

**308. Frederick K. Bell: Die infraroten  
Absorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen, I.:  
Aliphatische Mercaptane und Sulfide.**

[Aus dem Department of Pharmacology der Johns Hopkins University.]  
(Eingegangen am 30. Mai 1927.)

Einleitung.

Das infrarote Absorptionsspektrum ist vielleicht die umfassendste aller physikalischen Konstanten, denn es stellt nicht einen einzelnen Punkt, sondern eine zusammenhängende Kurve dar. Die Ausdehnung dieser Kurve ist in hohem Maße abhängig von der bei der Untersuchung in Anwendung gebrachten experimentellen Methode und steht in dieser Hinsicht in deutlichem Gegensatz sowohl zum Ultraviolett als auch zu den sichtbaren Teilen des gesamten Spektrums.

Die weit ausgedehnten Untersuchungen von Coblentz<sup>1)</sup> haben bereits mit voller Deutlichkeit erkennen lassen, daß eine sehr nahe Beziehung zwischen der Absorption im Infrarot und der Konstitution chemischer Verbindungen besteht. Die Aufzeichnung solcher Absorptionsspektren darf daher gegebenenfalls als ein entscheidender Beitrag zu dem Problem der Molekularstruktur betrachtet werden und wirkt sich in praktischer Hinsicht dahin aus, daß man mit Hilfe dieser Spektren chemische Stoffe zu identifizieren vermag. Dementsprechend hat der Verfasser bereits an anderer Stelle<sup>2)</sup> gezeigt, daß primäre, sekundäre und tertiäre Amine sich mittels ihrer infraroten Absorptionsspektren qualitativ voneinander unterscheiden lassen.

Die wichtige Rolle, welche der Schwefel im Bereich der Biologie und Medizin spielt, ist schon seit langem bekannt. Ein neues Beispiel für diese Bedeutung ist kürzlich durch eine Arbeit aus dem hiesigen Institut<sup>3)</sup> erbracht worden, in welcher die Isolierung des aktiven Prinzips des Insulins in kristallisierter Form beschrieben und gleichzeitig gezeigt wird, daß dieser Stoff Schwefel in einer besonders labilen Bindungsform enthält. Da die Elementaranalyse der betreffenden Verbindung auf ein Mindest-Molekulargewicht von ungefähr 1000 hinweist, so muß ihre Molekularstruktur höchst komplexer Art sein. Es bleibt aber zu hoffen, daß eine systematische Untersuchung der infraroten Absorptionsspektren zunächst von einfacher gebauten Schwefelderivaten dazu beitragen wird, schließlich auch die Struktur des Insulins aufzuklären. Der Verfasser hat eine solche Untersuchung in Angriff genommen; er wird hierbei seine besondere Aufmerksamkeit auf die qualitativen analytischen Möglichkeiten richten, welche sich aus den von ihm gemachten Feststellungen ergeben dürften. Die vorliegende Untersuchung ist die erste, welche zu dieser Reihe gehört; sie beschäftigt sich mit einigen der am einfachsten konstituierten aliphatischen Schwefelverbindungen. Untersucht wurden zunächst die infraroten Absorptionsspektren dreier Reihen von Mercaptanen und Sulfiden (*n*-Propyl, *n*-Butyl und *i*-Amyl) zwischen 1.0 und 12.0  $\mu$ .

<sup>1)</sup> W. W. Coblentz, Carnegie Instit. Publicat. No. 35 [1905] (Washington).

