

Cyclo-pentanon reinst (*Fraenkel* und *Landau*), wurde sofort nach Erhalt destilliert. Ein niedrig siedender Vorlauf Sdp. 719 mm ca. $100\text{--}126,7^{\circ}$ wurde abgetrennt. Die Hauptfraktion Sdp. 719 mm $126,7\text{--}127,7^{\circ}$ wurde im Vakuum-Exsikkator über konz. Schwefelsäure und Ätznatron getrocknet. Mikro-Sdp. 715 mm $127,7^{\circ}$ (nach *Emich*) (korr.); $d_{15} = 0,9525$.

Cyclohexen (*Fraenkel* und *Landau*) war eine farblose Flüssigkeit und wurde direkt verwendet. Sdp. 725 mm $81,6^{\circ}$ (korr.).

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in früheren Arbeiten¹).

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

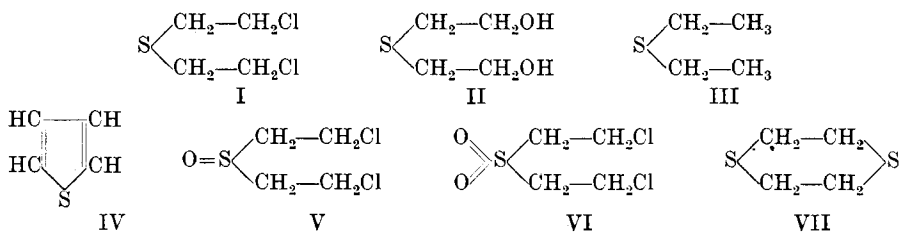
145. Chemische Kampfstoffe V.

Diskussion der Absorptionsbande von β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid

von H. Mohler.

(2. IX. 37.)

In der IV. Mitteilung²) wurde gezeigt, dass β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid (I) in Hexan und in Äthylalkohol bei $202 \text{ m}\mu$ ein deutliches Absorptionsband aufweist, das über ein Minimum zu einem weiteren, wahrscheinlich bei $\sim 180 \text{ m}\mu$ liegenden Band führt. Zur Diskussion der Bande wurden folgende Modellkörper gemessen: Thio-diglykol (II), Diäthyl-sulfid (III), Thiophen (IV), Dichlor-diäthyl-sulfoxyd (V), Dichlor-diäthyl-sulfon (VI) und Diäthylen-disulfid (Dithian) (VII). Die Kurve von Dichlor-diäthyl-sulfid konnte unter Anwendung hoher Konzentration neuerdings bis $300 \text{ m}\mu$ verfolgt werden.



Die Kurven sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Dichlor-diäthyl-sulfid lässt nach den neuesten Aufnahmen ausser dem erwähnten Band eine deutlich ausgebildete Inflexion bei $280 \text{ m}\mu$ erkennen. Dadurch wurde ein charakteristischer Spektraltypus erhalten, der sich durch einen steilen, bei $\sim 300 \text{ m}\mu$ beginnenden, über die Inflexion zum Band bei $\sim 200 \text{ m}\mu$ führenden Kurvenzug auszeichnet.

¹) *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937). Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn *J. Sorge*.

²) *Helv.* **20**, 287 (1937).

Beim Übergang von dieser Verbindung zum Thio-diglykol, das sich von ersterer lediglich durch die Substitution der beiden Chloratome in β, β' -Stellung durch OH unterscheidet, tritt keine wesentliche Veränderung im spektroskopischen Verhalten auf; Inflexion und Band sind noch erhalten, letzteres ist schwach erhöht und nur wenig nach kürzeren Wellen verschoben. Der Spektraltypus bleibt jedoch erhalten. Dies gilt auch für Diäthyl-sulfid. Die Inflexion liegt hier allerdings höher und ist, offenbar infolge photolytischer Vorgänge, in feine Banden aufgelöst. Auch im Thiophen kann dieser Spektraltypus wieder erkannt werden mit der Variation, dass der Hauptanstieg durch Rotverschiebung des stark verbreiterten Bandes noch steiler als in den bisher besprochenen Verbindungen erfolgt. Letzteres hängt voraussichtlich mit den in Koppelungsbeziehung stehenden π -Elektronen¹⁾ der beiden konjugierten Doppelbindungen zusammen, deren Absorptionsakt vorherrscht.

