

die Goldelektrode als Kathode und einen Platindraht als Anode hinein und elektrolysiert mit wenigen Milliampère während mehreren Stunden. Diese Strommenge genügt, um das Silber abzuscheiden und ist andererseits zu gering, um das zugesetzte Ammoniak zu zerstören. Ein Ammoniaküberschuss ist wichtig, weil sonst an der Anode freies Chlor gebildet wird, welches das Silber wieder lösen kann oder die Goldkathode angreift und damit eine Gewichtsveränderung bewirkt. Ausserdem könnte beim Verschwinden des Ammoniaks Silberchlorid ausfallen und durch Adsorption an der Gefässwand der Elektrolyse entgehen.

Zürich, Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität.

137. Chemische Kampfstoffe XVIII¹⁾.

Ultraviolettabsorption und Dipolmomente einiger Modellkörper zu β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid

von H. Mohler und J. Sorge.

(2. IX. 40.)

Im Laufe unserer Untersuchungen über chemische Kampfstoffe wurde wiederholt auf die Sonderstellung hingewiesen, die β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid (Lost, Yperit, Gelbkreuz) infolge seiner Beständigkeit und seines physiologischen Verhaltens unter diesen Körpern einnimmt; Yperit zeigt auch kein eigentliches R_1-R_1 -System²⁾. In Mitteilung XI³⁾ wurde für diese Substanz auf Grund von Dipolmomentmessungen eine mögliche H—Cl-Interaktion (Scherenbindung) der beiden CH_2Cl -Gruppen in Betracht gezogen, womit die verhältnismässig grosse Stabilität und Reaktionsträgheit dieser Molekel erklärt werden könnte. Auch die in Mitteilung XV⁴⁾ wiedergegebenen Parachorwerte scheinen in diese Richtung zu weisen.

In der vorliegenden Arbeit soll in Erweiterung der Mitteilung V⁵⁾ und unter Bezugnahme auf die oben erwähnte Konfiguration versucht werden, das spektroskopische Verhalten von β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid auf Grund der Spektren einer Reihe von Modellkörpern zu diskutieren. Letztere sind in Tabelle 1 zusammengestellt; ein Querstrich entspricht einem ungebundenen Elektronenpaar.

¹⁾ Mitteilung XVII, Mitt. 31, 125 (1940).

²⁾ H. Mohler, Helv. 20, 289 (1937); 21, 67 (1938); Mitt. 31, 125 (1940).

³⁾ C. T. Zahn und H. Mohler, Helv. 21, 1284 (1938); H. Mohler, Mitt. 31, 125 (1940).

⁴⁾ H. Mohler und J. Sorge, Helv. 23, 119 (1940).

⁵⁾ H. Mohler, Helv. 20, 1188 (1937).

Tabelle 1.

I. Diäthyl-äther.	
1. β, β' -Dioxy-diäthyl-äther	$\begin{array}{l} \diagdown \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{H} \end{array} \diagup \end{array}$
2. β -Oxyäthyl-äthyl-äther	$\begin{array}{l} \diagdown \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \diagup \end{array}$
3. α -Oxyäthyl-äthyl-äther	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \diagup \end{array}$
4. β -Chloräthyl-äthyl-äther.	$\begin{array}{l} \diagdown \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{Cl}} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \diagup \end{array}$
5. α, β -Dichloräthyl-äthyl-äther	$\begin{array}{c} \overline{\text{Cl}} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\overline{\text{Cl}} \\ \diagdown \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \diagup \end{array}$
6. α -Chloräthyl-äthyl-äther	$\begin{array}{c} \overline{\text{Cl}} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \diagup \end{array}$
7. β, β' -Dichlor-diäthyl-äther	$\begin{array}{l} \diagdown \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{Cl}} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{Cl}} \end{array} \diagup \end{array}$
II. Diäthyl-sulfide.	
8. Diäthyl-sulfid	$\begin{array}{l} \diagdown \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \diagup \end{array}$
9. Diäthylen-disulfid	$\begin{array}{c} \diagdown \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \diagup \text{S} \diagdown \end{array}$
10. Diäthyl-disulfid	$\begin{array}{c} \diagdown \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \diagup \end{array}$
11. Divinyl-sulfid	$\begin{array}{l} \diagdown \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \diagup \end{array}$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

12. β -Chloräthyl-äthyl-sulfid	$\left\langle \begin{array}{l} \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{Cl}} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right.$
13. β -Oxyäthyl-äthyl-sulfid	$\left\langle \begin{array}{l} \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right.$
14. β, β' -Dioxy-diäthyl-sulfid	$\left\langle \begin{array}{l} \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{H} \end{array} \end{array} \right.$
15. α, α' -Dichlor-diäthyl-sulfid	$\left\langle \begin{array}{l} \overline{\text{Cl}} \\ \\ \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \overline{\text{Cl}} \end{array} \end{array} \right.$

Alle Modellkörper enthalten zwei Äthylgruppen (in einem Fall durch Vinyl ersetzt), die durch O < (Gruppe I) oder S < (Gruppe II) miteinander verbunden sind. Von Gruppe I wurde ausser der Lichtabsorption noch das Dipolmoment bestimmt.

