \rightarrow Enol freiwerdende Energie ergibt sich $4,4 \text{ kcal/Mol}$.

R. MECKE, E. GREINACHER und *K. GAMPP*, Freiburg/Br.: *Messungen mit polarisierter IR-Strahlung.*

Zwischen Steinsalzplatten geschmolzene Substanzen kristallisieren unter bestimmten Abkühlungsbedingungen in sehr gut orientierten Schichten, an denen die Abhängigkeit der Absorptionsintensitäten der einzelnen Banden von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes ähnlich wie an Einkristallen untersucht werden kann. Wenn gewisse Einzelheiten des Gitteraufbaus bekannt sind, läßt sich die Zuordnung außerordentlich erleichtern, da z. B. zwei Banden mit verschiedener Polarisationsrichtung nicht zur gleichen Symmetrieklasse gehören können. Beim Diphenyl konnte so zwischen den Schwingungen der Klassen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} unterschieden werden, indem die Probe außer einer Drehung um die Strahlachse auch noch um eine dazu senkrechte Achse gekippt wurde. Auch bei α - ω -Dibromparaffinen ließen sich früher getroffene Zuordnungen so bestätigen.

In Verbindung mit einem IR-Mikroskop ergeben sich außerordentlich nützliche Anwendungen auf dem Gebiet der Faserstruktur. An Acryl-Fasern ließ sich zeigen, daß das dichroitische Verhältnis (der Quotient aus größter und kleinsten Intensität einer Bande bei Polarisatordrehung) mit der Verstreckung der Faser ansteigt und ein Maß für den orientierten Anteil darstellt.

H. H. GÜNTHER, Zürich: *IR-Spektroskopie von Kohlenstoff-Ringen.*

Zur Analyse der Schwingungsspektren von Kohlenstoff-Verbindungen, die Aufschluß über die in flüssiger und fester Phase auftretenden Konstellationen (Rotationsisomeren) liefern sollte, benötigt man neben den IR-Spektren noch weitere Informationen wie Raman-Spektren, dielektrisches Verhalten, Kernresonanzspektren usw. Durch Kombination dieser Methoden kann eine Übersicht über die Molekülgeometrie erhalten werden. Methodisch werden die IR-Spektren durch Vergleich der Flüssigkeits- und Festkörperspektren analysiert. Dabei können bei Cyclanen und Cyclohexanen oft die Festkörper Phasen zeigen, die mit den Flüssigkeitsspektren identische IR-Spektren aufweisen. Dies verlangt ein sorgfältiges Studium der Festkörperspektren in Abhängigkeit von der Temperatur bis hinunter auf -200°C . Die Festkörper können, wie der vorliegende Fall ergab, sowohl in dünnen Platten in Substanz, wie auch mittels der KBr-Technik untersucht werden; die letztere Methode erlaubt dabei die sonst schwierige Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit fester Phasen ineinander. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wird eine leicht demontierbare vakuumdichte Zelle, in Metallkonstruktion als Kryostat ausgebildet, verwendet. Unterkühlungsscheinungen, die bei den untersuchten Verbindungen häufig auftreten, werden durch die KBr-Pillentechnik vermieden, man muß aber in jedem einzelnen Fall ihren Einfluß auf die Spektren prüfen. Für das Studium der Molekylsymmetrie lassen sich ferner auch gewisse Summensätze für die Intensitäten bestimmter Normalschwingungen und deren Verhalten bei isotoner Substitution verwenden. Dagegen ließ sich die Messung von IR-Spektren mit linear polarisierter Strahlung nicht verwenden, da sich bisher auch an gut ausgebildeten Kristallaggregaten keine ausgeprägten Schwingungsebenen auffinden ließen.

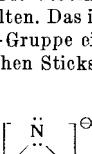
W. OTTING, Heidelberg: *Kaliumbromid für Infrarotspektroskopie.*

