

MANFRED KUHN und REINHARD MECKE

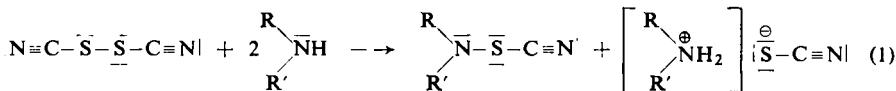
Die Reaktion von Dirhodan mit aliphatischen Aminen

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 6. November 1959)

Bei der Umsetzung ätherischer Lösungen von Dirhodan, $(SCN)_2$, mit primären und sekundären aliphatischen Aminen, $RR'NH$, entstehen neben den Rhodaminen, $RR'N-SCN$, in geringem Umfang auch die entsprechenden Cyanamide, $RR'N-CN$, wie sich infrarotspektroskopisch nachweisen lässt. Für das Einsetzen dieser Nebenreaktion ist das Schwefeldicyanid, $N \equiv C-S-C \equiv N$, verantwortlich, das als erste Zwischenstufe bei der Polymerisation von Dirhodan auftritt und mit Aminen als gemisches Pseudohalogen („Cyanrhodanid“) unter Bildung von alkylierten Cyanamiden und Alkylammoniumrhodaniden reagiert.

Bei der Umsetzung ätherischer Lösungen von Dirhodan mit primären und sekundären aliphatischen Aminen, die nach dem Schema



verläuft, erhielten wir in Anlehnung an die Vorschrift von H. LECHER und Mitarbb.¹⁾, die das Diäthyl-rhodamin erstmals dargestellt haben, zusätzlich das Monomethyl- und Monoäthyl-rhodamin als i. Vak. destillierbare, farblose Flüssigkeiten. Das Dimethyl-rhodamin, das wir ebenfalls nach (1) synthetisierten, wurde inzwischen von H. SCHRADER²⁾ auf andere Weise dargestellt. Von den gleichzeitig anfallenden Alkyl- und Dialkyl-ammoniumrhodaniden konnten wir das Methyl- und Dimethylammoniumrhodanid kristallisiert erhalten.

Wir haben die IR-Spektren der genannten Rhodamine von $1-25\mu$ aufgenommen und deren Eigenfrequenzen zugeordnet³⁾. Hierbei fanden wir bei den nicht destillierten, lediglich vom Lösungsmittel befreiten Rohprodukten im Bereich der $C \equiv N$ -Bindung drei intensive Absorptionsbanden, die infolge ihres von Probe zu Probe wechselnden Intensitätsverhältnisses drei verschiedenen Verbindungen angehören müssten:

a) Die Bande bei $2060-2070/cm$ entspricht der $C \equiv N$ -Valenzschwingung ($\nu C \equiv N$) des Rhodanid-Ions, $[S-C \equiv N]^{\ominus}$; geringe Mengen des nach (1) anfallenden Alkyl-ammoniumrhodanids sind nämlich in dem noch nicht destillierten Rhodamin gelöst.

b) Die scharfe Absorptionsbande im Bereich $2130-2140/cm$ konnte auf Grund weiterer spektroskopischer Vergleichsdaten als $C \equiv N$ -Valenzschwingung ($\nu C \equiv N$) der Rhodangruppe zugeordnet werden.

¹⁾ H. LECHER, M. WITWER und W. SPEER, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1104 [1923].

²⁾ Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XI, 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958, S. 746, Fußnote 4.

³⁾ R. MECKE und M. KUHN, erscheint demnächst in Spectrochim. Acta [London].

c) Im Bereich 2220–2240/cm tritt die C≡N-Valenzschwingung (ν C≡N) von alkylierten Cyanamiden, RR'N—C≡N, auf, die als Nebenprodukte in ca. 5-proz. Ausbeute anfallen.

Zur Sicherung unserer unter (c) gemachten Aussagen haben wir das Dimethylcyanamid spektroskopisch rein dargestellt und sowohl in Substanz, als auch in Dimethyl-rhodanamin gelöst, spektroskopiert. Unsere für das Dimethylcyanamid gefundenen Wellenzahlen stimmen hierbei mit den Meßwerten von J. P. JESSON und H. P. THOMPSON⁴⁾ sowie von M. DAVIES und W. J. JONES⁵⁾ überein.

