

35. Horst Böhme: Der Einfluß α -ständiger Sauerstoff- und Schwefelatome auf die Hydrolysierungsgeschwindigkeit der Kohlenstoff-Halogen-Bindung.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Januar 1941.)

Organische Verbindungen, die am selben Kohlenstoffatom Halogen- und Sauerstoff- oder Schwefelatome tragen, z. B. die Säurechloride, die α -halogenierten Äther und Thioäther, sind durch große Reaktionsfähigkeit des in ihnen enthaltenen Halogens gekennzeichnet. Sie sind infolgedessen zu den verschiedenartigsten Umsetzungen befähigt und sind ferner oft durch starke physiologische Wirkungen ausgezeichnet — z. B. die als chemische Kampfstoffe verwendeten Substanzen Phosgen, Thiophosgen, Dichlormethyläther, Chlorkohlensäure-äthylester u. a. m. Besonders charakteristisch ist das Verhalten aller dieser Verbindungen gegen Wasser, womit sie meist sehr schnell unter Bildung von Halogenwasserstoff reagieren. Diese Hydrolyse ist bisher noch nicht näher untersucht worden, obgleich sie von nicht geringem theoretischen Interesse ist, u. a. auch im Hinblick auf die Frage, wie weit sich die Reaktionsfähigkeit dieser Halogenverbindungen ändert, wenn man von den Sauerstoff- zu den entsprechenden Schwefelverbindungen übergeht. Diese Frage ist nicht nur interessant im Hinblick auf die Beständigkeit dieser Verbindungen gegen Wasser, sondern dürfte auch von ausschlaggebender Bedeutung sein, wenn man Beziehungen zwischen der Konstitution dieser Stoffe und ihrer physiologischen Wirkung sucht. Man findet so im Schrifttum mehrfach Angaben über die Beständigkeit solcher sauerstoff- und schwefelhaltiger Halogenverbindungen gegen Wasser, die wohl stets auf Grund qualitativer Beobachtungen gemacht worden sind, und die allgemeine Auffassung¹⁾ scheint die zu sein, daß die sauerstoffhaltigen Verbindungen beständiger sind, als die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Die Verfolgung des Hydrolyseverlaufs der einzelnen Halogenverbindungen schien durch quantitative Bestimmung des innerhalb bestimmter Zeiten gebildeten Halogenwasserstoffs durchführbar zu sein, wobei aus naheliegenden Gründen in homogener Lösung gearbeitet werden sollte. Es wurde daher zunächst nach einem Lösungsmittel gesucht, das einerseits mit Wasser mischbar ist, andererseits gegen die zu untersuchende Halogenverbindung und den im Verlauf der Hydrolyse entstehenden Halogenwasserstoff indifferent ist. Als besonders geeignet erwies sich Dioxan, das auch leicht zu reinigen ist und ferner im allgemeinen als Lösungsmittel reaktionsverlangsamend wirkt²⁾. Die Hauptschwierigkeit lag nun darin, ein Verfahren zu finden, welches es erlaubt, den im Verlauf der Hydrolyse gebildeten Halogenwasserstoff quantitativ zu erfassen, ohne daß die sehr reaktionsfähigen Halogenverbindungen selbst bei dieser Bestimmung zersetzt werden. Die Titration mit wäßriger oder alkoholischer Lauge schied also von vornherein aus, desgl. auch eine Halogen-Bestimmung mit Silberlösung. Möglich schien hingegen bei Verwendung eines geeigneten Indicators die Bestimmung des gebildeten Halogenwasserstoffs durch Titration mit einem Amin im organischen Lösungsmittel, weil anzunehmen war, daß die Addition der Halogen-

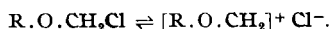
¹⁾ Z. B.: M. Sartori, *Chemie d. Kampfstoffe*, Braunschweig 1940; J. Meyer, *Gaskampf u. chem. Kampfstoffe*, Leipzig 1938.