I. Diäthyläther.

Um den Einfluss der Stellung eines Chromophors (OH) auf das Spektrum der Verbindung zu untersuchen, betrachten wir zuerst die Absorptionskurven der drei Oxyäthyläther (Fig. 1). Zwischen der β - und der β, β' -substituierten Verbindung besteht kein nennenswerter Unterschied in der Absorption. Die schwache Rotverschiebung der ersten Verbindung gegenüber der zweiten im untersten Teil der Kurve ist ohne Bedeutung, da sie bereits im Gebiet von $\log \epsilon < -1,0$ liegt, wo sehr konzentrierte Lösungen (5—10-molar) zur Messung verwendet werden müssen und sich daher bereits kleinste Verunreinigungen störend bemerkbar machen; dies geht auch aus der Streuung der Messpunkte hervor.

Eine wesentlich andere Absorption zeigt dagegen die dritte Ver-

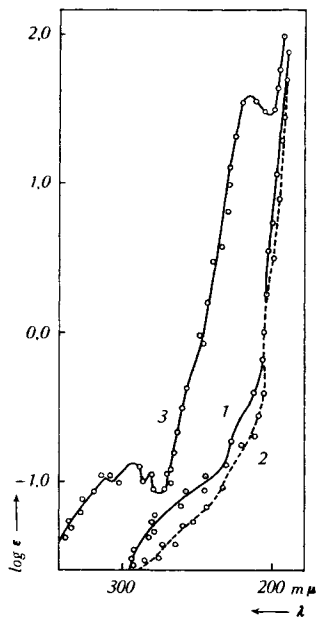
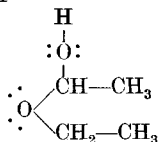


Fig. 1.

- 1 = β, β' -Dioxy-diäthyl-äther in Wasser
 2 = β -Oxyäthyl-äthyl-äther } in Hexan
 3 = α -Oxyäthyl-äthyl-äther }

bindung mit der α -ständigen Hydroxylgruppe. Hier sind zwei deutliche Maxima ausgebildet, wovon das erste ($\lambda \sim 295 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = -0,88$) Struktur zeigt und das andere bei $215 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,58$) liegt. Aus dem Spektrum ist auf eine Beeinflussung der beiden Chromophore zu schliessen. Ob ein rein elektrostatischer Effekt ($-\text{O}-\text{H}^+$ gegen $-\text{O} <$) oder eine (geringe) Mesomerie, hervorgerufen durch die freien Elektronenpaare der beiden O-Atome:



vorliegt, lässt sich spektroskopisch nicht ohne weiteres entscheiden. Immerhin ist bemerkenswert, dass auch in Verbindungen mit Heteroatomen (S, O, N), deren ungebundenes Elektronenpaar mit π -Elektronen von Doppelbindungen in Wechselwirkung treten kann, wie Thiophen, Furan, Pyrrol, solche schwache Vorbanden mit Struktur im Gebiet von $250\text{--}300 \text{ m}\mu$ auftreten. Aus dem Spektrum ist ferner ein grösseres Reaktionsvermögen der Verbindung 3 gegenüber Verbindungen 1 und 2 abzuleiten.

Ähnliche Verhältnisse treten auf, wenn man OH durch Cl substituiert (Fig. 2). Hier besitzt wiederum die β -Verbindung eine

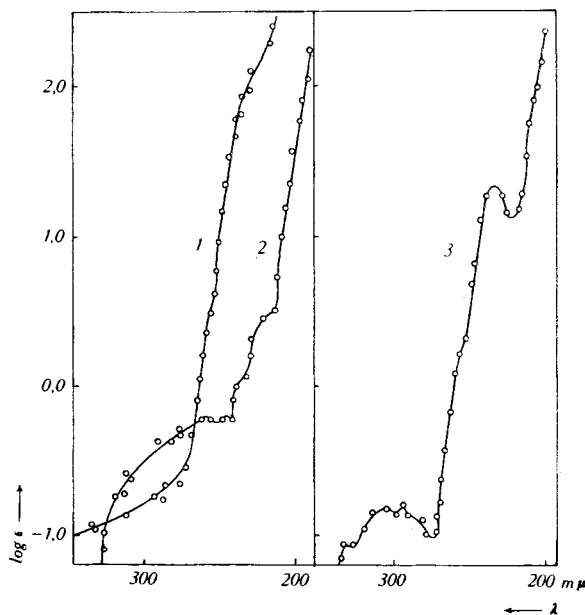


Fig. 2.