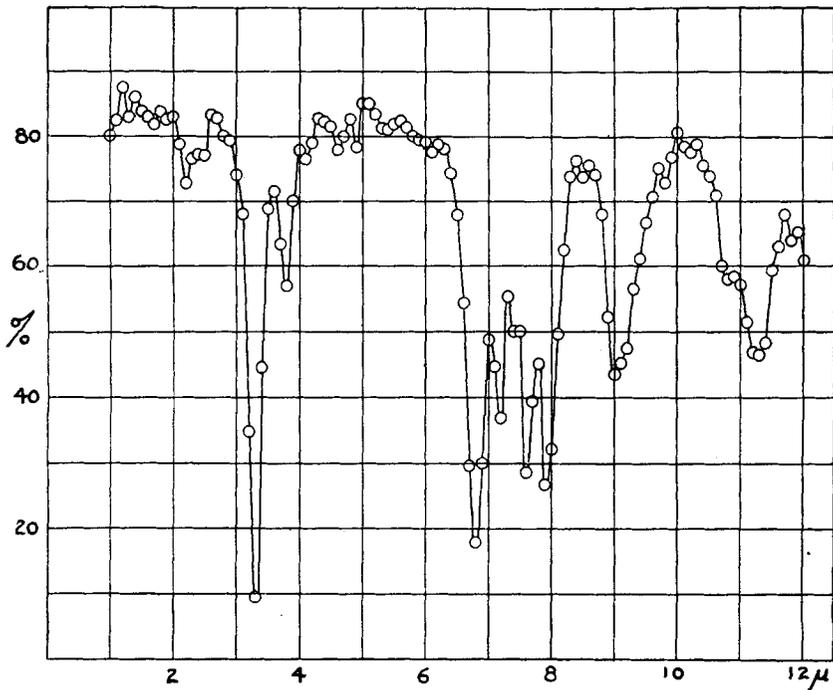
<sup>2)</sup> Bell, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2192, 3039 [1925], **48**, 813, 818 [1926], **49**, 1837 [1927].

<sup>3)</sup> J. J. Abel und Mitarbeiter, Journ. Pharmacol. exp. Therap. **31**, 65 [1927].

### Beschreibung der Versuche.

Zum Ausmessen der Absorptionen diente ein Spektrometer vom Wadsworth-Typus für sehr geringe Ablenkung, das mit einem Steinsalz-Prisma ausgestattet ist und ein Normalinstrument darstellt, wie sie die Gärtner Scientific Corporation in Chicago liefert. Das die Aufzeichnung ermöglichende System bestand aus einer Thermo-säule vom Coblenz-Typus in Verbindung mit einem hochempfindlichen Spiegel-Galvanometer, einer Lampe und einer Skala. Als Lichtquelle diente ein Nernst-Stift. Eine eingehendere Beschreibung der Arbeitsmethode ist bereits an anderer Stelle<sup>4)</sup> gegeben worden.

Figur 1.



*n*-Propylmercaptan,  $T = 0.075$  mm.

Die zu den Versuchen verwendeten Proben von *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylmercaptan, sowie die entsprechenden Sulfide wurden von der Eastman Kodak Company in Rochester bezogen und waren als „vollkommen rein“ bezeichnet. Die Substanzen befanden sich in zugeschmolzenen Glasbehältern und kamen direkt in Anwendung, ohne daß der Versuch einer weiteren Reinigung gemacht wurde.

Eine graphische Wiedergabe der infraroten Absorptionsspektren dieser Verbindungen findet sich in den Figuren 1—6. Hierbei kam die übliche Methode in Anwendung, die Wellenlänge in Mikronen gegen die prozentuale Durchlassung der Strahlen auszudrücken. Die Dicke der absorbierenden Schicht war in allen Fällen 0.075 mm und ist in jeder Kurve als Wert von  $T$  verzeichnet. Sämtliche Messungen wurden bei Zimmer-Temperatur ausgeführt.

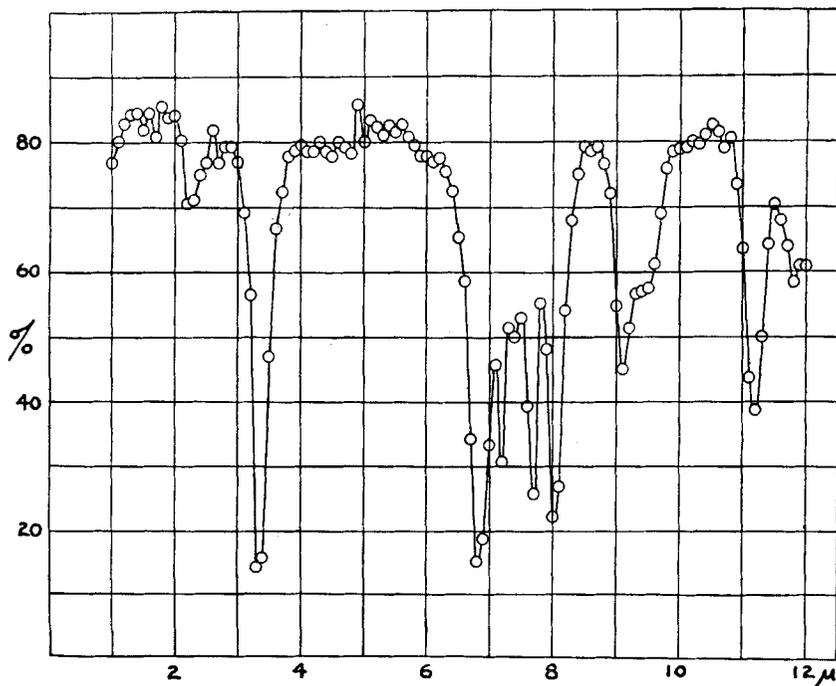
<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2194 [1925].

