

stalle von 1—1.5 cm Länge ab, die sich in Wasser gut auflösten. Sie enthielten anscheinend Krystallwasser, das sie aber im Exsiccator leicht abgaben, wobei sie zu einem weißen Pulver zerfielen. Diesem Pulver kommt die Zusammensetzung  $\text{Na}_6\text{TeO}_6$  zu.

$\text{Na}_6\text{TeO}_6$  (361.6) Ber. Te 35.27 Gef. Te 35.25.

Das aus der alkohol. Lösung zuerst auskristallisierende Salz enthält 2 Mol. Wasser. An der Luft zerfließt das Hexasalz und aus der sirupösen Masse scheiden sich allmählich Krystalle des bekannten Salzes  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus.

Ein Hexakaliumsalz ließ sich nicht herstellen. Auch Versuche, das Hexaammonium-orthotellurat durch Anlagern von flüssigem Ammoniak an die bereits bekannten ammoniakärmeren Tellurate zu gewinnen, ergaben kein eindeutiges Produkt, wenngleich die Bildung eines Salzes  $(\text{NH}_4)_6\text{TeO}_6$  sehr wahrscheinlich ist. Die erhaltenen Produkte gaben an der Luft rasch Ammoniak ab und es blieb schließlich das schon bekannte Ammoniumtellurat  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zurück.

## 21. Horst Böhme und Karl Sell: Die Hydrolyse halogenierter Äther und Thioäther in Dioxan-Wasser-Gemischen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, und dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.]

(Eingegangen am 13. Juni 1947.)

Die Hydrolyse  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -halogenierter Äther und Thioäther wird untersucht und festgestellt, daß im Gegensatz zu den  $\alpha$ -substituierten Verbindungen, bei denen die Sauerstoff-Derivate um Größenordnungen schneller als die Sulfide hydrolysiert werden, bei den  $\beta$ -substituierten die Sulfide 1000 bis 10000 mal reaktionsfähiger sind. Bei den  $\gamma$ -halogenierten Verbindungen werden Äther und Thioäther mit gleicher Geschwindigkeit hydrolysiert, während das  $\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-sulfid wieder etwa 20mal schneller reagiert als die entsprechende Sauerstoffverbindung.

Wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, werden  $\alpha$ -halogenierte Äther um Größenordnungen schneller hydrolysiert als die entsprechenden Thioäther. Es war nun von Interesse, ob ähnliche Unterschiede auch bei den  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -halogenierten Verbindungen zu beobachten sind, von denen bisher nur einzelne Vertreter mit Hilfe verschiedener Methoden auf ihre Reaktionsfähigkeit untersucht wurden<sup>2)</sup>.

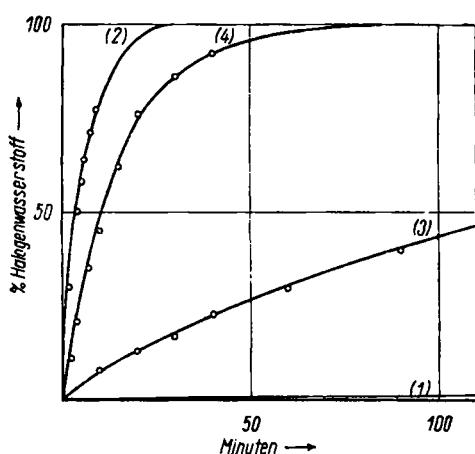
Das bei den  $\alpha$ -substituierten Verbindungen erstmals benutzte Verfahren schien auch in diesen Fällen einen systematischen Vergleich zu ermöglichen. Die Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten wurde hier in Wasser-Dioxan-Gemischen durchgeführt, wodurch ein Ablauf der Reaktion im homogenen System sowie eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wurde. Dies war nicht nur im Hinblick auf die bequeme Meßbarkeit von Vorteil, sondern erlaubte vor allem eine Anpassung an die Reaktionsfähigkeit der zu prüfenden Verbindung, da die Zusammensetzung der Wasser-Dioxan-Mischung

<sup>1)</sup> H. Böhme, B. 74, 248 [1941].

