

Entfernung von Methanol und Toluolsulfonsäure wurde die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde langsam über eine Kolonne abdestilliert, riß aber dennoch eine geringe Menge Cyclohexen mit, die vernachlässigt wurde. Im Rückstand wurde das Cyclohexen nach Kaufmann bestimmt: Rücktitration des unverbrauchten Broms nach 1 stdg. Stehenlassen im Dunkeln nach Zusatz von Kaliumjodid und Schwefelsäure.

Blindwert: 20 ccm = 28.58 ccm 0.05 *n* Thiosulfat. 58.4, 62.1 mg Sbst. mit 20 ccm Kaufmann-Lösung 17.62, 18.79 ccm 0.05 *n* Thiosulfat = 61.95, 62.12% Cyclohexen, da 1 ccm Minderverbrauch an Thiosulfat 2.0535 mg Cyclohexen entsprechen.

Mittel: 62% Cyclohexen.

Das Cyclohexen wurde an einer Kolonne abdestilliert, Sdp. 80–82°, n_D^{20} 1.4472. Der Rest, ohne Kolonne destilliert, ging einheitlich bei 134° über; ein Rückstand verblieb nicht.

Methoxylbestimmung nach Zeisel. 19.1, 20.6, 22.3 mg Sbst.: 10.31, 10.78, 11.84 ccm 0.990 *n* Thiosulfat = 101.7, 99.9, 100.0% Methyl-cyclohexyläther.

285. Arthur Simon, Heinrich Kriegsmann und Hubert Dutz:
Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure,
III. Mitteil.¹⁾: Raman-Spektrum des Äthansulfonsäurechlorids und Raman-
und IR-Spektrum des Kaliumäthansulfonates

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 1. Juni 1956)

Die Raman-Spektren des $C_2H_5SO_2Cl$, des $C_2H_5SO_3K$ in wäßriger Lösung, der festen $C_2H_5SO_3K$ und $C_2H_5SO_3K \cdot 2H_2O$ und das IR-Spektrum des $C_2H_5SO_3K \cdot 2H_2O$ werden mitgeteilt und die Frequenzen den einzelnen Schwingungsformen zugeordnet.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Tautomerie der Schwefligen Säure¹⁾ haben wir auch die Spektren des Äthansulfonsäurechlorids und des K-Äthansulfonates gemessen. Während das Spektrum des Chlorids bis jetzt noch nicht bekannt ist, liegen über das Äthansulfonat-Ion bereits Messungen vor. V. J. Shivanen²⁾ hat bereits 1923 die IR-Spektren des festen $C_2H_5SO_3Na \cdot H_2O$ und des $C_2H_5SO_3K$ gemessen, während H. Houlton und H. V. Tartar³⁾ das Raman-Spektrum einer wäßrigen $C_2H_5SO_3Na$ -Lösung aufgenommen haben. Jedoch sind weder die Spektren Shivanens noch die von Houlton und Tartar vollständig.

Abbild. 1 und 2 zeigen unsere Spektren, Tafel 1 und 2 die Ergebnisse und Zuordnungen.

¹⁾ a) I. Mitteil.: A. Simon u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 89, 1718 [1956]; dort weitere Literatur; b) II. Mitteil.: A. Simon, H. Kriegsmann u. H. Dutz, ebenda 89, 1883 [1956]. ²⁾ Z. Physik 20, 272 [1923].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 544 [1938].

