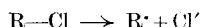
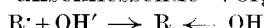


71. Chemische Kampfstoffe XXIII¹).
Hydrolyse von β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid
von H. Mohler und J. Hartnagel.
(13. IV. 41.)

Wenn β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid (Gelbkreuz, Yperit) molekular-dispers mit Wasser zur Umsetzung gebracht wird, ergibt die Hydrolyse einen Reaktionsverlauf erster Ordnung²). Die Geschwindigkeit wird offenbar im Sinne der Kryptionentheorie³) von der langsam verlaufenden Ionisation



bestimmt, während der anschliessende Vorgang



unmessbar schnell verläuft.

Zum Verständnis dieses Vorganges muss in Abweichung von der klassischen organischen Chemie angenommen werden, dass der austretende Substituent (Cl) beide Bindungselektronen mitnimmt und als Anion (Cl') austritt, während der neue, ebenfalls als Anion (OH') eintretende Substituent das zur Bindung nötige Elektronenpaar mitbringt. Dieser Vorgang wird in bezug auf den eintretenden Substituenten als nucleophil („kernliebend“) bezeichnet, da der Substituent an den Atomkern (besser: an den Atomkern mit den beiden Elektronen auf der K-Schale) herantritt. Dieser Vorgang wird von Ingold mit S_N symbolisiert.

Die Annahme einer Ionisation setzt voraus, dass das bindende Elektronenpaar in der C—Cl-Bindung vom Cl infolge der grösseren Elektronenaffinität stärker beansprucht wird als vom C und hinsichtlich der Ladungsverteilung eine unsymmetrische, polare Moleköl



vorliegt. Kommt eine Fremdmoleköl in deren Nähe, so wird durch Induktion diese Polarität noch verstärkt und wir erhalten im Grenzzustand der Polarisierung eine in Ionen zerfallende Moleköl. In der C—Cl-Bindung ist somit eine „verborgene Ionisierung“ anzunehmen, die für den Ablauf der Hydrolyse massgebend ist.

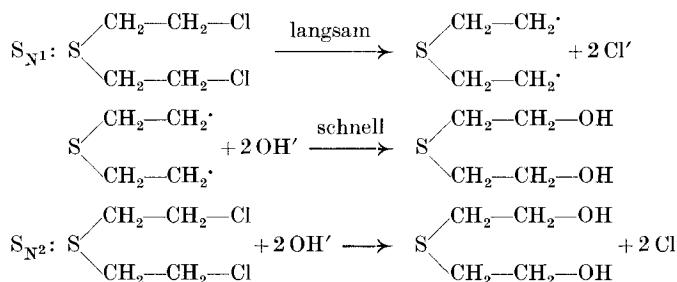
¹) XXII. Mitteilung, Protar 7, 78 (1941).

²) H. Mohler, J. Hartnagel und J. Sorge, Mitt. 31, 115 (1940).

³) K. Meerwein, A. 455, 227 (1927); R. Robinson, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, Stuttgart (1932); Ch. K. Ingold, Chem. Rev. 15, 225 (1934); Ch. K. Ingold und E. D. Hughes, zahlreiche Arbeiten in Soc. seit 1933; s. a. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart (1938), E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin (1940), W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig (1940/41).

Für die Hydrolyse sind nun zwei Wege denkbar. Im ersten Fall müsste sich ein Kation mit positiver Ladung am Kohlenstoff bilden und der Vorgang würde unter Mitwirkung des Lösungsmittels als pseudomolekulare Reaktion nach der ersten Ordnung verlaufen. Ausserdem ist eine direkte Substitution denkbar, bei der das Abwandern des ursprünglichen Substituenten mit der Annäherung des neuen Substituenten und mit dessen Eintritt in die Lücke gekoppelt ist. Diese Varianten werden von *Ingold* mit S_{N1} und S_{N2} bezeichnet.

Auf Gelbkreuz übertragen, hätten wir folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:



Der Reaktionsverlauf nach dem Schema S_{N1} ist erster Ordnung, nach dem Schema S_{N2} dagegen zweiter Ordnung.

Im Fall S_{N1} müsste die Reaktionsgeschwindigkeit mit der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels steigen und von der Hydroxylionenkonzentration unabhängig sein¹⁾.

Zur experimentellen Prüfung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur in wässrigen Lösungen von verschiedenen p_H , sondern auch in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol bestimmt.