<sup>2)</sup> Z. B. G. M. Bennet u. A. L. Hock, Journ. chem. Soc. London 1927, 477; G. M. Bennet u. W. A. Berry, ebenda 1927, 1676; W. R. Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2745 [1926]; 50, 2446 [1928]; H. Mohler, Helv. chim. Acta 24, 564 [1941]; 25, 859 [1942].

großen Einfluß auf die Hydrolysegeschwindigkeit hat. Wie an einfach gebauten organischen Halogenverbindungen kürzlich gezeigt werden konnte<sup>3)</sup>, steht dabei die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Wasserkonzentrationen wahrscheinlich im Zusammenhang mit der hierdurch bedingten Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums.

Im Vergleich zu den  $\alpha$ -halogenierten Verbindungen sind die  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -substituierten recht reaktionsträge. Es wurde daher in allen Fällen bei einer Temperatur von  $100^\circ$  gearbeitet und mit Lösungen, die  $0.1\text{ n}$  bezogen auf die Kohlenstoff-Halogen-Bindung und  $20\text{ mol}$ . in bezug auf Wasser waren<sup>4)</sup>. Die Messung der Hydrolysegeschwindigkeit erfolgte durch Titration des gebildeten Halogenwasserstoffs mit alkohol. Kalilauge.



Abbild. 1. Hydrolyse bei  $100^\circ$  von  
 $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-äther (1)  
 $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfid (2)  
 $\beta$ -Chlor-äthyl-phenyl-sulfid (3)  
 $\beta,\beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid (4)

der Sauerstoffverbindungen praktisch mit der des  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-äthers (Kurve 1) zusammenfallen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller Umsetzungen finden sich in der Tafel 1.

Bei den  $\gamma$ -halogenierten Verbindungen beobachtet man hingegen nur un wesentliche, an der Grenze der Meßgenauigkeit liegende Unterschiede. Sowohl die Sauerstoff- wie die Schwefelverbindungen werden mit Geschwindigkeiten hydrolysiert, die von derselben Größenordnung sind, wie sie bei den  $\beta$ -halogenierten Äthern beobachtet wurden. Substituenten in  $\gamma$ -Stellung scheinen somit keinen Einfluß mehr auf die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu haben. An schlüsselatomfreien Halogenverbindungen wie  $n$ -Butylchlorid,  $n$ -Hexylchlorid u. a. konnte diese Vermutung bestätigt wer-

Die Abbild. 1 zeigt die unter diesen Bedingungen bei  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-äther u.  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfid gefundenen Werte (Kurve 1 u. 2). Man erkennt, daß hier im Gegensatz zu den  $\alpha$ -halogenierten Verbindungen der Thioäther etwa 10000 mal schneller hydrolysiert wird. Ähnliche Verhältnisse fanden wir auch bei dem  $\beta$ -Chlor-äthyl-phenyl-äther und  $\beta$ -Chlor-äthyl-phenyl-sulfid sowie bei  $\beta,\beta'$ -Dichlor-diäthyl-äther und  $\beta,\beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid. In der Abbild. 1 ist von diesen lediglich der Hydrolysenverlauf der Thioäther wiedergegeben, da die Kurven

<sup>3)</sup> H. Böhme u. H.-J. Henning, Ztschr. Naturforsch. 1, 580 [1946].

<sup>4)</sup> Bei den  $\alpha$ -halogenierten Verbindungen war bei  $25^\circ$  und 20mal kleineren Wasserkonzentrationen gemessen worden.

den. Die Hydrolyse aller dieser Substanzen verlief unter den gleichen Bedingungen mit ähnlicher Geschwindigkeit.

Tafel I. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten I. Ordnung der Hydrolyse halogenierter Äther, Thioäther, Sulfoxide und Sulfone in 20 mol. Wasser-Dioxan-Gemischen;  $t = 100^\circ$ .

Verbindung	k	Verbindung	k
$\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-äther	0.000 011	n-Butylchlorid	0.000 062
$\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfid	0.17	n-Hexylchlorid	0.000 053
$\beta$ -Chlor-äthyl-phenyl-äther	0.000 0056	1,4-Dichlor-butan	0.000 089
$\beta$ -Chlor-äthyl-phenyl-sulfid	0.005 5	$\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfoxid	0.000 018
$\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-äther	0.000 015	$\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfon	0.000 054
$\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid	0.064	$\beta$ -Chlor-äthyl-phenyl-sulfon	0.000 084
$\gamma$ -Chlor-propyl-äthyl-äther	0.000 048	$\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfoxid	0.000 019
$\gamma$ -Chlor-propyl-äthyl-sulfid	0.000 063	$\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfon	0.000 47
$\gamma$ -Chlor-propyl-phenyl-äther	0.000 023	$\gamma$ -Chlor-propyl-äthyl-sulfon	0.000 033
$\gamma$ -Chlor-propyl-phenyl-sulfid	0.000 029	$\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-sulfon	0.000 055
$\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-äther	0.000 052		
$\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-sulfid	0.001 1		