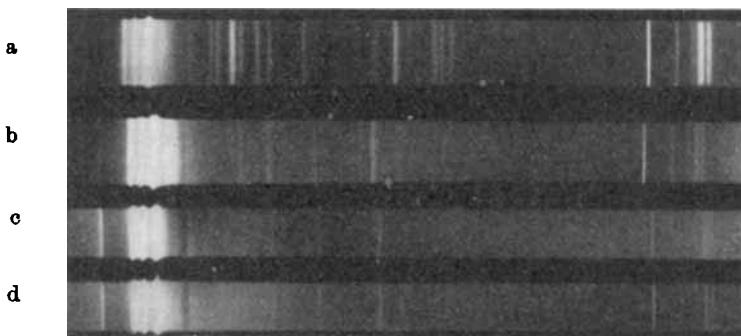
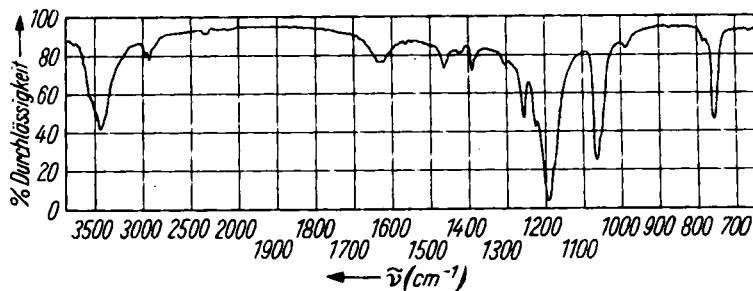
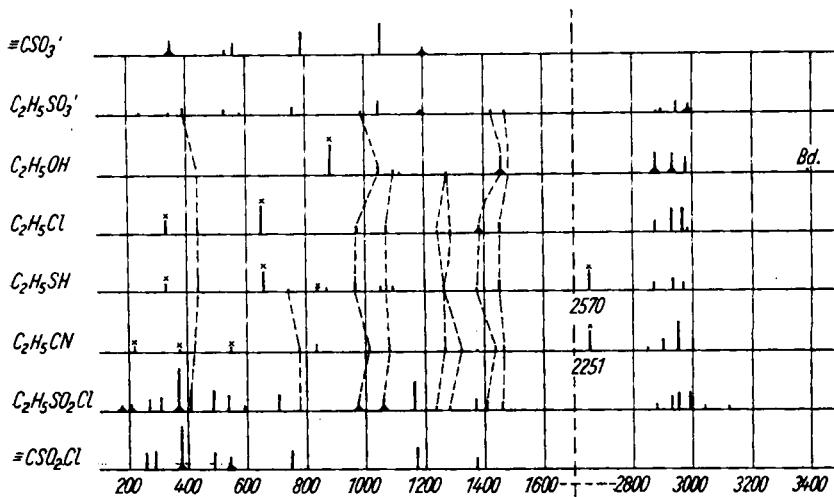


Abbildung 1. Raman-Spektren.

- a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl}$
 b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}$ in nahezu gesättigter wässriger Lösung
 c) festem $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}$
 d) festem $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Abbildung 2. IR-Spektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Abbildung 3. Zur Aussortierung der C_2H_5 -Frequenzen

Tafel 1. Raman-Spektren des $C_2H_5SO_2Cl$ und einer wässrigen $C_2H_5SO_3K$ -Lösung

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
	$C_2H_5SO_2Cl$		
180 (2b)	δ Gerüst CCSO	1060 (4b)	C_2H_5
208 (2b)	bzw. CCSCI	1165 (10)	$\nu_g SO$
276 (4)	δ Gerüst CSO	1232 (1)	C_2H_5
308 (5)	bzw. CSCI	1281 (1)	C_2H_5
373 (15b)	ν SCl	1367 (4)	$\nu_{ag} SO$
412 (7)	C_2H_5	1406 (3)	C_2H_5
487 (7)	δ Gerüst CSO	1457 (3)	C_2H_5
544 (6)	δ SO	2883 (2)	C_2H_5
592 (2)	δ SO	2927 (5)	C_2H_5
709 (6)	ν CS	2947 (6)	C_2H_5
783 (1)	C_2H_5	2988 (6)	C_2H_5
976 (3b)	C_2H_5	3042 (0)	C_2H_5
	$C_2H_5SO_3K$		
245 (0?)	δ Gerüst CCSO	1192 (1b)	$\nu_e SO$
343 (1)	δ Gerüst CSO	1425 (1)	C_2H_5
392 (2)	C_2H_5	1465 (1)	C_2H_5
528 (2)	δ SO	2836 (0)	C_2H_5
580 (1)	δ SO	2894 (1)	C_2H_5
753 (3)	ν CS	2944 (4)	C_2H_5
991 (1)	C_2H_5	2984 (3b)	C_2H_5
1045 (5)	$\nu_g SO$		

Tafel 2. Raman- und IR-Spektren des festen $C_2H_5SO_3K$ und $C_2H_5SO_3K \cdot 2H_2O$