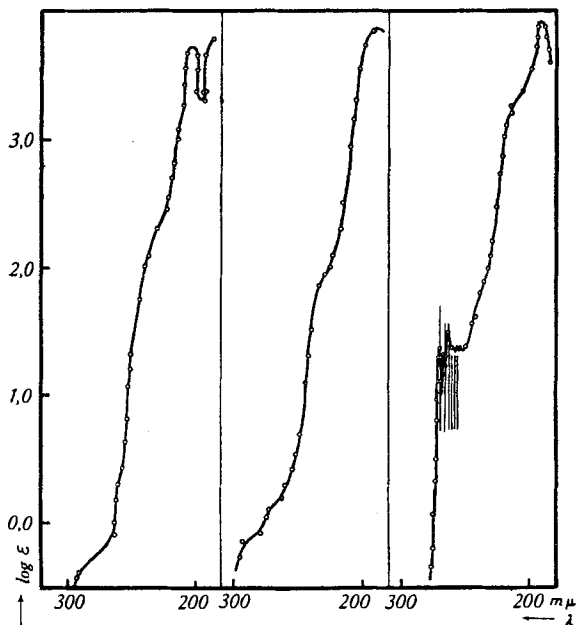
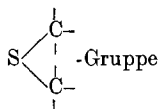


Fig. 1.

Dichlor-diäthyl-sulfid in Alkohol Thio-diglykol in Alkohol Diäthyl-sulfid in Hexan

Den vier Verbindungen Dichlor-diäthyl-sulfid, Thio-diglykol, Diäthyl-sulfid und Thiophen ist die



¹⁾ H. Mohler, Helv. **20**, 811 (1937).

gemeinsam. Der Schluss liegt daher nahe, die ähnliche Absorption mit dieser Gruppe in Zusammenhang zu bringen. Die Elektronen der beiden C-Atome können bei der vorliegenden Bindungsart keinen wesentlichen Beitrag an die Absorption in dem in Frage stehenden Gebiet liefern, da alle vier Valenzelektronen abgesättigt sind. Sie fallen daher vorerst ausser Betracht. Anders liegen die Verhältnisse im S-Atom. Die Elektronenverteilung im neutralen Atom ist bekanntlich so, dass sich in der für eine chemische Bindung in Frage kommenden äussersten Schale (M-Schale) sechs Elektronen befinden. Durch Aufnahme zweier Elektronen kann das Element in die Konfiguration des Argons oder durch Abgabe von sechs Elektronen in die des Neons übergehen. Ist eine edelgasartige Konfiguration erreicht, dann erfolgt die Absorption kurzwelliger als in dem mit der Lösungsspektroskopie erreichbaren Gebiete ($< 185 \text{ m}\mu$)¹). Bei der $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ -Bindung sind nicht alle zur chemischen Bindung geeigneten Elektronen des S-Atoms verbraucht, es verbleiben noch vier freie Valenzelektronen, was schon daraus hervorgeht, dass zwei Sauerstoffatome angelagert werden können. Diese disponiblen Valenzelektronen spielen in dem zur Diskussion stehenden Absorptionsvorgang zweifellos eine wichtige Rolle. Wenn diese Überlegungen zutreffen, dann müsste die Absorption beim Übergang vom Sulfid zum Sulfoxyd und Sulfon immer weiter nach kürzeren Wellen verschoben werden, denn durch Einführen von ein bzw. zwei Sauerstoffatomen in die Molekel des Dichlor-diäthyl-sulfids wird die Elektronenverteilung des S-Atoms der Edelgaskonfiguration stetig genähert.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass der untere Teil der Kurve des Sulfoxyds nach dem *Schumann*-Gebiet deutlich verschoben und das bei $\sim 200 \text{ m}\mu$ liegende Band nur noch schwach ausgebildet ist. Eine bedeutend stärkere Verschiebung tritt beim Sulfon zutage. Diese Feststellungen stehen mit den Messungen von *H. Ley* und *B. Arends*²) an Triäthyl-sulfonium-chlorid und Sulfat-ion in bestem Einklang. Andererseits sollte es durch Einführen einer weiteren $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ -Gruppe in die Molekel des Dichlor-diäthyl-sulfids möglich sein, die Absorption zu erhöhen. Die entsprechende Verbindung liegt im Dithian vor, das nicht nur zwei, sondern vier freie Valenzelektronenpaare aufweist. Die Kurve ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die im Sulfid bei $280 \text{ m}\mu$ liegende Inflexion erscheint im Dithian mächtig erhöht und zur deutlichen Bande ausgebildet. Ebenfalls in Richtung der Ordinatenachse (ausserdem auch nach längeren Wellen) wurde die Bande bei $202 \text{ m}\mu$ verschoben.