Von Interesse ist schließlich, daß bei den  $\delta$ -halogenierten Verbindungen — und ähnlich auch den  $\epsilon$ -substituierten — nur die Sauerstoffverbindung mit einer Geschwindigkeit dieser Größenordnung hydrolysiert wird.  $\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-sulfid reagiert hingegen etwa 20 mal schneller und nur etwa 5 mal langsamer als  $\beta$ -Chlor-äthyl-phenyl-sulfid. Die Reaktionsfähigkeit der halogenierten Thioäther wird somit durch die Reihe  $\alpha > \beta > \delta > \gamma$  wiedergegeben, wie Bennet und Hock<sup>2)</sup> bereits früher bei der Untersuchung anderer Umsetzungen festgestellt haben.

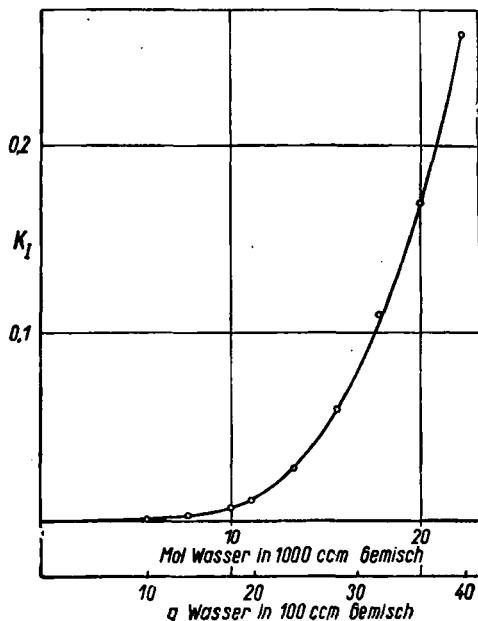
Die Deutung der gefundenen Verhältnisse scheint bei den  $\alpha$ -halogenierten Verbindungen einfach zu sein. Wenn man eine kryptoionische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung annimmt, so muß der Äther leichter gespalten werden als der Thioäther, da Sauerstoff auf Grund seiner Stellung im periodischen System das negativere Schlüsselatom darstellt und infolgedessen die benachbarte Kohlenstoff-Halogen-Bindung stärker polarisiert. Bei den  $\beta$ -halogenierten Verbindungen ist die Lage hingegen komplizierter und sicher scheint nur, daß alle bisherigen Deutungen<sup>2)</sup>, wie sie besonders im Zusammenhang mit den physiologischen Eigenschaften der Schwefelverbindungen versucht wurden, nicht befriedigen.

Wenn man annimmt, daß Sauerstoff stärker induzierend wirkt als Schwefel — wie dies auch aus der stärkeren Reaktionsfähigkeit der  $\alpha$ -halogenierten Verbindungen zu schließen ist, wenn man die Reaktion durch kryptoionische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erklärt —, so würde das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom bei den Sauerstoffverbindungen ein stärker stabilisiertes Oktett aufweisen als bei den Schwefelverbindungen<sup>5)</sup>, wodurch das Halogen schwerer abspaltbar wird. Dieser Schluß wird durch die experimentellen Befunde bestätigt. Keine Erklärung gibt diese Auffassung, die eine weitgehende Stabilität der  $\beta$ -substituierten Verbindungen gegen Wasser erwarten läßt, aber für die Tatsache, daß die Kohlenstoff-Halogen-Bindung in den  $\beta$ -halogenierten Thioäthern etwa 3000 mal schneller hydrolysiert wird, als in den schlüsselatomefreien Verbindungen. Es geht auch nicht an, dafür den allgemeinen F-Effekt des Schlüsselatoms<sup>5)</sup> ver-

<sup>5)</sup> Vergl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.

antwortlich zu machen, da dieser dann *ceteris paribus* beim Sauerstoff auch stärker sein müßte als beim Schwefel. Mit Hilfe dieser einfachen Vorstellungen kommt man bei dem vorliegenden Problem also nicht weiter und die Verhältnisse scheinen komplizierter zu liegen, als es zunächst den Anschein hat.

