

Die Zerlegung des Campher-sulfonats in wäßriger Suspension gelingt nur mit konz. Basen. Beim Übergießen mit konz. Ammoniak bildet sich sofort eine gelbe Paste, die sorgfältig mit Ammoniak durchgearbeitet wird und nach dem Dekantieren mehrmals mit Wasser verrieben wird. Man löst hierauf das Pulver in heißem Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung zu und läßt krystallisieren. Schmp. 115°.

4.480 mg Sbst.: 13.585 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 2.915 mg Sbst.: 0.265 ccm N (21° 778 mm).

C₁₈H₁₆N₂ (260). Ber. C 83.1, H 6.2, N 10.77. Gef. C 82.7, H 6.19, N 10.81.

Salze: Das Pikrat fällt mit alkoholischer Pikrinsäure sofort aus. Es läßt sich aus sehr viel Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 233°.

4.986 mg Sbst.: 10.750 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.

C₂₄H₁₉O₇N₅ (489). Ber. C 58.90, H 3.89. Gef. C 58.80, H 3.95.

Das Perchlorat bildet sich beim Übergießen des Spirans mit 18-proz. wäßriger Perchlorsäure. Es fallen gelbe Krystalle. Übergießt man sie mit Wasser, so werden sie sofort tiefrot. Man krystallisiert am besten aus 18-proz. Perchlorsäure um. Die Krystalle werden bei 120° weich, bei 150° tritt Schwärzung ein, bei 180—190° erfolgt Zersetzung.

0.1496, 0.1626 g Sbst.: 0.0958 g, 0.1028 g AgCl.

Ber. für ein Diperchlorat: Cl 15.43. Gef. Cl 15.59, 15.84.

354. Hellmuth Stamm und Hellmut Wintzer: Parachormessungen an Alkylthiosulfiten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. September 1937.)

Läßt man unter geeigneten Bedingungen alkoholfreies Natriumalkylat auf Schwefelchlorür einwirken, so erhält man bekanntlich¹⁾ Alkylthiosulfite, Verbindungen, die sich vom S₂Cl₂ durch Ersatz des Chlors durch OR ableiten. Die Struktur des Schwefelchlorürs ist bis jetzt nicht völlig geklärt. In letzter Zeit sind zur Lösung dieser Frage im wesentlichen physikalische Methoden angewandt worden. Jedoch führte die Anwendung verschiedener Meßmethoden zu verschiedenen Ergebnissen. So hat Julius Meyer²⁾ das Raman-Spektrum von S₂Cl₂ gemessen und aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß die heute meist angenommene asymmetrische Struktur $S: \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ < \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ richtig sei, während beispielsweise durch Versuche von Ackermann und Mayer³⁾ über die Elektronenstrahlenbeugung des S₂Cl₂ die symmetrische Struktur Cl.S.S.Cl nahegelegt wird. Uns interessierte vor allem die Art der Bindung der beiden Schwefelatome untereinander, d. h. die Frage, ob

¹⁾ F. Lengfeld, B. 28, 449 [1895]; A. Meuwesen, B. 68, 121 [1935]; H. Stamm, B. 68, 673 [1935].

²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 203, 146 [1931]; andere Autoren schließen aus dem Raman-Spektrum auf die symmetrische Struktur, vergl. z. B. Morino u. Mizushima, Scient. Pap. Inst. physic. chem. Res. 32, 220 [1937].

³⁾ Journ. chem. Physics 4, 377 [1936] (C. 1937 I, 1087).

im S_2Cl_2 bzw. in den Alkylthiosulfiten $S_2(OR)_2$ eine echte Doppelbindung vorliegt oder nicht. Wir wählten für unsere Messungen die Thiosulfite, da diese Körper leichter als S_2Cl_2 genügend rein darzustellen sind. Außerdem hatten wir vier verschiedene Thiosulfite zur Verfügung. Der Einfluß einer konstitutionellen Besonderheit der S—S-Bindung mußte sich naturgemäß bei allen in gleicher Weise ausdrücken. Als Meßmethode wählten wir die im chemischen Laboratorium leicht auszuführende Parachormessung.

Die Parachormessung stellt, wie z. B. auch die Bestimmung der Molekularrefraktion und der Molekularpolarisation, eine auf vergleichbare innere Zustände der Substanz bezogene Volummessung dar. Schon die äußere Ähnlichkeit der Formeln der drei Meßgrößen deutet den Zusammenhang an: Molrefraktion $R = V \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, Polarisation

$P = V \cdot \frac{e - 1}{e + 2}$, Parachor $P = V \cdot \gamma^{1/4}$. Bei den ersten beiden Größen wird der Brechungs-

index n bzw. die Dielektrizitätskonstante e gemessen und mit dem Molvolumen V in Verbindung gebracht, beim Parachor wird die Oberflächenspannung γ , die, da sie dem Binnendruck proportional ist, einen Einblick in den inneren Zustand der Substanz gewährt, mit dem Molvolumen in Beziehung gesetzt. Daß der Parachor tatsächlich ein Maß des Molvolumens ist, wird auch durch die gute Übereinstimmung der Werte von Atomradien, die einerseits mit Hilfe von Elektronenbeugung, andererseits durch Parachormessung ermittelt wurden⁴⁾, nahegelegt. Die Messung selbst gestaltet sich sehr einfach. Man braucht zur Bestimmung des Parachors nur die Dichte bei einer bestimmten Temperatur und die Oberflächenspannung bei der gleichen Temperatur festzustellen.