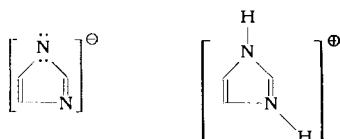
Über 90 % der IR-Spektren des Vortr. werden nach der von U. Schiedt eingeführten Kaliumbromid-Preßtechnik aufgenommen. Das KBr p.a. von Merck ist Nitrat-haltig, läßt sich aber durch Fällung aus konz. wässriger Lösung mit Alkohol, dann Umkristallisieren aus reinem Wasser leicht reinigen. „KBr für die Ultrarotspektrographie“ von Merck ist chemisch einwandfrei, doch teuer und so grob, daß es nicht direkt zu klaren Scheiben gepréßt werden kann. Das Zerkleinern darf nicht mit Kugelmühlen aus Porzellan oder Achat geschehen, weil sonst das KBr durch Abrieb verunreinigt wird. Sehr feines KBr ist sehr hygroskopisch. Preßt man aber KBr durch eine Düse von $0,6 \text{ mm}$ Durchmesser, dann stand es kurze Zeit unter einem Druck von $8-10 \text{ t/cm}^2$. Es läßt sich jetzt

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 4353 [1951].

leicht so fein pulvern, daß es durch ein Sieb von etwa 1200 Maschen/m² läuft. Solches Kristallpulver ist nur mäßig hygroskopisch und ist direkt zu klaren Scheiben zu pressen.

W. OTTING, Heidelberg: *Die Struktur der heterocyclischen Fünfringe Pyrrol, Imidazol, 1,3,4-Triazol und Tetrazol.*

Die IR-Spektren von Imidazol, 1,3,4-Triazol und Tetrazol weisen bei 4 und 5,5 μ Bandengruppen auf, die für Imonium-Struktur sprechen. Die Verbindungen müssen also das Strukturelement  enthalten. Das ist der Fall, wenn sich der Wasserstoff der N—H-Gruppe eines Ringes als Proton ablöst und an den basischen Stickstoff eines anderen Ringes anlagert, also:



Beide Ionen sind erheblich resonanzstabilisiert. 4- und 5-substituierte Imidazole, die sich bisher nie trennen ließen, erscheinen hiernach nicht als zwei tautomere Formen, sondern als 2 mesomere Formen derselben Substanz. Erst durch Substitution der N—H-Gruppe entstehen trennbare 1,4- und 1,5-Imidazole in einem Mischungsverhältnis, das u. a. von der Elektronenaffinität des ersten Substituenten abhängt. Auch das sehr hohe Dipolmoment des Imidazols von 6,2 Debye, dessen Betrag mit zunehmender Verdünnung auf 3,8 Debye abnimmt, paßt gut zu einem Übergang der Ionenform in die Neutralform. Der hohe Assoziationsgrad von Imidazol-Lösungen läßt sich durch die Ionenstruktur besser erklären als durch Wasserstoffbrücken der N—H-Gruppen zu Stickstoff. Das Pyrrol-Spektrum zeigt statt der Banden der Imoniumstruktur eine N—H-Bande bei 2,9 μ . Für Pyrrol muß man die klassische Strukturformel annehmen, womit der auffallende Unterschied zu den drei anderen Fünfringen erklärt ist.

W. LÜTTKE, Freiburg i. Br.: *Schwingungsspektrum und Struktur von Bisnitroso-methan und Bisnitroso-benzol.*

Die spektrale Lage der NO-Valenzschwingungsbande in den IR-Spektren von Nitroso-Dimeren (R-NO)₂ zwischen 1160 und 1420 cm^{-1} beweist, daß der NO Bindung hier ein Bindungsgrad > 1 zukommt und daß die Dimeren daher nicht eine Vierring-Form mit N—O-Einfachbindungen, sondern die Struktur von Azo-di-N-Oxyden mit einer NN-Bindung („NN-Modell“) besitzen müssen.

Das (mit P. Tarte untersuchte) Bisnitroso-methan (Fp 121 °C) liegt in der ebenen trans-Form mit der Symmetrie C_{2h}, das Bisnitroso-benzol, von dem auch das Raman-Spektrum diskutiert wurde, dagegen in einer (wahrscheinlich in der NN-Bindung verdrillten) räumlichen cis-Form der Symmetrie C₂ vor. Die IR-Spektren von 35 Bisnitroso-Verbindungen, darunter auch von eis-fixierten Substanzen wie Phenazon-di-N-oxyd und 1,4-Dichlor-1,4-di-Nitrosocyclohexan¹) stützen diese Befunde und zeigen, daß das Auftreten einer einfachen NO-Valenzschwingungsbande zwischen 1160 und ca. 1300 cm^{-1} eindeutig auf ein trans-Dimeres hindeutet, während eine Doppelbande zwischen 1380 und 1420 cm^{-1} auf ein cis-Dimeres schließen läßt. Die meisten untersuchten aliphatischen und aromatischen Dimeren liegen danach in der trans-Form vor, können aber nach Gowenlock²) u. U. in die cis-Form umgelagert werden.

