

Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 276⁰. Ihre Zusammensetzung entsprach nicht der Formel $C_{24}H_{34}O_7$, der erwarteten Isobiliobansäure, sondern deutete auf das um H_2 reichere Oxy-lacton.

2.768 mg Sbst.: 6.702 mg CO_2 , 2.903 mg H_2O .

$C_{24}H_{34}O_7$. Ber. C 66.32, H 7.87.

$C_{24}H_{36}O_7$. Ber. C 66.02, H 8.32. Gef. C 66.05, H 8.46.

Auch die Werte, die bei der Analyse des Dimethylesters der neuen Säure (aus Essigester, dann aus verd. Aceton Prismen vom Schmp. 162—163⁰) gefunden wurden, lagen nach dieser Richtung.

2.856 mg Sbst.: 7.032 mg CO_2 , 2.263 mg H_2O . — 4.016 mg Sbst.: 4.054 mg AgJ.

$C_{26}H_{38}O_7$. Ber. C 67.48, H 8.29, OCH_3 13.42.

$C_{26}H_{40}O_7$. Ber. C 67.02, H 8.66, OCH_3 13.32. Gef. C 67.17, H 8.87, OCH_3 13.36.

In Übereinstimmung damit gelang uns die Oximierung der Säure erst, nachdem wir sie mit Chromsäure oxydiert hatten. Wir werden später darauf zurückkommen.

279. Wilhelm Strecker und Rudolf Spitaler:

Versuche zur Konstitutions-Bestimmung anorganischer Verbindungen auf spektrochemischem Wege.

(Eingegangen am 2. Juli 1926.)

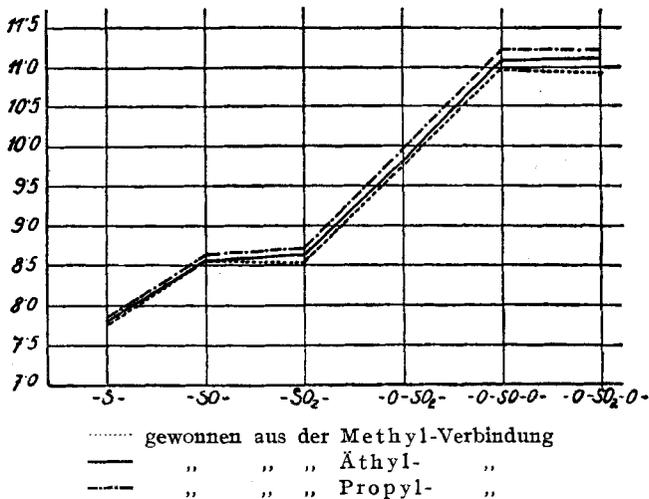
Während die Bestimmung der Molekularrefraktion bei organischen Verbindungen ein wichtiges Hilfsmittel zur Konstitutions-Bestimmung geworden ist, haben solche optischen Beobachtungen bei der Frage nach der Konstitution anorganischer Verbindungen nur in verhältnismäßig geringem Maße Verwendung gefunden. Der Grund für diese Erscheinung dürfte darin liegen, daß man für die Elemente und Gruppen, aus denen sich die organischen Verbindungen hauptsächlich zusammensetzen, eine große Zahl von Werten der Atom- und Molekularrefraktion besitzt, während das bei den anorganischen Verbindungen nicht der Fall ist. Denn die Bestimmung dieser Werte für die in den anorganischen Verbindungen enthaltenen Elemente und Gruppen wird dadurch erschwert, daß die Mehrzahl der anorganischen Verbindungen der optischen Untersuchung nur schwer zugänglich ist. Entweder handelt es sich um feste Substanzen, die nur in Lösung untersucht werden könnten, was die Genauigkeit stark beeinträchtigt, oder die flüssige Verbindung hat Eigenschaften, durch die die Untersuchung technisch unmöglich gemacht wird. Werte aber, die für ein Element aus einer organischen Verbindung bestimmt sind, in der das Element an Kohlenstoff gebunden war, dürfen keinesfalls auf eine rein anorganische Verbindung übertragen werden, da sich die Refraktionswerte eines Elementes sehr stark ändern, wenn es statt an Kohlenstoff an ein anderes Element gebunden ist. So kamen für unsere Versuche in erster Linie Verbindungen in Betracht, in denen anorganische Reste an organische Radikale gebunden waren, deren optische Konstanten genau feststanden, wie die Ester anorganischer Säuren und diesen ähnliche Verbindungen.

Zunächst wurde eine Reihe von Schwefelverbindungen untersucht, nämlich die Sulfide, die Sulfone, sowie die Ester der schwefligen Säure und der Schwefelsäure. Die Sulfide R.S.R gehen durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms in die Sulfoxyde R.S:O.R über. Wenn der

Zugang dieses Sauerstoffatoms die Molekularrefraktion um einen bestimmten Betrag erhöht, so sollte die gleiche Erhöhung beim Übergang des Sulfoxyds in ein Sulfon $R.SO_2.R$ nachweisbar sein. Ferner aber müßte sich auch diese Differenz zwischen Sulfon und Sulfoxyd wiederfinden zwischen dem Ester der Schwefelsäure und dem symmetrischen Ester der schwefligen Säure, denn die Formeln $RO.SO_2.OR$ und $RO.SO.OR$ unterscheiden sich ebenfalls um ein Sauerstoffatom, das bei der Oxydation an den Schwefel herantritt. Die SO_2 -Gruppe in der Formel der Schwefelsäure hätte dann die gleiche Konstitution wie die SO_2 -Gruppe in den Sulfonen, so daß für die Schwefelsäure die Formel $HO.S \div O_2.OH$ allein in Betracht käme, im Gegensatz zu der Annahme von Raschig¹⁾, der den Schwefel vierwertig annimmt und der Schwefelsäure die Ringformel $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ O > S < \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \end{array}$ zuschreibt.

Überraschenderweise zeigte sich aber nur ein Unterschied im optischen Verhalten beim Sulfid und beim Sulfoxyd, sowie beim symmetrischen und beim asymmetrischen Sulfit, während der Zugang des Sauerstoffatoms beim Übergang vom Sulfoxyd zum Sulfon ebenso wirkungslos blieb wie beim Übergang vom symmetrischen Sulfit zum Sulfat, was aus der graphischen Darstellung (Fig. 1) besonders deutlich hervorgeht.

Fig. 1.
Molekularrefraktion M_{He} .

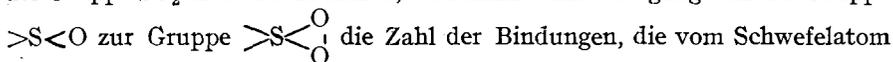


Hier sind auf der Abszisse die einzelnen Gruppen eingetragen, auf der Ordinate die Werte der Refraktion, die man erhält, wenn man von den für die entsprechenden Verbindungen gefundenen Werten die Zahlen für die Alkylgruppen abzieht. Der Anstieg der Kurve von $-S-$ nach $-S:O-$ entspricht also dem Zugang eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms. Dann verläuft die Kurve horizontal bis zur Gruppe $>SO_2$, wodurch angedeutet wird, daß diese beiden Gruppen optisch völlig gleichwertig sind.

¹⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Leipzig 1924.

Der Zugang eines einfach gebundenen Ester-Sauerstoffatoms zu der Gruppe $>SO_2$ bedingt wieder einen Anstieg zu dem Wert der im asymmetrischen Schwefligsäure-ester enthaltenen SO_3 -Gruppe. Daß der Wert für die gleiche SO_3 -Gruppe im symmetrischen Schwefligsäure-ester wieder höher liegt und zwar um den gleichen Betrag, um den sich der asymmetrische Ester vom Sulfon unterscheidet, ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß (SO) und (SO_2) gleichwertig sind. Denn die Gruppe $(SO_2)O$ unterscheidet sich dann von der Gruppe $(SO)OO$ um ein einfach gebundenes Ester-Sauerstoffatom. Zwischen dem symmetrischen Ester der schwefligen Säure und dem Schwefelsäure-ester verläuft die Kurve wieder horizontal, denn die Gruppen $(SO)OO$ und $(SO_2)OO$ unterscheiden sich von den gleichwertigen Gruppen (SO) und (SO_2) um zwei Ester-Sauerstoffatome.