Unwahrscheinlich dürfte ferner die Annahme sein, daß die Hydrolyse der  $\beta$ -halogenierten Thioäthen einem anderen Mechanismus folgt, als die der übrigen Verbindungen. Besonders zwei Tatsachen deuten nämlich darauf hin, daß auch diese Hydrolyse auf eine kryptionische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung zurückzuführen ist. Ihre Geschwindigkeit ( $K_1$ ) hängt nämlich in demselben Sinne von der Zusammensetzung des Dioxan-Wasser-Gemisches ab, wie bei den eingangs erwähnten<sup>3)</sup> Hydrolysen einfacher Halogenverbindungen (vergl. Abbild. 2). Ferner ließ sich zeigen, daß die  $\beta$ -halogenierten



Abbild. 2. Hydrolyse von  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfid bei  $100^\circ$  und konstantem molarem Wasserüberschuss 1:200. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Mediums.

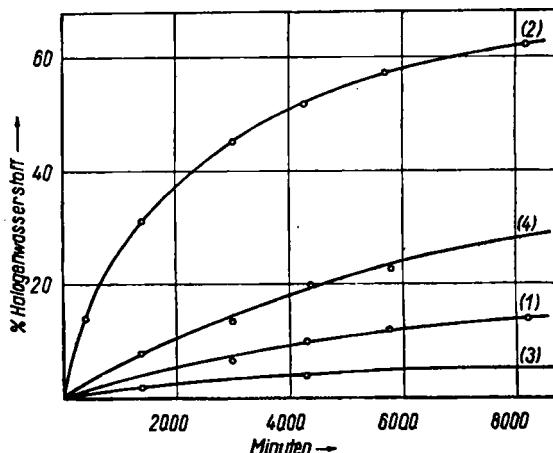
Thioäther in ähnlicher Weise wie mit Wasser auch mit Alkohol reagieren und dabei in die entsprechenden Äther übergeführt werden. Diese Alkoholyse ist bei  $25^\circ$  meßbar und wird durch komplexbildende Katalysatoren wie Quecksilber(II)-chlorid beschleunigt in demselben Sinne, wie dies für andere organische Halogenverbindungen schon früher<sup>4)</sup> gezeigt werden konnte (vergl. Abbild. 3)<sup>5)</sup>.

Die erhöhte Reaktionsfähigkeit der  $\delta$ -halogenierten Thioäther dürfte im Zusammenhang damit stehen, daß bei ihnen eine spannungsfreie, intramolekulare Annäherung des halogentragenden Kohlenstoffs an den Schwefel erfolgen kann. Dadurch ist die Möglichkeit einer intramolekularen Sulfonium-

<sup>4)</sup> K. Bodendorf u. H. Böhme, A. 516, 1 [1935].

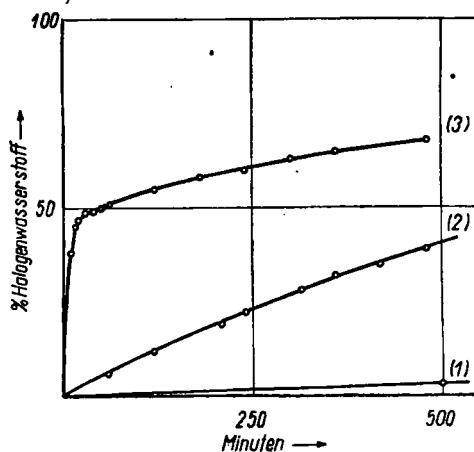
<sup>5)</sup> Die konstitutionell bedingten relativen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Verbindungen machen sich bei den verschiedenen Umsetzungen im ähnlichen Sinne bemerkbar.

salzbildung gegeben, die z. B. G. M. Bennet, F. Heathcoat u. A. N. Moses<sup>8)</sup> zur Erklärung der größeren Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung heran-



Abbild. 3. Verätherungen bei 25° von  
 β-Chlor-ethyl-ethyl-sulfid ohne Quecksilber(II)-chlorid (1)  
 " " " mit " " " (2)  
 β,β'-Dichlor-diethyl-sulfid ohne " " " (3)  
 " " " mit " " " (4)

gezogen haben. Zur Prüfung dieser Annahme haben wir die durch acidimetrische Titration gemessene Hydrolyse des δ-Chlor-butyl-phenyl-sulfids durch gravimetrische Bestimmung der gebildeten Chlor-Ionen kontrolliert. Hierbei wurde ein wesentlich abweichender Reaktionsverlauf gefunden, wie aus der Abbild. 4 ersichtlich ist<sup>9)</sup>.

