

der beiden gefundenen Konzentrationen und der bekannten Gesamtkonzentration

$$c_3 = 0,1453 - (0,0415 + 0,0042) = 0,0996\% \text{ (Fehler } -0,4\%)$$

Liegt eine Mischung aus vier oder mehr Kampfstoffen vor, so wird die rein spektroskopische Bestimmung schwieriger. Jedoch dürften Kampfstoffgemische, die aus so vielen verschiedenen Substanzen bestehen, in der Praxis kaum vorkommen¹⁾.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir dem Kuratorium bestens.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

12. Chemische Kampfstoffe XV.

Parachor von β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid, β -Chlordiäthyl-sulfid, Diäthyl-sulfid und Thio-diglykol.

Einfache Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung

von H. Mohler und J. Sorge.

(21. XII. 39.)

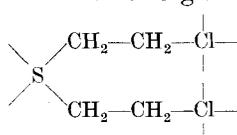
In Mitteilung XI²⁾ wurde für β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid auf Grund von Dipolmomentmessungen eine Konfiguration diskutiert, in der beide CH_2Cl -Gruppen eine Stellung einnehmen, die eine gegenseitige H—Cl-Interaktion ermöglicht und welche nach gegenseitiger Aufhebung der CH_2Cl -Momente strebt. Ein unter Verwendung von Atomdurchmessern und entsprechenden Valenzwinkeln erhaltenes Bild dieser Konfiguration wurde in der erwähnten Mitteilung wiedergegeben. Die zwischen β -Cl- und einem β' -H-Atom bzw. β' -Cl- und einem β -H-Atom diskutierte Interaktion ist als sog. Wasserstoffbindung³⁾ anzusprechen, deren Bindungsmechanismus sich von einer normalen (covalenten) Bindung dadurch unterscheidet, dass die beiden zur Bindung erforderlichen Elektronen in diesem Fall vom Chlor allein geliefert werden, während sonst jedes Atom je ein Elektron zum gemeinsamen Elektronenpaar abgibt. Es gibt zahlreiche Hinweise dafür, dass ein H-Atom unter gewissen Umständen eine engere Beziehung zwischen zwei Molekeln oder Teilen der gleichen Molekel herstellen kann. Zur Deutung nimmt man eine „koordinations-

¹⁾ Weitere Beispiele finden sich in der Diss. *J. Pólya*, E.T.H. 1937.

²⁾ *C. T. Zahn* und *H. Mohler*, *Helv.* **21**, 1284 (1938).

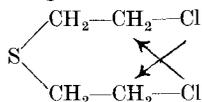
³⁾ Neuere zusammenfassende Darstellungen *L. Pauling*, *The nature of chemical bond*, London (1939) und *W. Kunz*, *Wasserstoffbindungen in organischen Verbindungen*, *Z. angew. Ch.* **52**, 436 (1939).

tive Zweiwertigkeit“ des Wasserstoffes an¹⁾. Wasserstoffbindungen oder Wasserstoffbrücken können sich besonders dann ausbilden, wenn eine wasserstofftragende Gruppe in genügende Nähe eines Atoms mit freien Elektronenpaaren gelangt. Die Tendenz ist von Fall zu Fall verschieden. Besonders leicht treten solche Interaktionen ein zwischen O—H---O, O—H---N, geringer zwischen N—H---N sowie zwischen S und Cl mit anderen Atomen. So beträgt der Wert der Bindungsenergie der H-Brücke bei (CH₃COOH)₂ 8,2, bei o-Chlorphenol dagegen nur 1,4 kcal/Mol.²⁾ Die Möglichkeit für das Eintreten einer H-Brücke ist bei Gelbkreuz grundsätzlich gegeben, weil die Chloratome freie Elektronenpaare aufweisen, was in der *Robinson'schen* Schreibweise folgendes Strukturbild ergibt:



und auf Grund der freien Drehbarkeit zwischen einfach gebundenen C-Atomen die Möglichkeit besteht, dass die Cl-Atome in die Nähe von H-Atomen gelangen (s. Fig. 10, Mitteilung XI).