Zur Erklärung der Erscheinung, daß die Gruppen (SO) und (SO_2) sich in den Werten der Molekularrefraktion nicht merklich unterscheiden, könnte man die von Raschig gemachte Annahme einer ringförmigen Bindung in der Gruppe SO_2 in Betracht ziehen, weil dann beim Übergang von der Gruppe



ausgehen, nicht vermehrt wird. Daß aber der Zutritt des Sauerstoffatoms, das bei dem Ringschluß aufgenommen wird, ohne Einfluß auf die Refraktion des Moleküls bleibt, kann durch diese Formulierung nicht erklärt werden, wenn man nicht dem Auftreten einer solchen ringförmigen Bindung eine Depression der Molekularrefraktion zuschreiben will, wofür aber nach den bisherigen Erfahrungen kein Grund vorliegt. Dreiringe aus Kohlenstoffatomen pflegen nämlich Exaltationen zu geben, während Dreiringe aus zwei Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom oder aus zwei Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom optisch normales Verhalten zeigen, wie Brühl²⁾ und v. Auwers³⁾ beim Epichlorhydrin, Perkin⁴⁾ und v. Auwers³⁾ beim Äthylenoxyd, und Marckwald und Frobenius⁵⁾ beim Äthylenimin gezeigt haben. Bei der Untersuchung des 3- β -Methoxy- und des 3- β -Äthoxy-1.2-diphenyl-hydrazomethylens hat v. Auwers⁶⁾ allerdings geringere Exaltationen gefunden, als die im Molekül enthaltenen Doppelbindungen erwarten ließen, aber es steht nicht fest, ob diese Verringerung der Exaltation auf ein optisch anomales Verhalten des Dreiringes aus Stickstoff- und Kohlenstoffatomen zurückzuführen ist. Wenn das Verhalten solcher kohlenstoff-haltigen Ringsysteme auch keinen unmittelbaren Schluß auf den Einfluß eines aus Schwefel- und Sauerstoffatomen gebildeten Ringes zuläßt, so spricht es aber keineswegs für eine Depression, die so groß ist, daß sie den ganzen Effekt, der durch den Zutritt eines Sauerstoffatoms hervorgerufen wird, zu vernichten vermag. Nimmt man andererseits an, daß in den Sulfonen und der Schwefelsäure die Sauerstoffatome durch doppelte Bindungen am Schwefel haften, so wäre der Übergang vom Sulfoxyd zum Sulfon ebenso wie der vom symmetrischen Schwefligsäure-ester zum Ester der Schwefelsäure mit einer Erhöhung der Wertigkeit des Schwefelatoms verbunden, denn in beiden Fällen geht der vierwertige Schwefel in sechswertigen über. Diese Erhöhung der Wertigkeit oder der Übergang des Schwefelatoms in einen gesättigteren Zustand kann aber der Grund sein für eine Herabsetzung der Atomrefraktion, und

²⁾ B. 24, 660 [1891]. ³⁾ A. 415, 100 [1918]. ⁴⁾ Soc. 63, 489 [1893].

⁵⁾ B. 34, 3546, 3552 [1901]. ⁶⁾ A. 437, 66 [1924].

es ist denkbar, daß der Zugang, der durch das Sauerstoffatom bewirkt wird, ausgeglichen wird durch die Minderung infolge stärkerer Valenz-Betätigung.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Annahme wurden zunächst die Refraktionswerte der Gruppen SO , SO_2 , $(\text{SO})\text{OO}$, $(\text{SO}_2)\text{OO}$ bestimmt. Es geschah dies in der Weise, daß man die Sulfoxyde, die Sulfone und die Ester in der Methyl-, Äthyl- und Propylreihe optisch untersuchte und von den erhaltenen Werten die Beträge für die Alkylgruppen abzog. Man erhielt so eine Reihe von Mittelwerten, von denen hier nur die für die gelbe Helium-Linie ermittelten angegeben werden sollen. Hinsichtlich der anderen sei der Raumersparnis halber auf den Versuchsteil hingewiesen. M_{H_0} ist für $\text{SO} = 8.590$, für $\text{SO}_2 = 8.61$, für $(\text{SO}_2)\text{O} = 9.810$, für $(\text{SO})\text{OO} = 11.129$, für $(\text{SO}_2)\text{OO} = 11.099$. Für die Gruppe SO_3 , die das Schwefeltrioxyd darstellt, wurde der von Nasini⁷⁾ bestimmte Wert 10.24 eingesetzt.

Aus diesen Zahlen ließen sich nun die Inkremente für ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom und für ein Ester-Sauerstoffatom berechnen. So ergab sich für das doppelt gebundene Sauerstoffatom aus der Differenz zwischen den Werten für SO_3 und $(\text{SO}_2) = 10.24 - 8.61 = 1.63$. Die Differenz der Werte von $(\text{SO}_2)\text{O}$ und $(\text{SO}_2) = 9.81 - 8.61 = 1.20$ gab das Inkrement des Ester-Sauerstoffatoms. Der gleiche Wert ergab sich aus $(\text{SO}_2)\text{OO}$ und $(\text{SO}_2)\text{O} = 11.10 - 9.81 = 1.29$. Ferner lieferte die Subtraktion der Werte für (SO_2) von denen für $(\text{SO}_2)\text{OO} = 11.10 - 8.61 = 2.49$, den Wert zweier Ester-Sauerstoffatome oder 1.25 für eines. Schließlich unterscheiden sich noch die Gruppen $(\text{SO})\text{OO}$ und (SO) um zwei Ester-Sauerstoffatome. Hier ergibt sich aus $11.13 - 8.59 = 2.54$ für zwei und 1.27 für ein Ester-Sauerstoffatom oder im Mittel aus allen Werten 1.25. Zieht man diese Werte von den Refraktionswerten der einzelnen Gruppen ab, so erhält man für das Schwefelatom aus den Gruppen SO und $(\text{SO})\text{OO}$ im Mittel den Wert 6.98. Aus den Gruppen (SO_2) , $(\text{SO}_2)\text{O}$, $(\text{SO}_2)\text{OO}$ und SO_3 im Mittel 5.34. Der höhere Wert der Atomrefraktion ergibt sich somit aus den Verbindungen, in denen wir den Schwefel vierwertig annehmen, der tiefere aus denen, die wir mit sechswertigem Schwefel formulieren. Die Differenz zwischen den beiden Werten beträgt 1.64. Sie deckt sich fast völlig mit dem oben errechneten Inkrement für das doppelt gebundene Sauerstoffatom, und die Verringerung der Atomrefraktion des in den sechswertigen Zustand übergehenden Schwefelatoms könnte somit den Zugang ausgleichen, den ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom bei der Molekularrefraktion bedingt. Wenn sich demnach die Gruppe (SO) und (SO_2) in Sulfoxyden, Sulfonen und Estern optisch nicht unterscheiden können, so sollte man das Gleiche auch an den Verbindungen SO_2 und SO_3 , dem Schwefeldioxyd und dem Schwefeltrioxyd erwarten. Tatsächlich hat Bleckrode⁸⁾ beim flüssigen Schwefeldioxyd auch die Refraktion für die Natriumlinie $M_D = 10.15$ gefunden, ein Wert, der mit dem von Nasini angegebenen Wert für das flüssige Schwefeltrioxyd $M_D = 10.24$ sehr gut übereinstimmt.

Genau die gleiche Beobachtung, daß mit steigender Wertigkeit die Atomrefraktion zurückgeht, hat kürzlich Scheibler⁹⁾ bei der optischen Untersuchung des Kohlenoxyd-diäthylacetals gemacht. Die bisher unbekannte

⁷⁾ B. 15, 2878 [1882].