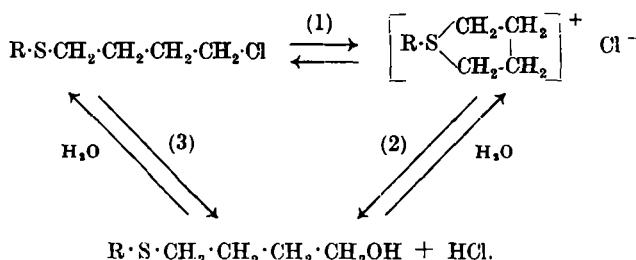


Abbild. 4. Hydrolyse bei 100° von  
 δ-Chlor-butyl-phenyl-äther (1) acidimetrisch bestimmt (2)  
 δ-Chlor-butyl-phenyl-sulfid, gravimetrisch bestimmt (3)

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2567.

<sup>9)</sup> Für die β- und γ-substituierten Verbindungen werden hingegen bei der gravimetrischen Bestimmung stets dieselben Werte gefunden wie bei der acidimetrischen Titration.

Die acidimetrischen Werte zeigen eine Reaktion I. Ordnung an; die gravimetrisch ermittelten ergeben zunächst ein abweichendes Bild, doch werden im weiteren Verlauf der Hydrolyse Werte erhalten, aus denen sich praktisch dieselbe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante I. Ordnung errechnen läßt. Die Annahme ist naheliegend, daß hier der eigentlichen Hydrolyse eine Reaktion vorgelagert ist, die sich durch Chlor-Ionen-Bildung zu erkennen gibt, also wahrscheinlich eine Sulfoniumsalzbildung. Zu beachten ist dabei, daß durch die acidimetrischen Messungen allein der Verlauf der Hydrolyse wiedergegeben wird, während bei der gravimetrischen Chlor-Ionen-Bestimmung die sich überlagernden Reaktionen der Hydrolyse und Sulfoniumsalzbildung gemeinsam erfaßt werden. Auf Grund der Messungen ist nun kaum zu entscheiden, ob die Hydrolyse mit der Sulfoniumsalzbildung verknüpft ist im Sinne der Reaktionsfolge (1) → (2) oder ob stattdessen die Reaktionen (1) und (3) unabhängig und nebeneinander ablaufen.



Uns scheint die zweite Deutung wahrscheinlicher, besonders da die Stufe (2), also die Hydrolyse des Sulfoniumsalzes unter Abgabe von Chlorwasserstoff, analogies und daher nicht recht verständlich ist. Die eigentliche Ursache für die gesteigerte Reaktionsfähigkeit sehen wir in der beiden Reaktionen vorausgehenden Annäherung des halogentragenden Kohlenstoffatoms an den Schwefel und die dadurch bedingte Polarisierung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Bei dem darauf folgenden Zerfall in Carbenium-Ion und Chlor-Ion bestehen nun zwei Möglichkeiten: Entweder bildet sich das intramolekulare Sulfoniumsalz oder es tritt Umsetzung mit den Wassermolekülen der Umgebung und damit Hydrolyse ein. Die erste Umsetzung ist reversibel, die zweite ist es hingegen wegen des großen Wasserüberschusses praktisch nicht. Daß man eine derartige Sulfoniumsalzbildung anderseits bei den  $\beta$ - und  $\gamma$ -halogenierten Thioäthern analytisch nicht feststellen kann, hängt damit zusammen, daß die hier notwendige intermolekulare Annäherung einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung an das Schwefelatom eines zweiten Moleküls viel seltener gegeben sein wird, jedenfalls in den von uns gewählten verdünnten Systemen<sup>10)</sup>. Verständlich ist es auch, daß man bei den Sauerstoffverbindungen die gleiche Erscheinung nicht wahrnimmt, da die Neigung zum Anteiligwerden mit Carbenium-Ionen beim Sauerstoff bekanntlich unvergleichlich geringer ist als beim Schwefel.