$C_2H_5SO_3K$ Raman	$C_2H_5SO_3K \cdot 2H_2O$		Zuordnung
	Raman	IR	
344 (1)			δ CSO
394 (1)	393 (2)		C_2H_5
533 (3)	533 (3)		δ SO
587 (2)	586 (1)		δ SO
759 (4)	758 (4)	756 m. 775 s. schw. 785 s. schw.	ν CS 245 + 533 ? 2 × 394 ?
986 (0d)	986 (0d)	987 schw.	C_2H_5
1038 (0)	1053 (0)	1053 ? schw.	$\nu_g SO$
1061 (5)	1061 (5)	1062 st. 1175 ? schw. } 1193 s. st. }	$\nu_g SO$ 586 + 756 ?
1170 (0b)	1190 (0b)	1225 m. 1255 m. 1304 schw. 1415 s. schw. }	C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5
1425 (0)	1425 (0)	1425 s. schw. }	C_2H_5
1460 (0)	1460 (0)	1463 schw.	C_2H_5
2833 (0)	2833 (1)		C_2H_5
2873 (1)	2875 (1)		C_2H_5
2930 (5)	2928 (5)		C_2H_5
2962 (4)	2967 (4)	2968 schw. 2988 schw. 3420 m.	C_2H_5 C_2H_5 νOH

Die Zuordnung der Frequenzen ist hier nicht so übersichtlich wie bei den CH_3 -Derivaten. Man kann jedoch mit Hilfe geeigneter Vergleichsspektren die C_2H_5 -Frequenzen noch mit einiger Sicherheit aussondern. In Abbild. 3 sind die Spektren der beiden hier zu diskutierenden Moleküle, die Frequenzen der Gerüste CSO_3^- und CSO_2Cl , wie wir sie aus den Methylverbindungen abgeleitet haben¹⁾, und die Spektren von 4 bekannten Äthylverbindungen eingetragen. Die ersten 3 dieser Spektren sind dem Buche von K. W. F. Kholrausch⁴⁾, die Frequenzen des Äthylcyanids einer Arbeit von N. E. Duncan und G. J. Jantz⁵⁾ entnommen. Die nicht zu den inneren Schwingungen der C_2H_5 -Gruppe gehörenden Frequenzen sind in den 4 Vergleichsspektren durch Kreuze gekennzeichnet. Im Gebiet bis 1600 cm^{-1} sind analoge C_2H_5 -Frequenzen durch gestrichelte Linien verbunden, jedoch haben wir die Frequenzen der Äthylgruppe nicht gesondert den einzelnen in dieser Gruppe möglichen Schwingungsformen zugeordnet. Solche ins einzelne gehenden Zuordnungen sind u. a. bei Duncan und Jantz⁵⁾ und bei N. Sheppard⁶⁾ zu finden. Im Gebiet der tiefen Deformationsschwingungen sind außerdem völlig eindeutige Zuordnungen nicht mehr möglich. Die angegebenen Deutungen entsprechen den mutmaßlich bei den einzelnen Schwingungen am meisten beanspruchten Gerüstteilen.

Im Ion $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$ in wässriger Lösung erscheint die Symmetrie C_{3v} der Gruppe CSO_3^- ¹⁾ erhalten geblieben zu sein, da die entarteten Schwingungen nicht aufspalten. Auch ist hier die Zahl der Äthylfrequenzen geringer als im $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$. Dies deutet zumindest auf eine „Pseudosymmetrie“ auch innerhalb der Äthylgruppe hin. An sich dürfte das Molekül höchstens die Symmetrie C_s zeigen. Für das Äthansulfonsäurechlorid ist die höchst-mögliche Symmetrie ebenfalls C_s . Ohne Polarisationsmessungen kann nicht entschieden werden, ob die für diese Punktgruppe erforderliche Symmetrieebene vorhanden ist oder nicht. Nach unseren Betrachtungen über das $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ^{1b)} erscheint aber auch hier die Symmetrie C_s als wahrscheinlich.

Beim Übergang vom gelösten zum festen $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}$ und auch zum Dihydrat treten ähnlich wie beim Methansulfonat^{1a)} verschiedene Frequenzaufspaltungen ein, die auf die dort diskutierten Ursachen zurückzuführen sind. Im IR-Spektrum sind einige schwache Banden sicher als Ober- bzw. Kombinationstöne anzusprechen. Die in Tafel 2 mit Fragezeichen versehenen Frequenzen sind nur als Knicke im IR-Spektrum zu finden.

Die Spektren des wasserfreien Salzes und des Dihydrates unterscheiden sich kaum. Bemerkenswert ist lediglich der Unterschied der dicht unter der symmetrischen SO-Valenzschwingungsfrequenz bei 1061 cm^{-1} liegenden schwachen Linien bei 1038 cm^{-1} im wasserfreien Salz bzw. bei 1053 cm^{-1} im Dihydrat.

