

Die Versuchsanordnungen der Hydrierungen auf der Halbmikroapparatur waren die gleichen, wie sie bei Base II beschrieben sind.

Hydrierung mit *Raney-Nickel*:

0,1182 g Base, ca. 1 g Katalysator, Alkohol und Wasser

Ber. 0,1182 g Base brauchen 13,55 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (ber. auf 1 H<sub>2</sub>)

Ber. 0,1182 g Base brauchen 27,11 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (ber. auf 2 H<sub>2</sub>)

Gef. 0,1182 g „ „ 19,10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>

Wir danken dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

## 91. Chemische Kampfstoffe XXV.

### Hydrolyse von Modellkörpern zu Gelbkreuz

von H. Mohler und J. Hartnagel.

(20. VI. 42.)

In Mitteilung XXIII<sup>1)</sup> wurde unter Zugrundelegung der Kryptonionentheorie gezeigt, dass bei der C—Cl-Bindung von  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid eine teilweise Polarisierung anzunehmen ist und die Hydrolyse vorwiegend von der Geschwindigkeit der Ionisation abhängt.

Die C—Cl-Bindung (und die C—X-Bindung im allgemeinen) zeigt neben der Ausbildung von Kryptoionen noch andere Sonderheiten. Die Unsymmetrie, die durch elektronenaffine Atome („Schlüssel-atome“ = Cl, O, N, S usw.) hervorgerufen wird, bleibt nämlich nicht nur auf die Bindung mit dem Schlüsselatom beschränkt, sie erstreckt sich weiter in die Molekel hinein. Hierbei werden nach *Arndt* und *Eistert*<sup>2)</sup> zwei Effekte unterschieden, ein A- und ein F-Effekt, wovon der erstere „alternierend-induktiv“, der letztere als allgemeiner elektrostatischer Feldeffekt wirkt.

Zum Verständnis des A-Effektes wird angenommen, dass durch die stärkere Beanspruchung der Elektronen des Schlüsselatoms auch die übrigen Elektronen vom betreffenden C-Atom schwächer gebunden werden; dadurch wird das Oktett gelockert. Das benachbarte C-Atom bindet dagegen die Elektronen fester und wird „stabilisiert“. Dieses stabilisierte Oktett wirkt wieder lockernd auf das übernächste C-Atom usw. Im Beispiel des Yperits wird also, wenn wir vorerst nur das Cl als Schlüsselatom berücksichtigen, das  $\beta$ -C-Atom gelockert, das  $\alpha$ -C-Atom dagegen stabilisiert. Die gleichen Verhältnisse treten bei den  $\alpha'$ - und  $\beta'$ -C-Atomen auf.

Ausser den Cl-Atomen findet sich in der Molekel ein zweites Schlüsselatom, der Schwefel. Dieser wirkt auf  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -C-Atom

<sup>1)</sup> *Helv.* **24**, 564 (1941).

<sup>2)</sup> *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart (1938).

lockernd, auf  $\beta$ - und  $\beta'$ -C-Atom dagegen stabilisierend, d. h. die A-Effekte, die von den Schlüsselatomen Cl und S ausgehen, wirken bei den  $\beta$ - und  $\beta'$ -C-Atomen gegeneinander. Immerhin ist ein Überwiegen der lockernden Wirkung des Cl anzunehmen.

Der F-Effekt wirkt durch den Raum und ist nicht alternierend; er nimmt mit der Entfernung des Schlüsselatoms ab. Neben den elektrostatischen Wirkungen ist noch mit der Mesomerie zu rechnen, die aber nur bei Anwesenheit von  $\pi$ -Elektronen auftritt.

In der Absicht, der Ursache für die relativ grosse Hydrolysegeschwindigkeit von Gelbkreuz näher zu treten, wurden eine Reihe von Modellkörpern gemessen und die Resultate der Tabelle 1 erhalten.

**Tabelle 1.**

Hydrolyse in Wasser. Temp. 20°. Chinhydronelektrode.

Verbindung	Formel	k
$\beta$ , $\beta'$ -Dichlor-diäthyläther . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$	0,000 <sub>1</sub>
$\alpha$ , $\beta$ -Dichloräthyl-äthyläther . .	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	sehr rasche Zersetzung k ~ 1
$\alpha$ -Chloräthyl-äthyläther . . . .	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	sehr rasche Zersetzung <sup>1)</sup>
$\alpha$ , $\alpha'$ -Dichlor-diäthylsulfid . . .	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	sehr rasche Zersetzung <sup>1)</sup>
$\beta$ -Chloräthyl-phenyl-sulfid . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,003
$\beta$ -Chloräthyl-äthylsulfid . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	~ 0,2
$\beta$ , $\beta'$ -Dichlor-diäthylsulfid . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$	0,044 <sup>2)</sup>
$\beta$ , $\beta'$ -Dichlor-diäthylsulfon . . .	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$	keine messbare Hydrolyse
$\beta$ , $\beta'$ -Dichlor-diäthylsulfoxyd . .	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$	keine Hydrolyse

<sup>1)</sup> Vgl. Helv. **23**, 1200 (1940).