Da mit der Wasserstoffelektrode²⁾ bisweilen Störungen auftraten, welche die Reproduzierbarkeit der Resultate beeinträchtigten, geben wir nur die mit der Antimon- und Chinhydron-Elektrode gewonnenen Resultate bekannt. In Tabelle 1 wurde k nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

berechnet.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Elektrode	k_{20°
Wasser	Chinhydron	0,044 (Mittel)
Wasser und Salzsäure ($p_H = 3,9$) . . .	Chinhydron	0,041
Wasser und Natronlauge ($p_H = 10,2$) . . .	Antimon	0,051
Äthylalkohol 90 Vol %	Antimon	unmessbar klein
Äthylalkohol 50 Vol %	Antimon	0,004
Methylalkohol 50 Vol %	Chinhydron	0,013
Propylalkohol 50 Vol %	Chinhydron	0,001 ₅

¹⁾ S. a. *E. D. Hughes*, Soc. 1935, 255.

²⁾ *H. Mohler, J. Hartnagel und J. Sorge*, loc. cit.

Der neue Wert von 0,044 stimmt mit der früher mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen Konstanten von 0,043 gut überein. Die Geschwindigkeit wird nicht wesentlich beeinträchtigt, ob in saurem oder alkalischem Medium¹⁾ gemessen wird; sie verläuft auch in letzterem noch nach der ersten Ordnung. Die Hydrolysengeschwindigkeit ist in 90 Vol.-proz. Alkohol praktisch Null und beträgt in Alkohol von 50 Vol.-proz. nur rund $\frac{1}{10}$ der mit Wasser gemessenen Geschwindigkeit; auch in 50 Vol.-proz. Methyl- oder Propylalkohol ist sie erheblich kleiner als in Wasser. Diese Verhältnisse sprechen für einen Reaktionsverlauf, der vorwiegend durch die Geschwindigkeit der Ionisation, d. h. durch den Reaktionsvorgang S_{N1} bedingt ist.

Aus den Versuchen bei 20° in wässriger Lösung errechnet sich nach der Formel

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

eine Halbwertszeit von 15,8 Minuten (gefunden ~ 15 Minuten), die als hoch zu betrachten ist. Mit einem geeigneten Emulgator müsste es also möglich sein, schon mit Wasser Gelbkreuz in kurzer Zeit zu entgiften.

Versuche, die Geschwindigkeit in Wasser durch Zusatz von Metallsalzen zu beschleunigen, waren bisher erfolglos (Tabelle 2).

Tabelle 2.

mg Yperit	cm ³ Wasser	Zusatz	k_{20°
18,22	100	1 mg Cu ⁺⁺	0,034
18,22	100	2 mg Ag ⁺	0,051
18,22	100	20 mg Ag ⁺	0,051
19,42	100	10 mg Mn ⁺⁺	0,037
19,42	100	10 mg Ni ⁺⁺	0,038
19,42	100	10 mg Fe ⁺⁺⁺	0,030

In Ergänzung früherer Versuche wurde die Temperaturabhängigkeit von k ermittelt. Die Übereinstimmung mit dem unter Anwendung der Wasserstoffelektrode bei 30° erhaltenen Wert ist nicht gut; sie ist jedoch bei den Parallelversuchen mit der Chihydronalektrode befriedigend, weshalb wir diesen Werten, die mit den übrigen nachstehend zusammengestellt sind, den Vorzug geben.

$k_{12,5^\circ}$: 0,021 und 0,022, Mittel: 0,021₅

k_{30° : 0,118 „ 0,118, „ : 0,118

k_{40° : 0,233 „ 0,289₅, „ : 0,261

k_{50° : 0,646 „ 0,646, „ : 0,646

Aus der Formel

$$\frac{d \ln k}{d T} = -\frac{E}{R T^2}$$

¹⁾ Nach Tab. 5 (exp. Teil) spielt im alkalischen Medium möglicherweise eine zweite Reaktion zum geringen Teil mit.

errechnen sich folgende Aktivierungsenergien (E):

Wertpaar $k_{12,5^\circ}$ und k_{20° :	17 kcal
.. $k_{12,5^\circ}$.. k_{30° :	18 kcal
.. k_{20° .. k_{30° :	17 kcal
.. k_{30° .. k_{40° :	17,5 kcal

k_{50° wurde wegen zu grosser Streuung der Werte nicht in die Berechnung einbezogen. Die Umsetzung erfolgt bei dieser Temperatur bereits so schnell, dass die Elektrode sich nicht immer rasch genug einstellt.

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

Experimenteller Teil.