In den Tabellen 1 und 2 sind unsere experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 1. C≡N-Schlüsselbanden (ν C≡N) von Methyl-rhodanamin und Nebenprodukten

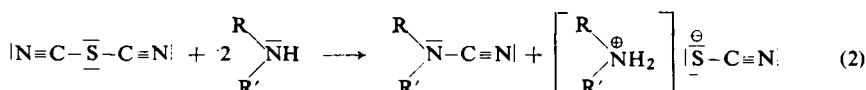
Substanz	Reinheit	Aggregatzustand	ν C≡N (cm ⁻¹)		
H ₃ C—NH—SCN	roh	flüssig	2066	2141	2235
[H ₃ C—NH ₃] [⊕] SCN [⊖]	rein	fest, in KBr	2066	—	—
H ₃ C—NH—SCN	rein	flüssig	—	2139	—
H ₃ C—NH—CN	rein	flüssig	—	—	2237

Tab. 2. C≡N-Schlüsselbanden von Dimethyl-rhodanamin und Nebenprodukten

Substanz	Reinheit	Aggregatzustand	ν C≡N (cm ⁻¹)		
(H ₃ C) ₂ N—SCN	roh	flüssig	2058	2137	2220
[(H ₃ C) ₂ NH ₂] [⊕] SCN [⊖]	rein	kristallisiert	2079	—	—
(H ₃ C) ₂ N—SCN	rein	flüssig	—	2137	—
(H ₃ C) ₂ N—CN	rein	flüssig	—	—	2222

Es war wenig wahrscheinlich, daß die Cyanamide durch Abspaltung von Schwefel aus den Rhodanaminen entstehen, weil die ersteren bereits in den zwischen –10° und 0° isolierten Rohprodukten vorliegen und nach der Destillation der Rhodanamine (Badtemperatur ca. 50°) nicht stärker im Destillationsrückstand angereichert sind.

Die Bildung alkylierter Cyanamide bei der Darstellung von Rhodanaminen läßt sich jedoch zwanglos erklären, wenn man die experimentellen Befunde H. P. KAUFMANNS⁶⁾ heranzieht, der als Zwischenprodukt bei der Polymerisation von Dirhodan in inerten organischen Lösungsmitteln das Schwefeldicyanid, N≡C—S—C≡N, isolierte. Diese Substanz, die sich auch als gemischtes Pseudohalogen auffassen läßt, reagiert, wie unsere daraufhin angestellten eigenen Versuche ergaben, mit aliphatischen Aminen wie folgt:



Demnach wird Schwefeldicyanid im Sinne eines „Cyanrhodanids“ polarisiert, was insofern überrascht, als man auf Grund einer von L. BIRKENBACH und K. KELLERMANN⁷⁾

⁴⁾ Spectrochim. Acta [London] 13, 217 [1958].

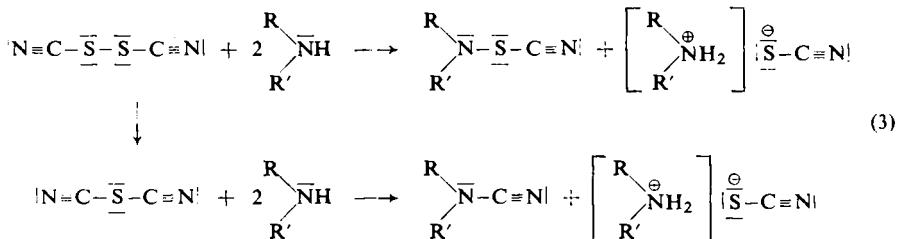
⁵⁾ Trans. Faraday Soc. 54, 1454 [1958].

⁶⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 263, 698 [1925].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 786 [1925].

für Halogene und Pseudothalogenen aufgestellten „Affinitätsreihe“ erwartet hätte, daß Schwefeldicyanid in Richtung eines „Rhodancyanids“ polarisiert wird.

Offenbar enthalten selbst farblose Dirhodan-Lösungen bereits geringe Mengen des ebenfalls farblosen Schwefeldicyanids, so daß das Reaktionsschema (1) wie folgt abzuändern ist:



Das nach (2) isolierte Dimethylcyanamid ist bezüglich IR-Spektrum und Siedepunkt identisch mit dem nach O. WALLACH⁸⁾ dargestellten Produkt. Entsprechendes gilt für das nach (2) angefallene Dimethylammoniumrhodanid; es stimmt bezüglich IR-Spektrum und Schmelzpunkt mit dem nach (1) erhaltenen überein.

Dem FONDS DER CHEMIE, der den einen von uns durch Gewährung eines Stipendiums unterstützt, möchten wir an dieser Stelle herzlich danken. Ferner sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für die Bereitstellung von Geräten und Chemikalien zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dirhodan-Lösungen: Zur Rhodanierung aliphatischer Amine verwendeten wir Dirhodan-Lösungen, die aus 15 g Pb(SCN)₂ und 2 ccm Brom in 100 ccm absol. Äther bei Temperaturen zwischen 0° und +10° hergestellt wurden. Man schüttelt hierzu die Reaktionspartner im verschlossenen Gefäß so lange, bis farblose Lösungen vorliegen.