²⁾ G. Buthmann, *Ztschr. physik. Chem. Abt. B.* **23**, 100 [1933].

verbindung zur quartären Ammonverbindung unter diesen Bedingungen wesentlich langsamer erfolgt, als die Addition des freien Halogenwasserstoffs. Tatsächlich erwies sich dieser Weg als ausgezeichnet gangbar, und der im Verlauf der Hydrolyse gebildete Halogenwasserstoff ließ sich glatt mit einer Lösung von Tribenzylamin in Dioxan titrieren. Als Indicator diente dabei in Anlehnung an die Aminometrie Vorländers³⁾ Dimethylaminoazobenzol, das, wie ich feststellen konnte, auch in Dioxan mit Halogenwasserstoff einen deutlichen und scharfen Farbumschlag zeigt.

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelang nun die Messung der Hydrolysisierungsgeschwindigkeiten der genannten reaktionsfähigen Halogenverbindungen auf einfachste Weise. Die Geschwindigkeiten selbst hängen natürlich außer von den Eigenschaften der Verbindungen weitgehend von der Menge des zugesetzten Wassers ab, und es ist infolgedessen möglich, sich der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Verbindungen durch Änderung der Wasserkonzentration weitgehend anzupassen⁴⁾. Es wurde also, um bequem meßbare Geschwindigkeiten zu erhalten, bei sehr reaktionsfähigen Halogenverbindungen die zugesetzte Wassermenge gering gewählt, bis zu 1 Mol. Wasser auf eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung herab. Bei reaktionsträgeren Verbindungen wurde hingegen die Menge des Wassers bis zu 100 Mol. auf eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung gesteigert, wobei eine weitere Reaktionsbeschleunigung noch durch Anwendung höherer Temperaturen erreicht werden konnte.

Zunächst wurden die Hydrolysisierungsgeschwindigkeiten von Chlormethyl-äthyl-äther und dem kürzlich erstmals dargestellten Chlormethyl-äthyl-sulfid⁵⁾ verglichen. Bei diesen beiden Verbindungen liegen die Verhältnisse ganz besonders übersichtlich, da man die große Reaktionsfähigkeit des in ihnen enthaltenen Chloratoms nur auf den Einfluß des α -ständigen Sauerstoff- bzw. Schwefelatoms zurückführen kann. Diese Verbindungen können im Sinne Meerweins⁶⁾ als aktivierte Halogenalkyle aufgefaßt werden, in denen die Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch Induktion des Sauerstoff- bzw. Schwefelatoms stark polarisiert ist. F. Straus⁷⁾ hat infolgedessen auch vorgeschlagen, die α -halogenierten Äther besser als α -Alkoxy-alkylchloride zu bezeichnen, weil in ihnen nicht der Äthersauerstoff das Charakteristische ist, sondern „das eigenartig modifizierte Verhalten der Kohlenstoff-Halogen-Bindung“ und Lapworth⁸⁾ formulierte diese Verbindungen sogar ionoid im Sinne des Gleichgewichtes



Wenn nun diese Auffassung zu Recht besteht, wenn also tatsächlich das Verhalten dieser Verbindungen gegen Wasser allein durch den induktiven Einfluß des am selben Kohlenstoff befindlichen Sauerstoffs bedingt ist und die Hydrolyse sich als Krypto-Ionenreaktion abspielt, so ist zu erwarten, daß man beim Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel zu noch reaktionsfähigeren

³⁾ B. 66, 1789 [1933].

⁴⁾ Eine einfache Beziehung zwischen den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und der Konzentration des zugesetzten Wassers dürfte nicht bestehen, da die höheren Geschwindigkeiten bei höheren Wasserkonzentrationen z. Tl. auch auf die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante des Mediums zurückzuführen sein werden.

⁵⁾ H. Böhme, B. 69, 1610 [1936].

⁶⁾ A. 484, 1 [1930].

⁷⁾ A. 493, 191 [1932].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 440.

Verbindungen kommt. Der Schwefel hat ja durch seine größere Kernladung eine größere Elektronenaffinität⁹⁾ und positiviert das benachbarte Kohlenstoffatom infolgedessen stärker. Damit wird auch die Kohlenstoff-Halogen-Bindung stärker polarisiert, und die schwefelhaltige Verbindung müßte reaktionsfähiger sein.