- | | |
|---|------------|
| 1 = β -Chloräthyl-äthyl-äther | } in Hexan |
| 2 = α -Chloräthyl-äthyl-äther | |
| 3 = α, β -Dichloräthyl-äthyl-äther | |

wenig ausgeprägte Kurve, die gegenüber der β -Oxyverbindung lediglich nach Rot verschoben ist; sie zeigt eine schwache Inflexion bei $\sim 230 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 2,1$). Das α -chlorierte Derivat lässt wieder zwei charakteristische Absorptionsvorgänge erkennen: ein breites Maximum mit schwacher Struktur bei $\sim 260 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = -0,20$) und eine Inflexion bei $\sim 220 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 0,4$). Als dritte Verbindung wurde noch der α, β -chlorierte Diäthyläther untersucht, dessen Absorptionskurve eine weitere Gliederung aufweist. Die langwelligere Bande bei $\sim 300 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 0,80$) zeigt Struktur. Die kurzwelligere Bande bei $232 \text{ m}\mu$ ist gut ausgeprägt; man kann sie sich aus Addition der beiden Inflexionen der reinen α - und der reinen β -Verbindung entstanden denken, da $\log \epsilon = 1,31$ in der Mitte der $\log \epsilon$ -Werte der Inflexionen der beiden anderen Verbindungen liegt. Nach dem spektroskopischen Verhalten dürfte die α -Chlorverbindung reaktiver sein als die β -Verbindung, was mit chemischen Beobachtungen im Einklang steht. Während β -Chloräthyläthyläther eine stabile, längere Zeit haltbare Verbindung darstellt, färben sich die α - und die α, β -Verbindung rasch gelb, rauchen an der Luft und werden mit Wasser rasch zersetzt, unter Bildung von Salzsäure und der entsprechenden Oxyverbindung.

Fig. 3 zeigt die Kurve von β, β' -Dichlor-diäthyläther, der sich von Yperit nur durch das Heteroatom unterscheidet. Gegenüber β -Chloräthyläthyläther würde man eher eine Rotverschiebung der Absorption und eine Extinktionserhöhung erwarten. Es tritt jedoch eine wesentlich kurzwelligere Absorption und eine starke Depression der Extinktion auf. So verläuft im Gebiet von $\log \epsilon = 1,0$ — $2,0$ die Kurve der β -Verbindung zwischen 250 und $230 \text{ m}\mu$, während die β, β' -Dichlorverbindung erst bei $200 \text{ m}\mu$ absorbiert. Die Extinktion liegt im ersten Fall bei $\log \epsilon \sim 2,1$, im zweiten Fall dagegen bei $\log \epsilon \sim 0,9$. Aus der Einführung des zweiten Chloratoms scheint somit eine grössere Stabilität der ganzen Molekel zu resultieren. Nimmt man an, dass durch die Anwesenheit der

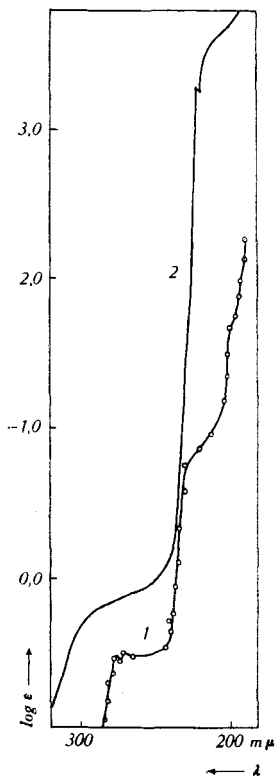


Fig. 3.

