

Die UltraviolettabSORption der SenföL- und der Rhodanidgruppe

Von

MAX PESTEMER und BRUNO LITSCHAUER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Eingelangt am 28. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1934)

R. KREMANN und R. RIEBL¹ haben festgestellt, daß das *AllylsenföL* $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$ eine Absorptionsbande im Ultraviolett besitzt, die bei $\nu' = 4020 \text{ mm}^{-1}$ und bei einem Wert des Extinktionskoeffizienten $\log \varepsilon = 3 \cdot 10$ ihr Maximum hat. Es war von Interesse, zu erfahren, ob der Träger dieser Absorptionsbande in der Isothiozyanat- (Isorhodanid-, SenföL-) Gruppe — NCS oder in der — C = C-Doppelbindungsgruppe zu suchen sei. Das letztere ist zwar unwahrscheinlich, weil die Absorption durch eine Äthylen-Gruppe in aliphatischer Kette bei wesentlich höheren Wellenzahlen, z. B. bei Hexylen² ungefähr bei $\nu' = 5500 \text{ mm}^{-1}$, auftritt, jedoch wäre eine bathochrome Wirkung durch die Isothiozyanatgruppe, die dann selbst nicht absorbieren müßte, von vornherein nicht ausgeschlossen. Zur Klärung dieser Frage wurde die Absorption des *Äthylsenföls* $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$ und des *Methoxymethylsenföls* $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$ gemessen.

Das *ÄthylsenföL* stammte von Kahlbaum und wurde durch mehrmaliges Umdunsten bei stark gekühlter Vorlage unter vermindertem Druck (15 mm) und der Temperatur von 86–88° C weiter gereinigt. Für die Einwaagen wurde frisch gereinigte Substanz verwendet, die Lösung stets im Dunklen aufbewahrt, um sie vor Zersetzung zu bewahren.

Das *MethoxymethylsenföL* wurde in Anlehnung an die Darstellungsweise von JOHNSON und GUEST³ unter Verzicht auf die im Einschlußrohr fast quantitativ verlaufende Umsetzung bei normalem Druck hergestellt. Es wurde Monochlormethyläther mit einem Überschuß von Kaliumrhodanid in wasserfreiem Benzol unter guter Rückflußkühlung am Wasserbad 10 Stunden lang erhitzt. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Äthers gegen Feuchtigkeit war der

¹ R. KREMANN und R. RIEBL, Z. physikal. Chem. (A) 165, 1933, S. 374.

² J. STARK und Mitarbeiter, Jahresb. Radioakt. u. Elektr. 10, 1913, S. 139 ff.

³ T. B. JOHNSON und H. H. GUEST, Am. Chem. J. 41, 1909, S. 337 vgl. Chem. Centr. I, 1909, S. 1547.

Reaktionsraum mit einem Chlorkalziumrohr abgeschlossen. Etwas Kaliumjodid wurde zur Reaktionsbeschleunigung zugesetzt. Ausbeute an Rohsenföl rund 30%. Die weitere Reinigung wurde durch oftmalige fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck erreicht. Die Siedepunkte zeigten schließlich genügende Konstanz. Eine Mikrosiedepunktsbestimmung der für die Messung verwendeten Fraktion ergab 135° C bei 730 mm Hg.

Die Meßergebnisse, die mit Hilfe einer früher beschriebenen quantitativen photographischen Methode⁴ bei den beiden genann-

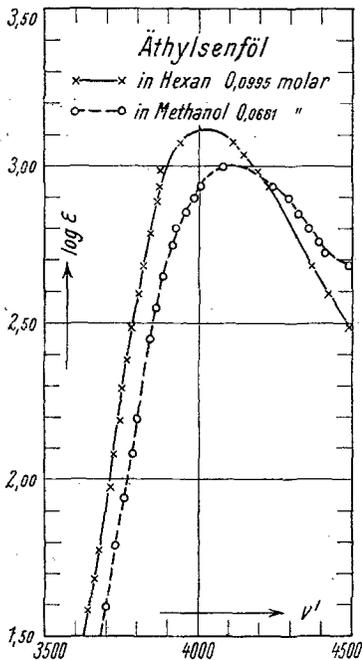


Fig. 1.