Wenn man nun die Hydrolysierungsgeschwindigkeiten dieser Verbindungen mit Hilfe der oben skizzierten Methode mißt, so muß man feststellen, daß die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Abbild. 1 gibt den Hydrolysenverlauf beider Verbindungen wieder, wie man ihn erhält, wenn man eine $\frac{1}{10}$ -molare Lösung der Halogenverbindungen in Dioxan mit der 10-fachen der zur Zersetzung notwendigen Menge Wasser versetzt. Der Reaktionsverlauf gehorcht in beiden Fällen dem Gesetz der 1. Ordnung. Man erkennt, daß die Hydrolyse beim Chlormethyläther wesentlich schneller verläuft als beim entsprechenden Thioäther; die berechneten Halbwertszeiten betragen 9 Min. bzw. 10 Tage.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei dem zweiten untersuchten Paar Dichlormethyläther und Dichlormethylsulfid. Hier mußte aber entweder die Konzentration des Wassers größer gewählt werden oder bei höherer Temperatur gearbeitet werden, da die Hydrolyse dieser Substanzen wesentlich langsamer verläuft. Abbild. 2 zeigt den Reaktionsverlauf

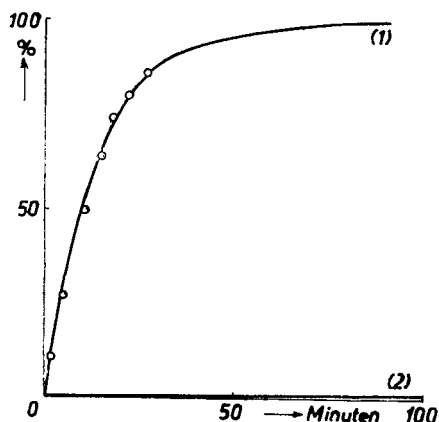


Abbildung 1. Hydrolyse von Chlormethyläther (1) und Chlormethyläthylsulfid (2) mit 10 Mol. Wasser bei 25°.

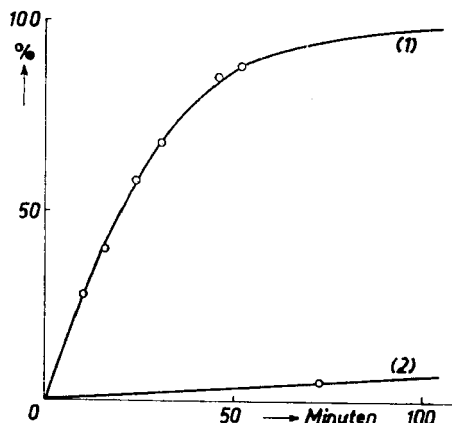


Abbildung 2. Hydrolyse von Dichlormethyläther (1) und Dichlormethylsulfid (2) mit 80 Mol. Wasser bei 100°.

mit einem 80-fachen Überschuß von Wasser bei 100°, noch deutlicher ist der Unterschied beim 200-fachen Überschuß und 25°, wo die Halbwertszeiten 5 Stdn. bzw. 19 Tage betragen.

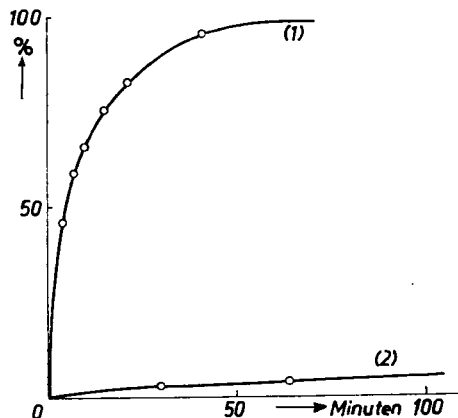
Schließlich wurde noch das Paar Phosgen und Thiophosgen zur Untersuchung herangezogen. Die Hydrolyse dieser Stoffe verläuft aber wesentlich schneller als bei den vorhergehenden Paaren. Abbild. 3 gibt den Reaktionsverlauf bei Anwendung von 1 Mol. Wasser auf eine Kohlen-

⁹⁾ Vergl. F. Müller, Neuere Anschauungen d. organ. Chemie, Berlin 1940.