1 = β, β' -Dichlor-diäthyläther in Hexan
2 = Furan (zum Vergleich) in Alkohol

Chloratome in den beiden endständigen CH₃-Gruppen ihre freie Drehbarkeit aufgehoben oder gehemmt wird, so gelangt man zu einer Art Ringbildung, die gewisse Ähnlichkeit mit dem Furan aufweist. In Fig. 3 ist die Kurve des Furans zum Vergleich wiedergegeben. Trotz des Vorhandenseins von π -Elektronen im Furan ist eine Ähnlichkeit von dessen Kurve mit derjenigen der β, β' -Dichlorverbindung unverkennbar. Es scheint daher, dass auch dieser Befund in Richtung der eingangs diskutierten H—Cl-Interaktion (Scherenbindung) weist.

Die Dipolmomentmessungen an substituierten Diäthyläthern sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2¹⁾.

Verbindung	$\mu \cdot 10^{18}$
α -Oxyäthyl-äthyl-äther	1,62
β -Oxyäthyl-äthyl-äther	2,10
β, β' -Dioxy-diäthyl-äther	2,31
α -Chloräthyl-äthyl-äther	1,81
α, β -Dichloräthyl-äthyl-äther	1,76
β -Chloräthyl-äthyl-äther	2,18
β, β' -Dichlor-diäthyl-äther	2,40

II. Diäthyl-sulfide.

Die Absorptionskurven der drei nicht substituierten Diäthylsulfide (Fig. 4) weisen je zwei Maxima auf, deren Koordinaten in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3.

Verbindung	1. Maximum		2. Maximum	
	λ m μ	log ϵ	λ m μ	log ϵ
Diäthyl-sulfid	215	3,20	194	3,66
Diäthylen-disulfid	226	2,48	196	3,86
Diäthyl-disulfid	250	2,58	194	3,74

Die Kurven zeigen auch bei kleineren Extinktionen einen steilen Abfall. Das kurzwellige Maximum ist wahrscheinlich dem System —S—CH₂— zuzuordnen, denn es tritt auch in den Oxy-diäthylsulfiden und — wenig nach Rot verschoben — in den ein- und mehrfach chlorierten Diäthyl-sulfiden (Fig. 5 und 6) auf. Das langwelligere Band ist auf die Anregung der Elektronen des Schwefels zurückzuführen²⁾. Verbreiterung und Rotverschiebung der Bande im

¹⁾ In allen Werten ist das Ultrarotglied eingeschlossen.

²⁾ V. Mitteilung, Helv. **20**, 1188 (1937).

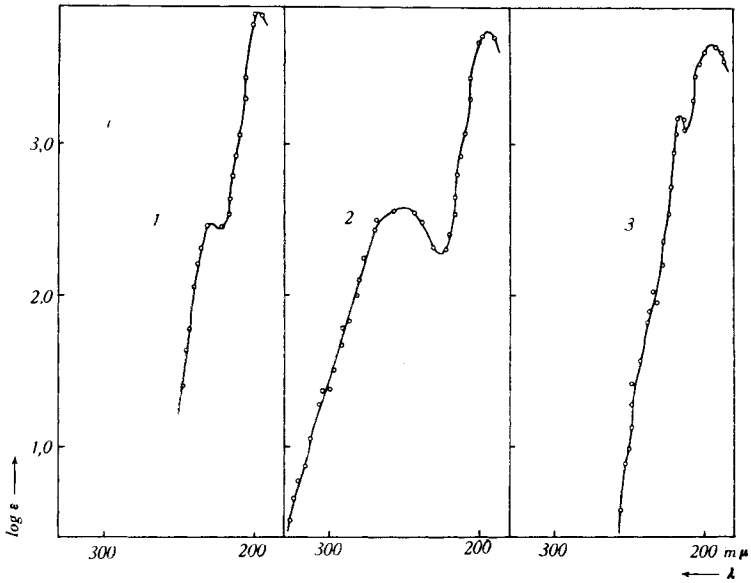


Fig. 4.

1 = Diäthylen-disulfid
in Hexan

2 = Diäthyl-disulfid
in Hexan

3 = Diäthyl-sulfid
in Hexan

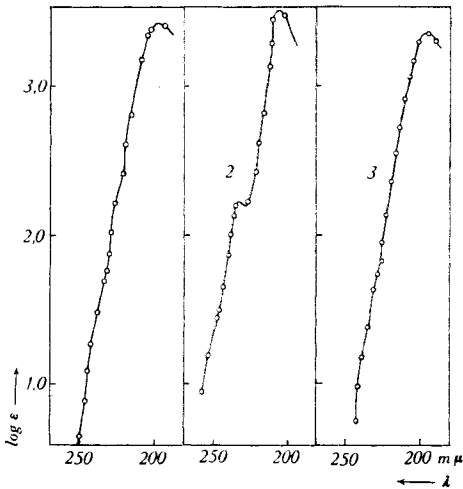


Fig. 5.