## Diskussion der Ergebnisse.

Über die infraroten Absorptionsspektren einer allerdings nur kleinen Zahl von einfachen Mercaptanen und Sulfiden finden sich bereits Angaben in der Literatur. So hat Coblentz<sup>5)</sup> das Äthylmercaptan, sowie das Diäthyl- und Diallylsulfid untersucht. Auf diese Messungen soll weiter unten noch näher eingegangen werden.

Die Absorptionskurven zeigen in den Figuren 1–6 den gleichen Grad allgemeiner Durchlässigkeit, der mithin anscheinend vom Molekulargewicht

Figur 2.



Di-*n*-propylsulfid,  $T = 0.075$  mm.

des Alkylsubstituenten unabhängig ist. Diese allgemeine Durchlässigkeit bleibt ferner praktisch unverändert, wenn man von dem Mercaptan zu dem entsprechenden Sulfid übergeht. Coblentz<sup>6)</sup> hat bereits festgestellt, daß der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel in einer gegebenen Verbindung in einer vermehrten Durchlässigkeit für die infrarote Strahlung zum Ausdruck kommt. Auch meine Kurven stehen mit dieser Beobachtung im Einklang, besonders wenn man die relativ hohe Dicke der absorbierenden Schichten (0.075 mm) gebührend berücksichtigt.

Zahlreiche, in die Augen fallende Ähnlichkeiten lassen sich in allen, durch die Figuren 1–6 wiedergegebenen Absorptionskurven wahrnehmen. Das am stärksten zum Ausdruck kommende Absorptionsband findet sich bei jeder

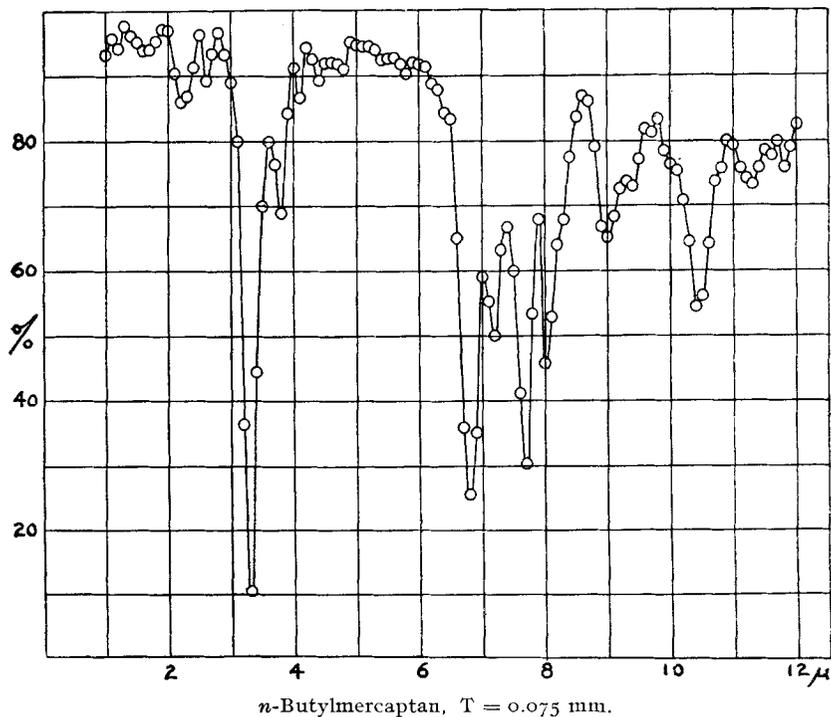
<sup>5)</sup> l. c., S. 63.