Auf Grund der *Molecular Orbital*-Theorie lassen sich die spektroskopischen Eigenschaften, die Stabilitätsunterschiede der einzelnen Dimeren und deren Beeinflussbarkeit durch sterische Faktoren (z. B. die sterische Förderung der Stabilität des Bisnitroso-mesityltens) zwangsläufig so erklären, daß die sechs p_zπ-Elektronen der O—N—N—O-Kette zwei bindende und einen lockeren molekularen π-Elektronenzustand besetzen. Die beiden Grundmoleküle R-NO sind somit über eine echte chemische Bindung zwischen den N-Atomen verknüpft, deren Bindungsgrad von Fall zu Fall zwischen den Werten 1 und ca. 1,5 variiert; dementsprechend wird die NN-Valenzfrequenz beim wenig stabilen Bisnitroso-benzol bei 860 cm^{-1} und beim ebenfalls gemessenen, sehr stabilen Bisnitroso-cyclohexan bei 1260 cm^{-1} beobachtet.

D. HUMMEL, Stuttgart: *Bemerkungen zur qualitativen IR-Analyse von Lacken und Kunststoffen.*

Mischspektren von Rohstoffen, aus denen sich ein Kunststoff oder Lack zusammensetzt, lassen sich schlecht deuten, wenn die Komponenten wenig ausgeprägte Spektren haben. Man kann nur funktionelle Gruppen angeben. Enthält eine solche Mischung eine Komponente mit sehr charakteristischen und intensiven Absorp-

¹⁾ O. Pilat, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3108 [1902].

²⁾ B. G. Gowenlock u. J. Trotman, J. chem. Soc. [London] 1955, 4190.

tionsbanden (Phthalester in Alkydharzen), so maskiert diese die anderen Bestandteile oft bis zum völligen „Einschmelzen“ der Banden ihre eigene Spektrum. Hilfsstoffe wie Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Antioxydantien, Beschleuniger usw., die meist in relativ geringer Konzentration vorliegen, lassen sich nur in günstigen Fällen am Mischspektrum erkennen. Meist ist physikalische Trennung nötig. Analysenmethoden:

1.) Ausgeprägte Spektren werden mechanisch gedeutet. Die Spektren wurden nach einem bestimmten Schlüssel auf IBM-Karten, sowie auf eine photographische Karte nach dem Randlochsystem übertragen. Bei der Analyse wird die IBM-Karte nach dem unbekannten Spektrum sortiert und letzteres mit den entsprechenden Karten der photographischen Karte verglichen.

2.) Fragliche Harze oder Mischungen werden durch thermisches Cracken (Polyurethane, Polyester, Acrylharze), Verseifung (Polyester und Polyamide) oder anderen chemischen Abbau in Substanzen mit eindeutigerem Spektrum umgewandelt. Eine Sammlung der Spektren dieser Abbauprodukte wurde angelegt.

3.) Mischungen, bei denen im Spektrum eine Komponente stark dominiert, werden nach dem Kompensationsprinzip aufgenommen. Die bekannte Komponente wird auf einer Steinsalzschabe im Vergleichsstrahlengang in dünner Schicht bis zur vollen Kompensation aufgetragen.

4.) Hilfsstoffe werden, meist durch Extraktion oder in komplizierten Fällen chromatographisch vom polymeren Material getrennt und spektroskopiert.

Unlösliche Lackierungen oder Kunststoffe, die jedoch ohne anorganisches Pigment sein müssen, werden nach der KBr-Methode präpariert.

E. D. SCHMID, Freiburg: *Die integralen Extinktionskoeffizienten der Normalschwingungen einiger monosubstituierter Benzoiderivate.*

Der integrale Extinktionskoeffizient wurde nach der Extrapolationsmethode III von D. A. Ramsay ermittelt. Gemessen wurde mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 21 mit NaCl-Prisma. Die Intensitäten von sechs Normalschwingungen des monosubstituierten Benzols PhX wurden bestimmt, und zwar für X = NO₂, F, Cl, J, SbPh₃, AsPh₃, Ph, HgPh.

1.) Bei geringen Änderungen der Bandenlagen werden Intensitätsunterschiede bis zu 300 % beobachtet.