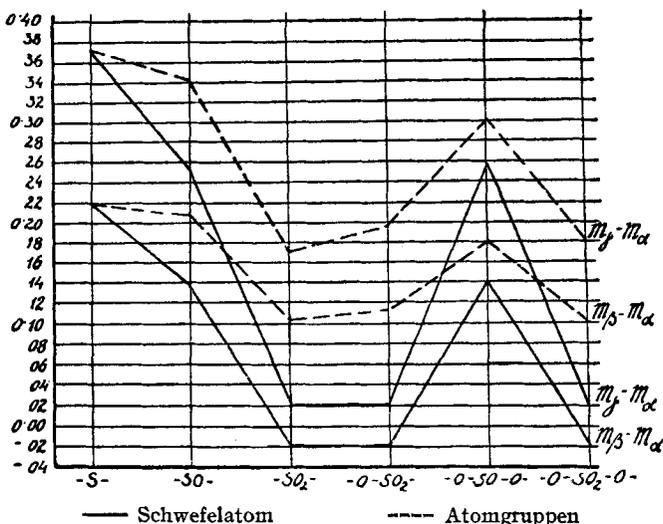
⁸⁾ Proc. Royal Soc. 37, 339; B. 18, Ref. 172 [1885].

⁹⁾ B. 59, 1026 [1926].

Atomrefraktion des zweiwertigen Kohlenstoffs findet er zu 5.95 für die rote Linie des Wasserstoffs, während der vierwertige Kohlenstoff die Atomrefraktion 2.413 hat.

Aus den Werten für die molekulare Dispersion geht ebenfalls hervor, daß in den von uns untersuchten Verbindungen die Schwefelatome in drei deutlich unterscheidbaren Wertigkeitsstufen vorliegen. Trägt man in ähnlicher Weise, wie bei der Refraktion die Werte für die Dispersion der Atomgruppen in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich die in der Fig. 2 gestrichelt gezeichnete Kurve. Zieht man von den Werten, die sich für die einzelnen Gruppen ergeben haben, die Beträge ab, die auf die Sauerstoffatome entfallen, so kommt der Einfluß, dem die Änderung der Wertigkeit auf die optischen Konstanten des Schwefelatoms ausübt, noch stärker zum Ausdruck, wie aus der in der Zeichnung ausgezogenen Kurve ersichtlich ist.

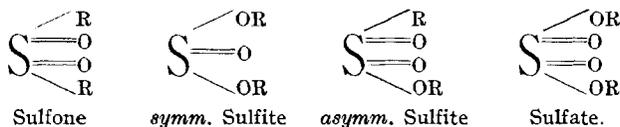
Fig. 2.



Die Dispersion hat ihr Maximum da, wo das Schwefelatom zweiwertig ist. Niedriger erscheinen die Werte da, wo ein vierwertiges Schwefelatom vorliegen dürfte, und bei den Gruppen, in denen der Schwefel sechswertig angenommen wird, erreicht die Dispersion ihr Minimum, woraus geschlossen werden kann, daß das Schwefelatom in den Verbindungen, welche die Gruppe (SO_2) mit zwei anderen Liganden verbunden enthalten, die größte Anzahl von Valenzen betätigt. In der Formel von Raschig, die den Schwefel-Sauerstoff-Dreiring enthält, ist der Schwefel in den asymmetrischen Sulfiten und den Sulfaten vierwertig, was mit den Ergebnissen der optischen Untersuchung nicht im Einklang steht.

Eine Konstitution, entsprechend den Formelbildern $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} > \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Na} > \text{SO}_2 \\ \text{Na} \end{array}$ mit sechswertigem Schwefel, wie sie Raschig für die tautomere Form der schwefligen Säure und der neutralen Sulfiten annimmt, kann für den asymmetrischen Ester der schwefligen Säure auch nicht in Betracht kommen,

da dieser Ester eine Äthoxygruppe haben muß. Er reagiert nämlich mit Phenyl-magnesiumbromid und gibt ein Phenyl-äthyl-sulfon¹⁰⁾, was nicht möglich wäre, wenn beide Äthylgruppen direkt mit dem Schwefelatom in Verbindung ständen, wie es die obige Formel verlangt. Mit den Ergebnissen der optischen Untersuchung stimmen daher folgende Formelbilder am besten überein:



Ebenso wie sich das symmetrische Sulfit und das Sulfat von vier- und sechswertigem Schwefel herleiten, so liegt auch den Formeln des neutralen Phosphits und des Phosphates drei- und fünfwertiger Phosphor zu Grunde. Von dem Triäthylphosphit, das nach seiner Bildung aus Phosphortrichlorid und Alkohol bei Gegenwart von Pyridin ein dreiwertiges Phosphoratom enthält, unterscheidet sich das Trimethylphosphat durch ein Sauerstoffatom, das doppelt an den hier fünfwertigen Phosphor gebunden ist. Wenn die Erhöhung der Wertigkeit die Refraktion herabsetzt, so sollte der sauerstoffreichere Ester keine höhere Refraktion zeigen als der sauerstoffärmere. Die Untersuchung ergab, daß der Ester der Phosphorsäure eine geringere Molekularrefraktion zeigt als der Phosphorigsäure-ester, daß also durch den Übergang der Gruppe PO_3 in die Gruppe $(PO)O_3$ die Molekularrefraktion sinkt. Beim Phosphor wirkt demnach die Wertigkeitssteigerung noch stärker erniedrigend auf die Atomrefraktion als beim Schwefel, denn der Zugang, den das Sauerstoffatom bewirkt, wird hier nicht nur ausgeglichen, sondern sogar überkompensiert. Das Gleiche zeigt sich, wenn statt des Sauerstoffs ein Schwefelatom an den Phosphorigsäure-ester angelagert wird, wodurch Alkyl-thiophosphate entstehen. Auch in diesen Verbindungen ist die Molekularrefraktion niedriger als man nach dem Zugang des Schwefelatoms erwarten sollte. Für die Annahme, daß die Erhöhung der Wertigkeit eine Depression der Atomrefraktion eines Elementes hervorruft, sind die Ergebnisse dieser Versuche noch beweisender als die Beobachtungen an den Estern der Säuren des Schwefels, da bei den Phosphorverbindungen ein anderer Einfluß nicht in Betracht kommen kann. Die Anlagerung des Sauerstoffs und des Schwefels kann nur in der Weise erfolgen, daß das hinzukommende Element mit doppelter Bindung an den Phosphor herantritt. Eine ringförmige Bindung, wie sie bei den Schwefelverbindungen in Erwägung gezogen wird, ist hier völlig ausgeschlossen.

Für die Formulierung des Diäthylphosphits mit einem fünfwertigen Phosphoratom $(PO)H(OC_2H_5)_2$, spricht das Ergebnis der Bestimmung der molekularen Dispersion. Bei einer Formel $P(OH)(OC_2H_5)_2$ mit 3-wertigem Phosphor bleibt nach Abzug von 2 Äthylgruppen und einem Wasserstoffatom der gleiche Rest (PO_3) , wie er sich auch in den neutralen Phosphiten findet, für den $M_v - M_1 = 0.47$ ist. Kommt aber dem Diäthylphosphit die Formel $(PO)H(OC_2H_5)_2$ zu, dann bleibt nach Abzug von zwei Äthylgruppen und einem Wasserstoffatom der Rest $(PO)O_2$, der ein Sauerstoffatom weniger hat, als der Rest $(PO)O_3$, der den Phosphaten zu Grunde liegt, und für den

¹⁰⁾ B. 43, 1131 [1910].

$M_7 - M_2 = 0.17$ ist. Da der Betrag der Dispersion für dieses Sauerstoffatom nach den Erfahrungen bei den Schwefelverbindungen keinen sehr hohen Wert haben kann, so muß die Dispersion für diesen Rest nahe bei 0.17 liegen. Da die optische Untersuchung des Diäthylphosphits einen Wert für $M_7 - M_2$ lieferte, der nach Abzug der Inkremente für zwei Äthylgruppen und ein Wasserstoffatom als Rest 0.192 ergab, so kann die Formel mit fünfwertigem Phosphor für das Diäthylphosphit mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit als richtig angenommen werden.