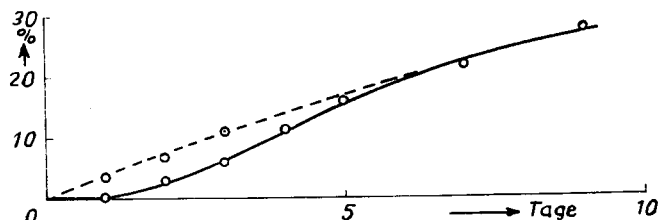
stoff-Halogen-Bindung wieder und läßt erkennen, daß Phosgen wesentlich schneller hydrolysiert wird als Thiophosgen.

Diese Versuche zeigen somit eindeutig, daß die Hydrolyse der untersuchten Sauerstoffverbindungen stets um Größenordnungen schneller (bis 1500-mal) verläuft, als die der entsprechenden Schwefelverbindungen. Es genügt also nicht, die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen allein durch den induktiven Einfluß der α -ständigen Sauerstoff- bzw. Schwefelatome zu erklären; die Verhältnisse müssen vielmehr komplizierter liegen. Ein Hinweis, wie dieses zunächst unverständliche Verhalten vielleicht zu erklären ist, wurde jedoch durch einige im Verlauf dieser Messungen beobachtete Erscheinungen gegeben. Und zwar wurde gefunden, daß die Hydrolyse der α -halogenierten Äther und Thioäther eine gewisse Anlaufzeit benötigt. Es tritt hier erst nach geraumer Zeit eine meßbare Menge Halogenwasserstoff auf mit zunächst wachsender Geschwindigkeit. Erst nach Erreichen einer gewissen Halogenwasserstoff-Konzentration läuft die Reaktion normal nach der 1. Ordnung weiter. Die ausgezogene Kurve in Abbild. 4 zeigt den Reaktionsverlauf bei Dichlormethylsulfid.

Die Reaktion scheint also autokatalytisch beschleunigt zu werden, und es dürfte naheliegen, dem im Verlauf der Hydrolyse entstehenden Chlorwasserstoff die katalytische Rolle zuzuschreiben. Tatsächlich verläuft die



Abbild. 3. Hydrolyse von Phosgen (1) und Thiophosgen (2) mit 2 Mol. Wasser bei 25°.

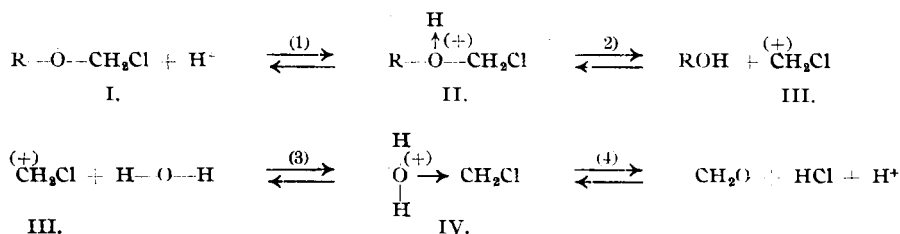


Abbild. 4. Hydrolyse von Dichlormethylsulfid mit 200 Mol. Wasser bei 25°.

Reaktion nun, wie die gestrichelte Kurve in Abbild. 4 zeigt, mit einer der sich sonst erst entwickelnden ähnlichen Geschwindigkeit und nach der 1. Ordnung, wenn man zur Reaktionslösung eine geringe Menge Chlorwasserstoff zusetzt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Chlormethyl-äthylsulfid, wo dieselbe Erscheinung bei der Hydrolyse mit einem 10-fachen Überschuß von Wasser festgestellt werden konnte. Auch Chlormethyl-äthyläther verhielt sich analog. Wegen der Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung wurde hier die Hydrolyse mit einem Mol. Wasser untersucht, deren Ge-

schwindigkeit gleichfalls zunächst wuchs, um dann nach der 1. Ordnung zu verlaufen, während die Reaktion bei Gegenwart von Chlorwasserstoff sofort monomolekular verlief. Dieses Verhalten war besonders interessant, da hier die Feststellung einer Reaktion 1. Ordnung einen Hinweis auf den Mechanismus der Hydrolyse gibt, während in den anderen untersuchten Fällen eine Entscheidung unmöglich ist, ob die Reaktion tatsächlich monomolekular verläuft, oder ob man es mit einem entarteten bimolekularem Mechanismus zu tun hat.