2.) Bezüglich der genannten Reihenfolge der Substituenten findet man systematische Intensitätsänderungen jeder Normalschwingung.

3.) Die Intensitäten der einzelnen Normalschwingungen zeigen untereinander einen funktionellen Zusammenhang. Diese Ergebnisse werden qualitativ als Polarisationseffekte der Substituenten X gedeutet; mögliche Resonanzeffekte werden nicht berücksichtigt.

W. FLAIG, Braunschweig: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an einigen Chinonen.*

Die Substitutionen von Benzochinonen-1,4 mit Methyl-Gruppen beeinflusst die Lage der Carbonyl-Banden bei ca. 1650 cm^{-1} stärker als bei den polycyclischen Chinonen, wobei sowohl die Anzahl der Substituenten als auch bei disubstituierten deren Stellung sich auswirkt. Bei p-Xylochinon ist die geringste Verschiebung nach kleinerem Frequenzbereich zu beobachten; bei Substitution in p-Stellung findet in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoffatome ebenfalls eine Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen statt.

Durch eine Hydroxy-Gruppe wird bei den Methyl-substituierten Benzochinonen-1,4 nur bei den Xylochinonen die Carbonyl-Bande aufgespalten. Falls die unverschobene Bande derjenigen Carbonyl-Gruppe zuzuordnen ist, die nicht mit der Hydroxy-Gruppe in Wechselwirkung steht, so wäre die Einwirkung der Hydroxy-Gruppe bei 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzochinon-1,4 am stärksten, da sich die Spektren von 2-Hydroxy-5,6- und 2-Hydroxy-3,6-dimethyl-benzochinon gleichen und monosubstituierten, z. B. 2-Hydroxy-6-tert.-butyl-benzochinon sehr ähnlich sind. Vielleicht kann man die Art der Aufspaltung der Carbonyl-Bande in den letzten drei Fällen auf die m-Stellung der Hydroxy-Gruppe zu dem aliphatischen Rest zurückführen. Die p-Stellung von aliphatischen Substituenten und der Hydroxy-Gruppe verursacht fast keine Aufspaltung. Die Aufspaltung der Carbonyl-Bande bei verschiedener Stellung der Hydroxy-Gruppe bei verschiedenen aliphatischen Substituenten in p-Stellung konnte beim 3-Hydroxy- und 6-Hydroxy-thymochinon gezeigt werden. Hier ist das 6-Hydroxy-thymochinon mit dem 2-Hydroxy-3,5-di-methyl-benzochinon-1,4 zu vergleichen. Es wird vermutet, daß diese Art der Aufspaltung durch die o-Stellung der aliphatischen Reste zur Hydroxy-Gruppe bedingt ist. Bei aliphatisch substituierten Alkoxy-benzochinonen-1,4 spaltet die Carbonyl-Bande besonders stark auf. Bei Veresterung der Hydroxy-Gruppe ist dies weniger stark zu beobachten.

W. Otting und G. Staiger¹⁾ fanden starke Aufspaltung der Carbonyl-Bande bei 3-Methoxy-5-methyl-benzochinon-1,2, die sie auf die polarisierende Wirkung der Methoxy-Gruppe zurückführen; ähnliches haben wir beim 4-Alkoxy-6-tert.-butyl-benzochinon-1,2 beobachtet.

H. BEUTELSPACHER, Braunschweig: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Tonmineralen.*

Aus dem Vergleich der Spektren von Quarz, Cristobalit, kolloider Kieselsäure, Hydrargillit, amorphem Aluminium- und Magnesiumhydroxyd wurde versucht, die Zuordnung der verschiedenen Banden in den Silicium-Sauerstoff-Tetraedern und oktaedrischen Hydrargillit- bzw. Brucit-Schichten bei den Tonmineralen zu klären. Berücksichtigt man die Bandenverschiebung, die durch die Verknüpfung der Oktaeder- mit der Tetraeder-Schicht verursacht wird, so lassen sich diese von den erwähnten Modellsubstanzen ableiten. Beim Diekit, Kaolinit und Halloysit ergibt sich eine neue Bande (1010–1020 cm⁻¹), die auf die Si–O-Schwingungen, und eine Doppelbande (921–943 cm⁻¹), die auf die OH-De-

¹⁾ Chem. Ber. 88, 828 [1955].

formationsschwingungen zurückgeführt werden. Die Tonminerale mit der Brucit-Schicht zeigen keine OH-Deformationsschwingungen. Die OH-Valenzschwingungen beim Kaolinit, Diekit, Halloysit und Chrysotil weisen drei Banden im Bereich von 3610–3690 cm⁻¹ auf. An der verschiedenen Intensität dieser Banden können die Tone der Kaolinit-Gruppe identifiziert werden.