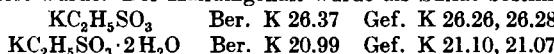
Diese zusätzlichen Frequenzen sind sicher ebenso wie im Methansulfonat^{1a)} als SO-Valenzschwingungen anzusprechen, die durch Kopplung im Kristallgitter hervorgerufen werden. Durch die abschirmende Wirkung des Kristallwassers ist die Aufspaltung im Dihydrat geringer (8 cm^{-1} gegen 23 cm^{-1} im wasserfreien Salz), während in der Lösung nur noch eine Frequenz auftritt.

⁴⁾ K. W. F. Kholrausch, Raman-Spektren, Akad. Verl.-Ges. Becker & Erler, Kom.-Ges. Leipzig 1943. ⁵⁾ J. chem. Physics 23, 434 [1955]. ⁶⁾ J. chem. Physics 17, 79 [1949].

Beschreibung der Versuche

Das Äthansulfonsäurechlorid wurde analog dem Methansulfonsäurechlorid (vergl. ^{1b})) hergestellt. Sdp._g 50°; n_{D}^{20} 1.4495; Ausb. 48% d. Theorie.

Das äthansulfonsaure Kalium bereiteten wir ähnlich wie die methansulfonsauren Salze^{1a}). Es kristallisierte zunächst das Dihydrat, das durch mehrstündiges Trocknen bei 160° entwässert wurde. Der Kaliumgehalt wurde als Sulfat bestimmt.



Aufnahmetechnik: Zur Aufnahme der Raman-Spektren bedienten wir uns der in den vorangehenden Mitteilungen¹⁾ (ausführliche Darstellung²⁾) beschriebenen Geräte. Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Mod. 21 (NaCl-Prisma), gemessen³⁾. Die Substanz wurde in KBr gepreßt.

286. Friedrich Weygand, Helmut Weber, Eturô Maekawa und Gerd Eberhardt: Über den Nachweis von aliphatischen und aromatischen primären Aminen mit *o*-Diacetyl-benzol

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 1. Juni 1956)

Eine gut reproduzierbare Synthese von *o*-Diacetyl-benzol wird angegeben. Es bildet nicht nur, wie bekannt war, mit gewissen Aminosäuren, insbesondere mit Glycin und α -Alanin, einen violettblauen Farbstoff, sondern auch mit allen untersuchten primären aliphatischen Aminen. Daher eignet es sich besonders zum Nachweis der aus α -Aminosäuren durch Decarboxylierung hervorgehenden Amine. Ferner reagiert es in gleicher Weise mit vielen primären aromatischen und einigen heterocyclischen Aminen.

Bei Versuchen zur Darstellung von *o*-Diacetyl-benzol wurde im Laboratorium von Conrad Weygand in Leipzig beobachtet, daß die menschliche Haut durch diese Verbindung intensiv violett gefärbt wird. Auf Vorschlag von C. Weygand hin untersuchte H. Voss¹⁾ die Brauchbarkeit von *o*-Diacetyl-benzol zum histochemischen Nachweis von Eiweiß. Nach dem Tode C. Weygands beschrieben R. Riemschneider²⁾ und W. Winkler³⁾ Synthesen von *o*-Diacetyl-benzol. Die gleichen Autoren berichteten auch über die Farbreaktionen des *o*-Diacetyl-benzols mit Aminosäuren, Peptiden und nativem Eiweiß^{3,4)}. Danach kann man vorzugsweise Glycin und Glycylpeptide sowie auch α -Alanin nachweisen, und zwar in Verdünnungen von 1:20000 bis 1:50000, bei anderen α -Aminosäuren ist die Farbreaktion viel weniger empfindlich.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Synthese von Naphthochinonen, wobei z. B. die Überführbarkeit von 1-Acetyl-2-propionyl-benzol mit Selen-

¹⁾ A. Simon, H. Kriegsmann u. E. Steger, Z. physik. Chem. **205**, 181, 190 [1956].

²⁾ Hrn. Prof. Dr. Luther, der Hrn. Dutz freundlicherweise Gelegenheit gab, das IR-Spektrum in Braunschweig zu messen, sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

³⁾ Z. mikroskop. anatom. Forsch. **49**, 51 [1941].

⁴⁾ Gazz. chim. ital. **77**, 607 [1947]. ³⁾ Chem. Ber. **81**, 256 [1948].

⁴⁾ R. Riemschneider u. C. Weygand, Mh. Chem. **86**, 201 [1955].