Die Erklärung des geschilderten Verhaltens der α -halogenierten Äther und Thioäther, also sowohl des monomolekularen Verlaufs der Hydrolyse, wie der katalytischen Wirkung des Halogenwasserstoffs, wie der größeren Reaktionsfähigkeit der sauerstoffhaltigen Verbindungen gelingt nun bei Annahme eines Mechanismus, der dem der Ingold'schen Auffassung der sauren Esterhydrolyse¹⁰⁾ entspricht. In erster Phase dürfte die Anlagerung eines Protons an ein einsames Elektronenpaar des Sauerstoffs bzw. Schwefels anzunehmen sein. Das so entstandene Onium-Kation (II) zerfällt dann in zweiter Phase in Alkohol bzw. Mercaptan und Carbenium-Ion (III), das dann weiter in seine Oktettlücke ein Wassermolekül einlagert. Die so gebildete Oxoniumverbindung (IV), die sich von dem sehr labilen Chlormethylalkohol ableitet, zerfällt schließlich in Formaldehyd, Chlorwasserstoff und Wasserstoff-Ion.



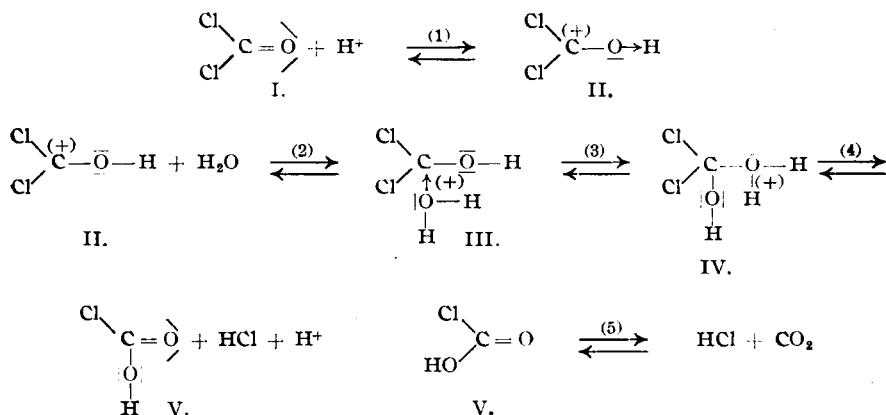
Beim Vorliegen eines derartigen Mechanismus dürften alle Versuchsergebnisse zwanglos verständlich werden. Man erkennt, daß der Unterschied zwischen den sauerstoff- und den schwefelhaltigen Verbindungen nur durch Reaktion (2) gegeben ist, während (3) und (4) in beiden Fällen gleich verlaufen. Das heißt, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse lediglich von der Stabilität des gebildeten Oniumsalzes abhängt und daß der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß Reaktion (2) sein dürfte. Es wird also sowohl das Vorliegen einer Reaktion 1. Ordnung verständlich als auch die Tatsache, daß die Hydrolyse der α -halogenierten Äther wesentlich schneller verläuft, als die der entsprechenden Thioäther, da auch in anderen Fällen beobachtet werden konnte, daß die Sulfonium-Verbindungen wesentlich beständiger sind als die entsprechenden Oxonium-Verbindungen¹¹⁾.

Ähnlich, wenn auch etwas komplizierter, dürften die Verhältnisse bei der Hydrolyse von Phosgen und Thiophosgen liegen, bei denen allerdings eine Wasserstoff-Ionen-Katalyse nicht direkt nachweisbar ist. Abbild. 3 gibt den Reaktionsverlauf bei Anwendung von 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Phosgen bzw. Thiophosgen wieder, wobei also auf jede Kohlenstoff-Halogen-Bindung

¹⁰⁾ Vergl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1940.