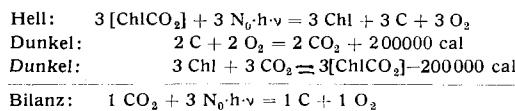
Die Dreischicht-Minerale sind durch die symmetrische Verknüpfung der Oktaeder von beiden Seiten mit den Tetraedern im höheren Frequenzbereich bandenärmer. Berücksichtigt man die Spektren niedriger Frequenzen, so lassen sich auch diese Tone bestimmen. Die Montmorillonite und Nontronite zeigen nur eine OH-Valenzschwingung und Attapulgit zwei. Die Hydroxyl-Gruppen in der Oktaeder-Schicht sind so stark gebunden, daß sie mit D₂O und DCl nach drei Tagen auch bei höherer Temperatur nicht ausgetauscht werden können. Aus der Bandenverschiebung der Si–O- und OH-Valenzschwingungen lassen sich wertvolle Hinweise über die Bindefestigkeit der einzelnen Aufbaugruppen und die Struktur der Tone ableiten. Beim Glühen der Tone bis zur endothermen Reaktion zeigen diese keine wesentlichen Veränderungen in ihren Spektren, nach dem Zusammenbruch des Gitters bei ca. 1000 °C erscheint das Spektrum des Cristobalits bzw. das der kolloiden Kieselsäure. [VB 780]

Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

am 27. April 1956

OTTO WARBURG, Berlin: *Über den chemischen Mechanismus der Kohlensäure-Assimilation* (gemeinsam mit G. Krippal und W. Schröder).

Vortr. und Mitarb. haben gefunden, daß bei der Kohlensäure-Assimilation in den grünen Pflanzenzellen der erste Schritt die chemische Bindung der Kohlensäure an das Chlorophyll ist, eine Dunkelreaktion, die Energie benötigt und bei der vielleicht die Kohlensäure bereits zur Stufe der Ameisensäure reduziert wird. Energiequelle ist dabei die lichtinduzierte Atmung. Darauf folgt bei Belichtung Reduktion zur Stufe des Kohlehydrats, wobei der gesamte Sauerstoff der Kohlensäure aus dem Chlorophyll entwickelt wird. Die folgenden Gleichungen fassen das Ergebnis der Experimente, die alle mit lebender *Chlorella* ausgeführt worden sind, zusammen:



„Chl“ bedeutet Chlorophyll, C die Reduktionsstufe des Kohlensäurstoff und h·ν die von [ChlCO₂] absorbierten Lichtquanten. Das Chlorophyll hebt sich in der Bilanz heraus, ist also hier ein Katalysator, der durch chemische Zwischenreaktionen wirkt.

Die Reaktionen sind dadurch gefunden worden, daß es gelang, die Katalyse in die beiden zugrundeliegenden stöchiometrischen Reaktionen des Chlorophylls zu spalten, in die stöchiometrische Bindung der Kohlensäure im Dunkeln und die stöchiometrische Entwicklung des Sauerstoffs im Licht.

Das Ergebnis ist nicht vereinbar mit der Auffassung, die zum Beispiel von Ochoa und von Calvin vertreten wird, daß die Primärreaktion der Kohlensäure-Assimilation die photochemische Wasserzerersetzung („Hill-Reaktion“) ist, und daß der dabei entstehende Wasserstoff das Nicotinsäureamid hydriert, das dann in der Umkehr der Atmungsreaktionen die Kohlensäure reduziert. Vortr. erläutert, warum seit der Entdeckung der lichtinduzierten Atmung Calvins Versuche mit markierter Kohlensäure ihre Beweiskraft verloren haben.