1 = β -Oxyäthyl-äthyl-sulfid
2 = β -Chloräthyl-äthyl-sulfid
3 = β, β' -Dioxy-diäthyl-sulfid

} in Hexan

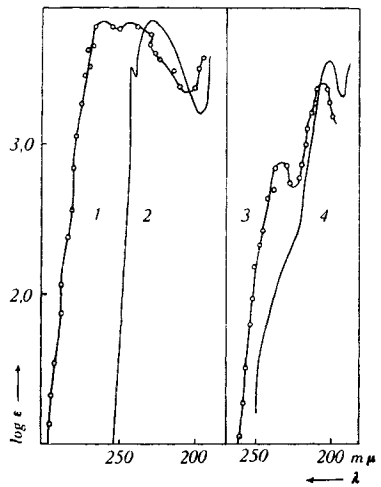
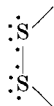


Fig. 6.

1 = Divinyl-sulfid
2 = Thiophen (z. Vergleich)
3 = α, α' -Dichlor-diäthyl-sulfid
4 = β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid
(z. Vergleich)

} in
Hexan

Diäthyl-disulfid dürfte mit einer Koppelung der Elektronen der beiden S-Atome zusammenhängen:



Figg. 5 und 6 zeigen weiter den Einfluss verschiedener Substituenten der Äthyl-Gruppen auf das langwelligere Band der Diäthylsulfide. Während es bei β -Chloräthyl-äthyl-sulfid eben noch ausmessbar ist, erscheint das Band bei der β, β' -Dichlorverbindung (Yperit) nur noch als Inflexion und ist bei den Oxyverbindungen auch als solche kaum mehr zu erkennen.

Bereits bei der Behandlung der Diäthyläther haben wir auf die mögliche Ähnlichkeit der β, β' -Dichlorverbindung mit Furan hingewiesen. Bei den Diäthylsulfiden finden nun die dort diskutierten Analogien eine gewisse Erhärtung. Die Kurven 1 und 2 in Fig. 6 zeigen die Absorption von Divinyl-sulfid und Thiophen. Letzteres unterscheidet sich von der ersteren Verbindung lediglich durch den Ringschluss. Im Spektrum kommt dies durch einen hypsochromen Effekt und durch ein nahezu vollständiges Verschwinden der langwelligeren Bande¹⁾ zum Ausdruck; sie ist im Thiophen nur noch als Zacke angedeutet. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Kurven 3 (α, α' -Dichlor-diäthyl-sulfid) und 4 (β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid). Das langwelligere Maximum der Verbindung 3 ist bei der Kurve von Yperit nur noch als Inflexion vorhanden, auch liegt die gesamte Absorption dieser Verbindung bei kürzeren Wellen als beim α, α' -Derivat. Wenn somit im Falle von β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid die Möglichkeit einer H—Cl-Interaktion infolge der Nachbarstellung je eines Cl-Atoms zu einer gegenüberstehenden CH_2 -Gruppe als gegeben betrachtet wird, so könnte das hier diskutierte spektroskopische Verhalten der Verbindung als eine Stütze dieser Annahme angesehen werden, wobei allerdings der Effekt der Nachbarstellung der beiden Cl-Atome zum S offenbar überwiegen dürfte. Der Befund ist daher nicht eindeutig. Immerhin ist die Parallele im spektroskopischen Verhalten der beiden Paare Divinyl-sulfid—Thiophen sowie α, α' -Dichlor-diäthyl-sulfid und β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid bemerkenswert.

Experimenteller Teil.

1. β, β' -Dioxy-diäthyl-äther (*Fraenkel und Landau*). Das reinste Handelspräparat wurde über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp._{13 mm} 130—130,5°. Mikrosiedepunkt nach *Emich* 244° korr. Lösungsmittel für die Dipolmomentmessung: Benzol (Tab. 4).

¹⁾ Die Vorbande des Thiophens (s. Mitteilung V, *Helv.* **20**, 1188 (1937)) ist hier nicht eingezeichnet. Wegen der Neigung zur Polymerisation wurde das Divinylsulfid nicht in konz. Lösung gemessen.

Tabelle 4.