¹) Siehe auch *R. Kremann* (und *M. Pestemer*), Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Dresden und Leipzig (1937).

²) *Z. physikal. Ch.* [B] 15, 311 (1932).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die festgestellte selektive Absorption von Dichlor-diäthyl-sulfid auf die Anregung der Elektronen des Schwefelatoms zurückzuführen ist. Dies trifft vor allem für die Inflexion bei $280\text{ m}\mu$ zu. Da selbst beim Sulfon der steile Anstieg zum Band im äussersten Ultraviolett immer noch auftritt, wenn schon das Band selbst nicht mehr erhalten wird, ist hier das Übergreifen eines weiteren Absorptionsvorganges (evtl. in der CH_2 -Gruppe) nicht ausgeschlossen¹).

Für experimentelle Mitarbeit danke ich Herrn *J. Sorge*.

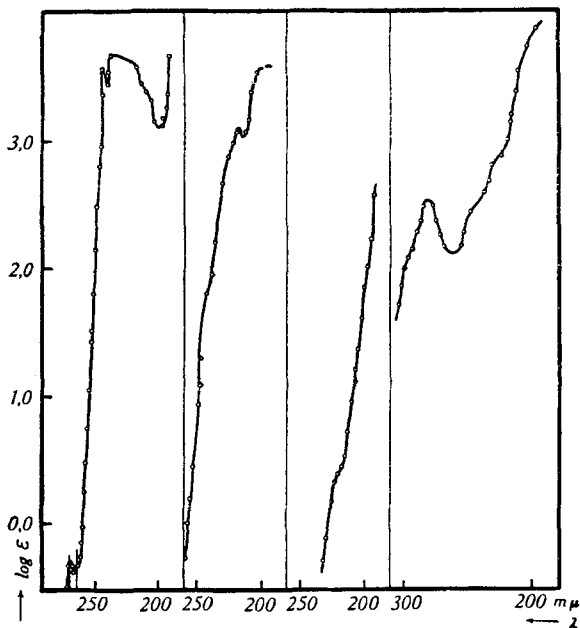


Fig. 2.

Thiophen in Hexan	Dichlor- diäthyl- sulfoxyd in Alkohol	Dichlor- diäthyl- sulfon in Alkohol	Diäthyl- disulfid in Alkohol
----------------------	--	--	------------------------------------

Experimenteller Teil.

Thio-diglykol (Siegfried). Das technische Produkt wurde durch Aufnehmen in Alkohol von anorganischen Substanzen befreit und nach Abdampfen des Alkohols durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. $\text{Sdp.}_{20\text{ mm}}$ 167° ; $\text{Sdp.}_{1\text{ mm}}$ 127° .