<sup>6)</sup> l. c., S. 115.

Kurve in der Gegend von  $3.35 \mu$ . Dieses Band, das für die C-H-Bindung charakteristisch ist, erscheint scharf abgegrenzt, und seine Intensität erhält sich ausgesprochen konstant bei jeder der untersuchten Substanzen. Seine Intensität bleibt dementsprechend praktisch unberührt von dem Molekulargewicht des Alkylrestes.

Ein anderes, scharf definiertes Band von nahezu der gleichen Intensität erscheint in jeder Kurve bei  $6.8 \mu$ . Die Frequenz des Absorptionsbandes bei  $3.4 \mu$  wird allgemein als erste harmonische Oberschwingung der Frequenz des

Figur 3.



Bandes bei  $6.8 \mu$  betrachtet. Zwischen  $7.0$  und  $8.0 \mu$  zeigt jede Kurve ein Minimum der Durchlässigkeit. In dieser Gegend sind zum mindesten 3 gut definierte Bänder vorhanden: bei  $7.2$ ,  $7.6-7.8$  und  $7.9-8.1 \mu$ . Zwischen  $8.0$  und  $12.0 \mu$  ist die Durchlässigkeit bei jeder dieser Substanzen relativ hoch, und die Kurven weisen, mit Ausnahme des Bandes in der Gegend von  $9.0 \mu$ , keine nähere Übereinstimmung auf. In der Gegend zwischen  $4.0$  und  $6.5 \mu$  ist die Durchlässigkeit sehr stark und läßt sich kein ausgesprochenes Absorptionsband erkennen.

In mehreren Punkten sind Unterschiede<sup>7)</sup> zwischen den Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen ohne weiteres zu erkennen; es sollen

<sup>7)</sup> Das Band bei  $2.8 \mu$  in der Kurve für *i*-Amylmercaptan (Fig. 5) deutet wahrscheinlich auf die Gegenwart von etwas *i*-Amylalkohol als Verunreinigung hin, der in jener Spektralgegend eine charakteristische Absorption aufweist.

hier jedoch nur solche Abweichungen zwischen den Mercaptanen (Fig. 1, 3 und 5) und Sulfiden (Fig. 2, 4 und 6) besprochen werden, die als konstant anzusehen sind. In diesem Zusammenhang sei die Aufmerksamkeit auf die Lage derjenigen Absorptionsbänder gelenkt, die bei 3.35, 6.8, 7.6 und 8.0  $\mu$  erscheinen. Jedes dieser Bänder erleidet eine geringe, aber konstante Verschiebung nach den größeren Wellenlängen hin, wenn man vom Mercaptan zu dem entsprechenden Sulfid übergeht. Die angewandte experimentelle Methode ist zwar nicht genau genug, um den Grad dieser Verschiebung exakt

Figur 4.