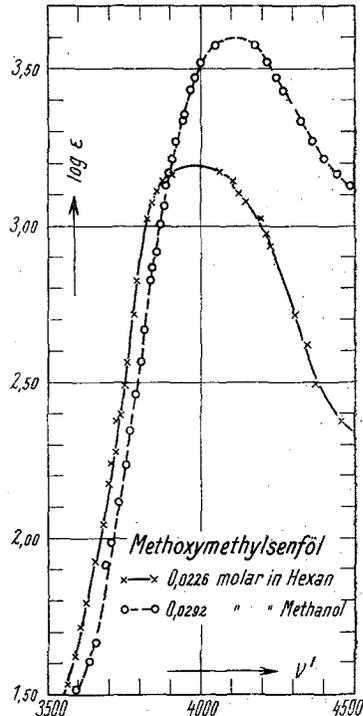


Fig. 2.

ten Stoffen erhalten wurden, sind in Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt. In Tabelle 1 sind die Lagen der Absorptionsmaxima dieser beiden Stoffe sowie von Allylsenföl und der im folgenden zu besprechenden eingetragen.

In Fig. 3 ist zu Vergleichszwecken die Absorptionskurve von Allylsenföl nach den Messungen von R. KREMANN und R. RIEBL wiedergegeben. Man sieht, daß die Absorptionsbanden von Äthyl- und Allylsenföl in Hexan sich sehr wenig voneinander unterscheiden.

⁴ Vgl. M. PESTEMER und O. GÜBITZ, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 426, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 143, 1934, S. 340.

Tabelle 1.

Substanz	Lage des Maximums in	
	Hexan	Methanol
Äthylsenföl	$\nu' = 4020$	4110
	$\log \epsilon = 3 \cdot 11$	3 \cdot 05
Methoxymethylsenföl . .	$\nu' = 3980$	4110
	$\log \epsilon = 3 \cdot 19$	3 \cdot 59
Allylsenföl	$\nu' = 4020$	4080
	$\log \epsilon = 3 \cdot 10$	3 \cdot 11
Äthylrhodanid	$\nu' = 4090$	4100
	$\log \epsilon = 1 \cdot 71$	1 \cdot 74
<i>n</i> -Butylrhodanid	$\nu' = 4000$	4100
	$\log \epsilon = 1 \cdot 58$	1 \cdot 61

Demnach ist auch im Allylsenföl die Isothiozyanatgruppe der Träger der Ultraviolettaborption. Auch das Methoxymethylsenföl in Hexan hat innerhalb des Fehlerbereiches gleiche Absorption, die Substitution der nicht absorbierenden Methoxygruppe an Stelle der Methylgruppe hat also keinen merklichen Einfluß. Der Vergleich der Absorptionsbanden dieser drei Senföle in Hexan mit den in Methanol bzw. in Äthanol gelösten zeigt, daß die letztgenannten polaren Lösungsmittel eine hypsochrome Verschiebung der Senfölbände (nach höheren Wellenzahlen) bewirken. Nach der von SCHEIBE⁵ entwickelten Arbeitshypothese kommt ein solcher hypsochromer Effekt dadurch zustande, daß die Elektronen, die durch quantenhafte Änderung ihres Energiezustandes die Absorption verursachen, einem relativ negativen Atom des Moleküls angehören. Dieses zieht den positiven Teil des Lösungsmitteldipols an, der dann den Elektronensprung erleichtert und somit zur Aufnahme größerer Energiequanten — also zur Absorption bei höheren Wellenzahlen befähigt. Für die Beantwortung der Frage, welches Atom der Senfölguppe nun relativ negativ gegen die anderen ge-

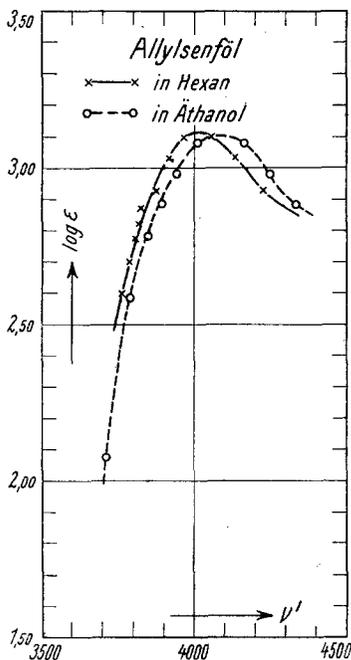


Fig. 3.