Von den entsprechenden Stickstoffverbindungen hat Brühl¹¹⁾ das Nitro-äthan und das Äthylnitrat bereits optisch untersucht, so daß hier nur noch das Äthylnitrit zum Vergleich fehlte. Nachdem die Schwierigkeiten, die die Bestimmung der gelb gefärbten und bei 17° siedenden Flüssigkeit mit sich brachte, überwunden waren, ergab sich, daß beim Stickstoffatom der Zugang, den ein Sauerstoffatom in der Dispersion bedingt, ausgeglichen wird, nicht aber bei der Refraktion. Für die Gruppe $O:N:O$ aus dem Äthylnitrit ist $M_7 - M_2 = 0.336$, für $O:N:O_2$ aus Äthylnitrat 0.30. Dagegen ist M_{10} für $O:NO = 7.26$ und für $O:N:O_2 = 8.95$. Daß das Inkrement für das Sauerstoffatom hier nicht völlig ausgeglichen wird, erscheint verständlich, wenn man die Größe der Atomrefraktion des Stickstoffs mit der des Schwefels vergleicht und gleichzeitig die Herabsetzung betrachtet, die das Schwefel-Inkrement erfährt, wenn das Atom von der niedrigsten Wertigkeit in die höchste übergeht. Beim Schwefel drückt der Übergang vom zweiwertigen in den vierwertigen Zustand die Refraktion für die Helium-Linie um 0.82 herunter, beim Übergang vom vierwertigen in den sechswertigen Zustand sinkt die Refraktion um 1.64. Nimmt man an, daß beim Stickstoff der Abfall der Refraktion im gleichen Verhältnis erfolgt, so kann sein Betrag nur gering sein, denn die für den Stickstoff in der Literatur angegebenen Zahlenwerte sind viel kleiner als die des Schwefels und betragen vielleicht nur ein Drittel davon. Für den Zugang eines Ester-Sauerstoffatoms ergibt sich nun aus dem Unterschied zwischen der Gruppe $O:N:O_2$ mit dem Wert = 8.95 für die Helium-Linie aus Äthylnitrat bestimmt, und der Gruppe $N:O_2$ mit dem Wert 6.64, aus dem Nitro-äthan das Inkrement von 2.30. Dieser Wert ist jedenfalls kleiner als der, der einem doppelt gebundenen Sauerstoffatom zukommt. Es kann deshalb die geringe Depression, die mit der Steigerung der Wertigkeit des Stickstoffatoms eintritt, die Wirkung eines solchen doppelt gebundenen Sauerstoffatoms nicht völlig aufheben, und die höhere Molekularrefraktion beim Äthylnitrat erscheint gerechtfertigt.

Bei der Untersuchung des fast reinen Wasserstoffsperoxyds hatte Brühl¹²⁾ gefunden, daß sich die molekulare Refraktion und Dispersion größer ergab, als der Summe von zwei Hydroxylgruppen entsprach. Aus dem Auftreten dieser Exaltation schloß er auf eine mehrfache, wahrscheinlich dreifache Bindung im Molekül des Wasserstoffsperoxyds, wobei er gleichzeitig bemerkte, daß das Inkrement für diese dreifache Bindung nur etwa den vierten Teil der Werte für die Acetylen-Bindung betrage. Um neues Material zur Prüfung dieser Frage zu schaffen, haben wir zunächst versucht, das Diäthylperoxyd rein darzustellen und seine Refraktion zu bestimmen, obwohl dieses Produkt wegen seiner explosiven Eigenschaften für eine optische

¹¹⁾ Ph. Ch. **16**, 220 [1895].

¹²⁾ B. **28**, 2859 [1885], **30**, 162 [1897], **33**, 1709 [1900].

Untersuchung wenig geeignet erschien. Erfreulicherweise erwies sich das Diäthylperoxyd beständiger als man erwarten konnte, und mit der nötigen Vorsicht gelang es, drei Präparate zu bestimmen. Andererseits wurde Diäthyläther sehr sorgfältig gereinigt und ebenfalls optisch untersucht, um die molekulare Refraktion und Dispersion für ein Äther-Sauerstoffatom im Diäthyläther genau zu bestimmen. Nach Subtraktion der auf die Äthylgruppen entfallenden Werte ergaben sich folgende Zahlen.

Sauerstoff	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
—O—	1.755	1.760	1.772	1.778	0.017	*0.023
—O ₂ —	3.952	3.975	4.014	4.060	0.062	0.108

Wenn man die Werte für zwei Äther-Sauerstoffatome:

2—O—	3.510	3.520	3.544	3.556	0.034	0.046
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

von den für die Gruppe —O₂— angegebenen Zahlen abzieht, so findet man für diese Gruppe eine Exaltation von:

E—O ₂ —	0.442	0.455	0.470	0.504	0.028	0.062
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Ganz ähnliche Werte erhält man, wenn man von den von Brühl¹²⁾ angegebenen Werten für die molekulare Refraktion und Dispersion des Wasserstoffsperoxyds die Zahlen abzieht, die zwei Hydroxylgruppen entsprechen, nämlich:

Verbindung	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
H ₂ O ₂	5.79	5.82	0.14
(OH) ₂	5.23	5.25	0.09
Differenz	0.56	0.57	0.05

Diese Exaltationen könnte man deuten als das Inkrement einer dreifachen Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen. Daß sie mit dem Inkrement für die Acetylen-Bindung nicht übereinstimmen, läßt sich einmal dadurch erklären, daß Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen untereinander oder zwischen Kohlenstoffatomen und den Atomen anderer Elemente nicht mit Bindungen verglichen werden können, bei denen überhaupt kein Kohlenstoffatom beteiligt ist, besonders deshalb, weil das Auftreten mehrfacher Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen nicht mit einer Wertigkeitsänderung dieser Atome verbunden ist. Außerdem würde aber die Erhöhung der Wertigkeit der beiden Sauerstoffatome, die bei der Annahme einer mehrfachen Bindung eintreten müßte, die Werte für diese mehrfache Bindung herabdrücken. Die erhaltenen Zahlen sind daher aufzufassen als das Inkrement einer mehrfachen Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen, jedoch in dem Sinne, daß sie eine Differenz darstellen, die entstanden ist aus dem Zusammenwirken einer durch die mehrfache Bindung bewirkten Exaltation und einer in der Valenz-Erhöhung begründeten Depression.

Jedenfalls spricht die gute Übereinstimmung der Werte für das Inkrement der Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen, berechnet aus dem Wasserstoff-

superoxyd einerseits und aus dem Diäthylperoxyd andererseits, dafür, daß man beiden Verbindungen besonders auch mit Rücksicht auf ihr ähnliches chemisches Verhalten die gleiche Konstitution der Sauerstoffgruppe zusprechen muß, und daß zwischen den beiden Sauerstoffatomen eine mehrfache, wahrscheinlich dreifache Bindung besteht.

Beschreibung der Versuche ¹³⁾.

Dimethylsulfid.

Dargestellt nach der Vorschrift von Klason¹⁴⁾ durch Destillation eines Gemisches von methylsulfonsaurem Natrium mit Kaliumsulfid-Lösung.

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}: \text{M} = 62.12, \text{Sdp}_{-760} = 37.2^\circ, d_4^{20} = 0.8449.$$

Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _D ^t	n _D ^t _{He}	n _D ^t _β	n _D ^t _γ
1	17.3	0.8459	0.8437	1.43305	1.43605	1.44358	1.44989
2	16.8	0.8469	0.8443	1.43365	1.43675	1.44398	1.45039
3	16.8	0.8490	0.8464	1.43405	1.43715	1.44438	1.45079
4	16.9	0.8480	0.8455	1.43447	1.43755	1.44478	1.45108
5	16.8	0.8470	0.8444	1.43365	1.43675	1.44398	1.45039

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β -M _α	M _γ -M _α
1	19.088	19.203	19.491	19.731	0.403	0.643
2	19.088	19.207	19.483	19.726	0.395	0.638
3	19.057	19.175	19.450	19.693	0.393	0.636
4	19.095	19.213	19.488	19.727	0.393	0.632
5	19.086	19.205	19.481	19.724	0.395	0.638
Mittel	19.083	19.201	19.479	19.720	0.396	0.637

Daraus ergibt sich für das Schwefelatom —S— das

Inkrement	7.703	7.766	7.911	8.054	0.208	0.351
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Diäthylsulfid.