β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid (*Siegfried*) wurde frisch destilliert und der bei 133° und 70 mm Druck konstant übergehende Anteil verwendet.

Die Bestimmung des p_H erfolgte potentiometrisch nach der früher beschriebenen Anordnung^{1).}

Bei den Messungen mit der Antimonelektrode wurde auf Sättigung der Reaktionsflüssigkeit mit Luft geachtet. Die Elektrode wurde vor jedem Versuche frisch gereinigt und die Eichkurve mit Pufferlösungen neu ermittelt.

In alkoholischen Lösungen wurden die p_H -Messungen mit Testversuchen (Zugabe bekannter Salzsäuremengen) überprüft.

Ein Rührwerk sorgte bei allen Messungen für homogene Mischung der Reaktionsflüssigkeit.

Tabelle 3^{2).}

Hydrolyse in Wasser. Temp. 20° .

$a = 19,90$ mg Yperit in 1 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 Wasser. Chihydronlektrode.

Zeit	p_H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
2	3,70	1,59	18,31	0,0833	0,042
3	3,52	2,40	17,50	0,1285	0,043
4	3,38	3,32	16,58	0,1826	0,046
5	3,30	3,96	15,94	0,2219	0,044
7	3,20	5,01	14,89	0,2901	0,043
9	3,10	6,32	13,58	0,3814	0,042
12	3,00	7,96	11,94	0,5109	0,043
15	2,92	9,55	10,35	0,6538	0,044
20	2,87	10,75	9,15	0,7771	0,039
25	2,82	12,10	7,80	0,9368	0,037 ₅
Mittel: $k = 0,042$.					

Parallelbestimmungen: $k = 0,043; 0,045; 0,045$.

Mittel $k_{20^\circ} = 0,044$.

¹⁾ *H. Mohler, J. Hartnagel und J. Sorge*, loc. cit.

²⁾ In den Tabellen 3—12 bedeuten: Zeit = Reaktionszeit in Minuten; p_H = gemessene Wasserstoffionenkonz. (korrig.); x = zersetzte Menge Yperit in mg; $a - x$ = Anfangsmenge Yperit — zersetzte Menge Yperit in mg; k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Tabelle 4.

Hydrolyse in saurem Medium ($p_H = 3,90$). Temp. = 20^0 .

$a = 18,06$ mg Yperit in 1 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 Wasser. HCl-Vorlage bis $p_H = 3,9$. Chinchydronelektrode.

Zeit	p_H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
1	3,67	0,70	17,36	0,0395	0,039 ₅
2	3,52	1,40	16,66	0,0807	0,040
3	3,42	2,02	16,04	0,1187	0,040
4	3,33	2,72	15,34	0,1632	0,041
5	3,27	3,27	14,79	0,2002	0,040
7	3,17	4,36	13,70	0,2764	0,039 ₅
9	3,09	5,45	12,61	0,3823	0,042 ₅
12	2,99	7,12	10,94	0,5014	0,042
15	2,92	8,55	9,51	0,6415	0,043
20	2,85	10,22	7,84	0,8346	0,042
25	2,81	11,32	6,74	0,9858	0,039

Mittel: $k = 0,041$.

Tabelle 5.

Hydrolyse in alkalischem Medium ($p_H = 10,2$). Temp. = 20^0 .

$a = 17,44$ mg Yperit in 1 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 Wasser. NaOH-Vorlage bis $p_H = 10,2$. Antimonelektrode.

Zeit	p_H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
1	9,85	0,79	16,65	0,0410	0,041
2	9,25	1,59	15,85	0,0956	0,048
3	7,20	2,31	15,13	0,1421	0,047
4	6,10	3,05	14,39	0,2153	0,054
5	5,00	3,79	13,65	0,2451	0,049
7	3,30	5,18	12,26	0,3525	0,050
9	3,05	6,56	10,88	0,4719	0,052
12	2,80	8,52	8,92	0,6706	0,056
15	2,70	10,40	7,04	0,9073	0,060 ₅

$k = 0,051$

Tabelle 6.

Hydrolyse in 50 Vol.-proz. Äthylalkohol. Temp. 20^0 .

$a = 19,25$ mg Yperit in 1 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 50 Vol.-proz. Äthylalkohol. Antimon-elektrode.