⁵ G. SCHEIBE, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 598.

laden ist, erhält man aus dem sich aus dem Ramanspektrum ergebenden Befund einen Hinweis. DADIEU, bzw. DADIEU und KOHLRAUSCH⁶ wiesen nämlich nach, daß in den Senfölen Ramanfrequenzen vorhanden sind, die nur durch das Bestehen einer dreifachen Bindung erklärt werden können, und schlugen für die Senföle die Formel $R.N \equiv C$ vor, die im Sinne der Oktettregel mit

einer halbpolaren Bindung zwischen Stickstoff und Schwefel $R.N \equiv C$ oder unter Angabe der relativen Ladungsverteilung

$R.N^+ \equiv C - \bar{S}$ zu schreiben ist⁷. Aus dieser Formulierung geht hervor, daß das Schwefelatom relativ negativ geladen ist, und da man aus der hypsochromen Bandenverschiebung in Methanol schließen muß, daß die Absorptionselektronen an einem negativ geladenen Atom sitzen, so liegt es nahe, sie dem Schwefelatom zuzuordnen. Daß der Eintritt des Schwefels in die Isothiozyanatgruppe entscheidend für das Zustandekommen der Absorption ist, geht daraus hervor, daß die Nitril- und Isonitrilgruppe in dem untersuchten Bereich von 1300 bis 4500 mm^{-1} keine merkliche Absorption haben.

Es wurde nämlich *Propionitril* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$, das von Kahlbaum bezogen und vor Verwendung einmal destilliert worden war (Kp. 95·0—95·4 bei 720 mm Hg), in unverdünntem Zustand auf seine Absorption untersucht

⁶ A. DADIEU, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 139, 1930, S. 653; A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 268.

⁷ E. BERGMANN und M. TSCHUDNOWSKY, die in ihrer Arbeit, Z. physikal. Chem. (B) 17, 1932, S. 102, die Dipolmomente von Senfölen gemessen haben, weisen auf die Möglichkeit der letzteren Formulierung ausdrücklich hin. E. C. E. HUNTER und J. R. PARTINGTON, Journ. Chem. Soc. London, 1932, S. 2812 ff., sprechen sich, ebenfalls auf Grund von Dipolmomentsmessungen, für die klassische Formulierung $R-N=C=S$ aus und stützen sich dabei auf eine Überschlagsrechnung, nach der bei gestreckter Formulierung bei einer Elektronenübertragung vom N auf S ein wesentlich höheres Dipolmoment als das gefundene resultieren würde. Außer acht scheint jedoch hierbei die sicher sehr starke Deformation des negativen S-Atoms gelassen worden zu sein. Es sei noch erwähnt, daß auch die Parachormessungen von W. PERSCHKE, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 3054, für eine lineare Form der Senfölggruppe sprechen. Eine Entscheidung zwischen der Formulierung

$R-N^+ \equiv C - \bar{S}$ und $R-N=C=S$ ist aber durch Parachormessungen unmöglich, weil nach S. SUGDEN, Journ. Chem. Soc. London 125, 1924, S. 1177, sich der Wert für zwei Doppelbindungen und für eine dreifache Bindung nur um 0·2 unterscheidet.

und nachgewiesen, daß die Substanz, wenn überhaupt, so einen kleineren Extinktionskoeffizienten als 1 ($\log \epsilon = 0$) besitzen muß, also praktisch als durchlässig zu bezeichnen ist.

Desgleichen wurde Äthylisocyanid, $C_2H_5.NC$ nach GUILLEMARD⁸ aus Silbercyanid und Äthyljodid im zugeschmolzenen Glasrohr bei 80° dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Wegen der kleinen Ausbeute konnte kein konstant siedender Anteil erzielt werden. Der Kochpunkt der für die Aufnahmen verwendeten Teile schwankte zwischen 73° und 78° C. Die Substanz wurde bis zum Werte 10 des Absorptionskoeffizienten herunter ($\log \epsilon = 1$) in unverdünntem Zustand untersucht und zeigte in diesem Bereich ebenfalls vollständige Durchlässigkeit.