Durch gegenseitige Interaktion von Substituenten der β - und β' -C-Atomen würden zwei Verknüpfungen an der gleichen Molekel, eine „Scherenbindung“ (chelation) erfolgen. Als Symbol für die H-Bindung dient ein Pfeil, der von dem Atom, welches die Elektronen zur Verfügung stellt, zum Wasserstoff führt und auf β, β' -Dichlordiäthyl-sulfid angewendet, folgende Formulierung ermöglicht:



Eine solche Struktur, in der eine gegenseitige Aufhebung der CH₂Cl-Momente angestrebt wird, ist offenbar stabil. Es ist bekannt, dass Verbindungen mit H-Brücken reaktionsträger sind. Beim Acetylaceton beispielsweise wurde die geringe Löslichkeit in Wasser und die Leichtlöslichkeit in Petroläther und Benzol durch die Annahme einer Scherenbindung erklärt³⁾. Auch Yperit ist sehr beständig, kaum löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in organischen Lösungsmitteln.

Bei der Deutung des niedrigen Dipolmomentes von Yperit wurde gezeigt, dass die in Frage stehende Struktur möglich ist. Ein sicherer Beweis liegt jedoch damit noch nicht vor. Auch müsste die Bindungsenergie der H-Brücken in diesem Fall nach den bisherigen Erfahrungen verhältnismässig klein sein.

¹⁾ s. *N. V. Sidgwick*, The electronic theory of valency, London (1932); s. a. *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart (1938).

²⁾ *L. Pauling*, loc. cit.

³⁾ *W. Kunz*, loc. cit.

Da wir noch nicht in die Lage gekommen sind, die Substanz der Bestimmung des *Raman*- oder Infrarotspektrums bzw. der Röntgenstrukturbestimmung oder der Bestimmung der Elektronendichtevertelung zuzuführen, haben wir den Parachor nach *Sudgen*¹⁾ bestimmt, da das Molarvolumen durch innermolekulare Attraktionen offenbar beeinträchtigt sein muss.

Der Parachor P ist nach *Sudgen* definiert durch den Ausdruck

$$P = \frac{M}{d_{fl} - d_D} \cdot \gamma^{1/4}$$

wobei M das Molekulargewicht, d_{fl} und d_D die Dichte der Flüssigkeit bzw. des Dampfes und γ die Oberflächenspannung bedeuten: d_D wird meist vernachlässigt.

Die für β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid sowie für β -Chlordiäthyl-sulfid, Diäthyl-sulfid und Thio-diglykol, die als Modellkörper in die Messung einbezogen wurden, erhaltenen Parachorwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Substanz	t	d_{fl}	γ	$P_{gef.}$	$P_{ber.}$
β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid	19,0	1,2730	42,3	318,6	312,8
	22,5	1,2715	41,8	318,0	312,8
β -Chlor-diäthyl-sulfid	21,5	1,0707	32,2	277,2	275,6
	22,5	1,0695	32,2	277,5	275,6
Diäthyl-sulfid	17,5	0,8385	25,0	240,4	238,4
	20,5	0,8381	24,5	239,8	238,4
Thio-diglykol	20,0	1,1817	53,8	279,9	278,4
	20,5	1,1815	53,4	279,4	278,4

Zur Berechnung des Parachors wurden die von *Sudgen* bestimmten Atomkonstanten, nämlich C = 4,8; H = 17,1; O = 20,0; S = 48,2 und Cl = 54,3 eingesetzt.

Während die Werte des experimentell bestimmten Parachors der drei Modellkörper nur 1—2 Einheiten höher sind als die entsprechenden berechneten Werte, beträgt die Differenz beim Yperit ~ 6 Einheiten, und diese Differenz entspricht dem Wert, der nach *Sudgen* zu den Atomkonstanten zu addieren ist, wenn ein 6-Ring vorliegt. Wenn schon die in Diskussion gezogene doppelte Scherenbindung einem 6-Ring nicht gleichgesetzt werden kann, so ist diese Übereinstimmung doch bemerkenswert. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die von *Sudgen* errechneten Atomkonstanten Mittelwerte darstellen und gerade beim Chlor, das im Yperit zweimal auftritt,

¹⁾ *S. Sudgen*, The parachor and valency, London (1930).

Schwankungen zwischen 52,0 und 57,7 beobachtet worden sind, sodass die Differenz von ~ 6 Einheiten aufgehoben wird, wenn man den höchsten Wert einsetzt, während bei Berücksichtigung des Wertes von 52 die Differenz doppelt so gross wird.