	1	2	3	4
Molenbruch β, β' -Dioxy-diäthyl-äther .	0,0059	0,0097	0,0125	0,0140
Dielektrizitätskonstante	2,335	2,368	2,391	2,404
Dichte	0,8801	0,8810	0,8814	0,8816
Mittel $a \varepsilon_1 = 8,50$ $a \varepsilon_1$	8,44	8,57	8,47	8,53
Mittel $b d_1 = 0,478$ $b d_1$	0,641	0,485	0,407	0,380

$$P_\infty = 144,4, P_E = 25,4, P_{A+O} = 119,0; \mu = 2,31 \times 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

2. β -Oxyäthyl-äthyl-äther (*Fraenkel* und *Landau*). Das Produkt wurde rein geliefert. Es war farblos und wurde zweimal destilliert. Sdp. 134° korr. Lösungsmittel für die Dipolmomentmessung: Hexan (Tab. 5).

Tabelle 5.

	1	2	3	4
Molenbruch β -Oxyäthyl-äthyl-äther .	0,0159	0,0304	0,0469	0,0640
Dielektrizitätskonstante	2,001	2,058	2,121	2,187
Dichte	0,6956	0,6973	0,7006	0,7036
Mittel $a \varepsilon_1 = 3,86$ $a \varepsilon_1$	3,83	3,89	3,86	3,86
Mittel $b d_1 = 0,165$ $b d_1$	0,148	0,166	0,169	0,165

$$P_\infty = 116,7, P_E = 23,85, P_{A+O} = 92,8; \mu = 2,10 \times 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

3. α -Oxyäthyl-äthyl-äther. Die Darstellung erfolgte aus Acetaldehyd und Äthylalkohol¹⁾. 40 g absoluter Äthylalkohol und 50 g Acetaldehyd puriss. wurden eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 40—45° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals rektifiziert. Sdp._{728 mm} des Destillates 72,5° uncorr. Lösungsmittel für die Dipolmomentmessung: Hexan (Tab. 6).

Tabelle 6.

	1	2	3
Molenbruch α -Oxyäthyl-äthyl-äther . .	0,0098	0,0195	0,0388
Dielektrizitätskonstante	1,960	1,982	2,022
Dichte	0,6934	0,6939	0,6951
Mittel $a \varepsilon_1 = 2,11$ $a \varepsilon_1$	2,05	2,15	2,11
Mittel $b d_1 = 0,059$ $b d_1$	0,062	0,056	0,059

$$P_\infty = 79,0, P_E = 23,8, P_{A+O} = 55,2; \mu = 1,62 \times 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

4. β -Chloräthyl-äthyl-äther. Zur Darstellung²⁾ wurden zu 9 g Äthylenglykolmonoäthyl-äther 6 g Phosphortrichlorid unter Kühlung zugegeben, hierauf schwach erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Nach Trocknen über Natrium wurde das Reaktionsprodukt zweimal unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp._{723 mm} 106° uncorr. Lösungsmittel für die Dipolmomentmessung: Hexan (Tab. 7).

¹⁾ *Beilstein*, Handbuch d. organ. Chemie, IV. Aufl. Erster Erg. Bd. I (Berlin 1928), S. 326.

²⁾ *Beilstein*, loc. cit., S. 170 und C. 1912, II, 1270.

Tabelle 7.

	1	2	3	4
Molenbruch β -Chloräthyl-äthyl-äther	0,0037	0,0147	0,0293	0,0728
Dielektrizitätskonstante	1,956	2,002	2,068	2,257
Dichte	0,6924	0,6957	0,7009	0,7157
Mittel $a \varepsilon_1 = 4,33$ $a \varepsilon_1$	4,36	4,23	4,37	4,35
Mittel $b d_1 = 0,340$ $b d_1$	0,340	0,334	0,345	0,342

$$P_{\infty} = 127,0, P_E = 27,2, P_{A+O} = 99,8; \mu = 2,18 \times 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

5. α, β -Dichloräthyl-äthyl-äther (*Fraenkel* und *Landau*). Das reine Produkt war schwach gelblich und rauchte an der Luft. Es wurde 24 Stunden über Natrium stehen gelassen und darauf zweimal im Vakuum fraktioniert. Sdp._{15 mm} 36—37°. Sdp._{725 mm} 132—133° uncorr. Lösungsmittel für die Dipolmomentmessung: Hexan (Tab. 8).

Tabelle 8.

