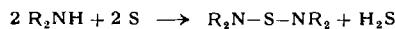


Reaktion von Formamidin-disulfid mit Aminen

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

Organische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts, Universität
Hamburg

Formamidin-disulfid zerfällt in alkalischem 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:

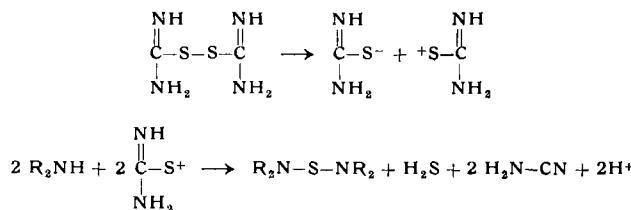


Mit elementarem, dem Amin-Pyridin-Gemisch zugesetzten Schwefel reagieren sek. Amine nur sehr langsam und unter Bildung von nur kleinen Mengen uneinheitlicher Produkte, unter denen

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 , $\text{Pb}(\text{ac})_2$, 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. $1/10000$ 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, 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. DANNEBERG 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 eharakteristischen 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].