Ebenfalls nach der Vorschrift von Klason¹⁵⁾ analog dem Methylsulfid dargestellt.

$$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}: \text{M} = 90.15, \text{Sdp}_{-760} = 91.9^\circ, d_4^{20} = 0.8378.$$

Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _D ^t	n _D ^t _{He}	n _D ^t _β	n _D ^t _γ
6	16.8	0.8404	0.8378	1.44082	1.44368	1.45065	1.45682
7	16.9	0.8404	0.8379	1.44072	1.44368	1.45065	1.45672
8	16.8	0.8402	0.8376	1.44042	1.44348	1.45045	1.45632
9	16.8	0.8404	0.8378	1.44072	1.44368	1.45065	1.45672

¹³⁾ Ausführliche Angaben über Darstellung der Präparate finden sich in der Dissertation von R. Spitaler, Marburg 1926.

¹⁴⁾ B. 20, 3412 [1887]. ¹⁵⁾ B. 20, 3413 [1887].

Nr.	M_{α}	M_{He}	M_{β}	M_{γ}	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
6	28.317	28.476	28.864	29.205	0.547	0.888
7	28.311	28.476	28.864	29.200	0.553	0.889
8	28.302	28.472	28.860	29.185	0.558	0.883
9	28.311	28.476	28.864	29.200	0.553	0.889
Mittel	28.310	28.475	28.863	29.198	0.553	0.888

Daraus ergibt sich für das Schwefelatom —S— das

Inkrement	7.734	7.804	7.959	8.112	0.225	0.378
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Das Diäthylsulfid wurde von Brühl¹⁶⁾ und von Nasini¹⁷⁾ optisch untersucht. Price und Twiss¹⁸⁾ berechnen hieraus die Molekularrefraktion und -dispersion wie folgt:

M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$	Autor
28.40	28.56	0.55	—	Brühl
28.37	28.53	0.54	0.87	Nasini

Die Molekularrefraktion wurde von uns merklich niedriger gefunden.

Delépine¹⁹⁾ berechnet nach Nasini das Inkrement für Sulfid-Schwefel und findet $M_D = 7.78$, welcher Wert dem von uns gefundenen sehr nahe kommt.

Di-*n*-propylsulfid.

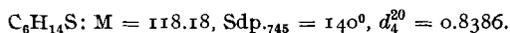
In ein mit Eiswasser gekühltes Gemisch von 250 ccm konz. Schwefelsäure und 250 ccm rauchender Schwefelsäure mit 12% Anhydrid-Gehalt werden 500 ccm absol. Propylalkohol eingetropft, was etwa 6 Stdn. dauert. Dann wird noch bis auf das doppelte Volum verdünnt und mit etwa 1800 g Soda neutralisiert. Die schwach alkalische Lösung wird eingedampft, wobei sich große Mengen Glaubersalz abscheiden, die entfernt werden. Die konz. Lösung von propylsulfonsaurem Natrium wird wie beim Methylsulfid mit Kaliumsulfid-Lösung umgesetzt. Obwohl das Propylsulfid erst bei 142° siedet, trat die Reaktion bei 100° ein und verlief bei genügender Wärmezufuhr vollständig; das Präparat ging reichlich mit dem Wasserdampf des siedenden Reaktionsgemisches über. Die Reaktion war beendet und alles Sulfid war übergetrieben, sobald der Kolbeninhalt bis auf ein Drittel eingedampft war. Diese Darstellungsweise ist bequemer und billiger, als die von Cahours²⁰⁾ und von Winssinger²¹⁾ angegebene, die es durch Einwirkung von Propylhalogenid auf alkoholische Kaliumsulfid-Lösung dargestellt haben.

Das Präparat wurde zweimal neu hergestellt, durch mehrmalige Destillation gereinigt und in vier Proben optisch untersucht. Durch Erhitzen über Kupferpulver im Bombenrohr wurde der knoblauch-artige Geruch bis auf kaum merkliche Spuren beseitigt. Das Sulfid roch dann angenehm, aber durchdringend äther-artig. Die Refraktion hatte sich hierbei nicht geändert (Nr. 13).

¹⁶⁾ Ph. Ch. **22**, 388 [1897]. ¹⁷⁾ B. **15**, 2878 [1882].

¹⁸⁾ Soc. **101**, 1259 [1912]. ¹⁹⁾ A. ch. [8] **25**, 562 [1912].

²⁰⁾ J. **1873**, 516. ²¹⁾ Bl. [2] **48**, 109.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{H₀} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
10	17.6	0.8405	0.8385	1.44636	1.44920	1.45593	1.46167
11	17.7	0.8407	0.8381	1.44636	1.44920	1.45593	1.46177
12	17.2	0.8413	0.8391	1.44666	1.44950	1.45624	1.46206
13	16.9	0.8411	0.8386	1.44676	1.44950	1.45634	1.46216

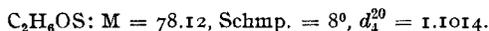
Nr.	M _α	M _{H₀}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
10	37.522	37.728	38.216	38.632	0.694	1.110
11	37.513	37.720	38.208	38.631	0.695	1.118
12	37.508	37.715	38.203	38.624	0.695	1.116
13	37.524	37.723	38.219	38.639	0.695	1.115
Mittel	37.517	37.722	38.212	38.632	0.695	1.115

Daraus ergibt sich für das Schwefelatom —S— das

Inkrement	7.746	7.815	7.972	8.126	0.226	0.380
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Dimethylsulfoxyd.

Dargestellt nach Saytzeff²²⁾ durch Oxydation des völlig reinen Dimethylsulfids mit Salpetersäure.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{H₀} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
14	19.7	1.1017	1.1014	1.47379	1.47699	1.48460	1.49128
15	16.0	1.1054	1.1014	1.47515	1.47835	1.48385	1.49261
16	16.0	1.1053	1.1013	1.47525	1.47845	1.48604	1.49281

Nr.	M _α	M _{H₀}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
14	19.920	20.035	20.308	20.547	0.388	0.627
15	19.902	20.017	20.285	20.525	0.383	0.623
16	19.908	20.023	20.293	20.534	0.385	0.626
Mittel	19.910	20.025	20.295	20.535	0.385	0.625

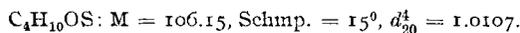
Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO— das

Inkrement	8.530	8.590	8.727	8.869	0.197	0.339
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Diäthylsulfoxyd.

Diese Verbindung wurde ebenfalls nach Saytzeff²²⁾ durch Oxydation des ganz reinen Sulfids mittels konz. Salpetersäure dargestellt.

²²⁾ A. 144, 150.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
17	16.9	1.0141	1.0113	1.46720	1.47011	1.47723	1.48315
18	16.9	1.0139	1.0111	1.46759	1.47051	1.47763	1.48363
19	16.7	1.0133	1.0103	1.46769	1.47050	1.47763	1.48373
20	16.8	1.0132	1.0103	1.46779	1.47059	1.47773	1.48373

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
17	29.055	29.211	29.589	29.903	0.534	0.848
18	29.081	29.237	29.615	29.933	0.534	0.852
19	29.104	29.254	29.633	29.956	0.529	0.852
20	29.112	29.261	29.640	29.960	0.528	0.848
Mittel	29.088	29.241	29.619	29.938	0.531	0.850

Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO— das

Inkrement	8.512	8.570	8.715	8.852	0.203	0.340
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Di-*n*-propylsulfoxyd.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Winssinger²³⁾ bzw. in analoger Reaktion, wie die vorigen, durch Oxydation des sorgfältig fraktionierten Sulfids mit konz. Salpetersäure dargestellt.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
21	25.8	0.9601	0.9650	1.46049	1.46341	1.47027	—
22	22.8	0.9630	0.9655	1.46217	1.46498	1.47184	1.47740
23	22.8	0.9630	0.9655	1.46207	1.46489	1.47174	1.47720

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
21	38.313	38.522	39.012	—	0.699	—
22	38.318	38.518	39.005	39.398	0.687	1.080
23	38.311	38.512	38.998	39.384	0.687	1.073
Mittel	38.314	38.517	39.005	39.391	0.691	1.077

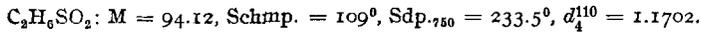
Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO— das

Inkrement	8.543	8.610	8.765	8.885	0.222	0.342
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Dimethylsulfon.