	1	2	3	4
Molenbruch α, β -Dichloräthyl-äthyl-äther	0,0238	0,0452	0,0660	0,0711
Dielektrizitätskonstante	2,005	2,070	2,126	2,136
Dichte	0,7035	0,7132	0,7228	0,7240
Mittel $a \varepsilon_1 = 2,80$ $a \varepsilon_1$	2,74	2,87	2,82	2,76
Mittel $b d_1 = 0,447$ $b d_1$	0,440	0,415	0,454	0,442

$$P_{\infty} = 97,3, P_E = 32,1, P_{A+O} = 65,2; \mu = 1,76 \times 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

6. α -Chloräthyl-äthyl-äther. Zur Darstellung¹⁾ wurde in ein Gemisch von 23 g absolutem Äthylalkohol und 25 g Acetaldehyd puriss. bei 0° trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum fraktioniert wurde. Der bei 27—35° (ca. 150 mm) übergehende Anteil wurde noch zweimal unter normalem Druck fraktioniert. Die bei 93—94° (735 mm) übergehende Fraktion rauchte noch schwach an der Luft, sie wurde sofort in Hexan gelöst und zu den Messungen verwendet (Tab. 9).

Tabelle 9.

	1	2	3
Molenbruch α -Chloräthyl-äthyl-äther	0,0211	0,0412	0,0846
Dielektrizitätskonstante	1,995	2,058	2,169
Dichte	0,6958	0,6987	0,7055
Mittel $a \varepsilon_1 = 2,73$ $a \varepsilon_1$	2,61	2,86	2,71
Mittel $b d_1 = 0,143$ $b d_1$	0,138	0,141	0,149

$$P_{\infty} = 97,0, P_E = 27,7, P_{A+O} = 69,3; \mu = 1,81 \times 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

7. β, β' -Dichlor-diäthyl-äther (*Schuchardt*). Das farblose Produkt wurde zur Reinigung zwei Tage über Natrium stehen gelassen und darauf im Vakuum destilliert. Sdp._{15 mm} 69,7—70,2°, Sdp._{725 mm} 177° korr. Lösungsmittel für die Dipolmomentmessung: Hexan (Tab. 10).

¹⁾ *M. L. Shervill* und *G. F. Walter*, Am. Soc. **58**, 742 (1936).

Tabelle 10.

	1	2	3	4
Molenbruch β, β' -Dichlor-diäthyl-äther	0,0310	0,0538	0,0704	0,0824
Dielektrizitätskonstante	2,097	2,219	2,316	2,379
Dichte	0,7078	0,7194	0,7267	0,7326
Mittel $a \varepsilon_1 = 5,30$ $a \varepsilon_1$	5,07	5,19	5,34	5,33
Mittel $b d_1 = 0,484$ $b d_1$	0,484	0,487	0,482	0,483

$$P_\infty = 152,8, P_E = 32,1, P_{A+O} = 120,7; \mu = 2,40 \times 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

8. Diäthyl-sulfid (*Fraenkel und Landau*). Das reine Produkt war wasserhell und wurde nochmals fraktioniert. Sdp._{720 mm} 90,3—91,0° unkorrt.

9. Diäthylendisulfid wurde dargestellt über das spaltbare Polymerisat¹⁾. In eine gesättigte Lösung von Natriumsulfid in 96-proz. Äthylalkohol wurde tropfenweise unter ständigem Umschütteln Äthylbromid zugesetzt. Beim Stehenlassen über Nacht bildete sich ein weißer Niederschlag, der abgenutscht, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das so erhaltene weiße, amorphe, unlösliche Pulver wurde im Vakuum bei 2 mm geschmolzen und dabei ein Sublimat aus weißen Krystallnadeln erhalten, das in Äther leicht löslich war. Es schien also Depolymerisation eingetreten zu sein. Das Sublimat wurde zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisiert und schließlich nochmals bei 90° sublimiert. Die reine Substanz zeigte einen Smp. von 107—109°. Sie war leicht löslich in Hexan, Äther und Aceton.

10. Diäthyl-disulfid (*Fraenkel und Landau*). Das reinst gelieferte Produkt war wasserhell. Es wurde nochmals fraktioniert. Sdp._{725 mm} 151,0—152,5° unkorrt.

11. Divinyl-sulfid. Diese Verbindung wurde aus β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid²⁾ nach folgender Methode dargestellt: 15 g Natrium wurden in 260 cm³ Äthylalkohol gelöst. Dazu wurden 25 g Yperit, in 30 cm³ Alkohol gelöst, langsam unter öfterem Umschwenken zugegeben. Es erfolgte Abscheidung von Kochsalz. Darauf wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, in einen Scheidetrichter gespült, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Ätherrückstand, ein gelbes Öl, wurde fraktioniert. Die bei 82—88° übergehende Fraktion wurde nochmals rektifiziert, wobei die Hauptmenge bei 84,5—85,5° (korr.) überging. Diese Fraktion wurde zu den Messungen verwendet. *Davies und Oxford*³⁾ geben für diese Verbindung einen Sdp. von 85° an.