Wir haben schließlich noch untersucht, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn in den genannten Thioäthern der Schwefel auf die Stufe des Sulfoxids oder Sulfons oxydiert wird. Bei den  $\alpha$ -halogenierten Verbindungen Chlormethyl-äthyl-sulfon, Dichlor-dimethyl-sulfoxid und Dichlor-dimethyl-sulfon konnte innerhalb von 5 Tagen überhaupt keine messbare Hydrolyse festgestellt werden. Die Bindung des Hal-

<sup>10)</sup> Daß eine intermolekulare Sulfoniumsalzbildung bei  $\beta$ -halogenierten Thioäthern in sehr konz. Lösungen eintreten kann, zeigen die Versuche von J. S. H. Davies u. A. H. Oxford, Journ. chem. Soc. London 1931, 224.

genatoms ist also in diesen Verbindungen außerordentlich fest, bedingt durch die stabilisierende Wirkung der Sulfogruppe auf das Oktett des  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatoms. Bei  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfoxyd,  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfon und  $\beta,\beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfoxyd sowie den  $\gamma$ -halogenierten Sulfonen wurden Reaktionsgeschwindigkeiten der gleichen Größenordnung gefunden wie bei den schlüsselatombefreien aliphatischen Halogen-Derivaten. Eine Ausnahme bildet allein  $\beta,\beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfon, das etwa 10 mal schneller hydrolysiert wird als diese und etwa 25 mal schneller als das zugehörige Sulfoxyd<sup>11)</sup>. Daß auch  $\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-sulfon sich in seinem Verhalten nicht von den anderen Sulfonen unterscheidet, ist insofern verständlich, als dem Schwefel hier keine einsamen Elektronenpaare mehr zur Verfügung stehen.

### Beschreibung der Versuche.

Die verwendeten Halogenverbindungen wurden nach dem im Schrifttum angegebenen Verfahren dargestellt und durch mehrmalige Destillation über eine Widmer-Kolonne oder Umkrystallisieren gereinigt. Das als Lösungsmittel benutzte Dioxan wurde nach den Angaben von E. Eigenberger<sup>12)</sup> und R. Leinu<sup>13)</sup> gereinigt.

Zur Durchführung der Messung wurde die berechnete Menge Halogenverbindung im 50-ccm-Meßkolben abgewogen, in 20 ccm Dioxan gelöst, mit der berechneten Menge Wasser versetzt und nach Temperaturausgleich mit Dioxan bis zur Marke aufgefüllt. Dann wurden je 5 ccm dieser Lösungen in zugeschmolzenen Röhren aus Jenaer Fiolax-Glas während der angegebenen Zeiten im siedenden Wasserbad erhitzt und nach der Entnahme in Eiswasser abgeschreckt. Der im Verlauf der Hydrolyse gebildete Halogenwasserstoff wurde durch Titration mit  $n/10$  alkohol. Kalilauge gegen Rosolsäure als Indicator bestimmt.

Bei den gravimetrischen Bestimmungen wurden die Lösungen nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 15 ccm Äther + 15 ccm Wasser versetzt, durchgeschüttelt, abgetrennt und die Ätherlösung noch 3 mal mit je 5 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Lösungen wurden filtriert und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure heiß mit Silbernitrat gefällt.

Die Verätherungsgeschwindigkeiten wurden im Thermostaten ( $25^\circ \pm 0.02$ ) bestimmt, indem der gebildete Chlorwasserstoff mit  $n/10$  alkohol. Kalilauge gegen Alizarinsulfonsäure als Indicator titriert wurde<sup>14)</sup>.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte nach der Formel

$$k_I = \frac{\log \alpha_0 - \log \alpha_t}{0.4343 \times t}.$$

Als Anfangswert wurde für die Berechnung der Konstanten der erste Meßwert benutzt, während in den Kurven der Zeitpunkt des Einbringens in das siedende Wasserbad eingezeichnet ist. Aus der großen Zahl der Messungen sind nur einige Beispiele in den Tafeln 2 bis 7 wiedergegeben, um neben der Anlage der Versuche zu zeigen, daß die Werte von befriedigender Konstanz sind.

<sup>11)</sup> Es ist naheliegend, dieses Verhalten in Zusammenhang mit der physiologischen Wirkung des Sulfons zu bringen, die der des Sulfids ähnlich sein soll, während das Sulfoxyd als wirkungslos bezeichnet wird (E. K. Marshall jr. u. J. W. Williams, Journ. Pharmacol. exp. Therap. 16, 259 [1920]; C. 1921 I, 184).