Bei Substanzen mit koordinativer Bindung hat *Sudgen* eine Erniedrigung des Parachors (1,6 Einheiten je Bindung¹⁾) festgestellt. Sofern diese Beobachtungen auf den vorliegenden Fall übertragen werden können, was bei der zu erwartenden geringen Bindungsenergie nicht sicher ist, müsste der beobachtete Wert (abgesehen von den Atomkonstanten) die algebraische Summe aus dieser Depression und der Exaltation durch die Ringbildung darstellen. Bei der verhältnismässig geringen Differenz scheint es aber nicht angezeigt, weitere Schlüsse zu ziehen. Wir halten daher lediglich fest, dass der Parachor des Yperits nicht gegen eine Scherenbindung, wie sie auf Grund von Dipolmomentmessungen diskutiert worden ist, spricht.

Apparat zur Bestimmung der Oberflächenspannung.

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Methode der Steighöhe in Kapillaren. Die dazu verwendete Apparatur ist aus Fig. 1 ersichtlich. Sie besteht im wesentlichen aus Messgefäss und Anordnung zur Herstellung eines konstanten Überdruckes.

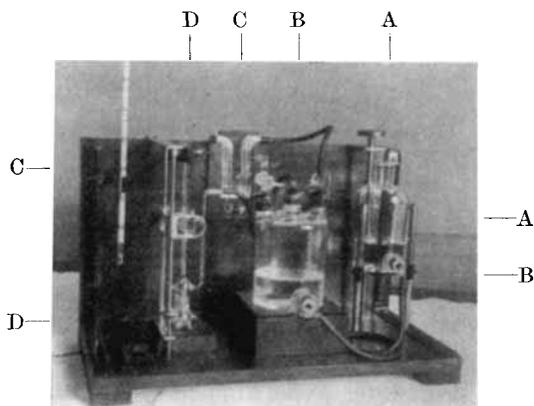


Fig. 1.

- A-A: Niveaugefäss.
- B-B: *Wulf'sche* Flasche als Überdruckgefäss.
- C-C: Manometer.
- D-D: Messgefäss mit Ablesevorrichtung.

Als Messgefäss dient ein kleines Rundkölbchen von ca. 5 cm^3 Inhalt, das in einem angeschliffenen Aufsatz die Messkapillare, welche eine Länge von ca. 20 cm und ein Lumen von 0,3 mm aufweist, trägt. Sie ist in Millimeter eingeteilt und am unteren Ende schwach konisch

¹⁾ *Sudgen*, loc. cit. und *Sidgwick*, loc. cit.

zugeschliffen, um zu vermeiden, dass sich beim Eintauchen der Kapillare in die Flüssigkeit unten eine Luftblase festsetzt. Neben der Kapillare befindet sich ein kleiner Schlitten, der mittels einer vertikalen Spindel über die ganze Länge der Kapillare verstellt werden kann. Der Schlitten trägt einen Nonius mit vorgesetzter Lupe zur genauen Ablesung der Steighöhe, eine kleine Beleuchtungslampe und einen Spiegel (zur Vermeidung von Parallaxenfehlern).

Damit der Meniskus jedenfalls höher liegt als die Stelle, an der die Kapillare in den Aufsatz eingeschmolzen ist, wird mit Überdruck gemessen, der bei der Eichung des Apparates und bei den Messungen genau konstant gehalten wird. Das Messgefäß ist daher mit einer vierfach tublierten *Wulf'schen* Flasche verbunden, die als Überdruckgefäß dient. Die drei oberen Tuben sind mit Manometer, Entlüftungshahn und Messgefäß, der untere Tubus ist mit dem Niveaugefäß verbunden. Dieses kann mit einer vertikalen Spindel gehoben oder gesenkt werden und dient neben der genauen Einstellung des Überdruckes auch zum Heben und Senken der Flüssigkeitssäule in der Messkapillare, damit die Ablesung der Steighöhe bei steigendem oder fallendem Meniskus vorgenommen werden kann. Als Manometer dient ein mit Toluol gefülltes U-förmiges Glasrohr, hinter welchem ein verschiebbarer Spiegel angebracht ist, der zwei Marken im Abstand von genau 5 cm trägt. Auf diese beiden Marken wird der Überdruck genau eingestellt.