Dargestellt nach Beckmann²⁴⁾ durch Oxydation des Sulfids mit Kaliumpermanganat-Lösung.

²³⁾ Bl. [2] 48, 110. ²⁴⁾ J. pr. [2] 17, 453.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ¹¹⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
24	110.1	1.1695	1.1696	1.41134	1.41337	—	—
25	110.0	1.1709	1.1709	1.41063	1.41268	1.41740	1.42138

Da bei Präparat Nr. 24 die Linien H_β und H_γ nicht mehr beobachtet werden konnten, wurden die entsprechenden Werte für die molekulare Refraktion und Dispersion durch Extrapolation ermittelt. Ferner wurden die Werte der Molekularrefraktion auf die Temperatur von 20° reduziert.

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
24	19.912	19.999	20.201	20.370	0.289	0.458
25	19.857	19.945	20.146	20.315	0.289	0.458
Mittel	19.885	19.972	20.174	20.343	0.289	0.458

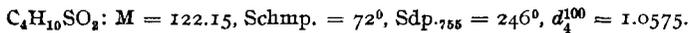
Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO₂— das

Inkrement	8.505	8.537	8.606	8.677	0.101	0.172
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Die etwas größere Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist durch die schwierige Beobachtung bei 110° bedingt.

Diäthylsulfon.

Ebenfalls nach der Vorschrift von Beckmann²⁴⁾ dargestellt. Die Werte sind für die Temperaturen von 20° korrigiert.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ¹⁰⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
26	100.2	1.0567	1.0569	1.42016	1.42225	1.42737	1.43146
27	99.6	1.0579	1.0575	1.42006	1.42211	1.42712	1.43122
28	99.6	1.0579	1.0575	1.42006	1.42211	1.42712	1.43122

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
26	29.165	29.293	29.604	29.852	0.439	0.687
27	29.125	29.251	29.555	29.803	0.430	0.678
28	29.125	29.251	29.555	29.803	0.430	0.678
Mittel	29.138	29.265	29.571	29.819	0.433	0.681

Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO₂— das

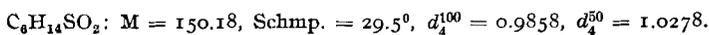
Inkrement	8.562	8.594	8.667	8.733	0.105	0.171
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Kanonnikoff²⁵⁾ untersuchte dieses Sulfon in einer 4.24-proz. wäßrigen Lösung; aus seinen Messungen ergibt sich M_D = 29.21, woraus man für die Gruppe —SO₂— M_D = 8.54 erhält. Dieser Wert differiert von dem obigen um 0.05.

²⁵⁾ J. pr. [2] 31, 343 [1885].

Di-*n*-propylsulfon.

Dargestellt nach Winssinger²⁶⁾ durch Oxydation des Sulfoxyds mit Permanganat oder auch durch Oxydation des Sulfids mit dem gleichen Oxydationsmittel. Auch hier sind die bei hoher Temperatur ermittelten Werte auf 20° umgerechnet.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ¹⁰⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
29	100.2	0.9856	0.9858	1.42006	1.42205	1.42727	—
30	100.1	0.9857	0.9858	1.42016	1.42205	1.42727	1.43165
			d ₄ ⁵⁰				
31	57.7	1.0210	1.0279	1.43649	1.43859	1.44386	1.44836
32	57.4	1.0211	1.0278	1.43669	1.43879	1.44416	1.44846

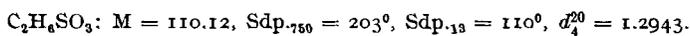
Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
29	38.445	38.605	39.024	—	0.579	—
30	38.449	38.602	39.019	39.362	0.570	0.913
31	38.443	38.603	39.007	39.350	0.564	0.907
32	38.454	38.615	39.026	39.353	0.572	0.899
Mittel	38.448	38.606	39.019	39.355	0.571	0.907

Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO₂— das

Inkrement	8.677	8.699	8.779	8.849	0.102	0.172
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Unsymmetrisches Dimethylsulfid.

Die Verbindung wurde erhalten durch Umsetzung von Silbersulfid mit Jodmethyl in ätherischer Lösung, analog der Vorschrift von Kurbatoff für die Äthylverbindung.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
33	17.2	1.2979	1.2945	1.41138	1.41327	1.41776	1.42142
34	16.2	1.2985	1.2943	1.41248	1.41437	1.41883	1.42266
35	16.2	1.2988	1.2942	1.41228	1.41417	1.41863	1.42248

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
33	21.084	21.169	21.371	21.535	0.287	0.451
34	21.124	21.208	21.409	21.580	0.285	0.456
35	21.110	21.195	21.396	21.568	0.286	0.458
Mittel	21.106	21.191	21.392	21.561	0.286	0.455

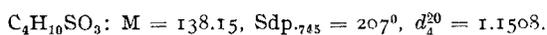
Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO₂— das

Inkrement	9.726	9.756	9.824	9.895	0.098	0.169
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

²⁶⁾ A. 173, 7 [1874].

Unsymmetrisches Diäthylsulfid.

Nach der Vorschrift von Kurbatoff²⁶⁾ aus Silbersulfid und Jodäthyl erhalten.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _x ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
36	16.0	1.1549	1.1509	1.42104	1.42298	1.42808	1.43244
37	15.9	1.1547	1.1506	1.42125	1.42318	1.42828	1.43253
38	15.8	1.1551	1.1509	1.42093	1.42278	1.42788	1.43225

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
36	30.337	30.460	30.781	31.054	0.444	0.717
37	30.356	30.478	30.799	31.065	0.443	0.709
38	30.325	30.442	30.763	31.037	0.438	0.712
Mittel	30.339	30.460	30.781	31.052	0.442	0.713

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO₂ das

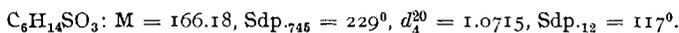
Inkrement	9.763	9.789	9.877	9.966	0.114	0.203
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Aus Beobachtungen von Nasini¹⁷⁾ berechnen sich Werte, die mit unsern sehr gut übereinstimmen. Man erhält für die Gruppe O—SO₂— das Inkrement: M_α = 9.783, M_D = 9.831, M_β = 9.892, M_β — M_α = 0.109.

Unsymmetrisches Di-*n*-propylsulfid.

Diese in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung erhielten wir aus Silbersulfid und sehr sorgfältig gereinigtem *n*-Propyljodid, ganz analog wie die Methyl- und Äthylverbindung, mit einer Ausbeute von 44% der Theorie.

0.1556 g Sbst.: 0.2465 g CO₂, 0.1190 g H₂O. — 0.2113 g Sbst.: 0.2988 g BaSO₄.
C₆H₁₄SO₃. Ber. C 43.33, H 8.49, S 19.30. Gef. C 43.22, H 8.56, S 19.42.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _x ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
39	15.5	1.0761	1.0716	1.42659	1.42870	1.43382	—
40	15.6	1.0759	1.0715	1.42649	1.42870	1.43372	1.43802

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
39	39.617	39.788	40.202	—	0.585	—
40	39.616	39.795	40.201	40.548	0.585	0.932
Mittel	39.616	39.792	40.201	40.548	0.585	0.932

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO₂— das

Inkrement	9.845	9.885	9.961	10.042	0.116	0.197
-----------	-------	-------	-------	--------	-------	-------

Symmetrisches Dimethylsulfid.

Dargestellt nach den Angaben von Arbusoff²⁷⁾ aus Thionylchlorid und Methylalkohol.