<sup>2)</sup> Vgl. Helv. **24**, 564 (1941).

Die Tabelle lässt eine Reihe interessanter Feststellungen zu. Zunächst zeigen die  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Verbindungen, unabhängig davon, ob O oder S die Brücke bildet, eine grosse Hydrolysegeschwindigkeit. Dieser Effekt ist gut zu verstehen. Die beiden Schlüsselatome am gleichen C-Atom wirken stark lockernd auf das Oktett (A-Effekt); dazu kommt eine starke Feldwirkung der beiden Schlüsselatome aufeinander.

Für die  $\beta$ - und  $\beta'$ -Stellung ist, da sich die von S und Cl ausgehenden A-Effekte in der Hauptsache aufheben, vor allem der F-Effekt von Bedeutung. Die Hydrolyse wird praktisch unterbunden, wenn die einsamen Elektronenpaare des Schwefelatoms anteilig werden (Sulfoxyd und Sulfon). Damit in Übereinstimmung steht die kleine Hydrolysegeschwindigkeit von  $\beta$ -Chloräthyl-phenyl-sulfid. Bei dieser Verbindung können sich die einsamen Elektronenpaare des Schwefelatoms an der Mesomerie der Phenylgruppe beteiligen, wodurch die elektrostatische Wirkung des Schwefelatoms herabgesetzt wird.

Diese Versuche zeigen, dass der A-Effekt der Cl-Atome bei den  $\beta$ - und  $\beta'$ -C-Atomen zur Erklärung der relativ grossen Hydrolysegeschwindigkeit von Gelbkreuz nicht ausreicht. Anscheinend ist die Mitwirkung des S-Atoms erforderlich.

Besonders auffällig ist die sehr kleine Hydrolysegeschwindigkeit von  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlor-diäthyl-äther. Der Unterschied dieser Verbindung gegenüber Yperit besteht nur im Brückenatom. Da die Elektronenaffinitäten von S und O nicht so stark verschieden sind, dass die beobachteten Unterschiede in der Hydrolysegeschwindigkeit erklärt werden könnten, und da auch die Valenzwinkel der beiden Atome annähernd gleich sind, ist nach anderen Gründen zu suchen. Am nächstliegenden ist die Annahme, dass die einsamen Elektronenpaare des Brückensauerstoffs in wässriger Lösung (oder in Alkohol) anteilig werden (Oxoniumbildung). Wir hätten dann ähnliche Verhältnisse wie bei Sulfoxyd und Sulfon<sup>1)</sup>.

Physiologisch ist bemerkenswert, dass unter den Modellkörpern Verbindungen auftreten, die sehr rasch zersetzt werden. Es sind dies die  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Derivate; sie zerfallen sehr leicht, also bereits auf der Haut, und wirken dort, ohne die spezifische Yperitwirkung, wie verdünnte Salzsäure. Eine andere Gruppe zeigt äusserst schwache oder keine Hydrolyse (Sulfon, Sulfoxyd,  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlor-diäthyl-äther). Dazwischen befindet sich Gelbkreuz und nimmt somit auch in dieser Hinsicht eine immer wieder zu beobachtende Sonderstellung ein. Die Stabilität dürfte ausreichen, bis die Substanz durch die Haut eingedrungen ist.

<sup>1)</sup> Für die Hydrolysegeschwindigkeit von  $\beta$ -Chloräthyl-äthyl-sulfid und die relativ grosse Streuung der Werte liegt noch keine befriedigende Erklärung vor. Möglicherweise ist der elektrostatische Effekt des S, der sich hier auf 1 Cl konzentrieren kann, gegenüber dem Yperit, wo er sich auf 2 Cl verteilt, verstärkt.

### Experimenteller Teil.

Die Darstellung der Verbindungen wurde mit Ausnahme von  $\beta$ -Chloräthyl-phenyl-sulfid früher beschrieben<sup>1)</sup>. Letzteres wurde nach der Vorschrift von *Steinkopf*, *Herold* und *Stöhr*<sup>2)</sup> aus Thiophenolat und Äthylen-chlorhydrin hergestellt.