Die Apparatur wurde empirisch mit Flüssigkeiten von bekannter Oberflächenspannung geeicht, nämlich mit Benzol (bei verschiedenen Temperaturen), Äthyläther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol, Pyridin, Glycerin, Äthylalkohol, Wasser und Äthylalkohol-Wasser-Mischungen¹⁾.

In allen Fällen wird mit 0,5 cm³ Flüssigkeit gearbeitet.

Da die gehobene Flüssigkeit $r^2\pi h s$ der längs der Peripherie der Kapillare wirkenden Oberflächenspannung $2r\pi\gamma$ gleich ist, wird

$$2r\pi\gamma = r^2\pi h s$$

und

$$\gamma = \frac{r h s}{2} \cdot 981 \text{ dyn cm}^{-1},$$

wobei r den Radius der Kapillare, h die Steighöhe und s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeuten; r ist für eine bestimmte Apparatur konstant. Zur Eichung genügte es daher, das Produkt aus Steighöhe und Dichte zu bestimmen und dieses in einem Koordinatensystem gegen die entsprechenden Werte für die Oberflächenspannung aufzutragen. Die Schnittpunkte ergeben eine Gerade, die umgekehrt gestattet, aus einem experimentell bestimmbar

¹⁾ Die Werte für die Oberflächenspannung wurden den physikalisch-chemischen Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen.

dukt aus Steighöhe und spezifischem Gewicht eine unbekannte Oberflächenspannung abzulesen.

Vor der ersten Ablesung der Steighöhe wird die Flüssigkeit in der Kapillare durch Überdruck so hoch getrieben, dass sie überläuft. Die feinen Tröpfchen werden mit Filtrierpapier aufgesaugt. Es sind mehrere Messungen bei fallendem und mehrere bei steigendem Meniskus auszuführen. In Zweifelsfällen (bei stark viskosen Substanzen, wie Thio-diglykol) ist die Ablesung bei steigendem Meniskus massgebend.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir dem Kuratorium bestens.

Experimenteller Teil.

β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid (*Siegfried*). Das farblose, sehr rein aussehende Präparat wurde im Vakuum fraktioniert und der in einem Intervall von 1° übergehende Anteil, der der Hauptmenge entsprach, verwendet. Das Destillat war beinahe geruchlos. Mikrosiedepunkt nach *Emich* 216,6° korr. bei 727 mm. $d_{21^\circ} = 1,2732$; $d_{23^\circ} = 1,2726$.

β -Chlor-diäthyl-sulfid. Das Präparat wurde von uns hergestellt. Über die Synthese wird später berichtet. Die farblose Flüssigkeit zeigte einen Mikrosiedepunkt nach *Emich* von 156,5° korr. $d_{22^\circ} = 1,0701$; $d_{25^\circ} = 1,0663$ (Literaturwert).

Diäthyl-sulfid (*Fraenkel und Landau*). Das Präparat wurde redestilliert. Es war farblos und klar. Mikrosiedepunkt nach *Emich* 90,4° korr. Die in Tab. 1 angegebenen Dichtewerte wurden durch Interpolation von Literaturwerten erhalten.

Thio-diglykol (*Siegfried*). Das Präparat wurde durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 0,1 mm 121,8°. Es war nur noch schwach gelb. $d_{18^\circ} = 1,1825$; $d_{20^\circ} = 1,1817$; $d_{22^\circ} = 1,1811$.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

13. Zur Kenntnis der Diterpene

(38. Mitteilung¹⁾)

Über die Lage der Ringdoppelbindung der Dextro-pimarsäure

von L. Ruzicka und L. Sternbach.

(24. XII. 39.)

Als Ergebnis der Untersuchungen über die Konstitution der Dextro-pimarsäure, die im Jahre 1932²⁾ zu einem gewissen Abschluss gelangten, war das Kohlenstoffgerüst, die Stellung der Carboxylgruppe und der drei Methylgruppen, sowie die Lage der einen Doppelbindung, die in einer Vinylgruppe enthalten ist, festgelegt. Die

¹⁾ 37. Mitt. Helv. **22**, 392 (1939).

²⁾ L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff, M. W. Goldberg und B. Frank, Helv. **15**, 916 (1932); L. Ruzicka und B. Frank, Helv. **15**, 1294 (1932); L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff und H. J. Müller, Helv. **15**, 1300 (1932).