¹¹⁾ Z. B.: H. Meerwein u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. [2] 147, 257 [1937].

ein Molekül Wasser kommt. Die Reaktion verläuft in beiden Fällen nach der 1. Ordnung, nur kommt beim Thiophosgen die Hydrolyse nach Bildung von 1 Mol. Halogenwasserstoff praktisch zum Stillstand, während beim Phosgen 2 Mol. Chlorwasserstoff entstehen. Bei Anwendung von 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Phosgen werden gleichfalls in monomolekularer Reaktion 2 Mol. Chlorwasserstoff gebildet, während aus Thiophosgen wieder nur 1 Mol. entsteht. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man auch hier einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie bei den α -halogenierten Äthern annehmen. In erster Phase wird also wieder ein Wasserstoff-Ion angelagert werden, jetzt aber an den doppelt gebundenen Sauerstoff oder Schwefel¹²⁾. Das so gebildete Carbenium-Kation (II) lagert dann in seine Oktettlücke wieder ein Wassermolekül ein. Die entstehende Onium-Verbindung, die in den beim Thiophosgen nicht identischen tautomeren Formen III und IV vorkommen kann, zerfällt nun unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Bildung von Chlorameisensäure (V), die weiter in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerfällt.



Beim Thiophosgen verläuft der Prozeß analog, nur erfolgt der Zerfall der Chlormonothioameisensäure (5) hier sehr langsam, so daß die Hydrolyse nach Bildung von 1 Mol. Halogenwasserstoff praktisch zum Stillstand kommt¹³⁾. Beide Reaktionen verlaufen monomolekular, man mißt also wahrscheinlich auch hier den Zerfall der Onium-Verbindung IV, der als langsamster Prozeß geschwindigkeitsbestimmend sein dürfte.

Es werden somit bei Annahme der obigen Mechanismen sowohl der Zerfall der α -halogenierten Äther bzw. Thioäther als auch der von Phosgen und Thiophosgen auf dieselbe Ursache, nämlich die Beständigkeit der gebildeten

¹²⁾ Schon in dieser Annahme liegt ein nicht unwesentlicher Unterschied zum Reaktionsverlauf bei den α -halogenierten Äthern und Thioäthern. Es wäre möglich, daß infolgedessen hier eine wesentlich geringere Menge Halogenwasserstoff zur Katalyse ausreicht, wodurch vielleicht die Tatsache erklärt wird, daß eine Wasserstoff-Ionen-Katalyse bei der Hydrolyse von Phosgen, Thiophosgen und den anderen untersuchten Säurechloriden nicht direkt nachweisbar ist, besonders da es bei diesen Verbindungen auch wesentlich unvollständiger gelingt, sie durch Destillation vom gelösten Chlorwasserstoff zu befreien.

¹³⁾ Bei höheren Wasserkonzentrationen verläuft die Hydrolyse jedoch vollständig.

Tafel 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

°C	25°								100°		
	1 Mol.	2 Mol.	10 Mol.	20 Mol.	40 Mol.	80 Mol.	100 Mol.	200 Mol.	40 Mol.	80 Mol.	100 Mol.
Mol. Wasser auf 1 Mol. Halogenverbindung											
Chlormethyl-äthyl-äther	0.000056		0.078								
Chlormethyl-äthyl-sulfid			0.000049		0.0049						
Dichlormethyläther						0.000019	0.11	0.0025		0.034	
Dichlormethylsulfid								0.000026		0.0012	
Phosgen	0.024	0.070		0.0027							
Thiophosgen	0.00012	0.00055									
Acetylchlorid	0.0012 ¹⁶⁾		0.072								
Chlorkohlensaures Äthyl			0.000013		0.00016		0.00072		0.015		0.075