12. β -Chloräthyl-äthyl-sulfid. In der Literatur findet sich für diese Verbindung eine Darstellungsmethode aus β -Oxyäthyl-äthyl-sulfid mittels trockenem Chlorwasserstoff⁴⁾. Wir verwendeten an dessen Stelle Thionylechlorid zur Chlorierung: 20 g β -Oxyäthyl-äthyl-sulfid wurden in 25 cm³ Chloroform gelöst und 25 g Thionylechlorid in 80 cm³ Chloroform unter Kühlung langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und darauf das Chloroform auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum von den letzten Anteilen Chloroform befreit und rektifiziert. Die Mittelfraktion wurde ein zweites Mal unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp._{51 mm} 70°. Ausbeute 22 g. Sdp. des reinen Produktes 157° korr.

13. β -Oxyäthyl-äthyl-sulfid. Zur Darstellung⁵⁾ wurden 11,1 g Natrium in 190 cm³ Äthylalkohol gelöst und dazu unter Kühlung 30 g Äthylmercaptan und 39 g

¹⁾ V. Meyer, B. 19, 3259 (1886).

²⁾ H. Bales, Soc. 1922, 2137; s. a. Helfrich und Reid, Am. Soc. 42, 1219 (1920).

³⁾ H. Davies und A. E. Oxford, Soc. 1931, 224.

⁴⁾ C. D. Nenitzescu und N. Scarlatescu, B. 68, 587 (1935).

⁵⁾ W. Steinkopf, J. Herold und J. Stöhr, B. 53, 1007 (1920).

Äthylenchlorhydrin gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt und mit wenig Äthylalkohol nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abdekantiert und rektifiziert. Es wurden 38 g Mittelfraktion vom Sdp._{733 mm} 177—182° erhalten, die nochmals destilliert wurde. Der zwischen 181,5 und 182,0° übergehende Anteil wurde zu den Messungen verwendet. Sdp. des reinen Produktes 183,5° korr.

14. β, β' -Dioxy-diäthyl-sulfid (*Siegfried*). Das Produkt war braun gefärbt und vermischt mit fester Substanz. Es wurde in Äthylalkohol aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde zuerst im Wasserstrahlvakuum, darauf dreimal im Hochvakuum fraktioniert. Das so gereinigte Produkt war ganz schwach gelblich gefärbt. Sdp._{0,1 mm} 121,8°, Sdp._{1,0 mm} 133,3°.

15. α, α' -Dichlor-diäthyl-sulfid. Zur Darstellung¹⁾ wurde in frisch destilliertes Divinylsulfid während zwei Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach anfänglicher Kühlung wurde gegen Ende der Reaktion auf ca. 40° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert. Die zwischen 57 und 61° (18 mm) übergehende Hauptmenge wurde erneut fraktioniert und der bei 59—60,5° (18 mm) destillierende Anteil verwendet.

Alle Verbindungen, bei denen Zersetzung oder Polymerisation eintreten konnte (α -substituierte Verbindungen, Divinylsulfid), wurden sofort nach der Darstellung bzw. Reinigung zur Messung gebracht, um die Aufnahme möglichst sicher zu gestalten. Die spektroskopischen Messungen erfolgten nach der Methode von *Henri*, über die früher²⁾ berichtet wurde. Bezüglich der Methode der Dipolmomentmessungen sowie der hierzu verwendeten Apparatur verweisen wir ebenfalls auf eine frühere Mitteilung³⁾.

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

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

138. Chemische Kampfstoffe XIX.

Chemische und spektroskopische Eigenschaften von β, β', β'' -Trichlor-triäthyl-amin (Hautgift) und dessen Hydrochlorid

von H. Mohler und W. Hämmerle.

(2. IX. 40.)

*Kyle Ward jr.*⁴⁾ beschreibt unter dem Titel „The Chlorinated Ethylamines — A New Type of Vesicant“ Synthese und einige Eigenschaften von β -Chloräthyl-amin, β, β' -Dichlor-diäthyl-amin und β, β', β'' -Trichlor-triäthyl-amin sowie deren Hydrochloride. Während sich die primären und sekundären Verbindungen als unwirksam erwiesen, ergaben die tertiären Derivate, vor allem das Hydrochlorid, Hautreaktionen, die mit der Wirkung von Yperit (β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid) in Parallele gesetzt werden können.

¹⁾ *H. Bales*, loc. cit.

²⁾ *H. Mohler*, *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).

³⁾ *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 1447 (1937).

⁴⁾ *Am. Soc.* **57**, 914 (1935).