<sup>12)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 130, 78 [1931].

<sup>13)</sup> B. 70, 1040 [1937].

<sup>14)</sup> Diese Messungen geben den Verlauf der Verätherung nicht exakt wieder, da ein Teil des gebildeten Halogenwasserstoffs unter Bildung von Äthylchlorid weiter reagiert. Daß auch bei Gegenwart von Quecksilberchlorid Verätherung erfolgt, konnte durch Aufarbeiten eines präparativen Ansatzes gezeigt werden, wobei aus  $\beta,\beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid ein halogenfreier Stoff vom Sdp.<sub>11</sub> 101° erhalten wurde, dessen Analysendaten denen des Äthers entsprachen.

Tafel 2. Hydrolyse von  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfid/100°.

0.1735 g Sbst., 5.00 g Wasser in Dioxan zu 50 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.028 mol., ber. auf Wasser 5.5 mol.

Min.	ccm 0.1n KOH	$k_I$
60	0.27	—
90	0.31	0.001 21
120	0.34	0.001 08
180	0.36	0.000 93
210	0.44	0.001 10
240	0.47	0.001 09
ber. Endwert	1.39	—

k im Mittel = 0.0011.

Tafel 4. Hydrolyse von  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfid/100°.

0.6228 g Sbst., 18.0 g Wasser in Dioxan zu 50 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.1 mol., ber. auf Wasser 20 mol.

Min.	mgAgCl	$k_I$
1	14.2	—
2	24.8	0.204
4	39.0	0.188
8	54.6	0.172
10	58.8	0.167
ber. Endwert	71.7	—

k im Mittel = 0.18.

Tafel 6. Hydrolyse von  $\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-sulfid/100°.

1.0051 g Sbst., 18.0 g Wasser in Dioxan zu 50 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.1 mol., ber. auf Wasser 20 mol.

Min.	ccm 0.1 n KOH	$k_I$
60	0.28	—
120	0.59	0.001 13
210	0.97	0.001 05
240	1.11	0.001 07
315	1.42	0.001 08
360	1.58	0.001 07
420	1.77	0.001 05
480	1.94	0.001 03
ber. Endwert	5.01	—

k im Mittel = 0.0011.

Tafel 3. Hydrolyse von  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-sulfid/100°.

0.6221 g Sbst., 18.0 g Wasser in Dioxan zu 50 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.1 mol., ber. auf Wasser 20 mol.

Min.	ccm 0.1n KOH	$k_I$
2	1.48	—
3	2.08	0.187
4	2.51	0.173
5	2.91	0.174
6	3.18	0.165
7	3.37	0.154
8	3.56	0.149
9	3.85	0.160
ber. Endwert	5.00	—

k im Mittel = 0.17.

Tafel 5. Hydrolyse von  $\beta$ -Chlor-äthyl-äthyl-äther/100°.

0.5419 g Sbst., 18.0 g Wasser in Dioxan zu 50 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.1 mol., ber. auf Wasser 20 mol.

Min.	ccm 0.1 n KOH	$k_I$
1440	0.14	—
2880	0.21	0.000 010 1
4320	0.31	0.000 012 4
5760	0.35	0.000 010 2
7200	0.44	0.000 011 1
8640	0.52	0.000 011 3
10080	0.55	0.000 010 2
11520	0.61	0.000 010 1
ber. Endwert	4.99	—

k im Mittel = 0.000 011.

Tafel 7. Hydrolyse von  $\delta$ -Chlor-butyl-phenyl-sulfid/100°.

2.0069 g Sbst., 36.0 g Wasser in Dioxan zu 100 ccm gelöst = ber. auf die Sbst. 0.1 mol., ber. auf Wasser 20 mol.

Min.	mgAgCl	$k_I$
2	5.9	—
10	27.0	—
15	32.2	—
20	34.1	—
30	35.1	—
40	35.5	—
50	36.3	—
60	36.5	—
120	39.3	0.001 38
180	41.5	0.001 27
240	43.4	0.001 20
300	45.2	0.001 16
360	46.8	0.001 15
480	48.9	0.001 03
720	54.4	0.001 07
1440	62.7	0.000 98
ber. Endwert	71.8	—

k im Mittel = 0.0012.