Oxonium- bzw. Sulfonium-Verbindungen zurückgeführt, wodurch die den bisherigen Annahmen widersprechenden Versuchsergebnisse verständlich werden. Interessant schien schließlich noch ein Vergleich der Hydrolysierungsgeschwindigkeit des Phosgens mit der von anderen Säurechloriden. Es sind so in Tafel 1 neben sämtlichen Konstanten, die bei der Hydrolyse der bisher besprochenen Verbindungen unter verschiedensten Bedingungen erhalten wurden, auch die Konstanten für Acetylchlorid und Chlorkohlensäure-äthylester aufgeführt worden. Man erkennt die großen Unterschiede der Hydrolysierungsgeschwindigkeiten der einzelnen Säurechloride, eine Tatsache, die ihre Bestätigung findet in der Messung der Alkoholsengeschwindigkeiten dieser Verbindungen¹⁴⁾. Doch sollen diese, hier nur angedeuteten Verhältnisse noch näher untersucht werden, um so tiefer in den Mechanismus der Hydrolyse der Säurechloride einzudringen¹⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die verwendeten Halogenverbindungen wurden, soweit sie nicht im Handel erhältlich sind, nach den im Schrifttum angegebenen Verfahren dargestellt. Sie wurden zunächst sehr genau aus einem Vigreux-Kolben unter Feuchtigkeitsausschluß fraktioniert und kurz vor dem Ansetzen der Versuche noch ein zweites Mal. Das als Lösungsmittel verwendete Dioxan wurde nach den Angaben von Eigenberger¹⁷⁾ und Leimu¹⁴⁾ gereinigt.

¹⁴⁾ Z. B.: Leimu, B. **70**, 1040 [1937].

¹⁵⁾ Es ist ferner geplant, auch den Einfluß von Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen auf die β -ständige Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu untersuchen.

¹⁶⁾ Dieser Wert gilt nur angenähert, da die berechneten Konstanten einen starken Gang zeigen und die Reaktion anscheinend nach der 2. Ordnung verläuft.

¹⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 78 [1931].

Die zur Bestimmung der Hydrolysierungsgeschwindigkeiten verwendeten Lösungen der Halogen-Verbindungen waren in allen Fällen $n_{/10}$ bezogen auf die Kohlenstoff-Halogen-Bindung; d. h. es wurde $1/_{10}$ Mol der ein Halogenatom enthaltenden Verbindungen bzw. $1/_{20}$ Mol der zwei Halogenatome enthaltenden Verbindungen in Dioxan gelöst, mit der berechneten Menge einer genau hergestellten Wasser-Dioxan-Lösung versetzt und mit Dioxan zu einem Liter aufgefüllt. Im allgemeinen wurden aber nur 50 ccm in derselben Art angesetzt. Die Lösungen blieben im Schliffkolben im Thermostaten (25 ± 0.10); von Zeit zu Zeit wurden jeweils 5 ccm entnommen, die nach Zusatz von 1—2 Tropfen einer 0.1-proz. Dimethylaminoazobenzol-Lösung in Dioxan sofort mit $n_{/10}$ -Tribenzylamin-Dioxan-Lösung titriert wurden. Der Umschlag des Indicators ist sehr deutlich bei den Versuchen mit geringen Wasserzusätzen und erlaubt so ein sehr schnelles Arbeiten. Bei höheren Wassergehalten, besonders den Versuchen mit 100 und 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. Halogen-Verbindung erfordert das Erkennen etwas Übung. Der Umschlagspunkt ist jedoch bei Verwendung einer Vergleichslösung recht gut reproduzierbar; bei schlechtem Tageslicht wurde unter Verwendung einer Tageslichtlampe gearbeitet. Die Bestimmung der Hydrolysierungsgeschwindigkeiten bei 100° erfolgte in derselben Weise, nur wurden die einzelnen Proben hier in zugeschmolzenen Röhren aus Jenaer Fiolax-Glas die angegebenen Zeiten im siedenden Wasserbad erhitzt und nach der Entnahme in Eiswasser abgeschreckt.

Die Berechnung der Reaktionskonstanten erfolgte nach der Formel

$$k = \frac{\log c_A - \log c_t}{0.4343 \times t}$$

Als Anfangswert wurde bei den langsam verlaufenden Reaktionen der Zeitpunkt des Zusammengebens der Chloridlösung mit der Wasserlösung verwendet. Bei den schnell verlaufenden Reaktionen wurde hingegen stets der bei der ersten Titration erhaltene Wert eingesetzt, während bei den autokatalytisch beschleunigten Umsetzungen der Zeitpunkt, von dem ab die Geschwindigkeit nicht mehr wuchs, als Anfangswert benutzt wurde. Der für die Zeit ∞ angegebene Wert entspricht stets dem berechneten Endwert.