Vortr. demonstrierte eine neue Methode zur chemischen Bestimmung des Sauerstoffs mit Hyposulfit, mit der die stöchiometrische Sauerstoff-Entwicklung ebenso gut und genau gemessen werden kann, wie mit der 2-Gefäßmethode, die in Händen von Ungeübten oft Anlaß zu Fehlern gegeben hat (z. B. bei Emerson, Gaffron, Brown, Rabinowitsch). Er beschrieb ferner neue Methoden der Algenzüchtung, durch die *Chlorella*, die das Licht gut ausnutzt und *Chlorella*, die das Licht schlecht ausnutzt, nach Belieben gewonnen werden kann. Hat man zum Beispiel die gut ausnutzenden Zellen gezüchtet, deren Quantenbedarf pro Moleköl O₂ bei der stöchiometrischen Anordnung 1 und bei der katalytischen Anordnung 3 bis 4 ist, so kann man sie im Lauf von 24 h in Franck-Emersonsche Zellen umwandeln, deren Quantenbedarf bei der katalytischen Anordnung 12 ist. In diesen Zellen ist dann $\frac{3}{4}$ des

Chlorophylls photochemisch inaktiviert. Es absorbiert zwar Licht und es bindet zwar im Dunkeln Kohlensäure, aber es entwickelt aus der gebundenen Kohlensäure keinen Sauerstoff.

Vortr. hob in der Diskussion hervor, daß Chlorophyll nicht das einzige Ferment der Kohlensäure-Assimilation ist. Mit Hilfe der Schwermetallkomplexbildner Blausäure und Phenanthrolin hat er mindestens zwei Schwermetalle nachgewiesen, die als Katalysatoren an der Kohlensäure-Assimilation beteiligt sind. Es ist ferner ein im Blaugrünen absorbierendes Ferment an der Kohlensäure-Assimilation beteiligt, dessen aus der Lichtwirkung erschlossenes Absorptionsspektrum Vortr. demonstrierte. Es gibt also nicht nur ein Ferment der Kohlensäure-Assimilation, sondern wir müssen annehmen, daß hier wie bei der Atmung eine ganze Kette von Fermenten wirksam ist. Das neueste Glied dieser Kette und dasjenige, dessen Wirkung am klarsten ist, ist nunmehr das Chlorophyll, von dem die Chemiker immer gehofft und geglaubt haben, daß es nicht nur physikalisch, durch Lichtabsorption, sondern auch chemisch an der Kohlensäure-Assimilation beteiligt ist. [VB 782]

Gesellschaft für Physiologische Chemie

13.–14. April 1956 in Mosbach

Das Thema des 7. Mosbacher Kolloquiums der Deutschen Gesellschaft für Physiologische Chemie lautete: „Chemie und Stoffwechsel der Stützgewebe“.

WASSERMANN, Chicago: *Struktur des Bindegewebes.*

Vortr. zeigte besonders schön gelungene elektronenoptische Aufnahmen von Kollagenfibrillen, deren „Feinstruktur“ erkennbar wurde. Eine kollagene Fibrille besteht ihrerseits aus Unterfibrillen, sog. Filamenten, die noch die gleiche Querbänderung wie die Fibrillen zeigen. Die kollaginen Fibrillen bestehen aus Eiweiß, eben dem Kollagen. Man stellt sich vor, daß die einzelnen Fibrillen bzw. die Mikrofibrillen durch eine „Kitt-Substanz“ zusammengehalten werden, die chemisch zu den Mucopolysacchariden gehört. Die kollaginen Fasern lassen sich schwach alkalisch auflösen. Aus einer solchen homogenen Lösung lassen sich durch Ansäuerung die ursprünglichen Fibrillen mit ihrer submikroskopischen, elektronenoptisch erkennbaren, Struktur wieder ausfallen. Vortr. ging dann weiter auf die Entstehung der Grundsubstanz und der kollaginen Fasern aus den Gewebszellen ein. Nach seiner Meinung liefert die Zelle die Mucoproteide und ein „Praekollagen“, aus dem sich unter verschiedenen Bedingungen die unterschiedlichen Formen der Bindegewebefasern ausbilden können. Die Kenntnisse über den Aufbau, über die Formation der Grundsubstanz sind von großer Bedeutung, da ja der Stoffaustausch zwischen Blut und Zelle zwangsläufig diese „Grundsubstanzschranke“ überwinden muß.

JORPES, Stockholm: *Glykoproteide und Mucopolysaccharide des Bindegewebes.*

Die Mucopolysaccharide des Bindegewebes sind keine einheitliche und definierte Substanz. Man unterscheidet saure und neutrale Mucopolysaccharide. Die sauren Mucopolysaccharide enthalten neben Zucker und Aminozuckern Glucuronsäure oder Galacturonsäure, dazu u. U. noch esterartig gebundene Schwefel-