Aus dieser Tatsache muß aber auch geschlossen werden, daß in den Thiozyanaten (Rhodaniden), für die wir am Beispiel des Äthylrhodanids $C_2H_5.SCN$ und des *n*-Butylrhodanids $C_4H_9.SCN$ sowohl in Hexan als auch in Methanol (vgl. Fig. 4 und 5) deutliche

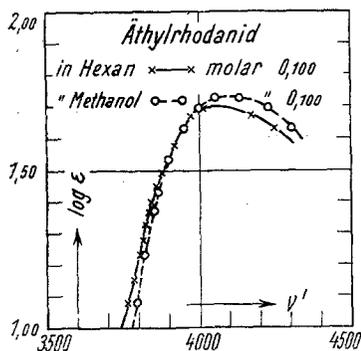


Fig. 4.

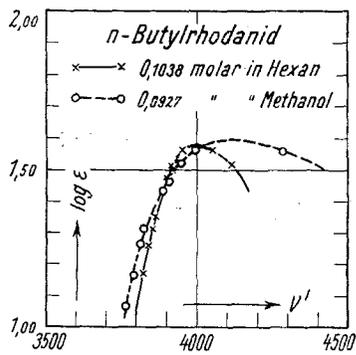


Fig. 5.

Absorptionsbanden messen konnten, ebenfalls das Vorhandensein des Schwefelatoms in der Thiozyanatgruppe die wesentliche Ursache für das Auftreten von UltraviolettabSORption ist.

Das Äthylrhodanid wurde nach der Methode von WALDEN⁹ aus Diäthylsulfat und Kaliumrhodanid mit einer Ausbeute von 75% dargestellt. Der Siedepunkt der für die Aufnahmen verwendeten Fraktion betrug 142.3° C bei 730 mm Hg. Die Darstellung des *n*-Butylrhodanids aus *n*-Butylbromid und Kaliumrhodanid hielt sich an die Methode, die für höhere aliphatische Rhodanide vielfach in der Literatur zu finden ist. Es wurde das Bromid in einen heiß mit Kaliumrhodanid gesättigten Alkohol eingetragen und unter Rückflußkühlung das Reaktionsgemisch so lange am Wasserbad erhitzt, bis durch das Aufhören des Auskristallisierens des sich bildenden Kaliumbromids die Umsetzung vollendet erschien. Nach dem Abddestillieren des Lösungsmittels unter normalem Druck wurde unter ver-

⁸ H. GUILLEMARD, Compt. rend. 144, 1907, S. 326.

⁹ P. WALDEN, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 3215.

mindertem Druck die klar und farblos übergehende Substanz vom Salz abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmalige Vakuumdestillation. Ausbeute rund 50%. Kp. 84.4°C bei 13 mm Hg .

Die Zuordnung der Absorptionselektronen zu einem relativ positiven oder negativen Atom läßt sich bei diesen Rhodaniden nicht eindeutig durchführen, weil sich die Einwirkung der polaren Lösungsmittelmoleküle nicht wie bei den Senfölen in einer parallelen Verschiebung der ganzen Bande auswirkt, die man mit Hilfe der SCHEIBESCHEN Arbeitshypothese auf die Änderung des Elektronensprunges allein zurückführen kann, sondern eine unsymmetrische Bandenverbreiterung auftritt, die wahrscheinlich außerdem durch eine sich durch ihre Wirkung überlagernde Änderung der Atomschwingungen oder Molekülrotationen bedingt ist. Bemerkenswert ist noch, daß die Absorptionskurven der Rhodanide und Iso-rhodanide fast genau bei den gleichen Wellenzahlen liegen, so daß von vornherein die Möglichkeit bestünde, daß die Absorption der Rhodanide durch teilweise Umwandlung bzw. Verunreinigung mit der Isoform zustande kommt. Deshalb wurden die Rhodanide besonders oft bis zur Siedepunktskonstanz gereinigt und mehrfach frische Lösungen aufgenommen. Es wurde dabei stets optische Konstanz festgestellt, so daß diese Möglichkeit auszuschließen ist.