Diäthyl-sulfid (Stoltzenberg). Das technische Produkt wurde zweimal mit 40-proz. Kalilauge ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und durch dreimalige Destillation gereinigt. $\text{Sdp.}_{741\text{ mm}}$ $91,3^\circ$.

¹ Siehe auch *G. Scheibe* und *H. Grieneisen*, Z. physikal. Ch. [B] **25**, 52 (1934); *G. Scheibe* und *W. Frömel*, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- und Jahrbuch der Chem. Physik, Bd. 9, Abschnitt IV, Leipzig (1936); *G. Herzberg* und *E. Teller*, Z. physikal. Ch. [B] **21**, 410 (1933).

Thiophen (*Merck*) wurde reinst geliefert und direkt verwendet. Sdp._{745 mm} 83,1°.

Dichlor-diäthyl-sulfoxyd wurde nach *Steinkopf*¹⁾ aus Dichlor-diäthyl-sulfid dargestellt. Zu 32 g dieser Verbindung in 100 cm³ Eisessig wurden unter Kühlen 25 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd gegeben. Nach 12 Stunden wurde mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Sulfoxyd abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und dreimal aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Smp. 110,2°.

Dichlor-diäthyl-sulfon wurde nach der Methode von *Helfrich* und *Reid*²⁾ dargestellt. Zu 32 g Dichlor-diäthyl-sulfid in 100 cm³ Eisessig wurden 25 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd gegeben und einige Stunden stehen gelassen. Darauf wurden 30 g Chromsäure, in Schwefelsäure gelöst, zugefügt und 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen schied sich nach Verdünnen mit Wasser das Sulfon aus, das abgenutscht, mit Wasser gewaschen und dreimal aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde. So wurden seidigglänzende Krystallblättchen erhalten. Smp. 56°.

Diäthylen-disulfid (Dithian) wurde hergestellt durch Behandeln von Dichlor-diäthyl-sulfid mit Natriumsulfid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad. Das ausgeschiedene Dithian wurde mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, trocken gesaugt und zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisiert³⁾. Smp. 115,5—116°.

Mit Ausnahme von Dichlor-diäthyl-sulfid, Thio-diglykol und Thiophen sind alle Verbindungen im untersuchten Spektralbereich photosensibel.

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in früheren Arbeiten⁴⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

146. Polyterpene und Polyterpenoide CXVI⁵⁾.

Zur Kenntnis der Oxydation der Acetyl-oleanolsäure mit Chromtrioxyd unter Öffnung der Doppelbindung

von L. Ruzicka und S. L. Cohen.

(2. IX. 37.)

Aus unserem Laboratorium wurde schon wiederholt über die Oxydation der Acetyl-oleanolsäure (I) berichtet⁶⁾, so dass wir hier die Literatur und verschiedene Einzelheiten nur soweit berücksichtigen möchten als es der Zusammenhang erfordert. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd wird ein Teil des Materials an einer neben der Doppelbindung sich befindenden Methylengruppe, unter Entstehung einer Ketogruppe, oxydiert (Bildung von Keto-acetyl-oleanolsäure II); ein anderer Teil nimmt an der Doppelbindung zunächst zwei Hydroxyle auf, von denen eines mit dem Carboxyl lactonisiert und

¹⁾ B. **53**, 1007 (1920); nach *M. Sartori*, Die Chemie der Kampfstoffe, Braunschweig (1935).

²⁾ Am. Soc. **42**, 1208 (1920); nach *M. Sartori*, loc. cit.

³⁾ Nach *M. Sartori*, loc. cit.

⁴⁾ Helv. **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).

⁵⁾ CXV. Mitt. Helv. **20**, 1155 (1937).

⁶⁾ Helv. **19**, 109, 114 (1936); **20**, 325, 804 (1937).