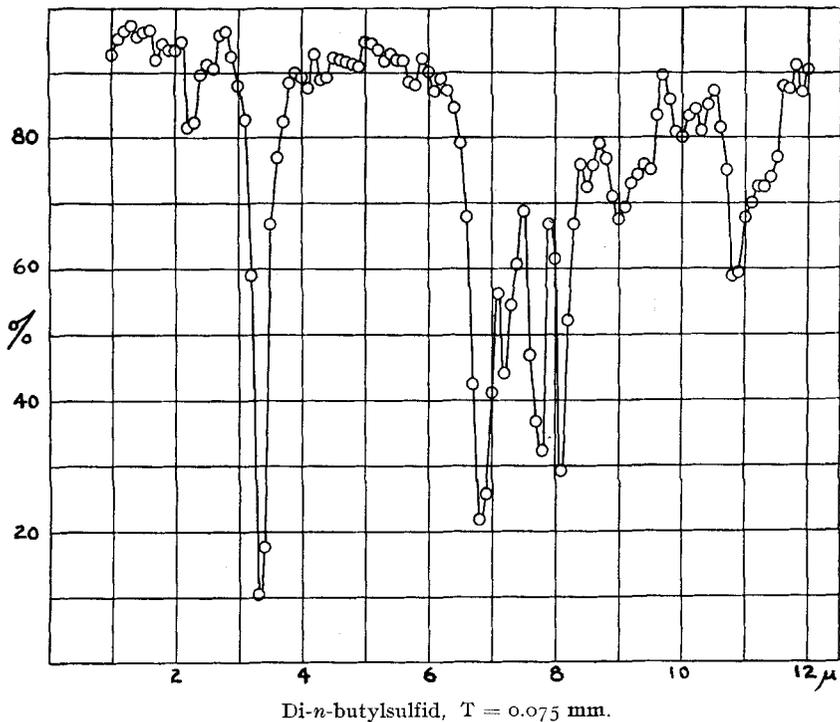


Tabelle 1.

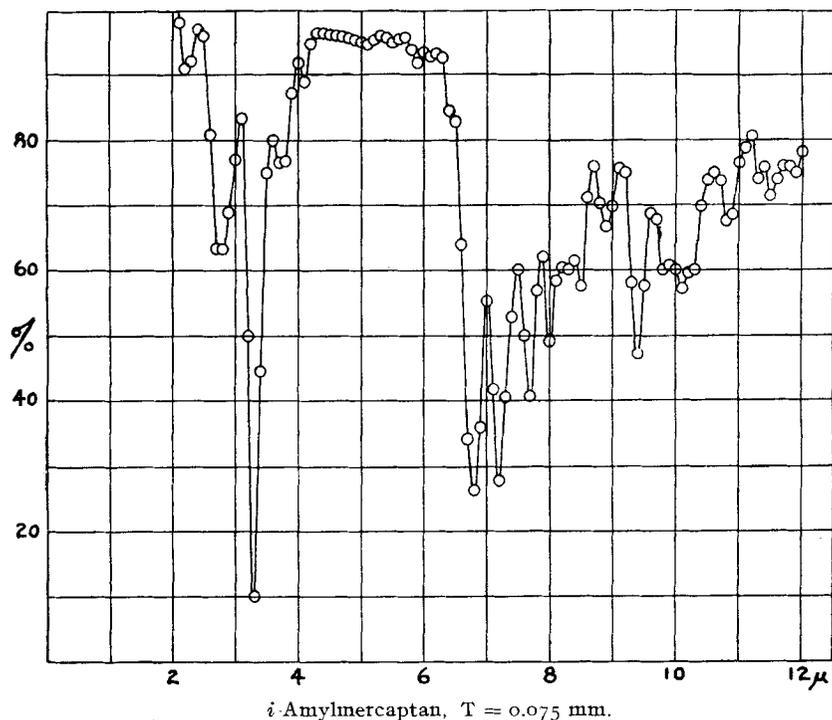
|                 | <i>n</i> -Propyl- | <i>n</i> -Butyl- | <i>i</i> -Amyl- |
|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|
| Mercaptan ..... | 3.3               | 3.3              | 3.3             |
| Sulfid .....    | 3.35              | 3.35             | 3.4             |
| Mercaptan ..... | 6.8               | 6.8              | 6.8             |
| Sulfid .....    | 6.85              | 6.85             | 6.85            |
| Mercaptan ..... | 7.6               | 7.7              | 7.7             |
| Sulfid .....    | 7.7               | 7.75             | 7.8             |
| Mercaptan ..... | 8.95              | 9.0              | 9.0             |
| Sulfid .....    | 9.05              | 9.1              | 9.1             |

bestimmen zu lassen, doch dürfte er anscheinend von der Größenordnung  $0.05 \mu$  sein. In der Tabelle 1 findet sich die Lage dieser 4 Absorptionsbänder bei jeder einzelnen Verbindung angegeben.

Diese Tabelle läßt gleichzeitig erkennen, daß die Bänder von größerer Wellenlänge der Verschiebung in höherem Maße ausgesetzt sind, als diejenigen von kürzeren Wellenlängen.

Aus den vorliegenden Absorptionskurven ergibt sich die Möglichkeit einer recht scharfen und sicheren Unterscheidung zwischen Mercaptanen und

Figur 5.