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_3: M = 110.12, d_4^{20} = 1.2129, \text{Sdp}_{.755} = 121.5^\circ, \text{Sdp}_{.12} = 26^\circ.$$

(Die in den Annalen **110**, 220 angegebene Dichte $d_{4.1}^{16.2} = 1.0456$ ist jedenfalls ein Druckfehler.)

Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
41	13.0	1.2200	1.2123	1.40928	1.41157	1.41696	1.42140
42	14.6	1.2191	1.2132	1.40876	1.41087	1.41629	1.42082
43	15.2	1.2183	1.2131	1.40796	1.41018	1.41551	1.41997

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
41	22.328	22.439	22.697	22.908	0.369	0.580
42	22.320	22.421	22.682	22.898	0.362	0.578
43	22.296	22.403	22.659	22.872	0.363	0.576
Mittel	22.315	22.421	22.679	22.893	0.364	0.578

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO—O— das

Inkrement	10.935	10.986	11.111	11.227	0.176	0.292
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Symmetrisches Diäthylsulfid.

Aus Thionylchlorid und absol. Alkohol nach Carius²⁸⁾ und Arbusoff²⁷⁾.

$$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3: M = 138.15, d_4^{20} = 1.0831, \text{Sdp}_{.748} = 155.2^\circ, \text{Sdp}_{.13} = 57^\circ.$$

Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
44	17.4	1.0865	1.0839	1.41288	1.41517	1.42042	1.42488
45	17.4	1.0865	1.0839	1.41278	1.41507	1.42032	1.42477
46	13.4	1.0884	1.0825	1.41348	1.41566	1.42098	1.42554
47	13.4	1.0881	1.0822	1.41348	1.41566	1.42098	1.42554

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
44	31.698	31.852	32.205	32.504	0.507	0.806
45	31.691	31.846	32.199	32.497	0.508	0.806
46	31.682	31.829	32.186	32.492	0.504	0.810
47	31.691	31.839	32.195	32.501	0.504	0.810
Mittel	31.691	31.841	32.196	32.499	0.505	0.808

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO—O— das

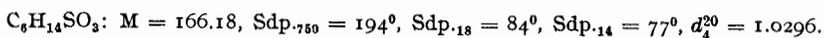
Inkrement	11.115	11.170	11.292	11.413	0.177	0.298
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

²⁷⁾ C. **1909**, II 684.

²⁸⁾ A. **111**, 95.

Symmetrisches Di-*n*-propylsulfid.

Dargestellt nach Rosenheim und Sarow²⁹⁾ analog den niederen Homologen.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
48	15.5	1.0335	1.0293	1.42305	1.42528	1.43075	1.43535
49	14.7	1.0345	1.0297	1.42346	1.42568	1.43115	1.43575
50	14.8	1.0343	1.0296	1.42346	1.42568	1.43125	1.43595
51	14.8	1.0343	1.0296	1.42346	1.42568	1.43115	1.43585

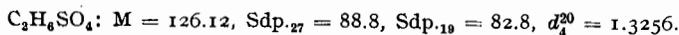
Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β -M _α	M _γ -M _α
48	40.951	41.139	41.601	41.987	0.650	1.036
49	40.945	41.132	41.594	41.981	0.649	1.036
50	40.953	41.140	41.610	42.005	0.657	1.052
51	40.953	41.140	41.602	41.997	0.649	1.044
Mittel	40.951	41.138	41.602	41.992	0.651	1.041

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO—O— das

Inkrement	11.180	11.231	11.362	11.486	0.182	0.306
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Dimethylsulfat.

Dieser Ester wurde einerseits nach der Vorschrift von Ullmann³⁰⁾ aus Chlor-sulfonsäure und absol. Methylalkohol bei —15° dargestellt, andererseits wurde Kahlbaumsches Handelsprodukt verwendet. Die Substanz wurde wiederholt im Vakuum destilliert und als vollkommen farbloses Öl erhalten.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
52	15.8	1.3305	1.3256	1.38609	1.38771	1.39155	1.39475
53	15.8	1.3305	1.3256	1.38599	1.38761	1.39145	1.39475
54	15.8	1.3305	1.3256	1.38599	1.38761	1.39145	1.39475

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β -M _α	M _γ -M _α
52	22.270	22.353	22.549	22.713	0.279	0.443
53	22.265	22.348	22.545	22.713	0.280	0.448
54	22.265	22.348	22.545	22.713	0.280	0.448
Mittel	22.267	22.350	22.547	22.713	0.280	0.446

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO₂—O— das

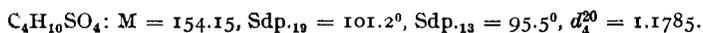
Inkrement	10.887	10.915	10.979	11.047	0.092	0.160
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

²⁹⁾ B. 38, 1300 [1905].

³⁰⁾ A. 327, 105.

Diäthylsulfat.

Kahlbaumsches Handelsprodukt wurde sorgfältig durch Schütteln mit Eiswasser und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Aus 50 g konstant siedender Fraktion wurden 3 Proben optisch untersucht, die durch jedesmaliges frisches Destillieren gewonnen waren.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{H_e} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
55	16.1	1.1828	1.1787	1.40128	1.40315	1.40745	1.41114
56	16.1	1.1826	1.1785	1.40158	1.40345	1.40774	1.41152
57	16.1	1.1826	1.1785	1.40158	1.40345	1.40774	1.41152

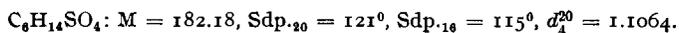
Nr.	M _α	M _{H_e}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
55	31.683	31.814	32.113	32.369	0.430	0.686
56	31.709	31.840	32.138	32.400	0.429	0.691
57	31.709	31.840	32.138	32.400	0.429	0.691
Mittel	31.700	31.831	32.130	32.390	0.430	0.690

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO₂—O— das

Inkrement	11.124	11.160	11.226	11.304	0.102	0.180
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Di-*n*-propylsulfat.

Nach Nef³¹⁾ erhält man aus Jodpropyl und Silbersulfat den reinen Ester in mäßiger Ausbeute. Versuche, den Ester nach den Angaben von Mazurowska³²⁾ aus Chlor-sulfonsäure und Propylalkohol zu gewinnen, führten trotz mehrfacher Wiederholung nicht zum Ziel.



Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{H_e} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
58	16.0	1.1102	1.1062	1.41349	1.41547	1.42011	1.42430
59	16.0	1.1106	1.1066	1.41359	1.41557	1.42001	1.42420
60	15.9	1.1104	1.1063	1.41349	1.41547	1.42011	1.42420

Nr.	M _α	M _{H_e}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
58	40.961	41.133	41.536	41.899	0.575	0.938
59	40.955	41.127	41.514	41.876	0.559	0.921
60	40.954	41.125	41.529	41.882	0.575	0.928
Mittel	40.957	41.128	41.526	41.886	0.569	0.929

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO₂—O— das

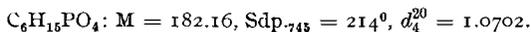
Inkrement	11.186	11.221	11.286	11.380	0.100	0.194
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

³¹⁾ A. 318, 41 [1901].

³²⁾ J. pr. [2] 13, 162.

Triäthylphosphat.

Erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trocknes Natriumäthylat bei -20° und in Verdünnung mit Äther, nach der Vorschrift von Limpricht³³⁾.



Nr.	t ⁰	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
61	17.8	1.0724	1.0702	1.40337	1.40543	1.40997	1.41379
62	17.9	1.0722	1.0702	1.40347	1.40553	1.40997	1.41389
63	18.3	1.0718	1.0701	1.40357	1.40543	1.40997	1.41379

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β -M _α	M _γ -M _α
61	41.485	41.673	42.082	42.428	0.597	0.943
62	41.502	41.689	42.090	42.444	0.588	0.942
63	41.526	41.697	42.107	42.451	0.581	0.925
Mittel	41.504	41.686	42.093	42.441	0.589	0.937

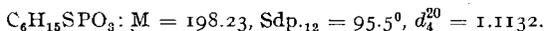
Daraus ergibt sich für die Gruppe $\text{O}=\text{P}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ das

Inkrement	10.640	10.680	10.737	10.812	0.097	0.172
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Zecchini³⁴⁾ bestimmte die optischen Konstanten für diesen Ester und fand $M_D = 41.79$, welcher Wert gegen den obigen um 0.10 differiert.