Aus Gründen der Raumersparnis sollen nur die Belegzahlen einiger charakteristischer Versuche wiedergegeben werden. Die in Tafel 1 aufgeführten Werte sind stets die Mittelwerte aus mehreren Ansätzen.

Tafel 2. Chlormethyl-äthyl-äther,
1 Mol. H_2O . ($T = 25^{\circ}$). 0.473 g Sbst.,
0.090 g H_2O in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.13	—
1280	0.36	—
2595	0.70	0.0000578
4080	1.10	0.0000620
6910	1.81	0.0000655
8355	2.00	0.0000616
∞	5.00	—

k im Mittel 0.000061.

Tafel 3. Chlormethyl-äthyl-sulfid,
10 Mol. H_2O . ($T = 25^{\circ}$). 0.554 g Sbst.,
0.900 g H_2O in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.00	—
1305	0.18	—
2710	0.39	—
4150	0.72	0.0000516
5720	1.01	0.0000480
8460	1.47	0.0000464
∞	5.00	—

k im Mittel 0.000049.

Tafel 4. Dichlormethyläther,
80 Mol. H_2O . ($T = 100^\circ$). 0.286 g Sbst.,
3.600 g H_2O in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.00	—
10	1.37	0.0322
16	1.98	0.0318
24	2.86	0.0357
31	3.35	0.0360
∞	4.97	—

k im Mittel 0.034

Tafel 5. Dichlormethylsulfid,
80 Mol. H_2O . ($T = 100^\circ$). 0.341 g Sbst.,
3.600 g H_2O in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.28	—
188	0.84	0.00110
230	1.12	0.00126
290	1.44	0.00126
560	2.60	0.00132
∞	5.19	—

k im Mittel 0.0012

Tafel 6. Phosgen, 1 Mol. H_2O . ($T = 25^\circ$).
0.247 g Sbst., 0.045 g H_2O in Dioxan zu
50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	1.27	—
3	1.60	0.0271
12	2.32	0.0276
18	2.65	0.0257
25	2.85	0.0221
33	3.10	0.0205
42	3.40	0.0202
∞	5.00	—

k im Mittel 0.024.

Tafel 7. Thiophosgen, 1 Mol. H_2O .
($T = 25^\circ$). 0.287 g Sbst., 0.045 g H_2O
in Dioxan zu 50 ccm gelöst.

Minuten	ccm	k
0	0.08	—
2510	0.63	0.000120
5390	1.08	0.000110
8210	1.60	0.000132
9830	1.80	0.000138
∞	2.50	—

k im Mittel 0.00012.

36. Friedrich Weygand: Notiz zur Darstellung von β -Alanin.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 20. Januar 1941.)

Das altbekannte β -Alanin ist, wie in den letzten Jahren erkannt wurde¹⁾, ein Bestandteil des Vitamins Pantothersäure, zu deren Synthese²⁾ es benötigt wird. Als bestes Verfahren zur Darstellung des β -Alanins wurde bisher der Hofmannsche Abbau des Succinimids mit Brom und Alkali nach Hoogewerff und van Dorp³⁾ angegeben. Diese Darstellungsweise ist jedoch noch recht umständlich.

¹⁾ R. J. Williams u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1421 [1939]; D. Wooley, H. A. Waisman u. C. A. Elvehjem, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 977 [1939]; R. J. Williams u. R. T. Major, Science (New York) **91**, 246 [1940].

²⁾ E. T. Stiller, St. A. Harries, J. Finkelstein, J. C. Keresztesy u. K. Folkers, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1785 [1940]; D. Wooley, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2251 [1940]; T. Reichstein u. A. Grüssner, Helv. chim. Acta **23**, 650 [1940]; R. Kuhn u. Th. Wieland, B. **73**, 971 [1940].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 5 [1891]; vergl. Org. Syntheses **16**, 1 [1936].