Die Messung der Dichte nahmen wir in einem 20-ccm-Pyknometer vor, das mit luftfreiem Wasser bekannter Temperatur zuvor geeicht worden war. Zur Feststellung der Oberflächenspannung benutzten wir die von Cassel⁵⁾ vorgeschlagene Apparatur, die auf der Bestimmung des maximalen Blasendrucks beruht. Der Apparat wurde geeicht mit luftfreiem, zweimal destilliertem Wasser. Da der Wert des Parachors selbst temperatur-unabhängig ist, wurden zur Kontrolle der Messungen untereinander die Oberflächenspannung γ und die Dichte d bei 18° und bei 25° bestimmt.

	Temp.	d	γ dyn/cm	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$P \left \begin{smallmatrix} \text{gef.} \\ \text{ber.} \end{smallmatrix} \right.$
Methylthiosulfit	18°	1.1957	32.88	252.7	248.6	271.8
Methylthiosulfit	25°	1.1841	32.45	254.3	248.6	271.8
Äthylthiosulfit	18°	1.0896	30.56	332.7	326.6	349.8
Äthylthiosulfit	25°	1.0815	29.53	332.4	326.6	349.8
<i>n</i> -Propylthiosulfit	18°	1.0412	29.78	408.9	404.6	427.8
<i>n</i> -Propylthiosulfit	25°	1.0361	29.16	408.7	404.6	427.8
<i>n</i> -Butylthiosulfit	18°	1.0099	29.47	485.1	482.6	505.8
<i>n</i> -Butylthiosulfit	25°	1.0031	28.82	485.6	482.6	505.8

Die Berechnung der theoretischen Parachorwerte erfolgte unter Zugrundelegung der Sugdenschen⁶⁾ Atom- und Bindungsparachore. Beim Vergleich der gefundenen Parachorwerte ($P_{\text{gef.}}$) mit den berechneten Werten sieht man ohne weiteres, daß eine Bindung S = S im Sinne einer homöopolaren Doppelbindung nicht vorliegen kann. Die entsprechenden Werte ($P \left| \begin{smallmatrix} \text{gef.} \\ \text{ber.} \end{smallmatrix} \right.$)

⁴⁾ N. S. Bayliss, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 444 [1937].

⁵⁾ Chem.-Ztg. **53**, 479 [1929]; wir benutzten das neuere Präzisionsmodell.

⁶⁾ S. Sugden, The Parachor and Valency, London 1930.

nähern sich $P_{\text{gef.}}$ höchstens bis auf 17.4 Einheiten, während andererseits der größte Abstand zwischen berechnetem und gefundenem Wert, unter der Annahme, es liege keine Doppelbindung vor ($P_{\text{ber.}}$), 5.8 Einheiten beträgt.

Daß die Übereinstimmung mit den theoretisch zu fordernden Werten nicht besser ist, kann im wesentlichen drei Ursachen haben:

1) Der Meßfehler der Methode⁷⁾ beträgt etwa 1%, dabei liegt die Hauptfehlerquelle in der Oberflächenspannungsmessung.

2) Die Atomparachore, die wir als Grundlage zur Berechnung der theoretischen Werte benutzten, sind entweder nicht genau ermittelt oder nicht genügend konstant. So berechnet Sugden⁸⁾ z. B. den Atomparachor des Schwefels aus vier schwefelhaltigen Substanzen; der höchste ermittelte Wert beträgt 50.7, der niedrigste 45.9.

3) Eine weitere Fehlerquelle ist bedingt durch die Empfindlichkeit der vorliegenden Substanzen. Selbst bei schonender Vakuumdestillation ist der Destillationsrückstand teilweise zersetzt, Schwefel krystallisiert aus, und dadurch ist die Möglichkeit einer geringfügigen Verunreinigung des Destillats mit leicht flüchtigen Zersetzungsprodukten gegeben.

Durch unsere Parachormessung ist bewiesen, daß in den Alkylthiosulfiten eine echte (homöopolare) Doppelbindung nicht vorliegt. Es bleibt die Wahl zwischen der symmetrischen Formel RO.S.S.OR und einer asymmetrischen Struktur mit semipolarer Doppelbindung S:S(OR)_2 . Zwischen diesen beiden Möglichkeiten vermag in unserem Falle eine Parachormessung nicht zu entscheiden, da nach Sugden das Dekrement der semipolaren Doppelbindung nur 1.6 Einheiten beträgt. Der von A. Meuwesen⁹⁾ studierte Verlauf der alkalischen Spaltung der Thiosulfite scheint uns indessen für den asymmetrischen Bau zu sprechen.

355. W. Treibs: Die Methyl-Oxydation des Cedrens durch selenige Säure zum primären Cedrenol und zum Cedrenal (II. Mitteil. über Cedren¹⁾).

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 2. September 1937.)

Das tricyclische Cedren (I) besteht aus einem bicyclischen Ringsystem A und einem weiteren Ring B, der eine Doppelbindung und, dazu benachbart, eine Methyl-Seitenkette trägt. An dieser reaktionsfähigen Gruppierung finden die charakteristischen chemischen Umwandlungen statt, während der außerordentlich beständige Formelteil A davon unberührt bleibt. Dies trifft auch für die hier beschriebenen Abwandlungen des Sesquiterpens zu. Daher erübrigt es sich, auf die neuerdings aufgestellten Hypothesen über den chemischen Bau des bicyclischen Systems²⁾ (in den Formeln mit A bezeichnet) an dieser Stelle einzugehen.

⁷⁾ A. Sippel, Ztschr. angew. Chem. **42**, 851 [1929].

⁸⁾ I. c. ⁹⁾ B. **69**, 937 [1936].

¹⁾ I. Mitteil.: W. Treibs, B. **68**, 1041 [1935].

²⁾ Short, Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 874 [1935]; R. Robinson u. J. Walker, Journ. chem. Ind. **54**, 906 [1935]; Ruzicka, Helv. chim. Acta **19**, 322 [1936].