Zeit	p_H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
5	4,40	0,33	18,92	0,0173	0,003 ₅
7	4,20	0,50	18,75	0,0263	0,004
9	4,05	0,72	18,53	0,0381	0,004
12	3,90	1,00	18,25	0,0534	0,004 ₅
15	3,80	1,27	17,98	0,0683	0,005
20	3,70	1,59	17,66	0,0862	0,004
25	3,60	1,98	17,27	0,1086	0,004
30	3,55	2,24	17,01	0,1238	0,004
40	3,45	2,84	16,41	0,1596	0,004

$k = 0,004$

Tabelle 7.

Hydrolyse in 50 Vol.-proz. Methylalkohol. Temp. 20°.
 $a = 21,27$ mg Yperit in 1 cm³ Alkohol und 100 cm³ 50 Vol.-proz. Methylalkohol. Chinhydronelektrode.

Zeit	p _H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
1	4,35	0,35	20,92	0,0166	0,017
2	4,10	0,63	20,64	0,0301	0,015
3	4,02	0,76	20,51	0,0405	0,013
4	3,90	1,00	20,27	0,0482	0,012
5	3,80	1,25	20,02	0,0606	0,012
7	3,66	1,75	19,52	0,0859	0,012
9	3,53	2,36	18,91	0,1176	0,013
12	3,43	2,98	18,29	0,1510	0,013
15	3,40	3,18	18,09	0,1620	0,011
20	3,27	4,18	17,09	0,2189	0,011
25	3,16	5,50	15,77	0,2993	0,012
30	3,10	6,33	14,94	0,3533	0,012

$$k = 0,013$$

Tabelle 8.

Hydrolyse in 50 Vol.-proz. Propylalkohol. Temp. 20°.
 $a = 21,27$ mg Yperit in 1 cm³ Alkohol und 100 cm³ 50 Vol.-proz. Propylalkohol. Chinhydronelektrode.

Zeit	p _H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
5	4,80	0,13	21,14	0,0062	0,001
15	4,35	0,35	20,92	0,0166	0,001
30	3,80	1,25	20,02	0,0606	0,002

$$k = 0,001_5$$

Tabelle 9.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 12,5°.
 $a = 21,85$ mg Yperit in 1 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p _H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
2	3,95	0,89	20,96	0,0416	0,021
3	3,76	1,40	20,45	0,0662	0,022
4	3,63	1,88	19,97	0,0900	0,023
5	3,51	2,46	19,39	0,1195	0,024
7	3,43	2,96	18,89	0,1456	0,021
9	3,33	3,73	18,12	0,1872	0,021
12	3,18	5,24	16,61	0,2742	0,023
15	3,10	6,33	15,52	0,3421	0,023
20	3,00	7,96	13,89	0,4531	0,023
25	2,93	9,38	12,47	0,5610	0,022
30	2,87	10,75	11,10	0,6774	0,023
40	2,85	11,20	10,65	0,7235	0,018

$$k = 0,022$$

Doppelbestimmung: $k = 0,021$; Mittel: $k = 0,021_5$

Tabelle 10.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 30°.

 $a = 15,80$ mg Yperit in 1 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p _H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
1	3,60	2,00	13,80	0,1354	0,135
1,5	3,47	2,70	13,10	0,1874	0,125
2	3,36	3,46	12,34	0,2472	0,124
3	3,20	5,02	10,78	0,3824	0,127 ₅
4	3,10	6,32	9,48	0,5109	0,128
5	3,04	7,26	8,54	0,4356	0,087
7	2,98	8,36	7,44	0,7533	0,108
9	2,90	10,00	5,80	1,0023	0,111
$k = 0,118$					
Doppelbestimmung: $k = 0,118$; Mittel: $k = 0,118$					

Tabelle 11.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 40°.

 $a = 18,63$ mg Yperit in 1 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p _H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
1	3,20	5,02	13,61	0,3140	0,314
1,5	3,04	7,26	11,37	0,4939	0,329
2	3,00	7,96	10,67	0,5685	0,284
2,5	2,94	9,16	9,47	0,6768	0,271
3	2,92	9,54	9,09	0,7480	0,249
$k = 0,289_5$					
Doppelbestimmung: $k = 0,233$; Mittel: $k = 0,261$					

Tabelle 12.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 50°.

 $a = 20,52$ mg Yperit in 1 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p _H	x	$a - x$	$\ln \frac{a}{a - x}$	k
0,25	3,30	4,02	16,50	0,2181	0,872
0,50	3,10	6,33	14,19	0,3689	0,738
1,0	2,96	8,70	11,82	0,5517	0,552
1,5	2,92	9,60	10,92	0,6309	0,421
$k = 0,646$					
Doppelbestimmung: $k = 0,646$; Mittel: $k = 0,646$					