Triäthyl-thiophosphat.

Der Ester wurde zum Teil dargestellt aus Phosphorthiochlorid und Natriumäthylat nach der Vorschrift von Pischtschimuka³⁵⁾, zum Teil auch durch Addition von Schwefel an das Triäthylphosphit. In 10.6 g Triäthylphosphit werden portionsweise 2 g Schwefel eingetragen, wobei die Temperatur des sich spontan erwärmenden Gemisches so geregelt wird, daß der Schwefel dünnflüssig bleibt. Die Auflösung erfolgt innerhalb weniger Minuten. Zur Reinigung wird das Produkt im Vakuum destilliert.



Präparat Nr. 64 und 65 ist durch Umsetzung, Nr. 66 durch Anlagerung erhalten worden.

Nr.	t ⁰	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
64	17.3	1.1156	1.1129	1.45327	1.45611	1.46300	1.46878
65	17.4	1.1160	1.1134	1.45348	1.45631	1.46319	1.46896
66	17.4	1.1158	1.1132	1.45358	1.45641	1.46339	1.46916

³³⁾ A. **134**, 347 [1865].

³⁴⁾ C. **1894**, I 1.

³⁵⁾ B. **41**, 3855 [1908].

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
64	48.053	48.313	48.942	49.467	0.889	1.414
65	48.054	48.313	48.941	49.464	0.887	1.410
66	48.072	48.331	48.968	49.491	0.896	1.419
Mittel	48.060	48.319	48.950	49.470	0.890	1.410

Daraus ergibt sich für die Gruppe $S=P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ das

Inkrement	17.196	17.313	17.594	17.841	0.398	0.645
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Triäthylphosphit.

Man erhält den Ester in guter Ausbeute, wenn man 1 Mol. frisch destilliertes Phosphortrichlorid auf 3 Mol. absol. Alkohol in ätherischer Lösung in Gegenwart von 3 Mol. Pyridin nach der Vorschrift von Milobedzki und Sachnowski³⁶⁾ einwirken läßt.

$$C_6H_{15}PO_3: M = 166.16, Sdp_{.12} = 48.2^\circ, d_4^{20} = 0.9612.$$

Nr.	t ⁰	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
67	19.1	0.9618	0.9610	1.40938	1.41189	1.41787	1.42296
68	19.1	0.9622	0.9614	1.40938	1.41189	1.41777	1.42286

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
67	42.747	42.977	43.525	43.990	0.778	1.243
68	42.729	42.959	43.497	43.961	0.768	1.232
Mittel	42.738	42.968	43.511	43.975	0.773	1.237

Daraus ergibt sich für die Gruppe $-O-P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ das

Inkrement	11.874	11.962	12.155	12.346	0.281	0.472
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Diäthylphosphit.

Der Ester wurde ebenfalls nach der Vorschrift von Milobedzki und Sachnowski³⁶⁾ dargestellt.

$$C_4H_{11}PO_3: M = 138.13, Sdp_{.9} = 72-73^\circ, d_4^{20} = 1.0728.$$

Nr.	t ⁰	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
69	18.4	1.0744	1.0728	1.40566	1.40751	1.41230	1.41646
70	18.4	1.0744	1.0729	1.40566	1.40751	1.41230	1.41636

³⁶⁾ C. 1918, I 911.

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
69	31.556	31.684	32.011	32.295	0.455	0.739
70	31.556	31.684	32.011	32.288	0.455	0.732
Mittel	31.556	31.684	32.011	32.292	0.455	0.736

Daraus ergibt sich für die Gruppe $\text{O} \geq \text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ das

Inkrement	9.888	9.913	9.992	10.080	0.104	0.192
-----------	-------	-------	-------	--------	-------	-------

Äthylnitrit.

Dargestellt nach Wallach und Otto³⁷⁾ aus Äthylschwefelsäure und Natriumnitrit.

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2: \text{M} = 75.05, \text{Sdp}_{.762} = 17^\circ, d_4^{15.5} = 0.9009.$$

Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ^{10.5}	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
71	8.8	0.9062	0.9049	1.34305	1.34508	1.35123	1.35600

Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
71	17.501	17.595	17.877	18.095	0.376	0.594

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—N = O das

Inkrement	7.213	7.260	7.425	7.549	0.212	0.336
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Diäthyläther.

Das käufliche Produkt wurde mit Permanganat und Ätzkali, dann mit Wasser, ferner mit 50-proz. Schwefelsäure geschüttelt, über Chlorcalcium vorgetrocknet, dann mit einigen Gramm Quecksilber gut durchgeschüttelt, endlich mit Natriumdraht getrocknet und fraktioniert.

$$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}: \text{M} = 74.08, \text{Sdp}_{.750} = 34.4^\circ, d_4^{20} = 0.7166.$$

Nr.	t°	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰	n _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	n _γ ^t
72	18.2	0.7177	0.7166	1.35196	1.35374	1.35804	1.36136
73	18.3	0.7175	0.7165	1.35214	1.35392	1.35820	1.36151

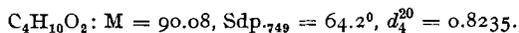
Nr.	M _α	M _{He}	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
72	22.323	22.423	22.669	22.857	0.346	0.534
73	22.339	22.440	22.684	22.872	0.345	0.533
Mittel	22.331	22.431	22.676	22.864	0.345	0.533

Diäthylperoxyd.

Wasserstoffsperoxyd wurde mit Diäthylsulfat nach Baeyer und Villiger³⁸⁾ äthyliert.

³⁷⁾ A. 253, 251 [1889].

³⁸⁾ B. 33, 3388 [1900].



Nr.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
74	19.3	0.8238	0.8233	1.36656	1.36853	1.37308	1.37687
75	19.3	0.8242	0.8237	1.36675	1.36871	1.37326	1.37713
76	19.3	0.8240	0.8235	1.36675	1.36871	1.37326	1.37713

Nr.	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
74	24.527	24.645	24.917	25.142	0.390	0.615
75	24.526	24.644	24.916	25.146	0.390	0.620
76	24.532	24.650	24.921	25.151	0.389	0.619
Mittel	24.528	24.646	24.918	25.146	0.390	0.618

Daraus ergibt sich für die Gruppe $-\text{O}_3-$ das

Inkrement	3.952	3.975	4.014	4.060	0.062	0.108
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Zusammenstellung der optischen Inkremente, die für folgende Atome und Atomgruppen neu bestimmt worden sind.

Atome.

Atome	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
c—SII—c	7.73	7.80	0.22	0.37
c—SIV—c	6.95	6.98	0.14	0.25
c—SVI—c	5.35	5.34	—0.02	0.02
n—O—c	2.30	2.31	—	0.05
c—O—c	1.75	1.76	0.02	0.02
s—O—c	1.25	1.25	0.00	—0.01
p—O—c	0.75	0.77	—0.01	—0.02
O =s	0.75	1.63	0.06	0.08

Atomgruppen.

Atomgruppe	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
c—SO—c	8.53	8.59	0.21	0.34
c—SO ₂ —c	8.58	8.61	0.10	0.17
c—O.SO ₂ —c	9.78	9.81	0.11	0.19
c—O.SO.O—c	11.08	11.13	0.18	0.30
c—O.SO ₂ .O—c	11.07	11.10	0.10	0.18
c—PO ₃ —c	11.87	11.96	0.28	0.47
c—O:PO ₃ —c	10.64	10.68	0.10	0.17
c—S:PO ₃ —c	17.20	17.31	0.40	0.65
c—O:PO ₂ —c	9.89	9.91	0.10	0.19
O:N.O—c	7.21	7.26	0.21	0.34
c—O:O—c	3.95	3.98	0.06	0.11

Marburg, Chemisches Institut.