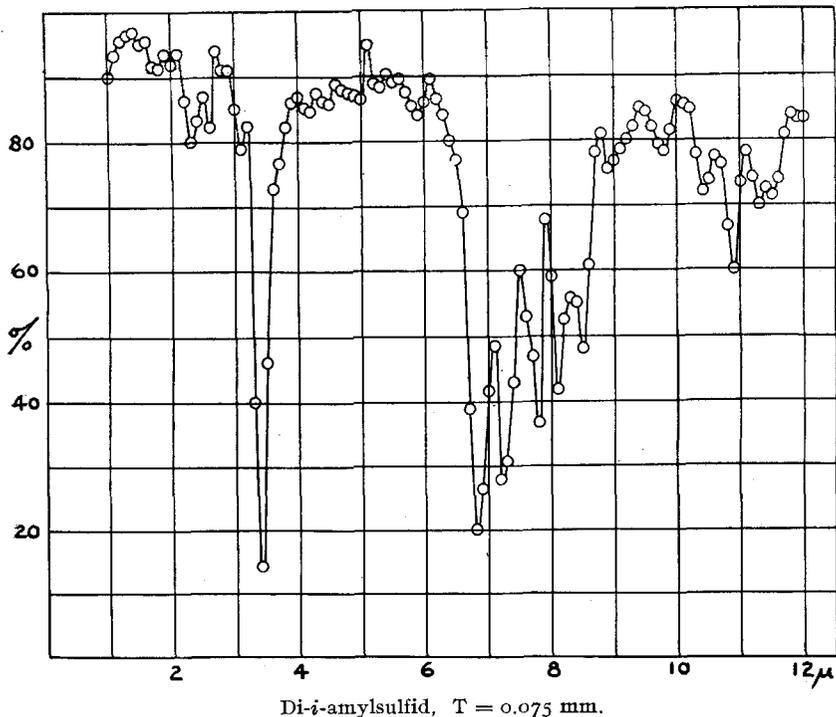
Sulfiden. In den Kurven für *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylmercaptan (Fig. 1, 3 und 5) findet sich ein schwach, aber deutlich ausgeprägtes Band bei  $3.8 \mu$ . In Fig. 5 (*i*-Amylmercaptan) scheint das Minimum bei  $3.75 \mu$  zu liegen, und das Ablesen der Absorption bei dieser Wellenlänge würde wahrscheinlich eine größere Intensität für dieses Band dartun, als die vorliegende Kurve erkennen läßt. In Coblenz' Kurve für das Äthylmercaptan zeigt sich ein breiter Absorptionsstreifen zwischen  $3.4$  und  $4.0 \mu$ , und obwohl von ihm kein Band bei  $3.8 \mu$  bestimmt worden ist, so finden sich doch deutliche Hinweise auf das tatsächliche Vorhandensein eines solchen Bandes.

Die Kurven für Di-*n*-propyl-, -*n*-butyl- und -*i*-amylsulfid (Fig. 2, 4 und 6) weisen in der Gegend von  $3.8 \mu$  keine charakteristische Absorption auf. Diese Feststellung wird durch Messungen von Coblenz beim Diäthyl-

und Diallylsulfid gesichert, die gleichfalls bei  $3.8 \mu$  keine charakteristische Absorption zeigen.

Zum mindesten innerhalb der Grenzen, die durch die zur vorliegenden Untersuchung herangezogenen Verbindungen gezogen sind, ergibt sich mithin ein positives Verfahren zur qualitativen Unterscheidung zwischen aliphatischen Mercaptanen und Sulfiden, welches auf dem Vorhandensein bzw. Fehlen eines Absorptionsbandes in der Gegend von  $3.8 \mu$  beruht.

Figur 6.