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung alkylierter Rhodanamine: Man läßt die äther. Lösung von Dirhodan unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren zu der in 75 ccm Äther gelösten äquimolaren Menge wasserfreien Amins zutropfen; das Reaktionsgefäß wird hierzu mit Eis/Kochsalz gekühlt. Die leichter flüchtigen Amine werden zweckmäßigerweise in langsamem Strom während des Zutropfens der Dirhodan-Lösung gasförmig eingeleitet. Methyl- und Dimethylammoniumrhodanid fallen hierbei kristallin an, während sich Äthyl- und Diäthylammoniumrhodanid als spezifisch schwerere, mit Äther nicht mischbare Flüssigkeiten ansammeln und im Scheiderichter abgetrennt werden können. Methyl- und Dimethylammoniumrhodanid werden aus Äthanol/Äther umkristallisiert: Schmp. 99° bzw. 111°, in Übereinstimmung mit H. SALKOWSKI⁹⁾. — Die Rhodanamin-Lösungen werden im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß vom Äther befreit. Die anschließende Destillation ergibt farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeiten mit folgenden Siedepunkten (unkorr.): H₃C-NH-SCN Sdp._{0,3} 30°, H₅C₂-NH-SCN Sdp._{0,3} 31°, (H₃C)₂N-SCN Sdp.₁₆ 36° (Lit.²⁾: 36°, (H₅C₂)₂N-SCN Sdp.₃ 35° (Lit.¹⁾: 37°).

Die Ausbeuten liegen bei 50—70% d. Th., bezogen auf die Hälfte des eingesetzten Dirhodans. — Die Monoalkyl-rhodanamine halten sich selbst im Eisschrank nur wenige Stunden,

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1873 [1899]. ⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2505 [1893].

die Dialkyl-Derivate nur einige Tage und zersetzen sich dann unter Abscheidung orangefroter Produkte.

Während das so gewonnene Dimethyl-rhodanamin lt. IR-Spektrum noch geringe Spuren Dimethylcyanamid (Schlüsselbande bei 2220/cm) enthielt, waren sowohl Diäthyl-rhodanamin als auch Methyl- und Äthyl-rhodanamin spektroskopisch rein, zumal sich die bei den letzteren gleichzeitig anfallenden Monoalkylcyanamide schon bei Badtemperaturen von 50° zu festen, schwerflüchtigen 1.3.5-Trialkyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazinen trimerisieren, was schon von O. DIELS und R. GOLLMANN¹⁰⁾ nachgewiesen wurde. Da die geringe Stabilität des Dimethyl-rhodanamins das Aufarbeiten größerer Ansätze unter Verwendung eines Fraktionier-Aufsatzes nicht zuläßt, werden wir versuchen, diese Substanz aus Dimethylamido-sulfoxylsäurechlorid, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{S}-\text{Cl}$, und AgCN rein darzustellen.

1.2-Bis-rhodanamino-äthan: Diese Verbindung konnten wir bei Einsatz von Äthylendiamin lediglich im rohen Zustand isolieren und an Hand ihres IR-Spektrums charakterisieren. Beim Versuch, sie zu destillieren, trat bei einer Badtemperatur von 40–50° bereits Zersetzung ein. — Das Rhodanid des Äthylendiamins schmilzt nach unseren Befunden bei 178°¹¹⁾.

Dimethylcyanamid: Um die spektroskopisch reine Substanz darzustellen, haben wir die Vorschrift von WALLACH⁸⁾ etwas modifiziert: $1/10$ Mol BrCN wird in 80ccm Äther gelöst. Hierzu läßt man unter kräftigem Rühren und gleichzeitiger Eiskühlung $1/5$ Mol Dimethylamin in 33-proz. währ. Lösung zutropfen und führt dann noch 30 Min. bei Raumtemperatur weiter. Die währ. Phase wird zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Sdp.₁₆ 50.5°; Ausb. 95% d. Th.

Schweifeldicyanid: Diese Verbindung stellten wir bei Raumtemperatur durch Zutropfen von 6 g SCl_2 , gelöst in 20 ccm absol. Äther, zu einer kräftig gerührten Suspension von 15 g AgCN in 100 ccm absol. Äther dar. Die filtrierte Lösung läßt man unmittelbar unter Feuchtigkeitsausschluß zu 75 ccm absol. Äther zutropfen, während man unter gleichzeitigem Rühren wenig mehr als die äquimolare Menge Dimethylamin einleitet. Im übrigen wird dann unter denselben Bedingungen weitergearbeitet, wie dies bereits bei den Rhodanaminen beschrieben wurde.

Die IR-Spektren im Bereich 1–25 μ wurden mit Hilfe zweier Perkin-Elmer Spektrographen, Modell 21 (NaCl-Prisma) und Modell 137 (KBr-Prisma) aufgenommen.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3158 [1911].

¹¹⁾ P. GROTH, Chem. Krystallographie, Teil I–V, Leipzig [1906–19], **3**, 52, gibt lt. Beilstein Bd. IV, S. 232, Schmp. 145° an, was wir nicht bestätigen konnten. Wir haben diese Substanz aus Äthanol/Äther umkristallisiert und zusätzlich das IR-Spektrum von 1–25 μ aufgenommen.