Die Messanordnung wurde ebenfalls früher mitgeteilt, ebenso die Bedeutung der Tabellenwerte<sup>3)</sup>.

**Tabelle 2.**

$\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlor-diäthyl-äther.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 20°.

a = 24,00 mg Substanz in 1 cm<sup>3</sup> Alkohol und 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p <sub>H</sub>	x	a - x	$\ln \frac{a}{a-x}$	k
2	5,20	0,05	23,95	0,00207	0,0010
5	5,10	0,06	23,94	0,00251	0,0005
15	5,05	0,06	23,94	0,00251	0,0002
20	5,00	0,07	23,93	0,00292	0,0001
30	4,90	0,09	23,91	0,00375	0,0001
40	4,80	0,11	23,89	0,00458	0,0001
60	4,75	0,13	23,87	0,00544	0,0001
Mittel: k = 0,000 <sub>1</sub>					

Doppelbestimmungen: k = 0,000<sub>1</sub>; 0,000<sub>1</sub> (ohne Alkohol).

**Mittel k<sub>20°</sub> = 0,000<sub>1</sub>**

**Tabelle 3.**

$\beta$ -Chloräthyl-phenyl-sulfid.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 20°.

a = 30,66 mg Substanz in 1 cm<sup>3</sup> Alkohol und 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p <sub>H</sub>	x	a - x	$\ln \frac{a}{a-x}$	k
3	4,90	0,24	30,42	0,00786	0,003
4	4,60	0,42	30,26	0,01313	0,003
5	4,55	0,47	30,19	0,01545	0,003
7	4,40	0,71	29,95	0,02342	0,003
9	4,30	0,85	29,81	0,02812	0,003
12	4,20	1,08	29,58	0,03586	0,003
15	4,05	1,55	29,11	0,05189	0,003
20	3,90	2,16	28,50	0,07307	0,004
25	3,80	2,73	27,93	0,09327	0,004
30	3,70	3,44	27,22	0,11902	0,004
40	3,60	4,33	26,33	0,15227	0,004
60	3,40	6,83	23,83	0,25206	0,004
Mittel: k = 0,003					

Doppelbestimmung: k = 0,003.

**Mittel k<sub>20°</sub> = 0,003**

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 1188 (1937) und **23**, 1200 (1940).

<sup>2)</sup> Ber. **53**, 1007 (1920).

<sup>3)</sup> Helv. **24**, 564 (1941).

**Tabelle 4.**

$\beta$ -Chloräthyl-äthyl-sulfid.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 20°.

a = 15,76 mg Substanz in 1 cm<sup>3</sup> Alkohol und 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p <sub>H</sub>	x	a - x	$\ln \frac{a}{a-x}$	k
0,5	4,50	0,41	15,35	0,02637	0,053
0,75	4,00	1,21	14,55	0,07991	0,107
1	3,60	3,12	12,64	0,22065	0,221
1,5	3,50	3,91	11,85	0,28520	0,190
2	3,40	4,93	10,83	0,37523	0,188
2,5	3,30	6,22	9,54	0,50208	0,201
3	3,20	7,81	7,95	0,68443	0,228
Mittel: k = 0,206					

Doppelbestimmungen mit nicht destilliertem Präparat:

k = 0,317 und 0,370; ohne Alkohol: k = 0,143

Mittel  $k_{20^\circ} \sim 0,2$

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

## 92. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierter Verbindungen.

### I. Die Verteilung der Krystallstrukturen über die 219 Raumgruppen<sup>1)</sup>

von **Werner Nowacki.**

(24. VI. 42.)

In einem Vortrag über die Beziehungen zwischen Mathematik und Physik führt *P. A. M. Dirac*<sup>2)</sup> über eine Methode, neue Resultate zu finden, folgendes aus:

“The method is to begin by choosing that branch of mathematics which one thinks will form the basis of the new theory. One should be influenced very much in this choice by considerations of mathematical beauty. It would probably be a good thing also to give a preference to those branches of mathematics that have an interesting group of transformations underlying them, since transformations play an important rôle in modern physical theory, both relativity and quantum theory seeming to show that transformations are of more fundamental importance than equations.”

<sup>1)</sup> Die Hauptresultate dieser Arbeit wurden kurz a) an der 16. Hauptversammlung der Schweiz. Mineral. Petrogr. Ges. in Basel am 7. September 1941, b) im Krystallstrukturellen Kolloquium der Univ. Bern am 23. Februar 1942, c) an der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Physik. Ges. in Freiburg am 9. Mai 1942 und d) im Physik. Seminar der E.T.H. Zürich am 29. Juni 1942 mitgeteilt.

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. Edinburgh **59**, 122—129 (1938—39).