Di-i-amylsulfid,  $T = 0.075 \text{ mm.}$

Sucht man nach dem Ursprung dieses Bandes, das nur bei den Mercaptanen vorkommt, so muß man natürlich auch die Absorption des Schwefelwasserstoffes kennen. Diese Verbindung ist von Coblenz<sup>8)</sup> geprüft worden, der jedoch irgendwelche breiteren Bänder bis zu  $12.0 \mu$  hin nicht auffand und auch keinen Hinweis auf das Vorhandensein eines Bandes bei  $3.8 \mu$  entdecken konnte, bei welchem Punkt seine Kurve in Wirklichkeit durch ein Maximum geht. Unter den von ihm beobachteten Bändern liegt eines der besterkennbaren bei  $4.2 \mu$ . Im Lichte unserer derzeitigen Kenntnisse erscheint es demnach weit berechtigter anzunehmen, daß das  $3.8\text{-}\mu$ -Band ein neues Charakteristikum für die Mercaptan-Struktur ist, als die Hypothese zu machen, daß das  $4.2\text{-}\mu$ -Band des Schwefelwasserstoffes sich beim Übergang zum Mercaptan um  $0.4 \mu$  verschiebt.

<sup>8)</sup> l. c., S. 52.

Die Absorptionskurven für elementaren Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoff, die gleichfalls sämtlich von Coblenz studiert worden sind, können zur Aufklärung des Ursprungs des 3.8- $\mu$ -Bandes der Mercaptane ebenfalls nur wenig beitragen.

Der beschränkte Umfang der vorliegenden Untersuchung, die nur die Prüfung von 3 Reihen aliphatischer Mercaptane und Sulfide umfaßt, vermag noch keinen abschließenden Beweis dafür zu erbringen, daß dieses Verfahren in allen Fällen zur qualitativen Unterscheidung der in Rede stehenden beiden Gruppen von Verbindungen anwendbar sein wird, wenn auch die gezogenen Schlüsse durch die Messungen von Coblenz beim Äthylmercaptan, Diäthyl- und Diallylsulfid gestützt erscheinen. Die bisherigen Versuche sollen deshalb noch weiter ausgedehnt werden, um den wirklichen Wert der Methode zu bestimmen; aus diesem Grunde ist zurzeit die Prüfung einiger aromatischer Mercaptane und Sulfide im Gange.

#### Zusammenfassung.

1. Die infraroten Absorptionsspektren zwischen 1.0  $\mu$  und 12.0  $\mu$  des *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylmercaptans, sowie der entsprechenden Sulfide werden festgelegt und diskutiert.

2. Vier scharf definierte Absorptionsbänder, welche sich in den Spektren aller dieser Mercaptane wiederfinden, erleiden eine übereinstimmende Verschiebung nach den größeren Wellenlängen hin beim Übergang von diesen Mercaptanen zu den entsprechenden Sulfiden.

3. Das Vorkommen eines gut definierten Bandes bei 3.8  $\mu$  in den Absorptionsspektren der drei Mercaptane, das bei den analogen Sulfiden fehlt, bietet die Möglichkeit zu einer qualitativen Unterscheidungsmethode zwischen aliphatischen Mercaptanen und Sulfiden.

4. Der Ursprung dieses Bandes bei 3.8  $\mu$  hat noch nicht in zufriedenstellender Weise aufgeklärt werden können.

Baltimore (Maryland).

### 309. A. S. Nekrassow: Über die Einwirkung des Bromcyans auf Acetylen-dimagnesiumdibromid.

(Eingegangen am 27. Juni 1927.)

Die bekannte Reaktion zwischen Halogencyanen und magnesiumorganischen Komplexen ist bisher nur bei Verbindungen vom Typus R. MgHg genügend erforscht, die Frage bzgl. der Wirkung auf solche Komplexe, die zwei Magnesium-Atome enthalten, in der Literatur aber noch nicht diskutiert. Von besonderem Interesse erscheint die Umsetzung der Halogenocyane mit Magnesium-Komplexen mit dreifacher Bindung. Grignard und Courtot<sup>1)</sup> erhielten Brom-phenyl-acetylen, als sie Bromcyan auf das Magnesium-phenyl-acetylen einwirken ließen. Im Anschluß an diese Versuche habe ich die Einwirkung der Halogenocyane auf magnesiumorganische Stoffe mit dreifacher Bindung, die mehr als ein Atom Magnesium enthalten, im einfachsten Falle also auf das Acetylen-dimagnesiumdibromid (Jozitsch' Komplex), zu studieren begonnen, die im Sinne der folgenden beiden Gleichungen verlaufen konnte:

<sup>1)</sup> Grignard, Courtot, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 231.